



Synthèse et formulation d'encres électrophorétiques pour le papier électronique

Déborah Mirbel

► To cite this version:

Déborah Mirbel. Synthèse et formulation d'encres électrophorétiques pour le papier électronique. Polymères. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0375 . tel-01675105

HAL Id: tel-01675105

<https://theses.hal.science/tel-01675105>

Submitted on 4 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : POLYMÈRES

Par Déborah MIRBEL

**Synthèse et formulation d'encres électrophorétiques pour le
papier électronique**

Sous la direction de : Prof. Georges Hadziioannou, Dr. Cyril Brochon

Soutenue le 17 décembre 2015

Membres du jury :

M. MESSINA René, Professeur, Université de Lorraine
M. LACROIX-DESMAZES Patrick, Directeur de Recherche CNRS, ENSCM
M. BARET Jean-Christophe, Professeur, Université de Bordeaux
M. ILIOPOULOS Ilias, Directeur Scientifique, Arkema Colombes
M. HADZIOANNOU Georges, Professeur, Université de Bordeaux
M. BROCHON Cyril, Maître de conférences, Université de Bordeaux
M. CLOUTET Eric, Directeur de Recherche CNRS, Université de Bordeaux

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse
Invité

Synthèse et formulation d'encres électrophorétiques pour le papier électronique

Résumé : Au cours de ces travaux de thèse, la synthèse et le comportement électrophorétique de particules hybrides dispersées en présence d'un nouveau contrôleur de charge, la tridodécylamine, en milieu électrophorétique (non-polaire), ont été étudiés pour des applications de type papier électronique. Dans le but de contrôler et comprendre les interactions présentes dans ce système, la tridodécylamine a tout d'abord été examinée seule dans le milieu souhaité. Il a été observé que ce tensioactif, solubilisé dans un milieu type huile paraffine, a une concentration micellaire critique approximative de 250 mM et apporte des charges dans le milieu. Ensuite, la synthèse par polymérisation en dispersion ou par voie sol gel a permis d'obtenir des particules inorganiques, polymères ou hybrides type framboise, stables en milieu non-polaire. Leur comportement électrophorétique en présence du nouveau contrôleur de charge a été élucidé. En outre, il a été montré que des interactions acido-basiques avec les groupements hydroxyles des pigments inorganiques et le tensioactif donnent des particules hybrides chargées négativement. Celles-ci ont par la suite été intégrées dans une encre électrophorétique et testées dans un dispositif prototype innovant, le contrôle de l'électrophorèse étant géré *via* un polymère ferroélectrique.

Mots clés : encre électrophorétique, papier électronique, charges en milieu non-polaire, polymère, particule hybride

Synthesis and formulation of electrophoretic ink for electronic paper applications

Abstract : In this work, the synthesis and the electrophoretic behavior of hybrid particles dispersed in apolar media, in the presence of a new charge control agent, the tridodecylamine, have been investigated for electronic paper applications. In order to control and to understand interactions present in the system, the tridodecylamine was studied in the apolar medium. It has been observed that this surfactant, solubilized in a non-polar medium, has a critical micelle concentration of approximately 250mM and creates charges in the medium. Then, the synthesis by polymerisation in dispersion or by using a sol-gel process gave rise to the creation of inorganic, polymeric or raspberry type hybrid particles, stable in non-polar media. Their electrophoretic behavior in the presence of tridodecylamine was elucidated. Acid-base interactions between hydroxyl groups from inorganic material surfaces and surfactant led to the creation of negatively charged hybrid particles. These particles were integrated into an electrophoretic ink and tested into an innovative electrophoretic device where the electrophoresis is monitored *via* a ferroelectric polymer.

Keywords : electrophoretic ink, electronic paper, charges in apolar media, polymer, hybrid particle

UMR 5629

[LCPO, UMR 5629, Bâtiment B8, Allée Geoffroy Saint Hilaire 33615 Pessac]

Remerciements

Une thèse est l'aboutissement d'un projet scientifique et humain, une quête qui peut se faire grâce au soutien de nombreuses personnes que je souhaiterais ici remercier.

Ces travaux de thèse ont fait l'objet d'une convention Cifre entre la société Arkema et le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO). J'aimerais en premier lieu remercier mes deux directeurs de thèse: le Prof. Georges Hadzioannou, le Dr. Cyril Brochon et mon responsable industriel, le Dr. Christophe Navarro.

Georges, je vous remercie de m'avoir confié ce sujet dont j'ai été passionnée durant ces trois années. Vous avez cru en moi, vous m'avez confié, dès le début, de nombreuses responsabilités: une épreuve scientifique à affronter au quotidien (mon sujet de thèse), un partenariat naissant entre la Suède et la France, l'achat de machines et leur mise en place au laboratoire, la participation à l'accueil dans nos locaux de personnes renommées (le Président de la République, le Président d'Arkema, etc.), la présentation de mes travaux dans différents congrès... Vous avez su être dur avec moi mais aussi bienveillant quand j'en avais besoin. Je vous remercie de m'avoir fait mûrir, de m'avoir fait partager votre expérience, votre parcours. Malgré quelques disputes, sachez que j'ai énormément apprécié travailler à vos côtés. Cette expérience restera gravée dans ma mémoire en grande partie grâce à vous.

Cyril, je te remercie de m'avoir encadrée pendant ces trois années dans la bonne humeur et en étant optimiste. Tu étais un peu l'opposé de moi (la défaitiste) et je pense que j'avais besoin d'une personne comme toi pour contrebalancer ma façon de penser.

Christophe, je vous remercie de m'avoir suivie malgré les 214 kms qui nous séparaient. Merci pour vos précieux conseils (le rapport bibliographique de première année, les reportings réguliers, etc.), pour vos encouragements, pour m'avoir fait découvrir les pilotes du GRL. J'en profite pour remercier Célia qui m'a aussi permis de voir le cœur de son métier lors de cette visite.

Je souhaite également remercier les membres du jury, le Prof. René Messina et le Dr. Patrick Lacroix-Desmazes en tant que rapporteurs, le Dr. Ilias Iliopoulos en qualité d'examineur et le Dr. Jean-Christophe Baret en tant que président de ce jury. Merci pour le temps que vous avez consacré à ces travaux de thèse et merci de m'avoir donné vos remarques constructives.

I would like to thank warmly Prof. Magnus Berggren, Dr. Isak Engquist, the PhD student Negar A. Sani and all the group from Linköping University. I really appreciated your welcome, your kindness, your help for the electronic part and all fruitful discussions we had. I was glad to meet the group and to have the opportunity to work with a hard working-person as Negar. I hope this collaboration will continue for years to come.

Je tiens également à remercier les personnes qui se sont liées à ce projet pendant ces trois années: Dr. Eric Cloutet, Dr. Christophe Schatz et Dr. Guillaume Fleury.

Eric, je te remercie pour m'avoir soutenue scientifiquement et humainement pendant cette épreuve. Tu as été là même à des moments qui se révélèrent être très difficiles pour moi, je te remercie infiniment de m'avoir écoutée, de m'avoir conseillée. J'ai beaucoup appris de ta rigueur et de ton efficacité, je suis certaine que ces outils que tu m'as donnés me seront utiles pour la suite de mon parcours.

Christophe, tu es pour moi un chercheur passionné, curieux de tout, tu m'as écoutée à plusieurs reprises pour parler des charges en milieu apolaire, tu me donnais toujours ton avis et tu savais aussi me remotiver quand j'étais perdue. Tu étais un véritable coach pour moi. J'ai pris plaisir à travailler avec toi, je te remercie pour ta gentillesse et ta disponibilité.

Guillaume, je te remercie pour tout ce que tu m'as appris: ton regard scientifique sur un article, sur une présentation ou sur des théories scientifiques m'ont fait grandir. Je te remercie du temps que tu m'as consacré.

J'en profite également pour remercier Amélie qui a pris en main le projet, merci pour ton implication et pour ta patience lorsque j'ai rédigé le manuscrit.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée en acceptant de regarder de près ou de loin ce sujet un peu atypique. Un grand merci à Eleni et Laurent de m'avoir aidée dans la compréhension de l'électronique, merci au Dr. Véronique Schmitt pour les discussions portant sur la tridodécylamine, merci au Dr. Jean- François Le Meins et à Cédric Le Coz pour leur aide lorsqu'il a fallu regarder la rhéologie du système, merci au Dr. Olivier Sandre mais aussi merci à Mélanie, Anne-Laure, Gérard, Sabrina (du BIC), Jean-Michel, Noël et Christelle (Cesamo) et Laurine (LCTS) pour leur expertise dans les différentes techniques de caractérisation.

Merci à Dominique, Aude, Catherine, Audrey, Dominique Richard, Corinne, Loïc et Bernadette qui nous facilitent la vie au quotidien. Merci de nous accueillir dans la joie et la bonne humeur.

Enfin, je tiens à remercier le personnel du B8 avec qui je vivais quotidiennement. Merci de m'avoir supportée, écoutée et aidée dans les moments difficiles mais aussi merci pour les bons moments que nous avons partagés. Merci à Carine, Antoine, Chrystilla, Katerina, Célia, Wiljan, Laurie, Guillaume, Anna, Ioannis, Najim, Sokha, Martial, Paul, Efty, Dimitrios, Alexis, Ségolène, Bryan (et Sam :)), Mickael, Mickaela, Jon, Manoj, Mumtaz, Cesar, Alexis, Nicoletta, Adriana, Camille, Karim, Gilles. Un grand merci aussi aux personnels des autres équipes du LCPO, merci à Elise, Julie, Marie, Blandine, Estelle, Kevin et Mickael (on va voir les baleines?^^), Océane, Geoffrey, Gauvin, Olivia, Edgar,... Merci pour ces discussions, soirées, cafés, séjours ensemble, le LCPO est une belle famille où il fait bon vivre.

Merci infiniment à mes amis coureurs du club de l'US Talence (Anne-Gaëlle, Aurélie, Marie, Yvane, Guillaume, etc.) et de l'SAGC (Cricri, Jean-Phi, Cécile, Caro, Riri, Dadou, Véro, etc.) pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble. Me défouler à vos côtés m'a aidée à me changer les idées et à repartir de plus belle dans mes travaux de thèse. Merci à ceux qui sont venus à ma soutenance, j'ai été très touchée de vous voir, ce jour là, à mes côtés.

Nadia, je te remercie pour toute l'écoute, l'affection et le soutien que tu as eu à mon égard, on formait une belle équipe. Merci Gauthier, Marion, Virginie et les amis CBPIens pour les soirées, les rires et les bons moments partagés.

Enfin je souhaite remercier la famille Paul Titou pour m'avoir réconfortée et soutenue pendant ces trois années, sans votre affection quotidienne, ma vie en tant que thésarde aurait été bien plus dure. Et bien évidemment, je remercie ma famille qui malgré l'éloignement a toujours été là pour me soutenir et croire en moi.

Déborah

Liste des abréviations

4-VP	4-vinylpyridine
AA	Acide acrylique
AOT	Docusate de sodium ou <i>Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate sodium salt</i>
ATG (TGA)	Analyse thermogravimétrique
ATR-IRTF (ATR-FTIR)	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée
ATRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atomes
BB	BlocBuilder® (acide 2-méthyl-2-[<i>N</i> - <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -(diéthoxyphosphoryl)-2,2-diméthylpropyl]aminoxy]propionique)
CCA	Contrôleur de charge
CES (SEC)	Chromatographie d'exclusion stérique
CH₃I	Iodométhane
CMC	Concentration micellaire critique
Đ	Dispersité ($=M_w/M_n$)
D_h	Diamètre hydrodynamique
DLS	diffusion dynamique de la lumière
Dod₃N	Tridodécylamine
DTS	n-dodécyltriméthoxysilane
EPID	Afficheur utilisant de l'encre électrophorétique ou <i>Electrophoretic Image Display Panel</i>
Fe₂O₃	Oxyde de fer (III)
Fe₂O₃-DTS	Oxyde de fer (III) modifié en surface par des groupements dodécyl
Fe₂O₃-OTS	Oxyde de fer(III) modifié en surface par des groupements octyl
HLB	Equilibre hydrophile/lipophile
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
LCD	Afficheur à cristaux liquides ou <i>Liquid Crystal Display</i>
MET (TEM)	Microscopie électronique en transmission
MAM(MMA)	Méthacrylate de méthyle
M_n	Masse molaire moyenne en nombre

M_w	Masse molaire moyenne en masse
NMRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
DELo (OLED)	Diode électroluminescente organique ou <i>Organic Light Emitting Diode</i>
OLOA	Contrôleur de charge de type polyisobutylène succinimide
OTS	n-octyltriméthoxysilane
P4-VP	Poly(4-vinylpyridine)
PAA	Poly(acide acrylique)
PALS	<i>Phase Analysis Light Scattering</i>
PMAM (PMMA)	Poly(méthacrylate de méthyle)
P.G.	Phtalocyanine de cuivre chloré ou <i>phthalocyanine green</i>
P(VDF-trFE)	Poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène)
PCN (PZC)	Point de charge nulle
PDI	Indice de polydispersité
PEHA-SG1	Macroamorceur poly(acrylate de 2-ethylhexyl) terminé par SG1
PIE (IEP)	Point isoélectrique
PLA-SG1	Macroamorceur poly(acrylate de lauryle) terminé par SG1
RAFT	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
RMN (NMR)	Résonance magnétique nucléaire
SG1	N- <i>tert</i> -butyl-N-[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)]
Span	Contrôleur de charge de type oléate de sorbitan
THF	Tétrahydrofurane
TiO₂	Dioxyde de titane
TiO₂@SiO₂	Dioxyde de titane encapsulé par du dioxyde de silicium
TiO₂@SiO₂-DTS	Dioxyde de titane encapsulé par du dioxyde de silicium modifié par des groupements dodécyl
TiO₂@SiO₂-OTS	Dioxyde de titane encapsulé par du dioxyde de silicium modifié par des groupements octyl
TiO₂-DTS	Dioxyde de titane modifié par des groupements dodécyl
TiO₂-OTS	Dioxyde de titane modifié par des groupements octyl
VDW	van der waals

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	9
1. Les dispositifs d'affichage électrophorétique	10
1.1 Ses principales forces et faiblesses	10
1.2. Son principe de fonctionnement	12
1.3. Les différents composants de l'encre électrophorétique	14
2. La synthèse et formulation de l'encre électrophorétique	19
2.1. Les particules organiques	21
2.2. Les particules hybrides inorganique-organiques	24
3. Charger une encre	26
3.1 Généralités sur les charges en milieu apolaire	26
3.2 Les mécanismes de charge pour un système sans particules colloïdales	28
3.3 Charger des colloïdes en milieu apolaire	32
4. Objectifs de la thèse	42
4.1 Objectifs	42
4.2 Organisation du manuscrit de thèse	43
 Chapitre 2 : Etude d'un nouveau contrôleur de charge pour charger des pigments inorganiques en milieu apolaire.....	 51
Introduction.....	52
1. Partie expérimentale	54
1.1 Matériaux	54

1.2 Synthèse et modification des pigments inorganiques	54
1.3 Densité de greffage des agents de couplage	55
1.4 Préparation de la dispersion du pigment	55
1.5 Caractérisation	55
1.6. Détermination du point isoélectrique	57
3. Résultats et discussion	57
2.1 Comportement de la Tridodecylamine dans un milieu apolaire	57
2.2 Caractérisation des pigments inorganiques	60
2.3 La Tridodecylamine en tant que contrôleur de charge pour charger des pigments	63
Conclusion	67

Chapitre 3 : Polymérisation radicalaire contrôlée par le Blocbuilder® en dispersion dans un milieu apolaire pour le développement de particules électrophorétiques

Introduction	72
1. Partie expérimentale	74
1.1 Matériaux	74
1.2 Synthèse du macroamorceur	74
1.3 Synthèse des particules de polymère fonctionnelles	74
1.4 Alkylation des particules de poly(4-vinylpyridine) et détermination du nombre de groupements ionisables n	75
1.5 Détermination de la densité de stabilisant en surface des particules	75
1.6 Caractérisation	76
2. Résultats et discussion	77
2.1 Polymérisation en dispersion par les nitroxydes dans l'Isopar G	77
2.2 Mécanisme de charge des particules de polymères	81

Conclusion	86
 Chapitre 4 : Synthèse et charge de particules hybrides dans un milieu apolaire	91
Introduction.....	92
1. Partie expérimentale	96
1.1 Matériaux	96
1.2 Synthèse du macroamorceur	96
1.3 Synthèse de particules hybrides	97
1.4 Estimation de la densité	97
1.5 Caractérisation.....	97
2. Résultats et discussions	98
2.1 Polymérisation en dispersion de particules hybrides dans l'Isopar G par les nitroxydes	98
2.2 Charge des particules hybrides.....	115
Conclusion	127
 Chapitre 5 : Matrice passive pour la commande de l'affichage électrophorétique.....	131
Introduction.....	132
1. Définition des matériaux ferroélectriques.....	134
2. Partie expérimentale	137
2.1 Matériaux	137
2.2 Caractérisation.....	137
2.3 Le principe de la spectroscopie d'impédance	138
3. Résultats	140
3.1 Les caractéristiques de la cellule électrophorétique	141
3.2 Les caractéristiques du P(VDF-trFE)	143

3.3. Détermination du ratio entre la surface de la cellule électrophorétique et de la couche ferroélectrique	143
3.4 Le dispositif.....	145
Conclusion	148
Conclusion générale et perspectives	151
Annexes	158

Introduction générale

Dans notre société, il existe deux catégories d'affichage permettant de recevoir l'information: les afficheurs non réinscriptibles et ceux dont il est possible de changer le contenu. La première catégorie n'est autre que celle du papier, sa première utilisation a été décrite en l'an 8 avant Jésus Christ. Son secret de fabrication a été conservé par les civilisations chinoises et japonaises jusqu'au VIII^{ième} siècle puis s'est propagé dans le monde arabe. C'est en 1440 que Johan Gutenberg, Johann Fust et Peter Schöffer ont participé à l'essor du papier en Occident en créant un système d'impression. A partir de cette période historique, la diffusion de l'information par l'usage des livres a débuté sur notre continent. Aujourd'hui, nous retrouvons ce support en tant qu'affiche publicitaire, livre, journal, lettre, etc. Notre société ne peut se passer de ce dispositif d'affichage réfléchissant, signifiant que l'image pourra être visible par notre œil grâce à la diffusion de la lumière ambiante sur sa surface. Il a de nombreux atouts comme son bon contraste (à n'importe quel angle de vue et sous la lumière du jour), son faible coût de fabrication et d'utilisation (bistabilité), sa flexibilité, son poids (léger). En complément de ce support, les afficheurs de type réinscriptible ont connu un vaste essor à partir du XX^{ième} siècle, à commencer par les téléviseurs et les écrans d'ordinateur à tube cathodique, puis les écrans LCD (*Liquid Crystal Display*), jusqu'aux écrans Plasma et OLED (*Organic Light Emitting Diode*) de nos jours. Ces derniers sont omniprésents dans notre société connectée *via* les téléphones, les tablettes et les ordinateurs. A la différence du papier, l'image est obtenue par émission de lumière du dispositif. Dans le cas du LCD, des cristaux liquides sont confinés entre deux électrodes et sous l'application d'un champ électrique, ces derniers vont s'organiser et orienter la lumière afin qu'elle soit transmise ou non par un polariseur en sortie. Dans le cas des OLEDs, une structure en multicouches organiques va permettre, sous l'application d'un champ électrique de créer des excitons *in situ* et émettre de la lumière. Bien que ces technologies émissives diffèrent, elles ont des similitudes. Ces dispositifs ont l'avantage de changer l'information affichée en quelques millisecondes, voire même en centaines de microsecondes pour les écrans OLED, apportant ainsi la vidéo. Ces technologies ont des défauts non négligeables comme un mauvais contraste à la lumière du jour, un angle de visibilité peu élevé, un besoin constant d'être alimenté en énergie, un coût élevé de fabrication et leur fragilité.

Sur la base de ces premiers constats, il apparaît de façon évidente qu'une technologie qui associerait les avantages du papier et des écrans réinscriptibles tendrait vers un dispositif idéal, à savoir le " papier électronique".

L'idée du papier électronique s'est développée dans les années 1970 avec la création de deux types d'encre dites électrophorétiques, *i.e.* du grec *phorêsis* signifiant action de porter : les particules dispersées dans le milieu portent la charge et vont se déplacer sous l'application d'un champ électrique. La première, développée par Ota *et al.*[1] dans les laboratoires de recherche de Matsushita Electronic (devenu maintenant Panasonic), est constituée de pigments chargés et dispersés dans un milieu huileux coloré. Lorsqu'elle est confinée entre deux électrodes, l'application d'un champ électrique fait migrer les particules sur l'électrode de surface (état 1- couleur du pigment) ou sur l'électrode de fond (état 2- couleur du milieu coloré) en fonction de leur charge. La deuxième a été mise au point par Nicholas Sheridon chez Xerox, et a donné naissance au premier papier électronique : *Gyricon*. [2] Elle est constituée de particules Janus bicolores pivotant sous l'application d'un champ électrique dans des cavités en verre ou des films de polymère. (cf. Figure 1) Malheureusement, faute d'investissement au sein de l'entreprise, cette technologie n'a jamais vraiment pu "voir le jour".

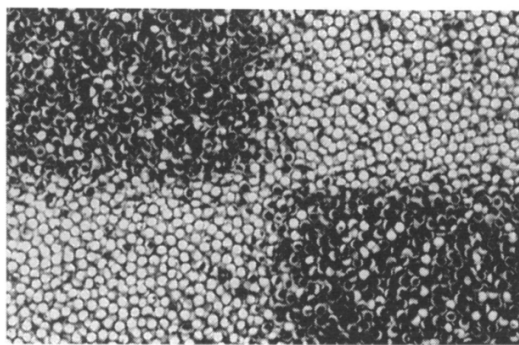
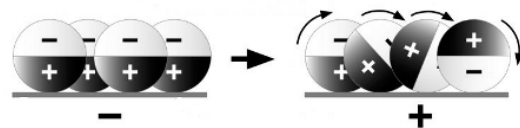


Figure 1: Afficheur *Gyricon* de XEROX[2]



Ce n'est que 20 ans après qu'un nouveau papier électronique à base d'encre électrophorétique encapsulée a été développé par Jacobson *et al.* [3] dans l'Institut de Massachusetts (MIT). Cette encre constituée de deux particules de couleur et de charge différentes est insérée dans des microcapsules transparentes de 30 à 40 μm . (cf. Figure 2) Ce nouveau concept, intégrant la caractéristique essentielle du papier électronique à savoir la bistabilité, a permis l'essor de la société E-ink qui développe désormais les encres contenues dans les liseuses électrophorétiques tels que le Kobo, le Kindle, le Nolim, Bookeen, le Pocketbook. Une fois que l'impulsion électrique a été donnée pour changer le contenu, les particules restent dans leur nouvel état jusqu'à tant qu'un autre signal électrique soit donné; cet aspect permet au dispositif d'être peu gourmand en énergie.

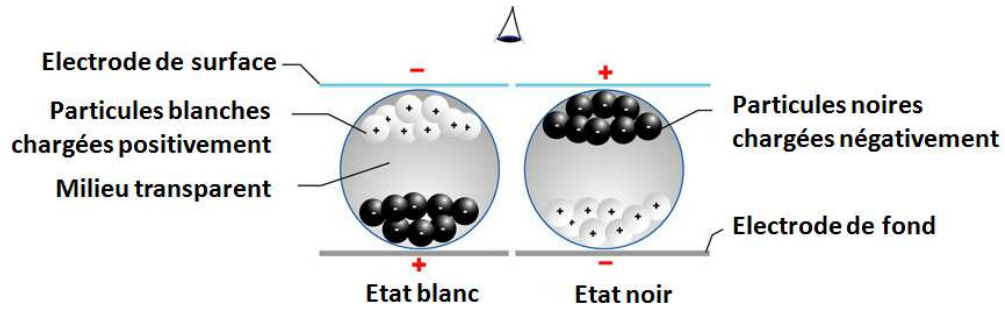


Figure 2: Affichage d'E-ink

D'autres technologies ont été développées pour élaborer un papier électronique comme l'électromouillage ou la poudre liquide qui restent des curiosités de laboratoires, ou l'électrofluidique et l'électrochromisme qui connaissent des développements industriels.[4] Par exemple, l'électrochromisme, utilisé dans les cartes à puces, repose sur un système redox de changement de couleur, bistable, réfléchissant et peu coûteux. De plus, son temps de réponse, contrairement à l'encre électrophorétique, est de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes.

Dans la suite du manuscrit, nous allons nous consacrer à la technologie la plus répandue : les afficheurs à encres électrophorétiques. Ainsi, malgré leur idéalité décrite plus haut, c'est une technologie qui présente encore de nombreux points faibles. Son temps de réponse est de l'ordre de la centaine de millisecondes, un temps beaucoup trop long pour lire des vidéos. Son affichage couleur, à base de filtres colorés, est terne comparé aux écrans OLEDs ou LCDs. En outre, il n'existe pas de liseuse électrophorétique basée sur des particules multi-couleurs de charges différentes (autre que le système bi-couleur). Ces faiblesses sont étroitement liées à des difficultés technologiques et scientifiques comme le fait de créer et stabiliser des particules chargées dans un milieu hydrophobe. La probabilité d'avoir des charges dans ces conditions est beaucoup plus faible que dans les systèmes aqueux en raison de la faible constante diélectrique du milieu. La manière la plus simple pour illustrer ce coût énergétique est la longueur de Bjerrum, λ_B , à partir de laquelle les forces électrostatiques sont de l'ordre de l'énergie thermique du système :

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} \quad \text{E1}$$

Avec e la charge élémentaire, ϵ_r la constante diélectrique relative et ϵ_0 la constante diélectrique du vide, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Les particules électrophorétiques sont dispersées dans un milieu où la constante diélectrique est de 2. Ainsi, deux charges opposées doivent être séparées de 28 nm pour qu'elles soient dissociées dans un milieu apolaire alors que dans l'eau cette longueur est de 0,7 nm, de l'ordre de grandeur de la couche d'hydratation.[5] Il semble donc évident que contrôler la stabilisation et la charge de particules électrophorétiques sont de véritables défis scientifiques et techniques à relever pour permettre une grande avancée de cette technologie. C'est dans ce contexte que se sont inscrits mes travaux de thèse, à savoir une meilleure compréhension des mécanismes de création de particules chargées et stables dans un milieu apolaire jusqu'à leur évaluation dans des dispositifs (prototypes). Dans le chapitre 1, nous décrivons les différentes techniques de la littérature qui concernent la synthèse et la charge de particules en milieu apolaire. Au cours du chapitre 2, nous mettrons en évidence le rôle d'un nouvel additif pour charger des pigments. Dans le chapitre 3, nous étudierons la synthèse et la charge de particules de polymère en présence de l'additif présenté dans le chapitre 2. Enfin, dans le chapitre 4, nous verrons la synthèse et la charge de particules hybrides puis dans le dernier chapitre, nous testerons l'encre dans un dispositif innovant.

Ce manuscrit est présenté sous forme de publications scientifiques, pour ce qui concerne les résultats présentés dans les chapitres 2 et 3. Ils seront prochainement soumis dans des journaux internationaux.

1. Ota, I., et al., *Electrophoretic Image Display (EPID) Panel*. Proceedings of IEEE, 1973. **61**: p. 832-836.
2. Sheridan, N.K., et al., *The Gyricon rotating ball display*. Journal of the Society for Information Display, 1999. **7**(2): p. 141-144.
3. Comiskey, B., et al., *An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays*. Nature, 1998. **394**(6690): p. 253-255.
4. Heikenfeld, J., et al., *Review paper: A critical review of the present and future prospects for electronic paper*. Journal of the Society for Information Display, 2011. **19**(2): p. 129-156.
5. Dukhin, A. and S. Parlia, *Ions, ion pairs and inverse micelles in non-polar media*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2013. **18**(2): p. 93-115.

Chapitre 1: Etat de l'art

Introduction	10
1. Les dispositifs d'affichage électrophorétique	10
1.1 Ses principales forces et faiblesses	10
1.2. Son principe de fonctionnement	12
1.3. Les différents composants de l'encre électrophorétique.....	14
1.3.1 Le milieu électrophorétique.....	14
1.3.2 Les particules électrophorétiques- stabilité colloïdale.....	15
2. La synthèse et formulation de l'encre électrophorétique	19
2.1. Les particules organiques	21
2.2. Les particules hybrides inorganique-organiques	24
3. Charger une encre	26
3.1 Généralités sur les charges en milieu apolaire	26
3.2 Les mécanismes de charge pour un système sans particules colloïdales.....	28
3.2.1 La dissociation de charge	28
3.2.2 La dismutation de micelles inverses	29
3.2.3 Modèle de fluctuation pour les microémulsions [101]	31
3.2.4 Bilan des différents mécanismes de charge.....	31
3.3 Charger des colloïdes en milieu apolaire.....	32
3.3.1 Définition d'une particule chargée.....	32
3.3.2 Ajout de "contrôleur de charge" (CCA, Charge Control Agent)	32
3.3.3. Dissociation de groupements ioniques contenus dans des particules de polymère	41
4. Objectifs de la thèse.....	42
4.1 Objectifs.....	42
4.2 Organisation du manuscrit de thèse	44
Références.....	45

Introduction

Dans notre société, tournée vers le numérique, les dispositifs d'affichages réinscriptibles et bon marché, surnommés « papier électronique » sont en plein essor. En France, les ventes de liseuses électroniques ont progressé de 45 % en 2014, soit l'équivalent de 63.8 millions d'euros. Parmi les différentes technologies utilisées pour faire du papier électronique, les afficheurs EPIDs (*ElectroPhoretic Image Displays*) sont les plus répandus sur le marché avec le Kobo, le Kindle, le Cybook, etc. Ce sont des dispositifs d'affichages réfléchissants contenant de l'encre électrophorétique. L'image visible à la surface du dispositif est obtenue grâce à la réflexion diffuse de la lumière sur la surface. Cette caractéristique le différencie des dispositifs d'affichage à émission, tels que les écrans à base de cristaux liquides (LCD, *Liquid Crystal Display*), à base de Diodes Organiques Electroluminescentes (OLED, *Organic Light Emitting Diode*) où la lumière provient du dispositif en lui-même. L'affichage électrophorétique a été décrit pour la première fois en 1973 par Ota *et al.*[1] mais ce n'est qu'à partir des années 1990 que Jacobson et ses collaborateurs [2] ont présentés, à l'Institut de Technologie du Massachussetts (MIT), un affichage à base d'encre électrophorétique micro-encapsulée.

Dans ce chapitre, nous allons voir que la création d'encre électrophorétique est un domaine pluridisciplinaire puisqu'il fait appel à la chimie des matériaux hybrides, à l'électrochimie en milieu apolaire, à l'électronique, à l'optique. Cet état de l'art va nous permettre de mettre en avant les défis technologiques et scientifiques concernant les afficheurs EPIDs et la production d'encres électrophorétiques pour ensuite, définir les objectifs de la thèse.

1. Les dispositifs d'affichage électrophorétique

1.1 Ses principales forces et faiblesses

L'EPID a des qualités qui lui sont propres.[3] Son type d'affichage réfléchissant lui permet d'avoir de très bonnes propriétés optiques par rapport aux dispositifs à émission. L'écran peut être lu à la lumière du jour, dans n'importe quel angle de vue, le contraste est très bon (se rapprochant de celui du livre). Le papier électronique peut être facilement produit à l'échelle industrielle (production de grande

surface), il est peu coûteux lors de la fabrication et consomme peu d'énergie. Celui-ci peut également être flexible, léger et réinscriptible.

Malgré ces forces, l'EPID a des défauts qui empêchent son essor. On peut d'ores et déjà citer le fait qu'il n'y a pas de liseuse multi-couleur constituée de particules de couleurs différentes. La société E-ink a développé en 2013 un EPID multi-couleur à base de filtres colorés, E ink Triton™, la seule liseuse électrophorétique couleur du marché pour le moment (4096 couleurs, 16 niveaux de gris, http://www.eink.com/display_products_triton.html). Cependant, les filtres ne sont pas la solution optimale, ils réduisent la clarté de l'affichage vu qu'ils absorbent au moins 1/3 de la lumière reçue et les couleurs apparaissent plus ternes.[4] Les industriels spécialisés dans ce domaine (Xerox, Canon, Philips, etc.) déclarent que la solution la plus efficace pour permettre un affichage couleur, à bon contraste, est celle des particules électrophorétiques tri-couleur RVB (une particule Rouge, une Verte, une Bleue) ou CMJ (une particule Cyan, Magenta et Jaune).[5-9] Ce procédé d'imprimerie bien connu, permet d'afficher un large spectre colorimétrique à partir des trois teintes de base. A l'heure actuelle, il existe des prototypes en couleur qui restent au stade de la recherche. Ils sont tous basés sur le concept d'une valeur seuil qui permet de contrôler la mobilité des particules.[4, 10, 11] Par exemple, E-ink a développé une encre tricolore (rouge, noir et blanche), les rouges ont une valeur seuil à atteindre pour qu'elles subissent l'électrophorèse.

Une autre faiblesse de l'EPID est son temps de réponse relativement lent. Pour le LCD, il est de l'ordre de quelques millisecondes alors que pour les liseuses commercialisées, il est dans la centaine de millisecondes et de la trentaine pour les dispositifs de R&D. [3] Il est donc inutilisable pour afficher des vidéos, ce qui est de nos jours difficilement acceptable; on est habitué à avoir un appareil polyvalent (appareil photo, vidéo, journal, internet, etc.).

Les deux défauts de l'EPID sont liés à une même cause qui est le contrôle de la mobilité des particules. Nous verrons dans la partie III que ces inconvénients sont étroitement liés au fait que charger des particules dans un milieu isolant est loin d'être simple et reste très peu compris de nos jours. Bien que cette technologie n'ait pas fini son évolution technologique, de nombreuses industries seraient vivement intéressées par le papier électrophorétique. Le papier couleur serait apprécié pour l'affichage commercial et industriel : en 2019, le marché de l'e-paper appliqué sur les étiquettes électroniques de gondole est estimé à 58 millions d'euros et celui sur la publicité sur lieu de vente est à 10 millions d'euros.

Dans la partie suivante, nous allons voir le principe de fonctionnement de ces afficheurs à encre électrophorétique.

1.2. Son principe de fonctionnement

Un EPID est constitué de trois couches :

- La couche active. Elle est constituée d'une électrode en surface transparente et d'une électrode de fond entre lesquelles est scellée l'encre électrophorétique
- La couche d'adressage électronique. Elle va permettre de commander la couche active en commandant de manière individuelle chaque pixel constituant le dispositif (matrice active ou matrice passive, deux types de commandes)
- Les composants électroniques. Ils font partie intégrante de l'appareil. On peut y intégrer un disque dur, une puce wifi, un processeur, etc.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons principalement à la couche active contenant l'encre électrophorétique. Cette encre est une dispersion de particules chargées et colorées dans un milieu isolant donc non polaire ($\epsilon \leq 2$). La taille des particules peut varier de 250 nm à 2 μ m pour avoir la réflexion diffuse de la lumière du visible en surface du dispositif.

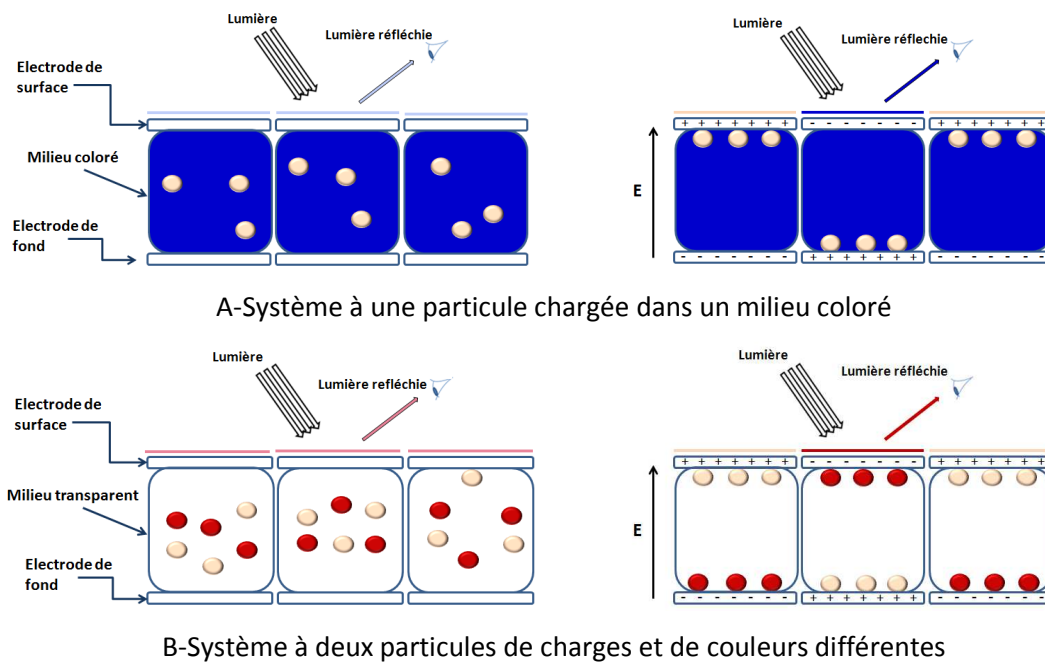


Figure 1: Système d'encre électrophorétique. A-Particule chargée dans un milieu coloré, B-Deux particules de charges et couleurs différentes dans un milieu transparent.

Plusieurs stratégies ont été développées pour obtenir un papier électronique bi-couleur (dispersion de sphères bi-couleur portant deux charges type *Gyricon*, [12] particules à différentes mobilités électrophorétiques V^+ et V^{++} impliquant une valeur seuil pour un meilleur contrôle du système [13]) mais nous retiendrons ici les deux voies les plus simples et classiques permettant d'acquérir du bi-couleur : [1]

- Un système à une particule colorée et chargée dans un milieu coloré (cf. Figure 1A)
- Un système à deux particules de charge et de couleur différentes dans un milieu transparent (cf. Figure 1B)

La majorité des afficheurs sont plutôt du deuxième type puisqu'il permet d'afficher n'importe quel type de couleur avec un bon contraste. [14]

Si l'EPID consomme peu d'énergie c'est grâce à la bistabilité des particules électrophorétiques. En effet, lorsque les particules ont atteint les électrodes par électrophorèse, celles-ci restent dans leur état lorsqu'il n'y a plus de tension: on dit qu'elles sont bistables. (cf. Figure 2) Cette caractéristique permet au dispositif d'être peu gourmand en énergie, il sera nécessaire d'appliquer une tension seulement lorsqu'il faudra changer le contenu de l'image.

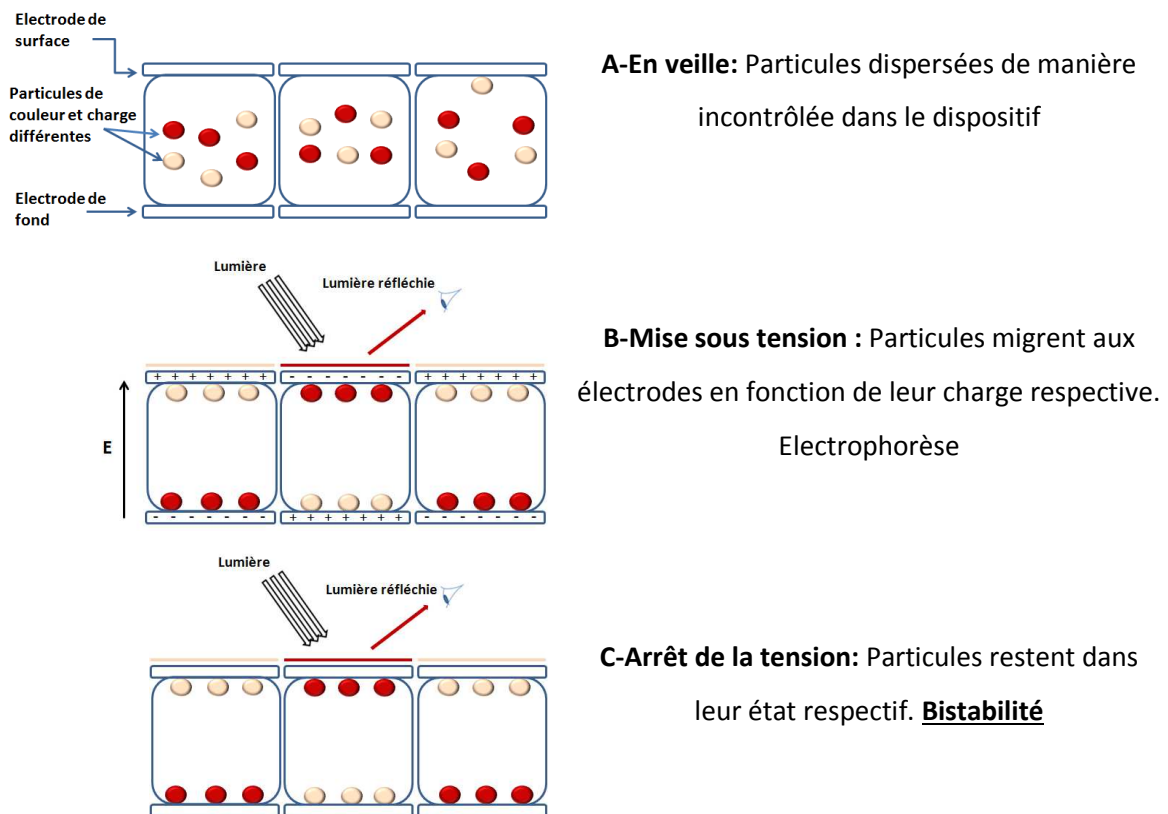


Figure 2: Bistabilité des encres électrophorétiques

En résumé, une encre électrophorétique est donc constituée de particules colorées et chargées dans un milieu isolant. Celles-ci sont encapsulées dans des microcapsules ou des cavités pour ensuite les confiner entre deux électrodes et faire une couche active. Nous allons décrire brièvement dans la partie suivante, les différents constituants de la couche active.

1.3. Les différents composants de l'encre électrophorétique

1.3.1 Le milieu électrophorétique

On nomme milieu électrophorétique, le solvant qui va disperser les particules électrophorétiques. Celui-ci fait partie intégrante de l'encre c'est pourquoi son choix est essentiel au bon fonctionnement de l'EPIID. Pour que l'afficheur soit fonctionnel, il faut que son comportement se rapproche de celui d'une capacité. Lorsqu'on lui applique une tension, les charges (des particules électrophorétiques) vont s'accumuler aux bornes de la capacité et dans le cas de l'EPIID, cette accumulation de charges permettra de créer un contraste et donc une image. Pour avoir un comportement capacitif, il faut donc qu'il n'y ait aucune perte de courant par un comportement résistif, c'est pourquoi le milieu électrophorétique doit être isolant. La conductivité des fluides support est comprise en général entre 10^{-11} et 10^{-15} S/m.[15] En plus d'être apolaire, le milieu doit avoir une viscosité et une densité contrôlées. Il ne doit pas être trop fluide, ce qui favoriserait la sédimentation, ni trop visqueux au risque d'avoir une vitesse de migration des particules trop élevée sous l'application d'un champ électrique. Nous rappelons que la sédimentation d'une suspension colloïdale est un phénomène cinétique qui suit la relation suivante:

$$V = \frac{2}{9} \left[\frac{\rho_{part} - \rho_{fluide}}{\eta_{fluide}} \right] a^2 g \quad \text{E 1}$$

Avec V la vitesse de sédimentation, ρ_{part} et ρ_{fluide} la densité de la particule et du fluide, η_{fluide} la viscosité du fluide, a le rayon des particules et g l'accélération de pesanteur.

Selon l'équation, il est clair que la densité et la viscosité sont des paramètres clés pour réduire la vitesse de sédimentation des particules électrophorétiques. Si la densité des particules se rapproche de celle du milieu, la vitesse de sédimentation des particules va être réduite. Pour ce faire, l'ajout de polymère est une solution; sa masse volumique avoisinant 1 g/cm^3 , va réduire la densité des particules. On peut également contrôler la viscosité du solvant en y ajoutant par exemple des additifs (des polymères, des microgels réticulés,...) ainsi, les particules précipiteront moins vite.

Les industriels comme Xerox, E-ink et d'autres utilisent trois sortes de milieux électrophorétiques: les huiles hydrocarbonées (ex: ISOPARTM d'Exxon), les huiles halocarbonées (ex: Halocarbon 0.8 et 1.8 de Halocarbon Inc.), les huiles à base de silicone (ex: DC200 de Dow Corning). En recherche académique, le toluène, l'hexane et le tétrachloroéthylène sont utilisés pour faire des études sur l'encre électrophorétique; de tels solvants ne peuvent être utilisés pour des applications commerciales en raison de leur toxicité. La densité de ces milieux est comprise entre 0,7 et 1 dans le cas des huiles silicones et hydrocarbonées. Celle-ci est plus élevée dans le cas des huiles composées d'halogène, 1,6 et 1,9. Ce dernier point est intéressant lorsque les particules ont une forte densité, bien que ces

huiles soient relativement chères. Le seul paramètre qui ne change pas, indépendamment de la nature des solvants cités dans cette partie, c'est la constante diélectrique. Celle-ci se rapproche de 2, ce qui est caractéristique d'un milieu apolaire isolant.

1.3.2 Les particules électrophorétiques- stabilité colloïdale

Comme nous l'avons décrit précédemment, l'encre électrophorétique est une dispersion de particules chargées dans un milieu hydrophobe. Comme la plupart des dispersions colloïdales, celle-ci est donc thermodynamiquement instable, l'énergie libre > 0 , l'état précipité est l'état stable. Il faut rendre le système métastable, donc stable sur une échelle de temps supérieure au délai d'utilisation de la liseuse électrophorétique. Dans cette partie, nous allons voir les notions de base sur la stabilité colloïdale appliquée aux particules électrophorétiques.

Une dispersion colloïdale va subir deux types d'instabilités:

- les instabilités gravitationnelles
- les instabilités de surface

La gravitation va entraîner la précipitation des particules au cours du temps. Dans notre cas, les particules sont en général plus denses que le milieu électrophorétique, c'est pourquoi ces dernières vont sédimenter avec la vitesse décrite dans l'équation 1. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que pour limiter cette précipitation, nous pouvons contrôler la viscosité du solvant et la densité des particules. Nous pourrions aussi réduire la taille des particules mais en vue de l'application visée, ce n'est pas la solution adéquate car le contraste serait moins bon.

Le système étant constitué de nombreuses particules, la quantité d'interface est importante ce qui augmente l'énergie du système. Celui-ci aura donc tendance à réduire cet excès d'énergie par abaissement de l'aire totale d'interface en formant des particules de taille plus importante. Il existe plusieurs mécanismes qui vont permettre de former de tels objets au cours du temps : [16, 17]

- Le murissement d'Oswald. Il consiste dans le cas des encres électrophorétiques à transmettre du solide par le biais du milieu dispersant. Le moteur de ce mécanisme est lié à la différence de pression entre les petites particules P_p et les grosses particules P_g tel que $P_p > P_g$. Il faut que les particules soient partiellement solubles dans le milieu électrophorétique pour que le transfert se fasse.
- La coalescence. Les particules perdent leur individualité en se fondant les unes dans les autres par un processus de diffusion des chaînes au travers des interfaces.

- La déplétion. Elle existe dans le cas de système polydisperse. Il peut exister une zone appauvrie en petites particules qui avec la pression des zones environnantes va attirer des grosses particules et les faire agréger.
- Par attraction hydrophile (car nous sommes dans le cas d'un milieu hydrophobe). Des particules peuvent entrer en contact et s'agglomérer si elles possèdent des groupements dont les interactions entre eux sont plus fortes que celles qui existent entre le solvant et les groupements. (ex : les liaisons hydrogène)
- Les forces de Van der Waals. Ce sont des forces qui proviennent de la différence de polarisabilité entre les particules et la phase dispersante. Cette énergie dans le cas de deux particules sphériques de rayon a séparées par une distance H ($H \ll a$) s'écrit de la façon suivante:[18]

$$V_{VDW} = -\frac{Aa}{12H} \quad \text{E 2}$$

Avec A la constante de Hamaker en Joules (J) reliée aux indices de réfraction des particules et du milieu:

$$A = \frac{h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_p^2 - n_m^2)^2}{(n_p^2 + n_m^2)^{3/2}} \quad \text{E 3}$$

avec h la constante de Planck, ν_e la fréquence d'absorption ($\sim 10^{15}$ Hz) et n_p et n_m les indices de réfraction des particules ou du milieu. On remarque qu'en fonction de la différence d'indice de réfraction entre les particules et le milieu, il est possible d'annuler les forces de Van der Waals. Dans le cas particulier des encres électrophorétiques, les forces de VdW seront insignifiantes avec des particules de polymère (ex: Poly(méthacrylate de méthyle) d'indice 1.48) dispersées dans de l'huile (ex: Isopar G d'indice 1.41) et plus importantes avec des pigments inorganiques en dioxyde de titane, TiO_2 (n_p d'indice 2.46) dispersés dans l'huile.

Afin de lutter contre ces instabilités propres aux dispersions colloïdales, il faut que les particules soient stabilisées. Sachant que nous sommes dans un milieu apolaire et que la définition même des particules électrophorétiques implique qu'elles possèdent des charges, les deux stratégies qui permettront de rendre stable l'encre au cours du temps sont les suivantes:

- la stabilisation stérique
- la stabilisation électrostatique

3.2.1 La stabilisation stérique

Des particules peuvent être tenues à distance par recouvrement de longues molécules (polymère ou tensioactif) solubilisées dans le milieu (bon solvant). Dans le cas des particules électrophorétiques, il faudra des macromolécules hydrophobes, comme le milieu électrophorétique, afin que les interactions chaîne-solvant soient énergétiquement privilégiées.

3.2.2 La stabilisation électrostatique- définition de la mobilité électrophorétique d'une particule

Le fait que les particules soient chargées est essentiel pour qu'elles se déplacent sous l'application d'un champ et créent un contraste à la surface du dispositif. Cependant, on peut aussi ajouter que ces charges vont permettre aux particules d'être stables par voie électrostatique. Avant d'en venir à cette stabilisation, nous allons définir ce qu'est une particule chargée en suspension. On rappelle que toute surface chargée va induire une répartition des charges dans le milieu, ce phénomène a été décrit pour la première fois en 1870 par Gouy-Chapman. On peut délimiter une distance d constituée d'ions qui vont neutraliser la surface chargée. Cette couche est appelée la couche diffuse. Dans le cas de particules chargées dispersées dans un milieu, cette couche va contenir des ions liés à la particule qui vont écranter la charge des particules. Le potentiel électrique va donc être important à la surface de la particule et va se réduire jusqu'à se stabiliser au niveau de l'épaisseur d de la couche diffuse (voir Figure 3). Pour caractériser la charge d'une particule, on va déterminer son potentiel zêta, ζ , le potentiel au niveau de la couche diffuse. Selon l'équation de Poisson-Boltzmann, le potentiel électrique suit la relation suivante:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i n_i z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{kT}\right) \quad \text{E 4}$$

Avec Ψ le potentiel électrique, z_i la valence de l'ion i , ϵ_0 et ϵ_r la permittivité diélectrique dans le vide et relative; n_i étant la concentration en ion i dans la zone neutre.

En faisant l'approximation de Debye-Huckel qui suppose que $\Psi < 25mV$, le potentiel électrique peut être exprimé sous la forme suivante:

$$\Psi(x) = \text{const.} \exp(-\kappa x) \quad \text{E 5}$$

Avec κ^{-1} la longueur de Debye qui est une estimation de l'étendue de la couche diffuse. Cette valeur fixe la portée de la répulsion électrostatique. Elle est décrite par la relation suivante:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_i n_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}}$$

E 6

Dans le cas de l'encre électrophorétique, la présence d'ions est très faible et la constante diélectrique est faible, induisant ainsi une portée de répulsion électrostatique très importante. L'équipe de A. Van Blaaderen [19] a trouvé dans le bromocyclohexane ($\epsilon_r = 7.2$), une longueur de debye s'élevant à $\kappa^{-1} = 6 \mu m$, une valeur importante comparée à celle que l'on trouve dans l'eau de l'ordre du nanomètre. Ainsi, des particules dispersées dans le bromocyclohexane ont une portée de répulsion de $6 \mu m$.

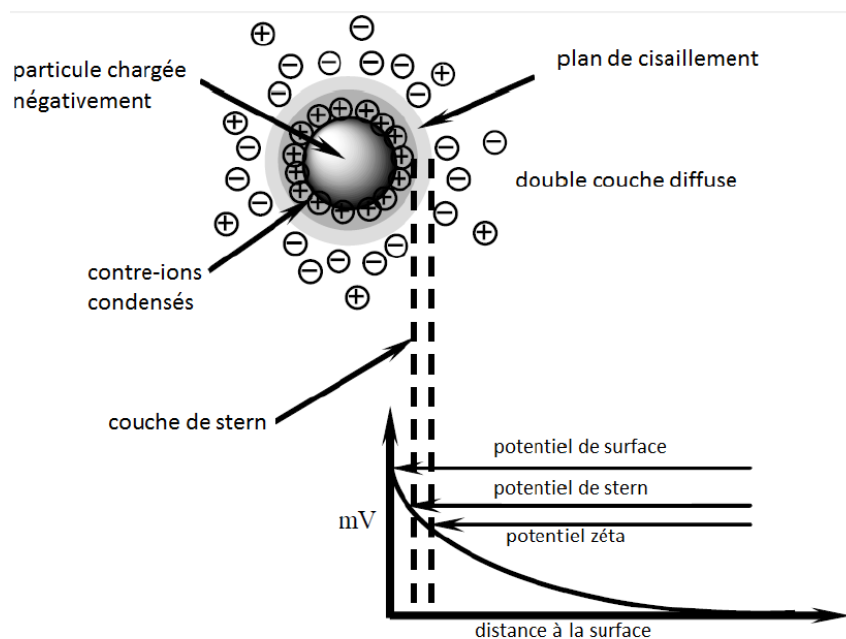


Figure 3: Représentation schématique de l'organisation des ions autour d'une particule chargée[20]

La charge de particule peut aussi être déterminée par sa mobilité électrophorétique μ_e . Lorsqu'une particule chargée va migrer sous l'application d'un champ électrique, $\vec{E}$; phénomène d'électrophorèse, elle va atteindre une vitesse limite v . Sa mobilité est décrite par l'équation suivante:

$$\mu_e = \frac{v}{|\vec{E}|}$$

E 7

Selon l'équation d'Henry, le potentiel zêta est relié à la mobilité électrophorétique d'une particule par la relation suivante:

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\zeta}{3\eta} \cdot f(\kappa R) \quad \text{E 8}$$

Avec ε_0 les constantes diélectrique du vide et ε_r la constante diélectrique relative, ζ le potentiel zêta, η la viscosité du milieu, κ^{-1} la longueur de la couche diffuse, R le rayon de la particule et f la fonction d'Henry.

Il existe deux modèles pour décrire la mesure de la charge d'une particule dispersée : un en milieu polaire et un en milieu apolaire qui sont respectivement, l'approximation de Smoluchowski et de Hückel. L'approximation de Smoluchowski dit que pour des particules de taille supérieure à $0,2\mu\text{m}$, dispersées dans un électrolyte de plus de 10^3 mol de sel, la fonction de Henry sera telle que $f(\kappa a) = 1.5$.

Dans le cas où le milieu a une faible constante diélectrique ($\varepsilon \leq 2$) avec des particules d'une taille inférieure à $0,2\mu\text{m}$, l'approximation d'Hückel dit que $f(\kappa a) = 1$.

Ainsi, dans le cas des particules électrophorétiques, nous pourrions avec la mobilité électrophorétique déterminer, par le modèle de Hückel, le potentiel zêta.

Il existe plusieurs techniques de caractérisation pour déterminer la mobilité électrophorétique. La plus utilisée est le PALS (*Phase Analasing Light Scattering*) bien qu'elle amène des artefacts lorsqu'on applique de forts champs électriques.[21] Pour avoir une valeur exacte, il faut donc mesurer la mobilité sous plusieurs champs et prendre la valeur extrapolée à 0 kV/m. Le principe du PALS est détaillé en annexe (voir les Annexes portant sur les techniques de caractérisation). Dans cette partie, nous avons vu que l'encre électrophorétique est un état métastable; il doit donc être stable dans le temps par stabilisation stérique et/ou électrostatique pour faire perdurer la stabilité colloïdale. Nous verrons dans la partie III qu'il est possible de créer des charges dans un milieu isolant.

2. La synthèse et formulation de l'encre électrophorétique

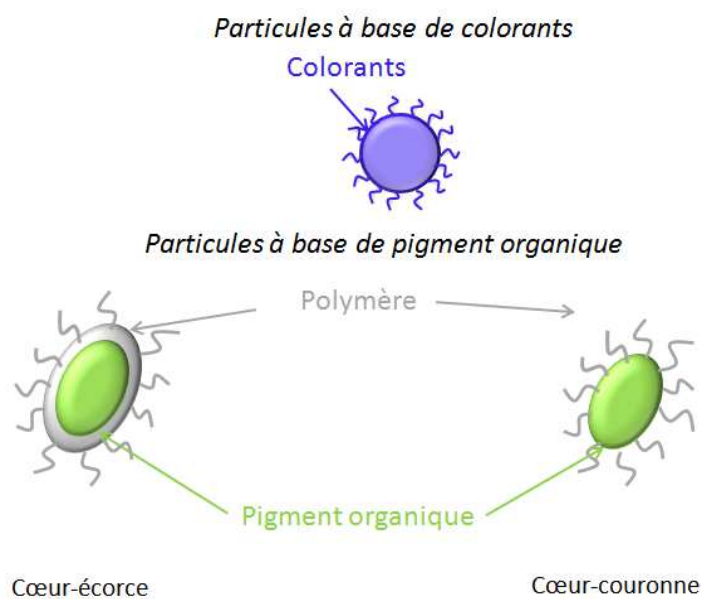
Dans cette partie, nous allons nous décrire brièvement les différentes méthodes de synthèse de particules permettant d'obtenir l'encre électrophorétique. Nous avons vu dans la partie I que les particules doivent répondre à des critères bien définis: des critères optiques (bon contraste, réflexion de la lumière, etc.) et des critères physico-chimiques (stabilité colloïdale, bistabilité). De ces contraintes, résulte un cahier des charges bien précis. La particule doit :

- être chargée dans le milieu de l'EPID (milieu apolaire). Nous verrons cet aspect dans la partie

III

- avoir une couleur bien définie, stable au cours du temps: caractéristique essentielle pour le contraste. Elle doit assurer une diffraction de la lumière efficace (grâce notamment à un indice de réfraction élevé).
- avoir une taille allant de 250 nm à 2 μm : élément clef pour avoir une bonne réflexion diffuse de la lumière
- être stable grâce à la stabilisation stérique et/ou électrostatique
- avoir une densité proche de celle du milieu électrophorétique (pour limiter la vitesse de sédimentation et favoriser la bistabilité)

Les particules organiques



Les particules inorganique-organiques

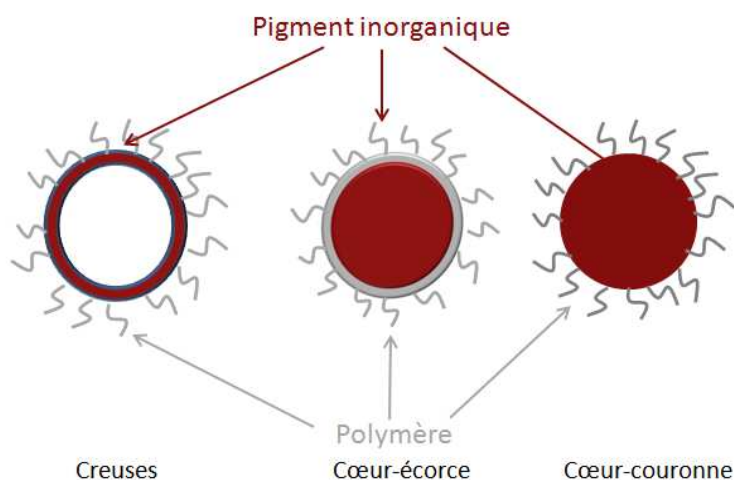


Figure 4: Les différents types de particules électrophorétiques

La Figure 4 illustre les différents types de particules électrophorétiques qui ont été développées dans la littérature dans le but de répondre à ce cahier des charges. Nous retrouvons à chaque fois deux sortes de particules électrophorétiques:

- les particules à base de matière organique (avec des colorants ou des pigments organiques)
- les particules hybrides inorganique-organiques

Pour chacune de ces voies, la particule électrophorétique idéale, celle qui répond à 100% au cahier des charges n'existe pas. Il y a des forces et des faiblesses pour les deux types; des compromis doivent être trouvés pour avoir une particule qui se rapproche de la particule idéale. Afin de synthétiser ces différents types de particules électrophorétiques, deux stratégies sont utilisées dans la littérature : la polymérisation en milieu hétérogène et/ou la modification de surface de particule. En annexe, nous présentons le principe de la polymérisation en milieu hétérogène (la polymérisation en émulsion et en dispersion, notamment). En deuxième temps, nous présentons au travers d'exemples la modification de surface des particule (Cf. Annexe sur l'état de l'art)

2.1. Les particules organiques

Dans cette partie, nous décrivons les deux types de particules électrophorétiques organiques décrites dans la littérature: celles à base de colorant et celles à base de pigment. On définit un colorant comme une molécule dissoute dans un solvant (en général, un solvant organique) et le pigment comme une particule dispersée dans un milieu. Par conséquent, les difficultés rencontrées ne sont pas identiques.

2.1.1 Particules de polymère à base de colorant

Les particules à base de colorant [22-32] ont des avantages non négligeables. Leur densité est semblable à celle du milieu électrophorétique puisqu'elles sont constituées uniquement de matière peu dense : des polymères (poly(styrène), poly(acrylate), etc.) et des molécules organiques. Par conséquent, la vitesse de sédimentation va être lente et les particules vont être plus facilement bistables. Il existe une grande variété de colorants possédant des couleurs variées (jaune, rouge, bleu, vert, noir, etc.). Certains même sont fluorescents et utilisables pour faire un EPID visible dans le noir.[27]

Pour synthétiser de telles particules, on incorpore les colorants lors de la polymérisation en milieu hétérogène. Cette étape peut s'avérer difficile dans le cas notamment de la polymérisation en

émulsion. Avec ce procédé de synthèse, les particules de polymère grossissent en partie par diffusion du monomère dans l'eau, il est donc délicat d'incorporer le colorant dans les particules.

De nombreuses équipes de recherches favorisent la polymérisation en miniémulsion. [23, 27, 29-31] Le colorant étant soluble dans les gouttelettes; il peut servir d'agent hydrophobe. Ainsi, les particules de polymère formées vont par la même occasion incorporer le colorant *in situ*. La polymérisation en dispersion est un autre outil utilisé dans ce but, [22, 26] l'incorporation du colorant sera plus facile étant donné qu'il est soluble dans le milieu de synthèse.

Comme ces procédés ne suffisent pas à avoir une incorporation optimale, d'autres techniques ont été développées pour pallier ce problème. On peut faire varier la solubilité du colorant et donc son incorporation en ajoutant "un bon solvant"[26] ou bien en augmentant la température.[24] Certains ont préféré utiliser du CO₂ supercritique pour incorporer le colorant sur des particules déjà synthétisées mais ils concluent que cette méthode est moins efficace que la polymérisation en dispersion.[28]

Une fois que les particules à base de colorants sont synthétisées, il s'avère que leur couleur s'estompe dans le temps; le contraste devient mauvais (par rapport aux particules à base de pigment). Ce phénomène est lié au relargage du colorant dans le milieu. Les interactions entre le colorant et la particule étant faibles, les molécules de colorant auront tendance à être diffusées dans le solvant, un milieu où les interactions sont plus favorables. Pour résoudre ce problème, des monomères ou des colorants réticulés sont ajoutés pour ralentir le processus.[23] Cette technique n'est toutefois pas optimale, elle rencontre des problèmes lorsqu'il s'agit de purifier les particules synthétisées. Aussi, il faut noter que la synthèse est loin d'être simple.[33]

En résumé, les particules à base de colorants sont de bonnes candidates pour leur stabilité colloïdale. Toutefois, bien que leur couleur soit de meilleure qualité que celles des filtres couleurs, leurs propriétés optiques restent mauvaises.

2.1.2 Particules à base de pigments organiques

Les pigments organiques ont l'avantage d'être variés, on les trouve de toutes les couleurs. Ils ont une densité proche du solvant et de bonnes propriétés optiques.

Les pigments choisis sont soit de nature chimique mal définie (ils portent leur nom industriel - ex : Heliogen® [34]), soit à base de phthalocyanine [35-37], soit à base de noir de carbone.[38-45] (Ce dernier est souvent critiqué pour sa faible densité (0.8 g/cm³) et sa conductivité trop élevée pour l'application souhaitée). Le polymère rajouté au pigment va servir à stabiliser les particules. Deux types de morphologies ont été étudiées pour obtenir des particules stables dans le milieu apolaire: la

structure cœur-couronne[35, 37, 38, 43, 44, 46-49] et la structure cœur-écorce. [34, 47, 50, 51] Le cœur représente le pigment organique et la couronne ou l'écorce, le polymère.

La faiblesse des pigments organiques est leur surface de nature mal définie. Dans le cas de la structure cœur-couronne, il est donc difficile de faire une modification efficace et durable. Néanmoins, de nombreuses équipes ont choisi cette structure et arrivent à obtenir des particules stables que ce soit par adsorption physique du polymère ou par liaison chimique.

L'équipe de H. Chen [37] a par exemple relié du polymère à base de styrène (St), de méthacrylate de stéaryle (SMA), de 2-diméthylamino méthacrylate d'éthyle (DMA) et d'éthylène glycol méthacrylate (EGDMA). Le groupement DMA va permettre de lier le pigment au polymère par des interactions d'adsorption et le réticulant l'EGDMA va permettre d'améliorer ce greffage physique. Toutefois, la détérioration de la particule est quand même significative au cours du temps. Voilà pourquoi d'autres équipes ont préféré créer des liaisons covalentes entre le pigment et le polymère pour obtenir une structure couronne plus solide. Par exemple, l'équipe de Kang Uk Lee [43] a synthétisé des particules en greffant à la surface du noir de carbone, de la 4-vinylaniline, pour ainsi mettre en surface des doubles liaisons réactives, qui lient par liaisons covalentes le poly(2-ethylhexyl acrylate) au pigment. Ces liaisons covalentes apportent une meilleure stabilité des particules dans le temps. Autre exemple de ce type, l'équipe de K.-S. Suh,[38] a hydroxylé les particules de carbone afin de permettre une estérification de l'acide oléique en surface.

Dans le cas de la structure cœur-écorce, la nature de la surface du pigment aura moins d'importance. Les particules de polymère créées vont précipiter en surface du pigment car il coûte moins d'énergie au système de former des particules sur une interface déjà existante.[52] Le seul risque associé à cette morphologie sera la détérioration des propriétés optiques du pigment, entièrement recouvert. L'équipe de F. Tang [34] a synthétisé par polymérisation en minimémulsion, trois sortes de particules à base de pigment organique, pour avoir du poly(styrène) en tant qu'écorce. Ils ont obtenu des particules de taille allant de 160 à 220 nm. Une fois ces particules synthétisées, ils ont étudié leurs propriétés optiques. En ce qui concerne leur spectre de réflexion, il est du même type que pour les pigments non modifiés, il est optimal dans la longueur d'onde du visible; ce qui est concluant pour faire un EPID. Concernant leur stabilité au cours du temps, ils ont prouvé que ces particules après un vieillissement accéléré, ont un spectre de réflexion diminué à 60-80% alors que pour des particules à base de colorants, le spectre est réduit à 30%. Les particules à base de pigments sont donc à privilégier.

2.1.3 Conclusion

Les particules organiques ont de nombreuses qualités, notamment, une grande variété de couleurs disponibles et une densité avoisinant celle du milieu électrophorétique. Néanmoins, elles présentent aussi des faiblesses. Dans le cas des particules à base de colorant, la couleur s'estompe au cours du temps, ce qui nuit à la qualité d'un EPID et à sa durée de vie. Dans le cas des particules à base de pigment, les propriétés optiques restent bonnes au cours du temps, néanmoins il est délicat de stabiliser l'encre de manière efficace étant donné que la surface du pigment est inconnue. La structure cœur-écorce est donc privilégiée pour pallier ce problème.

2.2. Les particules hybrides inorganique-organiques

Comme leur nom l'indique, les particules hybrides inorganique-organiques sont composées de matériaux organiques mais aussi de matériaux inorganiques qui seront ici des pigments tels que le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de fer (Fe_2O_3), la silice (SiO_2). Ces pigments ont été choisis grâce à leurs très bonnes propriétés optiques. Le TiO_2 a par exemple un indice de réfraction très élevé ($n=2.61$), lui permettant de bien diffuser la lumière.

Toutefois, la forte densité de ces matériaux inorganiques rend leur utilisation difficile. Le dioxyde de titane a une densité allant de 3,8 à 4,23 en fonction de sa structure (anatase, rutile, brookite), celle du dioxyde de fer est de 5,24, celle de la silice est de 2.65. De plus, ils sont de nature hydrophile, leur surface est constituée de groupements hydroxyles. La modification de ces pigments est donc une nécessité pour qu'ils soient bien dispersés et stables dans le milieu souhaité.

Comme pour les pigments organiques, les stratégies pour modifier les pigments vont être soit de faire des particules cœur-couronne, soit des particules cœur-écorce (ou plutôt des particules multicouches avec un cœur et une couronne).

Beaucoup de particules type cœur-couronne ont été développées dans la littérature.[39, 53-58] Dans la plupart des cas, la couronne constituée de tensioactifs, est adsorbée sur la particule. Toutefois, elle est dans certains exemples liée de manière covalente. L'équipe de H.-Z. Chen a fait de la silanisation sur les particules de TiO_2 pour pouvoir greffer par voie radicalaire une couronne à base de poly(lauryl acrylate). La morphologie cœur-couronne n'est toutefois pas la plus utilisée puisqu'elle n'abaisse pas suffisamment la densité des particules. En général, la morphologie cœur-écorce est préférée. L'encapsulation du TiO_2 pour faire des particules type cœur-écorce est le cas le plus traité dans la littérature.[28, 32, 47, 59-71] La plupart du temps, la coacervation ou bien les polymérisations en dispersion, précipitation, émulsion et microsuspension inverse sont utilisées pour

obtenir une structure cœur-écorce type TiO_2 -Polymère. La densité du matériau formé est alors réduite; l'équipe de K-S Suh [65] passe d'une densité de 4 à 1.5-2.5 en fonction de la quantité de polymère poly(styrène-co-divinylbenzène) qui l'encapsule (variant de 12 à 55 %). Quant à l'équipe de G. Hadziioannou[66] elle a trouvé une densité de 1.2, soit des densités qui se rapprochent des huiles hydrocarbonées.

Ces particules encapsulées sont la plupart du temps agrégées lorsqu'elles sont transférées en l'état dans le milieu électrophorétique, c'est pourquoi il est nécessaire d'associer une stabilisation supplémentaire en surface. Certains vont ajouter des tensioactifs qui par adsorption vont stabiliser (voire charger) les particules, d'autres vont ajouter des macromolécules par greffage chimique. L'équipe de G. Hadziioannou,[28] a par exemple greffé par aminolyse, une macromolécule portant des groupements amines (OLOA1200) à la surface de la particule possédant des groupements méthacrylates, formant ainsi des particules multicouches : un cœur, une écorce, une couronne.

Quelques particules cœur-écorce avec un cœur poly(styrène) et une écorce de TiO_2 ont été synthétisées dans le but de ne pas détériorer les propriétés optiques du TiO_2 . La densité de ces particules est certes réduite mais leur stabilisation dans le milieu électrophorétique est délicate. L'équipe de J.J Kim [71] arrive toutefois à obtenir des particules d'une densité de 1.6, stables dans le tétrachloroéthylène. Pour cela, ils ont greffé des groupements siloxanes qui vont se charger et ainsi apporter une double stabilité.

Ce type de particules n'est pas le plus utilisé car il a été montré qu'une écorce de polymère ne détériore pas de manière significative les propriétés optiques du pigment encapsulé. L'équipe de J. H An [70] a par exemple montré que le spectre de réflexion du TiO_2 encapsulé est moins bon que celui du TiO_2 brut mais reste très honorable (la réflexion à 700 nm passe de 90% pour le TiO_2 brut à 80% pour du TiO_2 encapsulé par 26% de polymère).

Une toute autre stratégie a été développée pour faire des particules hybrides d'une faible densité et stables dans le milieu: les particules creuses.[72, 73] Ici, l'idée est de faire des particules de polymère (bien souvent du polystyrène) et ensuite de faire précipiter du polymère (poly(éthylène glycol)) et des ions métalliques (ex : Cr^{3+} en présence de tetrabutyl titanate) en tant qu'écorce sur ces particules. Le polymère est ensuite décomposé par traitement thermique. C'est par ce procédé nommé le Sol Gel Pechini, que nous pouvons obtenir des particules hybrides de plusieurs couleurs différentes (bleues, rouges et vertes), d'une densité faible d'environ 1.32, avec de bonnes propriétés optiques. [72, 73] La dispersion de telles particules dans un milieu électrophorétique sera faite en présence de stabilisants adsorbés en surface.

En résumé, les particules inorganique-organiques sont les plus utilisées comme particules électrophorétiques. Les pigments inorganiques apportent de très bonnes propriétés optiques et sont

plus facilement modifiables en surface. Néanmoins, leur densité reste élevée par rapport à celle du solvant puisque le polymère ajouté ne suffit à réduire la forte densité du pigment.

3. Charger une encre

Lors des deux parties précédentes, nous avons compris qu'une particule électrophorétique doit être chargée dans un milieu apolaire. Désormais, nous allons voir comment charger des particules dans de telles conditions.

Depuis plusieurs décennies, des études ont été effectuées pour contrôler la création de charges en milieu apolaire. Dès 1950, les industries pétrolières ont cherché à empêcher les explosions électrocinétiques.[74-76] Puis, de nombreuses applications nécessitant le contrôle des charges en milieu apolaire ont été développées : les huiles de moteur contenant des particules de carbone stabilisées,[40, 77] les liseuses électrophorétiques,[1, 2] des nouveaux matériaux cristallins,[78], etc. A l'heure actuelle, la création de charges (électrolytes ou particules chargées) en milieu apolaire reste peu décrite. Beaucoup de points restent incompris et hypothétiques. Néanmoins, nous retenons de la littérature qu'il existe deux voies pour charger des particules : la première consiste à ajouter des tensioactifs, la deuxième voie consiste à créer des paires d'ions dissociables.

Nous allons détailler ces deux stratégies dans cette partie en montrant notamment les différentes interactions qui ont été décrites dans la littérature. Au préalable, nous allons expliquer en quoi il est compliqué d'obtenir des charges en milieu non polaire et comment des (macro)molécules peuvent créer des charges en milieu isolant sans présence de particules.

3.1 Généralités sur les charges en milieu apolaire

Selon la classification introduite par H. Lyklema,[79, 80] un milieu apolaire est défini par une faible constante diélectrique, en dessous de 10. Par conséquent, les forces de dissolution et de dissociation d'un sel vont être différentes de celles dans l'eau.

Dans les milieux aqueux, les électrolytes (molécules, sels ou complexes) peuvent facilement se dissocier, le solvant polaire va former une couche hydratée d'ions autour de l'espèce chargée qui va ainsi empêcher les forces coulombiennes d'attirer les deux espèces chargées entre elles.

En milieu apolaire, cette dissociation de charge n'est énergétiquement pas favorable, la longueur de Bjerrum illustre bien cette notion:

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} \quad \text{E9}$$

Avec e la charge élémentaire d'un électron, ϵ_r la constante diélectrique relative du milieu et ϵ_0 celle du vide, k_B la constante de Boltzmann et T la température du milieu.

Cette longueur λ_B , est la distance à partir de laquelle deux charges élémentaires de nature opposées s'attirent avec l'énergie thermique $k_B T$. Dans l'eau ($\epsilon_r = 80$), la longueur de Bjerrum est relativement faible ($\lambda_B = 0.7 \text{ nm}$), il est donc facile de dissocier des petites molécules. Dans un milieu apolaire (ceux choisis pour l'EPID), la constante diélectrique est faible ($\epsilon_r = 2$) ce qui induit une longueur de Bjerrum très élevée ($\lambda_B = 28 \text{ nm}$), il faut donc des électrolytes relativement gros pour espérer que les charges se dissocient ou bien que des macromolécules facilitent la dissociation des petites espèces, en augmentant la constante diélectrique du milieu.

L'énergie de Born, U_B , décrit aussi bien cette difficulté d'introduire un ion dans un milieu non polaire:

$$U_B = \frac{(Ze)^2}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0 a} \quad \text{E10}$$

a est le rayon de l'ion, Ze sa charge ($Z=1$, l'ion monovalent sera celui étudié dans la plupart des cas). C'est l'énergie qu'il faut pour dissocier un ion dans un milieu donné. Dans un milieu aqueux, l'énergie de Born est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique, [79] la dissociation est donc un processus énergétiquement favorable. Le rayon effectif de l'ion va augmenter dans l'eau, ce qui va réduire l'énergie de Born. Dans un milieu de faible constante diélectrique, l'énergie de Born d'ions de charges opposées est beaucoup plus forte que l'énergie thermique, [79] voilà pourquoi un milieu non polaire n'est pas un milieu propice à la séparation de charge. Au début du XX^{ème} siècle, plusieurs équipes ont étudié des systèmes apportant des charges dans des milieux apolaires: des systèmes à base de sels organiques [81-85] (notamment des sels d'ammonium) ou à base de tensioactifs. [86-89] L'ajout de ces composés augmente la conductivité, la constante diélectrique du milieu et ainsi favorise la création de charges. En 2006, l'équipe de Goetz [86] a démontré que des macromolécules initialement pas chargées (des tensioactifs non ionique) vont apporter des charges dans des milieux comme le toluène, l'heptane, l'hexane, le kérosène, etc.

Nous allons voir brièvement dans la partie qui suit, les différents mécanismes de charge associés à des molécules ou des macromolécules dans un milieu non polaire, sans présence de particules.

3.2 Les mécanismes de charge pour un système sans particules colloïdales

En fonction de la nature des molécules ajoutées en milieu apolaire, le mécanisme de charge impliqué sera différent. Dans la revue de A. Dukhin et S. Parlia, [90] trois théories sont répertoriées afin d'expliquer comment des molécules ou macromolécules peuvent apporter des charges: la dissociation, la dismutation et le modèle de "fluctuation" associée aux microémulsions.

3.2.1 La dissociation de charge

Cette théorie s'applique pour des espèces chargées, donc des électrolytes (sels, tensioactifs ioniques). Ces espèces une fois solubilisées dans le milieu vont difficilement se dissocier en raison de la faible solubilité des ions formés. Par conséquent, elles vont préférentiellement être liées électrostatiquement sous la forme d'une entité neutre appelée "paire d'ions", une notion introduite par Bjerrum en 1926. Dans la plupart des cas, ces entités vont être formées par des ions organiques de grosse taille [82-85, 91-95] ou bien des tensioactifs ioniques. [96] La Figure 5 illustre des exemples d'espèces qui vont former des paires d'ions.

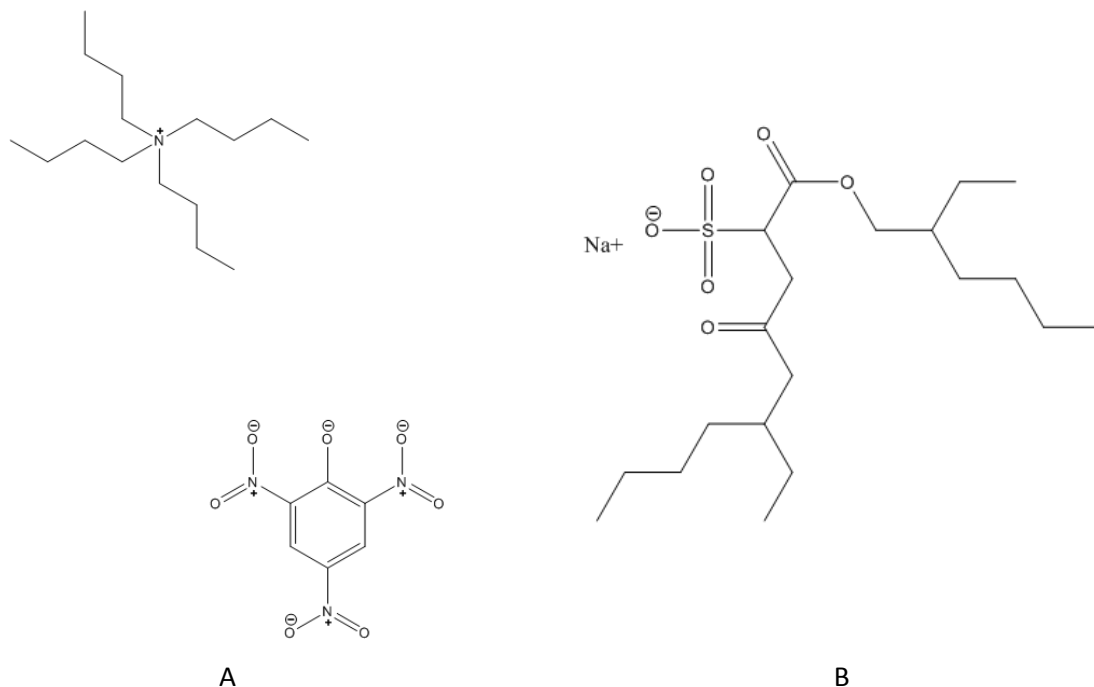


Figure 5: Exemples d'électrolytes formant des paires d'ions dans des milieux apolaires. A- tetra-n-butylammonium picrate B- Docusate de sodium (Aerosol OT)

Lorsqu'on ajoute une entité dans un milieu à faible constante diélectrique, on aura la création de paires d'ions "A-B" et une quantité minime de ces paires va être dissociée en espèces chargées "A⁺" et "B⁻" en suivant la réaction suivante:



$$K_{ass1} = \frac{[A-B]}{[A^+][B^-]} \quad \text{E 12}$$

Avec K_{ass1} la constante d'association et $[X]$ la concentration de l'espèce X . En général, cette constante est élevée. L'équipe de Bartlett [92] a par exemple trouvé une constante d'association allant de 10^9 à 10^{12} en fonction de la taille du cation choisi (tetra-n-butyl ammonium, tetra-n-hexyl ammonium,...). Plus le cation est petit, plus il est difficile de dissocier la paire d'ions, la constante d'association est donc élevée. Il faut savoir que le système constitué de paire d'ions est le plus simplifié qui existe. En effet, des équipes comme celle de Kraus [83] ont proposé la formation d'ions triplets en associant des ions avec des dipôles de paires d'ions lorsqu'il y a de fortes concentrations en électrolyte (électrolyte à base de sels d'ammonium). Nous ne rentrerons pas plus dans les détails dans cette partie.

3.2.2 La dismutation de micelles inverses

Ce mécanisme de charge est utilisé dans le cas de tensioactifs lorsque leur concentration est au dessus de la concentration micellaire critique (CMC). La concentration à partir de laquelle, il y a un auto-assemblage des tensioactifs (en micelles, en "worm like" micelle, etc.).

Ces macromolécules amphiphiles aussi nommées "contrôleurs de charges" peuvent être ioniques ou non ioniques. On appelle les tensioactifs ioniques ceux dont la tête hydrophile porte des charges : les anioniques portent un anion (têtes à base de sulfate, sulfonate, phosphate, etc...) et les cationiques, un cation (type ammonium quaternaire). (cf. Figure 6B)

Les tensioactifs non ioniques ne possèdent pas de groupement ionisable; les plus connus sont les polyisobutylènes succinimides (bien souvent nommés "OLOA") ou les sorbitans monooleates (nommés "Span"). (cf. Figure 6A)

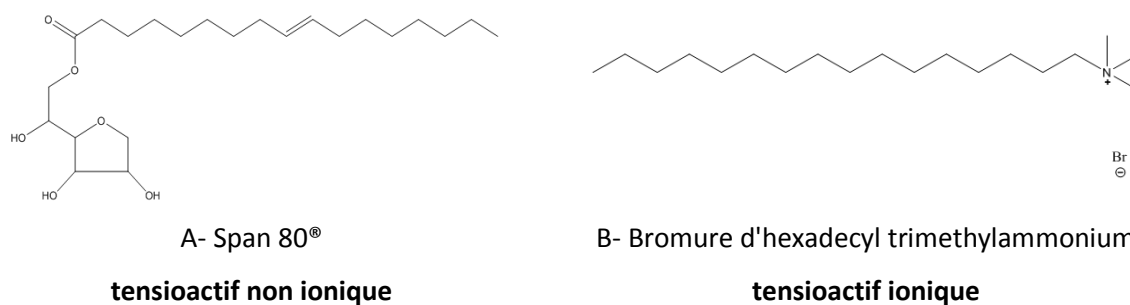


Figure 6: Exemples de tensioactifs. A- tensioactif non ionique B- tensioactif ionique (cationique)

Lorsqu'il y a des micelles inverses dans le milieu, celles-ci peuvent entrer en collision et faire une réaction de dismutation (réaction d'oxydo réduction).[97] Il est supposé que durant cette collision un proton va être échangé et va donner lieu à la formation de deux micelles inverses de charge opposée. (cf. Figure 7-B)

Ces ions formés sont stables, ils sont entourés de tensioactifs qui vont jouer le rôle des molécules d'eau lorsqu'elles dissocient un sel en milieu polaire. C'est le mécanisme de charge le plus cité et étudié dans la littérature.

Il est associé à la réaction ci-dessous :



$$K_{ass2} = \frac{[M]^2}{[M^+][M^-]} \quad \text{E 14}$$

Avec K_{ass2} la constante d'association et $[X]$ la concentration de l'espèce X . Dans le cas de tensioactif non ionique, en dessous de la CMC, il a été supposé par l'équipe de H. Behrens [98] que des structures de type pré-micelles peuvent faire des réactions de dismutation pour ainsi former des agrégats de charges opposées.

Ce mécanisme a été récemment très controversé dans le revue de A. Dukhin et S. Parlia [90]. Ils citent que ce mécanisme est basé sur deux hypothèses difficilement acceptables : la taille des ions est identique et il n'y a pas de paire d'ions formée. Effectivement, dans le mécanisme de charge proposé ci-dessus, les micelles inverses passent de l'état initial (une entité unique) à une espèce chargée sans passer par l'état de paire d'ions entre deux micelles inverses. Sachant que les tailles reportées pour les micelles inverses sont inférieures à la longueur de Bjerrum (1,68 à 8.66 nm selon le tensioactif choisi dans le dodécane, [99] 10 nm pour l'OLOA 11 000 dans l'isopar L, [53]), il semble impossible qu'aucune paire d'ions ne soit formée. A. Dukhin a donc apporté une modification à ce modèle [100] en prenant en compte la formation de paires d'ions, nous ne rentrerons pas dans ces détails ici.

3.2.3 Modèle de fluctuation pour les microémulsions [101]

Dans le cas de microémulsions inverses, les gouttes stabilisées par des tensioactifs vont entrer en collision et échanger des charges par réaction de dismutation comme dans le cas précédent. Cependant, ici la formation de paires d'ions peut être véritablement négligée car au sein de ces gouttelettes, il y a assez d'eau pour pouvoir dissocier les charges, on rappelle que la longueur de Bjerrum au sein des gouttes est de 0.7 nm. (Figure 7-C)

3.2.4 Bilan des différents mécanismes de charge

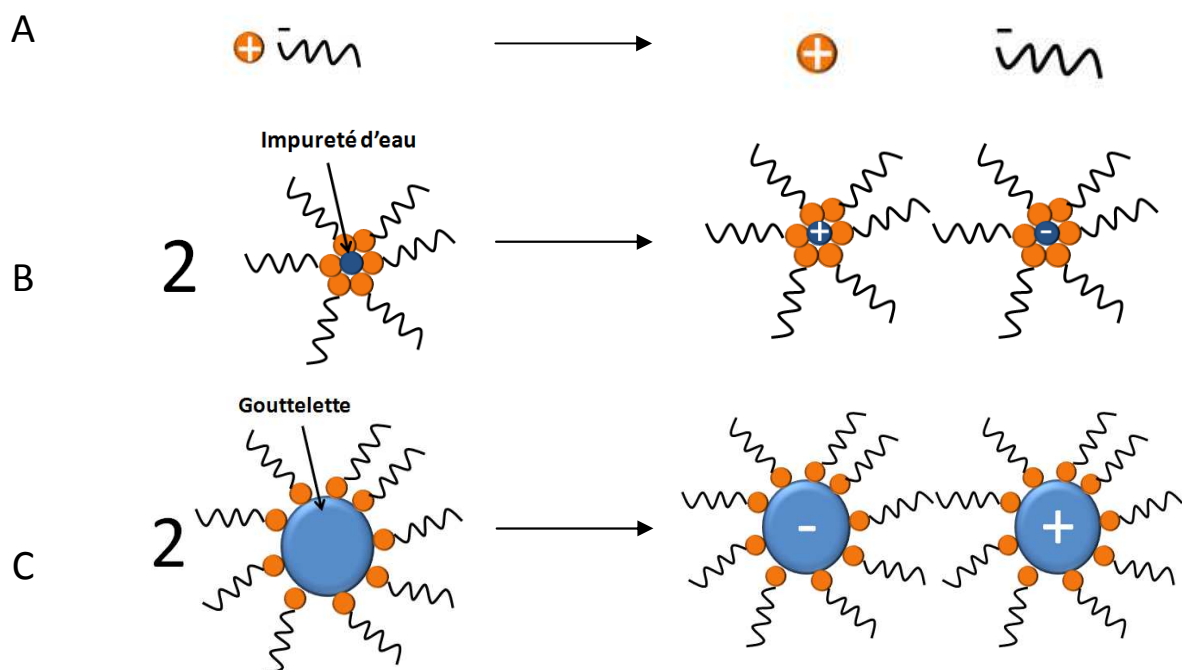


Figure 7: Récapitulatif des mécanismes de charge sans présence de particule - A- la dissociation de paire d'ions, B- réaction de dismutation de micelles inverses, C- la réaction de dismutation entre gouttelettes (microémulsion)

Dans cette partie, nous avons vu les trois mécanismes permettant à partir d'ajout de molécules ou macromolécules, d'obtenir des charges dans des milieux hydrophobes. La Figure 7 illustre ces trois possibilités. Nous allons voir dans la partie qui suit comment à partir de ces (macro)molécules, nous pouvons avoir des particules chargées.

3.3 Charger des colloïdes en milieu apolaire

3.3.1 Définition d'une particule chargée

Lorsqu'on dit qu'une particule est chargée, cela signifie qu'elle va migrer lorsqu'un champ électrique va être appliqué dans le milieu. Ce phénomène n'est autre que l'électrophorèse, voilà pourquoi on dit que les particules sont électrophorétiques. Dans le paragraphe qui suit nous allons voir comment charger ces particules en présence de contrôleurs de charge.

3.3.2 Ajout de "contrôleur de charge" (CCA, Charge Control Agent)

Les contrôleurs de charge sont des tensioactifs (ioniques ou non ioniques) qui vont induire des charges en milieu apolaire et ainsi augmenter la conductivité ionique et la constante diélectrique.

Lorsqu'on les ajoute à des particules colloïdales, celles-ci sont alors chargées. Cette façon simple et efficace de charger des particules est souvent décrite dans la littérature relative aux encres pour les EPIDs.[22, 32, 36-39, 43, 46, 47, 50, 58, 62, 64, 66, 68, 102]

Des équipes se sont intéressées aux interactions entre contrôleurs de charge et particules. A travers leurs études, de nombreux mécanismes de charge ont été démontrés comme dépendants du système étudié.[103] La généralisation de ces phénomènes est donc difficile. Toutefois, plusieurs mécanismes ressortent régulièrement pour expliquer comment des particules se chargent en présence de contrôleurs de charge (CCA): les interactions acido-basiques, l'adsorption préférentielle et les "sites de fixation". Nous allons détailler ici ces trois mécanismes.

3.3.2.1 Interaction acido-basique

Ce mécanisme de charge a été initialement proposé par Fowkes[77] en disant que la polarité et l'amplitude de la charge d'une particule dépendent fortement de son caractère acido-basique et de celui du CCA. Un CCA peut être acide ou basique. La revue de M. M Gacek et J. C. Berg consacre toute une partie sur la détermination du caractère acide ou basique.[103] Nous retiendrons ici la méthode de titration par potentiométrie dans l'acide acétique. Pour déterminer l'acidité d'un CCA, on fait réagir 1g de tensioactif avec la base KOH; la quantité qu'il faudra pour neutraliser le tensioactif va définir son acidité (en mg de KOH/g de composé). Dans le cas d'un composé basique, on fera une titration avec de l'acide perchlorique (ClO_4H) qui sera ensuite ramené en équivalent KOH (méthode ASTM 2896). Ainsi, le Span 80® (de la famille des sorbitan monooleate-Figure 6A) est un CCA acide contenant un nombre acide de 8mg KOH/g et l'OLOA 11 000 est un CCA basique (de la famille du

polyisobutylène succinimide) ayant un nombre de base équivalent à 80mg KOH /g.[53] Des particules (pigments inorganiques, pigments organiques, particules de polymère) peuvent également être acides ou basiques. De nombreuses études ont regardé l'influence de la mobilité électrophorétique des particules en fonction de leur caractère acido-basique et de celui du CCA. Pour chaque système, la concentration du CCA a un impact sur la mobilité des particules. Il y a une concentration critique pour laquelle la mobilité électrophorétique mesurée (en valeur absolue) est maximale.[39, 43, 53-55, 57, 58, 86, 96, 104, 105] On suppose qu'elle diminue par la suite, en raison des micelles inverses chargées, présentes dans le milieu (des charges se créent dans le milieu par réaction de dismutation). Elles induisent un écrantage de la charge des particules ou une neutralisation de la couche diffuse. [53, 98] Dans le paragraphe qui suit, nous allons considérer les interactions acido-basiques dans le cas des pigments organiques et inorganiques et des particules de polymère.

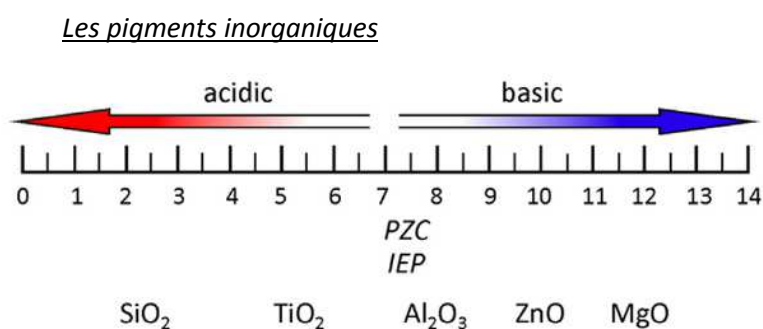


Figure 8: Représentation du PZC ou du PIE des pigments inorganique[103]

L'étude des interactions acido-basiques en milieu apolaire en présence des oxydes de minéraux, est la plus décrite dans la littérature. [53-55, 57, 58, 105-109] Le caractère acido-basique de ces pigments (TiO₂, SiO₂, Fe₂O₃, etc.) est déterminé par leur point isoélectrique (pIE) ou leur point de charge nul (PZC) (cf. Figure 8). Ce paramètre est déterminé dans l'eau, il correspond au pH à partir duquel la mobilité électrophorétique (ou le potentiel zêta) de la particule est nulle. Dans le cas du pIE, seuls les ions HO⁻ et H₃O⁺ vont être adsorbés en surface alors que pour le PZC, il y aura d'autres ions (ex: K⁺, NO₃⁻). L'équipe de J. C Berg [53] a étudié deux pigments inorganiques à base de silice en présence de CCA dans de l'isopar L (une huile paraffine), l'un modifié par silanisation avec des groupements acides et l'autre modifié avec des groupements basiques. Le pIE est d'un pH de 3.0 pour la silice acide et de 8.5 pour la silice basique. Ils ont remarqué que les particules étaient chargées négativement en présence d'OLOA 11000 basique (donnant un électron) et positivement en présence de Span 80 acide (donnant un proton). L'amplitude de la charge est déterminée par le caractère acido-basique des particules, celles acides provoqueront de fortes interactions avec le CCA

basique et inversement. Les couples (CCA, particules) qui amèneront à une mobilité électrophorétique plus forte sont les suivants:

- particule acide avec CCA basique
- particule basique avec CCA acide

Pour les autres cas, la mobilité électrophorétique sera plus faible à cause des interactions, elles aussi, plus faibles. (Figure 9) Pour chaque couple, les CCA vont s'adsorber sur les particules et faire des interactions acido-basiques apportant des charges aux particules. A la concentration critique, les CCA occupent toute la surface des particules, la mobilité est maximale (en valeur absolue). Au-delà de cette concentration, il y aura des micelles inverses présentes dans le milieu qui vont écranter ou neutraliser la charge des particules. On note que les CCA vont créer de la stabilisation stérique et électrostatique sur les particules, les empêchant de s'agréger pour un intervalle de concentration bien précis.

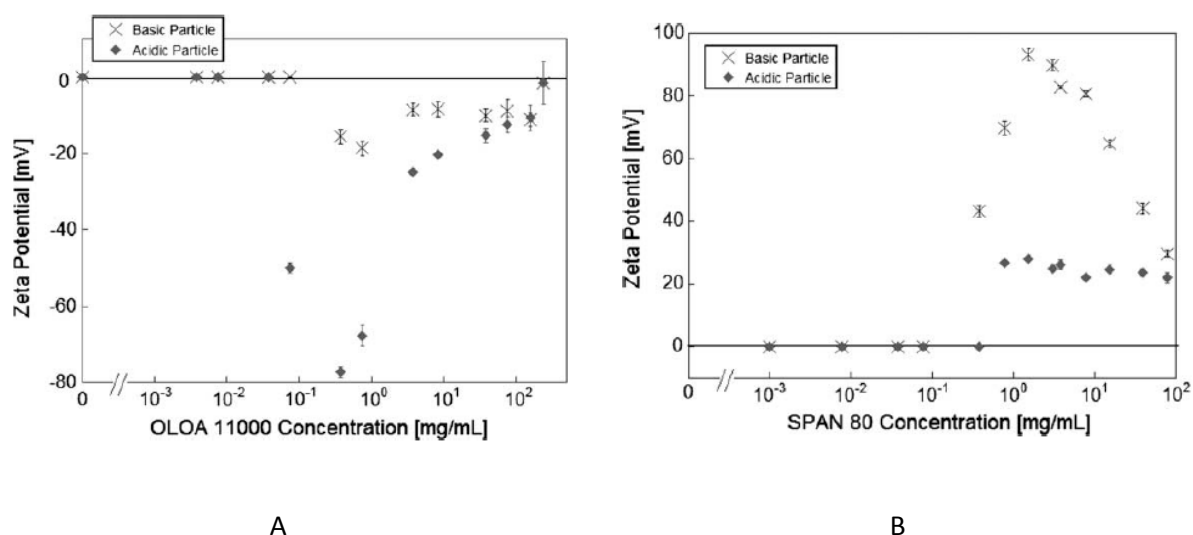


Figure 9: Interaction acido-basique entre les pigments (acide ou basique) et le CCA. A- avec OLOA 11000 basique B- avec Span 80 acide.[53]

Dans cet article, les auteurs ne savent pas quel(s) paramètre(s) détermine(nt) la polarité des particules (le caractère acido-basique du CCA ou celui du CCA et de la particule). Dans une revue récente, M.M. Gacek et J.C. Berg, [103] étudient la mobilité électrophorétique maximale (à la concentration critique) en fonction du PZC des pigments utilisés et des CCA. (Figure 9) Ils observent une corrélation entre le caractère acido-basique des pigments et celui du CCA. La polarité des particules va être déterminée en fonction du point de charge "nul" du CCA (équivalent à son pKa dans l'eau). Si une particule possède un PZC égal au point de charge nul alors il n'y a pas d'interactions acido-basique entre la particule et le contrôleur de charge. Pour l'AOT, son point de charge nul est à pH 5 environ, par conséquent toutes les particules qui ont un PZC en dessous de 5 seront chargées négativement et toutes celles au-dessus de 5 seront chargées positivement. Le point

de charge nul du Span 80 étant très acide, à pH de 0, toutes les particules seront chargées positivement peu importe leur PZC puisqu'il est au-dessus de 0. Pour l'OLOA 11000, le point de charge nul est à pH 9, c'est donc un CCA basique qui va apporter des charges négatives à toutes les particules possédant un PZC inférieur à 9. L'oxyde de magnésium dont le PZC est proche de 11 sera en revanche chargé positivement. Les auteurs de la revue ont aussi tracé des droites, associées à chaque contrôleur de charge (droite bleue pour l'OLOA 11000, rouge pour le Span 80 et verte pour l'AOT), en faisant une modélisation linéaire des mobilités électrophorétiques de tous les pigments chargés par un même CCA. Celles-ci ont un coefficient directeur différent en fonction du CCA étudié. J.C Berg *et al.* notent ainsi l'unicité de chaque CCA et supposent que le caractère acido-basique du couple particule-CCA n'est pas le seul paramètre à prendre en considération. Néanmoins, ils concluent que ce modèle peut être généralisé à de nombreux systèmes, ce qui est très encourageant pour la compréhension des colloïdes chargés en présence de contrôleur de charge.

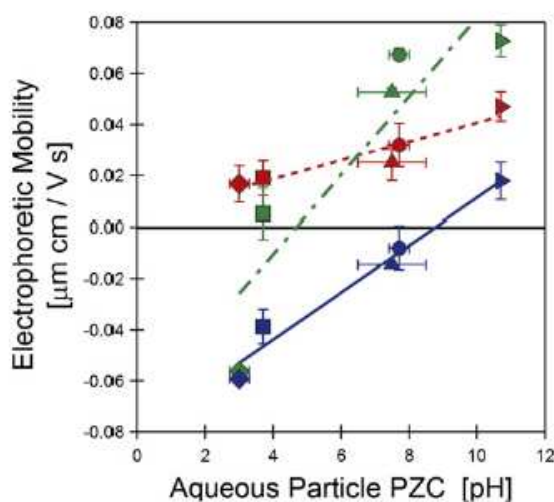


Figure 10: Mobilité électrophorétique maximum (approximation au champ $E=0$ kV/m) d'une série de pigments inorganiques en fonction de leur PZC. La Silice (◆), le dioxyde de titane (■), l'alumine (▲), l'oxyde de zinc (●) et l'oxyde de magnésium (►) sont dispersés dans de l'Isopar L. Les symboles verts (—) représentent des particules dispersées avec de l'AOT, les symboles rouges (- - -) représentent des particules dispersées avec du Span 80 et les bleus (—) représentent les particules dispersées avec de l'OLOA 11000. [105, 110]

Les pigments organiques

Peu d'études ont été publiées sur la charge de pigments organiques. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie II.2.1.2, la nature de leur surface est difficile à connaître, ce qui rend la compréhension du mécanisme de charge délicate. Des équipes ont toutefois étudié les phthalocyanines [35, 41, 49, 104, 111] et le noir de carbone [39-41, 43, 77, 112] en présence de contrôleurs de charge. L'équipe de Fowkes[77] a par exemple étudié le noir de carbone en présence de l'OLOA 1200 dans le

dodécane. Ils ont mis en évidence des interactions acido-basiques entre pigments organiques et l'OLOA. Les particules ont une mobilité électrophorétique négative car il suppose que ces interactions vont se faire entre l'OLOA (libérant des électrons) et le noir de carbone (libérant des protons). Toutefois la détermination d'un PZC ou d'un PIE est difficile pour ce pigment qui adsorbe des hydroxyles à sa surface et qui a une nature changeante en fonction du fournisseur et des lots.[103] Les études de M.M Gacek et J. C Berg illustrent bien les différences que l'on peut trouver en prenant des particules de carbone de plusieurs lots. Ils ont fait des mesures de mobilité de 4 lots de noir de carbone en présence d'AOT, de Span 80 et d'OLOA 11000 dans l'isopar L.[103] Les 4 sortes de pigments ont été déterminées comme acides par chromatographie en phase gazeuse pourtant les potentiels zêta associés aux différents lots varient considérablement. En présence d'AOT, ils trouvent -40mV, -60mV, -140 mV, -100mV et en présence d'OLOA 11000 -70 mV, -130 mV, -60mV, -90mV. Ils ne sont pas chargés en présence de Span 80 (autour de 0mV).

Des études ont été faites en présence de phthalocyanines, là aussi il semblerait que les interactions acido-basiques entre les pigments et les CCA vont diriger la polarité et l'amplitude de la charge[49]. Dans l'étude menée par M.M Gacek et J.C. Berg, [49] la phthalocyanine basique "Magenta" (déterminée par chromatographie en phase gazeuse) est chargée positivement par le Span 80 (50 mV), par l'AOT (100 mV) et par l'OLOA (50mV), ce qui est en accord avec le modèle décrit pour les pigments inorganiques. (Figure 11) Il est toutefois surprenant que la charge soit trois fois plus importante pour l'AOT qui est moins acide que le Span 80.

Dans une autre étude, la présence d'eau en surface de la phthalocyanine est supposée favoriser des réactions acido-basiques entre le CCA (l'octanoate de zirconium) et le pigment induisant ainsi des charges positives.[35]

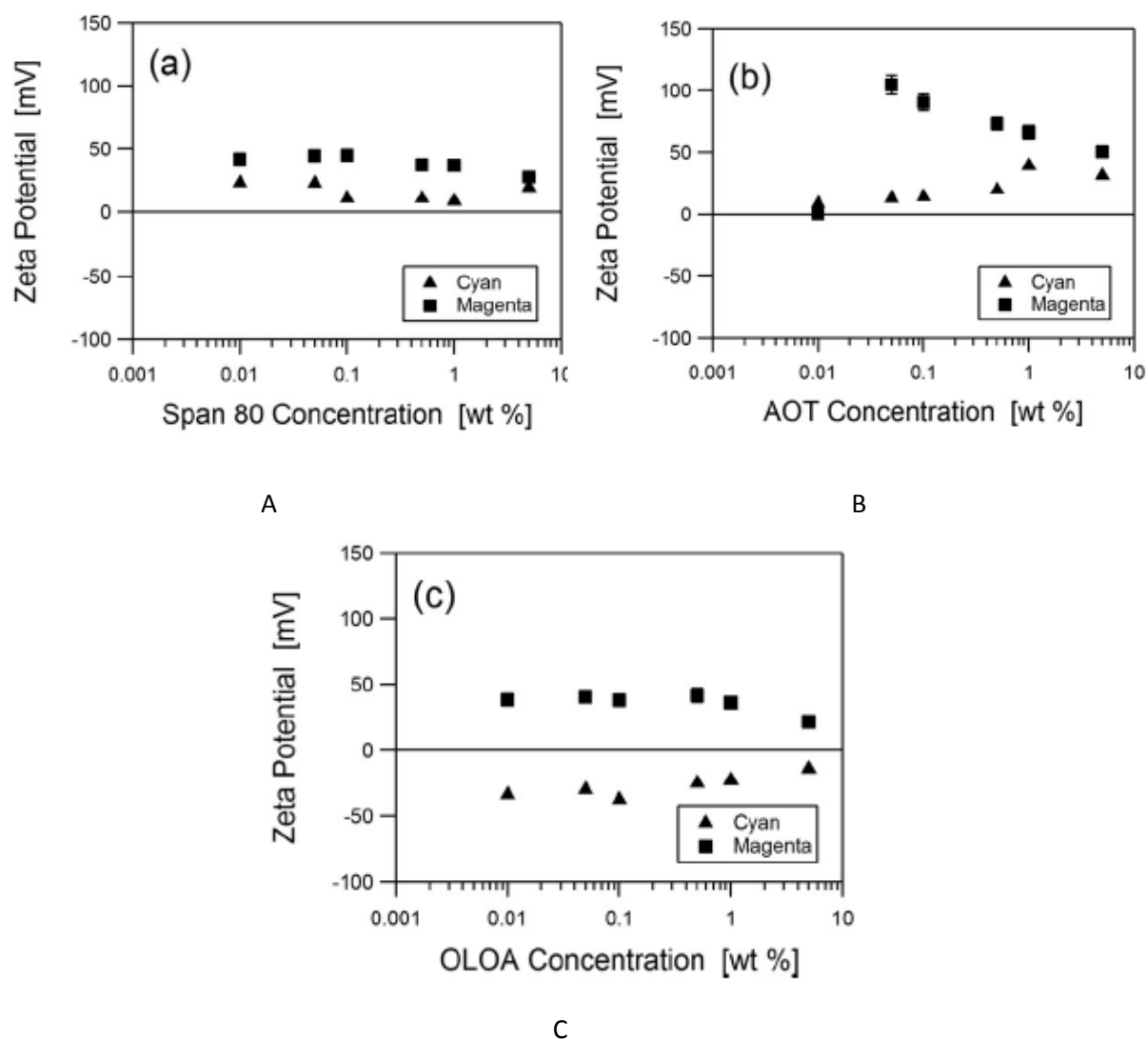


Figure 11: Mobilité électrophorétique (approximation $E = 0 \text{ kV/m}$) de deux phthalocyanines (Cyan et Magenta) en présence de Span 80 (A) d'AOT (B) ou d'OLOA (C) dans l'heptane.

Les particules de polymère

La mobilité électrophorétique de particules de polymère en présence de CCA a été peu décrite dans la littérature. [98, 113-116] Il est intéressant de regarder les interactions qui peuvent exister entre ces particules et les CCA sachant que la surface et le cœur de ces particules peuvent être contrôlés par les procédés de polymérisation classiques (détaillés dans les annexes de l'état de l'art). Ainsi, l'équipe de Behrens [115, 116] a regardé l'influence de la surface et du cœur de particules de polymères en présence de deux types de CCA: l'AOT et le Span 85 (CCA de la même nature que le Span 80).

Par la théorie de Van Oss-Chaudhury-Good (VOCG), [117] ils déterminent le caractère acido-basique des particules et des CCAs qu'ils étudient. Ils trouvent que le Span 85 a un caractère plus basique qu'acide (ce qui est étonnant puisqu'il est cousin du Span 80). Les particules de polystyrène (PS) sont

neutres quelque soit leur groupement en surface (sulfonate, amidine, carboxylique) et les particules de poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) (groupement de surface sulfonate) sont basiques. Les mobilités électrophorétiques de ces particules en fonction de la concentration en CCA sont présentées sur la Figure 12. Les particules de PMMA font de fortes interactions acido-basiques; PMMA en tant que base et Span 85 en tant qu'acide (même s'il porte un caractère plus basique qu'acide). Ainsi, les particules sont chargées positivement. Pour les particules de PS, au-delà de la CMC, nous observons également des interactions acido-basique amenant des charges positives sur les particules de PS. La mobilité observée pour les particules de PS est plus faible que pour celle du PMMA en raison des plus faibles interactions (le PS étant moins basique que le PMMA).

Pour des faibles concentrations de Span 85, il faut prendre en compte les interactions d'adsorption, nous détaillerons ce mécanisme dans le paragraphe suivant.

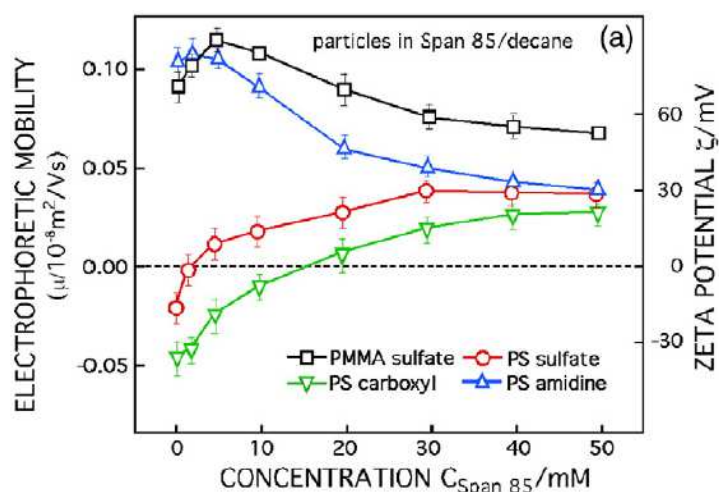


Figure 12: Mobilité électrophorétique de différentes particules de polymère dans l'heptane en présence de Span85

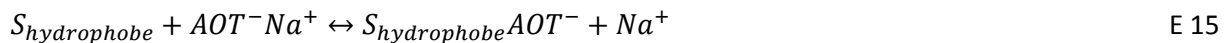
Conclusions sur les interactions acido-basique

Nous avons vu qu'en milieu apolaire, il est possible d'avoir des interactions acido-basiques entre des contrôleurs de charge et des particules. Ces interactions sont semblables à celles en milieu aqueux dans le sens où les interactions seront plus ou moins fortes en fonction du caractère acido-basique du couple mis en jeu. Ainsi, il est possible d'avoir, en milieu apolaire, des particules de polymères, des pigments inorganiques ou organiques chargés, par simple ajout de contrôleurs de charge. La compréhension du mécanisme dans son intégralité est toutefois délicate puisque certaines études se différencient voire même se contredisent, ce qui prouve qu'il y a d'autres paramètres à prendre en considération.

3.3.2.2 Mécanisme d'adsorption préférentielle

Ce mécanisme de charge entrera en jeu lorsqu'il s'agit d'adsorber des micelles ou des pré-micelles à la surface de particules. Ces dernières vont s'adsorber en fonction de leur affinité avec la surface des particules. En général, le CCA le plus utilisé pour illustrer ce mécanisme est l'Aérosol OT (AOT - Figure 6B). Toutefois, on peut supposer qu'on aura le même mécanisme pour d'autres CCA ioniques tels que le CTAB (Figure 5B) ou le SDS (dodécylsulfate de sodium). Les particules en fonction de leur nature hydrophile ou hydrophobe vont être différemment chargées en présence de l'AOT. Pour des pigments inorganiques comme le TiO_2 et le SiO_2 , il a été démontré que ce tensioactif allait avoir une adsorption préférentielle à la surface de la particule [106, 112, 118]. Lorsque les pigments sont hydrophiles, la tête de l'AOT (Na^+) va s'adsorber en surface et ainsi amener des charges positives. Lorsque les pigments sont hydrophobes, la queue (AOT^-) va alors s'adsorber à la surface amenant des charges négatives. Comme pour les interactions acido-basique, la concentration en AOT va avoir un impact sur la charge. Lorsque toutes les molécules d'AOT auront recouvert la surface des pigments (concentration critique) alors la mobilité électrophorétique sera maximale. Ensuite, elle va diminuer (en valeur absolue) à cause de l'écrantage ou de la neutralisation de la couche diffuse en raison de la dismutation de micelles inverses.

Le mécanisme de charge de l'adsorption préférentielle peut être décrit de la manière suivante:



L'équation E15 correspondant à une surface hydrophile et la E16 à une surface hydrophobe. Dans le cas où on est au dessus de la concentration critique en AOT, on peut penser que la mobilité diminue par neutralisation des charges en faisant la réaction suivante (on est dans le cas d'une surface hydrophobe):



Ce mécanisme de charge a aussi été reporté avec des particules de carbone, [112, 119] des particules de polymère en polystyrène, [120] ou des PMMA.[112, 121] Bien que l'hypothèse de ce mécanisme de charge soit admise par certains, il existe tout de même des controverses. L'équipe de Berg [54] a elle aussi étudié du SiO_2 hydrophile ou hydrophobe en présence d'AOT et dans les deux cas les particules sont négatives, ce phénomène est expliqué par des interactions acido-basique. De plus, l'adsorption préférentielle telle qu'elle est décrite dans E15 (surface hydrophobe) est difficilement

explicable pour Morisson.[97] Dans sa revue, il dit qu'il est peu probable qu'une queue hydrophobe soit adsorbée sur la surface d'un pigment car il n'y a pas plus apolaire que le milieu dans lequel les particules sont dispersées. Une fois encore, ces controverses montrent la complexité des charges en milieu apolaire.

3.3.2.3 Mécanisme du "site de fixation"

Le concept de ce mécanisme est à la fois lié aux interactions acido-basique et à l'adsorption préférentielle. Il a été utilisé à plusieurs reprises pour expliquer la charge de phthalocyanines, [35, 111] de particules de carbone, [122] de la silice.[105] A titre d'exemple, dans l'article de Jenkins, [35] ils expliquent ce mécanisme en disant qu'une surface S et un tensioactif ionique CA l'octanoate de zirconium, (le cation C^+ va être adsorbé en premier) vont réagir de la manière suivante:



L'équation E18 illustre une des hypothèses expliquant comment la phthalocyanine est chargée positivement. L'autre possibilité citée dans l'article est la formation du cation dans ces micelles ou pré-micelles inverses qui vont ensuite s'adsorber dans le milieu. L'équation E19 montre un des mécanismes possibles (la neutralisation) qui expliquerait la diminution de la mobilité électrophorétique. Là encore, même si le mécanisme de charge est différent, on observe une dépendance de la mobilité en fonction de la concentration en CCA.

3.3.2.4 Influence d'autres paramètres (équilibre hydrophile/lipophile (HLB); eau)

Nous avons vu les trois mécanismes de charge les plus cités dans la littérature pour expliquer comment des contrôleurs de charge peuvent charger des particules en milieu apolaire. On note toutefois, qu'il y a des points qui restent non élucidés. Ceci est en partie lié au fait que d'autres paramètres vont avoir une influence sur ces mécanismes comme par exemple la quantité d'impuretés d'eau dans le milieu et l'équilibre hydrophile/lipophile (HLB). Comme Jenkins le cite pour le mécanisme de "site de fixation",[35] l'eau va servir de catalyseur. On peut généraliser cette fonction pour tous les mécanismes qui ont été présentés.

Dans le cas des interactions acido-basiques, une étude a été faite pour voir l'impact des impuretés d'eau en présence de contrôleur de charge et de particule inorganique.[57] Lorsqu'on se situe en deçà de la CMC, l'eau va permettre d'avoir des particules chargées plus rapidement en favorisant les interactions acido-basiques. Au-delà de la CMC, l'eau va inciter la création de charge dans les micelles inverses et donc réduire la mobilité des particules. Pour l'adsorption préférentielle, il a été décrit par P.G. Smith que l'eau a aussi un impact sur la mobilité électrophorétique.[106] Dans le cas de particules hydrophiles, sa présence est nécessaire pour aider à stabiliser les cations Na^+ en surface des particules. Toutefois, une quantité trop importante va permettre aux cations d'être adsorbés au cœur des micelles inverses; la mobilité sera donc réduite.

La structure des contrôleurs de charge va également avoir un impact sur la mobilité électrophorétique.[86, 104, 123] Cet impact est très semblable à celui de l'eau. Plus la partie hydrophile des contrôleurs de charge (HLB forte) sera importante, plus le CCA sera hygroscopique amenant de l'eau dans le système. Ainsi en deçà de la CMC, un CCA à forte HLB va favoriser la création de charge sur la particule (Voir Figure 13). Au delà de la CMC, ce CCA va réduire la mobilité de manière considérable.[123]

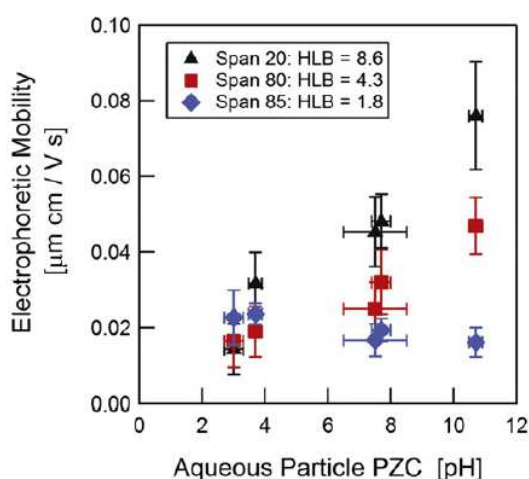


Figure 13: Mobilité électrophorétique (approximation $E = 0 \text{ kV/m}$) sur des particules de silice (PZC=3), de titane (PZC=3.8), d'alumine (PZC= 7.8) et de magnésium (PZC=10.8)

3.3.3. Dissociation de groupements ioniques contenus dans des particules de polymère

Bien que l'ajout de contrôleur de charge soit une manière simple et efficace, nous avons vu qu'il est difficile de prévoir quelle sera la charge d'un couple particule-contrôleur de charge car les interactions qui rentrent en jeu vont dépendre de nombreux paramètres: la nature et la concentration du CCA, la nature des particules, l'adsorption du CCA, la quantité d'eau dans le milieu, etc. De plus, il a été démontré par l'équipe de A. Weitz [114] que la présence de micelles inverses

dans le milieu peut détériorer un EPID. En effet, les micelles inverses chargées par dismutation vont s'accumuler sur les électrodes et le champ interne va être réduit de manière exponentielle, ce qui est problématique pour l'application, basée sur l'électrophorèse. Voilà pourquoi d'autres équipes ont préféré charger l'encre sans présence de contrôleur de charge. Ils ont synthétisé des particules contenant des groupements ionisables afin qu'ils se lorsqu'elle dans le milieu et ainsi chargent les particules. Il existe plusieurs façons pour obtenir des groupements ionisables: l'alkylation par un halogénoalcanes sur l'atome d'azote d'une particule possédant du polymère (Figure 14), [63, 124] la polymérisation en dispersion en présence de monomère chargé type liquide ionique, [91, 92] la silanisation de groupements amidine pour ensuite les faire réagir avec un acide. [71] Une fois ces particules formées, ces groupements ionisables vont former des paires d'ions et certaines vont se dissocier en suivant le mécanisme décrit dans la partie III.3.2.1. Lorsque ces paires d'ions sont formées par des sels organiques de taille trop petite, la dissociation est alors favorisée en présence de contrôleurs de charge. Ainsi l'équipe de S.H Behrens[115] a montré que les particules de PS ou de PMMA seront, pour des faibles concentrations d'AOT, chargées en fonction des groupements en surface dissociés. Voilà pourquoi le PS, avec les groupements amidine, sera faiblement chargé positivement alors que le PS avec les groupements carboxyliques, les PS et PMMA avec les groupements sulfonates seront chargés négativement. Ici l'AOT va aider à la dissociation en apportant des impuretés d'eau et en augmentant localement la constante diélectrique du milieu.

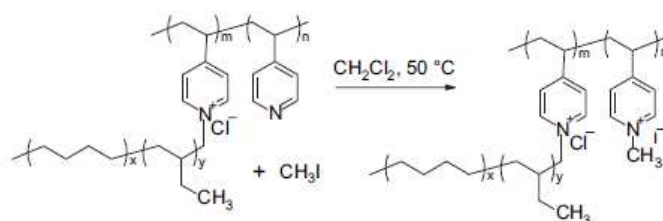


Figure 14: Réaction de quaternisation sur de la poly(4-vinylpyridine) avec de l'iodométhane [63]

4. Objectifs de la thèse

4.1 Objectifs

L'étude bibliographique non exhaustive des afficheurs EPIDs et plus particulièrement des encres électrophorétiques, illustre bien la complexité de ce système. A la différence des afficheurs LCD, cette technologie est loin d'avoir atteint sa maturité, il reste de nombreux points techniques à améliorer tels que la couleur et le temps de réponse. Dans ce contexte, nous avons souhaité apporter de l'innovation à l'encre électrophorétique en créant une nouvelle encre. Dans ces

recherches, nous nous efforcerons d'aller de la compréhension fondamentale de ce nouveau produit à ses applications potentielles. Pour arriver à notre but, les objectifs que nous nous sommes fixés sont les suivants:

- Améliorer une voie de synthèse développée au laboratoire, en choisissant un milieu électrophorétique comme solvant de synthèse, de l'Isopar G. Ce solvant est une huile hydrocarbonée composée de chaînes alcanes allant de 10 atomes de carbone (C10) à 15 atomes de carbone (C15). Cette voie de synthèse a été choisie puisqu'elle se fait en un minimum d'étapes, sans additifs rajoutés et qu'elle évite des transferts de solvant qui pourraient déstabiliser la dispersion.
- Utiliser un nouveau contrôleur de charge dans le but qu'il charge plus efficacement les particules, sans détériorer le dispositif, notamment à cause de micelles inverses qui seraient présentes dans le milieu.
- Enfin, nous souhaitons intégrer ce nouveau produit dans un dispositif prototype, innovant par sa technologie.

Grâce à l'état de l'art effectué dans ce chapitre, nous avons pu définir le cahier des charges relatif aux particules électrophorétiques :

- Les particules électrophorétiques seront des particules constituées de pigments (inorganiques ou organiques) et de polymères. Le pigment sera au cœur de la particule et le polymère l'encapsulera dans le but de réduire la densité des particules et de les stabiliser (par stabilisation stérique ou électrostatique).
- Le polymère ne devra pas avoir une transition vitreuse inférieure à 60°C puisque les afficheurs EPIDs sont utilisés aussi à l'extérieur.
- Leur taille devra être comprise entre 250 nm et 1 μ m
- Le contrôleur de charge utilisé pour les charger ne devra pas former des micelles inverses dans la gamme de concentration utilisée afin d'éviter de détériorer le dispositif.

4.2 Organisation du manuscrit de thèse

Dans le chapitre 1, nous avons présenté en premier lieu le principe de fonctionnement d'un EPID et ses principales forces et faiblesses. Ensuite, nous nous sommes focalisés sur la synthèse d'encres électrophorétiques en parlant dans un premier temps de la synthèse et dans un deuxième temps des moyens existants à l'heure actuelle pour charger ces particules dans le milieu électrophorétique.

Dans le chapitre 2, nous introduirons un nouveau contrôleur de charge et nous étudierons son comportement en milieu apolaire avec ou sans présence de pigments inorganiques. Les interactions entre le contrôleur de charge et les pigments seront discutées.

Dans le chapitre 3, nous développerons la synthèse de latex de polymère fonctionnels directement dans le milieu de l'EPID. Le comportement électrophorétique des particules synthétisées sera étudié soit en présence du contrôleur de charge (celui présenté dans le Chapitre 2), soit par des réactions sur les groupements fonctionnels.

Dans le chapitre 4, nous développerons la synthèse (décrite dans le chapitre 3) de particules à base de pigment. Dans un premier temps, nous discuterons de la synthèse et de la formulation de ces particules et ensuite, nous traiterons de leur comportement électrophorétique en présence du contrôleur de charge (présenté dans le Chapitre 2).

Le Chapitre 5 représente un travail qui s'est fait en collaboration avec l'université de Linköping, en Suède. Il décrira l'intégration de l'encre électrophorétique (synthétisée dans le chapitre 4) dans un dispositif prototype. Il traitera notamment de la couche d'adressage électronique, innovante grâce aux matériaux qui la constituent.

Références

1. Ota, *Electrophoretic Image Display (EPID) Panel*. Proceedings of IEEE, 1973. **61**: p. 832-836.
2. Comiskey, B., et al., *An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays*. Nature, 1998. **394**(6690): p. 253-255.
3. Heikenfeld, J., et al., *Review paper: A critical review of the present and future prospects for electronic paper*. Journal of the Society for Information Display, 2011. **19**(2): p. 129-156.
4. Wang, M., et al., *59.1: Invited Paper: Electrophoretic Display Platform Comprising B, W, R Particles*. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2014. **45**(1): p. 857-860.
5. Ahn, S.D., *US 7564615*. 2009.
6. Chopra, N., *US 7675502*. 2010.
7. Kishi, E., *US 7382351*. 2008.
8. Johnson, M.T., *US 7463408*. 2008.
9. Disanto, F.J., *US 7289101*. 2007.
10. Hiji, N., et al., *8.4: Distinguished Paper: Novel Color Electrophoretic E-Paper Using Independently Movable Colored Particles*. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2012. **43**(1): p. 85-87.
11. Brochon, C., *US 2014/0009818A1*. 2014.
12. Naveen, C., *US 6445490B1*. 2002.
13. Craig A. Herb, L.Z., *Electrophoretic ink composed of particles with field dependent mobilities*. 2006, E ink Corporation, Cambridge, MA (US).
14. Johnson, M.T., et al., *High-quality images on electrophoretic displays*. Journal of the Society for Information Display, 2006. **14**(2): p. 175-180.
15. Naveen, C. 2007.
16. Israelachvili, J., *Intermolecular & Surface Forces*. Second edition ed, ed. A. Press. 1992.
17. Jean-Claude Daniel, C.P., ed. *Les latex synthétiques*. ed. E. TEC&DOC. 2006: Londres, Paris , New-York.
18. Cabane, B., *Formulation des dispersions*. Technique de l'ingénieur, 2003.
19. van der Linden, M.N., et al., *Charging of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) Colloids in Cyclohexyl Bromide: Locking, Size Dependence, and Particle Mixtures*. Langmuir, 2015. **31**(1): p. 65-75.
20. Badila, M., *Synthesis and characterization of electrophoretic particles for electronic inks*. 2010: Strasbourg.
21. Thomas, J.C., et al., *Observation of Field-Dependent Electrophoretic Mobility with Phase Analysis Light Scattering (PALS)*. Langmuir, 2002. **18**(11): p. 4243-4247.
22. Oh, S.W., et al., *Encapsulated-Dye All-Organic Charged Colored Ink Nanoparticles for Electrophoretic Image Display*. Advanced Materials, 2009. **21**(48): p. 4987-4991.
23. Polpanich, D., et al., *Self-colored nanoparticles containing naphthalene-bisimide derivatives: Synthesis and protein adsorption study*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **129**(1-2): p. 495-500.
24. Fang, K. and B. Ren, *A facile method for preparing colored nanospheres of poly(styrene-co-acrylic acid)*. Dyes and Pigments, 2014. **100**(0): p. 50-56.
25. Yu, D.-G., et al., *Preparation and Characterization of Acrylic-Based Electronic Inks by In Situ Emulsifier-Free Emulsion Polymerization for Electrophoretic Displays*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(23): p. 4693-4698.
26. Yu, D.-G., et al., *Negatively Charged Ultrafine Black Particles of P(MMA-co-EGDMA) by Dispersion Polymerization for Electrophoretic Displays*. Macromolecules, 2005. **38**(17): p. 7485-7491.
27. Meng, X., et al., *Luminescent Electrophoretic Particles via Miniemulsion Polymerization for Night-Vision Electrophoretic Displays*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(9): p. 3638-3642.

28. Badila, M., et al., *Design of Colored Multilayered Electrophoretic Particles for Electronic Inks*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011. **3**(9): p. 3602-3610.
29. Takasu, M., et al., *Preparation of colored latex containing oil-soluble dyes with high dye content by mini-emulsion polymerization*. Colloid and Polymer Science, 2003. **282**(2): p. 119-126.
30. Takasu, M., et al., *Improvement of the storage stability and photostability of colored latex prepared by miniemulsion polymerization*. Colloid and Polymer Science, 2004. **282**(7): p. 740-746.
31. Takasu, M. and H. Kawaguchi, *Preparation of colored latex with polyurea shell by miniemulsion polymerization*. Colloid and Polymer Science, 2005. **283**(7): p. 805-811.
32. Dong-Guk Yu, S.-H.K., Jeong-Ho An, *Preparation and Characterization of Electronic Inks Encapsulation for Microcapsule-type Electrophoretic Displays (EPDs)* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2007. **13**(3): p. 438-443.
33. Lee, J.-H., et al., *Dye-labeled polystyrene latex microspheres prepared via a combined swelling-diffusion technique*. Journal of Colloid and Interface Science, 2011. **363**(1): p. 137-144.
34. Wen, T., et al., *Pigment-based tricolor ink particles via mini-emulsion polymerization for chromatic electrophoretic displays*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(37): p. 8112-8117.
35. Jenkins, P., et al., *The Electrochemistry of Nonaqueous Copper Phthalocyanine Dispersions in the Presence of a Metal Soap Surfactant: A Simple Equilibrium Site Binding Model*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **211**(2): p. 252-263.
36. Li, D., et al., *Colored nanoparticles dispersions as electronic inks for electrophoretic display*. Synthetic Metals, 2011. **161**(13-14): p. 1270-1275.
37. Qin, W., et al., *Partially crosslinked P(SMA-DMA-St) copolymer in situ modified RGB tricolor pigment particles for chromatic electrophoretic display*. Journal of Applied Polymer Science, 2013, **130** (1): p. 645-653.
38. Kim, J.Y., J.-Y. Oh, and K.-S. Suh, *Voltage switchable surface-modified carbon black nanoparticles for dual-particle electrophoretic displays*. Carbon, 2014, **66**: p.361-368.
39. Yin, P.-P., et al., *Fine encapsulation of dual-particle electronic ink by incorporating block copolymer for electrophoretic display application*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **388**(1): p. 67-73.
40. Pugh, R.J. and F.M. Fowkes, *The dispersibility and stability of carbon black in media of low dielectric constant. 2. Sedimentation volume of concentrated dispersions, adsorption and surface calorimetry studies*. Colloids and Surfaces, 1984. **9**(1): p. 33-46.
41. Lin, T., et al., *Pattern Formation of Charged Particles in an Electric Field*. Langmuir, 2014. **30**(41): p. 12119-12123.
42. Lee, P.T.C., et al., *Tailoring Pigment Dispersants with Polyisobutylene Twin-Tail Structures for Electrowetting Display Application*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(16): p. 14345-14352.
43. Lee, K.U., et al., *Carbon sphere as a black pigment for an electronic paper*. Current Applied Physics, 2013. **13**(2): p. 419-424.
44. Liu, H., et al., *Charging behavior of carbon black in a low-permittivity medium based on acid-base charging theory*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. **3**(16): p. 3980-3988.
45. Meng, X., et al., *Synthesis and Application of Carbon-Iron Oxide Microspheres' Black Pigments in Electrophoretic Displays*. Nanoscale Research Letters, 2010. **5**(10): p. 1664 - 1668.
46. Hou, X.-Y., et al., *High charged red pigment nanoparticles for electrophoretic displays*. Optical Materials, 2012. **35**(2): p. 201-204.
47. Sun, C., et al., *Preparation and application of microcapsule-encapsulated color electrophoretic fluid in Isopar M system for electrophoretic display*. Optical Materials, 2013. **35**(7): p. 1410-1417.

48. Yin, P.-p., et al., *Preparation and characterization of carbon black/acrylic copolymer hybrid particles for dual particle electrophoretic display*. Synthetic Metals, 2011. **161**(15–16): p. 1456-1462.
49. Gacek, M.M. and J.C. Berg, *Effect of synergists on organic pigment particle charging in apolar media*. ELECTROPHORESIS, 2014. **35**(12-13): p. 1766-1772.
50. Guo, H.L. and X.P. Zhao, *Preparation of a kind of red encapsulated electrophoretic ink*. Optical Materials, 2004. **26**(3): p. 297-300.
51. Han, J., et al., *Preparation and encapsulation of white/yellow dual colored suspensions for electrophoretic displays*. Optical Materials, 2014. **37**: p. 419-424.
52. Cantor, B., Philosophical Transaction of the Royal Society A, 2003. **301**: p. 409-417.
53. Poovarodom, S. and J.C. Berg, *Effect of particle and surfactant acid–base properties on charging of colloids in apolar media*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **346**(2): p. 370-377.
54. Poovarodom, S., S. Poovarodom, and J.C. Berg, *Effect of alkyl functionalization on charging of colloidal silica in apolar media*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **351**(2): p. 415-420.
55. Gacek, M., G. Brooks, and J.C. Berg, *Characterization of Mineral Oxide Charging in Apolar Media*. Langmuir, 2012. **28**(5): p. 3032-3036.
56. Tadmor, R., et al., *Debye Length and Double-Layer Forces in Polyelectrolyte Solutions*. Macromolecules, 2002. **35**(6): p. 2380-2388.
57. Gacek, M., et al., *Effects of Trace Water on Charging of Silica Particles Dispersed in a Nonpolar Medium*. Langmuir, 2012. **28**(31): p. 11633-11638.
58. Chung, C.-J. and J.-H. Jean, *Dispersion of Titania Powder in an Electronic Ink for Electrophoretic Display*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(11): p. 3490-3495.
59. Lee, J., et al., *Microencapsulation and characterization of poly(vinyl alcohol)-coated titanium dioxide particles for electrophoretic display*. Optical Materials, 2010. **32**(4): p. 530-534.
60. Jang, I.B., et al., *Synthesis and characterization of titania coated polystyrene core-shell spheres for electronic ink*. Synthetic Metals, 2005. **152**(1–3): p. 9-12.
61. Wang, J., et al., *Preparation and characterization core-shell particles and application for E-Ink*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **104**(2): p. 1195-1199.
62. Li, J., et al., *Preparation and characterization of TiO₂-cationic hybrid nanoparticles as electrophoretic particles*. Applied Surface Science, 2012. **258**(7): p. 3152-3157.
63. Badila, M., et al., *Encapsulation of TiO₂ in poly(4-vinyl pyridine)-based cationic microparticles for electrophoretic inks*. Polymer, 2008. **49**(21): p. 4529-4533.
64. Kim, C.A., et al., *Microcapsules as an electronic ink to fabricate color electrophoretic displays*. Synthetic Metals, 2005. **151**(3): p. 181-185.
65. Kim, M.K., et al., *Density compatibility of encapsulation of white inorganic TiO₂ particles using dispersion polymerization technique for electrophoretic display*. Synthetic Metals, 2004. **146**(2): p. 197-199.
66. Werts, M.P.L., et al., *Titanium Dioxide–Polymer Core–Shell Particles Dispersions as Electronic Inks for Electrophoretic Displays*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(4): p. 1292-1298.
67. Fang, X., et al., *Preparation and characterization of low density polystyrene/TiO₂ core–shell particles for electronic paper application*. Current Applied Physics, 2009. **9**(4): p. 755-759.
68. Park, B.J., et al., *Effect of charge control agent on electrophoretic characteristics of polymer encapsulated titania nanoparticle*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **135**(2–3): p. 259-263.
69. Park, J.H., et al., *Preparation and electrophoretic response of poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid) coated TiO₂ nanoparticles for electronic paper application*. Current Applied Physics, 2007. **7**(4): p. 349-351.
70. Yu, D.-G. and J.H. An, *Preparation and characterization of titanium dioxide core and polymer shell hybrid composite particles prepared by two-step dispersion polymerization*. Polymer, 2004. **45**(14): p. 4761-4768.

71. Park, K.J., et al., *Preparation of PS/TiO₂ as a white pigment for electrophoretic displays*. Current Applied Physics, 2013. **13** (7): p.1231-1236.
72. Fang, Y., et al., *Preparation and properties of red inorganic hollow nanospheres for electrophoretic display*. Applied Surface Science, 2014. **317**: p. 319-324.
73. Meng, X., et al., *Monodisperse Hollow Tricolor Pigment Particles for Electronic Paper*. Nanoscale Research Letters, 2010. **5**(1): p. 174-179.
74. Kinkenberg, A.v.d.M., J.L., ed. *Electrostatics in the Petroleum Industry*. ed. Elsevier. 1958: New York.
75. Touchard, G., *Flow electrification of liquids*. Journal of Electrostatics, 2001. **51–52**: p. 440-447.
76. Tolpekin, V.A., et al., *Flow Electrification in Nonaqueous Colloidal Suspensions, Studied with Video Microscopy*. Langmuir, 2004. **20**(20): p. 8460-8467.
77. Pugh, R.J., T. Matsunaga, and F.M. Fowkes, *The dispersibility and stability of carbon black in media of low dielectric constant. 1. Electrostatic and steric contributions to colloidal stability*. Colloids and Surfaces, 1983. **7**(3): p. 183-207.
78. Leunissen, M.E., et al., *Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles*. Nature, 2005. **437**(7056): p. 235-240.
79. Van Der Hoeven, P.C. and J. Lyklema, *Electrostatic stabilization in non-aqueous media*. Advances in Colloid and Interface Science, 1992. **42**: p. 205-277.
80. Lyklema, J., *Principles of the stability of lyophobic colloidal dispersions in non-aqueous media*. Advances in Colloid and Interface Science, 1968. **2**(2): p. 67-114.
81. Cady, H.P. and E.J. Baldwin, *REACTIVITY AND CONDUCTANCE OF BENZENE SOLUTIONS*. Journal of the American Chemical Society, 1921. **43**(3): p. 646-651.
82. Mead, D.J., R.M. Fuoss, and C.A. Kraus, *Properties of electrolytic solutions, XIX. Conductance of mixed electrolytes in ethylene chloride. Tetrabutyl- and tetramethyl-ammonium picrates*. Transactions of the Faraday Society, 1936. **32**(0): p. 594-606.
83. Fuoss, R.M. and C.A. Kraus, *Properties of Electrolytic Solutions. IV. The Conductance Minimum and the Formation of Triple Ions Due to the Action of Coulomb Forces*. Journal of the American Chemical Society, 1933. **55**(6): p. 2387-2399.
84. Geddes, J.A. and C.A. Kraus, *Properties of electrolytic solutions. XVIII. Molecular polarisations and polar moments of some electrolytes in benzene solutions*. Transactions of the Faraday Society, 1936. **32**(0): p. 585-593.
85. Batson, F.M. and C.A. Kraus, *Properties of Electrolytic Solutions. XIII. Freezing Points of Solutions in Benzene*. Journal of the American Chemical Society, 1934. **56**(10): p. 2017-2020.
86. Dukhin, A.S. and P.J. Goetz, *How non-ionic "electrically neutral" surfactants enhance electrical conductivity and ion stability in non-polar liquids*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006. **588**(1): p. 44-50.
87. Kim, J., et al., *Ionic Conduction and Electrode Polarization in a Doped Nonpolar Liquid*. Langmuir, 2005. **21**(19): p. 8620-8629.
88. Strubbe, F., et al., *Generation current of charged micelles in nonaqueous liquids: Measurements and simulations*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **300**(1): p. 396-403.
89. Beunis, F., et al., *Micellization and adsorption of surfactant in a nonpolar liquid in micrometer scale geometries*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(18): p. 181912.
90. Dukhin, A. and S. Parlia, *Ions, ion pairs and inverse micelles in non-polar media*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2013. **18**(2): p. 93-115.
91. Sanchez, R. and P. Bartlett, *Synthesis of charged particles in an ultra-low dielectric solvent*. Soft Matter, 2011. **7**(3): p. 887-890.
92. Hussain, G., A. Robinson, and P. Bartlett, *Charge Generation in Low-Polarity Solvents: Poly(ionic liquid)-Functionalized Particles*. Langmuir, 2013. **29**(13): p. 4204-4213.

93. Rothrock, D.A. and C.A. Kraus, *Properties of Electrolytic Solutions. XX. Freezing Points of Solutions of Electrolytes in Benzene*. Journal of the American Chemical Society, 1937. **59**(9): p. 1699-1703.
94. Fuoss, R.M. and C.A. Kraus, *Properties of Electrolytic Solutions. XV. Thermodynamic Properties of Very Weak Electrolytes*. Journal of the American Chemical Society, 1935. **57**(1): p. 1-4.
95. Copenhafer, D.T. and C.A. Kraus, *Properties of Electrolytic Solutions. LIII. Molecular Weight of Salts in Benzene by the Cryoscopic Method*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(10): p. 4557-4561.
96. Sainis, S.K., J.W. Merrill, and E.R. Dufresne, *Electrostatic Interactions of Colloidal Particles at Vanishing Ionic Strength*. Langmuir, 2008. **24**(23): p. 13334-13337.
97. Morrison, I.D., *Electrical charges in nonaqueous media*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1993. **71**(1): p. 1-37.
98. Espinosa, C.E., et al., *Particle Charging and Charge Screening in Nonpolar Dispersions with Nonionic Surfactants*. Langmuir, 2010. **26**(22): p. 16941-16948.
99. Karvar, M., et al., *Investigation of Various Types of Inverse Micelles in Nonpolar Liquids Using Transient Current Measurements*. Langmuir, 2014. **30**(41): p. 12138-12143.
100. Dukhin, A., *Critical concentration of ion-pairs formation in nonpolar media*. ELECTROPHORESIS, 2014. **35**(12-13): p. 1773-1781.
101. Eicke, H.F., M. Borkovec, and B. Das-Gupta, *Conductivity of water-in-oil microemulsions: a quantitative charge fluctuation model*. The Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(1): p. 314-317.
102. Huang, Y.P., et al., *Mechanism and Improvement of Charged-Particles Transition in Microcup Electrophoretic Displays*. IEEE/OSA Journal of Display Technology, 2013.
103. Gacek, M.M. and J.C. Berg, *The role of acid-base effects on particle charging in apolar media*. Advances in Colloid and Interface Science, 2015. **220**(0): p. 108-123.
104. Parent, M.E., et al., *Influence of Surfactant Structure on Reverse Micelle Size and Charge for Nonpolar Electrophoretic Inks*. Langmuir, 2011. **27**(19): p. 11845-11851.
105. Keir, R.I., Suparno, and J.C. Thomas, *Charging Behavior in the Silica/Aerosol OT/Decane System*. Langmuir, 2002. **18**(5): p. 1463-1465.
106. Smith, P.G., et al., *Effect of Surface Hydrophilicity on Charging Mechanism of Colloids in Low-Permittivity Solvents*. The Journal of Physical Chemistry C, 2006. **111**(2): p. 840-848.
107. Labib, M.E. and R. Williams, *An experimental comparison between the aqueous pH scale and the electron donicity scale*. Colloid and Polymer Science, 1986. **264**(6): p. 533-541.
108. Mysko, D.D. and J.C. Berg, *Mechanisms influencing the stability of a nonaqueous phosphor dispersion*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993. **32**(5): p. 854-858.
109. Verwey, E.J.W., *The electrical double layer of oxidic substances especially in non-aqueous media*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1941. **60**(8): p. 625-633.
110. Roberts, G.S., et al., *Electrostatic Charging of Nonpolar Colloids by Reverse Micelles*. Langmuir, 2008. **24**(13): p. 6530-6541.
111. Basu, S., *The charging mechanism of organic colorants in metal soap solutions*. Colloid and Polymer Science, 1998. **276**(5): p. 420-426.
112. Kitahara, A., et al., *Specific adsorption of surfactants containing Mn or Co on polymer particles revealed by zeta-potential in cyclohexane*. Journal of Colloid and Interface Science, 1982. **86**(1): p. 105-110.
113. Hsu, M.F., E.R. Dufresne, and D.A. Weitz, *Charge Stabilization in Nonpolar Solvents*. Langmuir, 2005. **21**(11): p. 4881-4887.
114. Lin, T., T.E. Kodger, and D.A. Weitz, *Transport of charged colloids in a nonpolar solvent*. Soft Matter, 2013. **9**(21): p. 5173-5177.
115. Guo, Q., et al., *Surfactant mediated charging of polymer particles in a nonpolar liquid*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **392**(0): p. 83-89.

116. Guo, Q., *Surfactants in nonpolar oils: agents of electric charging and nanogel templates*, in *School of chemical and biomolecular engineering*. 2012, Georgia institute of technology.
117. van Oss, C.J., M.K. Chaudhury, and R.J. Good, *Monopolar surfaces*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1987. **28**: p. 35-64.
118. McNamee, C.E., Y. Tsujii, and M. Matsumoto, *Interaction Forces between Two Silica Surfaces in an Apolar Solvent Containing an Anionic Surfactant*. *Langmuir*, 2004. **20**(5): p. 1791-1798.
119. Patel, M.N., et al., *Electrophoretic mobility of concentrated carbon black dispersions in a low-permittivity solvent by optical coherence tomography*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010. **345**(2): p. 194-199.
120. Cao, H., et al., *Investigation of charging behavior of PS particles in nonpolar solvents*. *Nanotechnology*, 2011. **22**(44): p. 445709.
121. Kemp, R., et al., *Nanoparticle Charge Control in Nonpolar Liquids: Insights from Small-Angle Neutron Scattering and Microelectrophoresis*. *Langmuir*, 2010. **26**(10): p. 6967-6976.
122. Sugita, T. and T. Ohshima, *Evaluation of Electrophoretic Migration of Submicron Particles in a Microgap by Optical and Current Responses*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010. **49**(12R): p. 126602.
123. Gacek, M.M. and J.C. Berg, *Effect of surfactant hydrophile-lipophile balance (HLB) value on mineral oxide charging in apolar media*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015. **449**: p. 192-197.
124. Charbonnier, A., *Synthèse et caractérisation d'encre électrophorétiques pour la réalisation de papier électronique couleur*, in *Ecole doctorale des Sciences Chimiques*. 2012, Université de Bordeaux: France.

Chapter 2: Study of the tridodecylamine for charging inorganic pigments in apolar media

Introduction	52
1. Experimental section	54
1.1 Materials.	54
1.2 Synthesis of particles and particle surface modification.	54
1.3 Surface grafting density of alkyl chains at particle surface	55
1.4 Preparation of the pigment dispersion.	55
1.5 Characterizations.	55
1.6. Determination of the isoelectric point (IEP).....	57
2. Results and discussion	57
2.1 Behavior of the tridodecylamine in non-polar solvents	57
2.2 Characterization of inorganic pigments.....	60
2.3 Tridodecylamine used as CCA to charge pigments.....	63
2.3.1 Effect of the hydrophilic or hydrophobic surfaces.....	63
2.3.2 Effect of the IEP.....	64
Conclusions	66
References	67

Introduction

The creation of charges in apolar media is of interest in many industrial applications. Especially, this topic has become of prime importance in the petroleum industry during the 1950s in order to prevent electrokinetic explosions. Nowadays, the control of charges in non-polar media is essential for many applications such as electrorheological fluids,[1] oil-based printing toners,[2] or electrophoretic displays.[3, 4] The latter has been the subject of intense research due to the rapid growth and development of electrophoretic e-book readers which offer low power consumption, wide viewing angles and reduced eyestrain, at low cost. The active layer of e-book readers consists in a dispersion of charged particles in a non-polar medium sandwiched between two electrodes. The incoming light is scattered or absorbed depending on particle migration to the front or back plane of the device resulting in the display of an image. Compared to current technologies (*e.g.* LED, OLED, Plasma), this technology suffers from some limitations including color display (only bi-color system are available on the market) and response time (only in the milliseconds range). [5] These limitations are partially ascribed to the difficulty of creating free charges like charged particles or ions in an apolar medium. The Bjerrum length λ_B , *i.e.* the separation distance between interacting charges for which the electrostatic energy is counter-balanced by the thermal energy, is commonly used to illustrate the difficulty to dissociate free charges in apolar media and is defined as:

$$\lambda_B = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \quad \text{E1}$$

where e is the elementary charge, Z is the ion valence, ϵ is the dielectric constant, ϵ_0 is the electric permittivity in vacuum.

At room temperature, λ_B is 0.7 nm, in water, which is equivalent to the size of a hydrated ion while λ_B is 28 nm, in a non-polar medium ($\epsilon = 2$). This implies that charges must be shielded by macromolecules, [6] or very large organic ions,[7] to remain in a dissociated state when solvated in apolar media.

Macromolecules most commonly used for this purpose are surfactants, often referred as "charge control agent" (CCA). CCAs increase the ionic conductivity of the system by creating free charges in solution or on particle surface. Common CCAs used in apolar media are non-ionic surfactants such as the OLOA® [8-12] based on polyisobutylene succinimide and the sorbitan ester Span®.[10, 13, 14] Some ionic surfactants are also used such as the dioctyl sulfocinate sodium salt (also called Aerosol OT)[14-17] or the zirconyl 2-ethyl hexanoate $\text{Zr}(\text{Oct})_2$. [8, 17, 18]

The charge formation induced by CCAs in apolar media may proceed according to three different mechanisms as recently reviewed by Dukhin *et al.*[19] : i) the dissociation model where ion pairs are dissociated in apolar media[20]; ii) the disproportionation model based on the formation of inverse micelles of opposite charge [6, 9, 12, 17, 21] and iii) the fluctuation model specific to inverse microemulsions. [22]

When CCA are used in combination with colloids in non-polar media, other mechanisms are involved to create charged particles. Morrison has proposed three mechanisms which explain charging of colloids in non-polar media:[23]

- i. A preferential adsorption of molecular ions, surfactant aggregates, or charged micelles onto the particle surface;
- ii. The dissociation of surface groups with the subsequent transfer of molecular ions into the cores of reverse micelles;
- iii. The adsorption of surfactant aggregates onto particle surface leading to their complexation with surface groups followed by the exchange and desorption of the molecular ions into solution micelles.

Fowkes *et al.* proposed another mechanism based on the acid-base interactions between a particle and a charge control agent [24, 25] where the sign and the magnitude of the charge depend on both the acid and base strengths of the surfactant and particle surface.

In the literature, numerous routes for the synthesis of positively charged particles are reported either by using CCAs [10, 12-14, 26-28] or through the alkylation of amine functionalized particles with iodoalkanes molecules. [26, 29] In case of negatively charged particles, CCAs are commonly used since there is no simple chemical reaction to generate negative charge at particle surface. Polyisobutylene succinimide based CCAs (OLOA®) [8-11, 15, 27, 30-32] are the most popular CCAs even if ionic CCAs such as aerosol OT and zirconyl 2-ethyl hexanoate can also induce negative charges depending on particle surface. [8, 15, 28, 33] In this work tridodecylamine (Dod₃N) was probed as CCA to induce negative charges on particles dispersed in Isopar G which is a typical hydrocarbon oil used as an electrophoretic medium. The Dod₃N being a relative strong base (pK_a = 10.83) soluble in apolar media, it is expected that this surfactant can strongly interact with the surface of inorganic pigments through acid-base interactions and induce effective negative charging of particles designed for electrophoretic applications. Consequently, the Dod₃N behavior in Isopar G was first studied without the presence of particles. Then, the charging mechanism of inorganic pigments with different surface properties (acidic vs. basic, hydrophilic vs. hydrophobic) was studied in presence of Dod₃N. From this study, Dod₃N was

found to act as a basic CCA with an ability to produce particles with a stronger negative charge than the one reported for OLOA 11000.[34] It induces negative charges for all type of inorganic pigments with an isoelectric point below the pKa of Dod₃N. Therefore, this new CCA shows a high potential for the design of negative electrophoretic particles used in Electrophoretic Display Panels (EPIDs).

1. Experimental section

1.1 Materials.

Isopar G was supplied by Exxon Mobil Chemical and used as received. It consists of C10 and C15 saturated hydrocarbons with an aromatic content of 0.05%. Its dielectric constant is $\epsilon = 2.0$ and its viscosity is 1 cP at 25°C. Tridodecylamine (purity > 95%) was purchased from TCI, stored in nitrogen atmosphere and used as received. n-octyltrimethoxysilane (OTS; 97%) and n-dodecyltrimethoxysilane (DTS; 93%) were purchased from ABCR. Tetraethoxysilane (TEOS; 98%) and ammonium hydroxide 28% w/w aq. solution were purchased from Alfa Aesar. Sorbitan trioelate (Span 85) was purchased by Sigma Aldrich. TiO₂ was provided by Cristal Global and Fe₂O₃ was supplied from KREMER Pigmente.

1.2 Synthesis of particles and particle surface modification.

TiO₂@SiO₂ core-shell particles were synthesized following the Stöber process.[35] Typically, deionized water (45 g), absolute ethanol (319 g), ammonium hydroxide (27 g) and TiO₂ (6 g) were mixed together, charged into a 0.5 L round-bottom flask, and stirred in an ultrasound bath for one hour. Then, TEOS (3.72 g, 17.8 mmol) was added at 1 mL/h to the solution. After the complete addition of TEOS, the solution was stirred over one hour in an ultrasound bath. Then the particles were carefully cleaned by repeated centrifugations in ethanol (3 times) and then dried in a vacuum oven at 50°C for one night.

Silanization of TiO₂@SiO₂ particles surface was performed with OTS or DTS coupling agents leading to TiO₂@SiO₂-OTS or TiO₂@SiO₂-DTS, respectively. For this purpose, TiO₂@SiO₂ was added to a OTS or DTS solution in bulk (50 g.L⁻¹) and heated at reflux for 15 h.

Silanization of TiO₂ and Fe₂O₃ pigment surfaces was performed following a similar process, leading to TiO₂-OTS (respectively TiO₂-DTS) and Fe₂O₃-OTS (respectively Fe₂O₃-DTS). Pigments were mixed in Toluene (50 g.L⁻¹) with OTS (0.907 mg, 3.86 mmol) or DTS (0.89 mg, 3.06 mmol) and heat at reflux for 15h. The silanizing agent reacts on pigment surface with first, the hydrolysis of the methoxy groups of OTS or DTS creating silanols groups followed by their adsorption on the silica surface by hydrogen bonding and their condensation into siloxane linkages. After the completion of the reactions, the

modified pigments were washed by several centrifugations in Isopar G for $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ and in Toluene for $\text{TiO}_2\text{-OTS}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-OTS}$ and then oven-dried at 50°C under vacuum.

1.3 Surface grafting density of alkyl chains at particle surface

In order to quantify the extent of surface modification, elemental analysis was performed on the modified pigments. The surface grafting density of alkyl chains, N , for 1 g of pigment was determined with the following equation:

$$N (\text{nm}^{-2}) = \frac{C(\%) m_{part.}}{100 \times 12 \times N_C} \times \frac{N_A}{S_{part.}} \quad \text{E2}$$

Where $C(\%)$ is the carbon content of the modified pigment determined by elemental analysis, $S_{part.}$ is the surface of one modified pigment (nm^2) determined from the diameter of the dry pigment with transmission electron microscopy images, N_A (mol^{-1}) is the Avogadro constant, N_C is the number of carbons per molecule of OTS or DTS, $m_{part.}$ (g) is the mass of one particle determined from the density of the pigment and its size.

1.4 Preparation of the pigment dispersion.

Pigments were dried at 100°C under vacuum for one night and then stored in a dessicator with molecular sieves. This procedure allows to minimize water-based impurities which have an important impact on the particle charging behavior.[9] Pigments were then added to Isopar-G solutions at various concentrations of Dod_3N .

1.5 Characterizations.

Electrical conductivity measurements were performed with a high precision conductivity meter by applying a DC voltage between two electrodes (Model 1154 Precision Conductivity Meter, Emcee Electronics). Prior to measurements, the cell and glass syringes were cleaned with hot water, isopropanol, heptane, then dried with dried N_2 and finally rinsed with the sample solution.

The water content of the Isopar G was determined by Karl Fischer titration (Metrohm 899). Dynamic light scattering (DLS) experiments were performed using an ALV / CGS-3 compact goniometer equipped with a 35 mW HeNe linear polarized laser operating at a wavelength of $\lambda = 633 \text{ nm}$ and an ALV-5000/EPP Multiple Tau Digital correlator with 125 ns initial sampling time. Samples were kept at constant temperature (25°C) during all the experiments. All measurements were performed at $\theta = 50^\circ$

to get a higher scattering level and by setting the counting time to 60 s. 1 mL of sample was introduced in a 10 mm diameter cylindrical glass cell immersed in a filtered toluene bath. . A small amount of water (0.1 v/v% vs. Isopar G) was added into the surfactant solution in Isopar G in order to swell the self-assembled structures and therefore increase the level of scattering which is otherwise too low to make reliable measurements. Mean hydrodynamic diameter and size dispersity were determined using the cumulant analysis method implemented in the ALV software. The interfacial tension (IFT) of drops of pure water in Isopar G solutions was measured using the axisymmetric drop shape analysis technique on a pendant drop tensiometer (FM3200, Kruss). The reported value of interfacial tension is the average value obtained from 5 trails. Pigment particles were imaged by transmission electron microscopy (TEM) using a Transmission Electron Microscope (H7650, HITACHI, Tokyo, Japan) at 80kV using high contrast mode, equipped with a camera Orius 11 Mpixel (Roper Scientific, France). Diluted samples were dropped on a Formvar®-carbon coated grid and dried under air. Pigment density was determined by helium pycnometry in a 1 cm³ chamber (AccuPyc II 1340, Micromeritics). Rheological analyses were determined using an Anton Paar Physica MCR301 rotational rheometer. The apparent viscosity, η , of Dod₃N solutions was determined at 20°C and 100 s⁻¹ with an Anton Paar Physica MCR301 rotational rheometer using the cone-plate geometry (CP50-2°). The electrophoretic mobility and the hydrodynamic size of the particles were determined by Phase Analysis Light Scattering (PALS) and Dynamic light scattering respectively, using a Nano ZS Malvern Instrument working at $\lambda = 633 \text{ nm}$ and $\theta = 173^\circ$. A square-shaped wave electric field from 2.5 to 20 kV.m⁻¹ was applied using a dip cell especially designed for measurements in a non-aqueous environment. Each sample was measured 5 times (100 runs/measurements). The electrophoretic mobility was considered independent of particle size, in agreement with the Hückel regime where $\kappa a < 0.1$, with κ the Debye parameter and a the particle radius. More specifically, Bartlett *et al.* have shown that the electrophoretic mobility of colloids charged by AOT in dodecane was constant independently of the particle size.[17]The electrophoretic mobility was not dependent to the particle concentration in the range of 0.001-0.01 wt% and the concentration used here was 0.005 wt%. The mobility measured by PALS could be misrepresented due to the relatively high electric field, [13] therefore in order to make reliable comparison with values from the literature, at concentrations where the highest mobility was reported, measurements were extrapolated to zero field strength.[14]

1.6. Determination of the isoelectric point (IEP)

The aqueous isoelectric points (IEP) of particle dispersions were determined by electrokinetic titration using the PALS technique. The pH was controlled by addition of HNO₃ or KOH solutions and monitored with a HANNA HI9125 instrument pH meter.

2. Results and discussion

2.1 Behavior of the tridodecylamine in non-polar solvents

In this section, the behavior of tridodecylamine itself (Dod₃N) was studied in Isopar G prior to use it for charging colloids. First, several characterizations were performed on Dod₃N such as measurements of electrical conductivity, interfacial tension (IFT), viscosity and DLS. Figure 1-A shows that the interfacial tension of a droplet of the water-surfactant solution interface decreased and eventually reached a plateau when the surfactant concentration increased. This unambiguously evidenced the formation of self-assembled structures once the interfaces are saturated with surfactants molecules. For Span 85, the CMC was at approximately 5 mM and for Dod₃N at approximately 250 mM. Behrens *et al.* [36] observed a similar transition behavior for the Span 85 in hexane using the same technique and determined a CMC comprised between 5 and 25 mM which is in agreement with the value reported herein. The high value of CMC obtained for Dod₃N has to be related to the good solubility of the surfactant in Isopar G with regards to its hydrophobic content.

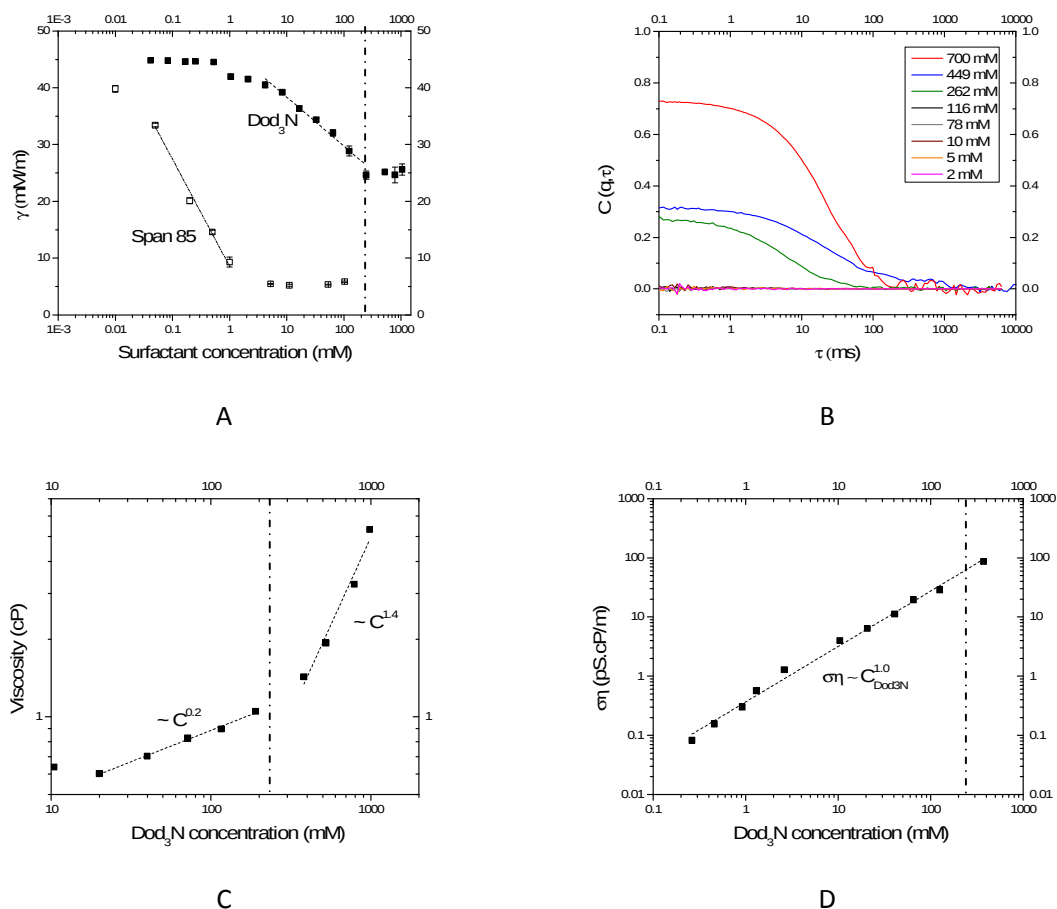
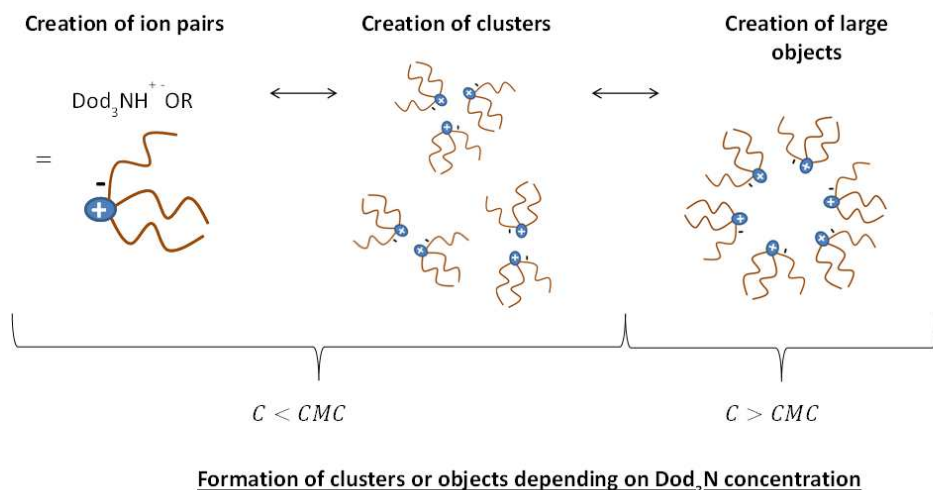


Figure 1. Physico-chemical characterizations of Dod₃N in Isopar G. A) Interfacial tension of Dod₃N (filled dots) and Span 85 (empty dots) in water as a function of the surfactant concentration, B) The autocorrelation functions obtained by DLS analysis and plotted at various Dod₃N concentrations, C) Viscosity of Dod₃N as function of its concentration, D) Viscosity-adjusted conductivity as a function of Dod₃N concentration. The vertical dash dot line corresponds to the CMC concentration of Dod₃N determined by the IFT measurements.

Dynamic light scattering was performed at various concentrations of Dod₃N solutions in order to probe the objects created after the CMC. From the DLS Data (Figure 1-B), no scattering structure could have been evidenced for surfactant concentrations from 2 mM until 116 mM. However up to 262 mM structures were subsequently observed and their corresponding hydrodynamic diameters were calculated using the Stokes-Einstein equation ($R_H = k_B T / 6\pi\eta_0 D_0$), where η_0 and D_0 are the viscosity and the diffusion coefficient, respectively. The R_H was found to be around 500 nm for these specific concentrations. These values are really high compared to the typical size of a few tenths of nm reported for inverse micelles in non-polar media.[11, 37] However, this is consistent with previous results

obtained with the Span 80 in Isopar L where large asymmetrical structures of 100 nm were observed, even if the CMC was much lower, around 0.01 mM. [12] Viscosity measurements (Figure 1C) are in good agreement with IFT measurements since an abrupt change of viscosity regime, from $\eta \sim C^{0.2}$ to $\eta \sim C^{1.4}$ can be detected around a surfactant concentration of 250 mM. The 1.4 exponent dependency of the viscosity on the Dod₃N concentration is related to intermolecular interactions between the large objects formed above CMC. To understand the charging mechanism of Dod₃N in Isopar G, conductivity measurements were performed as a function of its concentration. As detailed in the Supporting Information, two main behaviors for conductivity in apolar media can be described depending on the respective charging mechanism. The disproportionation model of inverse micelles leads to a linear trend of the conductivity vs the concentration, while the ion pairing model leads to a square root trend. Consequently, the viscosity-adjusted conductivity $(\sigma - \sigma_0)\eta$ was plotted as a function of Dod₃N concentration (see SI for more details).[12] Experimental data show a linear relationship between $(\sigma - \sigma_0)\eta$ and Dod₃N concentration in accordance with the disproportionation model of inverse micelles. However, as previously stated, no object was detected below a concentration of 250 mM. Consequently we hypothesize a different charging mechanism (see Scheme 1). Dod₃N can interact with water traces or polar impurities present in Isopar G, *e.g.* a quantity of 42 ppm of water was detected by using Karl Fischer titration, and lead to the formation of ion pairs. This assumption is strengthened from studies related to the extraction of acids or alcohols by the Dod₃N thanks to its Lewis base character.[38-43] These ion pairs can aggregate into small ion pair clusters as already reported in the literature for salts dispersed in apolar media.[44-47] This aggregation phenomenon could explain the apparent linear dependence observed for $(\sigma - \sigma_0)\eta$ vs. Dod₃N concentration instead of the usual square root dependence observed for ion pairing systems. According to the linear dependency, we assume disproportion of clusters creating charges in the system as inverse micelles proceeded. For Dod₃N concentration higher than 250 mM, the formations of larger objects were detected by DLS. We assume that these objects are the results of ion pairs self-assembly into more complex structures such as large inverse micelles or inverse worm-like micelles. (Scheme 1)

Scheme 1. Schematic representation of the hypothesized behavior of tridodecylamine in Isopar G



2.2 Characterization of inorganic pigments

To probe the effect of particle surfaces on the electrophoretic mobility, different inorganic pigments were studied and their physico-chemical characteristics are presented in Table 1. The isoelectric points (IEP) of Fe₂O₃ and TiO₂ were measured at 8.4 and 7.6, respectively, which underline their basic character. In order to tune the acid-base interactions at the pigment surface, TiO₂ particles were recovered with a 15 nm silica shell [35] leading to core shell pigments (TiO₂@SiO₂) with acidic properties (IEP(TiO₂@SiO₂) = 3.10). These hydrophilic pigments were subsequently modified by two coupling agents (the octyltrimethoxysilane (OTS, CH₃(CH₂)₇Si(OCH₃)₃) and the dodecyltrimethoxysilane (DTS, CH₃(CH₂)₁₁Si(OCH₃)₃)) to study the effect of the hydrophobicity as shown in Scheme 2. The determination of the alkyl chains grafting density onto the pigment surface was determined by elementary analysis and the yield ranged from 3.2 to 6 μmol/m², close to the one reported by Bourgeat-Lami *et al.* obtained for the 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate agent.[48] (Concerning the grafting density value obtained for DTS modification of TiO₂@SiO₂ particles, the result is aberrant, we assume the formation of a multilayer coverage of OTS or DTS units, thus restricting the validity of the grafting density calculation.[49]) Considering 8 μmol/m² as the highest grafting density obtainable for mineral oxides particles,[53] a maximum of 75 % of pigment surface sites were bounded by OTS or DTS groups. Consequently, hydroxyl groups are still available at the pigment surface. In addition DLS characterization

confirmed the efficiency of the grafting reaction as a less dramatic aggregation of the pigments was observed. As described by Jesionowski *et al.*[50] the pigment IEP is not expected to vary after surface modification since OTS and DTS do not bear chargeable groups (*e.g.* amine-based units).

Scheme 2. Silanization of inorganic pigments by octyltrimethoxysilane (OTS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) or dodecyltrimethoxysilane groups (DTS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$).

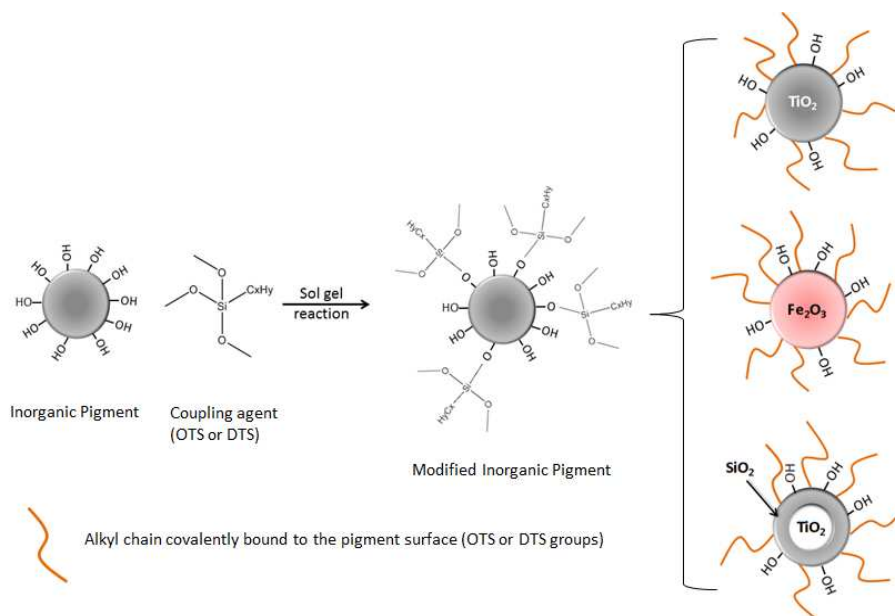


Table 1. Characterization of inorganic pigments used to probe the effect of Dod₃N as CCA.

Pigment	Density (g/cm ³)	Carbon content (wt%)	Grafting density of silanizing agent (μmol/m ²) ^c	Size ^d (nm)	D _H ^e (nm)	D _H ^f (nm) with 16 mM of Dod ₃ N	IEP ^g (pH)
TiO ₂ @SiO ₂	3.60 ^a	>0.10	0	209 ± 70	Aggregation	Aggregation	3.1
TiO ₂ @SiO ₂ -OTS	3.54 ^b	0.53	5.8	209 ± 70	920 [0.4]	530 [0.5]	3.1
TiO ₂ @SiO ₂ -DTS	3.29 ^b	3.11	21.4	209 ± 70	719 [0.2]	450 [0.4]	3.1
TiO ₂	4.13 ^a	>0.10	0	194 ± 70	Aggregation	Aggregation	7.6
TiO ₂ -OTS	4.06 ^b	0.55	6	194 ± 70	1360 [0.4]	462 [0.3]	7.6
TiO ₂ -DTS	4.05 ^b	0.47	3.7	194 ± 70	1558 [0.4]	376 [0.3]	7.6
Fe ₂ O ₃	5.01 ^a	0.16	0	117 ± 22	Aggregation	Aggregation	8.4
Fe ₂ O ₃ -OTS	4.90 ^b	0.66	4	117 ± 22	1419 [0.3]	410 [0.4]	8.4
Fe ₂ O ₃ -DTS	4.90 ^b	0.73	3.2	117 ± 22	1634 [0.4]	560 [0.4]	8.4

^aDetermined with a helium pycnometer ^bCalculated from the carbon weight content obtained by elemental analysis (Supporting information) ^cDetermined from the carbon weight content ^dDetermined by TEM images ^eHydrodynamic diameter of the pigments in Isopar G ^fHydrodynamic diameter of the pigments in Isopar G containing 16 mM of Dod₃N. Numbers in brackets correspond to the Polydispersity (PDI) ^gBy assuming that the IEP is not modified upon silanization.[50]

2.3 Tridodecylamine used as CCA to charge pigments

To understand the charging mechanism, the electrophoretic mobility of the inorganic pigments (hydrophilic vs. hydrophobic, acidic vs. basic) was studied as a function the Dod₃N concentration.

2.3.1 Effect of the hydrophilic or hydrophobic surfaces

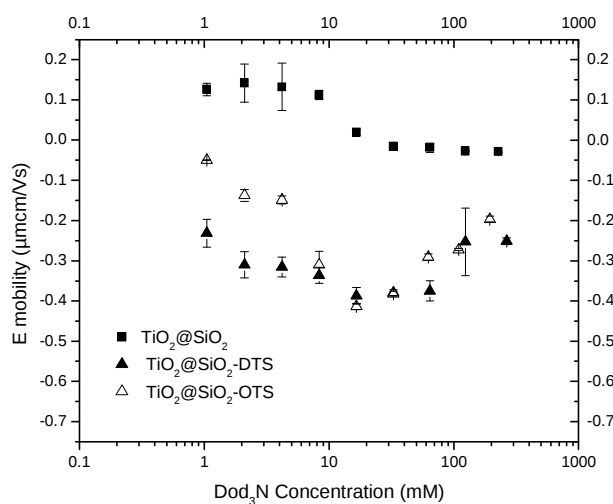


Figure 2. Electrophoretic mobility of different pigments as a function of tridodecylamine concentration. Hydrophilic TiO₂@SiO₂ (filled squares), Hydrophobic TiO₂@SiO₂-OTS (empty triangle) and TiO₂@SiO₂-DTS (filled triangles). Errors bars derived from average of five measurements of 100 runs.

Hydrophobic vs. hydrophilic effects on the electrophoretic mobility was already reported by Smith *et al.* [28] and Kitahara *et al.* [51] For instance, the latter reported a TiO₂ positive and a carbon black negative mobility in the presence of AOT in cyclohexane due to preferential adsorption of either the hydrophobic tail or hydrophilic head. However, a generalization of this mechanism is hardly feasible and only a difference of the charge amplitude between hydrophilic and hydrophobic SiO₂ can be drawn as previously described by Poovarodom *et al.* [8] Therefore, in this study the effect of hydrophobicity vs. hydrophilicity has been probed in the presence of Dod₃N. As shown in Figure 5, an important difference in the electrophoretic mobility was noticed depending on the hydrophilic or hydrophobic character of the pigments. In the case of the hydrophilic pigments, particles are positively charged without Dod₃N with a maximum zero-field electrophoretic mobility, μ , of 0.07 $\mu\text{mcm/Vs}$. Although the exact mechanism

is unclear to us, we hypothesize that naked particles are charged by water or polar impurities adsorbed on particle surface due to their affinity with hydrophilic surfaces as opposed to the hydrophobic pigments which do not exhibit positive electrophoretic mobility at low Dod₃N concentrations. Hydrophobic pigments are weakly charged or uncharged before the addition of Dod₃N, while negative charging is observed upon the CCA's addition. The drastic decrease of D_H in the presence of Dod₃N is another hint of the efficient charging of the hydrophobic pigments induced by electrostatic repulsion (see Table 1). The hydrophobic particle mobility exhibits a maximum at 16 mM of Dod₃N from which the corresponding maximum zero-field electrophoretic mobility was determined at -0.32 and -0.23 $\mu\text{mcm/Vs}$ for TiO₂@SiO₂-OTS and TiO₂@SiO₂-DTS, respectively. The charging mechanism is related to acid-base interactions occurring between the CCA and the hydroxyl groups still available at the particle surface. A decrease of the electrophoretic mobility was observed for high concentrations of Dod₃N for all inorganic pigments measured, either hydrophilic or hydrophobic, which could be attributed to ion pairs clusters screening or neutralizing particle charges as inverse micelles proceed when using other CCAs. [12,13,15]

Similar results were obtained for the Fe₂O₃ and TiO₂ families (See Supporting Information).

2.3.2 Effect of the IEP

Gacek *et al.*[15] reported that, no significant variation between the IEP and its corresponding Point of Zero Charge (PZC) was observed for mineral oxides. Consequently, we hypothesize that IEP reported in Table 1 is equal to PZC. (IEP $\equiv$ PZC)

In Figure 7, maximum electrophoretic mobilities determined for hydrophobic pigments are plotted as a function of the IEP $\equiv$ PZC of the corresponding pigment. From these data, it appears that the IEP $\equiv$ PZC of pigments (*i.e.* their acid-base character) has a huge impact on their motilities in Isopar G containing Dod₃N. The acidic TiO₂@SiO₂-DTS/OTS pigments had a higher absolute mobility compared to TiO₂-OTS/DTS or Fe₂O₃-OTS/DTS which were basic. The data corresponding to the charging behavior of others mineral oxides with different CCAs (OLOA 11000, AOT and Span 80) were reproduced in Figure 7 from Gacek *et al.* review. [34] It appears that Dod₃N leads to more negatively charged particles (*i.e.* higher electrophoretic mobility) through the interactions of the basic Dod₃N with the hydroxyl groups at the particle surface; this effect being emphasized for acidic particles. The point of charge of Dod₃N was determined at pH 11 using the formalism developed by Gacek *et al.*[34] Therefore all hydrophobic

pigments having an $\text{IEP} \equiv \text{PZC}$ below 11 will induce negative charges with the addition of Dod_3N as CCA. From the results, Dod_3N is a powerful CCA since its point of charge is higher than the one reported for the common basic OLOA 11000 CCA.[34] Although we compared hydrophobic pigments with the hydrophilic pigments from the review of Berg *et al.*, [34] we do not expect this difference induces higher mobility. Indeed, in the article from Poovarodom *et al.* [8] the effect of alkyl functionalization on charging of colloidal silica particle in Isopar L, a similar paraffin oil, was studied with three different CCAs and the difference of electrophoretic mobilities between the hydrophilic and the hydrophobic particles did not vary significantly.

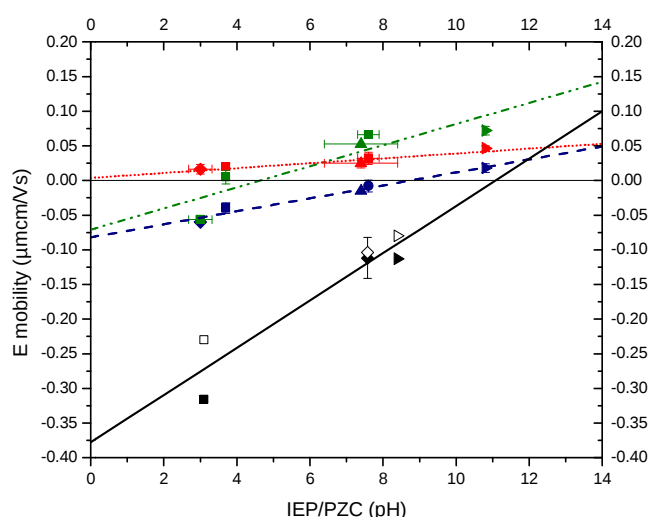


Figure 3. Charging of mineral oxide series: the zero-field electrophoretic mobility. Hydrophilic pigments silica (◆), titania(■), alumine (▲) , zinc oxide(●)and magnesia(►)particles dispersed in Isopar L is plotted against their aqueous PZCs. Hydrophobic pigments of $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ (□), TiO_2 (◇) and Fe_2O_3 (▷) with OTS (filled) or DTS groups (empty). The green symbols (— — — —), red (······), blue (- - - -) slopes represent respectively particles dispersed with AOT, Span 80, OLOA 11000. The solid black slope(———) represents hydrophobic pigments and charged with Dod_3N . Values for hydrophilic pigments were reported from the review of Berg *et al.* [34] The horizontal straight line corresponds to the zero mobility.

Conclusions

Dod₃N was probed as a new CCA in order to create negative charges on mineral oxides particles in non-polar media (Isopar G). The electrophoretic mobilities of three pigments in the presence of Dod₃N were studied based on their nature (hydrophilic vs. hydrophobic, acidic vs. basic). Hydrophilic pigments and hydrophobic pigments lead to positively or negatively charged particles, respectively. The amplitude of the mobility was related to the acid/base character of the pigment surface with acidic pigments leading to the highest mobility. By comparing electrophoretic mobilities relative to Dod₃N with literature data, it was found that Dod₃N is a strong basic CCA with a point of charge inversion at pH 11, approximately 2 units higher than the one of the basic OLOA 11000 surfactant. This study was crucial for the targeted application, the synthesis of electrophoretic particles. Dod₃N and pigments studied in this article are used to yield electrophoretic particles dispersed in Isopar G.

References

1. Hao, T., *Electrorheological Fluids*. Advanced Materials, 2001. **13**(24): p. 1847-1857.
2. Jenkins, P., et al., *The Electrochemistry of Nonaqueous Copper Phthalocyanine Dispersions in the Presence of a Metal Soap Surfactant: A Simple Equilibrium Site Binding Model*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **211**(2): p. 252-263.
3. Ota, *Electrophoretic Image Display (EPID) Panel*. Proceedings of IEEE, 1973. **61**: p. 832-836.
4. Comiskey, B., et al., *An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays*. Nature, 1998. **394**(6690): p. 253-255.
5. Heikenfeld, J., et al., *Review paper: A critical review of the present and future prospects for electronic paper*. Journal of the Society for Information Display, 2011. **19**(2): p. 129-156.
6. Hsu, M.F., E.R. Dufresne, and D.A. Weitz, *Charge Stabilization in Nonpolar Solvents*. Langmuir, 2005. **21**(11): p. 4881-4887.
7. Pontiga, F. and A. Castellanos, *Electrical conduction of electrolyte solutions in nonpolar liquids*. Industry Applications, IEEE Transactions on, 1996. **32**(4): p. 816-824.
8. Poovarodom, S., S. Poovarodom, and J.C. Berg, *Effect of alkyl functionalization on charging of colloidal silica in apolar media*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **351**(2): p. 415-420.
9. Gacek, M., et al., *Effects of Trace Water on Charging of Silica Particles Dispersed in a Nonpolar Medium*. Langmuir, 2012. **28**(31): p. 11633-11638.
10. Yin, P.-P., et al., *Fine encapsulation of dual-particle electronic ink by incorporating block copolymer for electrophoretic display application*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **388**(1): p. 67-73.
11. Parent, M.E., et al., *Influence of Surfactant Structure on Reverse Micelle Size and Charge for Nonpolar Electrophoretic Inks*. Langmuir, 2011. **27**(19): p. 11845-11851.
12. Poovarodom, S. and J.C. Berg, *Effect of particle and surfactant acid-base properties on charging of colloids in apolar media*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **346**(2): p. 370-377.
13. Espinosa, C.E., et al., *Particle Charging and Charge Screening in Nonpolar Dispersions with Nonionic Surfactants*. Langmuir, 2010. **26**(22): p. 16941-16948.
14. Guo, Q., et al., *Surfactant mediated charging of polymer particles in a nonpolar liquid*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **392**(0): p. 83-89.
15. Gacek, M., G. Brooks, and J.C. Berg, *Characterization of Mineral Oxide Charging in Apolar Media*. Langmuir, 2012. **28**(5): p. 3032-3036.
16. Sainis, S.K., J.W. Merrill, and E.R. Dufresne, *Electrostatic Interactions of Colloidal Particles at Vanishing Ionic Strength*. Langmuir, 2008. **24**(23): p. 13334-13337.
17. Roberts, G.S., et al., *Electrostatic Charging of Nonpolar Colloids by Reverse Micelles*. Langmuir, 2008. **24**(13): p. 6530-6541.
18. Smith, G.N. and J. Eastoe, *Controlling colloid charge in nonpolar liquids with surfactants*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(2): p. 424-439.
19. Dukhin, A. and S. Parlia, *Ions, ion pairs and inverse micelles in non-polar media*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2013. **18**(2): p. 93-115.
20. Bjerrum, N., *A new form for the electrolyte dissociation theory*. Proceedings of the 7th International Congress of Applied Chemistry, 1929. **Section X**: p. 55-60.
21. Kitabara, A., et al., *The concentration effect of surfactants on zeta-potential in non-aqueous dispersions*. Colloid and Polymer Science, 1977. **255**(11): p. 1118-1121.

22. Eicke, H.F., M. Borkovec, and B. Das-Gupta, *Conductivity of water-in-oil microemulsions: a quantitative charge fluctuation model*. The Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(1): p. 314-317.
23. Morrison, I.D., *Electrical charges in nonaqueous media*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1993. **71**(1): p. 1-37.
24. Riddle, F.L. and F.M. Fowkes, *Spectral shifts in acid-base chemistry. 1. van der Waals contributions to acceptor numbers*. Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**(9): p. 3259-3264.
25. Pugh, R.J. and F.M. Fowkes, *The dispersibility and stability of carbon black in media of low dielectric constant. 2. Sedimentation volume of concentrated dispersions, adsorption and surface calorimetry studies*. Colloids and Surfaces, 1984. **9**(1): p. 33-46.
26. Li, J., et al., *Preparation and characterization of TiO₂-cationic hybrid nanoparticles as electrophoretic particles*. Applied Surface Science, 2012. **258**(7): p. 3152-3157.
27. Kim, C.A., et al., *Microcapsules as an electronic ink to fabricate color electrophoretic displays*. Synthetic Metals, 2005. **151**(3): p. 181-185.
28. Smith, P.G., et al., *Effect of Surface Hydrophilicity on Charging Mechanism of Colloids in Low-Permittivity Solvents*. The Journal of Physical Chemistry C, 2006. **111**(2): p. 840-848.
29. Badila, M., et al., *Encapsulation of TiO₂ in poly(4-vinyl pyridine)-based cationic microparticles for electrophoretic inks*. Polymer, 2008. **49**(21): p. 4529-4533.
30. Park, B.J., et al., *Effect of charge control agent on electrophoretic characteristics of polymer encapsulated titania nanoparticle*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **135**(2-3): p. 259-263.
31. Dong-Guk Yu, S.-H.K., Jeong-Ho An, *Preparation and Characterization of Electronic Inks Encapsulation for Microcapsule-type Electrophoretic Displays (EPDs)* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2007. **13**(3): p. 438-443.
32. Werts, M.P.L., et al., *Titanium Dioxide-Polymer Core-Shell Particles Dispersions as Electronic Inks for Electrophoretic Displays*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(4): p. 1292-1298.
33. Keir, R.I., Suparno, and J.C. Thomas, *Charging Behavior in the Silica/Aerosol OT/Decane System*. Langmuir, 2002. **18**(5): p. 1463-1465.
34. Gacek, M.M. and J.C. Berg, *The role of acid-base effects on particle charging in apolar media*. Advances in Colloid and Interface Science, 2015. **220**(0): p. 108-123.
35. Stöber, W., A. Fink, and E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. Journal of Colloid and Interface Science, 1968. **26**(1): p. 62-69.
36. Guo, Q., V. Singh, and S.H. Behrens, *Electric Charging in Nonpolar Liquids Because of Nonionizable Surfactants*. Langmuir, 2010. **26**(5): p. 3203-3207.
37. Dukhin, A.S. and P.J. Goetz, *How non-ionic "electrically neutral" surfactants enhance electrical conductivity and ion stability in non-polar liquids*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006. **588**(1): p. 44-50.
38. Datta, D. and S. Kumar, *Reactive Extraction of Pyridine-2-carboxylic Acid (Picolinic Acid) Using Nontoxic Extractant and Diluent Systems*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014. **59**(5): p. 1540-1548.
39. Uslu, H., et al., *Reactive Extraction of (E)-Butenedioic Acid (Fumaric Acid) by Nontoxic Diluents*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014. **59**(11): p. 3767-3772.
40. Kaboudvand, M. and H.S. Ghaziaskar, *Solubility of Tridodecylamine in Supercritical Carbon Dioxide*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2008. **53**(11): p. 2722-2722.
41. Lei, S.-B., et al., *Site-Selective Adsorption of Benzoic Acid Using an Assembly of Tridodecylamine as the Molecular Template*. Langmuir, 2003. **19**(23): p. 9759-9763.

42. Datta, D. and H. Uslu, *Investigation of Extraction of Phenol from Wastewater Using N,N-Didodecyl-1-dodecanamine (Tridodecylamine) in Benzene*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014. **59**(11): p. 3858-3862.
43. Datta, D., Y.S. Aşçı, and A.F. Tuyun, *Intensification of Citric Acid Extraction by a Mixture of Trioctylamine and Tridodecylamine in Different Diluents*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015. **60**(3): p. 960-965.
44. Copenhafer, D.T. and C.A. Kraus, *Properties of Electrolytic Solutions. LIII. Molecular Weight of Salts in Benzene by the Cryoscopic Method*¹. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(10): p. 4557-4561.
45. Batson, F.M. and C.A. Kraus, *Properties of Electrolytic Solutions. XIII. Freezing Points of Solutions in Benzene*¹. Journal of the American Chemical Society, 1934. **56**(10): p. 2017-2020.
46. Endeward, B., et al., *Aggregation of Borate Salts in Hydrocarbon Solvents*[†]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(21): p. 7818-7828.
47. Hamdoun, G., et al., *¹H Pure Shift DOSY: a handy tool to evaluate the aggregation and solvation of organolithium derivatives*. Chemical Communications, 2014. **50**(31): p. 4073-4075.
48. Bourgeat-Lami, E. and J. Lang, *Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media: 1. Silica Nanoparticles Encapsulated by Polystyrene*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998. **197**(2): p. 293-308.
49. Philipse, A.P. and A. Vrij, *Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989. **128**(1): p. 121-136.
50. Jesionowski, T., F. Ciesielczyk, and A. Krysztafkiewicz, *Influence of selected alkoxysilanes on dispersive properties and surface chemistry of spherical silica precipitated in emulsion media*. Materials Chemistry and Physics, 2010. **119**(1–2): p. 65-74.
51. Kitahara, A., et al., *Specific adsorption of surfactants containing Mn or Co on polymer particles revealed by zeta-potential in cyclohexane*. Journal of Colloid and Interface Science, 1982. **86**(1): p. 105-110.

Chapter 3: Dispersion nitroxide mediated polymerization of electrophoretic polymer particles in non-polar media

Introduction	72
1. Experimental Section	74
1.1 Materials	74
1.2 Synthesis of the macroinitiator	74
1.3 Synthesis of functional polymer particles	74
1.4 Alkylation of amine-functionalized particles and determination of the ionizable groups number n	75
1.5 Determination of the stabilizer density	75
1.6 Characterizations	76
2. Results and discussion	77
2.1 Dispersion Nitroxide mediated polymerization in Isopar G	77
2.2 Charging mechanism of polymer particles.....	81
2.2.1 Charging mechanism of polymer particles in the presence of tridodecylamine, a basic charge control agent.	81
2.2.2 Charge polymer particles via. the presence of ionizable groups onto polymer particles	84
Conclusions	86
References	87

Introduction

Currently, there is a strong interest in using dispersion polymerization in non-polar solvents to prepare well controlled polymer particles.[1] This approach has great potential for the design of latex particles in emerging applications such as the Electrophoretic Display Panel application (EPID). [2, 3] This technology has been the subject of intense research and development due to its advantages: good optical contrast in direct sunlight, reduced eyestrain, near zero power operation, etc.[4, 5] Its principle is based on particles motion in apolar media, *i.e.* charged and stabilized particles migrate reversibly between the electrodes to give a contrast. On this basis, EPID is mainly determined by the particles characteristics in the electrophoretic medium, *e.g.* light scattering properties, density, size, charge, etc. Dispersion polymerization in non-polar media has been performed to control particles morphology.[6-21] This process involves several steps. Initially, monomers, initiators and stabilizers are soluble in the solvent. When polymerization starts oligomers are created and, after they reach a critical length, they start to precipitate and form nuclei. This coagulation occurs until there is enough adsorbed stabilizer on the growing particle surface to hinder this process. Finally, particle nuclei continue growing without further coagulation until the monomer is consumed. Following this, various polymer particles were synthesized with the aid of stabilizers, by radical or ionic polymerization, such as poly(methyl methacrylate) (PMMA) in supercritical CO₂[14] or hydrocarbon media;[6, 8-10, 15-17, 20] poly(4-vinylpyridine) (P(4-VP)) in toluene or octane;[13, 18] poly(styrene) (PS), [19, 21] in hexane and polyurethane in cyclohexane or supercritical CO₂ .[22, 23]

Although several studies have been performed for charging colloids in non-polar media,[24-28] such electrophoretic particles are difficult to acquire due to the high energy needed to dissociate ion pairs.[29] The addition of charge control agents (CCAs) into the colloidal solution is a familiar procedure to obtain electrophoretic particles even if its relative charge mechanism remains mysterious. [25, 26, 30-35]

Behrens *et al.*[24, 25] studied the charge mechanism of two types of polymer particles, PS and PMMA, in the presence of different CCAs (the Span 85 and the AOT) and revealed that several charge mechanisms were responsible. In the presence of the acidic Span 85, acid base interactions were involved, therefore basic PMMA was found to be positively charged and neutral PS less positively charged. In the presence of AOT, a neutral charge control agent, these interactions were neglected, only the ionizable surface groups present in particle were engaged. Consequently, PS and PMMA particles composed of anionic

ionizable groups were negatively charged and PS composed of cationic groups, were neutral in the presence of AOT. The electrophoretic mobility of all particles studied was reduced for high concentrations of CCAs due to an electrostatic screening created by the residual water present into inverse micelles, dispersed in the solution. From these results, the colloidal charging were related to many parameters such as the particle nature (*e.g.* acidic, basic, ionizable groups) and the CCA nature (*e.g.* concentration, acidic, basic).

The dissociation of soluble ionizable groups, *i.e.* ion pairs, present into polymer particles is another route to achieve electrophoretic particles in non-polar media.[11, 12, 36, 37] For instance, Bartlett *et al.* [12] have synthesized ammonium-based electrophoretic particles in dodecane. This strategy has weaknesses since, as far as we know, no negatively charged particles were obtained in the literature.

In this work, to avoid any solvent transfer, we first conducted polymerization induced self-assembly (PISA) using nitroxide mediated radical polymerization (NMRP) *via* dispersion polymerization in the electrophoretic medium, Isopar, a hydrocarbon oil ($\epsilon < 2$). Two types of macroinitiators, the SG1-terminated poly(lauryl acrylate), PLA-SG1, and the SG1-terminated poly(2-ethyl hexyl acrylate), PEHA-SG1 were used separately as efficient stabilizers for the polymerization of various hydrophilic monomers (*e.g.* Acrylic acid (AA), methyl methacrylate (MMA), 4-vinyl pyridine (4-VP)). The creation of latex was expected to occur *via in situ* formation of amphiphilic block copolymers with long insoluble hydrophilic blocks that precipitate leading to polymer particles stabilized with hydrophobic blocks. The free-surfactant route allows the synthesis of colloids without the presence of additional surfactants that could affect the EPID quality. To the best of our knowledge, no polymer particles have been synthesized by NMRP *via* dispersion polymerization in Isopar G. In a second part, the charging mechanism of the resulting particles was investigated by either adding a basic CCA, the tridodecylamine or by creating ionizable group on colloid surface.

1. Experimental Section

1.1 Materials

2-Ethylhexyl acrylate (98%;2-EHA) and 4-Vinylpyridine (96%;4-VP) inhibited with 100 ppm MEHQ were purchased from Alfa Aesar. Lauryl acrylate, inhibited by MEHQ, and Tridodecylamine (Dod₃N, >95%) were supplied by TCI. Methyl methacrylate (99%;MMA), inhibited with 100 ppm MEHQ, and methyl iodide (99%), stabilized by copper, were purchased from Acros. Anhydrous Acrylic acid (99%;AA) inhibited with 180-200ppm hydroquinone, Toluene and Tetrahydrofuran (THF) were supplied from Sigma aldrich. Isopar G, a commercial isoparaffinic hydrocarbon was supplied by Exxon Mobil Chemical. It consisted of C10 and C15 saturated hydrocarbons, with an aromatic content of 0.05% its dielectric constant is $\epsilon_r = 2$ and its refractive index is $n_{25}^D = 1.416$. It was used as received. MMA and 4-VP were distilled on CaH₂ under reduced pressure to remove the polymerization inhibitors and was subsequently stored at 2-3°C for no more than one week before use. Dod₃N was always stored under nitrogen atmosphere and used as received. Blocbuilder® was offered by Arkema and used without any further purification.

1.2 Synthesis of the macroinitiator

The synthesis of the macroinitiator was inspired by the work of Charbonnier *et al.*[13] For example, in a round bottom flask, 0.7g of Blocbuilder® and 56g of alkylacrylate (LA or 2-EHA acrylates) were added to 50mL of toluene. The mixture was stirred magnetically. Dissolved gases were removed making cycles of vacuum-nitrogen. The solution was heated for 2 hours and then cooled down in liquid nitrogen. Then macroinitiator was precipitated in cold methanol, and the viscous liquid obtained was dried at 50°C under vacuum overnight.

1.3 Synthesis of functional polymer particles

Dispersion polymerization protocols were inspired by the work of Charbonnier *et al.*[13] A typical dispersion polymerization in Isopar G involves the following steps: 1.2g (20wt% vs AA) of macroinitiator was solubilized in 90mL Isoparaffin G in a round bottom flask with 9.45g of AA (10v/v vs Isopar G). This solution was degassed by nitrogen bubbling for 1 hour. After oxygen removal, the solution was heated at 120°C under magnetic stirring (375 rpm) for 15 hours. Once the reaction was complete, the particle

dispersion was cooled down and purified by 3 cycles of centrifugation and redispersion in Isoparaffin G to remove the residual monomers and finally it was characterized.

1.4 Alkylation of amine-functionalized particles and determination of the ionizable groups number n

The amine-functionalized particles obtained from the NMRP *via* dispersion polymerization (0.6 g) and an equivalent of methyl iodide was mixed with 30 mL of Isopar G and inserted into a 50 mL round bottom flask with a reflux condenser. The mixture was heated at 120°C for 15 hours. At the end of the reaction, the particles were purified by successive centrifugation with Isopar G. The obtained particles were dried under vacuum. In order to determine the number of 4-vinyl pyridine groups quaternised, the elementary analysis of iodide and nitrogen was performed. We assume the quantity of nitrogen contained in the macroinitiators, (PLA-SG1) or (PEHA-SG1), negligible compared to the total quantity of nitrogen in poly(4-VP) particles. The ratio n is calculated with the following formula:

$$n = \frac{I(\text{wt}\%)}{M(I)} \times \frac{M(N)}{N(\text{wt}\%)} \quad \text{E1}$$

With $I(\text{wt}\%)$, $N(\text{wt}\%)$, the weight content and $M(I)$, $M(N)$, the molecular weight of iodide and nitrogen elements respectively. Particles were dried before the characterization due to their hygroscopic behavior. Their electrophoretic mobility was studied by redispersing particles in the desired non-polar solvent.

1.5 Determination of the stabilizer density

In order to quantify the stabilizer density, elemental analyses were performed. The density of the stabilizer was determined using the following equation:

$$N \text{ (nm}^{-2}\text{)} = \frac{P(\text{ppm}) m_{\text{part.}}}{10^6 \times N_p \times 31} \times \frac{N_A}{S_{\text{part.}}} \quad \text{E2}$$

Where $P(\text{ppm})$ is the phosphorus content in polymer particles determined by elemental analysis in ppm, $S_{\text{part.}}$ is the surface of polymer particles determined with the particle diameter. N_A (mol^{-1}) is the Avogadro constant and N_p is the number of phosphorus per molecule of the macroinitiator, $m_{\text{part.}}$ (g) was determined using the density of the polymer particle reported from the literature and its size. Particles were dried before characterization due to their hygroscopic behavior. For this purpose, it is assumed that all the macroalkoxylamines are located on particle surface. This assumption is commonly used in other studies. [10]

1.6 Characterizations

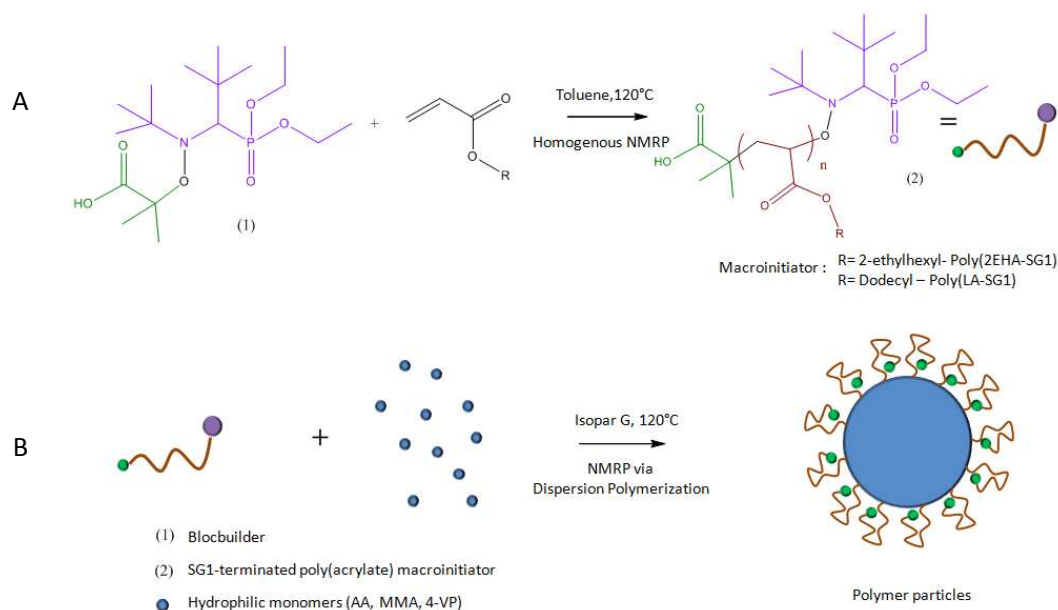
Size exclusion chromatography (SEC) of the macroinitiators was performed in CHCl_3 at 30°C with a flow rate of $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ using TSK Gel HXL Multipore column (size 30×7.8 , pore size $5\text{ }\mu\text{m}$) and a guard-column from Tosoh. The molecular weight and the macroinitiator dispersity $\bar{D}$ were determined by universal calibration. Latex particles were adsorbed on Formvar/Carbon grids and examined with a Transmission Electron Microscope (H7650, HITACHI, Tokyo, Japan) at 80kV using High Contrast Mode, equipped with a camera Orius 11Mpixel (Roper Scientific, France). ^1H and ^{31}P NMR experiments were acquired at room temperature in CDCl_3 on a Bruker Avance III HD spectrometer operating at 400.3 MHz and 162.0 MHz for ^1H and ^{31}P respectively. For ^{31}P , an inverse gated decoupling sequence was used with a 90° pulse angle and a delay time of 5s. The data were processed using Mestrenova software. Attenuated Total Reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) (Nicolet iS10, Thermo Scientific) was employed to examine the composition of polymer particles. The electrophoretic mobility and the hydrodynamic size of the particles were determined by Phase Analysis Light Scattering (PALS) and Dynamic light scattering (DLS) respectively, using a Nano ZS Malvern Instrument working at $\lambda = 633\text{ nm}$ and $\theta = 173^\circ$. A square-shaped wave electric field from 2.5 to $20\text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ was applied using a dip cell especially designed for measurements in a non-aqueous environment. Each sample was measured 5 times (100 runs/measurements). The electrophoretic mobility was considered independent of particle size, in agreement with the Hückel regime where $\kappa a < 0.1$, with κ the Debye parameter and a the particle radius. More specifically, Bartlett et al. have shown that the electrophoretic mobility of colloids charged by AOT in dodecane was constant independently of the particle size.[34] The electrophoretic mobility was not dependent of the particle concentration in the range of 0.001-0.05 wt% and the concentration used here was 0.025 wt%. The refractive index of the polymer particles ($n_{25}^D = 1.49$ for PMMA,[38] $n_{25}^D = 1.53$ for PAA, $n_{25}^D = 1.60$ for P4VP,[39]) are close to the refractive index of the solvent ($n_{25}^D = 1.416$) consequently the theory of Carrique *et al.*[40] was used to obtain the dimensionless charge number Z from the electrophoretic mobility measured. (See Supporting information for more details).

2. Results and discussion

2.1 Dispersion Nitroxide mediated polymerization in Isopar G

The dispersion polymerization of hydrophilic monomers was directly performed in Isopar G in the presence of the macroinitiators. The latter were previously created by homogenous NMRP in Toluene using Blocbuilder® leading to various molecular weight with a polydispersity, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, in the range of 1.4 and 1.8 (Supporting Information, Table S3.1, Figure S2.1 & S2.2).[13] (Scheme 1 – A) The hydrophobic block was used as a transfer initiator agent during the NMRP via dispersion polymerization of hydrophilic monomers inducing the creation of amphiphilic polymers that precipitated and formed particles. (Scheme 1 – B)

Scheme 1. Dispersion NMRP of hydrophilic monomers using SG1-terminated poly(acrylate-SG1) as macroinitiator. A) Homogenous NMRP of the macroinitiator in Toluene B) NMRP via Dispersion Polymerization of hydrophilic monomers in Isopar G.



To probe the effect of particle nature on electrophoretic mobility, synthesis of acidic and basic polymer particles Poly(4-vinylpyridine-co-lauryl acrylate); Poly(4-VP-co-LA), Poly(acrylic acid-co-lauryl acrylate); Poly(AA-co-LA), Poly(methyl methacrylate-co-lauryl acrylate); Poly(MMA-co-LA)) was performed. In addition, the effect of the initiator nature and size were studied by synthesizing particles with the aid of

Chapitre 3 : Polymérisation radicalaire contrôlée par le Blocbuilder® en dispersion dans un milieu apolaire pour le développement de particules électrophorétiques

different macroinitiators, with respect to their nature and molecular weight, Poly(EHA-SG1) and Poly(LA-SG1).

Table 1. Polymerization Conditions and particles characteristics. All the NMRP *via* dispersion polymerization were carried out at 120°C in Isopar G for 15h.

Sample Name	Stabilizer Used	Stabilizer ^b (wt% vs AA)	Monomer type	Monomer (v/v vs Iso G)	Conversion ^d (%)	Particle size ^c (nm)	τ_p (ppm) ^e	A (nm ²) ^f
A1(C19)	P(EHA ₄₁ -SG1)	3 [0.44]	AA	10	N.D	671±36 (0.05)	26	14.76
A2(C13)	P(EHA ₄₁ -SG1)	6[0.88]	AA	10	81.1	471±48 (0.1)	40	13.66
A3(C21)	P(EHA ₄₁ -SG1)	13[1.91]	AA	10	N.D	454±35 (0.08)	84	6.75
A4(C17)	P(EHA ₄₁ -SG1)	6[0.89]	AA	20	86.0	669±36 (0.05)	26	14.16
A5(C20)	P(EHA ₄₁ -SG1)	12[1.77]	AA	20	N.D	648±38 (0.06)	40	9.93
A6(C22)	P(EHA ₄₁ -SG1)	26 [3.82]	AA	20	N.D	496±33 (0.07)	58	8.95
B1(C23)	P(LA ₉₈ -SG1)	3[0.14]	AA	10	71.0	288±22 (0.08)	30	28.8
B2(C24)	P(LA ₉₈ -SG1)	6[0.28]	AA	10	87.0	298±31 (0.1)	35	25.54
B3(C25)	P(LA ₉₈ -SG1)	13[0.61]	AA	10	78.67	236±16 (0.07)	53	20.58
B4(C26)	P(LA ₉₈ -SG1)	6[0.28]	AA	20	83.3	410±52 (0.13)	19	33.05
B5(C27)	P(LA ₉₈ -SG1)	12[0.57]	AA	20	94.5	340±51 (0.15)	33	22.95
B6(C28)	P(LA ₉₈ -SG1)	26[1.23]	AA	20	99.0	276±26 (0.09)	52	17.94
C1(C41)	P(LA ₂₃ -SG1)	6 [0.24]	AA	10	93.5	306±16 (0.05)	177	4.75
D1 (H3)	P(LA ₆₀ -SG1)	6 [0.45]	4-VP	10	N.D	Aggregates		
D2(H9)	P(LA ₆₀ -SG1)	21.5[1.83]	4-VP	10	95.0	66 ±13 (0.19)	N.D	N.D
D3(H8)	P(LA ₆₀ -SG1)	17 [1.38]	4-VP	10	96.0	67±10 (0.15)	317	12.12
D4(H17)	P(LA ₂₂ -SG1)	21.5 [1.83]	4-VP	10	99.5	60±11 (0.19)	778	5.51
E1 (I5)	P(LA ₂₆ -SG1)	12.4 [2.1]	MMA	10	55.3	239±17 (0.07)	145	7.43

^aEstimated from SEC in chloroform with universal calibration ^bNumbers in brackets are in mmol.L⁻¹ ^cEstimated from TEM images over 100 particles. Numbers in brackets are the polydispersity (PDI) ^dDetermined by gravimetry ^eWeight content of phosphorus element determined by elementary analysis ^fMacroinitiator grafting density (see experimental part for the calculation)

In Table 1 and Figure 1, the experimental conditions and the corresponding results of the NMRP Mediated dispersion polymerization in Isopar G were presented. Spherical particles of various polymers (PAA, P4VP and PMMA) with a narrow size distribution were obtained such as the acidic P(AA-co-EHA) particles, with a diameter between 450 and 670 nm (PDI from 0.05 until 0.1) and the basic P(4VP-co-LA), with a diameter in the range of 70 nm (PDI close to 0.2). As stated in the literature related to polymerization in dispersion,[1, 8-10, 13, 14] the amount of stabilizers and monomer had a significant impact on particle size. Regarding the stabilizer PEHA₄₁-SG1, its quantity was 3, 6, 13 wt.% for respectively the samples A1, A2 and A3 and the particle diameter was 670, 470 and 450 nm respectively.

The more macroinitiators there was, the smaller the particles were, due to the better ability of the macroalkoxylamine to stabilize the total surface area of the system.[10] The same conclusions were obtained for samples A4 to A6, B1 to B3 and B4 to B6 and the general trend is reported in Figure 2. The ratio of monomer to solvent also had an impact on particle size. For the same quantity of macroinitiator vs. acrylic acid, particles were larger when more monomer was added into solution. For example, for samples A2 and A5, at 6wt% of PEHA₄₁-SG1, the particles size were 471 and 648 nm for 10v/v or 20v/v respectively of AA vs. Iso G. The same phenomenon was observed with PLA₉₈-SG1 in the case of samples B3 and B5. Additionally, depending on the monomer, the quantity of macroinitiator needed to reach stable dispersion varied. For acidic particles, 3wt% of the stabilizer was enough to obtain stable dispersion while for poly(4-VP-co-LA), 6wt% of stabilizer lead to the formation of aggregates into the solution. At least 17wt% of stabilizers was needed to have stable dispersion of the P4VP. This proved that particles stabilization depend on the particle nature. The macroinitiator grafting density is given in Table 1. From these data, it can be noticed the larger the particle, the more surface area was occupied by a molecule of macroinitiator. For instance, by comparing sample A4 and A6, the particle diameters reported were respectively 669 and 496 nm and their corresponding area per stabilizer molecule was 14.16 and 8.95 nm². This aspect was already reported for radical polymerization in dispersion in non-polar medium.[8, 10] Additionally, for particles synthesized with the same type of macroinitiator and monomer concentrations the use of different macroinitiator molecular weight lead to lower stabilizer grafting densities for large macroalkoxylamine. For instance, for samples B2 and C1, macroinitiators used were PLA₉₈-SG1 and PLA₂₃-SG1 respectively and the corresponding grafting surface densities were 25.54 nm² and 4.75 nm². This is consistent with the literature declaring that high molecular weight stabilizer occupy larger surface area on particle.[10]

According to samples C1 and B2, the molecular weight did not have any impact on particle size. For C1, the macroalkoxylamine used was around 4 times smaller than the one used for B2 and no significant variation of particles size was observed, 305 and 300 nm respectively. This result is in agreement with the work from Charbonnier *et al.*[13], close to our system. Therefore, the same argument could be adapted here: the number of macroinitiators per particles determined in the precipitation step was not influenced by the molecular weight of the stabilizer.

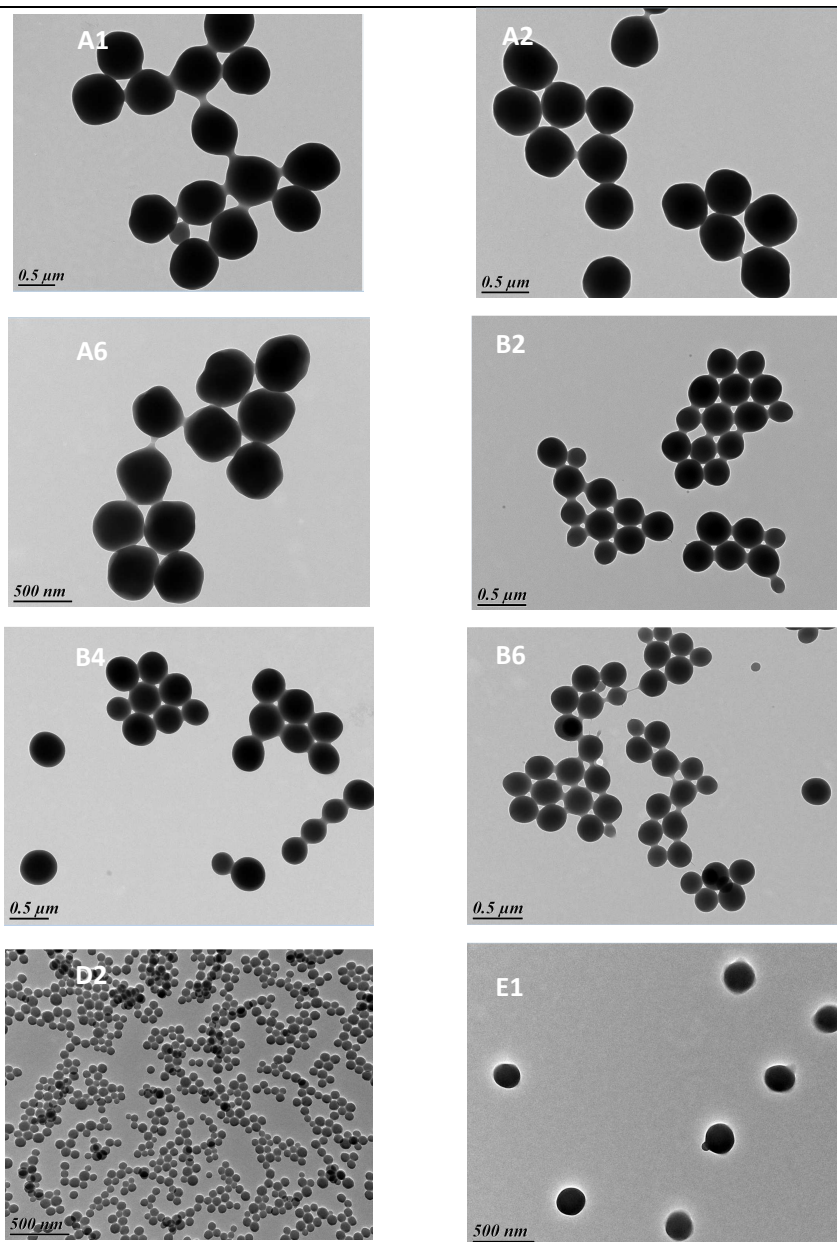


Figure 1. TEM images of polymer particles obtained from NMR polymerization dispersion in Isopar G. A1- 3wt% A2- 6wt% (vs. AA) of P(EHA₄₁-SG1) for 10% of AA (v/v vs. Iso G) A6- 26 wt% of P(EHA₄₁-SG1) (vs. AA) for 20% AA (v/v vs. Iso G) B2- 6 wt% (vs. AA) of P(LA₉₈-SG1) for 10 % of AA (v/v vs. Iso G) B4- 6 wt% B6- 26wt% (vs. AA) of P(LA₉₈-SG1) (vs. AA) for 20% of AA (v/v vs. Iso G) D2- 21.5 wt% of P(LA₆₀-SG1) (vs. 4VP) with 10% of 4-VP (v/v vs. Iso G) E1- 12.4 wt% P(LA₂₆-SG1) (vs. MMA) with 10% (v/v vs. Iso G).

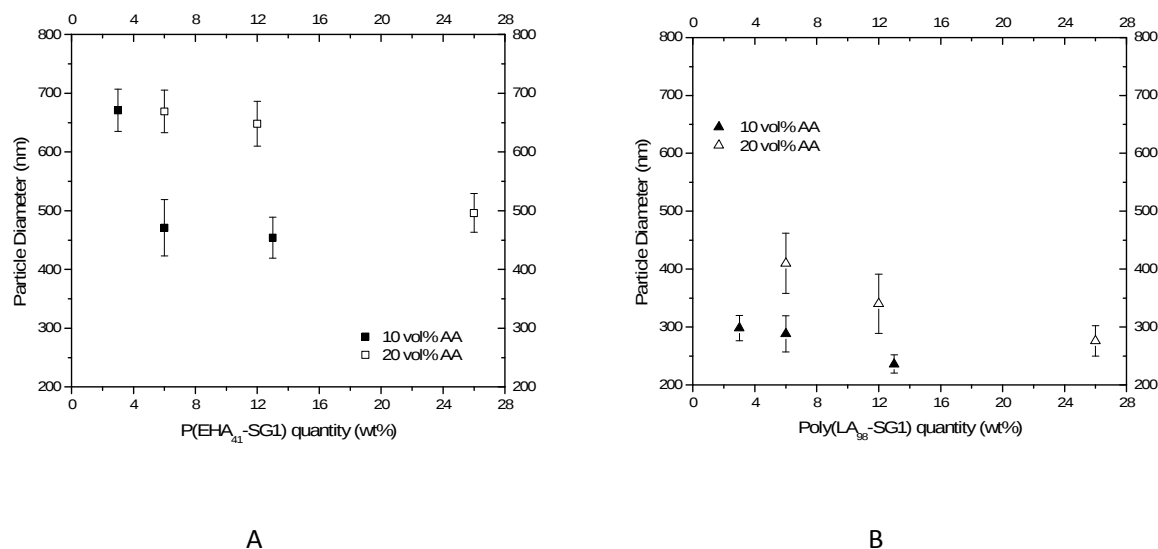


Figure 2. Particle diameter obtained with NMRP via dispersion Polymerization of AA in Isopar G using two types of macroinitiators, while varying their quantity. a) Poly(EHA₄₁-SG1) b) Poly(LA₉₈-SG1). Filled and empty dots correspond to 10 and 20 vol% with respect to Isopar G.

In summary, we have successfully demonstrated the synthesis by NMRP *via* dispersion polymerization of acidic and basic polymer particles using macroalkoxylamine as the stabilizer. In the following sections, the charging mechanism of these colloids is explored by using two different strategies: the addition of a basic charge control agent and the ionization of functional groups onto the above prepared polymer particles

2.2 Charging mechanism of polymer particles

2.2.1 Charging mechanism of polymer particles in the presence of tridodecylamine, a basic charge control agent.

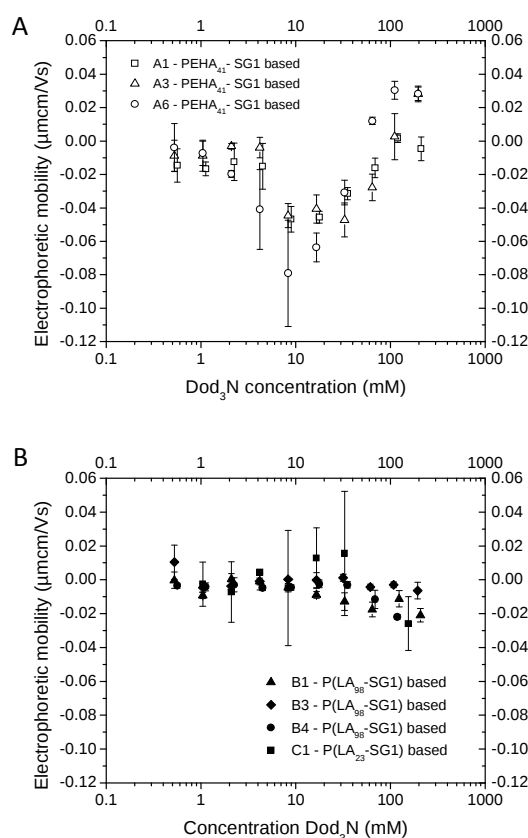
In this part, a study was conducted to see which acid base reaction occur between the previously synthesized polymers particles and tridodecylamine (Dod₃N). The latter has already been used as a charge control agent to negatively charge mineral oxide in Isopar G. It has been proven that this CCA has a relatively strong point of charge inversion of 11, therefore, it was expected to charge all particles with a pIE or a pKa below that value.

According to Figure 3, Samples A and B had a low electrophoretic mobility regardless of the tridodecylamine concentration. For the particles Poly(AA-co-EHA), samples A1, A3 and A6, the

Chapitre 3 : Polymérisation radicalaire contrôlée par le Blocbuilder® en dispersion dans un milieu apolaire pour le développement de particules électrophorétiques

electrophoretic mobility was slightly negative and reached a maximum at 8 mM of Dod₃N. These negative charges were probably induced by acid-base interactions between tridodecylamine and acrylic acid groups (pKa=4.25, [41]), components of the particle. The mobility reported for these particles was approximately 10 times lower than the mobility of TiO₂-SiO₂-OTS reported from the Chapter 2 (cf Figure 3C). It could be argued that the steric hindrance and the afunctionality of the polymeric stabilizer P(EHA₄₁-SG1) prevent the acid-base interaction between the AA and tridodecylamine, therefore, no mobility or a weak mobility on particle surface were detected in the presence of Dod₃N.

From Figure 3A, particle size and monomer ratio had no effect on particle mobility. For examples, Sample A1 and A3 had different sizes (of more than 200 nm difference) and their corresponding mobilities were equal. Sample A3 and A6 had approximately the same size (30nm difference) and only the ratio of monomer to solvent differed however, their mobility was found to be equal. These results are consistent with several studies concerning colloidal charging in non-polar media that stated no effect on the particle size on the electrophoretic mobility.[25, 34, 38]



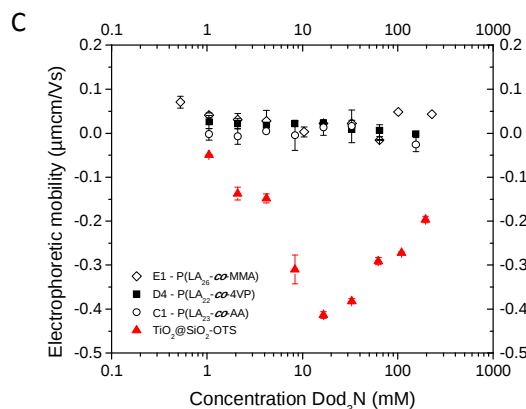


Figure 3. Electrophoretic mobility of particles as a function of tridodecylamine concentration ($E=10\text{ kV/m}$). A-Particles of Poly(AA-co-EHA), B-Particles of Poly(AA-co-LA) C-Particles of different cores (4-VP, MMA or AA) (filled dots) stabilized by PolyLA₂₂-SG1 or PolyLA₂₆-SG1 and TiO₂-SiO₂-OTS (red empty dots) from previous study.

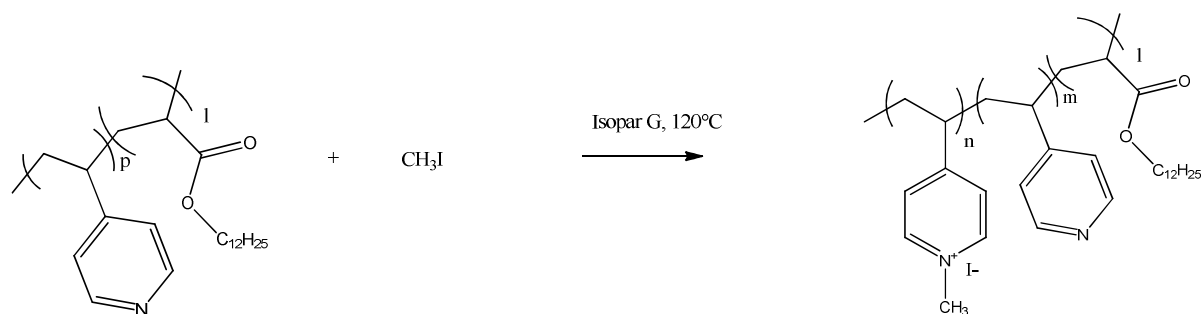
The electrophoretic mobilities in the presence of tridodecylamine for acidic particles P(LA-co-AA) are presented in the Figure 1B. Particles were found to be neutral at any CCA studied concentration. By comparing samples B1 and B4, with two different particle diameters, respectively 288 and 410 nm, their corresponding electrophoretic behaviors were similar. Therefore, as we saw for P(EHA₄₁-co-AA), the particle size had no effect on particle charge. By comparing particles B1, B3 and B4 synthesized with P(LA₉₈-SG1) and the particle C1 with P(LA₂₃-SG1), the electrophoretic mobility as a function of tridodecylamine concentration was comparable, meaning the molecular weight had no impact on the electrophoretic mobility. Therefore, even for P(LA₂₃-SG1)-based particles, the steric hindrance was enough to prevent acid base interactions. Last but not least, in Figure 1C, the electrophoretic mobilities of different polymer particles, P(LA₂₆-co-AA), P(LA₂₂-co-4VP), P(LA₂₆-MMA) were analyzed as a function of tridodecylamine concentration. In this section, the particle core varied while keeping macroinitiator nature constant with similar molecular weights. The charge of the polymer particles was found to be independent of the particle nature (the core being either acidic or basic). We deduced that no acid-base interactions were possible with particles core, due to the large afunctional macroalkoxylamine avoiding the CCA to reach the particle core.

To conclude, no acid-base interactions were involved for all the polymer particles stabilized by PLA-SG1 type in the presence of Dod₃N. For polymer particles stabilized by PEHA-SG1, particles were slightly negatively charged due to weak acid-base interactions, between PAA core and the charge control agent. The absence of acid-base interactions could be explained by the steric hindrance of the stabilizer and its afunctionality preventing the reaction between the particle core and the CCA.

2.2.2 Charge polymer particles via. the presence of ionizable groups onto polymer particles

In this section, the pyridine sub units of samples D3 and D4 stabilized with different macroinitiator molecular weight, P(LA₉₈-SG1) and P(LA₂₃-SG1), were quaternized with methyl iodide to obtain ionizable groups (Scheme 2). In the following, we consider the number p of 4VP subunits which was equal to $n + m$, n and m being the number of quaternized and uncharged groups respectively. (See Scheme 2) In Table 2, the number of ionizable groups were given thanks to the elemental analysis of the nitrogen and iodide of the resulting particles.

Scheme 2. Alkylation of amine-functionalized particles with methyl iodide.



Chapitre 3 : Polymérisation radicalaire contrôlée par le Blocbuilder® en dispersion dans un milieu apolaire pour le développement de particules électrophorétiques

Table 2. Electrophoretic mobility of amine functionalized particles. The alkylation was performed in Isopar G, at 120°C for 15h with the respective n_{eq}

Sample Name	Stabilizer used	n_{eq} (CH ₃ -I) vs. 4VP	n (R ₃ N ⁺ -CH ₃ , I ⁻) ¹	D _H (nm) ²	E mobility (μmcm/Vs) ³	Z ⁴
D3	PLA ₆₀ -SG1	0	0.00	129	0.03	1
D3-Q1	PLA ₆₀ -SG1	0.2	0.29	111	0.57	20
D3-Q2	PLA ₆₀ -SG1	0.5	0.48	113	0.40	14
D3-Q3	PLA ₆₀ -SG1	1	0.94	115	0.43	16
D3-Q4	PLA ₆₀ -SG1	10	1.00	119	0.28	11
D4	PLA ₂₂ -SG1	0	0.00	72	0.09	2
D4-Q1	PLA ₂₂ -SG1	0.2	0.34	128	0.46	19
D4-Q2	PLA ₂₂ -SG1	0.5	0.56	127	0.55	23
D4-Q3	PLA ₂₂ -SG1	2	0.82	132	0.19	8
D4-Q4	PLA ₂₂ -SG1	10	0.92	134	0.08	3

¹Determined by elementary analysis of iodine and nitrogen ²The hydrodynamic diameter was determined by DLS ³The electrophoretic mobility was measured by PALS ⁴The theory of Carrique *et al.* was used to calculate particles charge (Z) from the electrophoretic mobility measurement. [40]

By comparing the number of methyl iodide molecules added, n_{eq} (CH₃-I), and the resulting number of ammonium groups, n (R₃N⁺-CH₃, I⁻), the latter was close to the theoretical one for the targeted n_{eq} lower or equal to 0.5 (vs. amine groups). However, to reach a full conversion of pyridine subunits into ammonium groups, an increase by 10 of the methyl iodide molar equivalent was required to increase the irreactivity and lead to a full conversion (100% and 92% for respectively D3-Q4 and 92%). For each sample, the electrophoretic mobility was studied depending on the solvent. In Supporting Information, Table S3.2, the electrophoretic mobility of samples D3 and D4 in Isopar G and in Toluene was found to be lower than the limit of detection of the apparatus, independently of the ratio n . The Bjerrum length, λ_B , *i.e* the distance of separation between opposite charges at which the Coulombic attraction energy is equal to the thermal energy, could argue these results. In Isopar G and in Toluene, its corresponding value is equal to 28 nm and 23 nm respectively. Therefore, the counter anion, iodide, is too small to be dissociated from particles leading to a neutral particle charge. The same particles showed different electrophoretic mobilities when THF was the dispersed medium. In Table 2, the electrophoretic mobility and the charge of these amine-based particles was measured when THF was

the dispersed medium, the latter were found to vary as a function of the ratio n . For samples D3 and D4, it was reported more charge on particles for low ratio n and the inverse for higher ratio. For instance, for particles D4-Q1 and D4-Q2 with n equal to 0.34 and 0.56, had a charge number of 19 and 23 respectively and for higher ratios n , 0.82 and 0.92, the particle charge decreased. The charging mechanism of these colloidal particles could be again explained by the Bjerrum length that is in THF, 7.4 nm, 4 times smaller than in Isopar G. Therefore, the dissociation of the ionizable groups is energetically more favorable and leads to positively charged particles. The decrease of the electrophoretic mobility could be related to screening of the double layer for high ratios n .

By comparing quaternized D3 and D4 samples, the stabilizer molecular weights had no impact on particle charge. This statement is consistent with the charge of particles Poly(AA-co-LA) in the presence of tridodecylamine.

In this section, the creation of ammonium groups lead to positively charged particles dispersed in THF. In Isopar G and Toluene, the Bjerrum length was higher, therefore, no electrophoretic behavior was observed.

Conclusions

Well defined polymer particles were synthesized by NMRP *via* dispersion polymerization in a non-polar medium, the Isopar G. The electrophoretic behavior of resulting colloids was studied by using two strategies: the addition of Dod₃N CCA or the dissociation of ionizable groups. Both procedures lead to a functional polymer particles in Isopar G. The latter could be desirable for the creation of the next generation of EPIDs.[42] As an example, display prototypes created by Ricoh, Ltd [43, 44] are composed of three types of particles: positively charged particles, negatively charged particles and neutral particles. This composition is useful for the creation of multi-colored EPIDs.

References

1. Richez, A.P., et al., *Dispersion polymerization in non-polar solvent: Evolution toward emerging applications*. Progress in Polymer Science, 2013. **38**(6): p. 897-931.
2. Ota, *Electrophoretic Image Display (EPID) Panel*. Proceedings of IEEE, 1973. **61**: p. 832-836.
3. Comiskey, B., et al., *An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays*. Nature, 1998. **394**(6690): p. 253-255.
4. Heikenfeld, J., et al., *Review paper: A critical review of the present and future prospects for electronic paper*. Journal of the Society for Information Display, 2011. **19**(2): p. 129-156.
5. Chen, Y., et al., *Electronic paper: Flexible active-matrix electronic ink display*. Nature, 2003. **423**(6936): p. 136-136.
6. Fielding, L.A., et al., *RAFT dispersion polymerization in non-polar solvents: facile production of block copolymer spheres, worms and vesicles in n-alkanes*. Chemical Science, 2013. **4**(5): p. 2081-2087.
7. Ryan, J., et al., *First nitroxide-mediated free radical dispersion polymerizations of styrene in supercritical carbon dioxide*. Polymer, 2005. **46**(23): p. 9769-9777.
8. Houillot, L., et al., *Dispersion Polymerization of Methyl Acrylate in Nonpolar Solvent Stabilized by Block Copolymers Formed In situ via the RAFT Process*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010. **2**(2): p. 434-442.
9. Klein, S., et al., *Preparation of monodisperse PMMA microspheres in nonpolar solvents by dispersion polymerization with a macromonomeric stabilizer*. Colloid and Polymer Science, 2003. **282**(1): p. 7-13.
10. Richez, A.P., et al., *Poly(dimethylsiloxane)-Stabilized Polymer Particles from Radical Dispersion Polymerization in Nonpolar Solvent: Influence of Stabilizer Properties and Monomer Type*. Langmuir, 2014. **30**(5): p. 1220-1228.
11. Sanchez, R. and P. Bartlett, *Synthesis of charged particles in an ultra-low dielectric solvent*. Soft Matter, 2011. **7**(3): p. 887-890.
12. Hussain, G., A. Robinson, and P. Bartlett, *Charge Generation in Low-Polarity Solvents: Poly(ionic liquid)-Functionalized Particles*. Langmuir, 2013. **29**(13): p. 4204-4213.
13. Charbonnier, A., et al., *Synthesis of functional polymer particles by dispersion polymerization in organic media: A tool toward stable electrophoretic inks*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013. **51**(21): p. 4608-4617.
14. Grignard, B., et al., *Dispersion nitroxide mediated polymerization of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide using in situ formed stabilizers*. Polymer Chemistry, 2010. **1**(6): p. 837-840.
15. Harris, H.V. and S.J. Holder, *Octadecyl acrylate based block and random copolymers prepared by ATRP as comb-like stabilizers for colloidal micro-particle one-step synthesis in organic solvents*. Polymer, 2006. **47**(16): p. 5701-5706.
16. Houillot, L., et al., *Synthesis of Well-Defined Polyacrylate Particle Dispersions in Organic Medium Using Simultaneous RAFT Polymerization and Self-Assembly of Block Copolymers. A Strong Influence of the Selected Thiocarbonylthio Chain Transfer Agent*. Macromolecules, 2007. **40**(18): p. 6500-6509.
17. Srinivasan, S.A., et al., *Preparation of thermally labile PMMA particles by combined non-aqueous dispersion polymerization and polymer chain transfer*. Polymer, 1998. **39**(6-7): p. 1497-1501.

18. Dan, M., et al., *Dispersion RAFT polymerization of 4-vinylpyridine in toluene mediated with the macro-RAFT agent of polystyrene dithiobenzoate: Effect of the macro-RAFT agent chain length and growth of the block copolymer nano-objects*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013. **51**(7): p. 1573-1584.
19. Kim, J., et al., *Anionic dispersion polymerization. I. control of particle size*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1996. **34**(16): p. 3277-3288.
20. Hu, H. and R.G. Larson, *Preparation of Fluorescent Particles with Long Excitation and Emission Wavelengths Dispersible in Organic Solvents*. Langmuir, 2004. **20**(18): p. 7436-7443.
21. Awan, M.A., V.L. Dimonie, and M.S. El-Aasser, *Anionic dispersion polymerization of styrene. I. Investigation of parameters for preparation of uniform micron-size polystyrene particles with narrow molecular weight distribution*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1996. **34**(13): p. 2633-2649.
22. Smith, C.A., et al., *Synthesis of polyurethane particles in supercritical carbon dioxide using organocatalysts or organocatalytic surfactants*. Green Chemistry, 2013. **15**(10): p. 2769-2776.
23. Chambon, P., et al., *Synthesis of core-shell polyurethane-polydimethylsiloxane particles in cyclohexane and in supercritical carbon dioxide used as dispersant media: a comparative investigation*. Polymer, 2005. **46**(4): p. 1057-1066.
24. Guo, Q., et al., *Surfactant mediated charging of polymer particles in a nonpolar liquid*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **392**(0): p. 83-89.
25. Espinosa, C.E., et al., *Particle Charging and Charge Screening in Nonpolar Dispersions with Nonionic Surfactants*. Langmuir, 2010. **26**(22): p. 16941-16948.
26. Kemp, R., et al., *Nanoparticle Charge Control in Nonpolar Liquids: Insights from Small-Angle Neutron Scattering and Microelectrophoresis*. Langmuir, 2010. **26**(10): p. 6967-6976.
27. Sainis, S.K., J.W. Merrill, and E.R. Dufresne, *Electrostatic Interactions of Colloidal Particles at Vanishing Ionic Strength*. Langmuir, 2008. **24**(23): p. 13334-13337.
28. Hsu, M.F., E.R. Dufresne, and D.A. Weitz, *Charge Stabilization in Nonpolar Solvents*. Langmuir, 2005. **21**(11): p. 4881-4887.
29. Dukhin, A. and S. Parlia, *Ions, ion pairs and inverse micelles in non-polar media*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2013. **18**(2): p. 93-115.
30. Yin, P.-P., et al., *Fine encapsulation of dual-particle electronic ink by incorporating block copolymer for electrophoretic display application*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **388**(1): p. 67-73.
31. Parent, M.E., et al., *Influence of Surfactant Structure on Reverse Micelle Size and Charge for Nonpolar Electrophoretic Inks*. Langmuir, 2011. **27**(19): p. 11845-11851.
32. Poovarodom, S. and J.C. Berg, *Effect of particle and surfactant acid-base properties on charging of colloids in apolar media*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **346**(2): p. 370-377.
33. Gacek, M., G. Brooks, and J.C. Berg, *Characterization of Mineral Oxide Charging in Apolar Media*. Langmuir, 2012. **28**(5): p. 3032-3036.
34. Roberts, G.S., et al., *Electrostatic Charging of Nonpolar Colloids by Reverse Micelles*. Langmuir, 2008. **24**(13): p. 6530-6541.
35. Smith, G.N. and J. Eastoe, *Controlling colloid charge in nonpolar liquids with surfactants*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(2): p. 424-439.
36. Li, J., et al., *Preparation and characterization of TiO₂-cationic hybrid nanoparticles as electrophoretic particles*. Applied Surface Science, 2012. **258**(7): p. 3152-3157.
37. Badila, M., et al., *Encapsulation of TiO₂ in poly(4-vinyl pyridine)-based cationic microparticles for electrophoretic inks*. Polymer, 2008. **49**(21): p. 4529-4533.

38. van der Linden, M.N., et al., *Charging of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) Colloids in Cyclohexyl Bromide: Locking, Size Dependence, and Particle Mixtures*. Langmuir, 2015. **31**(1): p. 65-75.
39. Cesteros, L.C., J.R. Isasi, and I. Katime, *Phase Behavior of Poly(4-vinylpyridine)/Poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol) Blends*. Macromolecules, 1994. **27**(26): p. 7887-7892.
40. Carrique, F., F.J. Arroyo, and A.V. Delgado, *Electrokinetics of Concentrated Suspensions of Spherical Colloidal Particles with Surface Conductance, Arbitrary Zeta Potential, and Double-Layer Thickness in Static Electric Fields*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **252**(1): p. 126-137.
41. Perrin, D.D., ed. *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*. Butterworths ed. 1965: London.
42. Poovarodom, S., S. Poovarodom, and J.C. Berg, *Effect of alkyl functionalization on charging of colloidal silica in apolar media*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **351**(2): p. 415-420.
43. M. Masuzawa, M.Y., Y. Nijoh, T. Kitamura, ed. *NIP24 and Digital Fabrication* ed. S.f.I.S.a. Technology. Vol. p.146. 2008: Pittsburgh.
44. H. Endo, M.M., S. Nakamura, N. Miyagawa, T. Kitamura, ed. *NIP24 and Digital Fabrication*. Society for Imaging Science and Technology. Vol. p.154. 2008: Pittsburgh.

Chapter 4 : Synthesis and charge of hybrid particles in non-polar media

Introduction	92
1. Experimental section.....	96
1.1 Materials.....	96
1.2 Synthesis of the macroinitiator	96
1.3 Synthesis of hybrid particles.....	96
1.4 Estimation of the density	97
1.5 Characterizations.....	97
2. Results and discussion.....	98
2.1 The Nitroxide Mediated Radical Polymerization <i>via</i>. Dispersion Polymerization of hybrid particles in Isopar G	98
2.1.1 Macroalkoxyamine adsorption on pigments surfaces	98
2.1.2. Acidic hybrid particles by NMRP dispersion polymerization of acrylic acid (AA).....	104
2.1.3. Basic hybrid particles by NMRP dispersion polymerization of 4-vinyl pyridine (4-VP)	110
2.2 Charge of hybrid particles in Isopar G	115
2.2.1 Hybrid particles charging in presence of tridodecylamine, a basic charge control agent .	115
2.2.2 Ageing of the electrophoretic inks	121
2.2.3. Interactions between acidic and basic hybrid particles	124
Conclusions	127
References.....	128

Introduction

Since the beginning of this century, an increased interest has been devoted to the synthesis of inorganic and organic nanocomposites. These materials can be defined as colloidal particles that are composed of organic and inorganic domains. [1] When these domains form two macroscopic phases the material is classified as a composite particle and when they are mixed at the molecular level they are considered to be hybrid particles. These types of materials possess excellent properties such as mechanical properties, thermal stability and optical properties to name a few. In the case of hybrid electrophoretic particles, we are interested mainly in optical properties. As it was previously introduced, the targeted particles for the EPID have a diameter between 250 nm and 2 μm and are composed of pigment and polymer mainly for the purpose of optical properties and stability issues respectively. In the literature, as depicted in Figure 1, three main different methods to synthesize this kind of nanocomposite particles have been described: [1]

- 1) The self-assembly of preformed organic and inorganic components
- 2) The polymerization of organic species in the presence of previously synthesized inorganic components
- 3) The simultaneous reaction of organic and inorganic species

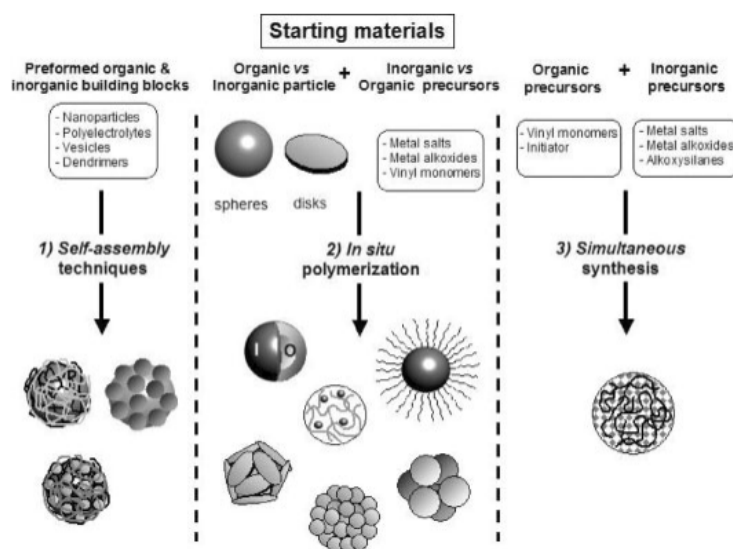


Figure 1 : The three different routes to synthesize Inorganic-organic particles[1]

In this work, in order to synthesize electrophoretic particles, we decided to follow the second route based on *in situ* polymerization in the presence of inorganic or organic pigments. As the targeted hybrid particle should be stable in apolar media ($\epsilon=2$), the synthesis was performed by nitroxide mediated radical polymerization (NMRP) directly in the electrophoretic medium: Isopar G. This surfactant free process avoids any solvent transfer that can have an impact on hybrid particles stability. In addition, dispersion polymerization was used to obtain nanocomposites particles with diameters between 200 nm and 2 μm . Although few articles are devoted to the synthesis of hybrid particles by dispersion polymerization, such materials can be well controlled through this method of polymerization. For example, Bourgeat Lami *et al.* [2-5] successfully encapsulated silica particles within polystyrene in the presence of two types of stabilizers: the poly(N-vinylpyrrolidone) or poly(styrene-*block*-ethylene oxide) by dispersion polymerization in polar media. The size and the nature of silica beads were proved as important parameters for the control of hybrid particles characteristics (*e.g.* morphology, composition). The encapsulation of silica bead was reported to be strongly dependent on the grafting of 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPS) prior to polymerization. Thanks to this modification, pigments were less hydrophilic and were encapsulated into the polystyrene. The larger the diameter of silica particles, the more individual silica particles were encapsulated. Without these modifications, hydrophilic silica particles played the role of stabilizers and were located on the surface of polystyrene particles.

To our knowledge, no hybrid materials have been synthesized by NMRP *via* dispersion polymerization. This type of radical polymerization belongs to the Controlled Radical Polymerization (CRP), often used for its ease to control the polymer properties such as the molecular weight, and its dispersity, etc. It is also a good compromise to overcome the drawbacks specific to classical radical polymerization (terminations and chain transfer reactions) and the ones specific to ionic polymerization (hard experimental conditions).

Different morphologies of hybrid materials can be synthesized by using CRP. On one hand, core corona particles can be synthesized *via* the '*grafting from*' technique, [6-15] *i.e.* the transfer agent of RAFT, or initiator of ATRP or NMRP are covalently linked to the pigment surface and by CRP, form large polymer chains that grow from the surface. On the other hand, core shell hybrid materials can be obtained by the precipitation of polymer on pigment surface. CRP based stabilizers adsorbed on pigment surfaces, extend their chain with another block that precipitate onto the pigment during the polymerization.[16-27]. In the literature, hybrid particles synthesized by CRP are made in polar media. A hydrophilic precursor made by NMRP, RAFT or ATRP reacted by polymerization in emulsion or miniemulsion with monomers in the presence of inorganic components to create hybrid particles. The group of Van Herk *et al.* had, for instance, used macro RAFT agents to create hybrid particles of

gibbsite encapsulated by Poly(butyl acrylate-co-acrylic acid).[28] The macroRAFT agents adsorbed on gibbsite surfaces through electrostatic interaction and the emulsion polymerization was induced on the pigment surface. (Figure 2)

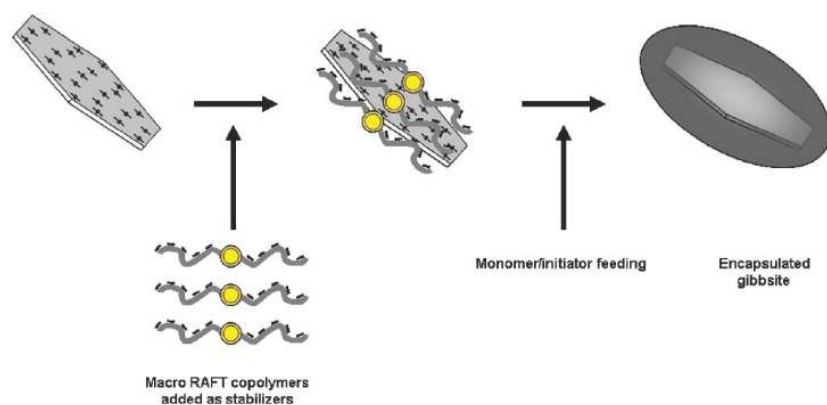


Figure 2 : Schematic representation of the synthesis of Anisotropic Polymer/Gibbsite Nanocomposite Latex Particles by Aqueous Starved Feed Emulsion Polymerization with the use of RAFT Copolymers as Stabilizers.[28]

The main advantage of this process is the encapsulation of various pigments such as cerium dioxide,[17, 19, 23] titanium dioxide,[18, 21] gibbsites,[28] phthalocyanine,[18] and silica nanoparticles.[26] Therefore by using this strategy, many types of colored hybrid particles can be synthesized, this is of paramount interest for multi-color electrophoretic displays. By using NMRP through dispersion polymerization in Isopar G, we would like to use a variant of the core shell strategy, the Polymerization Induced Self Assembly (PISA). The main issue concerns the macroinitiator used to encapsulate the pigment which can be block copolymer instead of statistical one.[28] In fact, in the PISA process adapted for non-polar media, hydrophobic macroinitiators, synthesized by NMRP, stabilize pigment and their polymerization with hydrophilic monomers create block copolymers that self assemble to form particles precipitating on the pigment surface. This technique was well described in polar media for hybrid particles in the article of X. G. Qiao *et al.*[26] First, the synthesis by NMRP in polar media of a hydrophilic macroinitiator was performed and the resulting polymer adsorbed onto the silica surface. Secondly, the formation of multipod-like Silica/Polymer latex particles was induced by the self-assembly of the polymerized hydrophobic block that precipitated on pigment surface. (Figure 3)

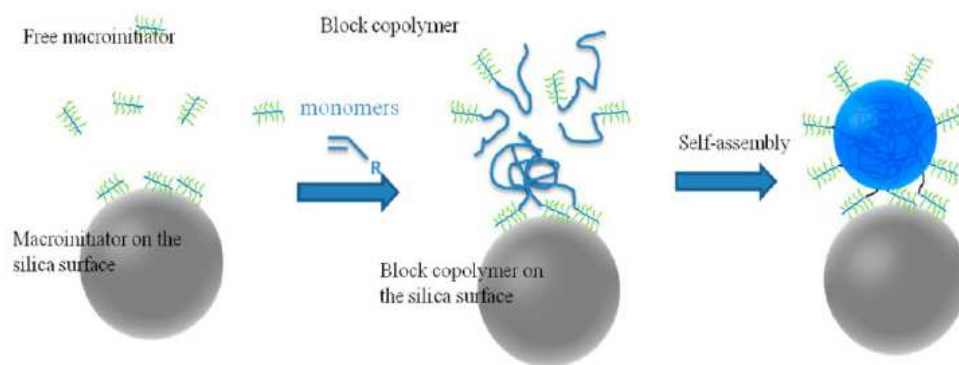


Figure 3: Schematic representation of Silica/Polymer latex particles by NMRP-Mediated Polymerization-Induced Self Assembly of Block copolymers[26]

In this work, we investigated numerous parameters involved in the NMRP *via* dispersion polymerization of hybrid particles such as pigment type, polymer, macroinitiator, etc. Then, their respective charging mechanism was performed in the presence of tridodecylamine (Dod_3N), a basic charge control agent. The correlation between the particles' characteristics and their charge was investigated by studying the effect of the components (polymer, pigment), the "ageing" of the ink. Finally, the interactions between acidic and basic particles was discussed. As acid-base interactions are highly described between surfactants and particles, we expected by mixing hybrid particles together, an exchange of hydrogen leading to negatively and positively charged particles as it is illustrated in Figure 4.

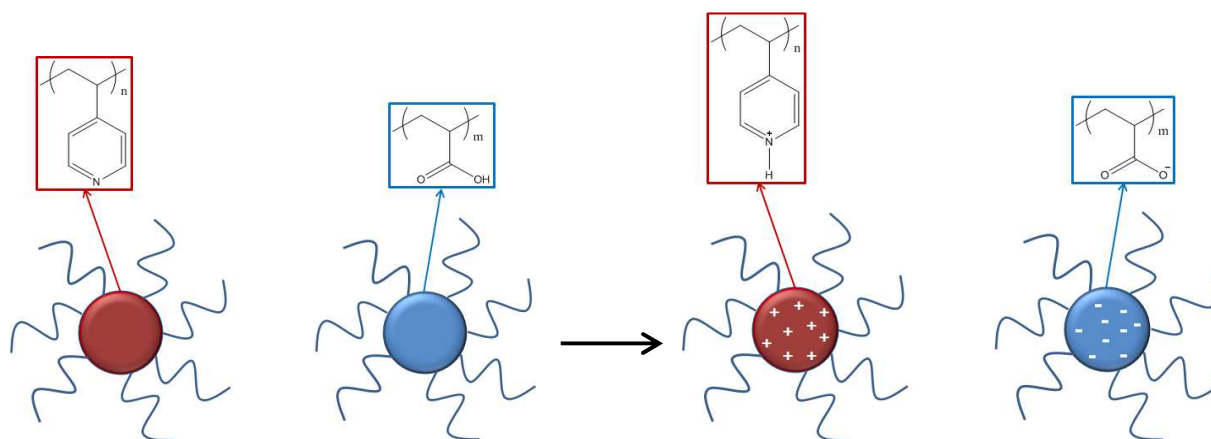


Figure 4: Schematic representation of acid base interactions between hybrid particles.

1. Experimental section

1.1 Materials

2-Ethylhexyl acrylate (98%;2-EHA) 4-Vinylpyridine (96%;4-VP) inhibited with 100 ppm MEHQ Tetraethoxysilane (TEOS; 98%) and ammonium hydroxide 28% w/w aq. solution were purchased from Alfa Aesar. Lauryl acrylate, inhibited by MEQH and Phthalocyanine green (P.G) were supplied by TCI. Acrylic acid anhydrous (99%;AA) inhibited with 180-200ppm hydroquinone was purchased from Sigma Aldrich. n-octyltrimethoxysilane (OTS; 97%) and n-dodecyltrimethoxysilane (DTS; 93%) were purchased from ABCR. Isopar G, a commercial isoparaffinic hydrocarbon was supplied by Exxon Mobil Chemical. It consisted of C10 and C15 saturated hydrocarbons, with an aromatic content of 0.05% and was used as received. 4-VP were distilled on CaH_2 under reduced pressure to remove the polymerization inhibitors and was subsequently stored at 2-3°C for no more than one week before use. Tridodecylamine (Dod_3N , >95%) was purchased from TCI and was always stored under nitrogen atmosphere. Blocbuilder® was offered by Arkema and used without any further purification. TiO_2 was provided by Cristal Global and Fe_2O_3 was supplied from KREMER Pigmente.

1.2 Synthesis of the macroinitiator

The synthesis of the macroinitiator was inspired by the work from Charbonnier et al.[29] For example, in a round bottom flask, 0.7g of Blocbuilder® and 56g of alkylacrylate (LA or 2-EHA acrylates) were added to 50mL of toluene. The mixture was stirred magnetically. Dissolved gases were removed making cycles of vacuum-nitrogen. The solution was heated for 2 hours and then cooled down in liquid nitrogen. Then macro-initiator was precipitated in cold methanol, and the viscous liquid obtained was dried overnight at 50°C under vacuum.

1.3 Synthesis of hybrid particles

A typical Nitroxide Mediated Radical Polymerization *via*. dispersion polymerization in Isopar G involves the following steps: 33 g.L⁻¹ of macroinitiators and pigments were solubilized in 80 mL Isoparaffin G. This solution was mixed in ultrasound bath for 1 hour and then an ultrasound probe was dipped into it with 2 sec. of pulse at 55% of power and 2s without, during 4 minutes. Then the solution was degassed by nitrogen bubbling for 1 hour. At 30 minutes of the nitrogen bubbling, 10v/v of monomers vs. Isopar G, 20 g.L⁻¹ of macroinitiators and 10 mL of Isopar G were mixed and added into the previous solution. Finally, the mixture was heated at 120°C under mechanical stirring (375 rpm) for 15 hours. Once the reaction was complete, the particle dispersion was cooled down and purified by 3 cycles of centrifugation and redispersion in Isoparaffin G to remove the residual monomers and finally it was characterized.

1.4 Estimation of the density

The density was estimated according to the pigment densities, ρ_{pig} , measured in Chapter 2, the polymer densities, ρ_{pol} , reported from the literature and the weight content of polymer and pigment measured with the thermal gravimetric analysis (TGA) wc_{pig} and wc_{pol} , respectively.

$$\rho = \frac{100}{\frac{wc_{pig}}{\rho_{pig}} + \frac{wc_{pol}}{\rho_{pol}}} \quad E1$$

1.5 Characterizations

The Thermogravimetric analyses (TGA) were performed with an apparatus Q500 from TA Instrument. Nitrogen was the selected gas for inorganic pigment-based hybrid materials and air for the phthalocyanine-based hybrid particles. In the presence of nitrogen, materials were heated from 20°C to 700°C and with air, the thermal treatment started from 20°C until 900°C, both at 10°C/min. Size exclusion chromatography (SEC) of the macroinitiators was performed in $CHCl_3$ at 30°C with a flow rate of 1 mL.min⁻¹ using TSK Gel HXL Multipore column (size 30 x 7.8. pore size 5 µm) and a guard-column from Tosoh. The molecular weight and the macroinitiator dispersity $\bar{D}$ were determined by universal calibration. The optical microscopy was performed with the microscope NIKON Optiphot-88 equipped with NIKON objectives ×20, ×10, ×2.5 and a camera NIKON digital-sight. Hybrid particles were imaged by transmission electron microscopy (TEM) using a Transmission Electron Microscope (H7650, HITACHI) at 80kV using high contrast mode, equipped with a camera Orius 11 Mpixel (Roper Scientific). The Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) was performed with a EDX detector (XF6T60, BRUKER) coupled with a transmission electron microscope (TECNAI 12 BT, FEI) equipped with a camera ORIUS 11MPx (Roper Scientific). Diluted samples were dropped on a Formvar®-carbon coated grid and dried under air. The ultra sound probe used was Vibracell 75043 at 750W with a connector diameter of 13 m. Attenuated Total Reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) (Nicolet iS10, Thermo Scientific) was employed to examine the composition of hybrid particles. The electrophoretic mobility and the hydrodynamic size of the colloids were performed by Phase Analysis Light Scattering (PALS) and Dynamic light scattering (DLS), respectively, on a Nano ZS Malvern Instrument using a wavelength of $\lambda = 633 \text{ nm}$ and a fixed angle of $\theta = 173^\circ$. A square-shaped wave electric field from 2.5 to 20 kV.m⁻¹ was applied using a dip cell designed for measurement in a non-aqueous environment. Each sample was measured 5 times (100 runs/measurements). The electrophoretic mobility was considered independent of particles size, in agreement with the Hückel regime where $\kappa a < 0.1$, with κ the Debye parameter and a the particle radius. The electrophoretic mobility was not dependent on the particle concentration in the chosen range of 0.001-0.01 wt%, the concentration used was 0.005 wt%.

2. Results and discussion

2.1 The Nitroxide Mediated Radical Polymerization *via*. Dispersion Polymerization of hybrid particles in Isopar G

2.1.1 Macroalkoxyamine adsorption on pigments surfaces

2.1.1.1 Pigment dispersion in Isopar G

As mentioned above, in order to address multicolor hybrid particles systems it was necessary to use different pigments inorganic or organic. (see Table 1 and Figure 5) Regarding their dispersion ability, surface of inorganic pigment, composed of hydroxyl groups, could be easily modified with hydrophobic siloxane moieties while the chemical nature of organic pigment such as the phthalocyanine (Figure 5) eases its dispersion in apolar media. Nevertheless, it was necessary to carry out the macroinitiator approach in order to synthesize hybrid particles in Isopar G.

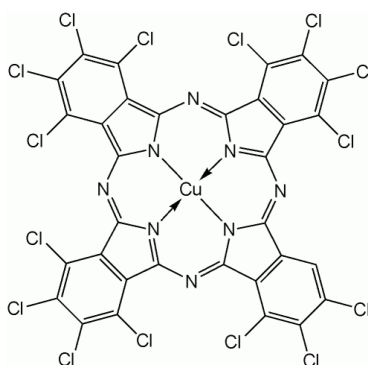


Figure 5 : Structure of the Phthalocyanine green (P.G)

Table 1: Pigment used in the Nitroxide Mediated Polymerization by dispersion polymerization in Isopar G as a solvent.

Commercial Name	Color	Chemical Structure	Surface group
RL-11A Cristal Global	White	TiO ₂	-OH
Kremer Pigmente rouge 110M	Red	Fe ₂ O ₃	-OH
Kremer Pigmente 44100	Green	Co ₂ TiO ₄	-OH
Kremer Pigmente 45700	Dark blue	(Co,Zn) ₂ SiO ₄	-OH
Phthalocyanine green	Green	C ₃₂ Cl ₁₆ CuN ₈	-Cl
Phthalocyanine blue	Blue	C ₃₂ H ₁₆ CuN ₈	-H

2.1.1.2 Synthesis of the macroinitiator by NMRP

As shown in Figure 6, two different macroinitiators, the poly(2-ethylhexyl acrylate) (PEHA-SG1) (2a) and the poly(lauryl acrylate) (PLA-SG1) (2b) have been synthesized by NMRP with Blocbuilder® (1) using respectively two monomers, 2-ethylhexyl acrylate and the lauryl acrylate.

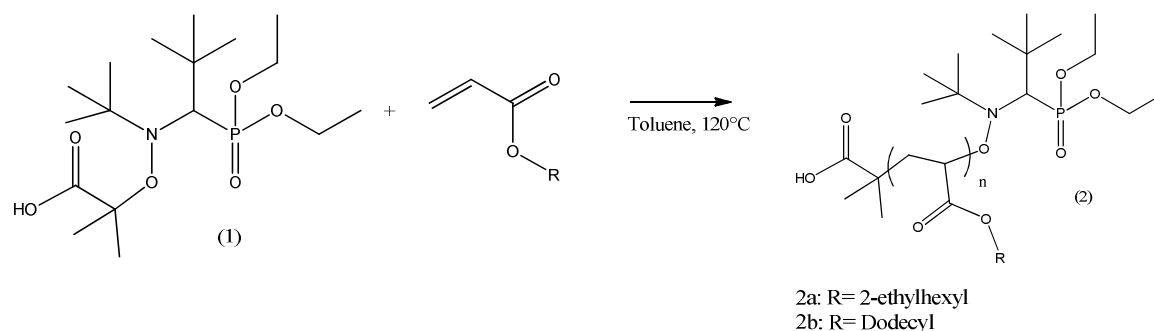


Figure 6 : The Nitroxide Mediated Radical Polymerization with Blocbuilder® (1) in Toluene. (2a) The SG1-terminated Poly(2-ethylhexyl acrylate) (PEHA-SG1) (2b) The SG1-terminated Poly(lauryl acrylate) (PLA-SG1)

These macroinitiators were synthesized according to a procedure reported by Charbonnier *et al.*[29] by NMRP using the Blocbuilder® from Arkema. The monomers lauryl acrylate and the 2-ethyl hexyl acrylate were chosen since their corresponding polymers are highly soluble in Isopar G. As a result they are expected to be good candidates to stabilize the pigments. The dispersion of inorganic pigments should be efficient *via* adsorption on their surface. The latter is presumed to take place between the carbonyl or phosphonyl moieties and the hydroxyl groups, as it was stated in the literature for similar macroalkoxylamine physisorbed onto silica particles. [7]

Numerous macroinitiators were synthesized (See Table 2) to study the influence of the chemical structure and molecular weight on particles formation.

Table 2: Experimental conditions and Characteristics of the macroinitiators PLA-SG1 or PEHA-SG1 synthesized by using Blocbuilder®^a

Sample Name	[Blocbuilder®] ₀ (mmol.L ⁻¹)	[Monomer] ₀ (mol.L ⁻¹)	Time (h)	Mn _{univ} ^b	Đ _{univ}
PEHA ₆₇ -SG1	14.68	2.4	1.5	12360	1.4
PEHA ₉₆ -SG1	14.68	2.4	1.0	17630	1.6
PLA ₃₂ -SG1	57.85	1.83	1.5	7800	1.4
PLA ₂₆ -SG1	57.85	1.83	1.5	6150	1.5
PLA ₉₈ -SG1	5.24	2.35	2.0	23470	1.4
PLA ₆₁ -SG1	18.35	2.35	2.0	14540	1.4
PLA ₃₃ -SG1	18.35	2.35	0.5	7900	1.4
PLA ₂₅ -SG1	36.7	2.35	1.0	6000	1.4
PLA ₂₂ -SG1	73.4	2.35	2.0	5390	1.4
PLA ₄₇ -SG1	18.35	2.35	0.5	11300	1.5
PLA ₂₃ -SG1	73.4	1.37	1.0	5450	1.6

^a All polymerizations were carried out at 120°C in toluene ^bdetermined by SEC in CHCl₃ with universal calibration

Polymers of different sizes could be obtained by NMRP by varying the initial amount of monomers, the Blocbuilder quantity or the synthesis time. The dispersity of these polymers ranges from 1.4-1.6, which is consistent with the technique and the targeted low molecular weight.

2.1.1.3 Dispersion of pure pigment with the aid of the macroinitiator

A comparison study of the pigment dispersion was performed in the presence of two macroinitiators of different nature with a comparable molecular weight: PEHA₆₇-SG1, M_n= 12360 g.mol⁻¹ and PLA₆₁-SG1, M_n=14540 g.mol⁻¹. Since their molecular weight is close, the nature of the macroinitiator and its effects on pigment dispersion is discussed.

While several techniques have been used to study pigment dispersion such as the optical microscopy, Dynamic Light Scattering (DLS), zeta potential, adsorption studies, etc.[17, 25, 26, 28], we focused only on DLS measurements of pigments dispersed in the presence of macroinitiators in Isopar G. The hydrodynamic diameter (D_H) was measured as a function of the macroinitiator used.

The procedure to carry out the dispersion was the same in all conditions. 4wt% of pigment and 4wt% of macroinitiator were mixed together in Isopar G, in an ultra sound bath during 15 minutes and their resulting dispersion was observed by DLS. The results are gathered in Table 3.

Table 3: Dispersion of mineral oxides with macroinitiators, PEHA₆₇-SG1 or PLA₆₁-SG1, in Isopar G. ^a

Sample Name	D _H (nm)	
	PEHA ₆₇ -SG1 (12360 g.mol ⁻¹)	PLA ₆₁ -SG1 (14540 g.mol ⁻¹)
TiO ₂	Aggregates	Aggregates
TiO ₂ @SiO ₂	Aggregates	Aggregates
Fe ₂ O ₃	Aggregates	Aggregates
Phthalocyanine green	1249 [0.33]	790 [0.26]
Phthalocyanine blue	Aggregates	Aggregates

^a All dispersions were carried out with 4wt% of pigment and 4wt% of macroinitiator based on Isopar G ^b Hydrodynamic diameter of the pigment dispersion determined by DLS with the NanoSZ Malvern. Numbers in brackets correspond to the PDI

According to the data in Table 3, the dispersion of all inorganic pigments in the presence of the macroalkoxylamine lead to aggregates. Only the phthalocyanine green (P.G) was correctly dispersed in presence of macroinitiators PEHA₆₇-SG1 or PLA₆₁-SG1. As the dispersion was not efficient with phthalocyanine blue, we expect a correct adsorption of the macroinitiator *via* hydrogen bonds between the chlorine groups (specific to the phthalocyanine green) and the carboxylic groups which composed the end group of the macroinitiator. Although the molecular weight was comparable between PEHA-SG1 and PLA-SG1, the latter was more efficient to stabilize the dispersion, probably due to the lauryl acrylate groups (12 carbons) that are more hydrophobic than the 2-ethyl hexyl acrylate groups (8 carbons) and therefore have a stronger affinity for the solvent, thus improving the steric hindrance efficiency.

These results led us to investigate the chemical modification of the surface of inorganic pigments through silanisation.

2.1.1.4 The dispersion of the modified inorganic pigment in presence of the macroinitiator

Surface modification of inorganic pigment was performed with octyl trimethoxysilane (OTS) or dodecyltrimethoxysilane (DTS). After the hydrolysis, the created silanols were adsorbed onto the surface by hydrogen bonding and then condensed to create covalent bounds on the particle surface. In this section, the effect of the macroinitiator on the pigment dispersion was studied. Table 4 gathers the D_H measured for various modified pigments with and without the presence of macroinitiators.

Table 4: Dispersion of modified mineral oxide with macroinitiator in Isopar G.

Sample Name	D_H (nm)		
	Without macroinitiator	PEHA ₆₇ -SG1 (12360 g.mol ⁻¹)	PLA ₆₁ -SG1 (14600 g.mol ⁻¹)
TiO ₂ -OTS	1360 [0.43]	834 [0.23]	697 [0.21]
TiO ₂ -DTS	1558 [0.4]	706 [0.22]	718 [0.18]
TiO ₂ @SiO ₂ -OTS	924 [0.43]	827 [0.17]	1210 [0.28]
TiO ₂ @SiO ₂ -DTS	719 [0.22]	834 [0.42]	1043 [0.20]
Fe ₂ O ₃ -OTS	1419 [0.31]	830 [0.25]	620 [0.33]
Fe ₂ O ₃ -DTS	1634 [0.4]	758 [0.33]	511 [0.26]

^aAll dispersions were carried out with 4wt% of pigment and 4wt% of macroinitiator based on Isopar G ^bHydrodynamic diameter of the pigment dispersion determined by DLS with the NanoSZ Malvern. Numbers in brackets correspond to the polydispersity (PDI)

The hydrodynamic diameter measured for pure hydrophobic titanium dioxide (TiO₂-OTS, TiO₂-DTS) and pure hydrophobic iron oxide (Fe₂O₃-OTS, Fe₂O₃-DTS) were larger than the one in the presence of macroinitiators. For instance, the D_H of TiO₂-OTS was 1.36 μ m

and the same pigment in presence of PEHA₆₇-SG1 or PLA₆₁-SG1 had a D_H of respectively 834 and 697 nm. The affinity between the modified pigment and the macroalkoxylamine was increased therefore the latter could be adsorbed on pigment surface and stabilized smaller objects. This effect was not observed in the case of TiO₂@SiO₂ (TiO₂@SiO₂-OTS, TiO₂@SiO₂-DTS) particles.

The nature of macroalkoxylamine had an impact on pigment dispersion which is more pronounced in the case of Fe₂O₃ and TiO₂ modified pigments, PLA₆₁-SG1 giving rise to smaller objects than PEHA₆₇-SG1.

2.1.1.5 Influence of the macroinitiator molecular weight

In Table 5, the hydrodynamic diameters of the modified inorganic pigment and the phthalocyanine were determined in presence of the macroinitiator PLA₂₃-SG1 (with a molecular weight of 5450 g.mol⁻¹) and PLA₆₁-SG1 (molecular weight of 14600 g.mol⁻¹, three times higher). We expected a better stabilization with a long stabilizer due to the steric hindrance. The hydrodynamic diameter reported for Fe₂O₃-DTS, TiO₂-DTS and TiO₂-OTS in the presence of PLA₆₁-SG1 was smaller than in the presence of PLA₂₃-SG1 which is in agreement with our expectation even though the difference is not that significant. No real effect was observed in the case of P.G. while the PDI of objects obtained in the presence of PLA₆₁-SG1 were smaller.

Table 5: Dispersion of mineral oxide with macroinitiator in Isopar G. 4wt% of pigment and 4wt% of macroinitiator based on Isopar G for each sample.

Sample Name	D _H (nm)	
	PLA ₂₃ -SG1 (5440 g.mol ⁻¹)	PLA ₆₁ -SG1 (14600 g.mol ⁻¹)
TiO ₂ -OTS	731 [0.21]	697 [0.21]
TiO ₂ -DTS	912 [0.25]	718 [0.18]
Fe ₂ O ₃ -OTS	602 [0.25]	620 [0.33]
Fe ₂ O ₃ -DTS	632 [0.22]	511 [0.26]
Phthalocyanine green	713 [0.47]	790 [0.26]

^a Hydrodynamic diameter of the pigment dispersion determined by DLS with the NanoSZ Malvern. Numbers in brackets correspond to the PDI

It is thus difficult to conclude on the effect of the size of the macroinitiator. Perhaps we should have investigated the influence of a bigger stabilizer with a M_w>50000 g.mol⁻¹ or even M_w > 100000 g.mol⁻¹.

2.1.1.6 Conclusions

From this paragraph 2.1, it has been found that the macroinitiators PLA-SG1 (PLA₂₃-SG1 or PLA₆₁-SG1) or PEHA-SG1(PEHA₆₇-SG1) were able to stabilize phthalocyanine green. For all the other hydrophilic pigments (TiO₂, Fe₂O₃, TiO₂@SiO₂ and phthalocyanine blue), the addition of the macroinitiator did not improve the dispersion. In the case of the hydrophobic pigments (Fe₂O₃ and TiO₂), the adsorption of the macroinitiator PEHA₆₇-SG1 and PLA₆₁-SG1 lead to a uniform pigment dispersion with a D_H

between 511 and 718 nm depending on the system. This adsorption was possible thanks to the hydrophobic coating that give affinity between the stabilizer and the pigment. The pigment dispersion was found to be better in the presence of PLA₆₁-SG1 than in the presence of PEHA₆₇-SG1. The size of the macroinitiator PLA-SG1 had no impact on the pigment dispersion of these hydrophobic pigments. For hydrophobic pigments TiO₂@SiO₂ (TiO₂@SiO₂-OTS, TiO₂@SiO₂-DTS), their behavior in the presence of macroinitiator was different. Their addition had a negative effect on pigment dispersion.

From these results, we were not able to determine the necessary amount of macroinitiators for pigment stabilization. The study of the adsorption isotherm of pigments as a function of all the macroinitiators used should be performed to get this important parameter.

In the following procedure, we took advantage of the physisorption of the macroalkoxylamine initiator PLA-SG1 onto the pigment surface to synthesize hybrid pigment/polymer particles. The next section addresses dispersion polymerization *via* NMRP for two types of monomers, 4-vinyl pyridine(4-VP) and acrylic acid (AA), in the presence of different pigments with the objective to create acidic or basic hybrid particles.

2.1.2. Acidic hybrid particles by NMRP dispersion polymerization of acrylic acid (AA)

2.1.2.1 The dispersion of pigment in presence of Acrylic acid

Dispersion of pigment in Isopar G in the presence of acrylic acid monomers is a critical issue in regard with the pKa of the latter, *i.e.* 4.25. Indeed, strong interactions can arise from carbonyl moieties of AA and hydroxyl groups from pigments. Figure 7 shows pictures of pigment dispersion taken with an optical microscope. Good pigment dispersions were observed in the presence of PLA₃₂-SG1 ($M_n = 7800 \text{ g.mol}^{-1}$) with P.G., TiO₂-OTS and even without the macroalkoxylamine (*e.g.* TiO₂@SiO₂-OTS dispersion) (See Figure 7A, C&E). However, from Figures B, D these same dispersions were aggregated with the addition of acrylic acid monomers. This effect was less dramatic in the case of phthalocyanine green due to hydrogen bonds having less influence on these types of pigment. The origin of the aggregation was confirmed with Figure 8F when acrylic acid was first mixed with 1 eq of tridodecylamine. Indeed, in that case, the dispersion of TiO₂@SiO₂-OTS was correct because monomers already reacted with the basic trialkylamine prior to the addition therefore no hydrogen bonds were favored.

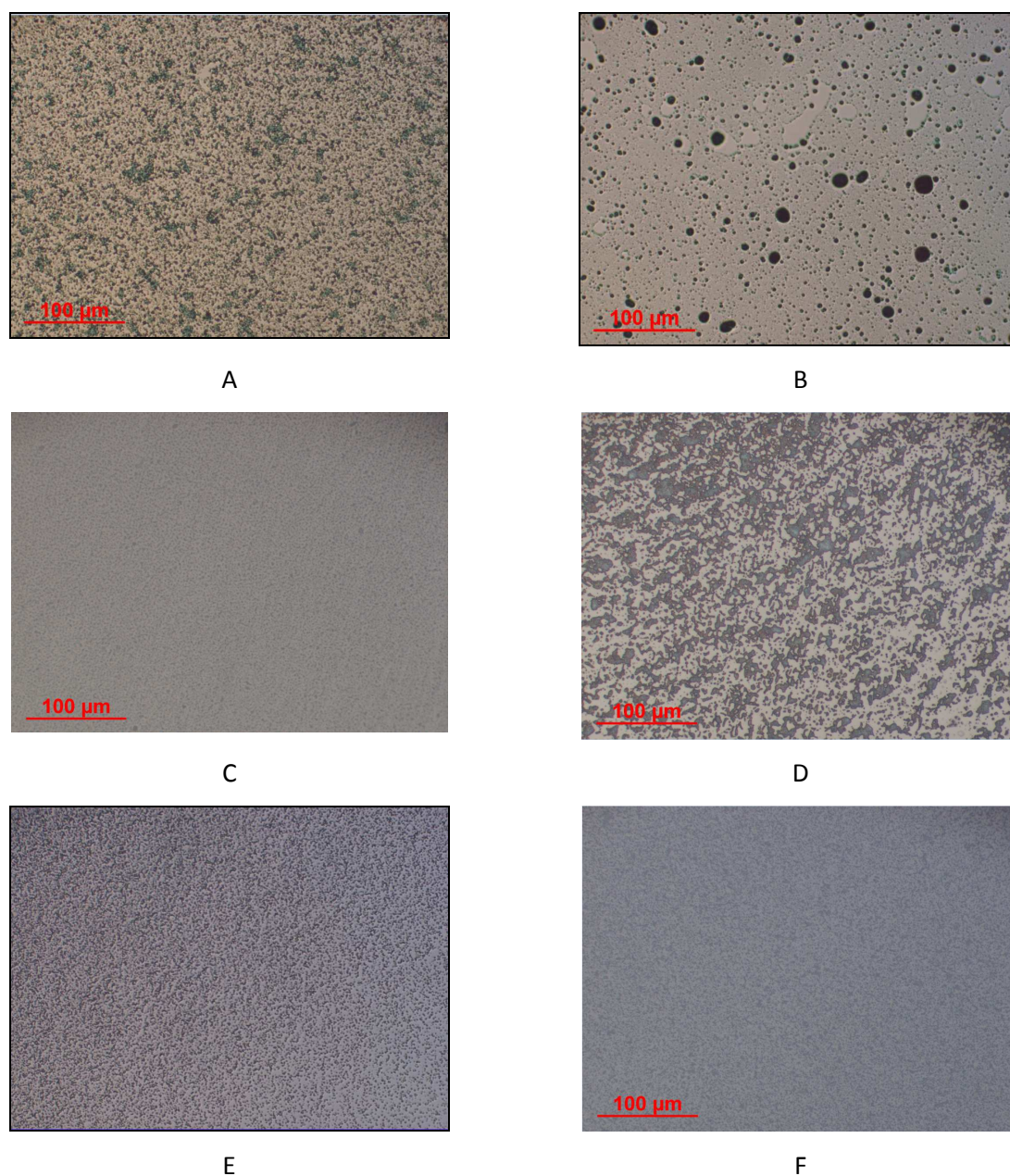


Figure 7: Effect of the acrylic acid monomer on the pigment dispersion. Pigment (4wt%) and the stabilizer PLA₃₂-SG1 (4wt%) were dispersed in Isopar G. A)P.G. B)P.G. with acrylic acid C)TiO₂@SiO₂-OTS with no PLA₃₂-SG1 D)TiO₂@SiO₂-OTS with acrylic acid and no PLA₃₂-SG1 E) TiO₂-OTS F)TiO₂-OTS with acrylic acid and 1 eq. of tridodecylamine

2.1.2.2 The NMRP-Mediated Dispersion polymerization of acrylic acid (AA)

The synthesis of two types of P.G./latex particles with acrylic acid monomers was performed by NMRP *via* dispersion polymerization in Isopar G in the presence of PLA-SG1 stabilizers. The experimental conditions and the hybrid particles characterizations are presented in Table 6

Table 6: NMRP by dispersion polymerization in Isopar G with acrylic acid in the presence of pigment.^a

Sample Name	Pigment	M _n PLA-SG1 ^b (g.mol ⁻¹)	Conv. ^c (%)	Final solid content ^d (wt%)	Polymer content (wt%) ^e	Particles size ^f	d _i -d _f ^g
PED G2	P.G.	7800	79.05	2.76 [17.4]	55	1118±392 [0.35]	2.1- 1.44
PED G4	P.G.	23470	74.2	1.8 [16.3]	17	1680±1183 [0.7]	2.1- 1.84
PED G5*	TiO ₂ @SiO ₂ - OTS	5450	85.33	5.9 [13.26]	7	767 ± 211 [0.27]	3.6- 3.13

^a All polymerizations without a star were carried out at 120°C at 300 rpm by mechanical stirring. The total monomer concentration was 11.7 v/v vs Isopar G, the concentration of pigment and stabilizer was 30 g.L⁻¹; after mixing and nitrogen bubbling the dispersion, 5 g.L⁻¹ (4.5 wt% vs AA) of stabilizer was added in the solution to begin the NMRP during 15 hours. The polymerization was carried out at 120°C at 300 rpm by mechanical stirring. For the polymerization with a star the total monomer concentration was 6.25 v/v vs Isopar G, the concentration of pigment was 66 g.L⁻¹ and stabilizer was 31.25 g.L⁻¹. There was 5 g.L⁻¹ (6.6 wt% vs AA) of stabilizer added to the solution to begin the NMRP during 15 hours. 82 mM of tridodecylamine (0.09 eq of Acrylic acid monomers) (Dod₃N) was added to the dispersion before the polymerization

^bDetermined by SEC in Chloroform with the universal calibration. ^cBy gravimetry ^dFinal solid content after three centrifugations at 4000 rpm 15 minutes. Numbers in brackets correspond to the theoretical solid content without purification (determined with the conversion) ^eDetermined with TGA ^fdetermined with TEM over around 30 hybrid particles. Numbers in brackets correspond to the polydispersity ^gd_f is the final density estimated from TGA results.

The size and distribution (PDI) of PED G2 (P.G./Poly(AA-co-LA₃₂)) and PED G4 (P.G./Poly(AA-co-LA₉₈)) were relatively high (see Table 6 & Figure 8). The creation of such large particles could be justified by their initial dispersion before the synthesis. Indeed, as it was already mentioned, the dispersion of phthalocyanine with PLA₃₂-SG1 in the presence of acrylic acid was not well performed, leading to aggregates (Figure 7). Consequently, the encapsulation of these aggregates of phthalocyanine created large objects.

Due to the poor contrast between P.G. and polymer in TEM analysis (See Figure 8) we have performed EDX analyses (Appendix-Figures S4.4, S4.5 and S4.6) by detecting the Chlorine atom. As darker areas were related to P.G., the encapsulation of the organic pigment was found efficient. However, not well defined morphologies were observed on TEM images due to the not uniformed initial pigment dispersion. The estimated densities of PED G2 and PED G4 were calculated with the TGA data. As expected, the smaller density of 1.44 was attributed to PED G2 (with more latex) and the higher density of 1.84 was for PED G4. These results were consistent with the objective to decrease the density of particle.

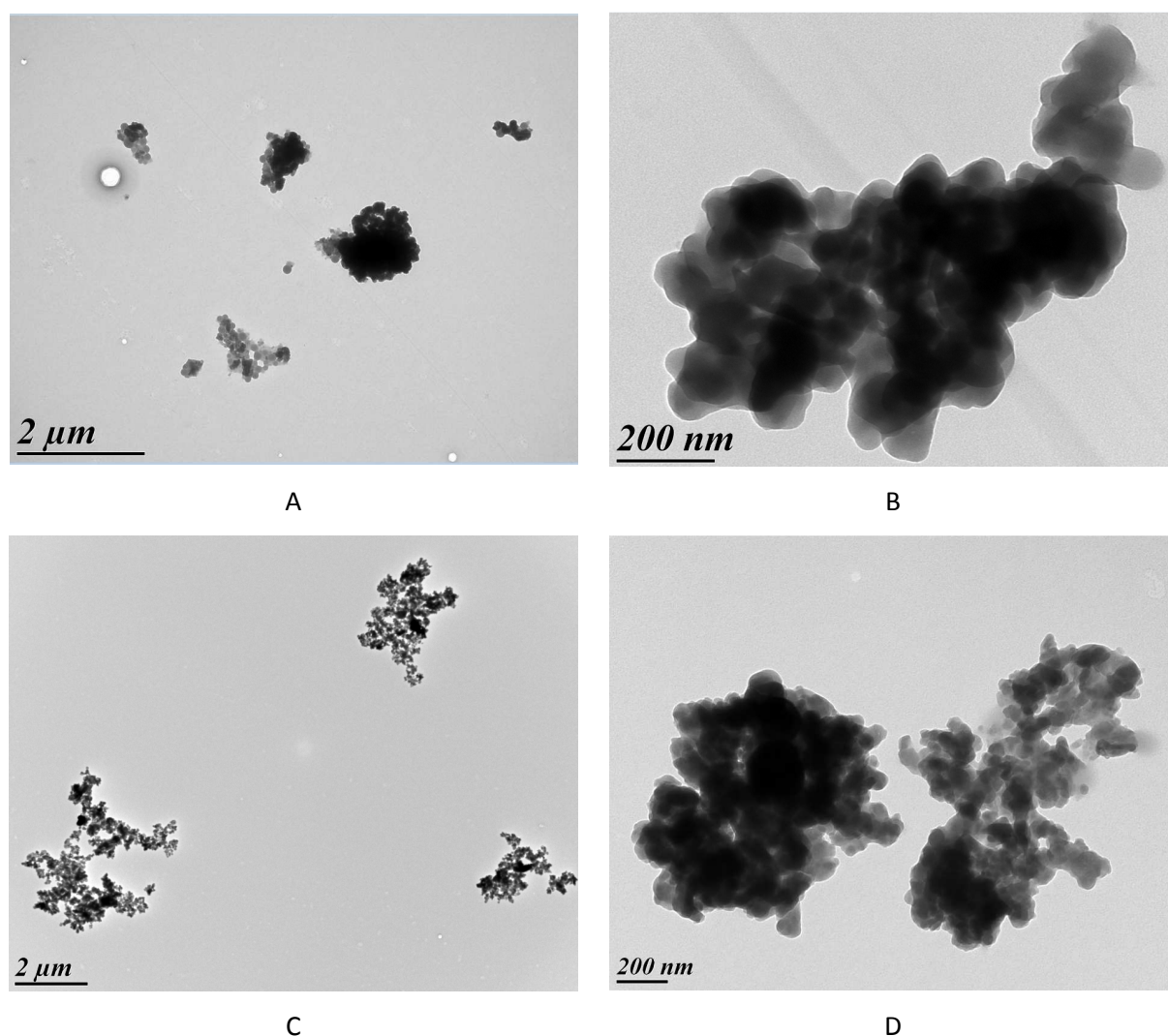


Figure 8 : TEM images of acid hybrid Phthalocyanine/latex particles synthesized by NMRP by dispersion polymerization. A) B) PED G2 (P.G./Poly(AA-co-LA₃₂)) and C)D) PED G4 (P.G./Poly(AA-co-LA₉₈))

The measured solid content of PED G2 and PED G4 were much lower than the theoretical values. As an example, PED G2 had a solid content of 2.76 wt% instead of 17.4 wt%. This huge difference could be explained by several factors:

- i. The polymerization by dispersion polymerization was made with an organic pigment. Due to its organic copper complex structure (Figure 5), its density of 2.1 was relatively light compared to inorganic pigments. Therefore, some hybrid particles, mainly composed of polymer latex, had densities close to the solvent density and were removed with the supernatant during centrifugations.
- ii. Secondly, it is well known that the PISA process leads to self assembly of the created block copolymer (here poly(lauryl acrylate-co-acrylic acid)), this phenomenon leads to undesirable secondary nucleation in the solvent.[28] In our case, the PISA process was developed to stabilize pigment. Thus, free latex coming from the second nucleation had a density close to the solvent and were removed during purification.
- iii. As the initial dispersion was not optimal, the total surface area was small. This lack of available surface caused the formation of free latex in the solution. This phenomenon was previously mentioned for the NMRP by emulsion polymerization of hybrid silica/latex particles in the article of X.G Qiao *et al.* [26] The bigger silica particles led to more latex free in solution.
- iv. The quantity of macroinitiator was really high for both syntheses. As we did not know the optimal quantity to have all stabilizers adsorbed onto the polymer surface, the same ratio of macroinitiator and pigment was used. It must be much higher than the optimal value needed for stabilization; consequently some free macroinitiators were in the solution making favorable the secondary nucleations of free latex in solution.

The effect of the macroinitiator size was investigated by following the same experimental conditions, only changing the macroinitiator size for PED G2 (P.G./Poly(AA-co-LA₃₂)), and PED G4(P.G./Poly(AA-co-LA₉₈)), and maintaining same monomer, macroinitiator, pigment and quantities. Regarding PED G4, a stabilizer PLA₉₈-SG1, $M_n=23470\text{g.mol}^{-1}$, was used whereas for PED G2 a stabilizer of 7800g.mol^{-1} was chosen. By comparing the thermal gravimetric analysis (TGA) of the hybrid particles PED G2 and PED G4, the polymer weight content varied. Hybrid particles of PED G2 had 55 wt% of polymer and for PED G4 17 wt%. With a larger macroinitiator, few polymer particles precipitated on pigment. This phenomenon was due to the PISA process, the larger the macroinitiator was, the easier it was to self assemble in solution during the polymerization and caused free latex thereby decreasing the polymer content of the synthesized hybrid latex. Moreover, the greater the hydrophobicity of macroinitiator was, the less affinity it had with the hydrophilic pigment. Therefore, free macroinitiators were expected to compose the solution and induce free polymer latex. This effect has been already

reported by Ali *et al.* [28] for the synthesis by RAFT emulsion polymerization of hybrid gibbsite/latex particles. An increase of their macroRAFT agent with hydrophobic groups (butyl acrylate) lead to some amphiphilic species which could self assemble in the aqueous phase and created free latex in solution.

The NMRP dispersion polymerization of acrylic acid in the presence of the hydrophobic inorganic pigment $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-OTS}$ was performed. As a reminder, the initial dispersion of these inorganic components in the presence of acrylic acid was not efficient (see Figure 7 D and F). Consequently, to favor a good dispersion 0.09 eq. of tridodecylamine (5mL) vs. the acrylic acid was added to the solution to reduce the effect of hydrogen bonding. The characterization of the hybrid latex formed is summarized in Table 6. The weight content of the polymer was low, only 7 wt%. Besides, the presence of free latex in solution and the poor encapsulation of the pigment were revealed by TEM images (Figure 9 A&B). The inefficient encapsulation of the inorganic pigment could be explained by electrostatics forces present in the system. As shown in Chapter 2 and 3, the charge of inorganic pigment and of polymer particles in the presence of Dod_3N was negative and neutral, respectively. Consequently, the encapsulation was not efficient due to the strong electrostatic forces on the pigments surface that repel the neutral latex created. Therefore, a lower amount of polymer particles were precipitated on pigment surface and a non negligible quantity of free latex was removed during the purification, cf. the real solid content of 5.9.

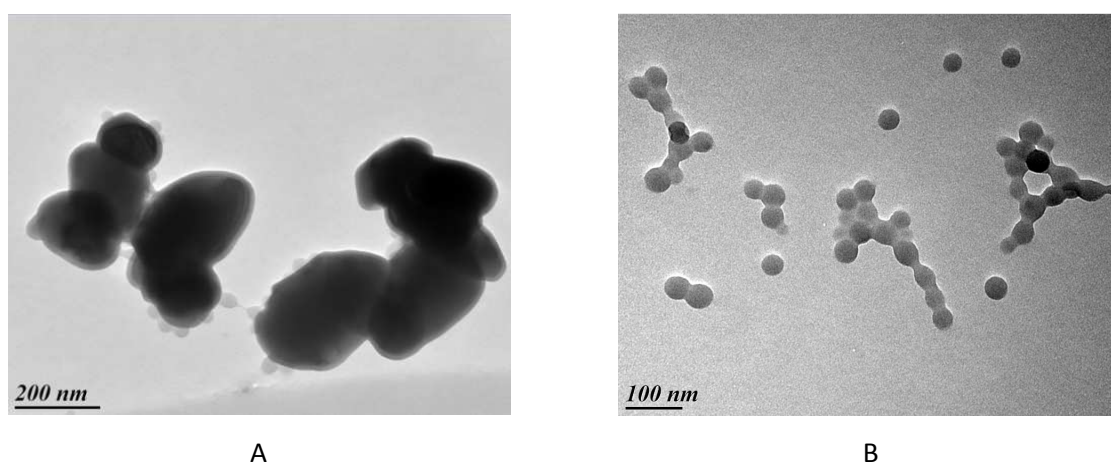


Figure 9: TEM images of acid hybrid $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-OTS}$ /latex particles synthesized by NMRP by dispersion polymerization. A) Hybrid particle B) Free latex

2.1.2.3 Conclusions

To sum up, at early stage, the initial dispersion using acrylic acid was made with difficulty due to hydrogen bonding and thus formation of aggregates of 1 μm size. The formation of large hybrid particles together with free polymer latex were observed. This problem should be circumvented in view of the EPID application.

2.1.3. Basic hybrid particles by NMRP dispersion polymerization of 4-vinyl pyridine (4-VP)

In the following, the NMRP dispersion polymerization in the presence of basic monomers, the 4-vinyl pyridine ($\text{pK}_a = 5.62$ [30]), was performed with several inorganic pigments. These syntheses are presented in the Table 7.

Table 7: NMRP dispersion polymerization in Isopar G with 4-vinyl pyridine (4-VP) in presence of inorganic pigment and various PLA-SG1 stabilizers^a

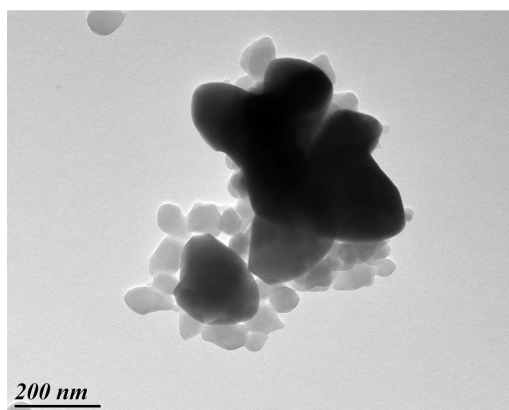
Sample Name	Pigment	M _n PLA-SG1 ^b (g.mol ⁻¹)	Conv. ^c (%)	Final solid content ^d (wt%)	Polymer content ^e (wt%)	Particles size ^f (nm)	d _i -d _f ^g
PED H6*	TiO ₂ -DTS	6150	75.42	5.18 [16.7]	32	451 ± 96 [0.21]	4.13-2.19
PED H7-2*	TiO ₂ -OTS	23470	N.D	3.8 [N.D]	16	544 ± 114 [0.21]	4.13-2.84
PED H21*	TiO ₂ -DTS	5450	88	4.5 [18.66]	24	616 ± 136 [0.22]	4.13-2.50
PED AN-2	TiO ₂ -DTS	4990	95.3	3.8 [15.97]	26	610±70 [0.27]	4.13-2.44
PED H10	Fe ₂ O ₃	14600	Aggregates				
PED H11-2	Fe ₂ O ₃ -OTS	14600	86.6	5.1 [17]	16	419 ± 126 [0.3]	5.01-3.19
PED H20*	Fe ₂ O ₃ -DTS	5450	74.8	4.6 [15.8]	24	497 ± 141 [0.28]	5.01-2.70

^a All polymerizations without a star(*) were carried out at 120°C at 300 rpm by mechanical stirring. The total monomer concentration was 10 v/v vs Isopar G, the concentration of pigment and stabilizer was 33 g.L⁻¹; after mixing and nitrogen bubbling the dispersion, 20 g.L⁻¹ (17 wt% vs 4-VP) of stabilizer NMRP was added to the solution to start the NMRP of 15hours. All polymerization marked with a star differed because 5 g.L⁻¹ (4.8 wt% vs 4-VP) of stabilizer was added to the solution to start the NMRP at 2 hours and 13 v/v of 4-VP vs Isopar G was used ^bDetermined by SEC in Chloroform with the universal calibration ^cBy gravimetry ^dFinal solid content after three centrifugation at 4000 rpm 15 minutes. Numbers in brackets correspond to the theoretical solid content without purification (determined with the conversion) ^eDetermined with TGA ^fDetermined with TEM over around 30 hybrid particles. Numbers in brackets correspond to the polydispersity ^gd_f was the final density estimated from TGA results.

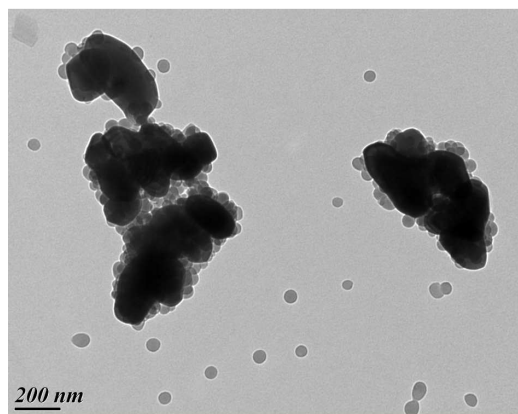
Unlike acrylic acid, 4-vinyl pyridine did not cause strong hydrogen bounds with the pigment during the initial dispersion. Consequently, the synthesis of all types of mineral oxide was favored. Nevertheless, the surface functionalization by hydrophobic groups of the latter was essential to achieve well defined hybrid particles. Indeed, by comparing PED H10 made with hydrophilic Fe₂O₃ and the polymerizations PED H11-2 and H20 made with hydrophobic pigments (Fe₂O₃-OTS and Fe₂O₃-

DTS respectively), the NMRP was not enough powerful to improve the initial dispersion of PED H10. Indeed, as the initial dispersion was aggregated with Fe_2O_3 in presence of the $\text{PLA}_{61}\text{-SG1}$ (Table 3), the polymerization by NMRP lead to hybrid aggregates. This aspect has been already noticed with the poor dispersion in presence of acrylic acid monomers.

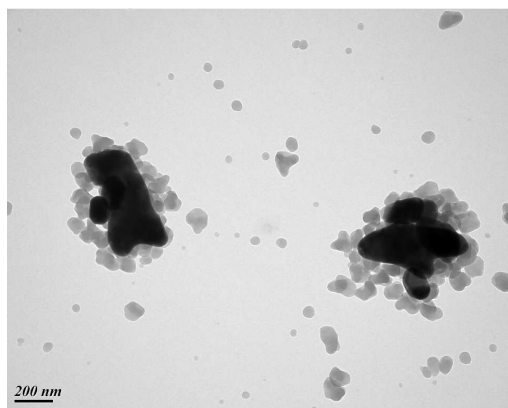
A raspberry-like morphology with the inorganic pigment encapsulated by the polymer particles was observed by TEM for all hybrid particles synthesized (see Figure 10). The non-affinity between the polymer particles and the pigment surface could explain the resulting structure. For all the polymerizations, hybrid particles size was between 429 and 616 nm depending on the experimental conditions and the polydispersity was between 1.2 and 1.33. These hybrid particles had the expected size for the EPID application.



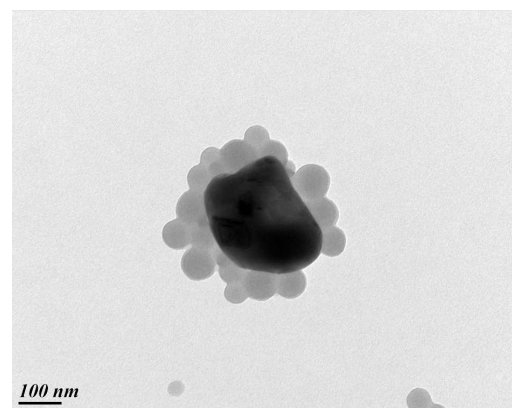
A-PED H6



B-PED H7-2



C-PED H21



D-PED AN-2

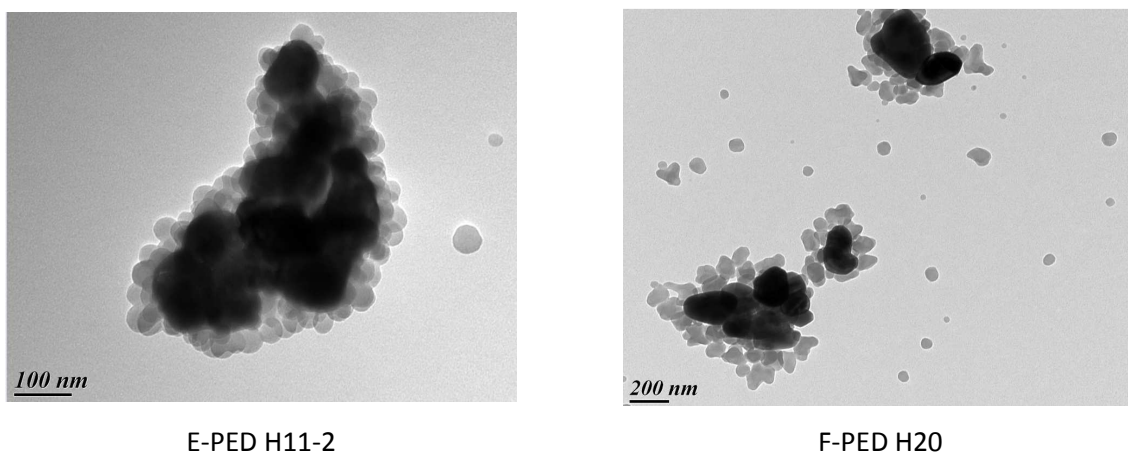


Figure 10: TEM images of basic hybrid mineral oxide/latex particles synthesized by NMRP by dispersion polymerization. A) PED H6; TiO_2 -DTS/Poly(4-VP-co-LA₂₇) B) PED H7-2; TiO_2 -OTS/Poly(4-VP-co-LA₉₈) C) PED H21; TiO_2 -DTS/Poly(4-VP-co-LA₂₃) D) PED AN-2; TiO_2 -DTS/Poly(4-VP-co-LA₂₁) E) PED H11-2; Fe_2O_3 -OTS/Poly(4-VP-co-LA₆₁) and F) PED H20; Fe_2O_3 -DTS /Poly(4-VP-co-LA₂₃)

Conversions measured were found similar in the two cases (4-VP and AA) ranging from 75 % to 95%. As for the NMRP by dispersion polymerization of acidic hybrid particles, the presence of free latex was observed (See Figure 10 and Table 7, the solid content). Through TGA analysis of the first supernatant, the pigment weight content was 10, 13, 2 and 3 wt% for PED H6, PED H11-2, PED H20 and PED H21 respectively. According these measurements and the quantification of solid content we did observe the formation of free latexes together with lighter hybrid material.

The free latex and precipitated polymer particles were not systematically sphere shaped depending on the synthesis conditions (Figure 10 and Table 8). PED H11-2, PED H7-2 and PED AN-2 were composed of free spherical latex whereas PED H6, PED H21, PED H20 contained free anisotropic latex. In table 9, the ratio $\frac{[4-VP]}{[Ma(LA)]}$ was reported for several syntheses and free anisotropic latex were observed only for $\frac{[4-VP]}{[Ma(LA)]}$ that was between 1346 and 1522, otherwise spherical particles were observed. This results are consistent with the study of Charbonnier *et al.*[29] concerning the NMRP dispersion polymerization of polymer particles in Toluene.

The size and the polydispersity of free latex were determined with TEM images (See Table 8). No change of the polymer diameter was detected according to the molecular weight of the macroinitiator. The diameter of the free latex coming from PED H11-2 (Fe_2O_3 -OTS/Poly(4-VP-co-LA₆₁)) was 48 nm and the one of PED H7-2 (TiO_2 -OTS/Poly(4-VP-co-LA₉₈)) was 53 nm. Therefore, the number of particles was governed in the precipitation step and was not determined by the macroalkoxylamine molecular weight as previously stated in the literature.[29]

Table 8: The free latex characteristics

	PED H6	PED H7-2	PED H21	PED AN-2	PED H11-2	PED H20
M_n PLA-SG1 (g.mol⁻¹)^a	6150	23470	5450	5000	14610	5450
[4-VP]/[PLA-SG1]	198	814	176	159	253	176
Free Latex shape^b	Not spherical	Spherical	Not spherical	Spherical	Spherical	Not spherical
Free Latex size^c (nm)	66 ± 18 [0.28]	53 ± 7 [0.13]	N.D	N.D	48 [0.14]	N.D

^aDetermined by SEC in Chloroform by universal calibration ^{b,c} Determined with TEM images, number in brackets correspond to the PDI of free polymer particles on solution

The influence of the macroinitiator molecular weight was performed for the NMRP of 4-vinylpyridine in presence of hydrophobic titanium dioxide. PED H6 was performed in presence of a PLA-SG1 with a $M_n = 6150 \text{ g.mol}^{-1}$ and PED H7-2 with a PLA-SG1 with $M_n = 23470 \text{ g.mol}^{-1}$. (Table 7) Hybrid particles from PED H6 possessed 32wt% of polymer content and for PED H7-2, 16.45 wt%. As previously discussed for acidic hybrid particles, the second nucleation in the solution should be more favorable for a high molecular weight of stabilizer therefore the polymer weight content of the purified particles was lower. (Chapter 4 –2.2.2)

To summarize:

- 1- Hybrid particles of different colors can be synthesized in Isopar G by NMRP of 4-vinyl pyridine *via* dispersion polymerization
- 2- The size ranges between 250 nm and 2µm, the appropriate diameter in regard with the electrophoretic application. The resulting density was reduced twofold times due to the polymerization. (Table 7) Therefore, the stability of the particles should be improved
- 3- The hybrid particles are well dispersed in Isopar G which is attributed to a good encapsulation of the inorganic pigment

Nevertheless, the methodology requires few improvements. First, different macroinitiators could be tried to better control the initial stage of dispersion polymerization.

Then, a study on the optimal $\frac{\text{Monomer}}{\text{Stabilizer}}$ together with $\frac{\text{Monomer}+\text{stabilizer}}{\text{Solvent}}$ and $\frac{\text{Pigment}}{\text{Solvent}}$ ratio should be performed to favor the formation of well defined hybrid particles.

To conclude this part, depending on the nature of monomer, acidic or basic (respectively acrylic acid or vinylpyridine) we have shown inverse behavior in our attempt to prepare hybrid particles in the presence of pigments. Better results were obtained for 4VP, hybrid particles with a well defined raspberry-like morphology were obtained with the size required for EPID applications while in the case of AA, hybrid particles synthesized were in the range of the μm size.

In regard with quantity of free final latexes, further improvements could be made such as improving the initial stage of the pigments dispersion.

2.2 Charge of hybrid particles in Isopar G

In order to study the behavior vs. charge of such hybrid objects, we investigated the effect of tridodecylamine (Dod_3N) and compared to the charge of pigments (See Chapter 2) and the charge of polymer particles (See Chapter 3). Ageing of the inks was also investigated. Lastly, the interactions between acidic and basic particles was discussed.

2.2.1 Hybrid particles charging in presence of tridodecylamine, a basic charge control agent

Tridodecylamine was previously used as a basic charge control agent (CCA) to induce negative charges on mineral oxides surface (Chapter 2) and neutral charge on polymer particles (Chapter 3). In this section, the electrophoretic behavior of hybrid particles composed of pigments and polymer particles was performed in the presence of Dod_3N . The first step was to charge the acidic hybrid particles.

2.2.1.1 Charge of acid hybrid particles with tridodecylamine in Isopar G

As for the polymer and pigment particles, the electrophoretic mobility was measured with PALS (Phase Analysis Light Scattering). The initial solutions had to be diluted between 300 and 800 times so that the laser could pass through it. (A description of the technique is given in the Appendix). Acidic hybrid Phthalocyanine/latex particles were studied in Figure 11 (black curve) and compared to their corresponding pigment and latex dispersions.

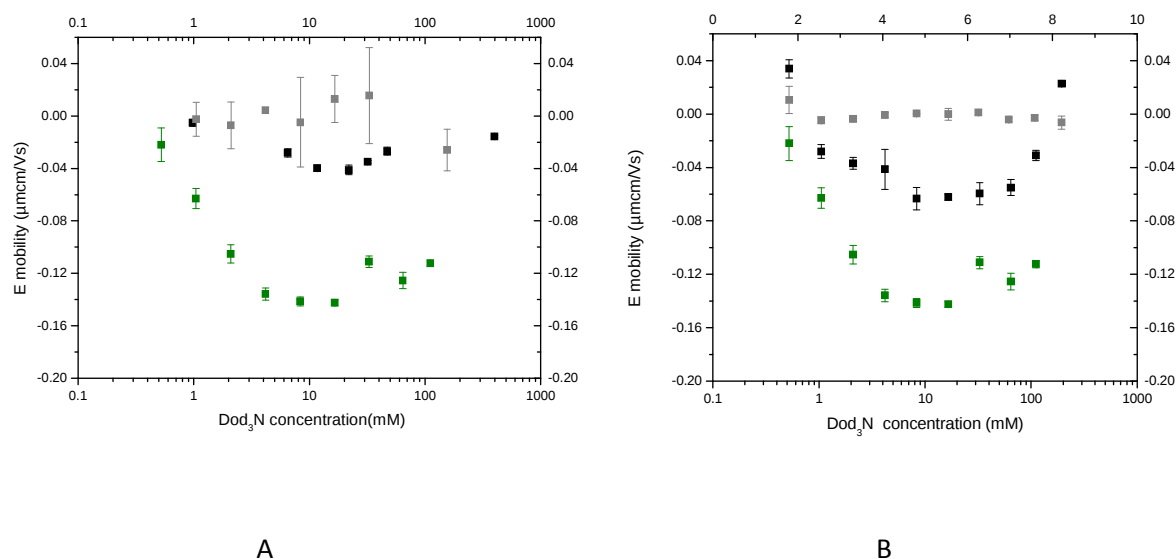


Figure 11: The electrophoretic mobility of acidic hybrid P.G./latex particles, and its corresponding pigment and latex particles in Isopar G as a function of tridodecylamine concentration. A) PED G2; P.G./Poly(AA-co-LA₃₂) (black curve), P.G. dispersed with PLA₆₉-SG1 (green curve) and its corresponding latex Poly(AA-co-LA₂₂) (gray curve). B) PED G4; P.G./Poly(AA-co-LA₉₈) (black curve), P.G. dispersed with PLA₉₈-SG1 (green curve) and its corresponding latex Poly(AA-co-LA₉₈) (gray curve).

The electrophoretic mobility reported for hybrid particles on Figure 11 was studied just after the synthesis. For PED G2 and PED G4, the mobilities were between its corresponding latex and pigment. The highest mobility reported (in absolute value) was for the phthalocyanine and the lowest was for the latex. From Table 9, the highest mobilities at 16mM of Dod₃N (in absolute value) were obtained for all particles. It was found that the most negatively charged system was the pigment with $E_{mob} = -0.14 \mu\text{mcm/Vs}$, then PED G4 (P.G./Poly(AA-co-LA₉₈)) with $E_{mob} = -0.06 \mu\text{mcm/Vs}$, then PED G2 (P.G./Poly(AA-co-LA₃₂)) with $E_{mob} = -0.035 \mu\text{mcm/Vs}$ and lastly the polymer latexes Poly(AA-co-LA₂₂) and Poly(AA-co-LA₆₉) which were neutral.

The shape of the hybrid mobility was the same as the pigment. For low concentration of Dod₃N the electrophoretic mobility was close to zero. Following this, increasing Dod₃N, increased the negative charges on the hybrid surface to a maximum of 16 mM of CCA. Lastly, the electrophoretic mobility started to decrease for high concentrations of the tridodecylamine. This trend was previously described in Chapter 2 when discussing hydrophobic inorganic pigments. Through acid-base interactions, tridodecylamine induced negative charges on the pigment surface until all CCAs were adsorbed on its surface. After that critical concentration, additional charges were created in the solution which screen or neutralize particles. We assumed the same charge mechanism for the phthalocyanine and the hybrid particles. For hybrid particles, according to TEM images (Figure 8), as the surface is still composed of organic pigments, acid base interactions are occurring in the presence

of tridodecylamine. Nevertheless, the electrophoretic mobility remains low as compare to pigment in regard to the polymer content. This hypothesis was confirmed by the PED G4 and PED G2 mobilities. Indeed, the highest mobility was reported for the hybrid PED G4 (P.G./Poly(AA-co-LA₉₈)) that had less polymer content 17wt% than PED G2 55wt% (Table 9). Less pigment was available on PED G2 that is why its highest mobility (in absolute value) and curve was lower than PED G4.

Table 9: The highest electrophoretic mobility (in absolute value) reported at 16 mM of Dod₃N for hybrid particles and its corresponding pigment and latex particles.

Sample Name	Pigment nature	Polymer nature	Polymer content (wt%)	E _{mob} - Polymer (μmcm/Vs)	E _{mob} -Pigment (μmcm/Vs)	E _{mob} – hybrid particles (μmcm/Vs)
PED G2	P.G.	Poly(AA-co-LA)	55	0.013 ± 0.017	-0.14 ± 0.002	-0.035 ± 0.004
PED G4	P.G.	Poly(AA-co-LA)	17	-0.0002 ± 0.004	-0.14 ± 0.002	-0.06 ± 0.002

2.2.1.2 Charge of basic hybrid particles with tridodecylamine in Isopar G

The electrophoretic mobility of basic hybrid particles was performed as a function of tridodecylamine concentration. Two systems were investigated based on hydrophobic TiO₂ and Fe₂O₃ hybrid particles.

Hybrid particles based on hydrophobic Fe₂O₃ pigments

As previously, a comparison of the electrophoretic mobilities was given for hydrophobic iron oxide based hybrid particles and their corresponding pigments and latexes (in Figure 12).

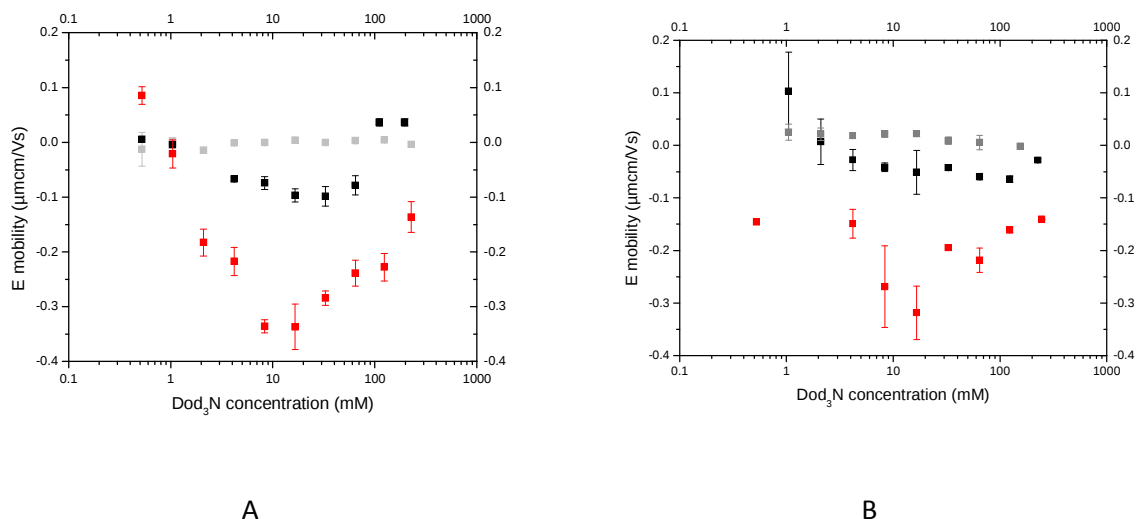


Figure 12: The electrophoretic mobility of basic hybrid hydrophobic Fe_2O_3 /latex particles, and its corresponding pigment and latex particles in Isopar G as a function of tridodecylamine concentration. A) PED H11-2; Fe_2O_3 -OTS/Poly(4-VP-co- LA_{61}) (black curve), Fe_2O_3 -OTS dispersed with PLA_{61} -SG1 (red curve) and its corresponding latex Poly(4-VP-co- LA_{61}) (gray curve). B) PED H20; Fe_2O_3 -DTS/Poly(AA-co- LA_{23}) (black curve), Fe_2O_3 -DTS dispersed with PLA_{61} -SG1 (red curve) and its corresponding latex Poly(4-VP-co- LA_{22}) (gray curve).

The synthesized hybrid particles had their mobility between the mobilities of the latex and the pigment. In Table 10, we report the highest mobility (in absolute value) at 16mM of Dod_3N for all particles. It has been found that hybrid particles PED H20 had a lower electrophoretic mobility compared to PED H11-2. As the tridodecylamine should be adsorbed on the available pigment surface PED H11-2 having a lower polymer content 16 wt% had a higher mobility compared to PED H6 that was composed of 26 wt% of polymer.

Table 10 : The highest electrophoretic mobility (in absolute value) reported at 16 mM of Dod_3N for hybrid particles and its corresponding pigment and latex particles

Sample Name	Pigment nature	Polymer nature	Polymer content (wt%)	$E_{\text{mob}} - \text{Polymer}$ ($\mu\text{mcm/Vs}$)	$E_{\text{mob}} - \text{Pigment}$ ($\mu\text{mcm/Vs}$)	$E_{\text{mob}} - \text{hybrid particles}$ ($\mu\text{mcm/Vs}$)
PED H11-2	Fe_2O_3 -OTS	Poly(4-VP-co-LA)	16	0.0036 ± 0.005	-0.33 ± 0.04	-0.097 ± 0.01
PED H20	Fe_2O_3 -DTS	Poly(4-VP-co-LA)	26	0.021 ± 0.004	-0.32 ± 0.05	-0.05 ± 0.04

Hybrid particles based on hydrophobic TiO₂ pigments

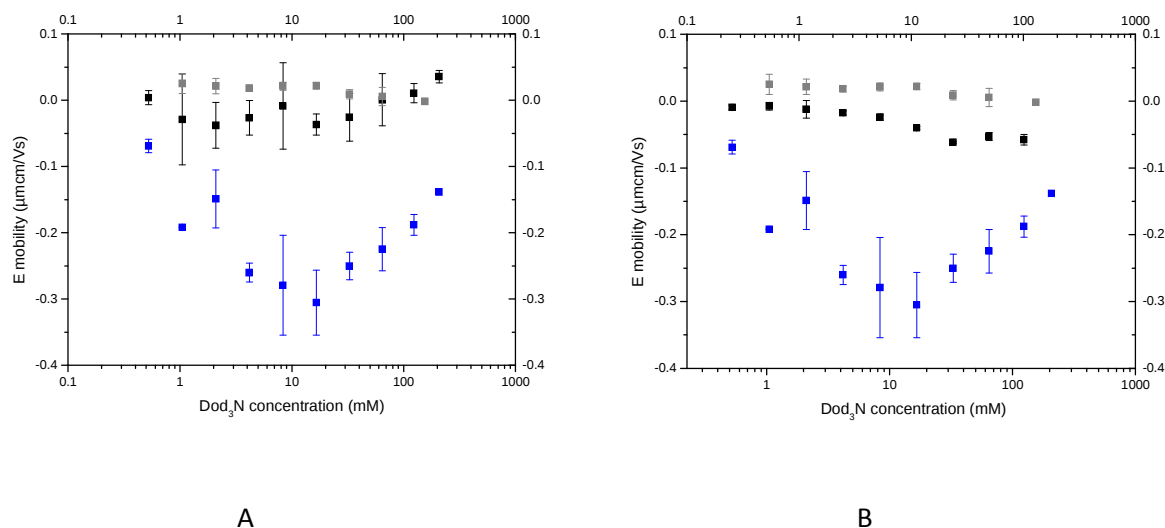


Figure 13: The electrophoretic mobility of basic hybrid hydrophobic TiO₂/latex particles, and its corresponding pigment and latex particles in Isopar G as a function of tridodecylamine concentration. A) PED H21; TiO₂-DTS/Poly(4-VP-co-LA₂₃) (black curve), TiO₂-DTS dispersed with PLA₆₁-SG1 (blue curve) and its corresponding latex Poly(4-VP-co-LA₂₃) (gray curve). B) PED AN-2; TiO₂-DTS /Poly(AA-co-LA₂₂) (black curve), TiO₂-DTS dispersed with PLA₆₁-SG1 (blue curve) and its corresponding latex Poly(4-VP-co-LA₂₂) (gray curve).

As shown in Figure 13, the hybrid electrophoretic mobilities are close, showing “V” shape below the corresponding pigment and above the polymer particle (in absolute value). Negative charges increased in number on the hybrid surface until 16 mM of Dod₃N where additional charges were created in the solution, leading to a screening or a neutralizing of the particles and so a mobility decrease. The highest mobilities (in absolute value) were reported at 16 mM and 32 mM of Dod₃N for respectively PED H21 (TiO₂-DTS/Poly(4-VP-co-LA₂₃) and PED AN-2 TiO₂-DTS/Poly(4-VP-co-LA₂₂). E_{mob} was respectively -0.04 μmcm/Vs and -0.036 μmcm/Vs for PED AN-2 and PED H21. In this example, the hybrid particles had a relatively close polymer content, 25 wt% for PED AN-2 and 23.51 wt% for PED H 21. Consequently, the same pigment surface area is available for the adsorption of Dod₃N. That is why the electrophoretic mobility reported for PED AN-2 and the one reported for H21 were really close.

Table 11: The highest electrophoretic mobility (in absolute value) reported at 16 mM of Dod₃N for hybrid particles and its corresponding pigment and latex particles^a

Sample Name	Pigment nature	Polymer nature	Polymer content (wt%)	E_{mob} - Polymer ($\mu\text{mcm/Vs}$)	E_{mob} - Pigment ($\mu\text{mcm/Vs}$)	E_{mob} - hybrid particles ($\mu\text{mcm/Vs}$)
PED AN-2	TiO ₂ -DTS	Poly(4-VP-co-LA)	25	0.021 ± 0.004	-0.30 ± 0.048	-0.04 ± 0.002
PED H21	TiO ₂ -DTS	Poly(4-VP-co-LA)	24	0.021 ± 0.004	-0.30 ± 0.048	-0.036 ± 0.016

^a The highest mobility was reported at 32 mM of Dod₃N for PED AN-2

2.2.1.3 Conclusions

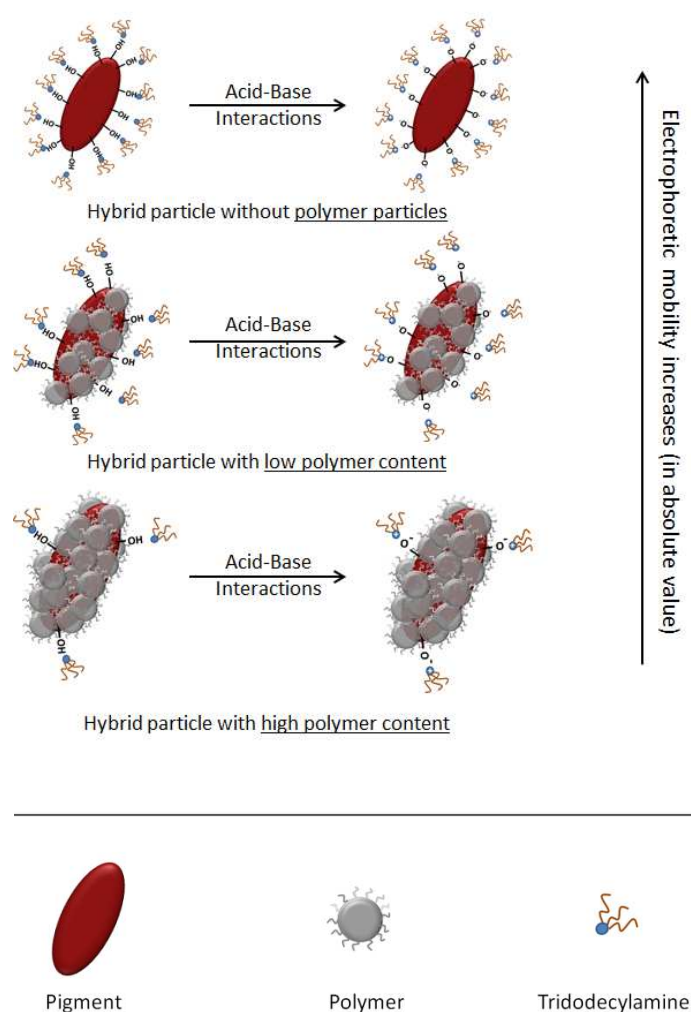
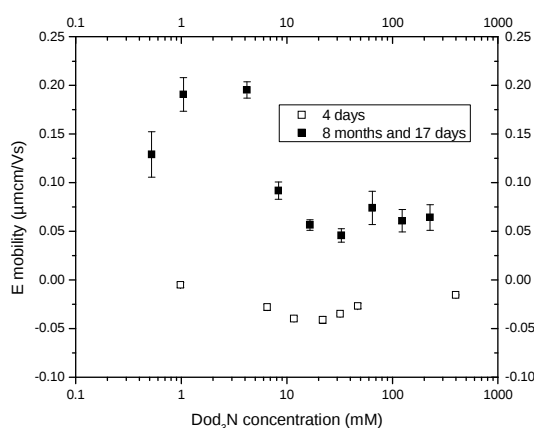


Figure 14: Evolution of the electrophoretic mobility as a function of the polymer content of the hybrid particles

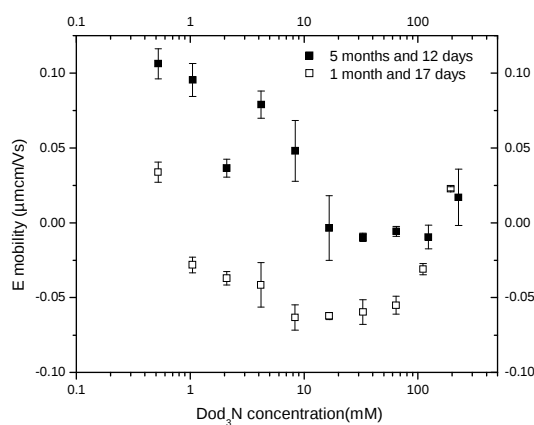
To conclude this section, the charge of several hybrid particles synthesized by NMRP dispersion polymerization was studied as a function of tridodecylamine concentration in Isopar G. For each hybrid particle measurement, the mobilities of the corresponding polymer latex and pigment were plotted for the sake of comparison. Hybrid particles mobilities were below the mobilities of pigments and above polymer particles (in absolute value). In addition, depending on the polymer content of the hybrid particle, the mobility varied. The less polymer content there was on a hybrid particle, the more negative charges there were on the hybrid particle surface. From these results, a charge mechanism for the hybrid particle was identified. Unlike polymer material, pigment surface reacted by acid-base interactions with the tridodecylamine (as it was suggested in Chapters 2 and 3). Consequently, the more the pigment was encapsulated, the less surface that was free to react and lead to negative charges. (Figure 14) Finally, it is more the polymer content and therefore the coverage of pigment that plays an important role and not the nature of the polymer itself.

2.2.2 Ageing of the electrophoretic inks

A



B



C

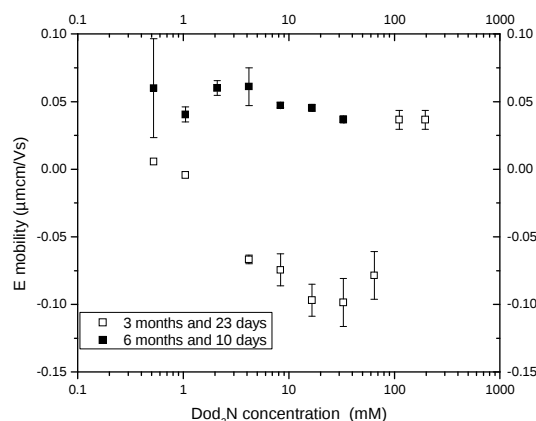


Figure 15 : The electrophoretic mobility of hybrid particles as function of time. A) PED G2 P.G./Poly(AA-co-LA₃₂) - 4 days after the synthesis (empty square) and 8 months 17 days after the synthesis (filled square) B) PED G4 P.G./Poly(AA-co-LA₉₈) - 1 month 17 days after the synthesis (empty square) and 5 months 12 days (filled square) C) PED H11-2 Fe₂O₃-OTS/Poly(4-VP-co-LA₆₁) - 3 months 23 days (empty square) and 6 months 10 days (filled square)

While previous analysis have been performed on fresh dispersion, here after we investigated the addition of Dod₃N increment with time, after few months (see Figure 15). A dramatic change of the electrophoretic mobility was observed when Dod₃N was added to old solutions. The old hybrid particles were positively charged for low concentration of tridodecylamine and at 16 mM of CCA, the mobility decreased. This difference can be explained by the diffusion of water-based impurities from the solution into the hydrophilic core of the polymer particles that cover the pigment. After few months, water swells the polymer latex located on pigment surface and we revert to an equivalent system with a water-based impurities adsorbed on hydrophilic pigment surface (see Figure 16). Thus, the electrophoretic mobilities of old particles had the same shape as the ones reported in Chapter 2 with hydrophilic pigment in presence of Dod₃N.

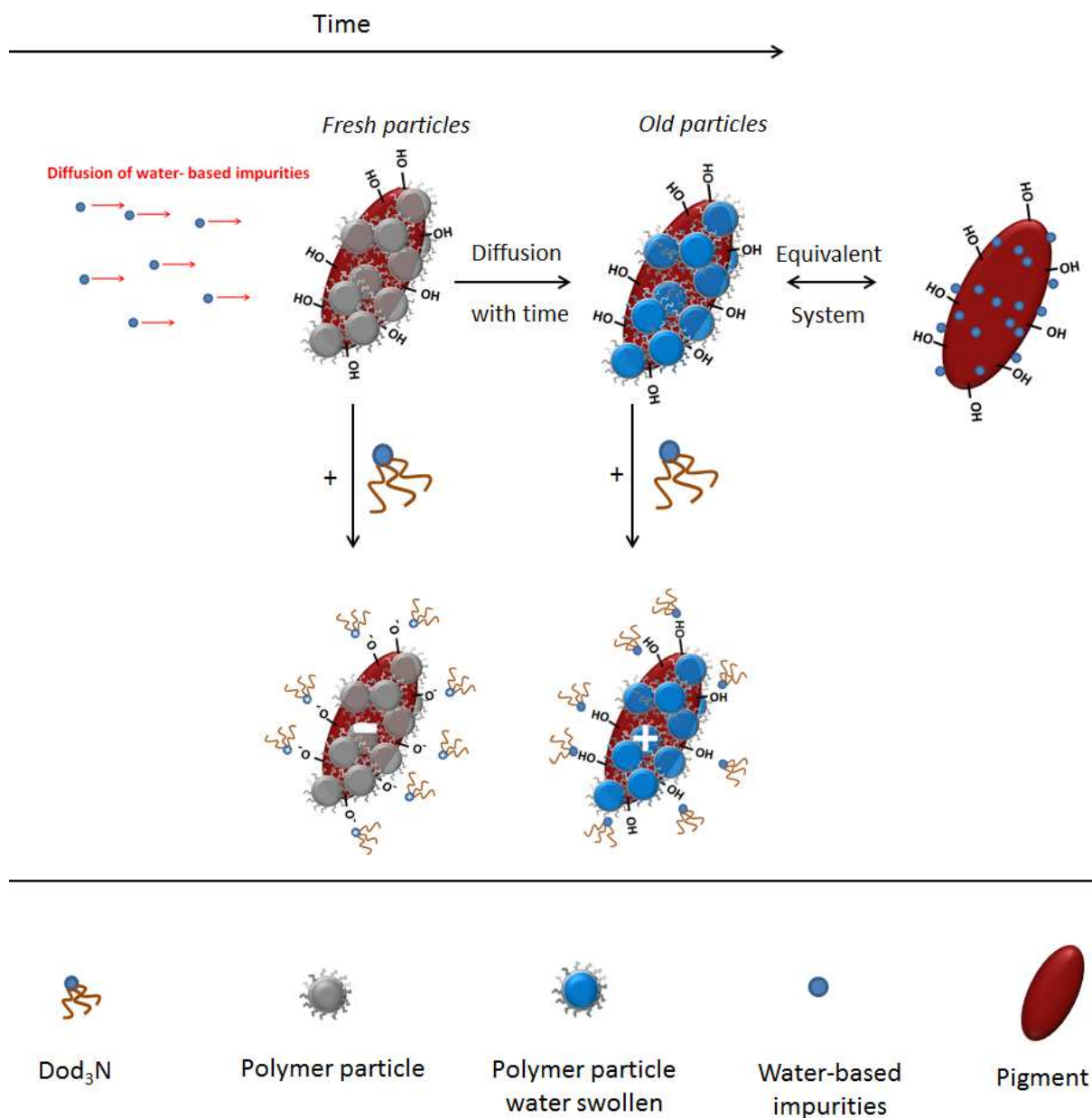


Figure 16 : Schematic representation of hybrid particle aging and charge with the addition of tridodecylamine. (left) fresh particles with 32mM of tridodecylamine (right) old particles with 1mM of tridodecylamine.

Here, we proved that the charge of these hybrid particles was not maintained over time. This effect led us to ask the following question: Are the raspberry-like hybrid particles a relevant system for the electrophoretic application?

In order to circumvent the stability issue in term of charge we propose two alternatives:

- 1) The addition of tridodecylamine just after the synthesis. Indeed if the hybrid particles are already charge with Dod_3N , the ink could be not affected by the water impurities.
- 2) Use a latex with monomers less hydrophilic (for instance styrene) to reduce the diffusion of the water into the core. However, this strategy is probably not the best because all monomers that could precipitate in Isopar G are more hydrophilic than the solvent, otherwise no precipitation is possible. Therefore, the diffusion is not unavoidable. The hybrid charge would most likely change with time.

If these alternatives are not efficient, another type of hybrid particle must be chosen for the future of this project. As a reminder, this morphology was chosen to increase the bistability of the ink. The polymer shell gave a lighter density to the final particle therefore, the precipitation is slower. This objective can be achieved by creating a core corona hybrid particle. By “grafting from” with NMRP initiators, a polymer can grow from the pigment surface and decrease the density. This hybrid particles have no water based impurities on its surface because of its hydrophobic nature. The corona must be made using a good polymer for the solvent. However, the polymer grafted must be at the optimal molecular weight otherwise there is probability that the CCA is not reacting with the particle surface due to the steric hindrance.

2.2.3. Interactions between acidic and basic hybrid particles

Figure 4 of this chapter presents the concept we would like to test: the acid-base interactions between hybrid particles. As it has been already discussed in the state of the art (Chapter 1), surfactants and others additives affect the EPID quality[31] therefore an acid-base interaction between particles could be a solution to remove additional (macro)molecules added in the solution. This concept is quite close to the disproportionation of inverse micelles: they collapse and they form two inverses micelles oppositely charged, through an ion exchange.

In Figure 17, the hybrid particle dispersion PED G2 and PED H6 (on the right side) and two mixtures of acidic and basic particles (on the left side) are shown. From this picture, it is clear that the mixtures were precipitated as compared to the PED H6 and PED G2 dispersion. Whatever the dispersion, a phase separation occurred meaning that the acid-base interactions led to a non stable system.

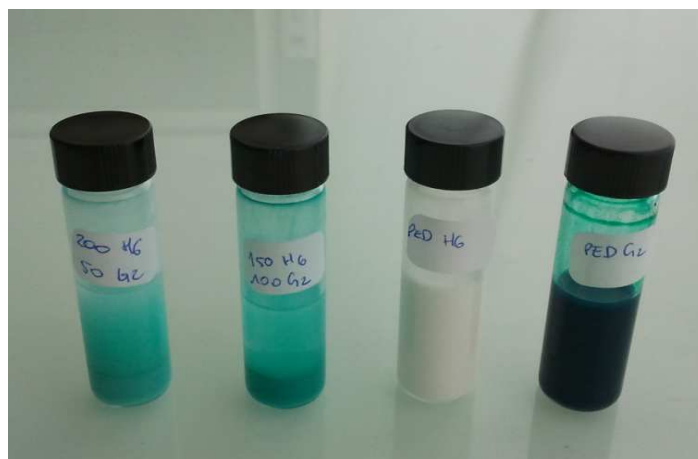


Figure 17: Acid base interactions between hybrid particles. From the right to the left side: acid PED G2 (P.G./Poly(AA-co-LA₃₂)) , basic PED H6 (TiO₂-DTS/Poly(4-VP-co-LA₂₆)), a mixture of PED H6 (150 mg) and PED G2 (100 mg) and an other mixture of PED H6 (200 mg) and PED G2 (50 mg)

Another test was performed in the presence of a longer stabilizer, *i.e.* PLA₆₅-SG1. As shown in Figure 18 and Figure 19, the same phase separation phenomenon took place. Perhaps, a larger stabilizer could be tested in order to circumvent this issue.



Figure 18 : Acid base interactions between hybrid particles. From the right to the left side: acid PED G4 (P.G./Poly(AA-co-LA₉₈)) , basic PED H7-2 (TiO₂-OTS/Poly(4-VP-co-LA₆₉)), a mixture of PED H7-2 (150 mg) and PED G4 (100 mg)

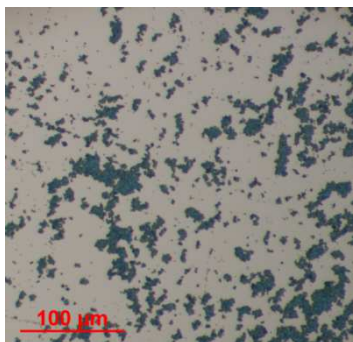


Figure 19: Picture from optical microscope of the mixture PED G4 (P.G./Poly(AA-co-LA₉₈)) (100 mg) and PED H7-2 (TiO₂-OTS/Poly(4-VP-co-LA₆₉)) (150 mg)

From the empirical observations, we conclude that acid-base interactions between particles in a non-polar media exist as the interactions between a charge control agent and a particle. In the case of an acid and base hybrid particle, the interactions lead to an aggregation of the system.

These results are useful when considering bicolor charged particles in an apolar media. Indeed, when two particles are charged in the solvent, several interactions could take place: the interactions between particles, the interactions between a charge control and a particle; and lastly the interactions between two charge control agents.

These events are not fully explained in the literature. In fact, no tools are available on the market to study the interactions between particles. PALS seems to be inefficient in characterizing a two particles charged system (few tests were performed in our laboratory) and has weaknesses when analysing one particle charged in the presence of CCA. Indeed, the group of S.H. Behrens *and coll.* [32] reported a field dependent effect in many of their samples by using the PALS, that is why they extrapolated their electrophoretic mobilities to zero field strength. An alternative could be the use of optical trapping electrophoresis, as described by Beunis *et al.* [33] Nevertheless, such set up is only available at lab scale.

Conclusions

In this Chapter, the synthesis of hybrid particles was performed by Nitroxide Mediated Radical Polymerization *via* Dispersion Polymerization in Isopar G.

First, all synthesis performed with organic or inorganic pigments in the presence of AA gave poor results in term of particles. When the synthesis was performed in the presence of the 4-vinyl pyridine, the hybrid particles were successfully synthesized and led to core raspberry-like shell morphology with the pigment in the core and polymer particles on the shell. Their size was ranging between 419 and 616 nm which is quite appropriate size for electrophoretic application.

Just after the synthesis and the purification of these particles, their electrophoretic behavior was measured in the presence of a basic charge control agent, the tridodecylamine. The electrophoretic mobility was found to be negative due to acid base interactions between the surface of the pigment available, *i.e.* not covered by the polymer particles, and the charge control agent. This mobility was lower (in absolute value) than the one reported for the pigment without particles and higher than the one of pure polymer latex. These results are logical because charges are induced by acid base reactions between the pigment surface and the Dod_3N . Therefore, the more surface from the pigment is available, the more reactions there are and induce charges. A change of hybrid particles' electrophoretic mobility was reported if we add tridodecylamine to the system few months after the synthesis, whatever the particle nature is. Instead of negative charges on particles surface, they got positive ones. This change is linked to the ageing of the ink over the time; we supposed that water-based impurities diffuse over time from the media to the hydrophilic polymer particles. Consequently, there is a 'shell' of water closed to the pigment. This system is equivalent to the one reported in Chapter 2 with the hydrophilic pigment that were already positively charged before the addition of the tridodecylamine. This result is problematic for the application that is why a morphology core corona with hydrophobic polymer grafted on pigment surface should be more convenient.

Finally, the interactions between acid and basic hybrid particles was explored giving rise to phase separation whatever the ratio and molecular weight of stabilizer from 6000 g.mol^{-1} to 24000 g.mol^{-1} .

References

1. Bourgeat-Lami, E., *Hybrid Organic/Inorganic Particles*, in *Hybrid Materials*. 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 87-149.
2. Bourgeat-Lami, E. and J. Lang, *Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media: 1. Silica Nanoparticles Encapsulated by Polystyrene*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998. **197**(2): p. 293-308.
3. Bourgeat-Lami, E. and J. Lang, *Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media: 2. Effect of Silica Size and Concentration on the Morphology of Silica–Polystyrene Composite Particles*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999. **210**(2): p. 281-289.
4. Corcos, F., et al., *Poly(styrene-*b*-ethylene oxide) copolymers as stabilizers for the synthesis of silica–polystyrene core–shell particles*. *Colloid and Polymer Science*, 1999. **277**(12): p. 1142-1151.
5. Bourgeat-Lami, E. and J. Lang, *Silica-polystyrene composite particles*. *Macromolecular Symposia*, 2000. **151**(1): p. 377-385.
6. Konn, C., et al., *Nitroxide-Mediated Polymerization of Styrene Initiated from the Surface of Laponite Clay Platelets*. *Macromolecules*, 2007. **40**(21): p. 7464-7472.
7. Bartholome, C., et al., *Nitroxide-Mediated Polymerization of Styrene Initiated from the Surface of Silica Nanoparticles. In Situ Generation and Grafting of Alkoxyamine Initiators*. *Macromolecules*, 2005. **38**(4): p. 1099-1106.
8. Bartholome, C., et al., *Nitroxide-Mediated Polymerizations from Silica Nanoparticle Surfaces: “Graft from” Polymerization of Styrene Using a Triethoxysilyl-Terminated Alkoxyamine Initiator*. *Macromolecules*, 2003. **36**(21): p. 7946-7952.
9. Matsuno, R., et al., *Polystyrene- and Poly(3-vinylpyridine)-Grafted Magnetite Nanoparticles Prepared through Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization*. *Macromolecules*, 2004. **37**(6): p. 2203-2209.
10. Laruelle, G., et al., *Block copolymer grafted-silica particles: a core/double shell hybrid inorganic/organic material*. *Polymer*, 2004. **45**(15): p. 5013-5020.
11. Wang, Y., et al., *In situ synthesis of poly(styrene-co-maleic anhydride)/SiO₂ hybrid composites via “grafting onto” strategy based on nitroxide-mediated radical polymerization*. *Reactive and Functional Polymers*, 2008. **68**(8): p. 1225-1230.
12. Zhao and S. Perrier, *Synthesis of Well-Defined Homopolymer and Diblock Copolymer Grafted onto Silica Particles by Z-Supported RAFT Polymerization*. *Macromolecules*, 2006. **39**(25): p. 8603-8608.
13. Bartholome, C., et al., *Nitroxide-mediated polymerization of styrene initiated from the surface of fumed silica. Comparison of two synthetic routes*. *Polymer*, 2005. **46**(19): p. 8502-8510.
14. Yang, Y., et al., *Immobilization of RAFT agents on silica nanoparticles utilizing an alternative functional group and subsequent surface-initiated RAFT polymerization*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009. **47**(2): p. 467-484.
15. Böttcher, H., et al., *ATRP grafting from silica surface to create first and second generation of grafts*. *Polymer Bulletin*, 2000. **44**(2): p. 223-229.
16. Warnant, J., et al., *A CeO₂/PVDC hybrid latex mediated by a phosphonated macro-RAFT agent*. *Polymer Chemistry*, 2013. **4**(23): p. 5656-5663.

17. Zgheib, N., et al., *Cerium oxide encapsulation by emulsion polymerization using hydrophilic macroRAFT agents*. Polymer Chemistry, 2013. **4**(3): p. 607-614.
18. Nguyen, D., et al., *Pigment Encapsulation by Emulsion Polymerization Using Macro-RAFT Copolymers*. Langmuir, 2008. **24**(5): p. 2140-2150.
19. Garnier, J., et al., *An Emulsifier-Free RAFT-Mediated Process for the Efficient Synthesis of Cerium Oxide/Polymer Hybrid Latexes*. Macromolecular Rapid Communications, 2012. **33**(16): p. 1388-1392.
20. Nguyen, D., C.H. Such, and B.S. Hawckett, *Polymer coating of carboxylic acid functionalized multiwalled carbon nanotubes via reversible addition-fragmentation chain transfer mediated emulsion polymerization*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013. **51**(2): p. 250-257.
21. Nguyen, D., C. Such, and B. Hawckett, *Polymer-TiO₂ composite nanorattles via RAFT-mediated emulsion polymerization*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012. **50**(2): p. 346-352.
22. Rodrigues Guimaraes, T., et al., *Synthesis of multi-hollow clay-armored latexes by surfactant-free emulsion polymerization of styrene mediated by poly(ethylene oxide)-based macroRAFT/Laponite complexes*. Polymer Chemistry, 2014. **5**(22): p. 6611-6622.
23. Garnier, J., et al., *Sulfonated macro-RAFT agents for the surfactant-free synthesis of cerium oxide-based hybrid latexes*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **407**: p. 273-281.
24. Das, P. and J.P. Claverie, *Synthesis of single-core and multiple-core core-shell nanoparticles by RAFT emulsion polymerization: Lead sulfide-copolymer nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012. **50**(14): p. 2802-2808.
25. Zhong, W., J.N. Zeuna, and J.P. Claverie, *A versatile encapsulation method of noncovalently modified carbon nanotubes by RAFT polymerization*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012. **50**(21): p. 4403-4407.
26. Qiao, X.G., et al., *Synthesis of Multipod-like Silica/Polymer Latex Particles via Nitroxide-Mediated Polymerization-Induced Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers*. Macromolecules, 2015. **48**(3): p. 545-556.
27. Bombalski, L., et al., *Preparation of Well-Defined Hybrid Materials by ATRP in Miniemulsion*. Macromolecules, 2007. **40**(21): p. 7429-7432.
28. Ali, S.I., et al., *Polymer Encapsulated Gibbsite Nanoparticles: Efficient Preparation of Anisotropic Composite Latex Particles by RAFT-Based Starved Feed Emulsion Polymerization*. Langmuir, 2009. **25**(18): p. 10523-10533.
29. Charbonnier, A., et al., *Synthesis of functional polymer particles by dispersion polymerization in organic media: A tool toward stable electrophoretic inks*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013. **51**(21): p. 4608-4617.
30. Perrin, D.D., ed. *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*. Butterworths ed. 1965: London.
31. Lin, T., T.E. Kodger, and D.A. Weitz, *Transport of charged colloids in a nonpolar solvent*. Soft Matter, 2013. **9**(21): p. 5173-5177.
32. Keir, R.I., Suparno, and J.C. Thomas, *Charging Behavior in the Silica/Aerosol OT/Decane System*. Langmuir, 2002. **18**(5): p. 1463-1465.
33. Beunis, F., et al. *Fast and precise measurements of particle charge with optical trapping electrophoresis*. 2010.

Chapter 5: Application – Passive matrix addressed electrophoretic displays

Introduction	132
1. Organic ferroelectric materials	134
2. Experimental Part	137
2.1 Materials.....	137
2.2 Characterizations.....	137
2.3 Basic principles of the impedance spectroscopy	138
3. Results	140
3.1 The Electrophoretic cell characteristics	141
3.2 The P(VDF-TrFE) layer characteristics.....	143
3.3. Determination of the surface ratio between the electrophoretic cell and the ferroelectric material	143
3.4 The device.....	145
Conclusions	148
References.....	149

Introduction

In the following chapter, the fabrication of an electrophoretic Image Display (EPID) is presented. The idea is to combine the properties of an electrophoretic ink with ferroelectric materials to create new types of EPIDs. This concept is put forward in order to create panels that need less energy, easier to produce, eco-friendly. This work has been performed in collaboration with the University of Linköping in Norrköping (Sweden). An electrophoretic ink was given to their laboratory to create an EPID driven by ferroelectric materials. This work was carried out by Negar Abdollahi Sani, a PhD student under the supervision of Magnus Berggren and Isak Engquist.

As it was introduced in the state of the art (Chapter 1), an EPID is made with three layers (Figure 1):

- The active layer that is the electrodes and the electrophoretic ink
- The addressing layer that controls each pixel of the display
- The electronic components with the hard driver, etc.

The synthesis of an electrophoretic was discussed in Chapters 2, 3 and 4 and in this part, our work focused on the addressing layer. Two types of addressing matrix are used for displays : the active and the passive. These have to take into consideration the active layer characteristics and properties. [1] In this context, to control the electrophoretic ink active layer, active matrix,[2-5] and passive matrix[6] are used to create flexible or not flexible electrophoretic image displays.

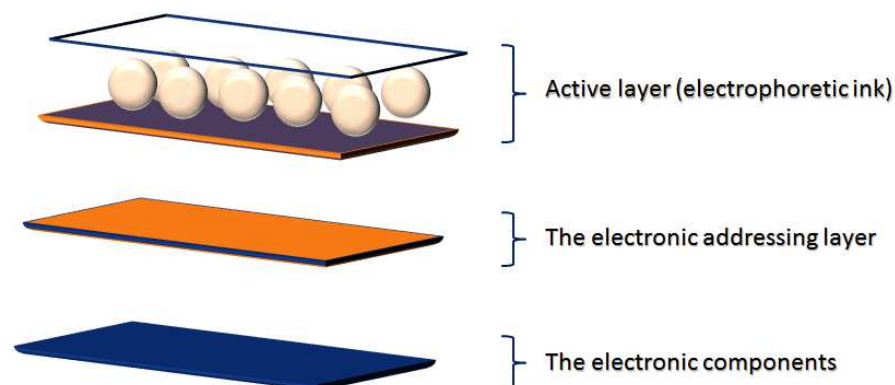


Figure 1: The Electrophoretic Image Display (EPID) architecture

An active matrix is based on the presence of thin-film transistors (TFT) at each pixel. Row electrodes are connected to each transistor gate in that row and all column electrodes are connected to the pixel through the TFT drains. The display is managed one row at a time by applying a voltage signal to the row electrode, and thus to the gate at that line. When the row electrode is deactivated, the TFT is de-activated and the pixel is electrically insulated from the column electrodes. [7] This organization is shown in Figure 2.

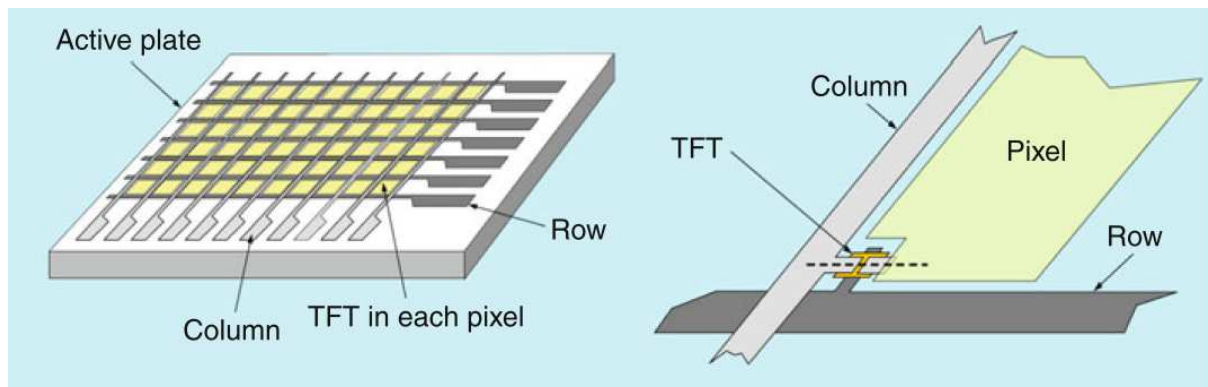


Figure 2: The addressing layer showing the data (columns) and rows electrodes of an active matrix for Liquid Crystal Displays[8]

In passive matrix addressed displays, no transistor is used. The organization differs, row and columns electrodes are built in the opposites faces of the cell as it is illustrated in Figure 3.

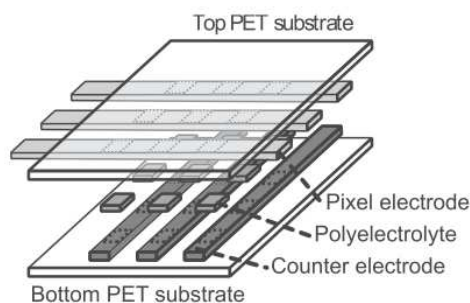


Figure 3: A schematic representation of an electronic paper with a passive matrix addressing with 9 pixels[9]

Both technologies have their own weaknesses and strengths. The passive matrix display has the advantage of ease of fabrication and low cost, but the performance is poor, typically due to the cross talk effects, *i.e.* the applied voltage to control one pixel, at the intersection of a certain row and column, causes coloration of neighboring non-addressed pixels.[10] The active matrix displays resolve that difficulties but they require a large number of printed layers that are costly and make the manufacturing process more difficult.

For its simplicity and the less power supply needed, the passive matrix is chosen to address the electrophoretic cell. An organic ferroelectric layer is chosen to control and adjust the threshold voltage of the display. This concept is represented in Figure 4.

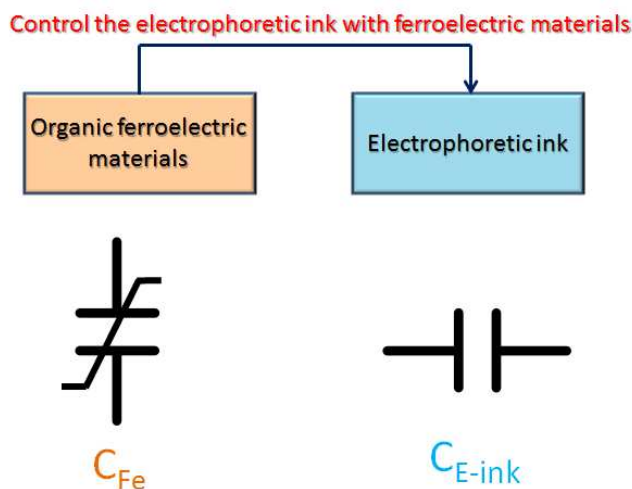


Figure 4: Representation of the EPID combine with ferroelectric materials

Before discussing about the passive matrix, a definition of ferroelectric materials is needed to better understand its characteristics and its properties.

1. Organic ferroelectric materials

The ferroelectric properties have been discovered in 1921 by J. Valasek with Rochelle salt ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). [11] Ferroelectric materials are a part of dielectric materials, *i.e.* no free charges can move through the material under the influence of an electric field.[12] The only possible motion of charges upon application of an electric field is small displacements of molecules. When these displacements occurred, the material is polarized and the molecules have induced dipole moments. Dielectric materials are characterized by the capacitance C given by the following equation:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} = \frac{Q}{V} \quad \text{E 1}$$

With ϵ_r the permittivity of the dielectric material, ϵ_0 the permittivity of free space, A is the capacitor plate area and d the thickness of the dielectric material, Q the charge stored and V the potential difference between the two conductors.

For a simple dielectric material, in open circuit, the induced dipole moments are oriented randomly as opposed to ferroelectric materials where a remanent polarization $\vec{P}_r$ exists once the material is poled, even if no voltage is applied on it. (Figure 5).

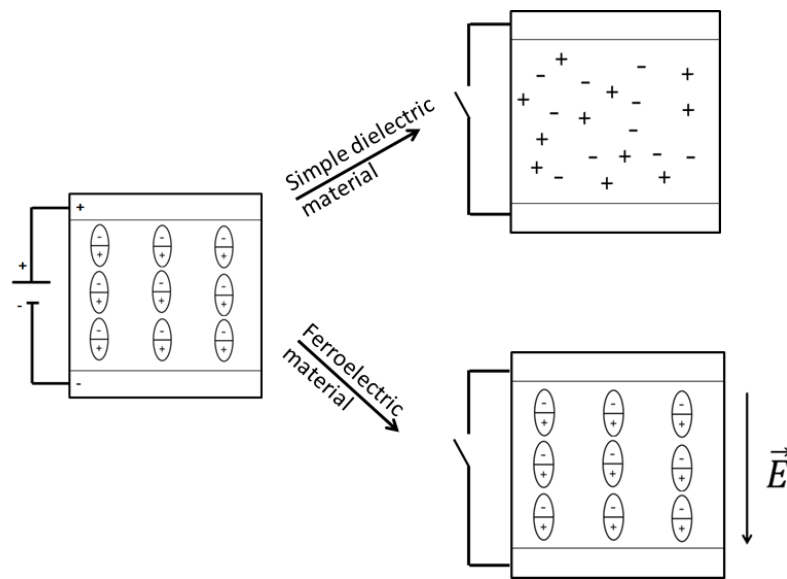


Figure 5: Schematic representation of a ferroelectric material and a simple dielectric material (not ferroelectric) upon application of an electric field

More precisely, in the case of ferroelectric materials, when we do a open circuit, free charges of the electrodes relax into the circuit and bound charges are stocked at the interface since dipole moments are still polarized (ferroelectric properties) (Figure 6). Therefore in a non ideal ferroelectric component, a leakage current corresponding to the relaxation of free charges appears.

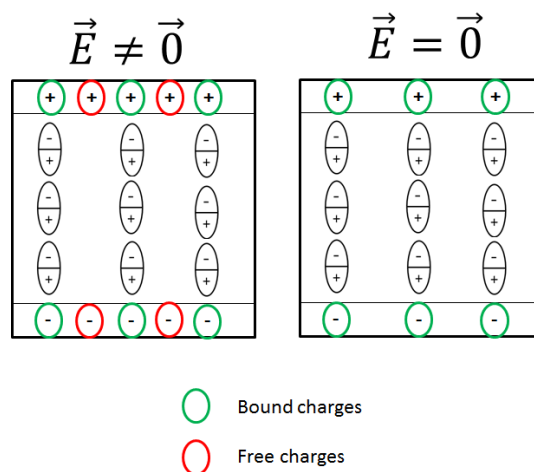


Figure 6: Ferroelectric material - dipole moments upon exposure to an electric field (Left) and without exposure: relaxation of free charges (Right)

The remanent polarization of a ferroelectric material can be controlled by applying an electric field $\vec{E}$ higher or equal to a critical value: the coercive field $\vec{E}_c$. When the polarization changes, an increase of the current, called the switching current, is observed due to the reorganization of the dipole moments otherwise no current pass through the material. (Figure 7 black curve) Actually, when the

polarization is fixed, a leakage current is noticed due to the relaxation of free charges (described in Figure 6) but this value is negligible compared to the switching current. In Figure 7, the red curve corresponds to the polarization of the material as a function of the electric field applied.

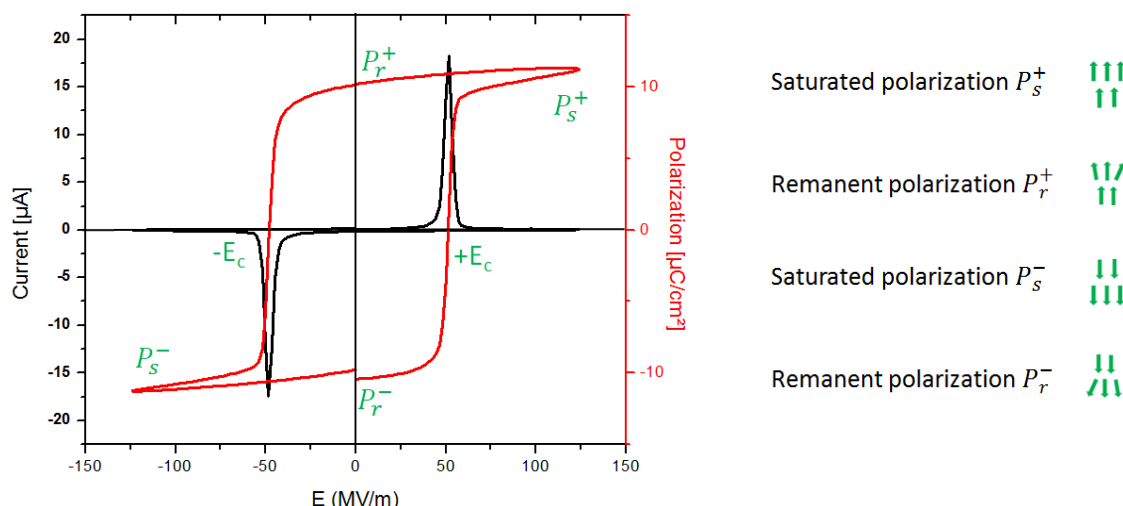


Figure 7: Characteristics of a ferroelectric material. Polarization hysteresis (red curve) and Current (black curve) as a function of its electric field.

In this chapter, the ferroelectric material used is a polymer: the poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (P(VDF-trFE)). This polymer is synthesized by the copolymerization of the monomers vinylidene fluoride (VDF) and trifluoroethylene (trFE). As all types of ferroelectric materials, this polymer does not have a center of symmetry, the fluorine atom is more electronegative than the hydrogen atom, therefore dipole moments are created in its chains and give its ferroelectricity property. Its chemical structure is represented in Figure 8.

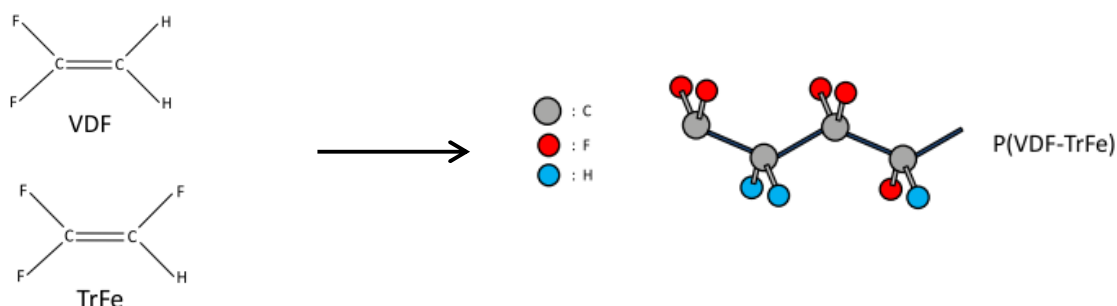


Figure 8 : Chemical structure of P(VDF-trFE) in trans-planar conformation (right side) and the monomers used (left side)

The ferroelectricity depends on its crystalline phase. Indeed, this polymer has several crystallinity structures α , β , γ ; α and γ being paraelectric while β is the ferroelectric. [13-15]

2. Experimental Part

2.1 Materials

Ferroelectric material. The ferroelectric P(VDF-trFE) 70/30 mol% copolymer was purchased from Solvay SA and used as received. The P(VDF-trFE) polymer was dissolved in diethyl carbonate (DEC) at a concentration of 4 wt% and filtered through a 0.1µm filter.

The Indium tin oxide coated glass slide was purchased from Sigma Aldrich, its surface resistivity is 8-12 Ω/sq.

The electrophoretic particles PED G5. The electrophoretic particles are the sample PED G5 that was already described in the chapter 4, Part 1.2.2. Note that, $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-OTS}/\text{Poly}(\text{AA-co-LA}_{23})$ (PED G5) was made by nitroxide mediated radical polymerization in Isopar G. The synthesis of $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-OTS}$ and of PED G5 were described in the second chapter and the fourth chapter, respectively. After the purification step, the ink was used as it is. The solid content used for the electrophoretic ink is 8.8 wt%.

The electrophoretic ink. To get an electrophoretic ink, i.e. with a visible contrast, 0.05 wt% of a Blue dye oil ((96%) purchased from Sigma Aldrich) was added to PED G5 to give a contrast. Two states are visible: the white state when particles are on the surface and the blue state when they are in the bottom. (Figure 9: Electrophoresis of PED G5 dispersed in Isopar G with blue dye oil (0.05wt%))

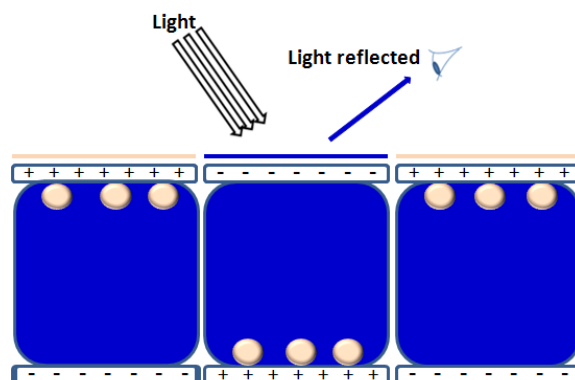


Figure 9: Electrophoresis of PED G5 dispersed in Isopar G with blue dye oil (0.05wt%)

2.2 Characterizations

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed on a cell connected to a potentiostat (Alpha High Resolution Dielectric Analyze). An AC input with constant amplitude of 0.1 V and 0V DC bias was applied and the frequency was varied between 0.01 Hz and 1 MHz by 92 steps. The Impedance of the sample (at room temperature) was measured in each step. The data analysis and

modeling was conducted in Matlab. For measuring the optical properties of the electrophoretic cell, the color change was measured with a photodiode (measurement set up in Figure 10). A red laser is pointed at the display cell in a dark box and reflected from the surface of the cell to the photodiode. The change in the current of the photodiode is related to the change in the related intensity of the display surface. An increase of the photodiode current means the color in front of the cell switches from white to blue and a decrease means the color switches from blue to white.

All the current-voltage measurements are conducted using a Keithley Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System.

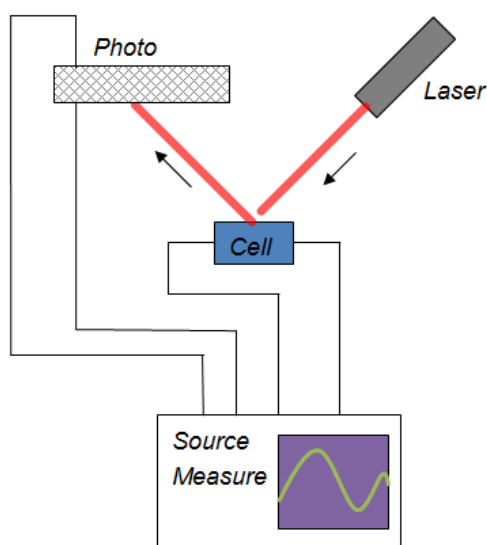


Figure 10: The measurement setup for recording the color switching of the display.

2.3 Basic principles of the impedance spectroscopy

The impedance spectroscopy is an important tool to characterize the electrophoretic cell. Therefore, before presenting the result, the basic principles of the impedance spectroscopy are explained in the following section. The impedance of a material is measured by applying an alternating voltage with a specific frequency (f) to the electrodes of the measurement cell where the material is confined. [16] The amplitude and the phase of the resulting current at this frequency is measured. The procedure is performed for several frequencies and therefore the impedance is given as a function of the frequency. We define the impedance in the following equation where ω is the angular frequency ($\omega = 2\pi f$), V is a complex voltage and I is a complex current.

$$Z(\omega) = \frac{V}{I}$$

E 2

This number can be described as the sum of frequency-dependent real part (Z_{Re}) and a frequency-dependent imaginary part (Z_{Im}) :

$$Z(\omega) = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad \text{E 3}$$

where j represents the imaginary number.

With the phase angle (θ) of the complex impedance given with the following relation:

$$\theta(\omega) = \tan^{-1} \left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \right) \quad \text{E 4}$$

An electrical equivalent circuit based on physical theory is needed to compare with experimental data of the total complex impedance. Then, a fit is done with the experimental value and the equivalent circuit to give an estimation of the parameters related to the electrical properties of the full system. In this chapter, we are interested in estimating the double layer capacitance of the electrophoretic cell. We use this capacitance to calculate the surface area ratio between the ferroelectric capacitor and the display cell in order to match the surface charges. To get these values, we focused only on the simplest equivalent circuits containing ideal resistors and capacitors, since only those ones are used in the results part. In Figure 11 all the simplest equivalent circuits are given in the form of Nyquist plots ($-Z_{Im}$ versus Z_{Re}). In this form, each point corresponds to the impedance values at a specific frequency. The direction of the frequency is indicated with an arrow in the plots. The four equivalent circuits can be used to describe: a) an electric double layer, b) an electric double layer together with the resistance of an electrolyte, c) an electrochemical interface of a metal and an electrolyte where the resistor describes interfacial charge transfer and the capacitor describes the double layer at the interface and d) an electrochemical interface as described in c) but with an additional resistor to account for the resistance of the electrolyte bulk. By plotting the Nyquist curve, it is then possible to determine from its shape the equivalent circuit of the system that we are studying.

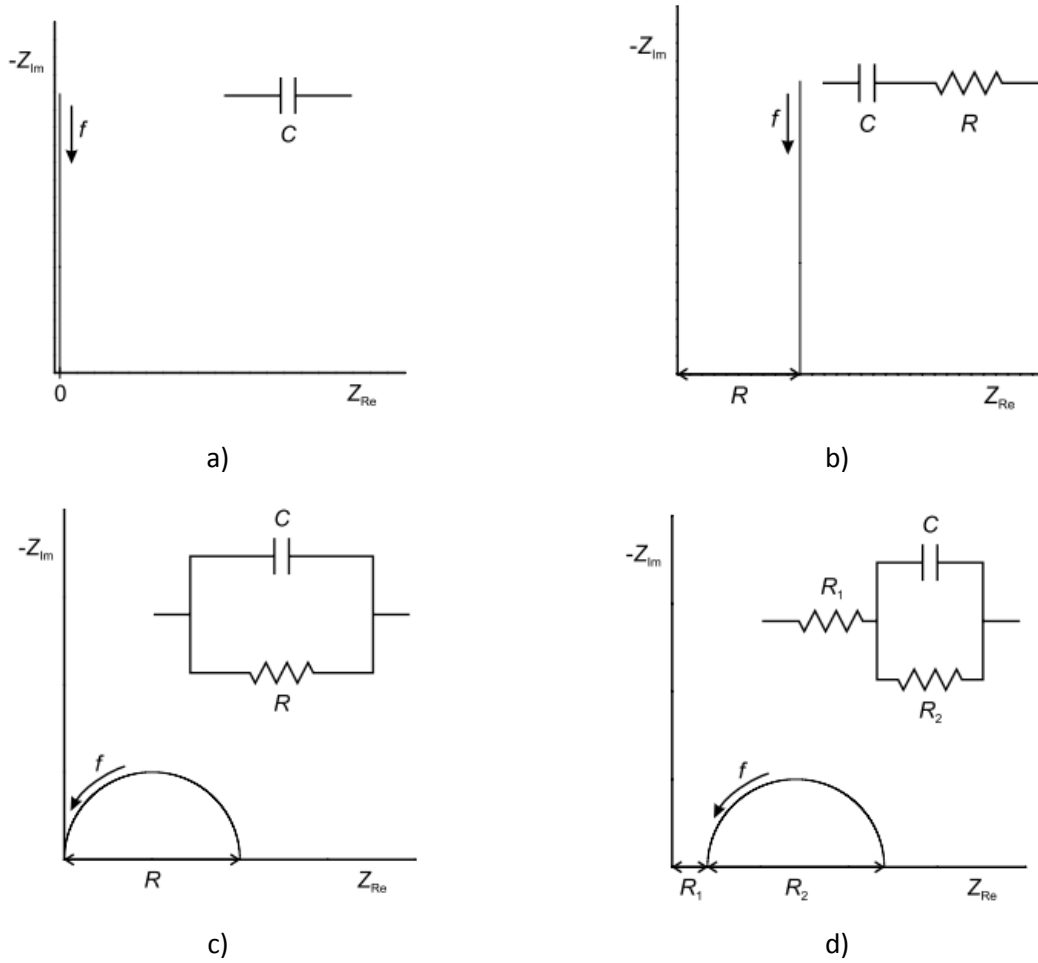


Figure 11: Four different equivalent circuits and their impedance responses in form of Nyquist plots. The direction of the frequency is noted. Values of resistors and capacitors can easily be obtained as indicated or calculated.

3. Results

In Figure 12, a schematic representation of the device is represented by two structures equivalent, however for technical reason the right one was fabricated and tested. To create a homogenous layer of charges closed to the electrophoretic cell, the ferroelectric polymer is sandwiched between titanium electrodes. The electrophoretic cell is between two Indium Tin Oxide (ITO) electrodes, in order to get transparent surface on top of the device to see the contrast.

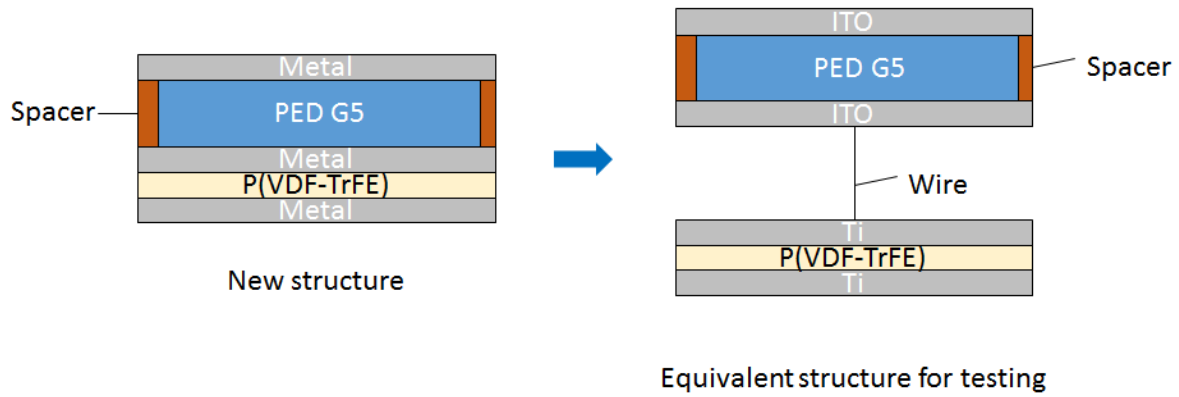


Figure 12: The schematic representation of the device (left) and its equivalent structure (right). P(VDF-trFE) ($A_{\text{PVDFTrFE}} = 0.25 \text{ mm}^2$, $d_{\text{PVDFTrFE}} = 420 \text{ nm}$) is between Titanium electrodes ($A_{\text{Ti}} = 0.25 \text{ mm}^2$, $d_{\text{Ti}} = 500 \text{ nm}$) and the electrophoretic cell ($A_{\text{e-ink}} = 1.0 \text{ cm}^2$, $d_{\text{e-ink}} = 50 \mu\text{m}$) is between ITO electrodes ($A_{\text{ITO}} = 18.75 \text{ cm}^2$, $d_{\text{ITO}} = 1.1 \text{ mm}$).

Before addressing the electrophoretic cell with the P(VDF-TrFE), the material and the cell were characterized using the impedance spectroscopy.

3.1 The Electrophoretic cell characteristics

In this part, the electrical equivalent circuit of an electrophoretic display cell is determined using the impedance spectroscopy measurement data. The imaginary part and the real part as a function of the frequency are plotted in respectively Figure 14 a) and b). The cross line corresponds to the experimental values and the straight line to the model. The equivalent circuit shown in Figure 13, is used. The parameters of the model are calculated to be: $C_g = 0.48 \text{ nF}$; $C_{dl} = 0.4 \mu\text{F}$; $R_s = 450 \Omega$; $R_f = 0.45 \text{ G}\Omega$.

The most important parameters in this model are the C_{dl} and R_f . C_{dl} is used to calculate the surface charge of the electrophoretic display in the section 3.3. This parameter is crucial for the device part as the surface charge of both the electrophoretic cell and the ferroelectric layer should be equal to be able to switch both components in the same time. R_f corresponds to the resistivity of the electrophoretic ink which is one of the important properties of the electrophoretic material. As shown in Figure 13, the model and the experimental data show a good match. According to the values reports for C_{dl} and the surface used for the electrophoretic cell, the surface charge is determined and is equal $C_{\text{Eink}} = \frac{C_{dl}}{A_{dl}} = 0.4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

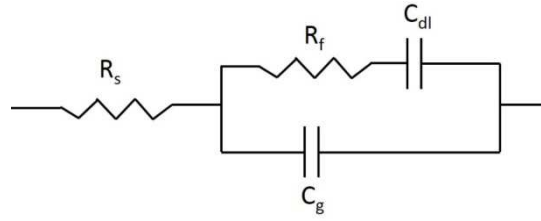


Figure 13: The equivalent circuit used for the electrophoretic cell

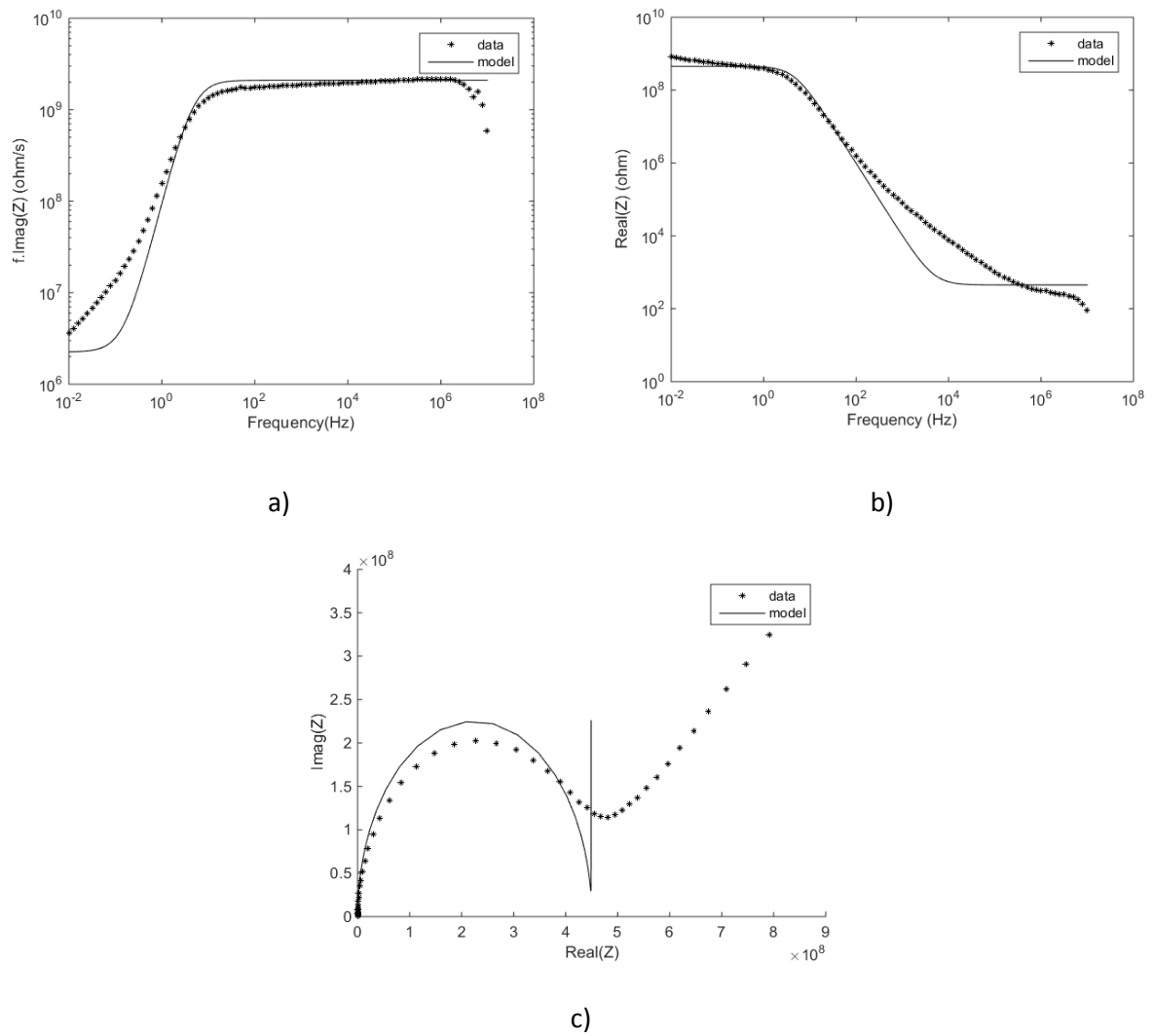


Figure 14: Impedance spectroscopy of the electrophoretic cell, the surface is 1.0 cm^2 and the thickness is $50 \mu\text{m}$. a) The imaginary part ($-Z_{Im}$) versus f b) The real part (Z_{Re}) versus f c) The Nyquist plot ($-Z_{Im}$ versus Z_{Re})

3.2 The P(VDF-TrFE) layer characteristics

In Figure 15, the I-V curve of the material is plotted. The characteristic switching peak of the ferroelectric is clearly seen. At the threshold voltage ± 28 V, an increase of the current is observed and is the sign that the P(VDF-TrFE) is polarized. From literature, the surface charge density of P(VDF-TrFE) is reported to be $10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. [17] This parameter is used to calculate the surface charge of the ferroelectric material.

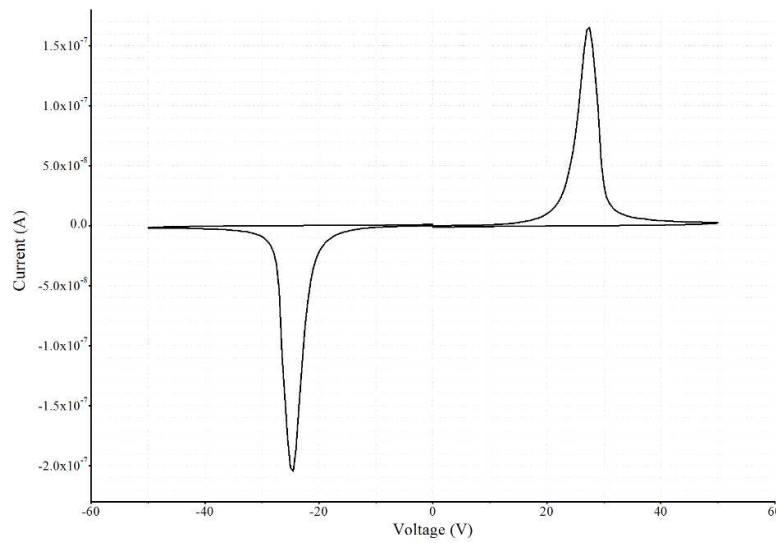


Figure 15 : I-V curve of the P(VDF-TrFE) layer ($A_{\text{PVDFTrFE}} = 0.25 \text{ mm}^2$, $d_{\text{PVDFTrFE}} = 420 \text{ nm}$) with Titanium electrodes ($A_{\text{Ti}} = 0.25 \text{ mm}^2$, $d_{\text{Ti}} = 500 \text{ nm}$)

3.3. Determination of the surface ratio between the electrophoretic cell and the ferroelectric material

With the surface charge density previously determined, the surface ratio between the two components can be determined to get the same surface charge. An ideal model of the ferroelectric capacitance in series with the electrophoretic display is illustrated in Figure 16.

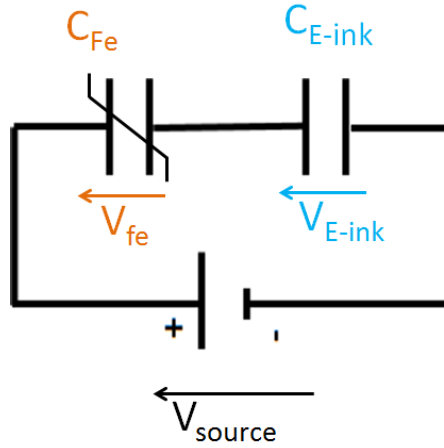


Figure 16: Schematic representation of the problematic

By connecting a voltage source (V_s) to the ferroelectric capacitor and an electrophoretic cell that are connected in series the voltage drop on components of the circuit will be as follows:

$$V_s = V_{fe} + V_{Eink} = \frac{Q_{Fe}}{C_{Fe}} + \frac{Q_{Eink}}{C_{dl}} \quad E5$$

Since the capacitors are connected in series, the charges are equal and the following equation can be written:

$$Q_{Fe} = Q_{Eink} \quad E6$$

$$A_{Fe} \times \rho_{Fe} = A_{Eink} \times \rho_{Eink} \quad E7$$

$$V_{Eink} = \frac{Q_{Eink}}{C_{dl}} \quad E8$$

The surface capacitance of the electrophoretic ink is estimated *via* modeling (section 3.1) to be $0.4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. The surface charge density of P(VDF-trFE) is reported in the literature to be around $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Therefore E8 can be written as:

$$V_{Eink} = \frac{A_{Fe} \times \rho_{Fe}}{C_{Eink} \times A_{Eink}} = \frac{10}{0.4} \times \frac{A_{FE}}{A_{Eink}} = 25 \frac{A_{FE}}{A_{Eink}} \quad E9$$

For the system targeted, the conditions required are the following:

- The display cell voltage, V_{Eink} , should be as small as possible
- The switch of the electrophoretic ink should take place simultaneously with the switching of the ferroelectric layer, at its coercive field.

In section 3.2, P(VDF-trFE) was found to possess a large capacitance, therefore its equivalent circuit is not an open circuit as it should be, the ferroelectric material shows a leakage current. The latter is high enough to charge the electrophoretic cell capacitance. Consequently, the capacitance of the ferroelectric capacitor has to be minimized to limit the leakage current. Two ways can be used to decrease the capacitance (see E1): decrease the surface area or increase the thickness. Increasing the thickness of the ferroelectric layer would result in an increase of voltage to increase which is not desirable in application therefore we prefer to decrease the surface area. In addition, another source of leakage current are the pinholes that might appear in the ferroelectric layer devices film preparation. The pinholes can cause a short circuit by following a highly conducting path between the top and bottom electrodes. The smaller the surface area of the ferroelectric layer, the smaller is the probability of having pinholes. However, if the surface area is too small, the latter might not be able to provide enough charges to switch the color of the electrophoretic display cell. A compromise was done to better meet these requirements. A surface area of 0.25 mm^2 was used for the organic ferroelectric capacitor and $0.5\text{-}1 \text{ cm}^2$ for the electrophoretic display cell. The charge that the ferroelectric layer provides is enough to switch the display cell and the leakage is low enough not to interrupt the threshold.

3.4 The device

In this section, we first consider the simple device of the electrophoretic cell connected to the source. In Figure 17 a) the I-V curve of the electrophoretic cell (black curve) and the current coming from the photodiodes (red curve) are plotted. This device is considered to be the reference since there is no P(VDF-trFE) layer and is used to check the electrophoresis of the cell. When the applied voltage goes from 6 V to 8V, a decrease of the photodiode current was observed which corresponds to a color change from blue to white. For the reversed run, *i.e.* positive to negative voltage, an increase was noticed between 0 and -5V that corresponds to a color switch from white to blue. This suggests that the particles are negatively charged. When a negative voltage was applied to the top electrodes, they migrated to the bottom electrode (blue state) and when a positive voltage was applied they migrated to the top electrode (white state). This observation confirms our findings regarding the charge of the particles that were described in the previous chapters. Repeating cycling of the device showed that the switching of the cell takes place between 3 and 5 volts depending of the run. It is apparent that there is no control over the threshold voltage.

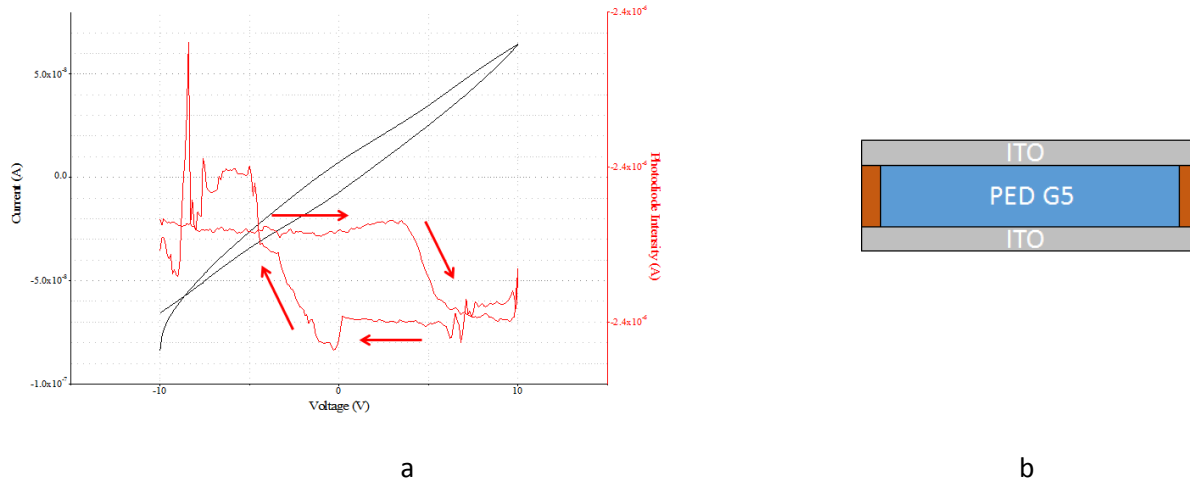


Figure 17: a) I-V curve (black) of the device and current of the photodiode (red curve) without P(VDF-trFE) layer b) Schematic representation of the device under consideration. The voltage run starts at -10 V goes to 10V and then goes back to -10V.

Next we consider the device that combines the electrophoretic cell and the ferroelectric layer. In Figure 18, the IV curve of the P(VDF-trFE) combined with the electrophoretic ink (black curve) and the current from the photodiode (red curve) are plotted.

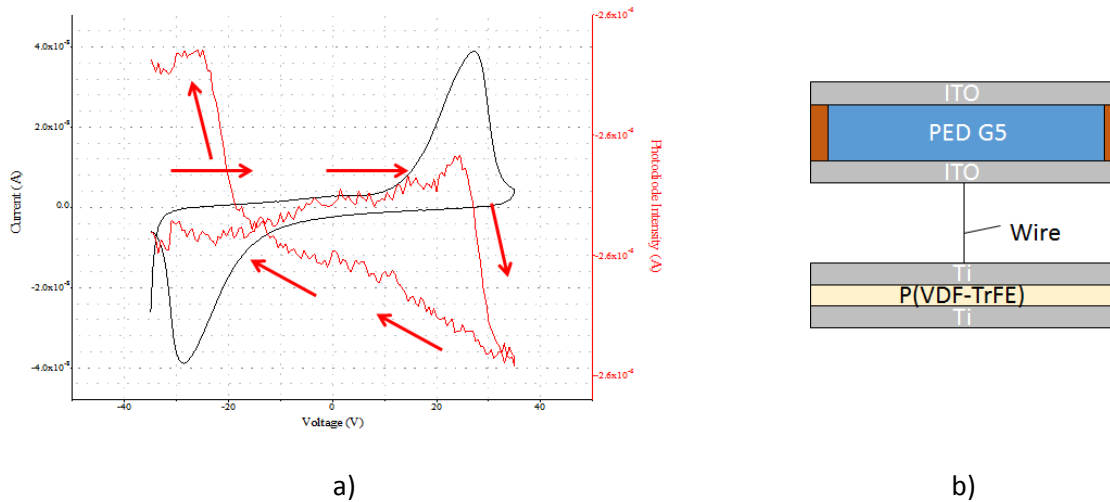


Figure 18: a) I-V curve (black) and photodiode current (red curve) for the device comprises the ferroelectric layer b) Schematic representation of the device under consideration. The voltage starts at -35 V goes to 35 V and then goes back to -35 V and is applied between top ITO electrode and bottom titanium electrode.

In the device I-V curve, an increase of the current at ± 28 V was observed. This device behavior is similar to that of the Ti/P(VDF-trFE)/Ti device (Figure 15) therefore the two peaks at 28V and at -28V are related to the polarization switching of the ferroelectric polymer. We observe in Figure 18 that

this switching current was followed by an increase of the photodiode current. The color of the cell was therefore white for the positive voltage and blue for the negative one. Consequently, the cell was switched from blue to white at +28V and from white to blue at -28 V, exactly at the threshold voltage of the P(VDF-trFE). By comparing the photodiode current in Figure 17 and Figure 18, it is clear that the voltage needed for switching the color of the cell for the reference device (without the P(VDF-trFE)) was at around $\pm 4V$ while it was at $\pm 28V$ when the ferroelectric layer was introduced. Thus this is a proof that the polarization of the ferroelectric material controls the electrophoresis of the ink. At the coercive field, the polarization of the ferroelectric material induced a current that allowed the electrophoresis of particles. Figure 19 shows a schematic representation of this addressing layer at the coercive field (positive a) or negative b)).

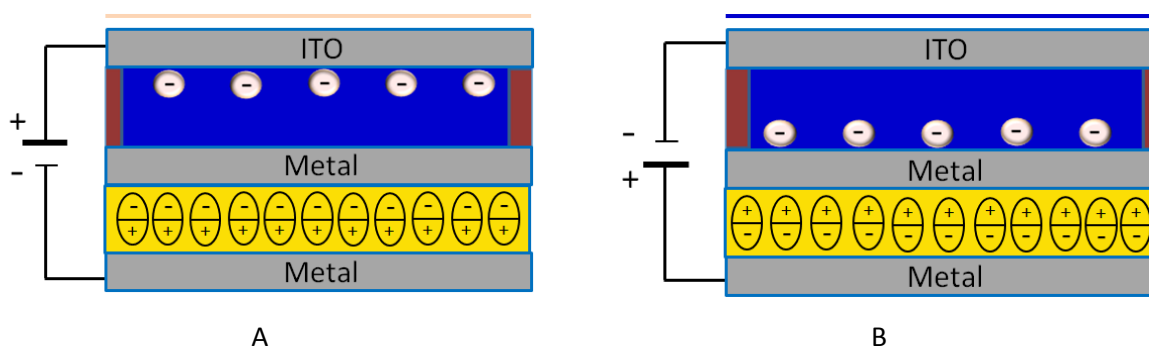


Figure 19: A schematic representation at the coercive field when the polarization of the ferroelectric polymer induces a variation of the contrast for the cell. A- positive coercive field B- negative coercive field

To sum up, the P(VDF-trFE) was successfully used as a passive matrix to address an electrophoretic cell. This concept was repeated several times for the same device, and it was found that the ferroelectric material can control the electrophoretic cell at each repetition. At each current peak of the IV curve, the state of the cell was changed.

Conclusions

In this chapter a ferroelectric polymer, the P(VDF-trFE), was used as a passive matrix to address an electrophoretic ink. The latter consists of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-OTS/Poly(AA-co-LA}_{23})$ particles charged by a basic charge control agent, *i.e.* the tridodecylamine, and dispersed in Isopar G with a blue dye. By equalizing the capacitances of the cell and the ferroelectric material, it has been shown that the polarization of the polymer can control the electrophoresis of the ink. At the coercive field of the polymer, the cell is switched from the blue to the white state or vice versa, depending on the direction of the applied field. These results are really promising for the Electrophoretic Image Displays. Indeed, this concept could be as efficient for a panel as it is for the small cell tested. In addition, as far as we know, this is the first time that an electrophoretic cell is controlled by a passive matrix based on organic ferroelectric materials.

The perspective of this work is to decrease the threshold voltage of the device in order to lower the power supply needed. Then, it would be interesting to see if the polarization of the P(VDF-trFE) could improve the bistability of the ink, *i.e.* if the particles could stay at their migration position without application of an external field. As a matter of fact, herein we showed that the ferroelectric material can control the electrophoresis but we did not study if the particles improve their bistability thanks to the polarization of the P(VDF-trFE). If it is the case, it could be a strong improvement for the display since no additive is added to make the particles bistable.

References

1. Henzen, A., et al., *13.2: Development of Active Matrix Electronic Ink Displays for Handheld Devices*. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2003. **34**(1): p. 176-179.
2. Huitema, E., et al., *Flexible electronic-paper active-matrix displays*. Journal of the Society for Information Display, 2005. **13**(3): p. 181-185.
3. Chen, Y., et al., *Electronic paper: Flexible active-matrix electronic ink display*. Nature, 2003. **423**(6936): p. 136-136.
4. Chen, Y., et al., *12.2: A Conformable Electronic Ink Display using a Foil-Based a-Si TFT Array*. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2001. **32**(1): p. 157-159.
5. Edzer, H., et al., *Flexible electronic-paper active-matrix displays*. Journal of the Society for Information Display, 2006. **14**(8): p. 729-733.
6. J. Chung, W.W., J. Hou, R.-C. Liang, *US 20040246562 A1*. 2004.
7. Heikenfeld, J., et al., *Review paper: A critical review of the present and future prospects for electronic paper*. Journal of the Society for Information Display, 2011. **19**(2): p. 129-156.
8. Rose, M., *Active Matrix Liquid Crystal Displays (AMLCDs)*, in *Handbook of Visual Display Technology*, J. Chen, W. Cranton, and M. Fihn, Editors. 2012, Springer Berlin Heidelberg. p. 1589-1606.
9. Andersson Ersman, P., J. Kawahara, and M. Berggren, *Printed passive matrix addressed electrochromic displays*. Organic Electronics, 2013. **14**(12): p. 3371-3378.
10. Aliev, A.E. and H.W. Shin, *Image diffusion and cross-talk in passive matrix electrochromic displays*. Displays, 2002. **23**(5): p. 239-247.
11. Valasek, J., *Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt*. Physical Review, 1921. **17**(4): p. 475-481.
12. P. Lorrain, D.R.C., ed. *Electromagnetism: Principles and Applications*. ed. Freeman. 2001: New York.
13. Furukawa, T., *Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers*. Phase Transitions, 1989. **18**(3-4): p. 143-211.
14. Banik, N.C., et al., *Theory of structural phase transitions in crystalline poly(vinylidene fluoride)*. The Journal of Chemical Physics, 1980. **72**(5): p. 3191-3196.
15. Lovinger, A.J., *Ferroelectric Polymers*. Science, 1983. **220**(4602): p. 1115-1121.
16. Macdonald, J.R., ed. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. ed. Wiley. 1987: New York.
17. Fabiano, S., X. Crispin, and M. Berggren, *Ferroelectric Polarization Induces Electric Double Layer Bistability in Electrolyte-Gated Field-Effect Transistors*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(1): p. 438-442.

Conclusion générale et perspectives

Sur la base du constat du fort potentiel des encres électrophorétiques en milieu apolaire pour des technologies d'affichage efficaces et populaires, et compte tenu des faiblesses de cette technologie, nous avons entrepris de nombreux travaux de recherches visant à améliorer la stabilité des particules chargées en milieu apolaire. Nous avons choisi de travailler dans l'Isopar G, de tester de nouveaux additifs, telle que la tridodécylamine, et d'étudier plusieurs systèmes particuliers organiques, inorganiques et hybrides.

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement de la tridodécylamine dispersée dans l'Isopar G. Ce tensioactif forme des objets d'une centaine de nanomètres au-delà de sa concentration micellaire critique (CMC) de 250 mM. Afin d'éviter la présence de telles structures, nous avons étudié son mécanisme de charge avec des particules, en dessous de sa CMC. Ainsi, en présence de pigments inorganiques hydrophobes, la tridodécylamine apporte des charges négatives grâce à des interactions acido-basiques avec les groupements hydroxyles des pigments. Plus les pigments hydrophobes sont acide, plus leur mobilité électrophorétique (en valeur absolue) est importante. En théorie, la tridodécylamine est capable de charger n'importe quel pigment hydrophobe dont le point isoélectrique est inférieur à un pH de 11. En outre, nous avons montré que les pigments inorganiques non-modifiés (hydrophile) sont déjà chargés positivement avant même d'ajouter le contrôleur de charge. Ce résultat est probablement lié aux impuretés d'eau apportant des charges positives en surface des pigments.

Dans une deuxième temps, nous avons synthétisé, directement dans l'Isopar G, des particules de polymère par polymérisation en dispersion en présence d'un macroamorceur terminé par un nitroxyde. Des particules acides (poly(acrylique acide)) ou basiques (poly(4-vinylpyridine)) stables et de taille bien définie, ont pu être synthétisées avec deux macroamorceurs acrylates (le poly(acrylate de 2-ethylhexyl) et le poly(acrylate de lauryl)). Après l'obtention de ces particules, nous avons étudié leur comportement électrophorétique en développant deux stratégies qui sont l'ajout de la tridodécylamine ou bien l'alkylation des particules basiques pour induire des groupements ionisables. En présence du contrôleur de charge, les particules ont une mobilité électrophorétique nulle, quelle que soit leur nature (acide ou basique). Nous supposons que les macroamorceurs sont neutres et apportent de la gêne stérique empêchant la tridodécylamine d'avoir des interactions avec le cœur des particules de polymère.

Dans la troisième partie de ce manuscrit, des particules hybrides, constituées d'un cœur de pigment encapsulé par du polymère, ont été synthétisées par la même voie de synthèse que précédemment à savoir, la polymérisation en dispersion dans l'Isopar G à l'aide d'un macroamorceur, le poly(acrylate de lauryle). En présence de monomères acides (type acide acrylique), les particules obtenues sont mal définies. Ce résultat est étroitement lié à la présence d'agrégats dans la solution initiale, provoqués par des liaisons hydrogène entre l'acide acrylique et les pigments. Néanmoins, des particules hybrides de taille micrométrique ont été obtenues avec de la phtalocyanine. En présence de monomère basique, la 4-vinylpyridine, des particules hybrides cœur-ramboulée ont été synthétisées, d'une taille aux alentours de 500 nm. En présence de tridodécylamine, nous avons vu que ces particules ont une mobilité électrophorétique négative comprise entre celles des pigments (plus chargés) et celles des particules de polymère (neutre). Plus ces particules hybrides sont encapsulées, plus leur mobilité est faible. Ces résultats sont en accord avec les parties précédentes indiquant que cette base apporte uniquement des charges négatives aux pigments. Ainsi, par interactions acido-basiques, elle charge la surface du pigment qui est non recouverte de particules de polymère.

La mobilité électrophorétique de ces particules hybrides a été mesurée quelques mois après leur synthèse et une forte différence de charge a été notée. Elles sont déjà chargées positivement avant même d'ajouter le contrôleur de charge. Par analogie avec les pigments hydrophiles, nous faisons l'hypothèse que les impuretés d'eau, contenues dans le milieu, diffusent avec le temps au sein des particules de polymère et chargent positivement la surface.

En parallèle, les interactions entre particules hybrides acides et basiques ont été étudiées. L'ajout de ces deux types de particules provoque des interactions acido-basiques qui instantanément provoque une macro-séparation de phase.

La dernière partie présente le travail issu d'une collaboration avec l'université de Linköping, en Suède. Un dispositif prototype a été mis au point pour commander de manière innovante, l'encre synthétisée dans les parties précédentes. Plus précisément, un matériau ferroélectrique, du polymère PVDF-TrFE, a été couplé à une cellule électrophorétique afin de contrôler la migration des particules. La détermination du bon ratio surfacique entre la couche ferroélectrique et la cellule a permis, par la polarisation du matériau ferroélectrique, de diriger l'électrophorèse. Ces résultats à l'échelle du pixel sont très encourageants pour un affichage de plus grande taille.

En conclusion, ces travaux de recherche ont permis l'élaboration d'une nouvelle encre stable et chargée négativement dans l'Isopar G. Les perspectives que nous pouvons dégager pour la suite sont variées. Tout d'abord, il faudrait résoudre le problème lié au vieillissement des particules hybrides. Pour cela,

plusieurs stratégies peuvent être adoptées. En gardant la même morphologie, il est envisageable d'ajouter la tridodécylamine juste après la synthèse, ce qui éviterait la modification de la charge. D'un autre côté, le nombre de particules de polymère qui encapsulent les pigments pourrait être réduit en jouant sur la quantité d'amorceur et de monomères. En optant pour la morphologie cœur-couronne, on pourrait penser à greffer des chaînes alkyles, d'une taille optimale, pour à la fois améliorer la dispersion des particules mais aussi pour éviter de la gêne stérique qui empêcherait les interactions acido-basiques. De plus, il serait intéressant de créer des particules stables et chargées positivement dans l'isopar G. On peut imaginer par exemple qu'un acide soluble dans l'isopar G, tel que l'acide di-2-(ethylhexyl) phosphorique, chargerait positivement les pigments constituant les particules hybrides, l'encapsulation par des particules de polymère servirait alors à la stabilité des particules (cf. polydispersité, densité).

Annexes

Annexes du chapitre 1 : Etat de l'art

1. Les stratégies utilisées pour synthétiser l'encre chargeable

Pour synthétiser une encre chargeable, deux stratégies sont utilisées dans la littérature : la polymérisation en milieu hétérogène et la modification en surface de particule. La polymérisation en milieu hétérogène est utilisée pour synthétiser des particules de polymère. Nous présenterons ci-dessous les deux voies les plus décrites dans la littérature qui sont la polymérisation en émulsion et la polymérisation en dispersion. Ensuite, nous traiterons de la deuxième stratégie : la modification de surface. Elle est utilisée principalement dans le cas des morphologies de type cœur-couronne. Ces deux stratégies permettent entre autre de réduire la densité, d'apporter de la stabilité, de charger les particules, etc.

1.1 Polymérisation en milieu hétérogène

1.1.1 Polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion aqueuse est un procédé très utilisé pour la production industrielle de latex de polymère. En effet, elle présente des avantages indéniables: l'utilisation directe du produit, une phase continue aqueuse non volatile et non toxique, des conversions en monomère élevées[1]. A l'état initial, le système est constitué d'une émulsion de monomère hydrophobe dans de l'eau qui contient un amorceur radicalaire hydrosoluble, un tensioactif et parfois même un pigment hydrophile (dans le cas de particule électrophorétique). Lorsque la polymérisation débute par activation d'espèces radicalaires (sous traitement UV, thermique, etc.), les monomères vont polymériser et former une dispersion colloïdale de particules de polymère. (Figure S1.1) L'état initial est thermodynamiquement instable. Il est constitué de grosses gouttes de monomères hydrophobes comprises entre 1 et 10 μ m et de micelles de tensioactifs gonflées de monomères hydrophobes. A l'état final, nous obtenons une suspension de particules de polymère stable, de taille submicrométrique (dans le cas où il y a des pigments dispersés dans l'eau, nous obtenons des particules hybrides) stabilisées par le tensioactif. Ces particules ont un diamètre moyen généralement compris entre 50 et 600 nm.

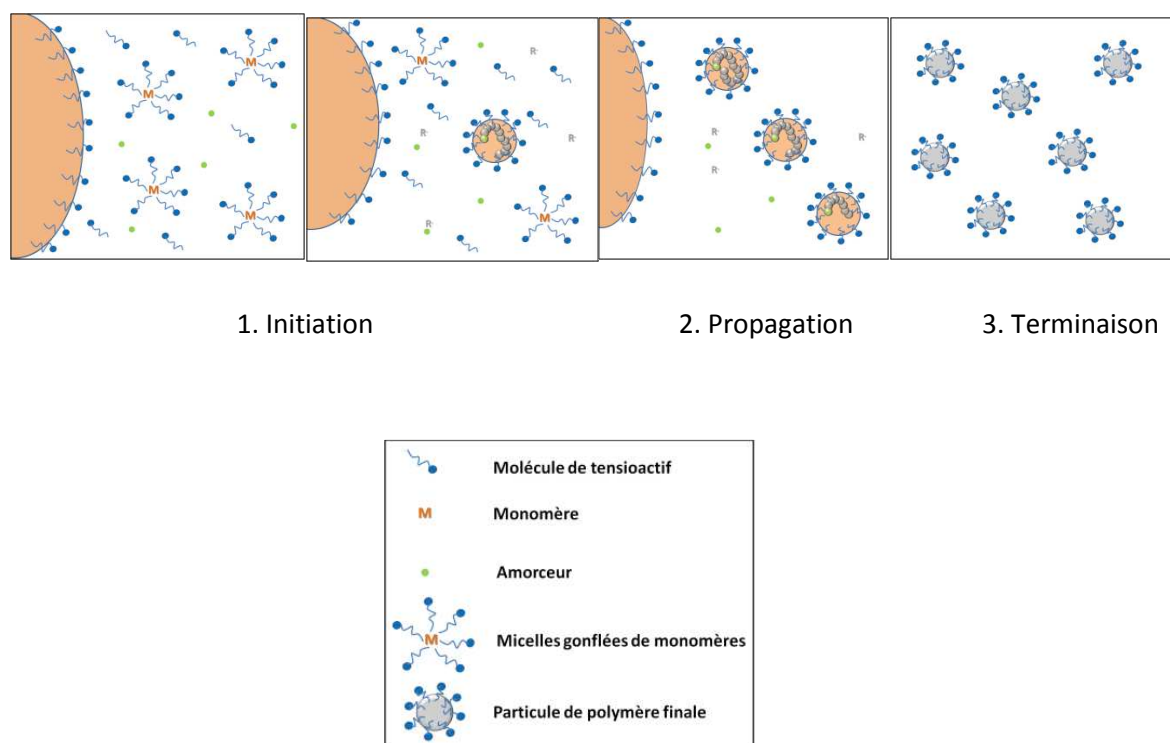


Figure S1.1: Schéma d'une polymérisation en émulsion à l'état initial (1), à la propagation (2), à la terminaison (3)

Lorsqu'on parle de polymérisation en émulsion en batch classique, [2] les radicaux sont générés dans la phase aqueuse et vont s'ajouter aux monomères hydrophobes partiellement solubles dans la phase dispersante. Au delà d'un certain degré de polymérisation, les oligoradicaux deviennent complètement insolubles dans la phase dispersante, c'est pourquoi ils vont se diriger vers les micelles de tensioactifs existantes (nucléation micellaire[3, 4]) ou précipiter en nuclei (nucléation homogène). Une fois que les particules ont été créées en un nombre constant, elles deviennent le lieu principal de la polymérisation. Les particules vont se polymériser grâce aux radicaux provenant de la phase aqueuse par décomposition de l'amorceur ou bien grâce aux monomères par leur diffusion à partir de gouttelettes de monomères servant alors de réservoir.

Les procédés de polymérisation se rapprochant de la polymérisation en émulsion sont :

- la polymérisation en miniémulsion. L'état final est thermodynamiquement stable. La polymérisation se fait dans les gouttelettes. Un agent ultrahydrophobe réside dans la phase dispersée, ce qui minimise le mûrissement d'Oswald et permet d'avoir dès l'état initial un système de gouttelettes très fines et stables. La taille des particules varie de 50 à 300 nm.

- la polymérisation en microémulsion. L'état final est thermodynamiquement stable, il est constitué d'une dispersion de particules allant de 10 à 50 nm, rendant la dispersion transparente (diffusion Rayleigh).
- la polymérisation en émulsion inverse (la microémulsion inverse). C'est le cas inverse de l'émulsion, l'amorceur est oléosoluble, des monomères hydrophiles sont dispersés dans la phase hydrophobe. La taille des objets formés est du même ordre de grandeur que l'émulsion.

1.1.2 Polymérisation en dispersion

La polymérisation en dispersion [5] se différencie de celle en émulsion puisqu'à l'état initial, le système est composé d'une seule phase homogène constituée du solvant, du monomère, de l'amorceur et du stabilisant. Les monomères sont solubles dans le milieu de polymérisation, à la différence du polymère qui est formé. Avec ce procédé, des particules de taille plus importante peuvent être formées (500 nm à 20 μm). Ce procédé de polymérisation en milieu hétérogène peut se faire dans un milieu polaire ou bien dans un milieu apolaire. Initialement, le système forme une seule phase, la polymérisation va débuter (dans le cas de la voie radicalaire) par la création de radicaux dans le milieu (utilisation d'un système redox, température, UV), le monomère va être consommé par les radicaux générés et va ainsi créer des oligomères. A partir d'une longueur de chaîne critique, les chaînes vont précipiter pour former des nuclei, cette étape correspond à la phase de nucléation. Cette étape conditionne le nombre de particules et par conséquent la taille et la distribution de taille des particules à l'état final. Une fois que les particules sont formées, nous sommes dans un système biphasique et les espèces présentes dans le système vont se partager entre la phase continue et les particules. La polymérisation peut se faire ensuite soit dans le milieu continu par création d'oligomères qui vont précipiter sur les particules, soit dans les particules gonflées de monomère. Le plus souvent la polymérisation s'effectue principalement sur les particules formées, la vitesse de polymérisation est contrôlée par la concentration en monomères dans les particules et par la diffusion de ces monomères dans le milieu continu.

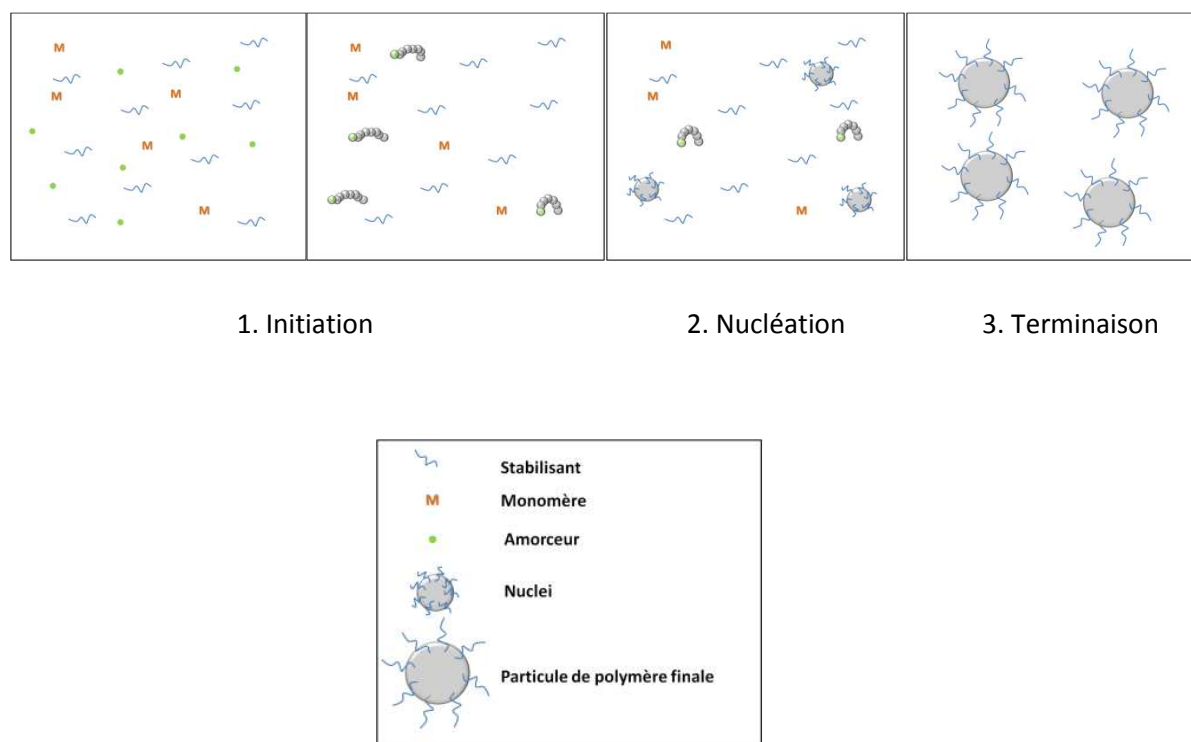


Figure S1. 2: Schéma de la polymérisation en dispersion à l'état initial (1), à la nucléation (2), à la terminaison (3)

Le procédé de polymérisation par précipitation est proche de celui en dispersion, il se différencie par le fait qu'il n'utilise pas de stabilisant.

1.2.3 Conclusion

Pour résumer, la polymérisation en milieu hétérogène est un outil puissant pour synthétiser des particules de polymère. Ce procédé est utilisé dans diverses applications (peinture, cosmétique, agroalimentaire,...) dont les procédés pour les encres électrophorétiques. La polymérisation en émulsion, dispersion, microsuspension, miniémulsion peuvent former des objets répondant aux exigences du cahier des charges des particules électrophorétiques (250 nm à 2 μ m). Le tableau 2 nous récapitule les caractéristiques de chaque procédé existant.

Tableau S1.1: Procédés de polymérisation radicalaire en milieu hétérogène[5]

Type	Taille des gouttelettes	Phase continue	Amorceur de polymérisation	Diamètre des particules
Précipitation	Une seule phase au démarrage	Aqueuse	Hydrosoluble	Variable
Dispersion	Une seule phase au démarrage	Organique	Oléosoluble	0.5-20 μm
Suspension	50 - 10 000 μm	Aqueuse	Oléosoluble	50 - 10 000 μm
Microsuspension	0.2-20 μm	Aqueuse	Oléosoluble	0,2 - 20 μm
Emulsion	1-20 μm	Aqueuse	Hydrosoluble	50-500 nm
Emulsion inverse	0.5 - 20 μm	Organique	Oléosoluble	50-500 nm
Miniémulsion	50 - 300 nm	Aqueuse	Hydrosoluble ou Oléosoluble	50 - 300 nm
Microémulsion	10 -20 nm	Aqueuse	Hydrosoluble	10- 50 nm

1.2 Modification en surface des particules

La modification de particules est parfois nécessaire pour encapsuler le pigment (morphologie cœur écorce ou cœur framboise) ou pour greffer du polymère. Cette modification peut se faire par des liaisons physiques (par adsorption) du tensioactif ou de la macromolécule sur la surface de la particule, ou bien par des liaisons chimiques, une liaison covalente va lier la particule au groupement que l'on souhaite greffer.

Plusieurs techniques sont possibles pour créer cette liaison covalente. La voie la plus classique est la silanisation de pigment inorganique. L'utilisation de ce procédé permet de changer la nature d'un pigment : caractère acido-basique,[6] hydrophilicité-hydrophobicité,[7] ou bien de créer des doubles liaisons en surface[8]. On utilise un groupement siloxane qui par voie sol gel va être hydrolysé puis les silanols formés vont condenser à la surface des particules. Il existe plusieurs façons de faire cette modification : elle peut se faire dans l'éthanol à température ambiante[9, 10] ou bien dans des milieux non polaire type toluène[11]. (Figure S1.3)

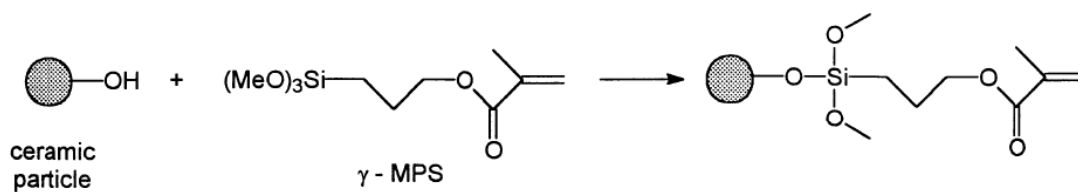


Figure S1.3: Greffage d'un groupement (triméthoxysilyl)propyl méthacrylate en surface d'une particule de céramique[11]

Par d'autres procédés de chimie organique classique (estérification, amidation), on peut aussi greffer des macromolécules. Des exemples sont détaillés dans l'Etat de l'art (Chapitre 1, partie II)

1. Delaittre, G., et al., *Aqueous suspension of amphiphilic diblock copolymer nanoparticles prepared in situ from a water-soluble poly(sodium acrylate) alkoxyamine macroinitiator*. *Soft Matter*, 2006. **2**(3): p. 223-231.
2. Monteiro, M.J., B. Charleux, and A.K. van Herk, *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*. 2005. 111.
3. Smith, W.V. and R.H. Ewart, *Kinetics of Emulsion Polymerization*. *The Journal of Chemical Physics*, 1948. **16**(6): p. 592-599.
4. Harkins, W.D., *A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization*¹. *Journal of the American Chemical Society*, 1947. **69**(6): p. 1428-1444.
5. Jean-Claude Daniel, C.P., ed. *Les latex synthétiques*. ed. E. TEC&DOC. 2006: Londres, Paris , New-York.
6. Poovarodom, S. and J.C. Berg, *Effect of particle and surfactant acid–base properties on charging of colloids in apolar media*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010. **346**(2): p. 370-377.
7. Poovarodom, S., S. Poovarodom, and J.C. Berg, *Effect of alkyl functionalization on charging of colloidal silica in apolar media*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010. **351**(2): p. 415-420.
8. Charbonnier, A., *Synthèse et caractérisation d'encre électrophorétiques pour la réalisation de papier électronique couleur*, in *Ecole doctorale des Sciences Chimiques*. 2012, Université de Bordeaux: France.
9. Philipse, A.P. and A. Vrij, *Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989. **128**(1): p. 121-136.
10. Bourgeat-Lami, E. and J. Lang, *Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media: 1. Silica Nanoparticles Encapsulated by Polystyrene*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998. **197**(2): p. 293-308.
11. Abboud, M., et al., *PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers. Part 1.- Chemical modification and characterisation of ceramic particles*. *Journal of Materials Chemistry*, 1997. **7**(8): p. 1527-1532.

Appendix: Supporting information for Chapter 2

1. The theory of charging mechanism without colloids

In order to get more insight into the charging mechanism of tridodecylamine in Isopar G, the determination of the conductivity as function of the Dod₃N concentration is essential. Two models (ion pairing or disproportionation) are currently used to explain the charging mechanism of a surfactant in a non-polar medium. We did not consider the fluctuation model [1] since water content is in the ppm range in our system, as opposed to the inverse microemulsion ones.

The ion pairing model introduced by Bjerrum is based on the limited ability of non-polar liquids to dissociate ion pairs due to the low value of the dielectric constant ($\epsilon \leq 2$) of the medium. For distance below 28 nm, anions and cations do not dissociate, but form "ion-pairs" species which are on the whole neutral. This mechanism is reflected by the following mass action law:



$$K_1 = \frac{[AB]}{[A^+][B^-]} \quad \text{E2}$$

The dissociation of charges is possible if ions are solvated by a (macro)molecule like surfactant carrying a sufficient dipole moment.

We introduce α , the fraction of dissociated charges with $\alpha = \frac{[A^+]}{c} = \frac{[B^-]}{c}$ and $1 - \alpha = \frac{[AB]}{c}$ where c is the concentration of the CCA. Then, the equilibrium constant can be noted as [2, 3]:

$$K_1 = \frac{[AB]}{[A^+][B^-]} = \frac{1-\alpha}{c\alpha^2} \quad \text{E3}$$

$$\text{and } \alpha = \frac{1}{2K_1c} (\sqrt{1 + 4K_1c} - 1) \quad \text{E4}$$

The equilibrium constant K_1 can be extracted via conductivity measurements of the studied CCA. The ionic conductivity of charges in a sufficiently diluted liquid state is:

$$\sigma = \lambda_{A^+} [A^+] + \lambda_{B^-} [B^-] + \sigma_0 \quad \text{E5}$$

where σ_0 is the background conductivity of the solvent and λ is the limiting ionic molar conductivity of each species determined by the Stokes-Einstein approximation, which is known to have greater accuracy in solvents of lower dielectric constants. Its expression is $\lambda_0 = \frac{N_A e^2}{6\pi\eta r}$ where η is the solvent viscosity and r is the Stokes radius of the ion. For a 1:1 electrolyte, the total molar conductivity λ_0 is just the sum of the contribution from each ion, so $\lambda_0 = \lambda_{A^+} + \lambda_{B^-}$. By using eq 6 and 7, the conductivity is given by

$$\sigma = [A^+](\lambda_{A^+} + \lambda_{B^-}) + \sigma_0 = \lambda_0 \alpha c + \sigma_0 = \frac{\lambda_0}{2K_1} (\sqrt{1 + 4K_1 c} - 1) + \sigma_0 \quad E6$$

If the CCA follows the model of charge dissociation, the conductivity is thusly proportional to the square root of the added CCA concentration: $\sigma \propto \sqrt{1 + 4K_1 c}$

The second charging mechanism is related to the disproportionation of inverse micelles of either ionic or non ionic surfactants. Due to Brownian motion, inverse micelles can create charges by exchange of elementary charges during their collision. The charge mechanism can be reflected by a simple mass action law:



$$K_2 = \frac{[M]^2}{[M^+][M^-]} \quad E8$$

Assuming that the size of ions are equal and there is no possibility of ion pairing build up by inverse micelles, the relationship between the conductivity and the CCA concentration can be determined.[4]

We introduce $\alpha = \frac{[M^+]}{[M]} = \frac{[M^-]}{[M]} = \frac{[M^-]}{[M^+]}$, because no inverse micelle are considered ion pairs.

$$K_2 = \frac{[M]^2}{[M^+][M^-]} = \frac{[M]^2}{[M^+]^2} = \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha^2} \quad E9$$

And,

$$\sigma = [M^+](\lambda_{M^+} + \lambda_{M^-}) + \sigma_0 = \lambda_0 \sqrt{K_2} [M] + \sigma_0 = \lambda_0 \sqrt{K_2} c + \sigma_0 \quad E10$$

With k being the aggregation number and c the concentration of the surfactant with $[M] = kc$.

If the CCA follows the model of charge disproportionation, the conductivity is linear with the surfactant concentration. This linear relationship has been already observed for a large range of CCAs (OLOA 11000, Span 80 & Aerosol OT) above the critical micelle concentration [5, 6].

2. Conductivity measurements

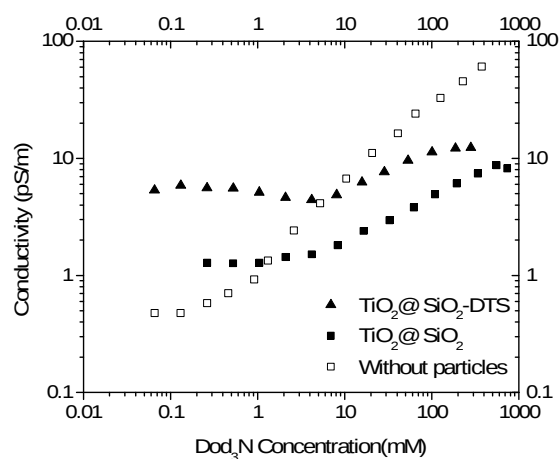


Figure S2.1. Conductivity of pigments $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ (filled squares), $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-DTS}$ (filled triangles), Dod_3N (empty squares). Given error bars are smaller than 0.01 pS/m.

3. Dynamic Light Scattering

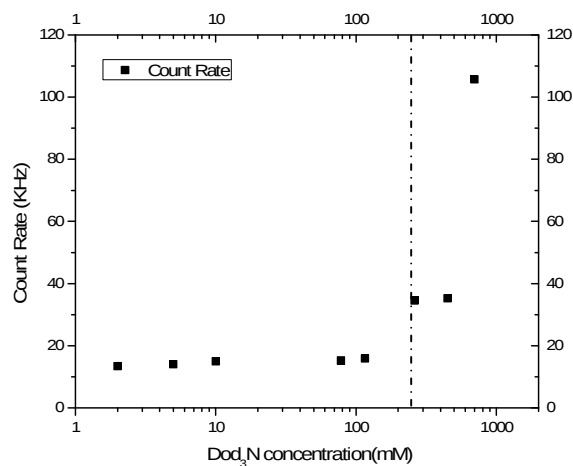
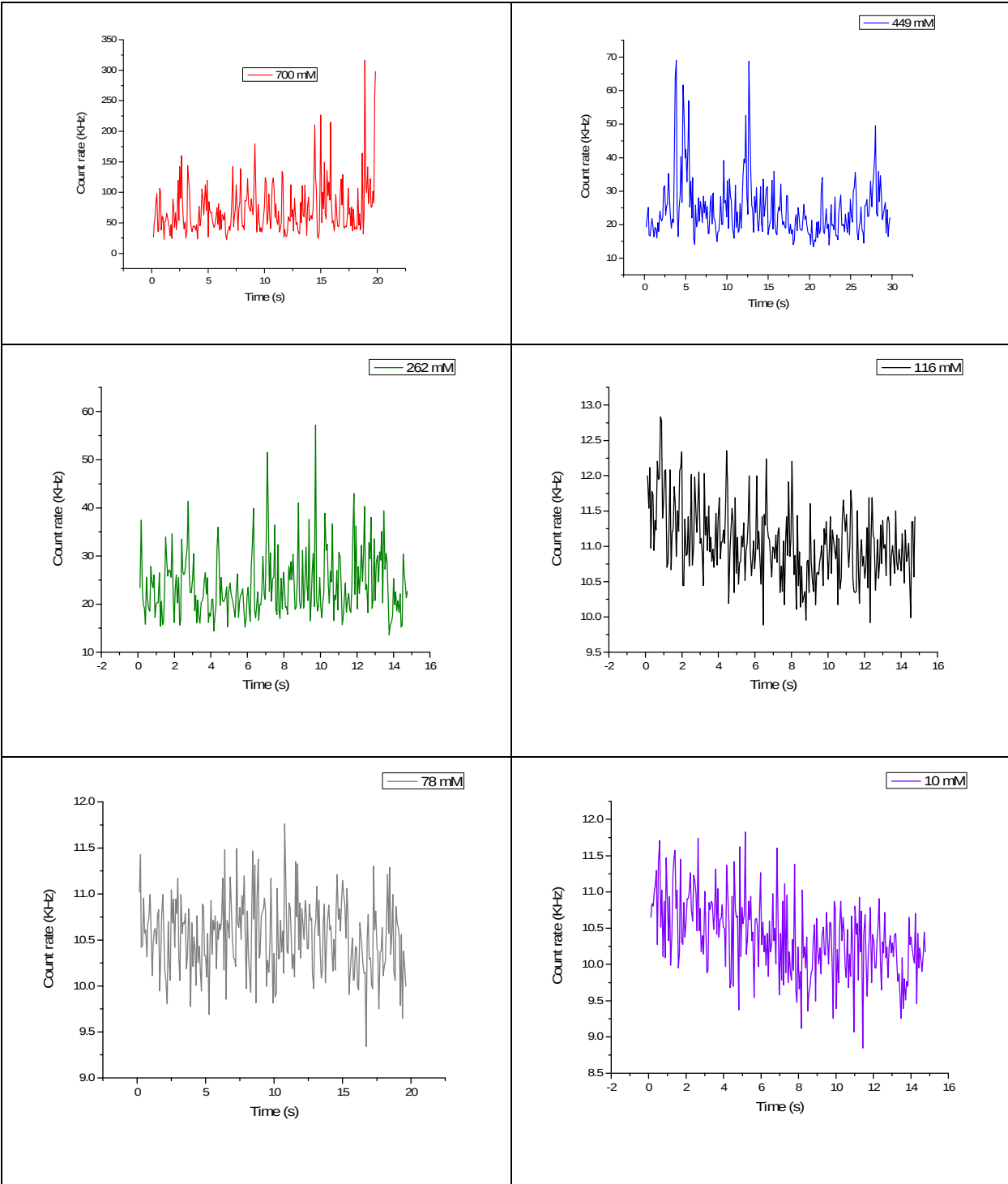


Figure S2.2. Evolution of the mean count rate as a function of Dod_3N concentration. The dash dot line corresponds to the CMC.



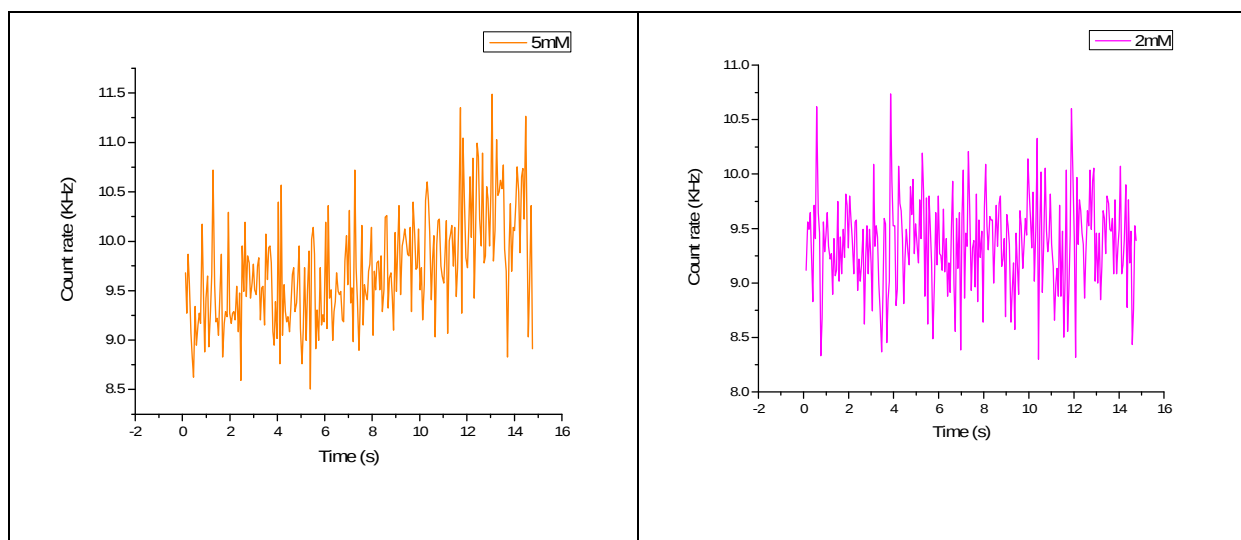


Figure S2.3. Count rate for all Dod₃N concentrations measured in Isopar G

4. Inorganic pigments

4.1 Determination of the surface area occupied by surfactant on the oil water interface

From interfacial tension measurements, the surface excess, Γ , was calculated by means of the Gibbs' adsorption isotherm.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \times \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad \text{E11}$$

Where R is the gas constant, T , absolute temperature, Γ the interfacial tension and C the concentration. From the surface excess, the area per molecule, A , just below the CMC was calculated according to:

$$A = \frac{1}{\Gamma N} \quad \text{E12}$$

Where N is Avogadro's number. The calculated molecular area values are 21.8 Å² and 47.8 Å² for Span 85 and Dod₃N, respectively.

4.2 Calculation of the hydrophobic pigment density

The coupling agent attached to the inorganic pigment had an impact on the density. Therefore, we calculated an approximation of the modified pigment density. It was performed with the weight content of carbon determined with elemental analysis, $C(\text{wt}\%)$ and the density of the corresponding not modified pigment, $\rho_{\text{hydrophilic}}$.

We used the following formula:

$$\rho = \frac{100}{\frac{(100-C(\text{wt}\%))}{\rho_{\text{hydrophilic}}} + \frac{C(\text{wt}\%)}{1}} \quad \text{E13}$$

5. Electrophoretic mobility of TiO_2 and Fe_2O_3 families

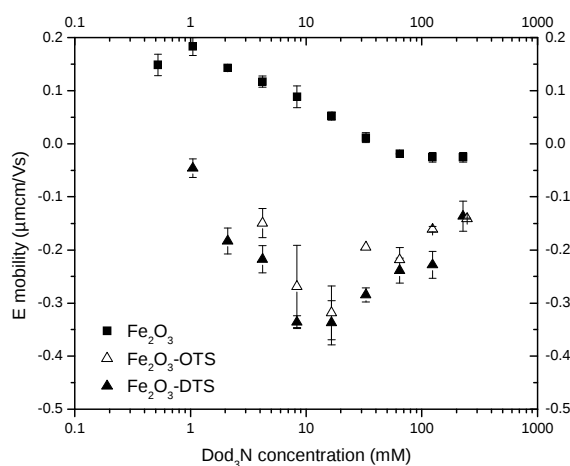


Figure S2.4: Electrophoretic mobility for Fe_2O_3 as a function of tridodecylamine concentration. Hydrophilic Fe_2O_3 (filled squares), Fe_2O_3 -OTS (empty triangles) and Fe_2O_3 -DTS (filled triangles)

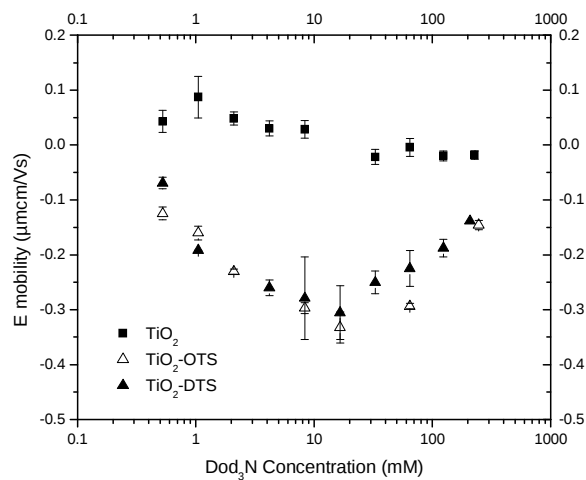


Figure S2.5. Electrophoretic mobility for TiO₂ as a function of tridodecylamine concentration. Hydrophilic TiO₂ (full square), TiO₂-OTS (empty triangles) and TiO₂-DTS (filled triangles).

Table S2.1. The maximum zero-field electrophoretic mobility for Fe₂O₃ and TiO₂ based inorganic pigments.

Sample Name	Electrophoretic mobility ($\mu\text{mcm/Vs}$)	[Dod ₃ N] ^a (mM)
TiO ₂	0.05	0
TiO ₂ -OTS	-0.11	16
TiO ₂ -DTS	-0.10	16
Fe ₂ O ₃	0.1	0
Fe ₂ O ₃ -OTS	-0.11	16
Fe ₂ O ₃ -DTS	-0.08	16

^aThe concentration where the maximum (in absolute value) zero-field electrophoretic mobility was measured

1. Eicke, H.F., M. Borkovec, and B. Das-Gupta, *Conductivity of water-in-oil microemulsions: a quantitative charge fluctuation model*. The Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(1): p. 314-317.
2. Hussain, G., A. Robinson, and P. Bartlett, *Charge Generation in Low-Polarity Solvents: Poly(ionic liquid)-Functionalized Particles*. Langmuir, 2013. **29**(13): p. 4204-4213.
3. Valeriani, C., et al., *Ion association in low-polarity solvents: comparisons between theory, simulation, and experiment*. Soft Matter, 2010. **6**(12): p. 2793-2800.
4. Dukhin, A. and S. Parlia, *Ions, ion pairs and inverse micelles in non-polar media*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2013. **18**(2): p. 93-115.
5. Poovarodom, S. and J.C. Berg, *Effect of particle and surfactant acid–base properties on charging of colloids in apolar media*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **346**(2): p. 370-377.
6. Sainis, S.K., J.W. Merrill, and E.R. Dufresne, *Electrostatic Interactions of Colloidal Particles at Vanishing Ionic Strength*. Langmuir, 2008. **24**(23): p. 13334-13337.

Appendix :Supporting information for Chapter 3

1. The macroinitiator synthesis

Table S3.1. Experimental conditions and characterization for the macroinitiator synthesized by homogenous NMP ^a

Sample Name	Blocbuilder® (mmol/L)	Monomer (mmol/L)	Time (min)	M _n theoretical	M _{nconv.} ^b (g/mol)	M _{n univ.} ^c (g/mol)	M _{n P-NMR} ^d (g/mol)
P(EHA ₄₁ -SG1)	14.7	2.40	60	30140	5280 (1.9)	7570 (1.7)	16520
P(LA ₉₈ -SG1)	5.2	2.35	120	107880	17180 (1.4)	23470 (1.4)	N.D
P(LA ₆₀ -SG1)	18.3	2.35	120	30820	9990 (1.4)	14540 (1.4)	N.D
P(LA ₂₆ -SG1)	57.8	1.84	90	7640	4870 (1.5)	6160 (1.5)	2800
P(LA ₂₃ -SG1)	73.4	2.35	60	7710	3880 (1.4)	5440 (1.6)	3700
P(LA ₂₂ -SG1)	73.4	2.35	120	7710	4360 (1.3)	5390 (1.4)	N.D

^a All syntheses were performed in Toluene (50 v/v vs. Monomer) at 120°C ^b Determined by SEC in Chloroform with PS calibration curve ^c Determined by SEC and using the universal calibration ^d Determined with ³¹P-NMR with Triphenylphosphine as the reference.

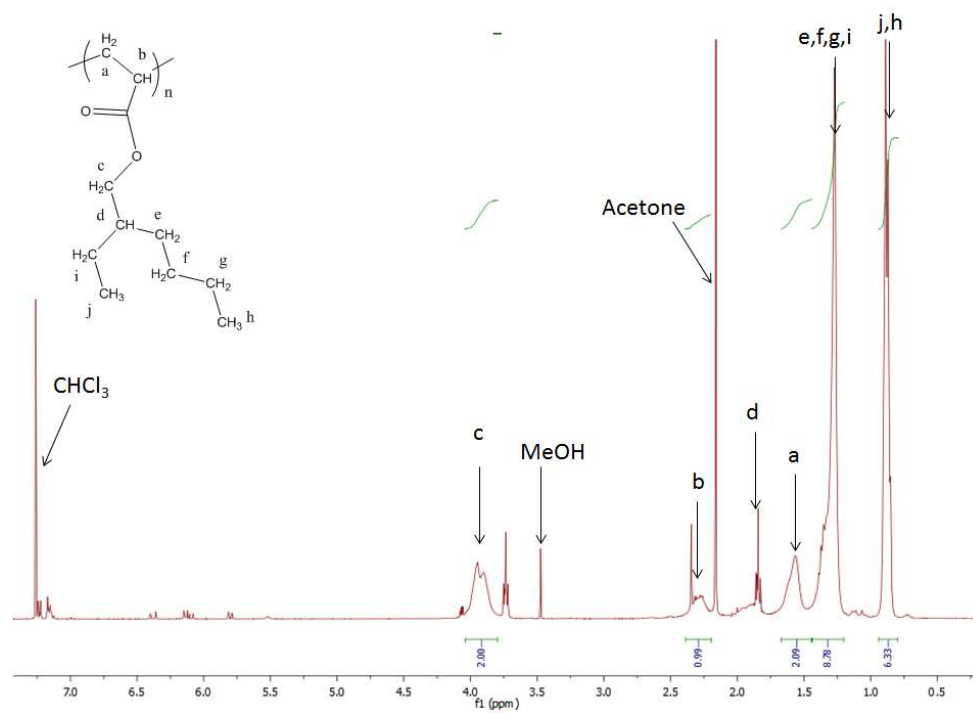


Figure S3.1. : ¹H-NMR of Ma(EHA₄₁-SG1) (CDCl₃; 400 MHz)

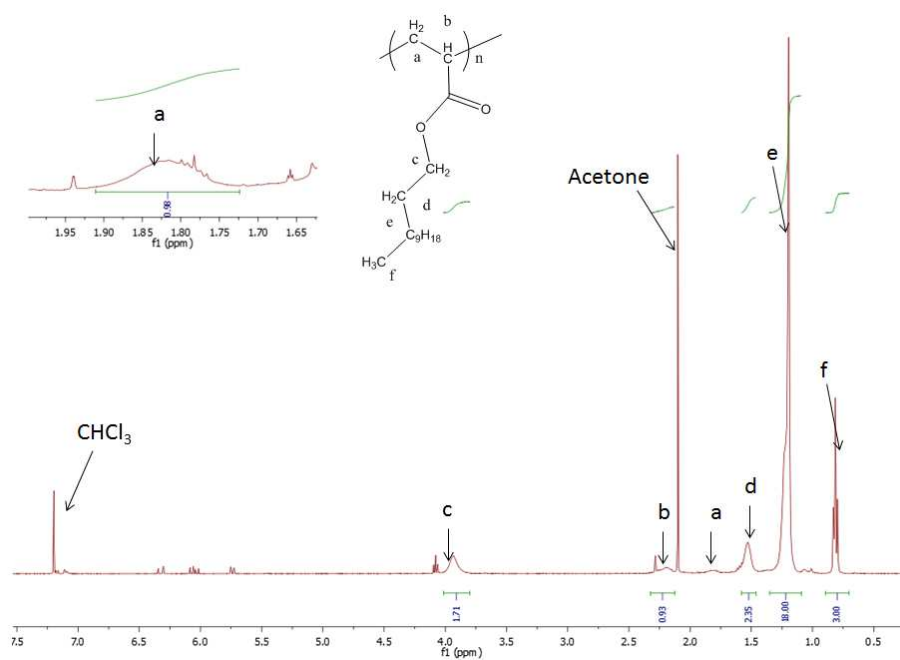


Figure S3.2. : ¹H-NMR of Ma(LA₆₀-SG1) (CDCl₃; 400 MHz)

2. Polymer particles characterization (ATR-FTIR and NMR)

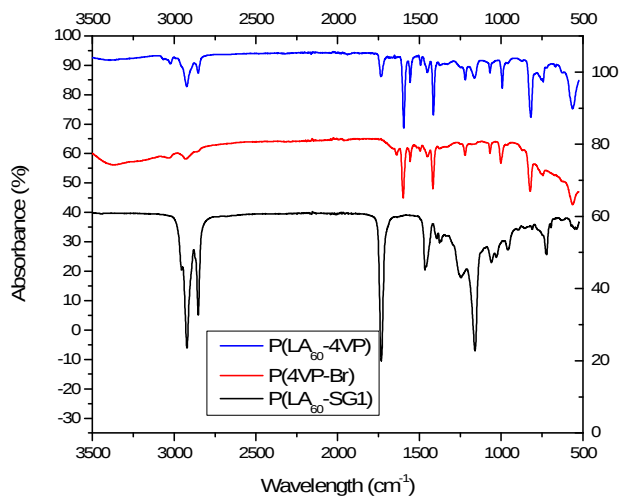


Figure S3.3 : ATR-FTIR of D2 (blue line) the copolymer Poly(4-vinylpyridine-co-lauryl acrylate) P(4-VP-co-LA). and homopolymers Poly(4-VP-Br)[1] (red line) and Poly(LA) (black line)

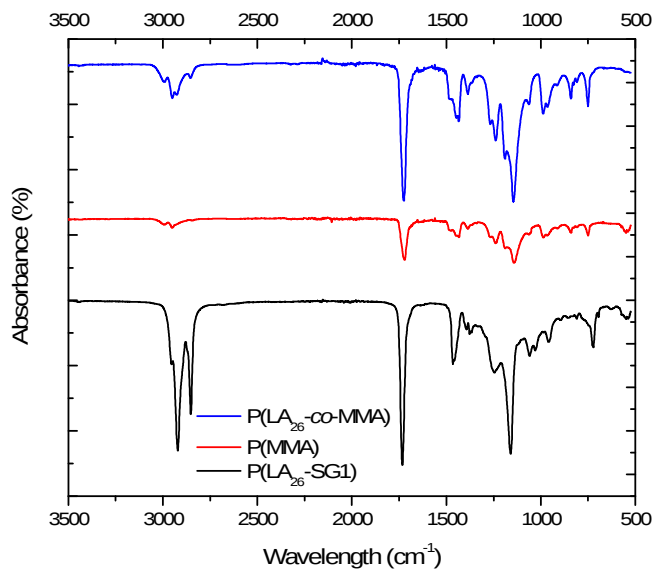


Figure S3.4 : ATR-FTIR of E1, Poly(methyl methacrylate-co-lauryl acrylate) (blue line), P(MMA-co-LA). and the homopolymers Poly(MMA) (red line) and Poly(LA) (black line)

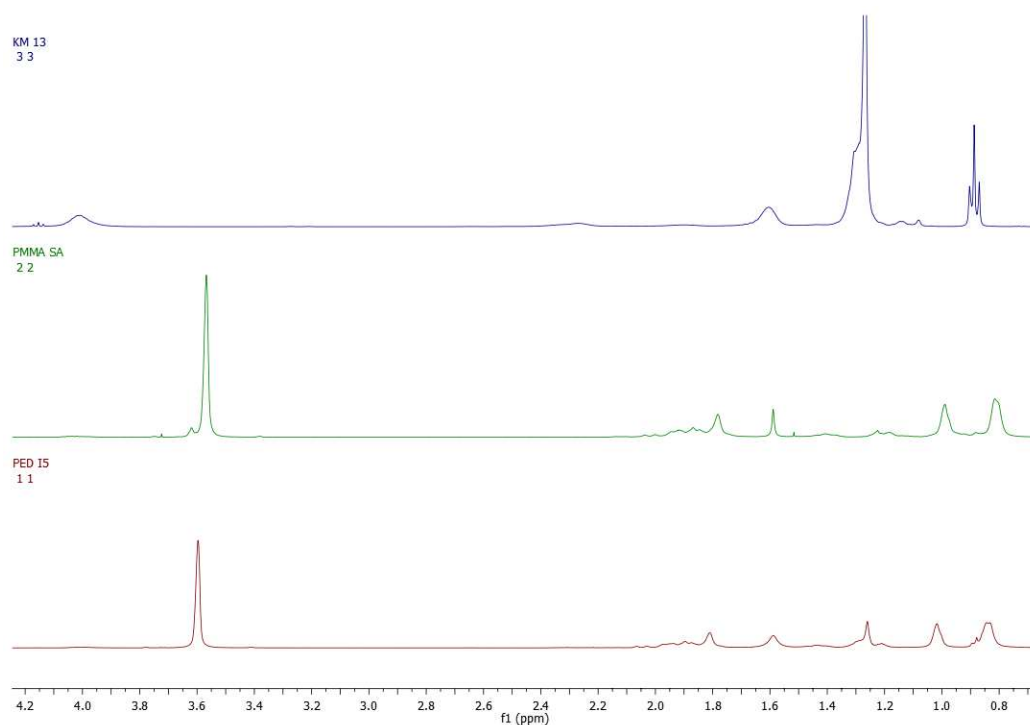


Figure S3.5 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) of E1 (red line) the copolymer Poly(methyl methacrylate-*co*-lauryl acrylate) P(MMA-*co*-LA). and homopolymers Poly(MMA) (green line) and Poly(LA) (blue line)

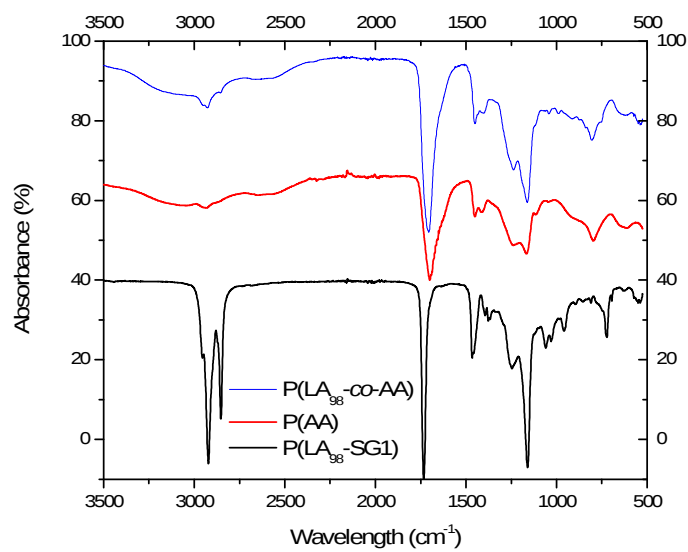


Figure S3.6 : ATR-FTIR of B3, Poly(acrylic acid-*co*-lauryl acrylate) (blue line), and its corresponding homopolymers Poly(AA) (red line) and Poly(LA) (black line)

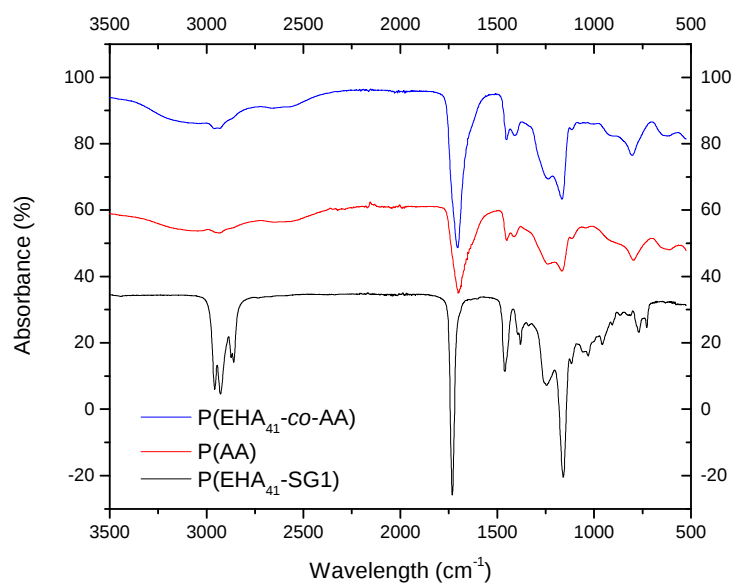


Figure S3.7 : ATR-FTIR of A2, Poly(acrylic acid-*co*-2-ethylhexyl acrylate) (blue line) and the corresponding homopolymers Poly(AA) (red line) and Poly(EHA) (black line)

3. Electrophoretic mobility of amine-functionalized particles quaternized with iodomethane

3.1 Determination of the charge from the electrophoretic measurement.

When the refractive index of the solvent is close to the one of the particle, the Van der Waals interactions are much small than $k_B T$ and can be neglected. Therefore, the electrostatic surface potential $\Psi_{0,i}$, for an isolated particle i can be approximated at low $\Psi_{0,i}$ by the the following formula:

$$\beta e \Psi_{0,i} = \frac{Z_i}{(1 + \frac{\kappa \sigma_i}{2})} \frac{2 \lambda_B}{\sigma_i} \quad \text{E1}$$

With $\frac{1}{k_B T}$, with k_B the Boltzmann constant, and T the absolute temperature, Z_i and σ_i are the respective charge number and diameter of colloid i , λ_B the Bjerrum length and κ^{-1} , the Debye screening length.

The Bjerrum length is written as the following:

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad \text{E2}$$

With e the elementary charge, ϵ_r the relative dielectric constant of the solvent and ϵ_0 the permittivity of vacuum.

The inverse Debye length is given by :

$$\kappa = \sqrt{8\pi\lambda_B c_s} \quad \text{E3}$$

With c_s the concentration of monovalent salt.

To determine the value of c_s in THF, we use the Walden's rule[2] states to obtain an approximation of the limiting molar conductance in a solvent i Λ_i^0 of an electrolyte. It states the following rule :

$$\Lambda_1^0 \eta_1 = \Lambda_2^0 \eta_2 \quad \text{E4}$$

Where Λ_1^0 is the limiting molar conductance in solvent 1 to determine, Λ_2^0 the limiting molar conductance in reference solvent 2, and η_1 and η_2 are the viscosities of the respective solvents.

In our system, we consider an electrolyte constituted of H^+ and OH^- ions, their limiting molar conductance is reported in the literature in water. The Table S2 summarizes the values of the viscosities and limiting molar conductance for the reference solvent and THF.

Table S3.2. Viscosities η and limiting molar conductance Λ^0 of H_2O in THF and Water (reference solvent)

Solvent	η (mPa.s)	Λ^0 (cm ² . S. mol ⁻¹)
THF	0.48	114.3
Water	1	54.9

The conductivity is expressed by the following equation :

$$\sigma = c_s \Lambda^0 \quad \text{E5}$$

With the limiting molar conductivity found in Table S2 and the conductivity of THF measured with the apparatus, $\sigma = 0.1 \mu\text{S/cm}$, the concentration of monovalent salt was calculated and was equal to $c_s = 5.29 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Then, the debye length was calculated and we found $\kappa^{-1} = 0.3 \mu\text{m}$.

With the determination of the Debye length we are able to determine the charge for an isolated particle Z_i . We assumed as other group did for similar system, that the plane of shear is close to the particle surface therefore the zeta potential is considered equal to the electrostatic surface potential $\Psi_{0,i}$. [3]

3.2 Electrophoretic behavior of polymer particles dispersed in Toluene and Isopar G

Table S3.3. Electrophoretic mobility of basic particles quaternized with iodoalkane and dispersed in Toluene or Isopar G.

Sample Name	Stabilizer used	n ($R_3N^+-CH_3, I^-$) ^a	D_H (nm) ^b	E mobility ($\mu\text{mcm/Vs}$) ^c	Charge ^d
D4	P(LA ₆₀ -SG1)	0	88 ± 2	0 [*]	0 [*]
D4-Q1	P(LA ₆₀ -SG1)	0.34	95 ± 0.4	0 [*]	0 [*]
D4-Q2	P(LA ₆₀ -SG1)	0.56	96 ± 0.2	0 [*]	0 [*]
D4-Q3	P(LA ₆₀ -SG1)	0.82	100 ± 1	0 [*]	0 [*]
D4-Q4	P(LA ₆₀ -SG1)	0.92	109 ± 0.8	0 [*]	0 [*]
D4	P(LA ₆₀ -SG1)	0	114 ± 1	0 [*]	0 [*]
D4-Q1	P(LA ₆₀ -SG1)	0.34	120 ± 1	0 [*]	0 [*]
D4-Q2	P(LA ₆₀ -SG1)	0.56	119 ± 0.5	0 [*]	0 [*]
D4-Q3	P(LA ₆₀ -SG1)	0.82	128 ± 0.2	0 [*]	0 [*]
D4-Q4	P(LA ₆₀ -SG1)	0.92	129 ± 0.1	0 [*]	0 [*]
D3	P(LA ₂₂ -SG1)	0.00	99	0 [*]	0 [*]
D3-Q1	P(LA ₂₂ -SG1)	0.29	214.3	0 [*]	0 [*]
D3-Q2	P(LA ₂₂ -SG1)	0.48	147.65	0 [*]	0 [*]
D3-Q3	P(LA ₂₂ -SG1)	0.94	116.75	0 [*]	0 [*]
D3-Q4	P(LA ₂₂ -SG1)	1.00	183.1	0 [*]	0 [*]

^aDetermined by elementary analysis of iodine and nitrogen ^bThe hydrodynamic diameter was determined by DLS ^cThe electrophoretic mobility was measured by PALS ^dThe theory of Carrique *et al.* was used to calculate particles charge from the electrophoretic mobility measurement ^{*} lower than the limit of detection of the machine

1. Dimitrios Katsigiannopoulos, E.G., Apostolos Avgerropoulos, Pedra M. Carrasco, I. Garcia, Ibon Odriozola, Evmorfia Diamanti, *Naohybrids based on polymeric ionic liquid prepared from functionalized MWCNTs by modification of anionically synthesized poly(4-vinylpyridine)*. Journal of Polymer science, Part A, 2012. **50**(6): p. 1181-1186.
2. Fuoss, R.M., *Dependence of the Walden product on dielectric constant* Proc. Natl. Acad. Sci, 1959. **45**: p. 807-813.
3. van der Linden, M.N., et al., *Charging of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) Colloids in Cyclohexyl Bromide: Locking, Size Dependence, and Particle Mixtures*. Langmuir, 2015. **31**(1): p. 65-75.

Appendix : Supporting information for Chapter 4

1. Size Exclusion Chromatography

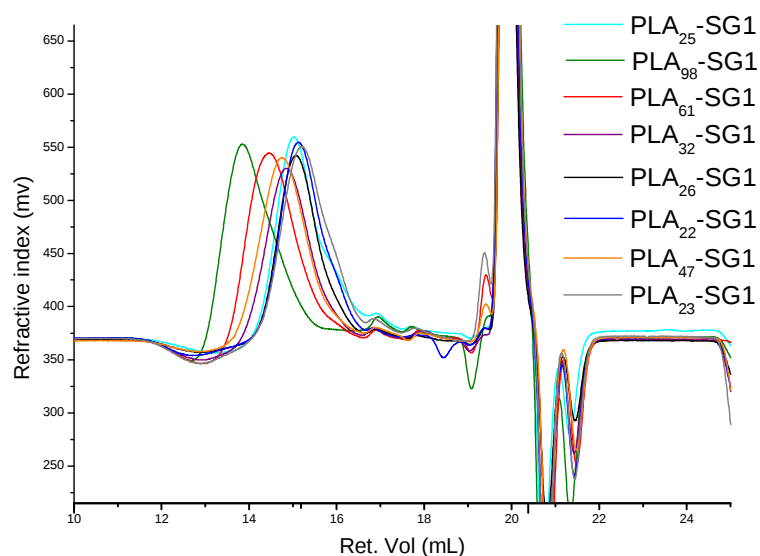


Figure S4.1: SEC analysis in CHCl₃ for different macroinitiators

2. EDX analyses for the acidic hybrid particles based on acrylic acid

EDX was performed on phthalocyanine-based hybrid materials to determine the composition of the black areas. This technique coupled with the Transmission Electron Microscopy determine the presence of atoms such as the chlorine, copper, iodide, carbon, silicon, etc. on a sample grid.

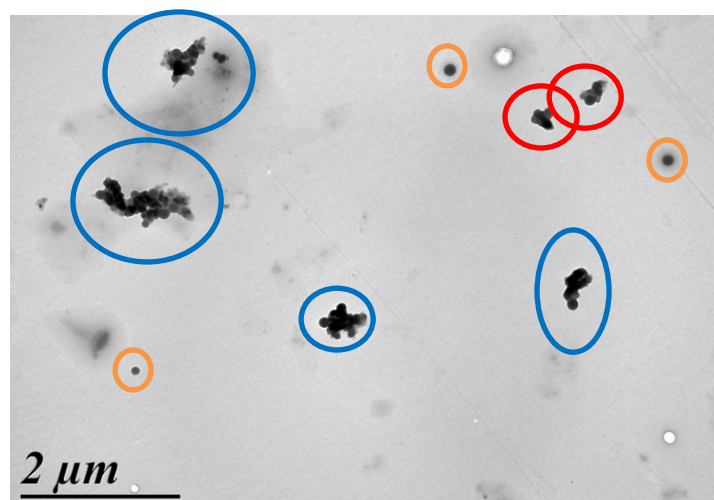


Figure S4.2: TEM Image of PED G2 (P.G./Poly(AA-co-LA₃₂))

According to Figure S4.1, PED G2 was composed of several types of particles such as larger particles with a diameter in the range of the μm (in blue), intermediate particles with a diameter in the range of 500 nm (in red) and small spherical particles of about 50 nm of diameter (in orange). The EDX analyses could give us the composition of those particles. Unlike polymer, the phthalocyanine is composed of chlorine atoms therefore the composition of each type of particles could be differentiated (See Figure S4.2)

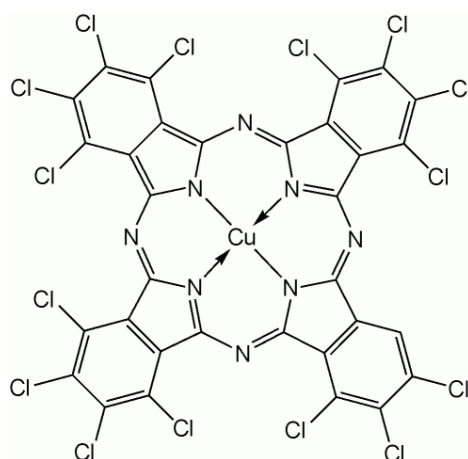


Figure S4.3: Phthalocyanine green

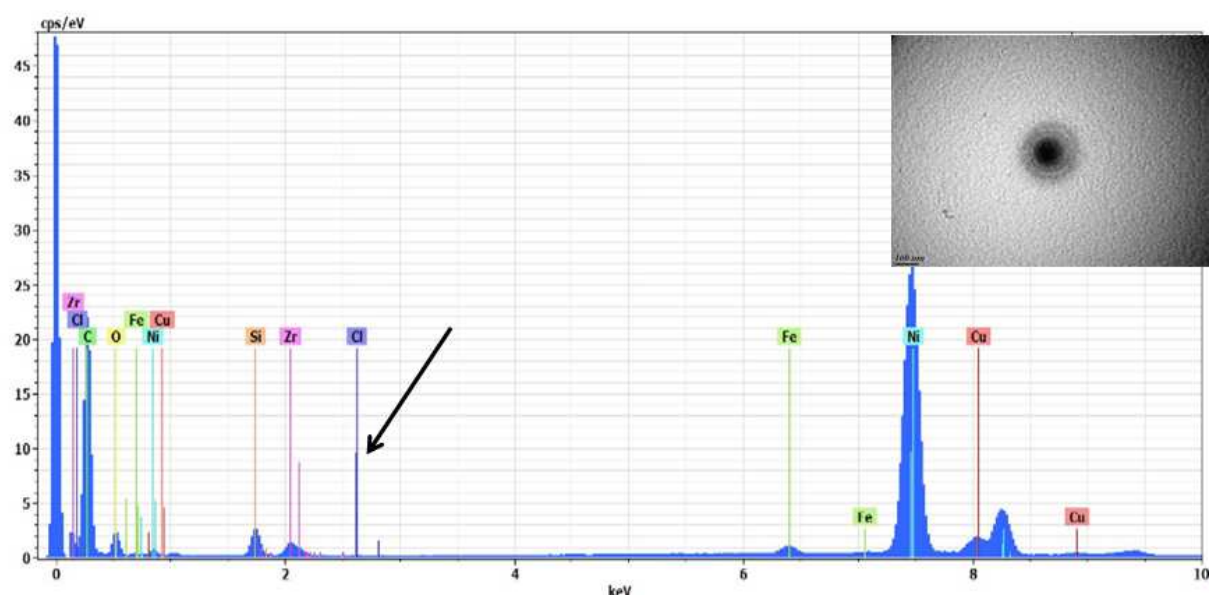


Figure S4.4 : EDX and TEM Image (see inset) of spherical particles from PED G2

From Figure S4.4, no Chlorine atom was detected into the spherical (See inset TEM image) material therefore they were constituted of polymer material.

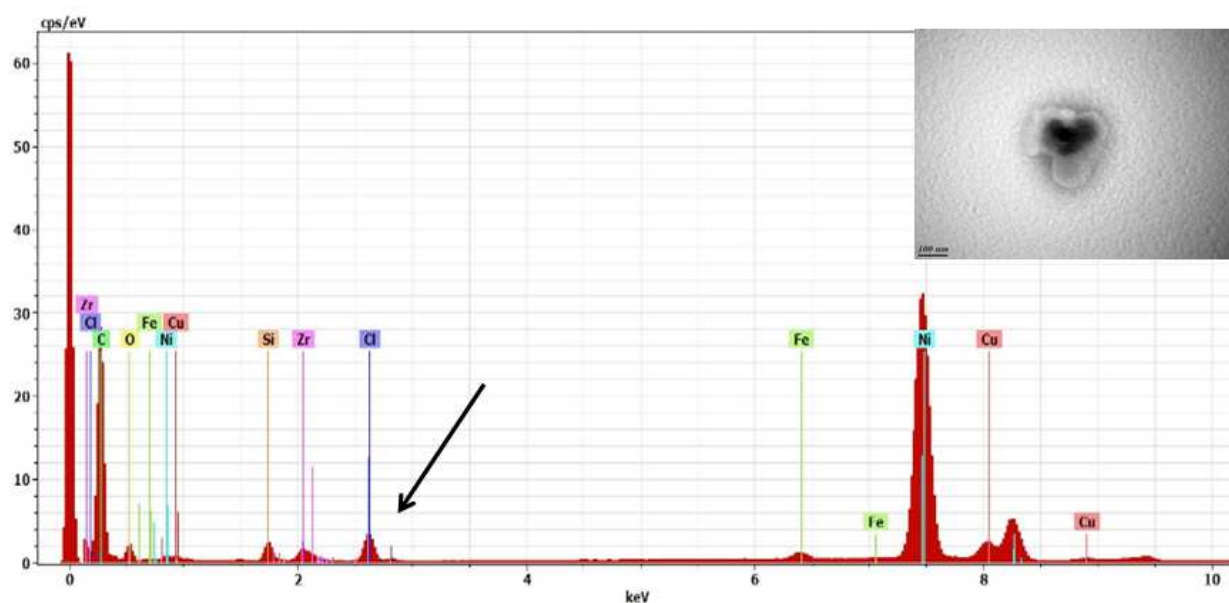


Figure S4.5: EDX and TEM Image (see inset) of intermediate particles from PED G2

As shown in Figure S4.5 intermediate objects are composed of Chlorine as well as lighter areas in the shell meaning that they are composed of a blend between phthalocyanine and polymer.

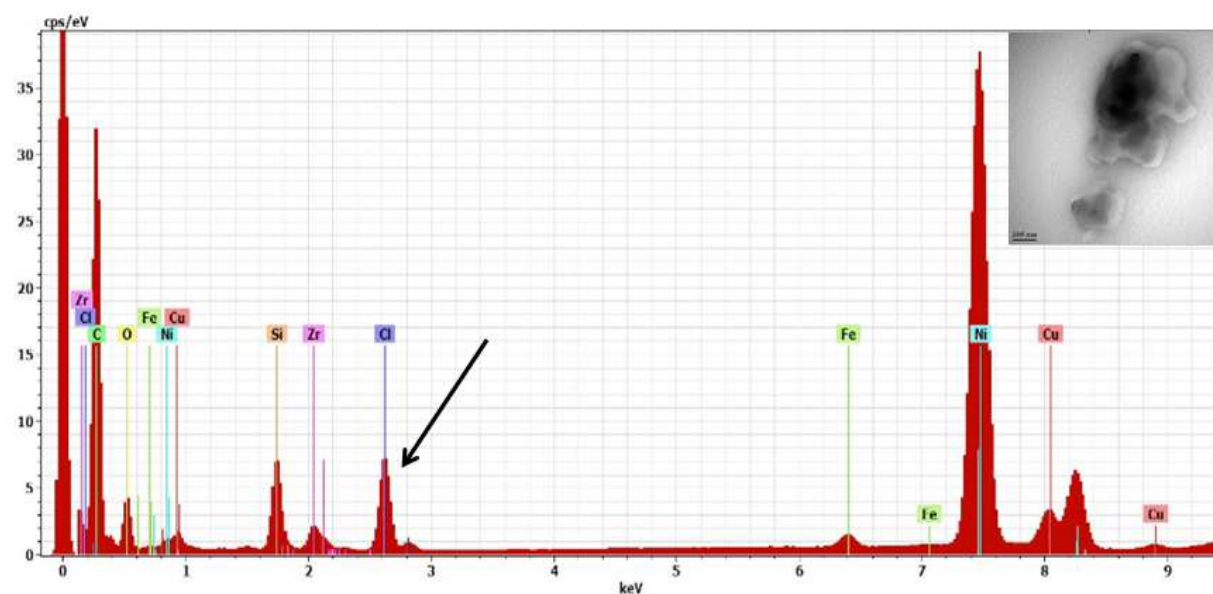


Figure S4.6: EDX and TEM Image (see inset) of large particles from PED G2

Similarly, Figure S4.6 shows a blend of Chlorine-based compound and polymer with bigger objects. Their final materials are composed of pure polymer particles plus hybrid materials of P.G. encapsulated by polymer.

3.TGA of hybrid material

3.1 TGA of phthalocyanine green based hybrid materials

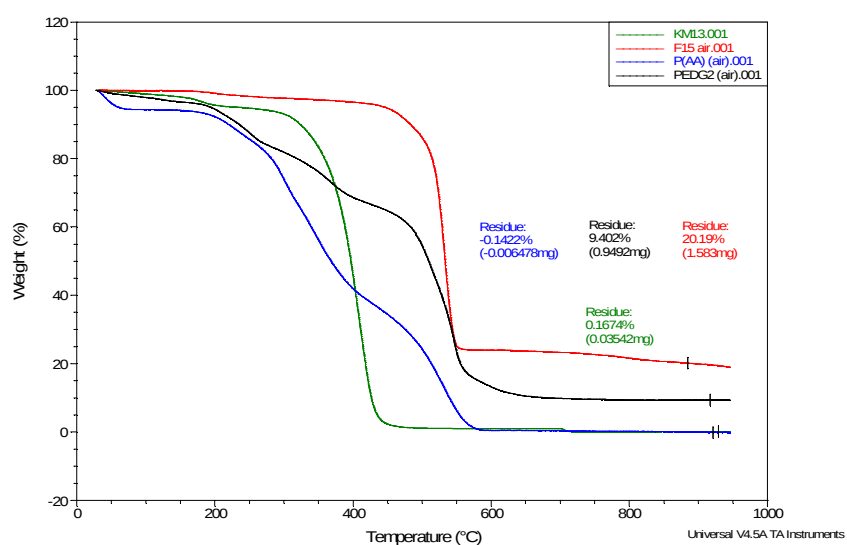


Figure S4.7 : TGA under air at 10°C/min from 20°C until 900°C. PED G2(black curve), Poly(Acrylic acid) (P(AA)) (blue curve), P.G.(F15) (red curve) and PLA-SG1 based (KM13) (green curve)

The thermogravimetric analysis of the phthalocyanine-based hybrid material, its corresponding pigment and polymer were performed under air because of the poly(acrylic acid) that was not fully degraded under nitrogen. (Figure S4.6)

Under air, unlike the pigment and the hybrid material, KM 13 (PLA-SG1) and P(AA) (Poly(acrylic acid)) were fully degraded at 600°C.

Thus the hybrid material PED G2(P.G./Poly(AA-co-LA₃₂)) is composed of 45 wt% of pigment and 55wt% of polymer.

The composition of PED G4 was determined with the same procedure and is composed of 83 wt.% of pigment and 17 wt% of polymer.

3.2 TGA of inorganic pigment based hybrid materials

An example of TGA analyses of inorganic pigment based hybrid material is given for PED H11-2 (Fe₂O₃-OTS/Poly(4-VP-co-LA₆₁)).

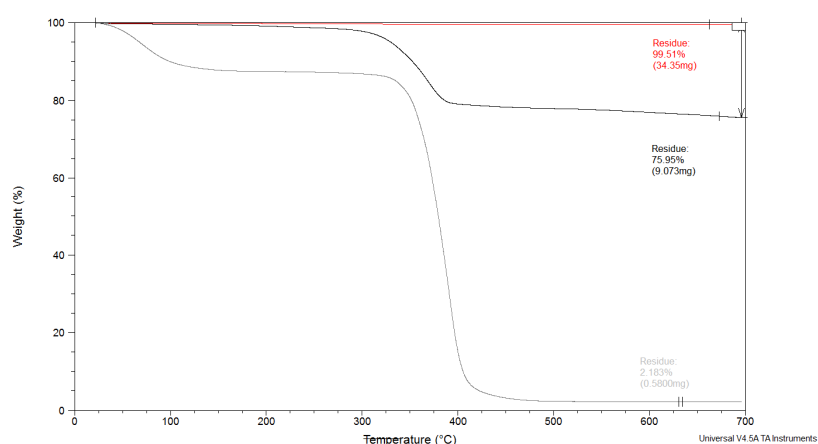


Figure S4.8: TGA under nitrogen at 10°C/min from 20°C until 700°C. PED H11-2 (Fe₂O₃-OTS/Poly(4-VP-co-LA₆₁)) (black curve), Poly(4VP-co-LA₆₁) (P(AA)) (gray curve) and Fe₂O₃ (red curve)

From Figure S4.8, PED H11-2 (Fe₂O₃-OTS/Poly(4-VP-co-LA₆₁)) is composed of 76 wt% of pigment (the residue) and 24 wt% of polymer (the degraded material).

4.ATR-FTIR of hybrid materials

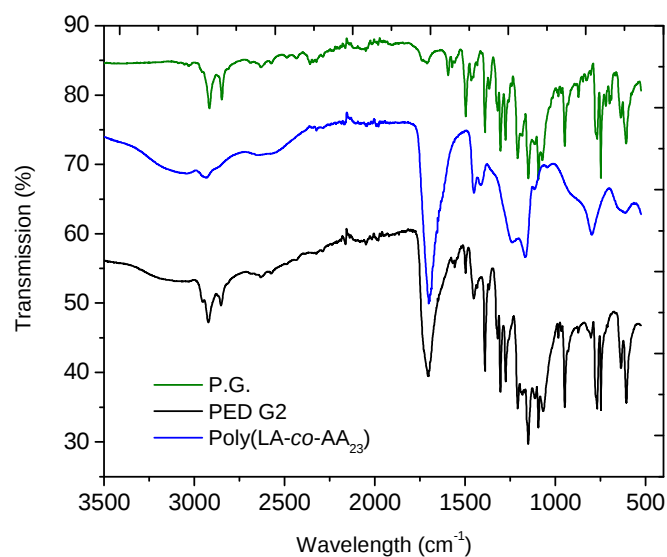


Figure S4.9: ATR-FTIR of PED G2 (P.G./Poly(AA-co-LA₃₂)) (black line), P.G. (green line), and its corresponding polymer Poly(AA-co-LA₂₃) (blue curve)

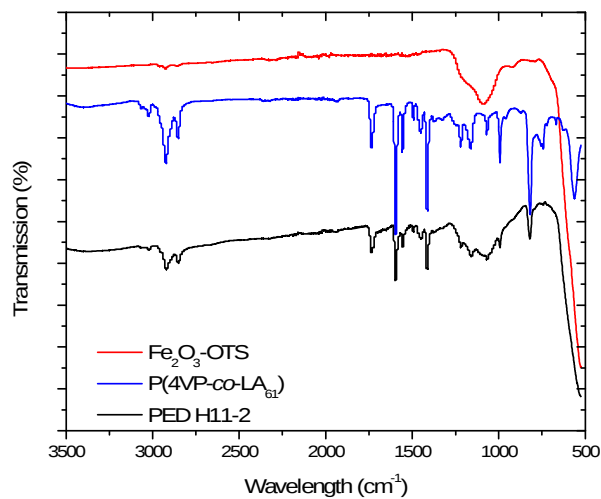


Figure S4.10: ATR-FTIR of PED H11-2 (P.G./Poly(AA-co-LA₃₂)) (black line), Fe₂O₃-OTS (red line), and its corresponding polymer Poly(AA-co-LA₆₁) (blue curve)

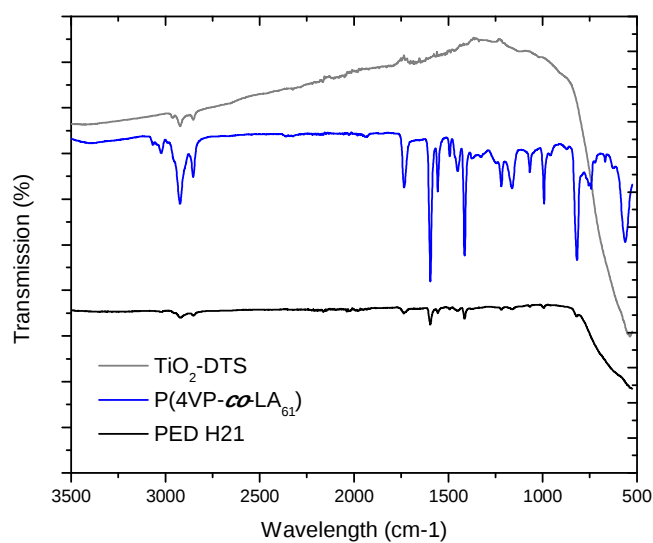


Figure S4.11: ATR-FTIR of PED H21 (TiO₂-DTS/Poly(4-VP-co-LA₂₃)) (black line), TiO₂-DTS (gray line), and its corresponding polymer Poly(AA-co-LA₆₁) (blue curve)

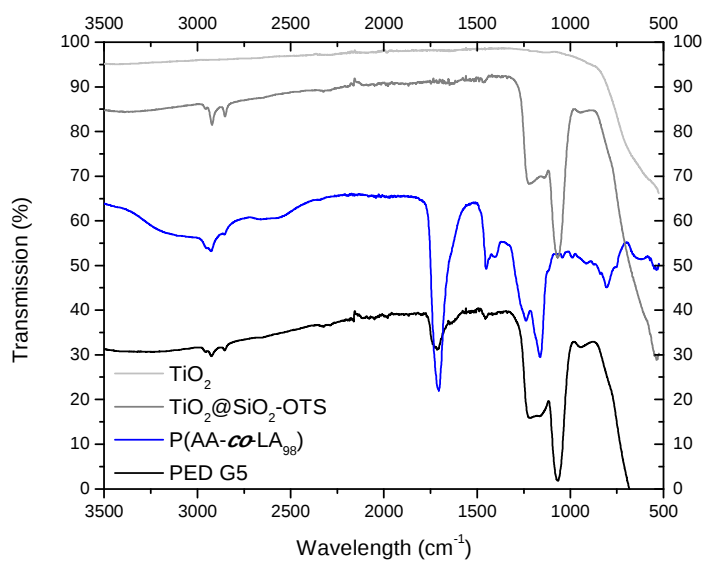


Figure S4.12: ATR-FTIR of PED G5 (TiO₂@SiO₂-OTS/Poly(AA-co-LA₂₂)) (black line), TiO₂@SiO₂-OTS (dark gray line), TiO₂ (light gray) and its corresponding polymer Poly(AA-co-LA₉₈) (blue curve)

Appendix : Characterization techniques

1. The electrophoretic mobility and zeta potential measurement by Phase Analysis Light Scattering (PALS)

The electrophoretic mobility and the respective zeta potential of the dispersed particles was measured with a Malvern Zetasizer Nano ZS90 by using the Phase Analysis Light Scattering (PALS) [1, 2], a variant of LDV (Laser Doppler Velocity). The latter is based on a shift of the frequency, i.e, the scattering light possesses a different frequency compared to the incident light and therefore induces a difference in frequency: Δf . This difference is linked to particle velocity that permits the electrophoretic mobility. The PALS is a variant of the Doppler Effect by analyzing the phase shift in scattered light (that passes through the dispersed particles) with respect to the incident laser beam. This technique is more accurate than LDV. [3]

After measuring electrophoretic mobility, zeta potential is calculated according to the Henry formula:

$$E_{mob} = \frac{2\varepsilon z f(\kappa a)}{3\eta} \quad \text{E 1}$$

With E_{mob} , the electrophoretic mobility, η the viscosity, ε the dielectric constant, z the zeta potential, κ^{-1} , the Debye length and a the radius of the particle and f the Henry function.

Two models exist to describe particle charge: one in polar media and the other in apolar media. They are respectively the Smoluchowski and the Hückel approximations.

Smoluchowski is used in the presence of an electrolyte of more than 10^3 mol of salt, with $f(\kappa a) = 1.5$.

Hückel approximation is applied for media with a low dielectric constant ($\varepsilon \leq 2$), with $f(\kappa a) = 1$

For all electrophoretic mobilities measured in non-polar media, we use the Hückel model. A dip cell provided by Malvern is designed specifically for measurements in nonaqueous environments. It consists of a glass cuvette as the sample container with a unit dipped into the cuvette that applies an external field between two palladium electrodes separated by 4 mm. To observe the particle mobility in non polar dispersion, a large electric field is required.

The electrophoretic mobility has been reported to vary as a function of the field strength applied. [4]

Therefore, all measurements used in this manuscript that are compared with values from the literature, are conducted at several applied electric field strengths, and the electrophoretic mobility is extrapolated back to an applied field strength of zero to get the particle surface charge.



Figure 1: The dip cell used to measure solution in non polar media [3]

2. Transmission Electron Microscopy (TEM)

The Transmission Electron Microscopy (TEM) images were taken on a HITACHI H7650 electron microscope in high contrast mode, at an accelerating voltage of 120 kV, at the BIC platform (Bordeaux Imaging Center). An electron beam is guided by an electromagnetic lens and passes through a thin grid (thickness of 100 nm) where is deposited the sample. An electronic image is obtained through interaction, i.e elastic or inelastic scattering, between the electron beam and the sample. The resulting image is projected on a phosphorescent screen that transforms the electronic image into an optical image. The particle morphology can be determined since heavier elements appear darker and lighter materials look medium grey. The image acquisition is done with a GATAN Orius 11MPixel camera (Roper Scientific, France).

3. The conductivity meter

Conductivity measurements were taken with a high-precision conductivity meter (model 1154, Emcee Electronics). The sample solution is placed in the conductivity cell between two concentric electrodes. The cell is then connected with a triaxial cable to a sensitive DC ammeter in the console. A serie of DC voltage source is then applied between the two electrodes. Due to the geometry of the cell, the constant cell is stable and calculable. The conductivity is calculated by Ohm's law from the

cell characteristics, the voltage, and the instantaneous peak current reading. It is given in picosiemens per meter (pS.m^{-1})

4. The interfacial tension measurement: the pendant drop [5]

This technique is used to determine the interfacial tension (IFT) of the system. In our case, a drop of water is embedded into apolar solution containing the surfactant to study. The shape of the pendant drop results from an equilibrium between the capillarity and the gravity forces. When the volume of the drop is at its maximum, the equilibrium is obtained and the interfacial tension can be determined by the following expression:

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta \rho g z + \gamma \frac{2}{R_0} \quad \text{E 2}$$

With R_1 and R_2 represents the radius of curvature of the interface at the position M, R_0 indicating the radius curvature at the position O, $\Delta \rho$ for the absolute value of the density difference between the drop phase and the external phase and γ as the interfacial tension. (Figure 2)

To get an accurate IFT measurement, the mean volume is given, corresponding to the volume of ten drops.

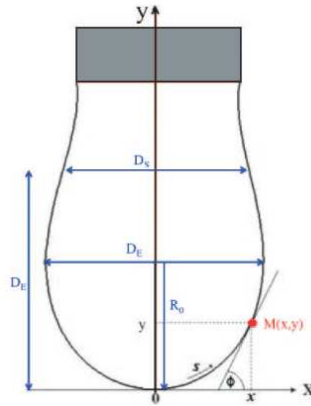


Figure 2: Schematic representation of the pendant drop

To determine the critical micelle concentration (CMC) of the surfactant studied, we measure the interfacial tension (IFT) at different additive concentrations with respect to the embedding phase. As the concentration increases, adsorption of the surfactant takes place at the surface of the drop until it is fully overlaid; this corresponds to the minimum value of the IFT. By adding more surfactant, inverse micelles are formed in apolar solution; the transition between the two states corresponds to the CMC. (Figure 3)

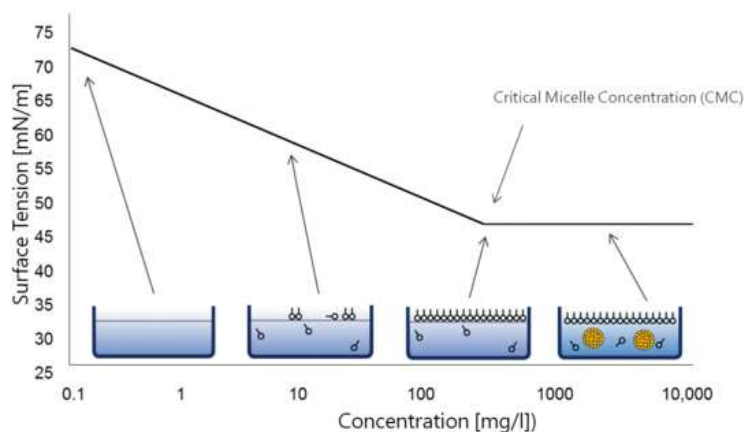


Figure 3: Surface tension (air/water interface) of a surfactant solution with increasing concentration (source: web site of Krüss)

5. The Dynamic Light Scattering [6, 7]

Objects dispersed in liquids are in Brownian motion due thermal energy, $k_B T$, with k_B as the Boltzmann constant and T the temperature. If an incident electromagnetic wave, λ , with an intensity I_0 impinges on such objects, not considered insignificant compared to λ , the wave is then scattered with an intensity I (Figure 4). The intensity varied depending of time due to the Brownian motion of the objects.

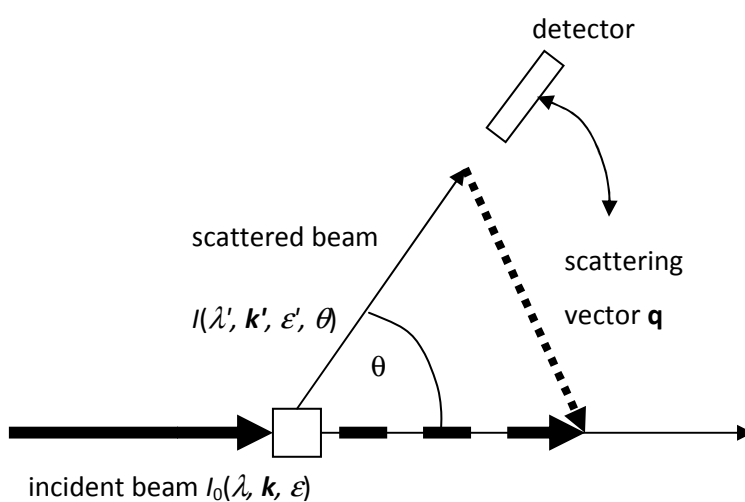


Figure 4 : Scheme of a scattering experiment. (From IUPAC documentation)

The total intensity, resulting from constructive and non constructive interactions, is recorded by the detector and gives informations about the system studied.

In Dynamic light scattering measurements, the instrument compute the second order intensity auto-correlation function defined as:

$$G_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad \text{E3}$$

Where $G_2(\tau)$ is related to the first-order electric field correlation function $G_1(\tau)$ with the Siegert relation:

$$G_2(\tau) = 1 + bG_1(\tau)^2 \quad \text{E4}$$

Where τ is the lag time of the correlator and b is the coherence factor of the measurement instrument. The autocorrelation function allows the comparison of the signal at t and at $t + \tau$. If the function rapidly decreases, it means the signal rapidly varies, that is the signature of small objects, moving fast. With the first-order electric field correlation function, the diffusion coefficient, D , of the solution studied can be determined with the following relation:

$$G_1(\tau) = \exp(-Dq^2\tau) \quad \text{E5}$$

Where q is the amplitude of the scattering vector $\vec{q}$. This vector is defined as the vectorial difference of the incident field and the scattered, $\vec{k}_{inc}$ and $\vec{k}_{sca}$. It is defined with the following formula:

$$|q| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{E6}$$

With n the refractive index of the medium, λ the wavelength of the light and θ the scattering angle.

With respect to small particles, their movement through solution is faster and leads to a different diffusion coefficient when compared to larger particles. This parameter is therefore characteristic of the particle hydrodynamic radius, R_H . For spherical particles, the relation between the apparent hydrodynamic radius R_H and its diffusion coefficient, D , is given by the Stokes Einstein equation:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad \text{E7}$$

Where η the viscosity of the solution. This relation allows the measurement of the hydrodynamic diameter D_H of the objects present in the solution.

1. Miller, J.F., K. Schätzel, and B. Vincent, *The determination of very small electrophoretic mobilities in polar and nonpolar colloidal dispersions using phase analysis light scattering*. Journal of Colloid and Interface Science, 1991. **143**(2): p. 532-554.
2. Schätzel, K. and J. Merz, *Measurement of small electrophoretic mobilities by light scattering and analysis of the amplitude weighted phase structure function*. The Journal of Chemical Physics, 1984. **81**(5): p. 2482-2488.
3. Buton, N. *Perfectionnement Zêta : ZêtaNano Z*. 2006.
4. Thomas, J.C., et al., *Observation of Field-Dependent Electrophoretic Mobility with Phase Analysis Light Scattering (PALS)*. Langmuir, 2002. **18**(11): p. 4243-4247.
5. N. Eustathopoulos, E.R., B. Drevet, *Tension superficielle*. Technique de l'ingénieur, 1999.
6. Schmitz, K.S., ed. *An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules*. ed. A. Press. 1990: Boston.
7. Kätzel, U., et al., *Dynamic Light Scattering for the Characterization of Polydisperse Fractal Systems: II. Relation between Structure and DLS Results*. Particle & Particle Systems Characterization, 2008. **25**(1): p. 19-30.