



HAL
open science

Élaboration d'une structure textile photoactive

Mahad Barre Aden

► **To cite this version:**

Mahad Barre Aden. Élaboration d'une structure textile photoactive. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Centrale Lille Institut, 2023. Français. NNT : 2023CLIL0033 . tel-04608152

HAL Id: tel-04608152

<https://theses.hal.science/tel-04608152v1>

Submitted on 11 Jun 2024

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 en vue d'obtenir le grade de

Docteur

Spécialité: Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Par

Mahad Barre Aden

DOCTORAT DELIVRE PAR CENTRALE LILLE

Titre de la thèse

Élaboration d'une structure textile photoactive.

Soutenue le 27 novembre 2023 devant le jury d'examen

Mme Isabelle Vroman	Pr, Université de Reims Champagne-Ardenne,	Présidente
M. Rodolphe Sonnier	Maître assistant, HDR, IMT Mines Alès	Rapporteur
M. Moussa Nait Abdelaziz	Pr, Université de Lille	Examineur
Mme Floriane Leclinche	MCF, Université de Haute-Alsace	Examineur
M. Stéphane Aloïse	MCF, HDR, Université de Lille	Examineur
M. Fabien Salaün	Pr, de l'école nationale supérieure des arts et industries textiles	Directeur de thèse
M. François Rault	MCF, de l'école nationale supérieure des arts et industries textiles	Co-encadrant

Thèse préparée dans le Laboratoire GEMTEX
Ecole Doctorale ENGSYS

Remerciements

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, le professeur Fabien Salaün, ainsi qu'à mon co-encadrant, le docteur François Rault, pour leurs encadrements tout au long de cette période passionnante de ma vie de chercheur, pour m'avoir intégré rapidement au sein de leur équipe de recherche, pour leurs nombreux conseils, et pour l'autonomie qu'ils m'ont accordée durant cette thèse. Cette indépendance m'a permis de développer mes compétences de recherche et ma capacité à gérer de projet tout en sachant que je pouvais toujours compter sur leur soutien et leurs conseils lorsque c'était nécessaire. Leurs contributions ont joué un rôle déterminant dans le succès de ma thèse, et je les remercie du fond du cœur pour leur précieuse collaboration.

Je souhaite maintenant exprimer mes remerciements aux membres du jury, au Professeur Isabelle Vroman et au Dr Rodolphe Sonnier, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit de thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude envers le Professeur Moussa Nait Abdelaziz, le Dr. Floriane Leclinche, qui ont accepté d'être examinateurs de ce manuscrit. Je remercie également, le Dr. Stéphane Aloïse de m'avoir aidé dans les analyses d'effets photomécaniques et accepté de faire partie du jury.

Je suis profondément redevable envers les membres de ma famille, à mes deux parents, qui me poussent toujours vers l'avant et qui me donnent la force d'avancer chaque fois où je doute de moi-même. Même s'ils sont loin de moi, sachez que sans vous, tout ceci n'aurait pas été réalisable. Je remercie également mes sœurs et mes frères, pour leurs soutiens et leurs nombreux conseils. Merci d'avoir été présents pour moi dans les moments difficiles.

Je suis ravi de remercier le Dr Ismaël Arroyo, qui m'a formé pour le montage de vidéos et m'a aidé sur les analyses d'effets photomécaniques. Je tiens également à remercier tous les collègues doctorants actuels et anciens du GEMTEX : Zhongchen He, Hafiz Muhammad Kaleem ullah, Ali Raza, Chaimae Laqraa, Amira Belhaj Rhouma, Rémy Legrand, et tous les autres doctorants rencontrés qui ont partagé leur précieux temps.

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance envers l'agence nationale de la recherche (ANR) et la Région Hauts-de-France pour le soutien financier qu'elles ont accordé à ma recherche.

Pour finir, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers ma merveilleuse femme, Bilan, qui a été bien plus qu'un simple pilier dans ma vie. Son amour inconditionnel a illuminé mes journées, ses encouragements constants ont été comme un vent favorable dans les moments difficiles. Je ne saurais trouver les mots justes pour décrire à quel point elle a été précieuse pendant cette période. Merci pour tes encouragements, tu as toujours su trouver les bons mots pour me remonter le moral dans les mauvais moments, et je suis infiniment reconnaissant de t'avoir à mes côtés.

Sommaire

Remerciements	iii
Liste des abréviations	ix
Liste des figures.....	x
Liste des tableaux	xiii
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	6
1.1-Textiles intelligents	6
1.1.1- Définition	6
1.1.2- Classements des textiles intelligents	6
1.1.2.1- Textiles intelligents passifs	6
1.1.2.2- Textiles intelligents actifs	7
1.2- Textile réactifs.....	7
1.2.1- Textile à régulation de température.....	7
1.2.2- Textile à mémoire de forme	8
1.3- Textiles photo-réactifs axés sur le photochromisme	8
1.3.1- Découverte de l'histoire du photochromisme	8
1.3.2- Définition de phénomène du photochromisme	9
1.3.3- Mécanisme général du photochromisme.....	10
1.3.3.1- Isomérisation cis-trans	11
1.3.3.2- Isomérisation des transferts de protons	12
1.3.3.3- Isomérisation par fermeture ou ouverture de cycle : réaction de cyclisation	13
1.3.3.3.1- Spiropyranne et spirooxazine.....	13
1.3.3.3.2- Naphtopyranes.....	14
1.3.3.3.3- Diaryléthène	15
1.3.4- Textiles photochromes	17
1.3.4.1- Fonctionnalisation de surface.....	17
1.3.4.1.1- Teinture	17
1.3.4.1.2- Impression.....	18
1.3.4.1.3- Microencapsulation	19
1.3.4.1.4- Chimie click	20
1.3.4.2- Fonctionnalisation au cœur de la fibre	20
1.3.4.2.1- Filage par voie fondu	20
1.3.4.2.2- Filage par voie solvant/humide	22
1.3.4.2.3- Electrofilage	22
1.3.4- Caractérisation des textiles photochromes	29

1.3.5- Applications des textiles intelligents	31
Conclusion.....	35
Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales	37
2.1- Matériaux	37
2.1.1- Poly(ϵ -caprolactone)	37
2.1.2- Molécule photochromique : 1,2-bis(2,3-diméthyl-5-phényl-3-thiényl) -3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentène (DTE).....	37
2.1.3- Système des solvants.....	37
2.2- Dispositif d'électrofilage.....	38
2.3- Préparation des membranes à base de PCL.....	39
2.3.1- Préparation des solutions polymérique de PCL	39
2.3.2- Electrofilage de la solution de PCL.....	41
2.3.2.1- Effet de la concentration de PCL	41
2.3.2.2- Effet des différents rapports de CHCl_3/DMF	42
2.3.2.3- Optimisation des paramètres d'électrofilage.....	42
2.4. Préparation d'une membrane à base de DTE/PCL	43
2.4.1- Préparation des solutions polymériques à base de DTE/PCL	43
2.4.2- Electrofilage des solutions à base de DTE /PCL.....	44
2.5 - Les méthodes de caractérisation.....	45
2.5.1- Propriétés des solutions de PCL.....	45
2.5.2- Formation du cône de Taylor pendant le processus d'électrofilage.....	46
2.5.3- Méthodes de caractérisation des échantillons électrofilés.....	46
2.5.3.1- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	46
2.5.3.2- Propriétés de mouillabilité de la membrane	47
2.5.3.3- Analyse thermique de la membrane	48
2.5.3.3.1- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	48
2.5.3.3.2- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	48
2.5.3.4- Propriétés photochromiques de la membrane électrofilée	49
2.5.3.4.1- Mesure de cinétique de coloration/décoloration de la membrane	49
2.5.3.4.2- Évaluation de la résistance au vieillissement	51
2.5.3.4- Mesure de profil de suivi des déplacements.....	51
2.5.3.4.4.1- Configuration de mesure des déplacements	51
2.5.3.4.4.2- Post-traitement des images.....	52
2.5.3.4.4.3- Programme d'illumination de la membrane.....	52
Chapitre 3 : Optimisation des systèmes de solvants et des paramètres de l'électrofilage du polycaprolactone	56

3.1- Approche théorique pour le choix du solvant pour l'électrofilage.....	56
3.2- Stratégie pour le choix de solvants.....	60
3.2.1- Analyse de la viscosité pour choisir une concentration optimale	60
3.2.2- Impact du type de solvant sur la morphologie des nanofibres	63
3.2.3- Effet des différents paramètres d'électrofilage sur la forme du cône de Taylor	65
3.3- Optimisation des paramètres d'électrofilage.....	69
3.3.1- Effet de la concentration de solution polymérique sur la morphologie des nanofibres de PCL.....	69
3.3.2- Effet de la tension appliquée sur la morphologie et le diamètre des nanofibres	72
3.3.3- Effet de la distance appliquée sur la morphologie et le diamètre des nanofibres.....	73
3.3.4- Effet de débit appliquée sur la morphologie et le diamètre des nanofibres	74
Conclusion.....	76
Chapitre 4 : Etude de membranes photochromiques à base de DTE/PCL	78
4.1- Méthode théorique pour le choix de solvant pour le DTE	78
4.2- Propriétés physico-chimiques de la solution à base de DTE /PCL	79
4.2.1- Conductivité.....	79
4.2.2- Viscosité.....	80
4.2.3- Effet de la formation du cône de Taylor de la solution à base de DTE /PCL	82
4.3- Effet de la concentration en DTE sur la morphologie et l'alignement des nanofibres DTE/PCL	83
4.4- Mouillabilité des membranes à base de DTE /PCL	87
4.5- Effet de l'ajout de DTE dans la membrane sur la température de dégradation.....	88
4.6- Effet l'ajout de DTE dans la membrane sur la cristallinité	91
4.6.1- Influence de l'ajout de DTE dans la membrane sans exposition UV/Vis	91
4.6.2- Influence de l'ajout de DTE dans la membrane sous illumination UV/Vis.....	93
4.7- Caractérisation de la cinétique de coloration et de décoloration des membranes à base de DTE/PCL.....	95
4.7.1-Influence du temps d'exposition sur la coloration et décoloration des membranes.....	95
4.7.2- Analyse de changements de couleur de la membrane par l'espace CIEL ab	96
4.7.3- Cinétique de coloration de la membrane.....	97
4.7.4- Cinétique de décoloration de la membrane	100
4.7.5- Coloration/décoloration membranaire: évaluation de la reproductibilité.....	102
Conclusion.....	104
Chapitre 5 : Effet photomécanique de la membrane à base de DTE/PCL.....	107
5.1- Membrane de PCL sans le diaryléthène.....	107
5.2- Présentation de l'effet photomécanique	108
5.3- Effets de la concentration de diaryléthène	110

5.4- Impact de la durée d'illumination sur les effets photomécaniques	113
5.5- Effet de l'exposition aux UV/Vis sur la structure et l'orientation membranaire.....	117
Conclusion.....	121
Chapitre VI – Conclusion générale et perspectives.....	122
Référence.....	125
Annexes.....	142
Résumé.....	157

Liste des abréviations

Azo : azobenzène

ATG : analyse thermogravimétrique

CF : forme fermée

CHCl₃ : chloroforme

CD : cyclodextrine

DTE : diaryléthène

DMF: n-diméthylformamide

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

ECG : électrocardiogramme

HSP : paramètre de solubilité de Hansen

K : coefficient d'absorption

LCE : élastomère à cristaux liquides

MEB : microscopie électronique à balayage

MOFs : réseau organométallique

OF : forme ouverte

Onset (T_f) : température de début de fusion

Onset (T_c) : température de début de cristallisation

PCL : poly(ε-caprolactone)

UV : rayonnement ultraviolet

Vis : rayonnement visible

S : coefficient de diffusion

Spiro : présence d'au moins deux cycles qui sont liés par un seul atome commun. Cet atome est souvent un atome de carbone

ΔH_f: enthalpie de fusion

ΔH_c: enthalpie de cristallisation

ΔE : différence de couleur

χ : degré de cristallinité

Liste des figures

Figure 1: contexte générale du projet TACTIL.	3
Figure 2: réaction réciproque entre deux molécules A et B sous l'effet du rayonnement . a) diagramme d'énergie potentielle et (b) spectres d'absorption schématisés liés à l'irradiation lumineuse (37).	11
Figure 3: mécanismes de déformation photo-induite dans des molécules contenant différentes unités fonctionnelles (53).....	12
Figure 4: schéma réactionnel pour la photo-commutation de la salicylidène-aniline (61).....	13
Figure 5: structures chimiques des composés. a) spirooxazines et b) spiropyranes (69).	14
Figure 6: structure chimique des naphtopyranes (78).	15
Figure 7: structure de diaryléthènes (84).....	15
Figure 8: conformations antiparallèles et parallèles des formes ouvertes et fermées du diaryléthène (95).	17
Figure 9: clichés de tissu de coton sérigraphie (0,08 wt %) avant et après illumination UV ($\lambda = 365$ nm) pendant 1 min à température ambiante (106).....	19
Figure 10: machine de filage en voie fondu.	21
Figure 11: préparation d'une membrane photochromiques à l'aide de l'électrofilage (163).	28
Figure 12: membrane photochromique à base de SP/PCL placée sur le dos de la main, non exposée au soleil (à gauche), puis exposée près de la fenêtre à 15h30 pendant 5 secondes (au milieu), et enfin exposée près de la fenêtre à 11h30 pendant 5 secondes (à droite) (168).....	28
Figure 13: images en MEB des nanofibres ES de PVDF-co-HFP. (a) 10 w/w%, (b) 12 w/w%, (c) 15 w/w%, et de nanofibres électrofilées contenant 1 % en masse de la molécule photochromique (d) 10 w/w%, (e) 12 w/w%, et (f) 15 w/w% (169).	29
Figure 14: espace colorimétrique CIELAB (180).	31
Figure 15: technologie portable (182).	32
Figure 16: objets photochromes de la marque Solar-active® (185).....	32
Figure 17: vêtements de la marque Anrealage qui changent des couleurs sous la lumière UV(186)....	33
Figure 18: structure moléculaire de DTE.	37
Figure 19: description de la machine d'électrofilage « Spraybase® ».	38
Figure 20: différentes étapes des procédés SIMPoly en prenant comme exemple 21w/v% de PCL dissous dans du CHCl_3/DMF de rapport 7/3.	47
Figure 21: exemple des cycles de coloration de coloration de la membrane.	50
Figure 22: schéma du calcul de la distance de déplacement.	52
Figure 23: cycle d'exposition du programme de 3h.	53
Figure 24: cycle d'exposition du programme de 1h.	54
Figure 25: cycle d'exposition du programme de 20 minutes.	54
Figure 26: sphère de solubilité du PCL testé dans 50 solvants, déterminée par la méthode de Hoftyzer et Van-Krevelen.	59
Figure 27: mesure de la viscosité en fonction du taux de cisaillement ($12,9 \text{ s}^{-1}$) des différentes solutions de PCL dans des différents rapports de CHCl_3/DMF (10/0, 9/1,8/2,7/3,6/4,5/5).	61
Figure 28: variations de viscosité en fonction des différents taux de cisaillement sur les solutions polymériques de PCL à différents rapports.	62
Figure 29: images en MEB de la membrane contenant 21w/v % de PCL dissous dans différents rapports de CHCl_3/DMF : a) 10/0 , b)9/1, c)8/2, d)7/3, e)6/4, f)5/5, avec un grossissement de x5000.	64
Figure 30: images du cône de Taylor obtenues à différentes concentrations de PCL dans le CHCl_3/DMF de rapport 9/1(paramètres de fonctionnement : tension appliquée : 20 kV, débit d'alimentation : 0,7 ml/h , TCD : 20 cm, aiguille : jauge 20).	66

Figure 31: optimisation des paramètres du cône de Taylor : a) Variations des rapports de solvant de CHCl_3/DMF (concentration de PCL : 21 w/v%, paramètres d'électrofilage : Tension : 20 kV, Débit : 0,7 ml/h, TCD : 20 cm, Aiguille : Calibre 20). b) Étude des images du cône de Taylor pour Diverses tensions appliquées (Solvant $\text{CHCl}_3/\text{DMF} = 9/1$, paramètres d'électrofilage : Débit : 0,7 ml/h, Aiguille : Calibre 20, TCD : 20 cm, Tensions : 14 kV, 16 kV, 21 kV). c) Caractérisation du cône de Taylor à différents TCD (Solvant $\text{CHCl}_3/\text{DMF} = 9/1$, paramètres d'électrofilage : Débit : 0,7 ml/h, Aiguille : Calibre 20, TCD : 14 cm, 18 cm, 20 cm). d) Influence des vitesses d'alimentation sur la formation du cône de Taylor (Solvant $\text{CHCl}_3/\text{DMF} = 9/1$, paramètres d'électrofilage : Tension : 20 kV, Aiguille : Calibre 20, Vitesses d'Alimentation : 0,5 ml/h, 0,7 ml/h, 1 ml/h).....	67
Figure 32: images en MEB de PCL dissoutes dans du CHCl_3/DMF (9 :1 (v/v)) à différentes concentrations. a) 12 w/v%, b)15 w/v%, c) 18 w/v%, d) 21 w/v%, e) 30 w/v% avec un grossissement de x1200 et les histogrammes de distribution des diamètres de fibres obtenues par électrofilage.....	71
Figure 33: caractérisation par MEB des membranes sous différentes tensions. a) 14 kV, b) 16 kV et c) 20 kV avec un grossissement de x5000. (Concentration : 21 w/v %, distance : 20 cm, Débit : 0,7 ml/h).	73
Figure 34: image en MEB de solutions électrofilées de PCL à différentes distances. a) 14 cm ; b) 18 cm ; c) 20 cm, avec un grossissement de x5000 (Concentration : 21 w/v %, Tension : 20 kV, Débit : 0,7 ml/h).	74
Figure 35: analyse en MEB des membranes de PCL électrofilées à différents débits d'alimentation. a) 0,5 ml/h ; b) 0,7 ml/h et c) 1 ml/h), avec un grossissement de x5000 (Concentration : 21 w/v %, Tension : 20 kV, Distance : 20cm).	75
Figure 36: sphère de solubilité de DTE et son comportement dans différents solvants.....	79
Figure 37: effets des différentes proportions de DTE sur la conductivité des solutions à base de PCL (concentration de PCL utilisé : 21 w/v%, solvant : $\text{CHCl}_3/\text{DMF} = 9/1$, DTE : 0,95 ; 2,85 ; 5,70 ; et 11,42 w/w % par rapport au PCL).....	80
Figure 38: étude rhéologique des solutions à base de DTE /PCL (concentration de PCL utilisé : 21 w/v%, solvant : $\text{CHCl}_3/\text{DMF} = 9/1$, DTE : 0,95 ; 2,85 ; 5,70 ; et 11,42 w/w % par rapport au PCL). ..	81
Figure 39: images du cône de Taylor obtenues avec différentes proportions de DTE/PCL (PCL: 21 w/v%, solvant: $\text{CHCl}_3/\text{DMF} = 9/1$, tension appliquée : 20 kV, débit d'alimentation : 0,7 ml/h , TCD : 20 cm, aiguille : calibre 20G).....	82
Figure 40: impact des rapports massiques de DTE /PCL sur la morphologie des nanofibres. a) 0 w/w%, b)0,95 w/w%, c) 2,85 w/w%, d) 5,70 w/w%, e) 11,42 w/w% avec un grossissement de x5000 (PCL: 21 v/v%, solvant: $\text{CHCl}_3/\text{DMF} = 9/1$, tension appliquée : 20 kV, débit d'alimentation : 0,7 ml/h, TCD : 20 cm, aiguille : calibre 20G).....	84
Figure 41: analyse du diamètre moyen et de la distribution des nanofibres obtenues. a) 0 w/w%, b)0,95 w/w%, c) 2,85 w/w%, d) 5,70 w/w%, e) 11,42 w/w%.....	85
Figure 42: influence de DTE sur l'orientation des nanofibres. a) 0 w/w % de DTE, b) 0,95 w/w % de DTE /PCL, c) 2,85 w/w % de DTE /PCL, d) 5,70 w/w % de DTE /PCL, e) 11,42 w/w % de DTE /PCL.	86
Figure 43: courbe de dégradation des membranes électrofilées de DTE /PCL. a) ATG , b) DTG.	89
Figure 44: courbe de dégradation des nanofibres à base de DTE /PCL, avec une proportion de 11,42 w/w %, irradiées sous UV pendant 20 minutes et sous lumière visible pendant 10 minutes. a) ATG, b) DTG (sous N_2).....	91
Figure 45: courbes calorimétriques à balayage différentiel des membranes avec et sans DTE. (a) fusion, (b) cristallisation (10°C/min sous N_2).	91
Figure 46: comportement thermique des membranes à base de DTE /PCL (11,42 %) après exposition à l'UV (20 min) et à la lumière visible (10 min). a) chauffe, b) refroidissement.	94
Figure 47: spectres d'absorption UV/vis et influence de K/S de la membrane DTE/PCL. a) effet de l'exposition au rayonnement UV à différentes durées (0,95 w/w% de DTE par rapport au PCL), b) effet de l'exposition au rayonnement visible à différentes durées (0,95 w/w % de DTE par rapport au	

PCL), c) variation des spectres d'absorption UV avec différentes concentrations de DTE dans la membrane.....	96
Figure 48: changement de couleur de la membrane DTE/PCL de différentes proportions lors de l'exposition. a) L^* , b) a^* , c) b^*	97
Figure 49: évolution de la différence de couleur (ΔE) des membranes électrofilées à base de DTE /PCL en fonction du temps pour la coloration. a) 0,95 w/w%, (b) 2,85 w/w %, (c) 5,7 w/w %, (d)11,42 w/w %.....	99
Figure 50: suivi de la cinétique de décoloration en fonction du temps. a) 0,95 w/w%, (b) 2,85 w/w %, (c) 5,7 w/w %, (d)11,42 w/w %.....	101
Figure 51: reproductibilité des membranes avec différentes proportions de DTE sous illumination UV et illumination à la rayonnement visible. a) 0,95 w/w %, b) 2,85 w/w %, c) 5,70 w/w %, d) 11,42 w/w %.....	103
Figure 52: profil de suivi du déplacement de la membrane de PCL (21 w/v %) sans DTE et acquisition d'images à chaque fin de cycle d'illumination lors du premier cycle.	107
Figure 53: analyse de la membrane contenant 11,42 w/w% de DTE /PCL. a) le profil de suivi du déplacement, b) les images capturées à chaque fin de cycle d'irradiation.....	109
Figure 54: profil de suivi du déplacement des membranes de DTE /PCL avec différentes quantités de DTE. a) 2,85 w/w % b) 5,70 w/w %, c) 11,42 w/w %, d) images capturées du premier et cinquième cycle pour une visualisation du déplacement.	111
Figure 55: profil de suivi du déplacement des membranes de 5,70 w/w% de DTE /PCL de différents programmes d'illumination. a) programmes de 20 min b) programmes de 1h, c) programmes de 3h, d) images capturées du premier et cinquième cycle pour une visualisation du déplacement de chaque programme.....	114
Figure 56: profil de suivi du déplacement des membranes de 11,42 w/w % de DTE /PCL , A) programme de 3h, B)programme de 20min , C) Imagerie des échantillons de membranes en PCL avant et après exposition aux sources lumineuses visible et UV, pour les cycles 1 et 5 des programmes de 3 heures et 20 minutes.	116
Figure 57: image en MEB de la membrane. a) 5,7 w/w% en DTE par rapport de PCL sans illumination, b) 5,7 w/w% en DTE/ PCL irradié pendant une minute sous UV, c) 5,7 w/w% en DTE/ PCL irradié pendant 20 minute sous UV, d) 5,7 w/w% en DTE/ PCL irradié sous UV/Vis du programme de 20min, e) 5,7 w/w% en DTE/ PCL irradié sous UV/Vis du programme de 1h, f) 5,7 w/w% en DTE/ PCL irradié sous UV/Vis du programme de 3h.....	118
Figure 58: distribution de l'orientation de la membrane obtenues par électrofilage. a) 5,7 w/w % en DTE par rapport de PCL sans illumination, b) 5,7 w/w% en DTE/ PCL irradié pendant une minute sous UV, c) 5,7 w/w % en DTE/ PCL irradié pendant 20 minute sous UV, d) 5,7 w/w % en DTE/ PCL irradié sous UV/Vis du programme de 20min, e) 5,7 w/w % en DTE/ PCL irradié sous UV/Vis du programme de 1h, f) 5,7 w/w % en DTE/ PCL irradié sous UV/Vis du programme de 3h.	119

Liste des tableaux

Tableau 1: préparation des solutions des solutions polymériques de PCL à diverses concentrations dans le système CHCl_3/DMF de 10/0 et 9/1.....	39
Tableau 2: conditions d'électrofilage pour l'étude de l'effet de la concentration.....	42
Tableau 3: paramètres d'électrofilage influençant le choix de rapports optimaux.	42
Tableau 4: optimisation des paramètres d'électrofilage.	43
Tableau 5: préparation des solutions à base de DTE /PCL dans le système 9/1 du CHCl_3/DMF	44
Tableau 6: paramètres d'électrofilage de la solution à base de DTE/PCL.	44
Tableau 7: décomposition du PCL en groupes chimiques.	57
Tableau 8: HSP de PCL à partir Hoftzyer et Van-Krevelen.....	58
Tableau 9: rayon d'interaction de nos polymères.....	58
Tableau 10: analyse comparative des diamètres des nanofibres de PCL dans divers rapports.	65
Tableau 11: détermination des caractéristiques du cône de Taylor pour les différentes concentrations de PCL.....	66
Tableau 12: investigation des caractéristiques du cône de Taylor.	68
Tableau 13: caractérisation diamètre des nanofibres de PCL.....	72
Tableau 14: détermination de paramètre de solubilité de DTE.	78
Tableau 15: influence de la viscosité sur les propriétés des solutions polymériques à base de DTE /PCL.	82
Tableau 16: influence des solutions polymériques contenant des différentes proportions de DTE /PCL sur le cône de Taylor.	83
Tableau 17: résultats obtenus de l'orientation des nanofibres.	87
Tableau 18: influence de DTE sur la mouillabilité.....	88
Tableau 19: analyse thermogravimétrique de la dégradation des membranes.	90
Tableau 20: résultats obtenus de l'analyse thermique DSC des différentes membranes.	93
Tableau 21: résultats obtenus de l'analyse thermique par DSC de la membrane contenant 11,42 w/w % de DTE /PCL.	94
Tableau 22: analyse des résultats issus de l'ajustement du modèle mathématique pour la coloration.	100
Tableau 23: résultats obtenus de l'ajustement du modèle mathématique pour la décoloration.	102
Tableau 24: résumé des distances parcourues par la membrane à différentes concentrations de DTE au cours de cycles de coloration et de décoloration.	113
Tableau 25: déplacements globaux de 5,70 w/w% de DTE/PCL de différents programmes d'irradiations.	114
Tableau 26: résultats de la distribution de l'orientation de la membrane obtenues par électrofilage. .	120

Introduction générale

Le développement des matériaux photosensibles, ont la capacité de changer de couleur sous l'influence du rayonnement en UV, a acquis une grande importance en raison de leur potentiel utilisation dans des produits ou des technologies commercialisables (1). La chimie organique a joué un rôle dans la conception de nouvelles molécules photochromiques, offrant ainsi des nouvelles fonctionnalités aux matériaux polymères en vue de stocker des informations au niveau moléculaire (2). La valeur du marché mondial des matériaux ayant une activité photochromique reflète l'intérêt croissant des clients. Elle a été évaluée en millions de dollars américains. Elle prévoit d'atteindre 292 millions de dollars d'ici 2030, avec un taux de croissance annuel composé (TCAC) estimé à 5,2% pour la période de 2022 à 2030 (3). Cette expansion du marché mondial s'explique en partie par l'augmentation du rayonnement ultraviolet causée par la diminution de la couche d'ozone (4). Dans certaines circonstances, l'utilisation de dispositifs avancés s'avère indispensable pour défendre la peau contre le soleil, ce qui a mené au développement des textiles intelligents. Un support intelligent est conçu pour détecter et réagir aux variations d'un stimulus environnemental externe comme, le rayonnement, la chaleur (5). Une des façons pour obtenir un support photochromique, consiste à appliquer des microcapsules contenant des pigments photosensibles, ce qui accroît la vitesse des réactions photochimiques (6–8). Plusieurs méthodes de préparation ou incorporation des molécules photochromiques dans le polymère ou dans la fibre ont été rapportées dans la littérature (9,10). Toutefois, les recherches actuelles dans le domaine des textiles intelligents consacrent des efforts considérables à l'élaboration d'une fibre photochromique de troisième génération, visant à combiner la réponse au rayonnement à des modifications des propriétés macroscopiques. Ce phénomène est couramment désigné sous le terme « effet photomécanique », où l'énergie lumineuse se transforme en travail mécanique au sein du matériau, entraînant des changements mesurables tels que la déformation, la contraction ou l'expansion.

Le phénomène de l'effet photomécanique a été réalisée dans des cristaux photo-réactifs contenant une molécule photochromique à base d'azobenzènes, qui sont des molécules comprenant un Azo (-N=N-) capable de subir une isomérisation réversible sous l'influence des rayonnements (UV/Vis). La première application notable de cette découverte est le moteur entièrement en plastique élaboré par Ikeda et al (11). Ce matériau utilise une structure en sandwich, combinant deux couches d'élastomère à cristaux liquides (LCE) qui emprisonnent une couche de commutation moléculaire basée sur un azobenzène. Ce dernier, grâce à sa photo-

isomérisation cis-trans réversible, peut être activé de manière contrôlée en alternant entre l'excitation par les rayons ultraviolets et visibles.

Suite à cette découverte, la molécule azobenzène a été largement étudiée (12–14). Cependant, l'utilisation d'azobenzène en tant que matériau photochromique présente deux inconvénients majeurs. D'une part, leur temps de réponse aux stimuli est relativement lent. D'autre part, la molécule n'est pas bistable, car la forme cis est thermiquement instable (15). Afin d'éviter les limitations de l'azobenzène, d'autres types de molécules photochromiques ont été développées, élargissant ainsi le champ des effets photomécaniques. Parmi les différentes molécules photochromiques, le diaryléthène (DTE) est le meilleur choix, car elle est connue pour être stable dans la forme ouverte et forme fermée. Une étude publiée en 2007 présente un premier exemple de déformation photo-réversible dans des cristaux photochromiques de composés 1,2-bis(2-éthyl-5-phényl-3-thienyl) perfluoro-cyclopentène (DTE) (16). Kobatake et al., ont initialement exposé le cristal à un rayonnement ultraviolet du côté gauche et ont observé que le cristal se courbe en s'éloignant de la source lumineuse et peut déplacer une microparticule d'or, qui est 90 fois plus lourde que le cristal. Cette transformation est attribuable à la modification de la géométrie de la molécule photosensible, qui passe d'un cycle de forme ouverte (OF) à un cycle de forme fermée (CF). Par conséquent, un changement de couleur se produit dans les cristaux de DTE, passant d'une coloration blanche à une coloration violette. Une fois exposés à la lumière visible, les cristaux retrouvent leur forme et leur couleur d'origine. Les photo-actionneurs basés sur des cristaux de DTE, bien qu'offrant des bonnes performances, présentent certaines limitations, notamment en termes de tailles et de formes, restreintes par la morphologie du cristal, ainsi qu'une fragilité intrinsèque. Pour les applications de la vie réelle, et en particulier les fibres textiles, il est nécessaire d'avoir un traitement plus flexible. À ce jour, la molécule de diaryléthène (DTE) a été incorporée dans la membrane en utilisant comme matrice le polystyrène et l'acide polyacrylique (17), ou encore au cœur d'une fibre de polyamide (18). À l'exception de ces articles, aucune structure textile ou fibre textile incorporant du DTE présentant à la fois des propriétés photochromiques et des propriétés photomécaniques n'a été signalée.

L'objectif principal de cette thèse de doctorat est de développer des fibres textiles photochromiques innovantes incorporant pour la première fois des photo-commutateurs DTEs qui peuvent changer leur forme macroscopique et leur couleur sous irradiation lumineuse (UV/Vis). Le projet TACTIL rassemble différents chercheurs de différents laboratoires avec des compétences et des expertises distinctes et complémentaires pour répondre aux exigences

de ce projet, incluant la synthèse chimique, la rationalisation et la modélisation multi-échelle du revêtement, et la caractérisation des fibres revêtues résultantes (Figure 1).

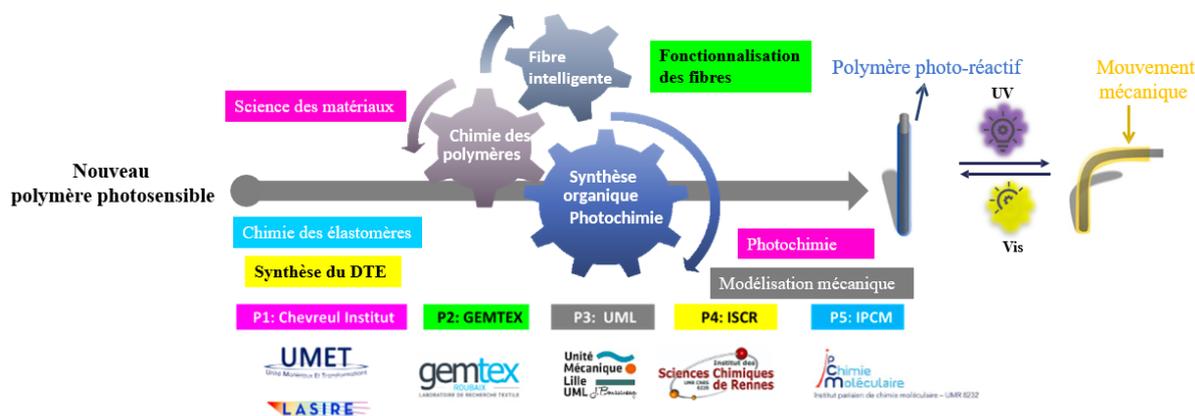


Figure 1: contexte générale du projet TACTIL.

Il est crucial de considérer les propriétés physico-chimiques de la molécule photochromique durant sa mise en œuvre pour prévenir toute instabilité ou dégradation thermique. Pour y parvenir, plusieurs aspects peuvent être examinés de près, à savoir, notamment le choix du polymère d'étude et son processus de fabrication. Le projet TACTIL s'inscrit dans cette perspective, avec pour objectif de recherche principal de déterminer si les fibres développées au terme de cette thèse seront capables de manifester simultanément des propriétés photochromiques et photomécaniques. Les réponses à ces considérations structurent les cinq chapitres de cette recherche.

Le chapitre 1 de cette étude a pour objectif de poser les bases conceptuelles en définissant la notion de textiles intelligents, en identifiant les différentes classes de textiles intelligents existantes, et en explorant le concept de photochromisme. De plus, il examine en détail les diverses techniques d'intégration des molécules photochromiques au sein de la matrice polymère. Dans ce contexte, le chapitre procède également à une analyse des avantages et des limitations de chaque méthode de production. Cette évaluation comparative a pour but de déterminer la méthode d'élaboration la plus appropriée pour la suite du projet de thèse.

Le chapitre 2 est consacré à la description des matériaux et des méthodes. Dans la première section, une attention particulière est accordée à la présentation des matériaux employés au sein de cette étude, notamment le poly(ϵ -caprolactone) et la molécule photochromique (DTE), ainsi que des solvants employés pour dissoudre le polymère. Ensuite, les préparations d'échantillons, y compris les protocoles d'élaboration de membranes de PCL et de la membrane DTE/PCL,

sont détaillées. La seconde partie du document se focalise sur les méthodologies utilisées en laboratoire, ainsi que les différentes caractérisations.

Dans le chapitre 3, une méthode théorique a été utilisée pour trouver les solvants les plus appropriés pour le PCL. Une fois que les solvants ont été choisis, la seconde étape consiste à optimiser les paramètres expérimentaux, c'est-à-dire les paramètres physico-chimiques de la solution polymérique (la concentration de la solution polymérique, la tension superficielle, la viscosité et la conductivité électrique), ainsi que les paramètres d'électrofilage (tension appliquée, débit et distance de travail), dans le but de sélectionner une concentration supérieure à la concentration d'enchevêtrement du polymère. Cette stratégie vise à éviter la formation de perles lors du processus d'électrofilage. Ensuite, la formation du cône de Taylor, ainsi que la morphologie des nanofibres obtenus, ont été discutés.

Le chapitre 4 examine l'impact de DTE sur les paramètres physico-chimiques de la solution polymérique, i.e., la viscosité et la conductivité, ainsi que sur la forme du cône de Taylor et la morphologie obtenue. Par la suite, la membrane à base de DTE/PCL de différentes proportions de DTE a été analysée pour évaluer leurs activités photochromiques. Ce chapitre examine également l'impact de DTE sur les propriétés thermiques de la membrane DTE/PCL. En même temps, il quantifie l'influence de DTE sur l'orientation des nanofibres de PCL.

Le chapitre 5 se concentre sur l'étude de l'effet photomécanique d'une membrane à base de DTE/PCL en utilisant le système développé par des partenaires du projet TACTIL pour suivre le déplacement de la membrane. Pour ce faire, un échantillon de dimensions (2x10 mm) a été découpé dans la membrane DTE/PCL puis a été placé entre deux mors métalliques positionnés verticalement dans le but de stabiliser et d'éviter le phénomène de relaxation mécanique. L'échantillon revient ensuite à un état de repos où les effets mécaniques sont minimisés. Par la suite, trois paramètres ont été étudiés, à savoir le temps d'illumination de la membrane, les proportions de DTE dans la membrane et la reproductibilité de l'effet photomécanique.

Enfin, la dernière section de ce manuscrit est consacrée à la conclusion générale de cette thèse, accompagnée de l'exposition des perspectives envisagées.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1-Textiles intelligents

1.1.1- Définition

Les avancées technologiques et la croissance exponentielle de la population ont engendré une demande croissante en matériaux, produits et de services qui peuvent non seulement collecter et transmettre des données, mais aussi répondre à un besoin. Le terme « matériau intelligent » a été inventé pour la première fois en 1989 au Japon (19). Le premier matériau textile à être qualifié de textile intelligent a été une fibre à base de soie à effet mémoire. Toutefois, ce n'est que vers la fin des années 1990 que le concept de matériaux intelligents a été officiellement intégré dans le domaine textile, modifiant significativement les perspectives et les utilisations des textiles dans la société (19).

Les textiles intelligents, selon leur définition, sont des matériaux textiles qui possèdent la capacité de détecter, de réagir ou de s'adapter aux conditions environnementales ou à divers stimuli, tels que mécaniques, thermiques, chimiques, électriques ou magnétiques. Ces matériaux réagissent à un stimulus externe en intégrant des capteurs, et ils sont également en mesure de moduler cette réponse en incorporant des actionneurs, en plus d'éventuels autres mécanismes de contrôle (20). Les textiles intelligents peuvent être obtenus en utilisant des supports dits intelligents directement dans la fabrication d'un support textile, c'est-à-dire des étoffes qui peuvent réagir à la variation de stimuli tels que le rayonnement, la chaleur, la sueur, etc., à l'endroit où cette variation se produit, mais qui se comportent comme des textiles normaux là où le stimulus n'agit pas.

1.1.2- Classements des textiles intelligents

Selon leur activité, il existe actuellement deux types de textiles intelligents, à savoir (i) les textiles intelligents passifs et (ii) les textiles intelligents actifs (21,22).

1.1.2.1- Textiles intelligents passifs

Les textiles intelligents passifs désignent une catégorie de matériaux textiles dotés de la capacité de répondre à des stimuli environnementaux ou d'offrir des fonctionnalités avancées, sans

nécessiter l'apport d'une source d'énergie externe. Ils ont des caractéristiques particulières qui leur permettent d'accomplir des actions de manière autonome, telles que tels que changer de couleur en réponse à des changements de température ou de lumière, réguler la température corporelle, offrir une protection contre les UV.

1.1.2.2- Textiles intelligents actifs

Les textiles intelligents actifs sont une catégorie fascinante de textiles qui intègrent des technologies avancées pour offrir des fonctionnalités au-delà des capacités des tissus traditionnels. Ces textiles peuvent interagir activement avec leur environnement ou avec l'utilisateur, et sont souvent alimentés par des sources d'énergie comme les batteries ou les cellules solaires. Ils détectent divers signaux environnementaux comme la température, la luminosité, entre autres, et permettant d'y réagir. Ces réactions s'effectuent au moyen d'une variété d'actionneurs, qu'ils soient intégrés dans le textile (comme l'électronique textile) ou miniaturisés et flexibles (comme des écrans, des dispositifs vibrants ou des LED). La prise de décision peut être locale, avec des composants électroniques intégrés dans les textiles intelligents, ou à distance, en associant le textile à des serveurs externes hébergeant une base de données. Ces serveurs peuvent être couplés à des systèmes d'intelligence artificielle, s'inscrivant potentiellement dans l'écosystème de l'internet des objets (23).

1.2- Textile réactifs

1.2.1- Textile à régulation de température

Les textiles à régulation de température sont des étoffes spécialement conçues pour contribuer au maintien de la température corporelle confortable pour celui ou celle qui les porte. En effet, lorsque la température dépasse la plage physiologique normale (36-37 °C), cela peut entraîner un stress thermique, qui peut avoir des effets néfastes sur la santé et dans le cas les plus graves, la mort (24). Plusieurs chercheurs ont développé des systèmes aptes de répondre aux besoins des utilisateurs. Par exemple, Zhao M. et al. ont conçu une veste équipée de plusieurs zones de ventilation et d'ouvertures flexibles, stratégiquement placées à divers endroits sur le vêtement (25). Ils ont été testés la veste sur un mannequin en sueur dans quatre conditions d'ouverture de vêtements dans un environnement chaud, et ils ont constaté que placer les unités de ventilation dans les zones du vêtement où la transpiration est la plus intense (c'est-à-dire la région du dos et le bas du dos) et augmenter le nombre d'ouvertures, accélèrent le taux

d'évaporation de l'humidité et offrir un refroidissement significatif. Dans une autre étude, menée en 2015 sur les mêmes vestes, ils ont observé que les sorties d'air diminuent significativement la température corporelle interne (26). Cependant, ces méthodes présentent certains inconvénients qui limitent leur application pratique (27,28).

1.2.2- Textile à mémoire de forme

Les matériaux à mémoire de forme sont des structures intelligentes qui ont la capacité de se déformer de leur forme initiale vers une forme préalablement fixée. Cette transformation est généralement induite par la chaleur, mais peut aussi résulter de changements magnétiques et d'autres stimuli (29). Plusieurs types de matériaux à mémoire de forme existent, tels que les alliages (30), les céramiques (31), et les polymères (32). Par rapport aux alliages à mémoire de forme, qui peuvent être coûteux à produire et à usiner en raison de leur nature métallique, les polymères à mémoire de forme présentent des avantages tels qu'un coût moindre et un processus de traitement relativement simple. De plus, ils offrent une grande capacité de déformation. En conséquence, ces polymères ont trouvé de nombreuses applications prometteuses dans des domaines tels que la médecine et l'industrie textile (29,33,34). Ces polymères se composent généralement de deux éléments principaux, à savoir, l'un doté de propriétés élastiques, et l'autre réagissant à des stimuli extérieurs tels que la chaleur, le rayonnement ou un champ magnétique. Le segment sensible réagit comme un interrupteur moléculaire, changeant de forme. Lorsqu'il est exposé aux stimuli, le matériau subit une transformation, passant d'une forme qui n'est pas permanente à une forme préalablement mémorisée, libérant ainsi l'énergie de contrainte stockée dans la forme temporaire pour retrouver sa forme d'origine (35). Dans le secteur textile, l'utilisation de ces polymères est en pleine évolution, et ils sont déployés sous différentes formes, telles que des films, des fibres et des solutions, pour répondre aux besoins variés du marché (36).

1.3- Textiles photo-réactifs axés sur le photochromisme

1.3.1- Découverte de l'histoire du photochromisme

Le photochromisme est un phénomène datant de plusieurs siècles et qui a fait l'objet d'études actives depuis des décennies. Le terme « photochromisme » a pour origine des mots grecs « photos » (rayonnement) et « chroma » (couleur), et décrit le changement de couleur lorsque les molécules photochromiques sont sous l'effet du rayonnement UV/Vis. La première

observation du photochromisme remonte à 1867, lorsque Fritsch a rapporté le changement de couleur réversible d'une solution à base de tétracène qui se décolore sous le rayonnement du soleil et retrouve sa couleur dans l'obscurité. (37). Depuis cette découverte, d'autres substances photochromiques ont été identifiées. Parmi-elles figurent des matériaux inorganiques, comme les microcristaux d'halogénures d'argent intégrés dans des verres de silicate. Ces matériaux sont utilisés pour fabriquer des lentilles ophtalmiques photochromiques (38). Cependant, ces verres n'ont pas réussi à s'imposer sur le marché en raison d'un assombrissement insuffisant et d'une vitesse de décoloration trop lent. Osterby et al., ont alors commencé à se tourner vers des systèmes photochromiques organiques, qui présentent des avantages écologiques et techniques (39).

De nombreuses familles de composés photochromiques organiques et inorganiques ont été découvertes, chacune avec des propriétés uniques (40). Les matériaux photochromiques inorganiques comprennent principalement les complexes de terres rares, les oxydes de métaux de transition, les polyoxometalates et les halogénures métalliques (41–43). Comparés aux matériaux photochromiques organiques, les matériaux photochromiques inorganiques sont moins nombreux dans la littérature et leur développement est plus lent. Cependant, ils offrent des fonctionnalités similaires et ont des applications intéressantes (44). En revanche, Les matériaux photochromiques organiques ont un temps de réponse plus rapide. Les spiropyranes, spirooxazines, naphthopyranes, diaryléthènes, fulgides et azobenzènes sont quelques exemples de matériaux photochromiques organiques les plus utilisés dans la littérature (45–48).

Des systèmes photochromiques existent également dans la nature, tels que les photochromes, qui contrôlent les processus de photoprotection chez les plantes, ou la rhodopsine dans les cellules sensorielles visuelles, qui permet aux hommes et aux animaux de percevoir visuellement leur environnement. Ces systèmes photochromiques naturels ont inspiré de nombreux scientifiques pour développer de nouveaux matériaux photochromiques (49,50). De nos jours, les matériaux photochromiques sont utilisés dans une grande variété d'applications, notamment les lunettes, les revêtements et les capteurs.

1.3.2- Définition de phénomène du photochromisme

Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), le photochromisme est défini comme étant une transition réversible d'un composé chimique entre deux structures ayant des spectres d'absorption différents, dont la transformation s'effectue au moins dans une

direction par l'interaction avec un rayonnement électromagnétique (51). Il existe deux types de photochromisme, i.e., (i) positif, et (ii) négatif, qui ont chacun des fonctions différentes. Dans le cas du photochromisme positif, la molécule subit un changement de couleur lorsqu'elle est exposée à une certaine longueur d'onde, généralement dans la gamme des ultraviolets (UV). Avant l'irradiation sous la lumière visible (400 à 800 nm), la molécule est généralement incolore et lorsqu'elle absorbe le rayonnement UV, elle se colore. Un exemple typique d'un matériau photochromisme positif, est les lunettes photochromiques (38). En revanche, dans le cas du photochromisme négatif, le matériau de base subit une décoloration complète lorsqu'il est exposé aux rayons ultraviolets (UV).

1.3.3- Mécanisme général du photochromisme

Dans le cas du photochromisme, le mécanisme de changement de couleur dépend de la fonctionnalité spécifique de la molécule photochromique utilisée. La compréhension de ces mécanismes est essentielle pour la conception et le développement de nouveaux matériaux photochromiques qui répondent à des besoins spécifiques. Les composés photochromiques sont des molécules qui subissent des changements réversibles de couleur lorsqu'ils sont exposés à des rayonnements UV. De manière générale, dans le cas du photochromisme positif, la molécule photochromique se trouve dans un état fondamental où elle n'absorbe aucun rayonnement et apparaît donc incolore. Dans cet état, les électrons du composé **A** occupent les orbitales électroniques de plus basse énergie (Figure 2a). Sous l'influence d'un stimulus externe, notamment le rayonnement, les composés photochromiques absorbent l'énergie lumineuse, ce qui conduit à l'excitation des électrons vers des orbitales électroniques de plus haute énergie. Cette transition électronique induit un changement dans la structure de la molécule, formant le composé **B**, ce qui se traduit par un changement de couleur. Cet état de la molécule **B** a une durée de vie très variable, pouvant aller de plusieurs semaines, selon la stabilité de la molécule. La transition entre les formes **A** et **B** s'effectue généralement de manière rapide, dans l'ordre de grandeur de la picoseconde. Les deux isomères se séparent par une barrière énergétique (ΔE) et la réversion complète de la molécule dépend de cette barrière. Si cette barrière énergétique est faible, l'énergie absorbée par le composé **B** est dissipée sous forme de chaleur sans émission de rayonnement et la molécule photochrome retourne à son état fondamental (**A**), ce qui correspond au photochromisme de « **type T** ». En revanche, si cette barrière (ΔE) est forte, la réaction de retour s'effectue par une illumination sous le rayonnement visible, c'est-à-dire en exposant le composé **B** à une longueur d'onde supérieure à celle du composé **A** ($\lambda_A < \lambda_B$)

(37,52), (Figure 2b) et les photochromes fonctionnant selon ce mécanisme sont connus sous le nom de « type P ».

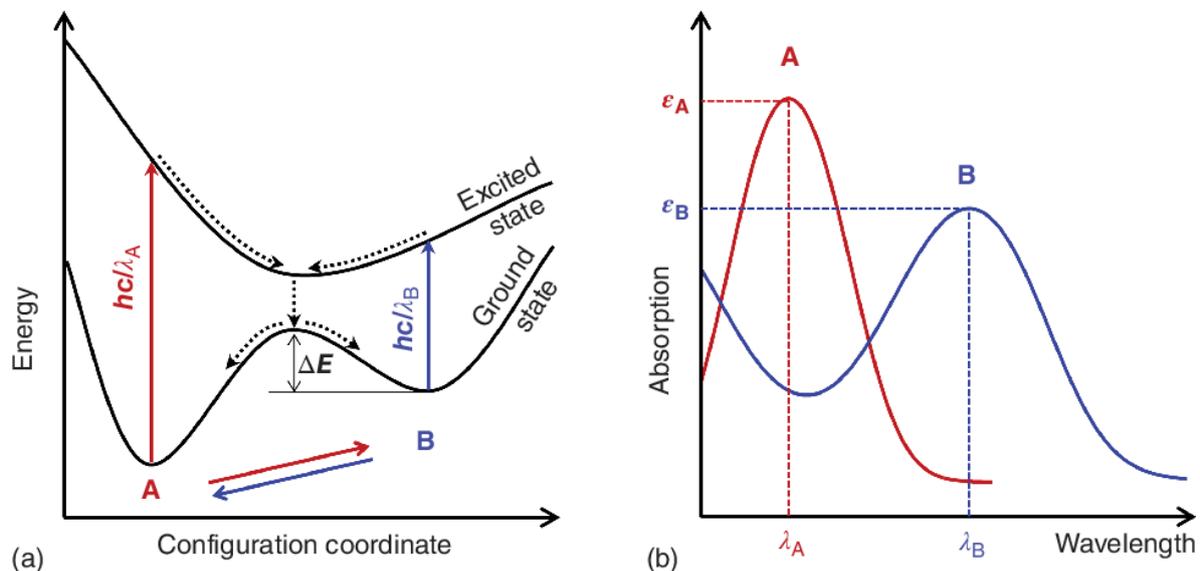


Figure 2: réaction réciproque entre deux molécules A et B sous l'effet du rayonnement . a) diagramme d'énergie potentielle et (b) spectres d'absorption schématisés liés à l'irradiation lumineuse (37).

Certaines molécules peuvent combiner différents processus, ce qui permet de les classer en utilisant deux principaux mécanismes à l'origine des effets photochromiques i.e., isomérisation cis-trans, isomérisation de transfert de proton et réaction de cyclisation.

1.3.3.1- Isomérisation cis-trans

L'isomérisation cis-trans est un type de réarrangement moléculaire dans lequel la configuration spatiale des atomes autour d'une double liaison ou d'un cycle (comme dans un cycle cyclohexane) change. Avant l'irradiation, la molécule est dans sa forme cis, où les groupes d'atomes sont du même côté de la double liaison. Lorsqu'elle est irradiée, la forme cis se transforme en forme trans et les groupes d'atomes se retrouvent de l'autre côté de la double liaison. Ce type d'isomérisation est observé dans les composés organiques, en particulier ceux comportant une liaison double carbone-carbone (C=C) où entre deux atomes d'azote (N=N) ou encore carbone-azote (Figure 3) (53,54). Les isomères cis-trans ne présentent généralement pas de différences significatives dans leurs spectres d'absorption. Toutefois, pour qu'un changement de couleur se produise, l'isomérisation doit impliquer des modifications dans la région visible du spectre électromagnétique. Lorsqu'un composé subit une irradiation, un électron précédemment situé dans une liaison π est excité et se déplace vers une liaison π^* de niveau énergétique supérieur. Cette excitation nécessite souvent un réarrangement de la

structure de la molécule, incluant une torsion qui permette aux atomes de se relier différemment. Cela peut conduire à la formation d'une nouvelle double liaison carbone-carbone, changeant l'isomère de la molécule en son opposé. Après l'exposition à la lumière, la molécule revient à son état normal, et c'est à ce moment que les isomères cis-trans peuvent se former. Certaines familles, telles que des stilbènes et des azobenzènes peuvent subir une isomérisation cis-trans lorsqu'elles sont exposées au rayonnement ultraviolet (55,56).

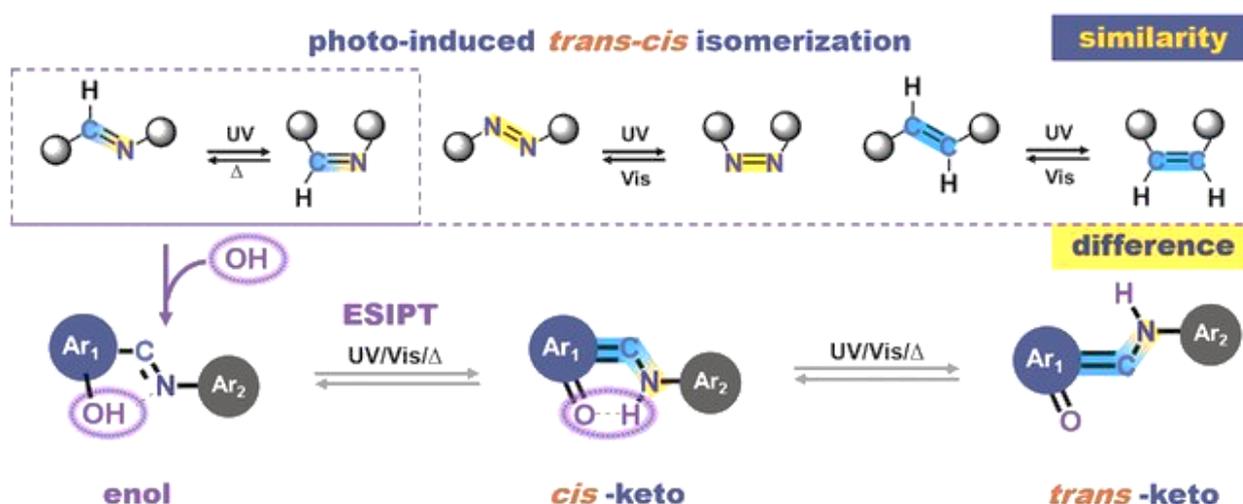


Figure 3: mécanismes de déformation photo-induite dans des molécules contenant différentes unités fonctionnelles (53).

1.3.3.2- Isomérisation des transferts de protons

Les réactions de transfert de protons sont fréquemment observées dans la nature et jouent un rôle essentiel dans de nombreuses transformations chimiques dans les systèmes biologiques (57–59). Un exemple classique de ce type de réaction est celui des composés appelés « anils », qui sont des salicylidène-anilines. En réaction à une exposition au rayonnement UV, un transfert de proton peut s'opérer du groupement phénolique vers le groupement amine au sein de la molécule d'anil. Ce processus induit une transition de la forme énol (incolore) à la forme cétone (tautomérie cétoénolique), entraînant ainsi des modifications discernables dans les propriétés du composé. La réaction de retour, c'est-à-dire la conversion de la forme cétone à la forme énol, se produit par voie thermique (Figure 4) (60).

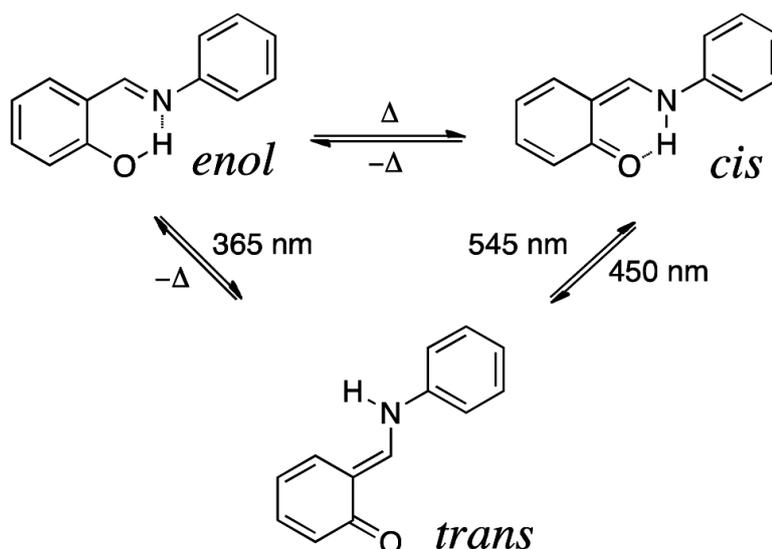


Figure 4: schéma réactionnel pour la photo-commutation de la salicylidène-aniline (61).

1.3.3.3- Isomérisation par fermeture ou ouverture de cycle : réaction de cyclisation

Les systèmes photochromiques les plus couramment utilisés ont tendance à subir une réaction de cyclisation. Dans de nombreux cas, cette réaction entraîne la répartition de six électrons π sur six atomes différents. Parmi les molécules photochromiques qui suivent ce mécanisme, notre attention s'est concentrée sur celles décrites dans la section présente, à savoir, le spiropyranne, le spirooxazine, le naphtopyrane et le diaryléthène.

1.3.3.3.1- Spiropyranne et spirooxazine

Les spiropyranes et les spirooxazines ont été utilisés dans l'industrie depuis leurs découvertes par Fischer et Kirchberg (45,62). La structure chimique de ces composés est presque identique. Les spirooxazines sont constitués de composés comportant un cycle, 2H- (1,4)-oxazine substitué relié par un spiro, au deuxième atome de carbone d'un système hétérocyclique (63), alors que les spiropyranes contiennent un cycle pyranne à la place d'un cycle oxazine (64,65). La Figure 5, présente ces composés photochromiques qui modifient leurs structures par l'ouverture ou la fermeture du cycle sous l'effet du rayonnement ou de la chaleur. Lors de l'illumination de ces molécules entre 400 à 300 nm, la liaison C-O est rompue et il se forme un produit intermédiaire de courte durée de vie et celle-ci (l'état intermédiaire) est suivie d'une isomérisation cis-trans conduisant à la forme ouverte appelée mérocyanine, qui est responsable de l'intensification de la couleur.

Lorsqu'ils sont exposés à la lumière visible, les composés de type mérocyanine peuvent se transformer en spiropyrane ou en spirooxazine (66). Sous l'effet du rayonnement UV, ces derniers sont généralement incolores à l'état initial, deviennent jaune pâle pour les spiropyranes, tandis que les spirooxazines prennent une coloration bleue lorsqu'ils adoptent leur forme ouverte. Les spiropyranes sont moins résistants à la dégradation, car l'exposition alternée à la lumière UV/Vis entraîne la dégradation de la molécule(67). En revanche, les spirooxazines résistent très bien à la dégradation, contrairement à la spiropyrane (39,68).

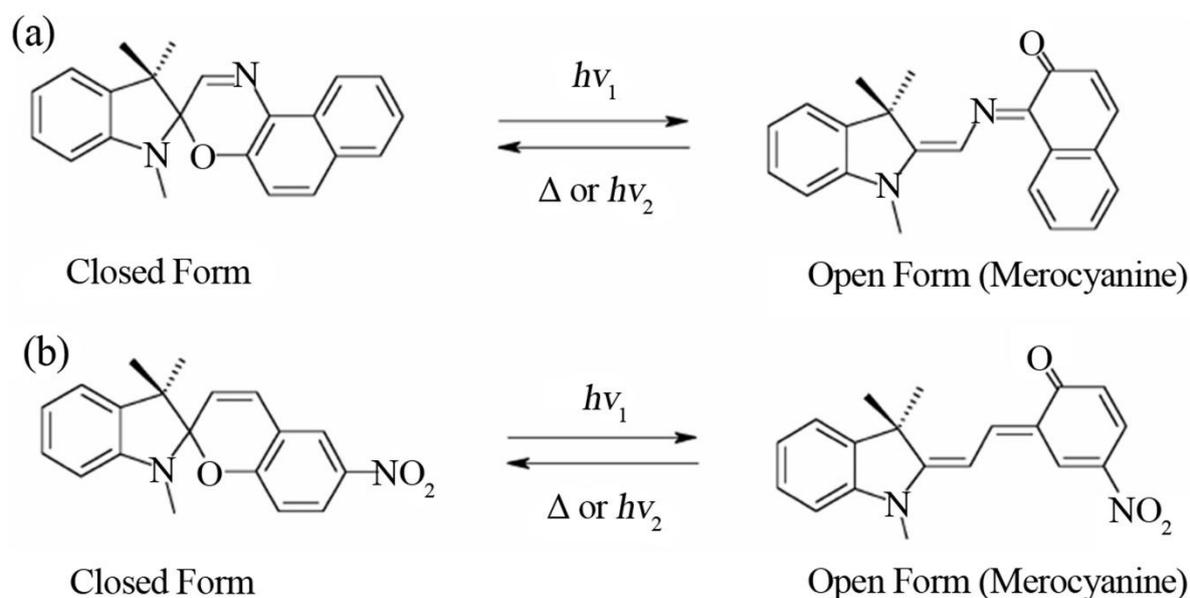


Figure 5: structures chimiques des composés. a) spirooxazines et b) spiropyranes (69).

1.3.3.3.2- Naphtopyranes

Les naphtopyranes ont été peu étudiés pendant de nombreuses années depuis leurs découvertes. De nombreuses études ont été menées au cours des deux dernières années (70). Depuis lors, ils sont devenus l'une des classes de composés photochromiques les plus importantes sur le plan commercial pour la fabrication de lentilles photochromiques. Les 3H-naphto[2,1-b] - et 2H-naphto[1,2-b] pyranes sont les classes de naphtopyranes les plus étudiées en raison de leurs propriétés photochromiques (71–73). Il est désormais possible d'obtenir n'importe quelle couleur en utilisant uniquement des naphtopyranes. Lorsque les molécules de naphtopyranes sont en solution ou dans une matrice de polymère, elles absorbent le rayonnement UV entraînant une rupture de la liaison C-O du cycle pyrane pour former des isomères (TC et TT) colorés (74) (Figure 6). Cependant, tous les isomères ne sont pas stables, et lorsque la source de rayonnement est retirée, l'isomère TC le moins stable revient en quelques secondes à la forme fermée incolore, alors que l'isomère TT, plus stable, retourne lentement à son état

d'origine (75). Jusqu'à présent, la seule solution qui existe est l'introduction de substituants qui fournissent une décoloration rapide (76–78).



Figure 6: structure chimique des naphthopyranes (78).

1.3.3.3- Diaryléthène

Les composés à base de diaryléthène sont des molécules organiques qui ont été découvertes pour la première fois en 1988 par Irie et Mohri (79). Les composés à base de diaryléthène ont une durée de vie très longue, avec une résistance à la fatigue dépassant souvent 104 cycles (80–83). Les diaryléthènes sont une autre famille de molécules photochromiques, constituées de deux cycles hétérocycliques à cinq atomes (le plus souvent de soufre), reliés entre eux en position 3 par une double liaison de carbone (Figure 7).

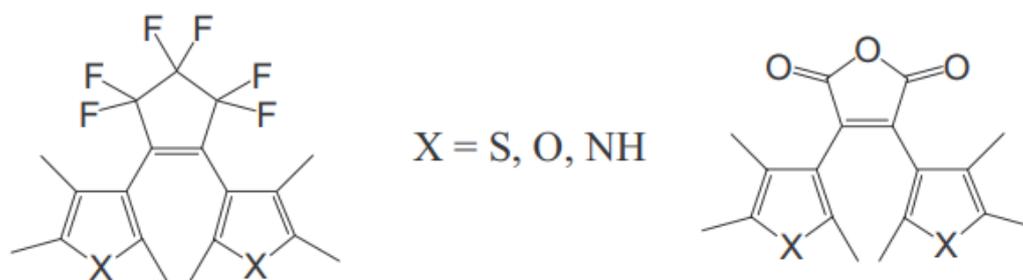


Figure 7: structure de diaryléthènes (84).

Le diaryléthène est un composé organique qui subit une réaction d'isomérisation photo-réversible entre un isomère incolore à cycle ouvert et un isomère coloré à cycle fermé lorsqu'il est irradié avec un rayonnement alterné UV et visible. Les dérivés du diaryléthène sont classés dans la catégorie des composés photochromiques de type P, qui peuvent changer de couleur lorsqu'ils sont exposés au rayonnement UV. La stabilité thermique de l'isomère à cycle fermé dépend du type de substituant présent sur la molécule. Les groupes fonctionnels comme les furanes ou les thiophènes augmentent la stabilité thermique de la molécule photochromique, tandis que les cycles indoles et les phényles rendent la molécule thermiquement instable (81).

Les diaryléthènes substitués par le thiophène peuvent présenter une large gamme de couleurs photochromiques, selon le substituant. La substitution du cycle de thiophène par un groupe méthyle empêche l'oxydation du cycle dans sa forme fermée par l'élimination de l'hydrogène (79). Les atomes de carbone en position alpha par rapport à une double liaison, lorsqu'ils sont liés à un cycle à cinq ou six membres, peuvent influencer la configuration de cette double liaison, favorisant souvent la configuration cis.

La sous-classe des dithiénylhexafluorocyclopentènes ou diaryléthène (DTE) sont les plus étudiés ces dernières années pour améliorer sa résistance à la fatigue en incorporant dans les pores des MOFs (85) et dans les cyclodextrines (CD) (86). Le DTE réagit comme un actionneur lorsqu'il est exposé sous le rayonnement UV, entraînant un allongement de la longueur de conjugaison en passant à une forme fermée. Pendant l'exposition au rayonnement visible, les dimensions de DTE sont modifiées en raison de l'augmentation de l'énergie d'absorption, de sorte que la couleur formée sous UV disparaisse. Ce composé est caractérisé non seulement par ses réactions aux rayonnements UV/visible, mais également par sa capacité à réagir à d'autres stimuli externes, tels que les variations de pH (87,88) et les changements de solvant (89,90). Ces différentes caractéristiques les placent parmi les composés présentant le plus grand intérêt commercial et le meilleur choix pour l'utilisation dans le domaine du stockage d'information optique (91) et pour la détection de métaux (92,93).

La voie de synthèse des dérivés du diaryléthène consiste essentiellement en l'acylation d'un dérivé du thiophène ou du furane, suivie d'un couplage de McMurray et de Suzuki pour former le diaryléthène (94). La forme ouverte de dithienylethene existe en deux configurations, parallèle et antiparallèle, mais seule la configuration antiparallèle est réactive à une réaction de photo-cyclisation pour obtenir une structure à cycle fermé (Figure 8).

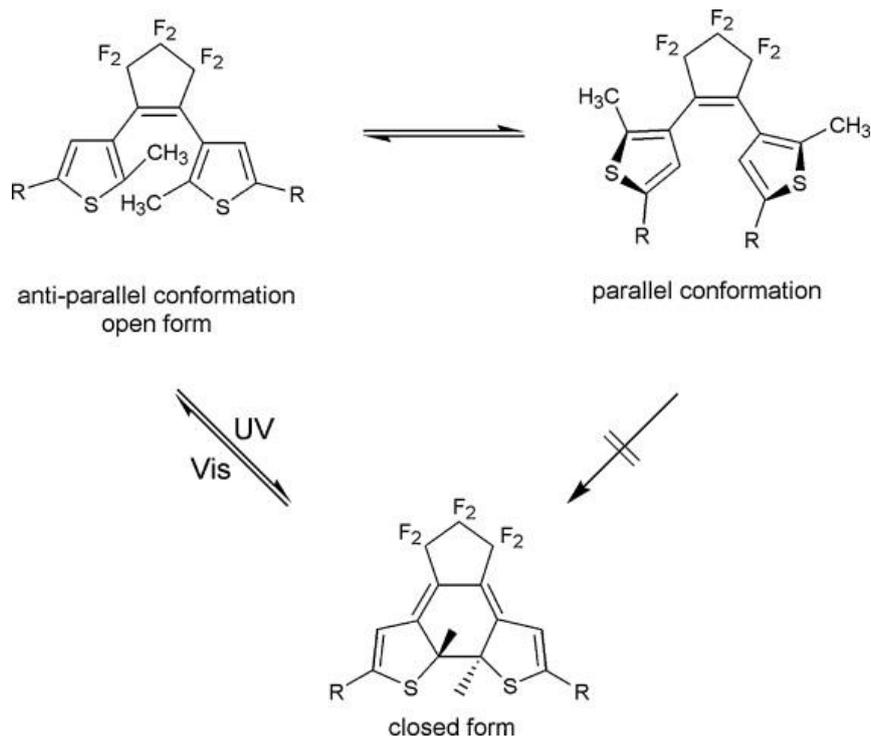


Figure 8: conformations antiparallèles et parallèles des formes ouvertes et fermées du diaryléthène (95).

1.3.4- Textiles photochromes

1.3.4.1- Fonctionnalisation de surface

1.3.4.1.1- Teinture

La méthode de teinture par épuisement est une technique utilisée pour créer un support textile photochromique. La première étape de cette technique consiste en la dissolution ou la dispersion de molécules photochromiques dans un bain contenant de l'eau, puis l'immersion du tissu dans le bain de teinture. Ces composés se fixent à la surface de la fibre, formant une interface entre le colorant et le matériau. Pour optimiser l'adhésion du colorant sur les supports et favoriser sa diffusion, la température du bain est augmentée progressivement, dépassant la température de transition vitreuse du matériau (support). Cette augmentation permet aux molécules photochromiques de se déplacer dans le bain et de pénétrer plus facilement dans les matériaux grâce à des processus de désorption, de diffusion et d'adsorption (96).

À la fin du processus de teinture, le support textile contient principalement deux formes, i.e., (i) il peut y avoir des colorants qui se trouvent à la surface, qui ne sont pas résistants au lavage, et (ii) des colorants intégrés dans la structure du support. Cette méthode est considérée comme

la plus simple et la plus pratique pour obtenir des matériaux photochromiques à toutes les échelles du textile (fils, fibre, étoffe). Même si des études ont démontré la faisabilité de cette méthode en produisant des matériaux ayant d'excellentes propriétés photochromiques et une bonne résistance au lavage (63,97,98), elle présente également plusieurs difficultés. L'une des limitations de ce procédé réside dans le fait que, après la fabrication de la pièce souhaitée, certains composés photochromiques se retrouvent dans les eaux usées. La libération de ces eaux dans la nature peut potentiellement les rendre toxiques pour l'environnement (99). Des efforts ont été faits pour améliorer ce procédé en utilisant des additifs à base de dioxyde de carbone supercritique (scCO₂) pour des raisons écologiques (100–102). Néanmoins, l'application de scCO₂ sur les substrats textiles pose un problème de gonflement des fibres, ne permettant pas à certains composés photochromiques d'adhérer à ces fibres.

1.3.4.1.2- Impression

L'impression est une des méthodes les plus courantes pour incorporer les molécules photochromiques sur des supports textiles, consistant à appliquer ces composés sur le tissu pour créer ainsi un design permanent qui devient une partie intégrante du matériau. Différentes méthodes d'impression sont disponibles, notamment la sérigraphie classique, l'impression au rouleau et l'impression jet d'encre (103). La sérigraphie est la plus connue et largement utilisée commercialement, étant développée dès 1850 pour l'impression de produits fabriqués à partir d'une variété de matériaux. Plusieurs études ont été réalisées en introduisant des pigments photochromiques sur des tissus, par la méthode sérigraphique (104–106) et la méthode d'impression textile la plus récente, l'impression à jet d'encre (107,108), pour pallier les divers problèmes mentionnés sur les méthodes conventionnelles et produire un tissu photochromique résistant. Environ 80% des textiles imprimés utilisent la technologie de l'impression pigmentaire en raison de ses avantages (109). En général, pour utiliser des composés photochromiques comme des pigments, ils sont dissous dans un solvant et la solution résultante est ajoutée goutte à goutte dans une formulation de liant et d'épaississant. À la fin du processus d'impression, les supports textiles imprimés sont séchés pour favoriser l'évaporation. Cela est suivi d'un post-traitement pour rigidifier le revêtement fonctionnel pendant quelques minutes. Des images illustrant les tissus imprimés photochromiques avant et après l'exposition à l'illumination UV sont présentées à la Figure 9.

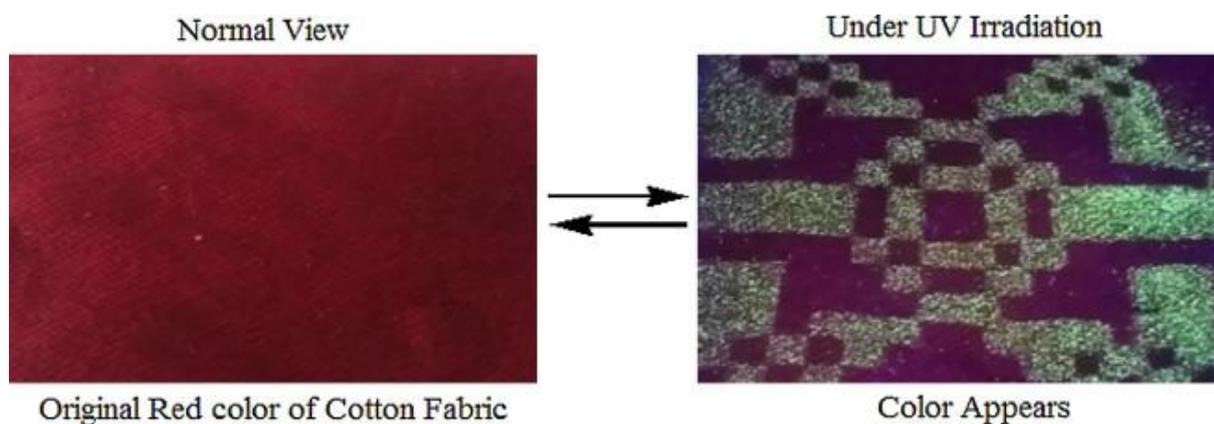


Figure 9: clichés de tissu de coton sérigraphie (0,08 wt %) avant et après illumination UV ($\lambda = 365$ nm) pendant 1 min à température ambiante (106).

Khattab et al., ont montré que les effets photochromiques obtenus sont efficaces., Le liant utilisé pour les colorants est souvent très rigide, ce qui conduit à des taux de commutation plus lents entre les états colorés et non colorés lorsque la concentration colorant/encre est supérieure à 0,20 en wt%. Cela signifie que seuls les vêtements imprimés avec des faibles concentrations peuvent avoir une réversibilité rapide (106).

1.3.4.1.3- Microencapsulation

La microencapsulation a été très utilisée dans un grand nombre d'applications industrielles, i.e., dans le domaine de l'industrie pharmaceutique (110) et alimentaire (111–113) , ainsi que le domaine textile (114,115). Par définition, les microcapsules sont des nouveaux matériaux fonctionnels composés d'une membrane externe et d'un noyau, dont la taille varie de 0,5 à 1000 μm . La phase externe est de nature polymérique. Elle enveloppe et protège la substance active à l'intérieur contre l'environnement. Étant donnée la dimension de la membrane, il est possible d'appliquer des molécules photochromiques. Zhou et al ont préparé des microcapsules de mélamine-formaldéhyde contenant des composés photochromiques de petite taille par polymérisation in situ (116). L'analyse des résultats indique que, à la suite d'une exposition de 10 minutes sous une lampe au mercure de 375 watts, une solution contenant un mélange de composés photochromiques à un rapport de masse de 2% présente un pic d'absorption maximale dans une plage définie de longueurs d'onde. De plus, les études ont montré une augmentation significative de la durabilité des microcapsules photochromiques lors d'une exposition continue aux UV, passant de 6 à 7 heures à un intervalle étendu de 69 à 75 heures.

Les colorants photochromiques ont connu un succès commercial, mais dans l'industrie textile, ils sont rarement représentés en raison de leur faible résistance au lavage. Certaines études ont mentionné que des microcapsules photochromiques ont été enduites sur un tissu à base de coton par le procédé de séchage par tampon toutefois, après avoir subi un premier lavage, les microcapsules incorporées dans la couche de liant ont été retirées du tissu de coton (117–119).

1.3.4.1.4- Chimie click

Pour améliorer cette limitation dans la méthode d'impression, une autre stratégie consiste à utiliser la méthode de la chimie click. Cette technique a été développée depuis 2001 par Sharpless et ses collègues (120), et a de nombreux avantages tels que la vitesse de réaction, le rendement élevé du produit et la capacité à greffer tout polymère dans sa chaîne principale ou latérale. Cette technique a réussi à incorporer de manière efficace la molécule photochromique des spiropyranes (SP) dans un tissu de coton par liaison covalente. Le textile ainsi traité a maintenu ses propriétés photochromiques, conservant ces caractéristiques même après une vingtaine de lavages (121,122). D'autres molécules photochromiques ont également été greffées par cette méthode dans des tissus à base de soie (123) et de laine (124). Ning et al., ont montré la possibilité de préparer un revêtement résistant aux rayures avec une forte adhérence avec matrice caoutchouc de type styrène-butadiène-élastomère (125). Cependant, le processus de fabrication de ces surfaces requiert des matériaux nocifs tels que les matériaux fluorés, ce qui fait obstacle à leur production industrielle et à leur application pratique.

1.3.4.2- Fonctionnalisation au cœur de la fibre

1.3.4.2.1- Filage par voie fondu

En règle générale, le procédé de filage en voie fondu vise à la production de filaments à partir d'un polymère dans un état visqueux ou fondu (par extrusion). Ce procédé sur le passage des polymères à travers une ou plusieurs filières de diamètres uniformes afin d'assurer une régularité optimale, et la collecte des filaments produits après étirage. Pour ce faire, les granules de polymère sont initialement introduits dans la machine via une trémie d'alimentation, puis fondus à l'aide d'une extrudeuse à vis unique présentant un rapport L/D (longueur/ diamètre). Cette vis effectue une rotation et transporte les matières à travers des zones de température distinctes (Figure 10). Les polymères fondus sont ensuite acheminés à travers deux filières parallèles dans le but de produire un fil multi-filament continu composé de monofilaments. En

sortie de la filière, les filaments subissent un refroidissement rapide à l'air ambiant et sont enroulés sur deux rouleaux chauffants, dont les vitesses et les températures sont variables, après avoir été soumis à un étirage.

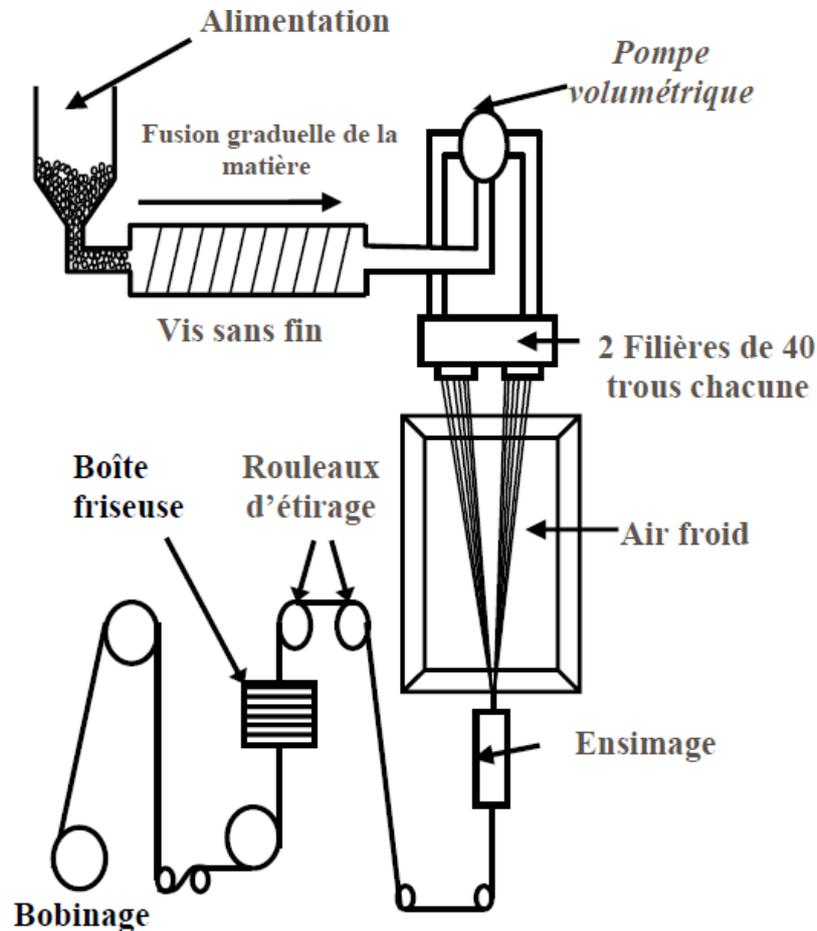


Figure 10: machine de filage en voie fondu.

Ce processus d'étirage a pour objectif d'aligner les macromolécules parallèlement à l'axe de la fibre, améliorant ainsi les propriétés mécaniques et thermiques des filaments.

Pour utiliser ce procédé, il est important de s'assurer que les molécules photochromiques ne se dégradent pas lors de la mise en œuvre. Dans la littérature, des colorants photochromiques de type T ont été incorporés avec succès dans du polypropylène en utilisant cette méthode pour produire une fibre photochromique à la couleur intense (126,127). L'un des avantages de ce procédé est qu'il n'y a pas de perte des molécules photochromiques, car des mélanges de granulés et de composés photochromiques sont obtenus de manière intime, assurant ainsi une distribution uniforme. Si nécessaire, des additifs peuvent être ajoutés, tels que des stabilisateurs UV (128). Cependant, l'un des inconvénients de cette méthode, est la température pendant le filage, car certaines molécules photochromes sont sensibles aux températures élevées. De plus,

il a été observé dans certains cas , que la décoloration des filaments n'est pas complète, entraînant des colorations résiduelles à la surface de la fibre (129). Salemi et al., ont affirmé que des températures de filage inférieures à 250°C sont plus adaptées pour la formation de fibre/molécule photochromique (130). Des filaments à base de polyester ont été filés à une température supérieure à 250°C en incorporant la spiro[2,1-b] oxazine au stade de l'extrusion pour évaluer son effet photochromique. Cependant, Younes et al, ont constaté que les molécules ont été dégradées, produisant une fibre brune sans effet photochromique (131). Cette méthode, bien qu'elle reste simple et facile, impose des contraintes élevées aux composés photochromiques, comme la résistance à haute température, ce qui limite son application.

1.3.4.2.2- Filage par voie solvant/humide

Cette technique de filage convient particulièrement aux polymères thermiquement instables et qui nécessitent un traitement dans des systèmes de solvants spéciaux. Cette méthode implique la dissolution du polymère dans un solvant approprié, qui est ensuite éjecté à travers une filière pour former des filaments. Ces derniers sont ensuite mis dans un bain de coagulation , qui est constitué d'un liquide miscible avec le solvant de filage, mais qui est un non-solvant pour le polymère (132). Pinto et al, ont utilisés cette technique pour incorporer des nanomatériaux hybrides photochromiques à base de silice comprenant des dérivés silylés de 2 H-naphto[1,2-b] pyranne dans une fibre de PVDF afin d'améliorer sa résistance lors du lavage. Cependant, les filaments obtenus présentent une vitesse de décoloration trop lente, nécessitant plus de 2 heures pour revenir à la couleur initiale (133). Fan et al, ont mené une autre étude pour introduire l'azobenzène dans la matrice PVDF, qui a montré une bonne compatibilité en fournissant une couleur jaune claire après exposition aux rayons UV. Cependant, des complications sont apparues lors de l'immersion des filaments dans des solvants tels que l'acétone et l'éthanol, entraînant une perte importante de photochrome et la production de fibres qui ne répondent pas au rayonnement (134).

1.3.4.2.3- Electrofilage

L'électrofilage est une technique de filage ancienne signalée pour la première fois par Rayleigh (135). Elle a suscité un intérêt considérable au cours de la dernière décennie, non seulement en raison de sa capacité à filer une grande variété de polymères, mais également du fait de sa capacité à produire des fibres dans la plage submicronique, une tâche difficile à réaliser avec d'autres méthodes de filage. Cette technique exploite l'utilisation des forces électrostatiques

pour produire des nanofibres à partir d'une solution polymérique, composée d'un mélange de solvant et de polymère. La machine d'électrofilage, est équipée d'un générateur, pousse seringue, aiguille et d'un collecteur conducteur relié à la terre, à une distance appropriée. Pendant le processus d'électrofilage, l'application d'une haute tension entre l'aiguille métallique et le collecteur induit la formation d'une goutte de polymère à la pointe de l'aiguille. À mesure que le champ électrique augmente, la répulsion électrostatique devient de plus en plus prépondérante. La gouttelette s'étire jusqu'à atteindre un point critique, puis se brise pour former ce que l'on appelle un cône de Taylor. Ce phénomène survient lorsque la quantité de répulsion électrostatique exercée dépasse la tension superficielle de la goutte. Ce cône a fasciné de nombreux esprits scientifiques et Sir Jeffrey Ingram Taylor a été le premier, à le découvrir ce phénomène en 1964. Il a expliqué l'hypothèse générale : qu'un cône parfait dans de telles conditions nécessite un angle semi-vertical de $49,3^\circ$ ($98,6^\circ$ plein angle) avant la formation du jet (136). À la suite de la formation du cône de Taylor, un jet électriquement chargé se forme, présentant deux phases distinctes, i.e., une phase stable et une phase instable. La phase stable survient après la création du cône de Taylor, résultant d'un étirement progressif du matériau. En revanche, la phase instable, également désignée sous le nom de zone de fouettage, correspond à la période pendant laquelle le jet perd sa stabilité à mesure que la solution commence à s'évaporer. Cette évaporation induit un rétrécissement du jet en direction du collecteur. Une fois la phase d'instabilité atteinte, les fibres sont déposées de manière aléatoire sur le collecteur (137). En général, les fibres obtenues présentent un diamètre de l'ordre du nanomètre ou du micromètre, avec une surface spécifiques bien plus grande que celles obtenues par les méthodes de filage conventionnelles (135,138). Ces fibres électrofilées ont trouvé des applications diverses dans des domaines tels que le génie biomédical (139,140), le stockage de l'énergie (141) et bien d'autres encore.

Pour produire des fibres de qualité, il est essentiel de comprendre et de contrôler divers paramètres du processus d'électrofilage. Ces paramètres se divisent en deux catégories i.e. ; (i) paramètres inhérents à la solution à électrofiler, (viscosité, conductivité et tension superficielle, qui dépendent principalement du système de solvant utilisé), et (ii) les paramètres de procédé d'électrofilage, qui comprennent principalement la tension appliquée, le débit, la distance de travail et les paramètres environnementaux (Humidité, température) (142).

- Paramètres de la solution polymérique

Le choix du solvant est une étape importante dans le processus d'électrofilage, étant donné que la première étape de ce processus implique la dissolution du polymère dans un solvant

approprié, lequel doit par la suite s'évaporer intégralement lors de la trajectoire du jet entre l'aiguille et le collecteur. Les solvants sélectionnés doivent présenter certaines caractéristiques, telles qu'une bonne volatilité, une pression de vapeur optimale, un point d'ébullition approprié, tout en préservant l'intégrité de la solution polymère. En effet, un solvant trop volatil peut entraîner le dépôt de gouttelettes de polymère sur le collecteur, tandis qu'un solvant peu volatil peut engendrer la formation de fibres partiellement gonflées en solvant (143). La polycaprolactone (PCL) se distingue comme un polymère de choix pour la fabrication de nanofibres, en raison de sa capacité à se dissoudre dans une large gamme de solvants. De plus, le PCL offre la possibilité d'être associée à d'autres matériaux en vue de créer des nanofibres hybrides, dotées de propriétés spécifiques (144–146). Dans la littérature, le chloroforme est fréquemment employé comme solvant pour l'électrofilage du PCL. Néanmoins, il est généralement constaté que cette utilisation engendre la formation de microfibrilles plutôt que de nanofibres, caractérisées par des diamètres compris entre 3 et 5 μm (147). Afin de pallier ces problématiques, Hsu et al ont avancé la proposition d'introduire du (DMF) dans le chloroforme. Cet ajout améliore les propriétés d'électrofilage des solutions polymères, induisant ainsi une importante expansion des jets, réduisant ainsi considérablement le diamètre des fibres (148).

Pour que la formation d'une fibre par électrofilage ait lieu, il est essentiel d'obtenir une concentration optimale dans la solution polymérique. La viscosité est l'une des propriétés les plus importantes à contrôler pour réguler la taille et la morphologie des fibres pendant le processus de filage, ce qui nécessite une étude approfondie du comportement rhéologique des solutions polymériques. En général, l'état de dissolution d'un polymère dans un solvant est divisé en trois régimes, i.e., (i) dilué, (ii) semi-dilué, qui est divisé en deux sous-régimes, à savoir « non enchevêtré » et « enchevêtré », et (iii) le régime concentré (149,150). Les chercheurs utilisent deux concentrations (C^* , C_e) pour distinguer ces régimes, qui décrivent le comportement des chaînes de polymères dans une solution de polymères. La concentration critique (C^*) est un seuil crucial qui sépare deux états de dispersion du polymère, i.e., le régime dilué et le régime semi-dilué. En se situant dans ce domaine pour électrofiler un polymère ($C < C^*$), des nanoparticules sont collectées au lieu de nanofibres, car il n'y a pas de cohésion entre les chaînes polymères. Les chaînes sont trop éloignées les unes des autres pour interagir. L'augmentation de la teneur en polymère dans le solvant entraîne une augmentation de l'enchevêtrement, et les chaînes forment un réseau tridimensionnel d'enchevêtrements. Le seuil du régime semi-dilué est déterminé par la concentration d'enchevêtrement (C_e).

Lorsque la concentration se situe entre la concentration critique C^* et la concentration critique d'enchevêtrement ($C^* < C < C_e$), les chaînes polymères commencent à interagir en se touchant, mais elles ne s'enchevêtrent pas encore. Dans ce régime, des nanofibres avec des perles se forment. Avec une augmentation supplémentaire de la concentration en polymère, on atteint un régime semi-dilué ($C > C_e$). Au-delà de cette concentration, les chaînes sont si étroitement liées qu'elles deviennent très difficiles à briser, ce qui donne des nanofibres lisses, sans perles.

La conductivité d'une solution est principalement déterminée par le type de polymère, et le type de solvant utilisé lors de la formulation. Il a été rapporté dans la littérature qu'une conductivité élevée du solvant implique une force électrique plus importante pour l'étirement du jet, ce qui favorise la réduction du diamètre de la fibre en produisant des nanofibres avec moins de perles alors que lorsque les conductivités sont très faibles, la solution polymérique n'a pas assez de charge pour former un cône de Taylor et par conséquent des nanoparticules ou des nanofibres irrégulières sont collectées (143). Lorsque la conductivité est très faible et que l'électrofilage de la solution polymère devient difficile, l'ajout de certains dopants s'avère nécessaire. Cela peut être réalisé en introduisant des sels dans la solution ou en utilisant un solvant présentant une constante diélectrique adaptée. Une étude menée par Du et al, a examiné l'influence du DMF sur la formation du jet lors de l'électrofilage d'une solution à base de PCL (151). Ils ont remarqué que la conductivité de la solution a diminué avec l'augmentation de la teneur en PCL, tandis qu'elle a augmenté avec celle de la fraction de volume de DMF.

La tension de surface lors de l'électrofilage joue un rôle essentiel dans la formation et la morphologie des nanofibres. Il est envisageable d'obtenir des fibres électrofilées sans la formation de perles, en réduisant simplement la tension de surface de la solution polymérique. Cette réduction de la tension de surface peut être réalisée en utilisant un solvant présentant une tension de surface faible. En revanche, une tension de surface élevée au sein de la solution entrave le processus d'électrofilage, engendrant ainsi une instabilité des jets et la formation de fibres perlées ou de nanoparticules (152). Tiyek et al. ont examiné l'effet des tensions superficielles sur les morphologies de différentes concentrations de PCL dissoutes dans divers solvants, le chloroforme/EtOH et le chloroforme/DMF avec un rapport de 9:1 en volume. Les résultats de leur recherche ont révélé que l'augmentation de la concentration de PCL a une influence non seulement sur la viscosité mais aussi sur la tension de surface (153).

- Paramètres de procédé d'électrofilage

Le réglage de la tension entre la buse et le collecteur constitue l'un des facteurs clés à surveiller dans le cadre de l'optimisation du processus, car il exerce une influence directe sur l'étirement du jet, ainsi que sur la formation d'un cône de Taylor à l'extrémité de la buse. En générale, une tension supérieure à 6 kV est nécessaire pour déclencher le jet (152). Ce n'est qu'en appliquant une tension électrique supérieure à un seuil que les fibres peuvent être éjectées du cône de Taylor. Ainsi, les faibles tensions impliquent la formation des nanoparticules sur le collecteur, puisqu'il n'y a pas assez de charge pour vaincre l'instabilité créée par la tension de surface. Dans la littérature, il y a des versions contradictoires en ce qui concerne l'impact de la tension appliquée sur le diamètre de fibres électrofilées. Certains chercheurs affirment que l'augmentation du champ électrique fait expulser beaucoup de solution polymérique de l'aiguille ce qui favorise l'augmentation du diamètre de la fibre (154). Par ailleurs, d'autres chercheurs ont mis en évidence qu'une augmentation de la tension induit une plus grande élongation et un étirement plus important, entraînant ainsi une réduction du diamètre des fibres (155,156).

Le débit à laquelle la solution polymère est éjectée depuis la seringue est un facteur important qui a deux impacts, i.e., il influe non seulement sur la formation du cône de Taylor, mais également sur la morphologie des fibres électrofilées. Il est donc nécessaire de trouver un équilibre entre la tension et le débit afin de former un cône de Taylor stable et produire des fibres uniformes. En effet, lorsque le débit est faible, des nanofibres de petits diamètres sont souvent collectés. À l'inverse, augmenter le débit peut conduire à la collecte de nanofibres de diamètres plus importants, qui présentent parfois des perles. Cela s'explique par un séchage incomplet du jet de nanofibres pendant son trajet entre la pointe de l'aiguille et le collecteur métallique et une limitation de l'étirement des fibres (143). Étant donné que les modifications apportées au débit de la solution impactent significativement la formation et le diamètre des nanofibres, il est recommandé de travailler avec un débit faible se situant idéalement entre 0,5 ml/h et 1 ml/h. Par exemple, Francavilla et al, ont optimisé les paramètres de l'électrofilage en faisant varier la concentration de PCL dissous dans le CHCl_3/DMF (4:1) (157). Ils ont noté que lorsque le débit a été maintenu à 1 ml/h, les nanofibres produites présentent une morphologie uniforme avec des diamètres réguliers. Cependant, en augmentant le débit à 2 ml/h, les diamètres des nanofibres ont commencé à présenter une irrégularité croissante.

La distance entre l'aiguille et le collecteur influence principalement l'évaporation du solvant dans la formulation et l'étirement de la chaîne moléculaire du polymère. Il a été déterminé qu'une distance minimale est nécessaire pour permettre aux fibres de sécher suffisamment

longtemps avant d'atteindre le collecteur. Que ce soit à très courte ou à très longue distance, la formation de perles à la surface est souvent observée. Il est nécessaire de trouver la distance optimale, dans chaque solution, pour favoriser l'évaporation du solvant (135). Lorsque la distance est faible et que la tension est constante, la durée de vol est plus faible, le jet est moins étiré et les fibres déposées sont de plus grands diamètres. Ghobeira et al., ont étudié les effets de ce paramètre lors de l'électrofilage de PCL en variant les distances de 10 à 20 cm et ont remarqué que la diminution de la distance de travail de 20 à 10 cm entraîne une augmentation significative du diamètre des fibres (158).

Outre les paramètres de solution et de procédé, il existe également des paramètres ambiants tels que l'humidité, la température, etc. À des températures élevées lors de l'électrofilage, il est observé que les solutions polymériques deviennent plus fluides, ce phénomène favorisant la formation de nanofibres de diamètres réduits. En revanche, lorsque les températures sont plus basses, les solutions polymériques deviennent plus visqueuses, ce qui conduit à la formation de fibres de plus grands diamètres (159). Par ailleurs, l'humidité constitue également un facteur à considérer, pouvant varier de manière significative dans l'environnement d'électrofilage. Une humidité réduite au sein de l'enceinte d'électrofilage accélère le taux d'évaporation des solvants, ce qui se traduit par la production de nanofibres de plus petits diamètres. À l'inverse, lorsque l'humidité est élevée, il est possible d'observer l'apparition de petits pores circulaires à la surface des fibres, modifiant ainsi leur morphologie (160)

La plupart des nanofibres sont conçues pour être sensibles à divers stimuli tels que la température ou d'acidité (pH) ambiante, au rayonnement UV/Vis, les champs électriques ou magnétiques ou des molécules spécifiques (161,162). Bao et al, ont utilisé le spiropyranne comme un composé photochromique et le poly-acrylonitrile comme matrice afin de former une membrane photochromique en électrofilage pour l'application de papier réinscriptible (163). Pour vérifier les propriétés de réécriture, les auteurs ont exposé la membrane sous le rayonnement UV (365 nm), la membrane a formé des motifs et une fois exposés sous le rayonnement visible les motifs formés sur la membrane ont disparu. Les auteurs ont également signalé qu'avant l'exposition aux rayons ultraviolets, la membrane présente des propriétés hydrophobes et qu'après l'exposition, elle est devenue hydrophile. Zhang et al, ont effectué des recherches afin de réguler la mouillabilité et détecter l'humidité en électrofilage en incorporant le spiropyranne dans le méthacrylate de méthyle (MMA) et les résultats ont révélé que l'exposition sous le rayonnement UV a rendu la membrane hydrophile (164). La Figure 11 illustre un procédé d'électrofilage permettant de produire une membrane photochromique.

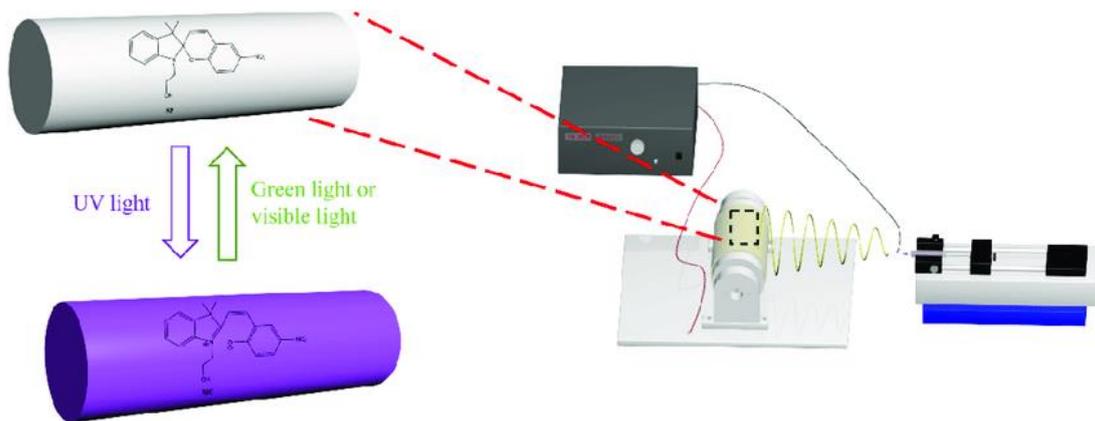


Figure 11: préparation d'une membrane photochromiques à l'aide de l'électrofilage (163).

L'utilisation de la membrane photochromique comme un matériau réinscriptible a été rapporté dans la littérature en incorporant des molécules photochromiques organique-inorganique dans des divers polymères (165–167). Zheng et al, ont réussi à créer une membrane photochromique, qui a pour rôle de détecter les ultraviolets en électrofilage (168). Pour le faire, les auteurs ont d'abord préparé une solution de polycaprolactone (PCL) (14 wt%) dans un solvant (méthanol: dichlorométhane (DCM) 3:7 v/v %), puis le spiropyranne (SP) a été ajoutée dans la solution polymérique pour produire des membranes photochromiques à différentes concentrations en SP. Une fois électrofilées, les chercheurs ont fabriqué un tatouage artificiel à base de spiropyranne/PCL, et puis l'ont appliqué sur la peau de la main. Pour déterminer si la membrane est capable de détecter le rayonnement UV, les auteurs ont exposé la main portant le tatouage au rayonnement solaire près de la fenêtre. La membrane est devenue rapidement violette en cinq secondes, avec une apparence plus intense pour la membrane exposée à 11h30, indiquant une source UV plus élevée rapport à l'exposition à 15h30 (Figure 12).

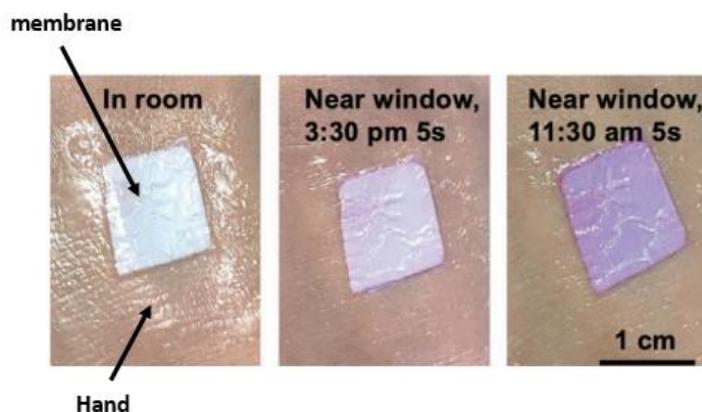


Figure 12: membrane photochromique à base de SP/PCL placée sur le dos de la main, non exposée au soleil (à gauche), puis exposée près de la fenêtre à 15h30 pendant 5 secondes (au milieu), et enfin exposée près de la fenêtre à 11h30 pendant 5 secondes (à droite) (168).

Wang et al, ont d'abord électrofilées une solution polymérique à base de poly (fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) à différentes concentrations et ensuite ont ajouté 1% en masse d'une molécule photochromique dans chaque solution. Comme la Figure 13 le montre, l'ajout de spiropyranne dans la solution a facilité la formation de fibres uniformes en raison de l'augmentation de la conductivité (169).

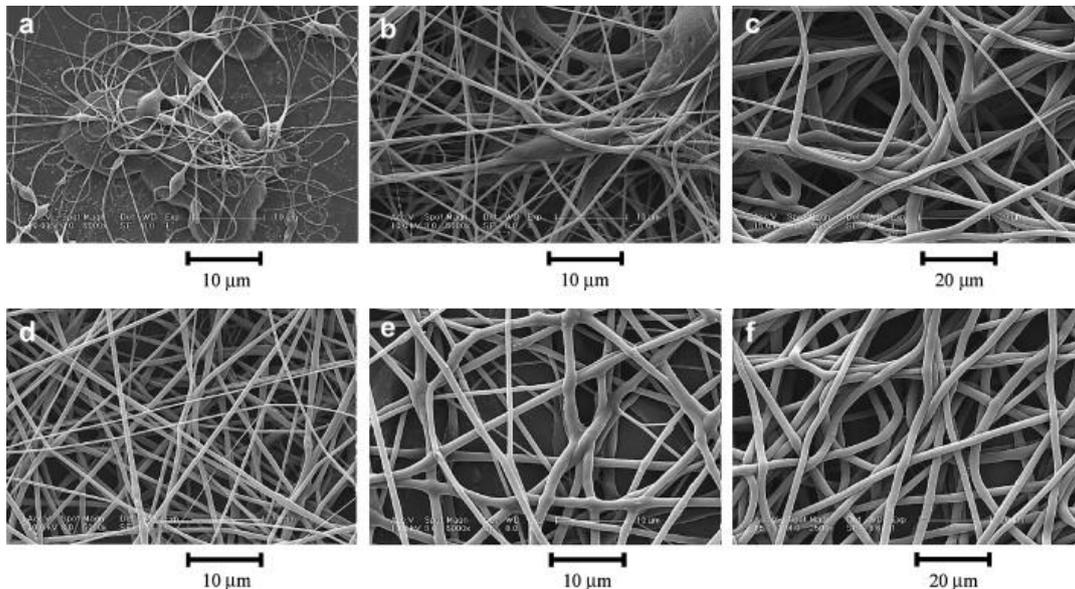


Figure 13: images en MEB des nanofibres ES de PVDF-co-HFP. (a) 10 w/w%, (b) 12 w/w%, (c) 15 w/w%, et de nanofibres électrofilées contenant 1 % en masse de la molécule photochromique (d) 10 w/w%, (e) 12 w/w%, et (f) 15 w/w% (169).

L'utilisation de nanoparticules pour produire des nanofibres photosensibles a aussi été rapportée dans la littérature. Mohamed et al ont été d'abord synthétisé des nanoparticules à base d'aluminate dopées au lanthanide, ces dernières ont été introduites dans le polystyrène (PS) pour former des membranes photochromiques pour des applications anti-contrefaçon (170).

1.3.4- Caractérisation des textiles photochromes

La couleur est traditionnellement définie comme la perception d'un objet éclairé par une source lumineuse et observé à l'œil nu. L'utilisation de l'œil humain pour évaluer l'activité photochromique peut être influencée par divers facteurs. Il s'agit notamment de la distribution spectrale de l'énergie du rayonnement, des conditions d'observation de la couleur, des caractéristiques d'absorption, de réflexion, de transmission de l'objet en termes spectrométriques, ainsi que de la sensibilité de l'œil humain (171). Dans l'industrie textile, l'étude des propriétés photochromiques est généralement caractérisée par deux paramètres: K et S. Ces coefficients peuvent être reliés à l'aide de la fonction de Kubelka-Munk (172,173), de l'équation (1). Cette fonction permet de mesurer la coloration et la décoloration dans un

échantillon contenant une molécule photochromique et est généralement réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre en mode réflectance.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (1)$$

Où: K est le coefficient d'absorption, R est la réflectance représentée par l'échantillon coloré et S est le coefficient de diffusion.

Une autre façon d'évaluer le photochromisme est de calculer la différence de couleur. Cette dernière peut être déterminée au moyen de différents systèmes de mesure des couleurs tels que CIE LAB (174), qui offrent une méthode normalisée pour mesurer et comparer les couleurs (Figure 14). Ces systèmes définissent un espace colorimétrique ainsi qu'un ensemble de coordonnées colorimétriques permettant de calculer la valeur ΔE entre deux couleurs à l'aide de l'équation (2) (175,176).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (2)$$

ΔE = différence de couleur, ΔL (pour la luminosité), Δa (pour la composante rouge-vert), Δb (pour la composante jaune-bleu),

Il existe différents modèles mathématiques qui ont pour rôle de prédire la cinétique du photochromisme (95,177). Dans le secteur du textile, le modèle cinétique montré dans l'équation (3), qui suit la cinétique du premier ordre, est généralement le plus utilisé pour suivre le comportement d'un matériau contenant un colorant photochromique lors de la coloration et décoloration. Ce modèle suppose que le taux de changement de couleur est proportionnel à la concentration du composé photochromique, peut être décrit par l'équation (102,107,108,178,179) :

$$\Delta \frac{K}{S} = \left(\frac{K}{S_0} - \frac{K}{S_\infty} \right) \cdot e^{(-k.t)} + \frac{K}{S_\infty} \quad (3)$$

Où: $\frac{K}{S_0}$ est la valeur initiale lors d'exposition en UV et $\frac{K}{S_\infty}$ est la coloration finale ou maximale, k est la constante de vitesse et t est le temps d'exposition. Les indices définissent : (0) = temps au début et (∞) = temps à l'infini.

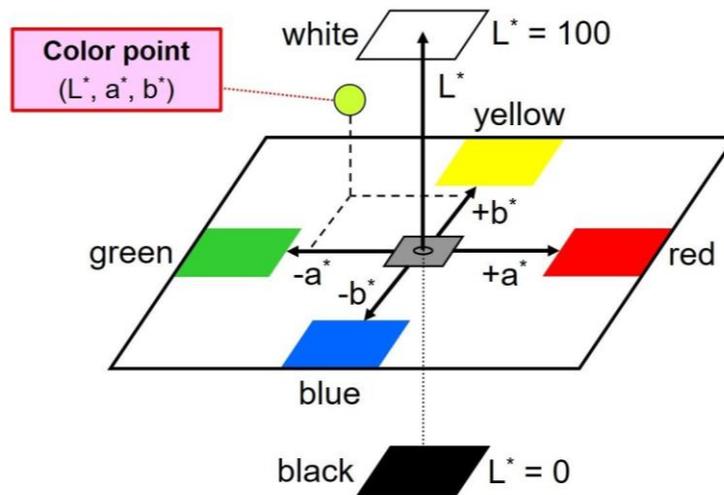


Figure 14: espace colorimétrique CIELAB (180).

1.3.5- Applications des textiles intelligents

Les textiles intelligents sont utilisés dans notre quotidien sous différentes formes et trouvent leurs applications dans différents domaines, des vêtements intelligents destinés à la surveillance en temps réel de la santé des patients. À cette fin, ces vêtements peuvent être équipés de capteurs ou d'éléments intelligents tels que des montres connectées (181) ou des chaussettes médicales (182). La Figure 15 présente une représentation des différentes catégories d'objets intelligents que les professionnels de la santé utilisent pour le suivi de leurs patients. Par exemple, en France la société innovante « BioSerenity » utilise un dispositif médical appelé Neuronaute. Il s'agit d'un vêtement connecté spécialement conçu pour surveiller en continu l'activité électrique du cerveau, permettant ainsi le diagnostic et le suivi des patients souffrant de troubles neurologiques tels que l'épilepsie. BioSerenity propose également d'autres solutions pour la surveillance médicale à domicile, incluant des dispositifs de suivi cardiaque et respiratoire (183). D'autres société comme Kymira, spécialisée dans les textiles intelligents, ont mis au point un prototype de t-shirt de surveillance cardiaque destiné à la détection précoce des risques de crise cardiaque chez les athlètes et la société Xiaomi Mijia propose un t-shirt cardiogramme doté de capteurs ECG intégrés, élaboré dans le but de surveiller l'état physique des patients (184).



Figure 15: technologie portable (182).

Les tissus intelligents ne fonctionnent pas seulement en intégrant un capteur, il y a aussi des tissus intelligents qui changent de couleur grâce à l'incorporation d'un photochromes. A titre d'exemple, la marque Solar-active est développée uniquement pour vendre des objets qui changent de couleurs sous l'effet du rayonnement. Il s'agit de chaussures faites à la main à changement de couleur (Figure 16a), de T-shirts à motifs photochromique (Figure 16b) ou de perles avec des activité photochromique (Figure 16c) (185).

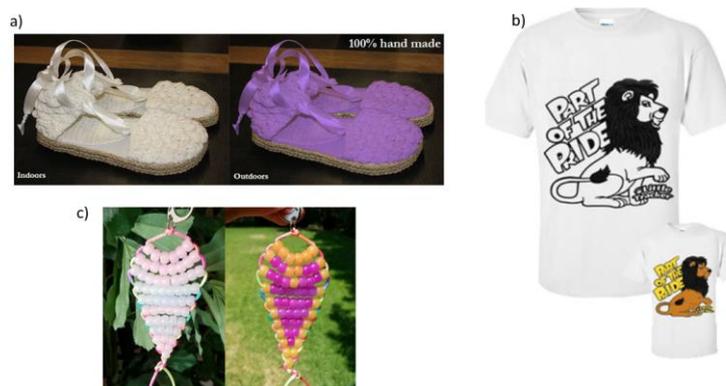


Figure 16: objets photochromes de la marque Solar-active® (185).

Les objets photochromes sont de plus en plus populaires, car ils permettent aux gens d'exprimer leur créativité de manière ludique et amusante. Pour des projets artistiques ou des cadeaux

personnalisés, les produits photochromes offrent une multitude de possibilités créatives et originales. Aujourd'hui, les industries de la beauté ont connu des changements dans la façon dont leurs produits sont fabriqués. Dans cette optique, le label japonais Anrealage a surpris tout le monde en exposant des vêtements qui changent de couleur sous le rayonnement UV lors de défilé de mode, qui a eu lieu à Paris en 2023 (Figure 17).

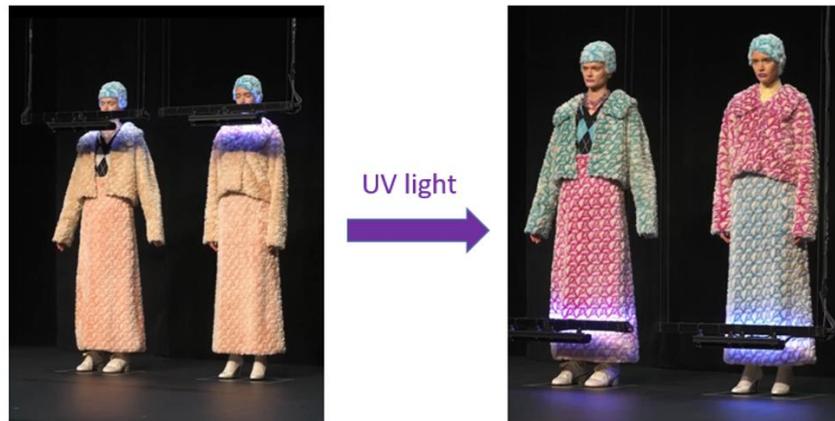


Figure 17: vêtements de la marque Anrealage qui changent des couleurs sous la lumière UV(186).

Les applications colorantes photochromiques ne se limitent pas seulement aux textiles, ils peuvent être aussi utilisés à des fins d'authentification et de traçabilité. Parmi les matériaux photochromiques, les encres photochromiques servent de dispositifs de sécurité pour les passeports (187). Les étiquettes de sécurité contenant des colorants photochromiques peuvent être utilisées pour protéger les produits contre le vol et la contrefaçon. Les étiquettes réagissent au rayonnement UV et changent de couleur lorsqu'elles sont retirées, ce qui permet de détecter facilement les produits qui ont été ouverts ou manipulés de manière inappropriée (188,189).

Dans l'industrie de l'énergie solaire, les molécules photochromiques sont également présentes afin d'améliorer l'efficacité des panneaux solaires. Huault et al., ont changé un colorant naturel généralement utilisé dans l'industrie par un composé photochromique à base de diphényl-naphtopyrane dans le but de fabriquer des mini-panneaux solaires (190). Les cellules photochromiques obtenues changent en fonction de la température du soleil, elles passent du jaune pâle au vert foncé et offrent une puissance de sortie de 32,5 milliwatts après leurs colorations. Malgré un emplacement actif assez petit de seulement 14 cm², la puissance obtenue par les panneaux est considérée comme suffisante pour faire fonctionner des outils numériques et des unités de détection à faible consommation. Les auteurs ont également testé la durée de vie de cette batterie pendant 50 jours sans les protéger. A l'issue de cette période, les cellules présentent encore un comportement photochromique ainsi que photovoltaïque, tout en

conservant 20% de leur efficacité de première conversion. Depuis, de nombreuses améliorations ont été faites pour améliorer les défauts que ces cellules peuvent avoir durant leur utilisation, comme la durée de vie (191,192). De plus, les colorants photochromiques peuvent aussi être utilisés dans les bâtiments pour réguler la quantité de rayonnement qui entre dans les chambres.

Conclusion

La présente étude porte sur l'utilisation des molécules photochromiques, qui sont des composés organiques capables de changer de couleur en réponse à une exposition à la lumière UV/Vis. Cette propriété a été exploitée dans diverses applications industrielles, telles que les verres photochromiques et les textiles à couleur changeante.

L'objectif principal de cet état de l'art a été d'étudier les différentes techniques de production de fibres photochromiques et d'évaluer leur activité photochromique. L'électrofilage est considéré comme la méthode la plus efficace pour incorporer des molécules photochromiques dans la matrice polymère. Cette méthode permet une distribution uniforme des molécules photochromiques dans une fibre, ce qui améliore la stabilité et la réversibilité de l'activité photochromique. En revanche, d'autres méthodes de fabrications présentent des limites telles que la résistance au lavage et le coût.

Pour obtenir un système flexible lors d'une exposition aux rayonnements UV/Vis, il est important de travailler avec un polymère possédant une température de transition vitreuse très faible. Le polycaprolactone (PCL) est un candidat idéal, caractérisé par une température de transition vitreuse d'environ -60°C et un point de fusion compris entre 58 et 63°C (193). Ce matériau, connu pour sa flexibilité, trouve de multiples applications, notamment dans les implants médicaux et l'ingénierie tissulaire, grâce à ses excellentes propriétés telles que la biocompatibilité et la dégradation biologique (194), cela en fait un matériau particulièrement adapté à la préparation de nanofibres (195–197). Alors que plusieurs études ont été menées pour incorporer des molécules photochromiques au cœur du PCL (198,199), à notre connaissance, aucune étude n'a été menée avec le diaryléthène. L'objectif principal de cette étude est d'incorporer une molécule photochromique (DTE) au cœur du PCL par la méthode d'électrofilage. L'étude vise ensuite à étudier l'effet du diaryléthène (DTE) sur les propriétés physicochimiques de la solution de polymère, ainsi qu'à évaluer l'activité photochromique et l'effet photomécanique de la membrane obtenue. Ces produits procurent aux consommateurs une expérience unique et offrent de nouvelles possibilités à l'industrie textile.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

2.1- Matériaux

2.1.1- Poly(ϵ -caprolactone)

Le polycaprolactone (PCL), d'un poids moléculaire moyen de 37 000 g/mol, a été obtenu auprès de Perstorp, situé dans le comté de Skåne, en Suède. Ce polymère, utilisé dans le cadre de notre étude, possède le grade CAPA 6400. Il s'agit d'un polyester synthétique aliphatique dérivé du monomère ϵ -caprolactone, qui est un ester cyclique à cinq chaînons.

2.1.2- Molécule photochromique : 1,2-bis(2,3-diméthyl-5-phényl-3-thiényl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentène (DTE)

La molécule photochromique (Figure 18) utilisée dans cette étude est le 1,2-bis(2,3-diméthyl-5-phényl-3-thiényl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentène, acheté chez TCI (Zwijndrecht, Belgique).

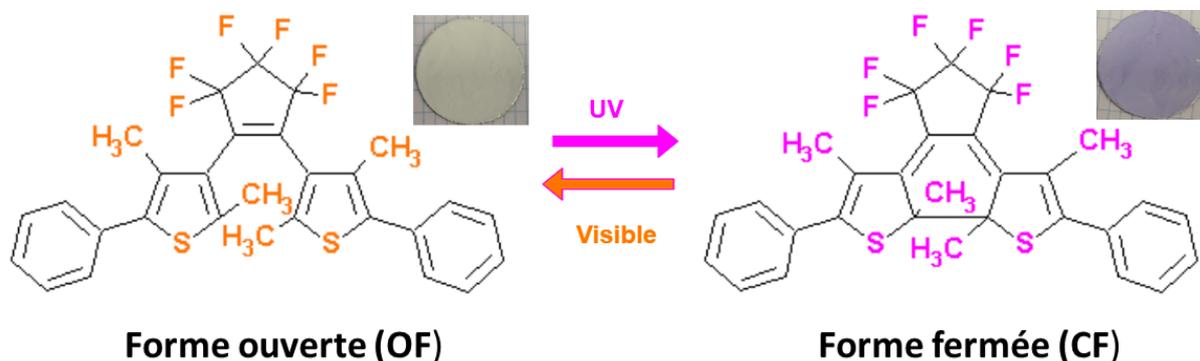


Figure 18: structure moléculaire de DTE.

2.1.3- Système des solvants

Les solvants sélectionnés dans cette étude, sont le n-diméthylformamide (DMF, $M_w = 73.1$ g/mol, pureté $\geq 99,9\%$), et le chloroforme (CHCl_3). Ces derniers ont été acquis respectivement auprès de Carlo et de Sigma-Aldrich, situés à Dorset, au Royaume-Uni.

2.2- Dispositif d'électrofilage

Un kit de démarrage d'électro spray CAT000002 de spraybase® voiles (Kildare, Irlande) a été utilisé comme appareil expérimental pour produire une série de nanofibres. L'appareil se compose de quatre éléments principaux: une seringue équipée d'une aiguille métallique de diamètres interne et externe de 600 et 910 μm , respectivement, contenant une solution polymère, une alimentation haute tension (générateur), d'une caméra à grande vitesse (Chameleon CMLN-13S2M-CS USB camera, FLIR Integrated Imaging Solutions GmbH, Ludwigsburg, Allemagne) connectée à un ordinateur et un collecteur métallique. Dans la technique d'électrofilage, le montage peut être horizontal ou vertical. La position horizontale élimine la possibilité que le solvant s'écoule sur le collecteur et provoque des défauts, tandis que la position verticale favorise l'écoulement du solvant à travers l'aiguille en raison de l'effet de la gravité. Dans le cadre de cette étude, la configuration verticale a été utilisée (Figure 19).

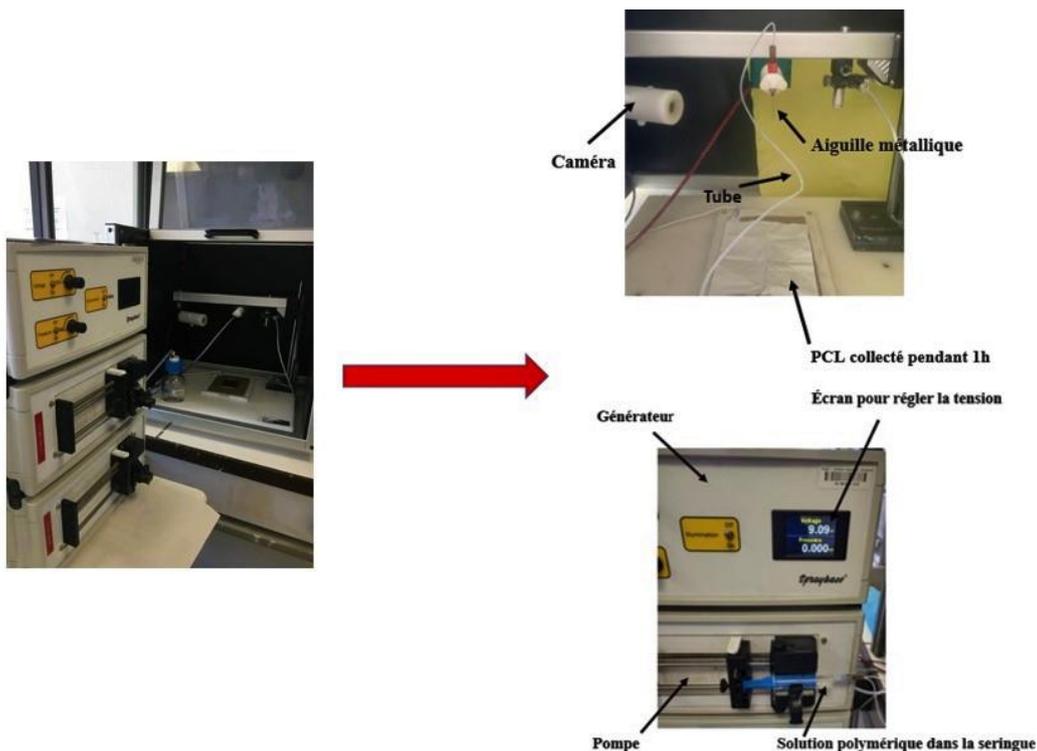


Figure 19: description de la machine d'électrofilage « Spraybase® ».

Le processus d'électrofilage débute par le pompage de la solution polymérique dans une seringue en plastique, suivi du transfert de la solution dans un tube en plastique et finalement dans l'aiguille en acier inoxydable. Le débit de la solution de travail a été contrôlé avec précision

par le pousse-seringue à l'aide du logiciel fourni. De plus, il est à noter que la distance entre la pointe de l'aiguille et le collecteur est ajustable grâce à un mécanisme de support mobile.

2.3- Préparation des membranes à base de PCL

2.3.1- Préparation des solutions polymérique de PCL

Pour choisir le solvant approprié pour la suite du projet, différentes solutions de PCL de concentrations de 5, 6, 8, 9, 10, 12, 15, 16, 18, 20, 21, 25, 27 et 30 w/v% ont été préparées en solubilisant le PCL dans un système de solvants CHCl_3/DMF (10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5 v/v %) à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une heure à 60 °C. Chaque solution a été refroidie à température ambiante (25 °C). Le Tableau 1 présente un exemple de préparation des différentes solutions polymériques pour les deux premiers rapports (10/0 et 9/1), tandis que les rapports restants sont consolidés dans l'annexe 1 à 4.

Tableau 1: préparation des solutions des solutions polymériques de PCL à diverses concentrations dans le système CHCl_3/DMF de 10/0 et 9/1.

Nom de l'échantillon	Système de solvants (CHCl_3/DMF)	Concentration de PCL (w/v %)
5 w/v%	10/0	0,5 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl_3)
6 w/v%	10/0	0,6 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl_3)
8 w/v%	10/0	0,8 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl_3)
9 w/v%	10/0	0,9 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl_3)
10 w/v %	10/0	1 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl_3)
12 w/v %	10/0	1,2 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl_3)
15 w/v %	10/0	1,5 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl_3)
16 w/v %	10/0	1,6 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl_3)
18 w/v %	10/0	1,8 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl_3)

20 w/v %	10/0	2 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl ₃)
21 w/v %	10/0	2,1 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl ₃)
25 w/v %	10/0	2,5 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl ₃)
27 w/v %	10/0	2,7 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl ₃)
30 w/v %	10/0	3 g de PCL dans 10ml de chloroforme (CHCl ₃)
5 w/v%	9/1	0,5 g de PCL dans 9ml de chloroforme (CHCl ₃)+1ml de DMF
6 w/v%	9/1	0,6 g de PCL dans 9ml de chloroforme (CHCl ₃)+1ml de DMF
8 w/v%	9/1	0,8 g de PCL dans 9ml de chloroforme (CHCl ₃)+1ml de DMF
9 w/v%	9/1	0,9 g de PCL dans 9ml de chloroforme (CHCl ₃)+1ml de DMF
10 w/v %	9/1	1 g de PCL dans 9ml de chloroforme (CHCl ₃)+1ml de DMF
12 w/v %	9/1	1,2 g de PCL dans 9ml de chloroforme (CHCl ₃)+1ml de DMF
15 w/v %	9/1	1,5 g de PCL dans 9ml de chloroforme (CHCl ₃)+1ml de DMF
16 w/v %	9/1	1,6 g de PCL dans 9ml de chloroforme (Chcl ₃)+1ml de DMF
18 w/v %	9/1	1,8 g de PCL dans 9ml de chloroforme (CHCl ₃)+1ml de DMF
20 w/v %	9/1	2 g de PCL dans 9ml de chloroforme (CHCl ₃)+1ml de DMF

21 w/v %	9/1	2,1 g de PCL dans 9ml de chloroforme (CHCl ₃)+1ml de DMF
25 w/v %	9/1	2,5 g de PCL dans 9ml de chloroforme (CHCl ₃)+1ml de DMF
27 w/v %	9/1	2,7 g de PCL dans 9ml de chloroforme (CHCl ₃)+1ml de DMF
30 w/v %	9/1	3 g de PCL dans 9ml de chloroforme (CHCl ₃)+1ml de DMF

2.3.2- Électrofilage de la solution de PCL

2.3.2.1- Effet de la concentration de PCL

Les solutions à base de PCL du système 9/1 de CHCl₃/DMF ont été soumises à un processus d'électrofilage en faisant varier la concentration de la solution entre 12, 15, 18, 21 et 30 w/v %. Chaque solution a ensuite été placée verticalement dans une seringue en plastique de 10 ml, fixée à une pompe de micro-injection. La tension appliquée entre la buse et le collecteur a été maintenue constante à 20 kV, et le débit d'alimentation des solutions de polymère à travers la seringue a été contrôlé par la pompe de micro-injection, est fixé à 0,7 ml/h pour l'ensemble de l'étude. Un collecteur constitué d'une feuille d'aluminium a été positionné à une distance de 20 cm sous l'aiguille métallique afin de collecter les échantillons électrofilés. Les temps de collecte ont été ajustés à 1 heure. Après la collecte, les échantillons ont été séchés pendant quelques minutes à température ambiante dans une chambre. Toutes les expériences d'électrofilage ont été menées dans des conditions de température et d'humidité relative constantes de 25°C et 45%, respectivement. Le Tableau 2 résume les conditions d'électrofilage des solutions de PCL dans le CHCl₃/DMF de 9/1.

Tableau 2: conditions d'électrofilage pour l'étude de l'effet de la concentration.

Concentration de la solution en (w/v %)	12,15,18,21,30
Tension en (kV)	20
Distance en (cm)	20
Débit en (ml/h)	0,7
Rapports de CHCl ₃ /DMF	9/1
Temps de récolte en (h)	1

2.3.2.2- Effet des différents rapports de CHCl₃/DMF

Pour déterminer le ratio optimal permettant de produire des nanofibres sans ou avec très peu de perles de PCL, la concentration a été fixée à 21 w/v % pour les différents rapports (10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4 et 5/5 v/v %). Par la suite, chaque rapport a été électrofilé en fixant des paramètres d'électrofilage, i.e., une distance entre l'aiguille et le collecteur (TCD) à 20 cm, un débit de 0,7 ml/h et une tension de 20 kV, comme le montre le Tableau 3.

Tableau 3: paramètres d'électrofilage influençant le choix de rapports optimaux.

Concentration de la solution en (v/v %)	21
Tension en (kV)	20
Distance en (cm)	20
Débit en (ml/h)	0,7
Rapports de CHCl ₃ /DMF	10/0 ;9/1 ;8/2 ;7/3 ;6/4 ;5/5
Temps de récolte en (h)	1

2.3.2.3- Optimisation des paramètres d'électrofilage

Les paramètres de l'électrofilage ont été variés afin de déterminer les distances, tensions et débits optimaux. La concentration de polymère a été maintenue constante à 21 w/v %, tandis que les autres paramètres ont été ajustés. Plus précisément, la tension appliquée entre la buse et le collecteur a été régulée à 14, 16 et 20 kV et le débit d'alimentation des solutions de polymère

à travers la seringue a été contrôlé par la pompe de micro-injection, réglée dans cette étude à 0,5, 0,7 et 1 ml/h. Un collecteur en feuille d'aluminium a été utilisé et positionné à des distances de 14, 16, 18 et 20 cm sous l'aiguille métallique pour la collecte des échantillons électrofilés. La durée de collecte a été fixée à 1 heure. Après la collecte, les échantillons ont été séchés pendant quelques minutes à température ambiante dans la salle. Le Tableau 4 présente les conditions d'électrofilage pour chaque expérience.

Tableau 4: optimisation des paramètres d'électrofilage.

Paramètre d'électrofilage	Paramètre variables	Paramètres fixes
Tension (KV)	14 ;16 ;20	Distance :20cm , debit:0,7ml/h
Distance en (mm)	14 ;16 ;18 ;20	Tension :20KV, debit:0,7ml/h
Débit en (ml/h)	0,5 ; 0,7 ; 1	Distance:20cm, tension :20KV
Concentration en (w/v %)	-	21

2.4. Préparation d'une membrane à base de DTE/PCL

2.4.1- Préparation des solutions polymériques à base de DTE/PCL

Quatre solutions polymériques ont été préparées en solubilisant des proportions différentes de molécules photochromiques (DTE) avec des masses de 20, 60, 120 et 240 mg dans un mélange de CHCl_3/DMF dans un rapport de 9/1 v/v % à température ambiante pendant 10 minutes afin d'obtenir une solution homogène de DTE/ CHCl_3/DMF . Ensuite, 2,1 g de PCL ont été progressivement ajoutés à la solution et ces mélanges ont été réalisés à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une heure à 60 °C. Chaque solution a ensuite été refroidie à température ambiante pour éliminer les bulles d'air piégées. Le Tableau 5 résume le mode opératoire pour préparer les solutions photochromiques de DTE/PCL.

Tableau 5: préparation des solutions à base de DTE /PCL dans le système 9/1 du CHCl₃/DMF.

Nom de l'échantillon	Système de solvant en (ml)	Masse de PCL en (g)	Quantité de DTE mise dans la solution en (mg)	DTE/PCL en (wt %)
0 w/w % de DTE	CHCl ₃ /DMF :9/1	2,1	0	-
0,95 w/w % de DTE	CHCl ₃ /DMF :9/1	2,1	20	0,95
2,85 w/w % de DTE	CHCl ₃ /DMF :9/1	2,1	60	2,85
5,7 w/w % de DTE	CHCl ₃ /DMF :9/1	2,1	120	5,7
11,4 w/w % de DTE	CHCl ₃ /DMF :9/1	2,1	240	11,4

2.4.2- Électrofilage des solutions à base de DTE /PCL

La solution à base de DTE /PCL a été mise dans une seringue en plastique munie d'une aiguille de calibre 20. Une pompe à seringue a été utilisée pour injecter la solution dans l'aiguille à un débit de 0,7 ml/h. Les conditions expérimentales pour l'électrofilage comprennent une distance d'électrode de 20 cm et une tension appliquée de 20 kV. Les nanofibres électrofilées ont été recueillies sur une feuille d'aluminium pendant une période de collecte de 60 minutes. Tout au long du processus d'électrofilage, les conditions environnementales ont été contrôlées, maintenant une température ambiante de 25 °C et une humidité relative de 45 %. Le Tableau 6 présente les différents paramètres de procédé pour électrofiler des solutions à différentes teneurs en DTE.

Tableau 6: paramètres d'électrofilage de la solution à base de DTE/PCL.

DTE/PCL en (w/w %)	0,95 ; 2,85 ; 5,7 ; 11,4
Tension en (kV)	20
Distance en (cm)	20
Débit en (ml/h)	0,7
Rapports de CHCl ₃ /DMF	9/1
Temps de récolte en (h)	1

2.5 - Les méthodes de caractérisation

2.5.1- Propriétés des solutions de PCL

Un conductimètre (Seven Excellence S400-Basic, pH/mV, Mettler Toledo, Greifensee, Suisse) a été utilisé pour mesurer la conductivité électrique (K, unité : $\mu\text{S}/\text{cm}$) des solutions d'électrofilage. Pour chaque solution, la conductivité électrique a été testée 2 fois pour obtenir la valeur moyenne et l'écart-type. La température de mesure a été maintenue entre 25 et 30 °C.

La viscosité joue un rôle essentiel dans la production de fibres électrofilées, notamment en ce qui concerne la taille et la morphologie. Pour caractériser les propriétés de viscosité des solutions, des mesures ont été obtenues à l'aide d'un Rheomat RM 100 avec différents taux de cisaillement. Une étude réalisée par Higashi et al. (200) a démontré que le taux de cisaillement appliquée à la solution polymérique peut être calculé en appliquant l'équation de corrélation (4), qui tient compte du débit et des valeurs de la jauge de l'aiguille.

$$\gamma = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (4)$$

Où γ , Q, et R, sont respectivement le taux de cisaillement au niveau de la paroi de l'aiguille (s^{-1}), le débit (ml/h), et le rayon de l'aiguille (mm).

Pour atteindre cet objectif, les mesures de viscosité ont été effectuées deux fois pour chaque solution en utilisant les mobiles 11 et en variant les taux de cisaillement entre $1,9 \text{ s}^{-1}$ à 1937 s^{-1} . Au cours du processus d'électrofilage, l'aiguille utilisée dans cette recherche est de jauge 20 ayant un diamètre intérieur de 0,584 mm, ce qui équivaut à un rayon R de 0,292 mm. Le débit optimal étudié dans le cadre de cette recherche est de 0,7 ml/h. Selon l'équation (4), le taux de cisaillement théorique correspondant est de 10 s^{-1} . Cependant, cette valeur n'est pas disponible dans la gamme de mesure du rhéomètre et le taux de cisaillement le plus proche est de $12,9 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est utilisée pour identifier les différents régimes de la solution polymérique et déterminer les concentrations et les rapports optimaux.

Pour que le processus d'électrofilage puisse commencer, la solution chargée électriquement doit être capable de surmonter sa tension de surface. Un tensiomètre GBX (Dublin, Irlande) basé sur le principe de Wilhelmy a été utilisé pour mesurer ce paramètre. Une lame de platine préalablement décontaminée en la chauffant à l'aide d'un brûleur Bunsen comme source de chaleur, a été mise en contact direct avec la surface de la solution polymérique de PCL. Pour

assurer la reproductibilité des résultats, chaque solution de PCL a été préparée en double et les mesures ont été effectuées à deux reprises.

2.5.2- Formation du cône de Taylor pendant le processus d'électrofilage

Durant le procédé d'électrofilage, dès l'application d'une charge électrique à la solution polymérique, une structure conique se forme à la sortie de la buse, connue sous le nom de cône de Taylor. Pour chaque solution polymérique, ce cône a été observé et enregistré au moyen d'une caméra (modèle USB Chameleon CMLN-13S2M-CS de FLIR Integrated Imaging Solutions GmbH, basée à Ludwigsburg, Allemagne). Le but de cette démarche consiste à évaluer la stabilité du cône de Taylor.

2.5.3- Méthodes de caractérisation des échantillons électrofilés

2.5.3.1- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie et la taille des nanofibres obtenues ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un instrument Hitachi S4700. Pour faciliter les mesures, les échantillons n'ont pas été détachés de la feuille d'aluminium utilisée comme collecteur pendant l'électrofilage, mais ont été découpés en petites zones rectangulaires. Les échantillons ont ensuite été recouverts d'une fine couche d'or ou de carbone pour améliorer la conductivité et la résolution des images. Pour déterminer le diamètre moyen des fibres électrofilées, des outils permettant de mesurer automatiquement le diamètre des nanofibres ont été identifiés dans la littérature (201–203). Après avoir analysé ces différents outils, dans cette étude, SIMPoly a été utilisé pour mesurer les diamètres des nanofibres. Il est important de noter que SIMPoly a été développé spécifiquement pour la mesure du diamètre des nanofibres et ne nécessite que deux étapes, la sélection de l'image et, le cas échéant, la mesure de la barre d'échelle. Une fois cette étape réalisée, le logiciel redimensionne d'abord l'image sélectionnée, puis supprime toutes les informations MEB de l'image (y compris la barre d'échelle) avant de procéder à la mesure du diamètre. La suite du traitement de l'image comprend une étape d'amélioration de la qualité suivie d'une reconstruction morphologique. Enfin, un histogramme est généré à partir d'une gaussienne pour déterminer le diamètre. La Figure 20 illustre ces étapes avec un exemple des résultats obtenus.

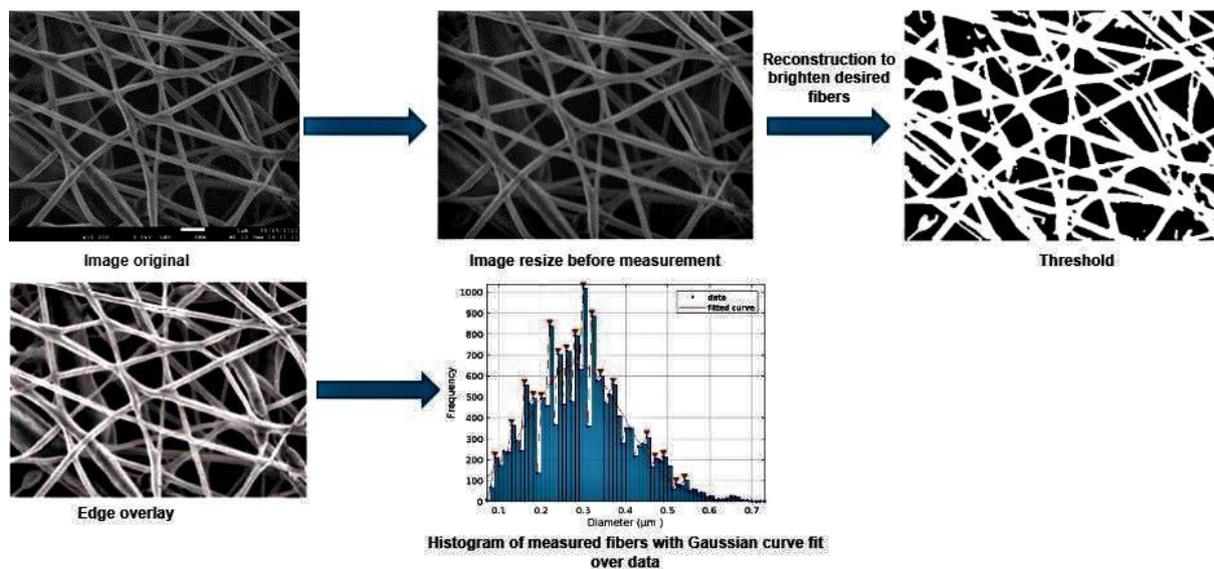


Figure 20: différentes étapes des procédés SIMPoly en prenant comme exemple 21w/v% de PCL dissous dans du CHCl_3/DMF de rapport 7/3.

L'analyse de l'alignement a été réalisée à l'aide du plugin Directionality d'ImageJ, qui comporte quatre paramètres : la direction, la dispersion, la quantité et la qualité (204). Pour effectuer une analyse globale et comprendre comment les nanofibres, l'accent a été mis uniquement sur deux paramètres, i.e., la qualité, pour évaluer l'alignement global, et la direction. Le plugin Directionality permet de déterminer comment les nanofibres sont orientées dans une direction donnée. Le paramètre appelé « qualité » est l'ajustement de la distribution gaussienne. Lorsque la valeur de qualité est égale à 0, cela signifie que la distribution des nanofibres est complètement aléatoire. Lorsque la valeur est de 1, la distribution des nanofibres est totalement alignée.

2.5.3.2- Propriétés de mouillabilité de la membrane

Le test de mouillabilité est une méthode couramment utilisée pour mesurer l'angle de contact. Dans cette étude, la méthode de dépôt de gouttelettes a été utilisée pour évaluer la mouillabilité de la membrane électrofilée, afin de déterminer la présence de DTE à la surface ou au cœur de la membrane. Pour ce faire, une micro-seringue a été utilisée pour déposer une goutte de liquide sur la surface de la membrane. Le dispositif "Digidrop" de GBX scientifique LTD (France), composé d'une caméra, d'un système d'analyse et de traitement d'images et d'un logiciel de mesure appelé "Visio-drop", a été utilisé pour mesurer les angles de contact. Dans cette étude, de l'eau a été utilisée pour évaluer la mouillabilité de la surface, et dix gouttes d'un volume d'environ 4µL ont été déposées sur la surface de la membrane.

2.5.3.3- Analyse thermique de la membrane

2.5.3.3.1- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Pour l'analyse DSC, l'instrument Mettler Toledo DSC3+ (Zaventem, Belgique), piloté sur PC avec le logiciel Stare a été utilisé pour évaluer l'impact de différentes quantités des diaryléthènes (DTE) sur la cristallinité du PCL. Les tests ont été effectués sous atmosphère d'azote à un débit de 50 ml/min pour éviter l'oxydation. Pour chaque expérience, des échantillons à base de DTE /PCL (0,95 ; 2,85 ; 5,7 ; 11,4 w/w %) pesant entre 5 et 10 mg ont été placés dans des capsules d'aluminium scellées. Dans un premier temps, chaque membrane a été maintenue à une température constante de 10°C pendant 3 minutes. Ensuite, la température a été augmentée de 10°C à 120°C à une vitesse contrôlée (10°C/min), suivi d'une étape isotherme à 120 °C pendant 3 minutes. Par la suite, les membranes ont été refroidies de 120 à 10°C en utilisant une vitesse de refroidissement contrôlée similaire (10°C/min). Ce cycle de chauffage et de refroidissement a été répété une seconde fois. Lors de premier cycle a permis d'éliminer toute l'histoire thermique et le second a permis de garantir une comparaison précise des résultats.

Au cours de l'analyse thermique, plusieurs paramètres ont été déterminés pour chaque membrane. Il s'agit notamment de la température de début de fusion (Onset (T_m)), qui correspond à la température à laquelle la membrane passe de l'état solide à l'état liquide et de la température de début de cristallisation (Onset (T_c)), qui représente la température à laquelle la membrane commence à former des structures cristallines lors du refroidissement, ainsi que les enthalpies de fusion (ΔH) et de cristallisation (ΔH_c) de chaque transition. Pour évaluer le degré de cristallinité (χ) des membranes, l'équation (5) a été utilisée.

$$\chi(\%) = 100 * \frac{\Delta H}{\Delta H^\circ} * \frac{1}{1 - W_{DTE}} \quad (5)$$

Où ΔH est l'enthalpie de fusion, ΔH° est la chaleur de fusion associée au PCL cristalline pur (136 J/g) (205), et W_{DTE} est la proportion de DTE dans la formulation du mélange. Chaque test a été effectué deux fois, avec au moins trois expériences indépendantes.

2.5.3.3.2- Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'objectif principal est d'évaluer si l'ajout de DTE influence la température de dégradation des membranes. Pour ce faire, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur les

membranes afin d'étudier l'impact de DTE sur leur température de dégradation. Les membranes ont été testées sans DTE et avec des concentrations variables de DTE. Les mesures ATG ont consisté à chauffer les membranes de 20 à 700 °C à une vitesse de 10 °C/min sous atmosphère d'azote. Pour évaluer cet effet, les températures de dégradation initiales ($T_5\%$), le pourcentage de perte de masse dérivé (dTG) ont été déterminées pour chaque membrane.

2.5.3.4- Propriétés photochromiques de la membrane électrofilée

Afin de déterminer si un polymère présente des propriétés photochromiques, il doit passer de son état fondamental à un état excité et vice versa. Dans cette étude, un spectrophotomètre CM-3610a a été utilisé pour vérifier le phénomène de photochromisme sur les membranes contenant différentes proportions de DTE en mode réflectance dans une plage de longueurs d'onde allant de 360 à 740 nm.

2.5.3.4.1- Mesure de cinétique de coloration/décoloration de la membrane

Pour la procédure de coloration, une membrane sans DTE a été utilisée comme référence. Par la suite, les échantillons composés de DTE /PCL ont été soumis à une illumination d'une durée variable, i.e., 0, 10, 15, 30, 60, 120, 600 et 1200 secondes, sous un rayonnement ultraviolet (UV) à l'aide d'une lampe torche d'une longueur d'onde de 365 nm, possédant une puissance de 1 watt, avec un angle d'incidence de 90 degrés. La membrane a été placée à une distance de 2 cm par rapport à la source et les mesures spectrophotométriques ont été effectuées toutes les 10 secondes après le retrait de l'échantillon de la source d'irradiation.

Une fois que les membranes ont atteint leur saturation à $t=1200$ secondes, les processus de décoloration ont été commencés par une exposition directe de la membrane (DTE/PCL) à un rayonnement visible. Cette exposition a été réalisée en utilisant une lampe torche d'une longueur d'onde de 593 nm et d'une puissance de 3 watts, positionnée à une distance de 3 cm de la membrane. Le temps d'illumination a été maintenu constant, similaire à celui utilisé pour les UV. Il faut noter que chaque test a été répété deux fois pour chaque membrane. La Figure 21 présente de manière schématique les protocoles de coloration et décoloration adoptés pour les différents échantillons.

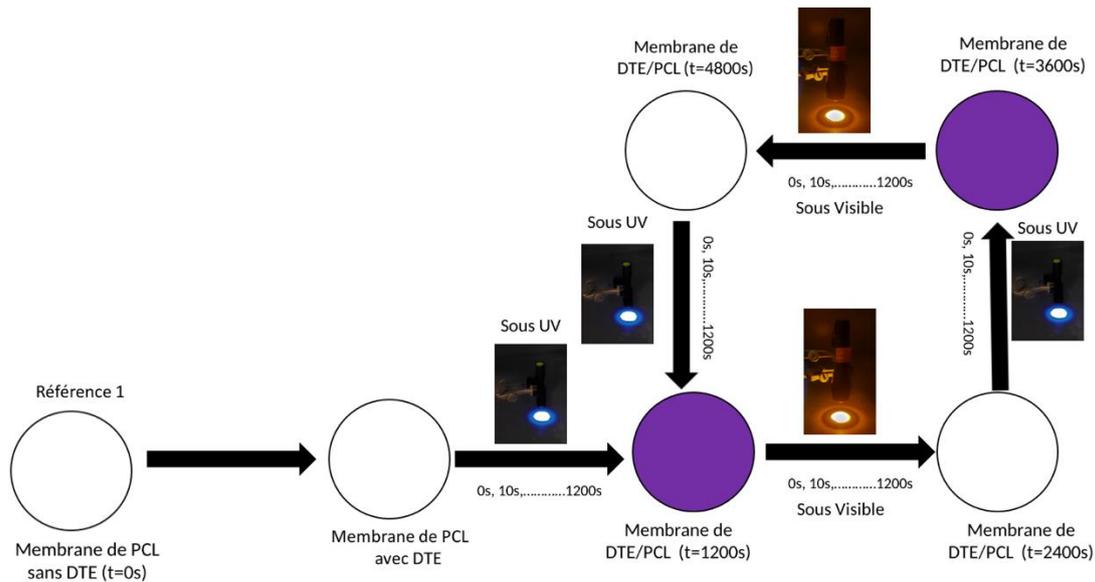


Figure 21: exemple des cycles de coloration de la membrane.

Pour l'échantillon de 5,70 w/w % de DTE dans le PCL, l'ordre des étapes de coloration et de décoloration a été modifié. Initialement, la membrane a été exposée pendant 20 minutes sous une source de lumière UV pour colorer l'échantillon. Ensuite, l'étape de décoloration a été entreprise en exposant la membrane à différentes durées d'illumination sous une source de lumière visible (10, 15, 30, 60, 120, 600 et 1200 secondes). Une fois que la membrane est devenue blanche, la coloration a été commencée en exposant à nouveau la membrane à différentes durées d'illumination sous une source de lumière UV (10, 15, 30, 60, 120, 600 et 1200 secondes). Ce processus a été répété lors d'une seconde série d'essais sur la même membrane.

L'exposition des échantillons au rayonnement UV/Vis a été réalisée dans l'obscurité (dans une chambre noire) à température ambiante. Pour évaluer l'effet photochromique, les paramètres de couleur CIELAB (L, a et b) ont été utilisés pour exprimer les changements de couleur. Les différences de paramètres ΔL , Δa et Δb ainsi que les différences totales de couleur ΔE ont été calculées à l'aide de l'équation (6).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (6)$$

Où, « L » représente la composante de luminosité de la couleur, « a » mesure la position d'une couleur sur l'axe rouge-vert de l'espace couleur, « b » mesure la position d'une couleur sur l'axe jaune-bleu de l'espace couleur. Les paramètres, ΔL , Δa , Δb sont les différences entre

les valeurs L, a et b et enfin, ΔE représente une mesure globale de la différence de couleur entre deux échantillons.

Un modèle mathématique de l' équation (7) , a été employé afin d'anticiper le comportement d'un matériau contenant une molécule photochromique lors de la coloration et de la décoloration accompagne souvent cette mesure (206).

$$\Delta E = (\Delta E_{\infty} - \Delta E_i) \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} + \Delta E_{\infty} \quad (7)$$

Où: ΔE_i est la valeur initiale lors d'exposition en UV et ΔE_{∞} est la coloration finale ou maximale, τ est le temps de relaxation et t est le temps d'exposition.

2.5.3.4.2- Évaluation de la résistance au vieillissement

Pour évaluer la résistance à la fatigue des membranes de DTE/PCL à différentes proportions, un protocole d'illumination a été mis en place. Dans un premier temps, les membranes ont été exposées à la lumière UV pendant une durée de 1 minute, suivie d'une décoloration sous lumière visible pendant 10 minutes. Ce processus de coloration et de décoloration a été répété à 10 reprises sur la même membrane. À la fin de chaque cycle d'irradiation, la valeur du coefficient K/S à une longueur d'onde de 580 nm a été mesurée.

2.5.3.4- Mesure de profil de suivi des déplacements.

2.5.3.4.4.1- Configuration de mesure des déplacements

Une fois la membrane électrofilée avec la molécule photochromique, un échantillon de 10 mm de longueur et 2 mm de largeur a été découpé de la membrane pour évaluer son effet photomécanique. Pour ce faire, celui-ci a été fixé verticalement à l'aide de pinces métalliques pendant 24 heures afin de stabiliser sa position et d'éviter toute interprétation erronée ou phénomène de relaxation mécanique.

L'objectif du microscope est fixé à 90° par rapport à la direction normale de la membrane. Les deux sources lumineuses (UV et visible) ont été positionnées à une distance de 7 cm de la surface de l'échantillon sous un angle mutuel de 20°. Un Arduino-UNO a été utilisé afin d'établir la connexion entre l'ordinateur de pilotage et les dispositifs de gestion de puissance des deux lampes. Pour ajuster d'autres paramètres tels que le temps de photo-irradiation, le logiciel

LabVIEW a été employé dans le cadre de cette étude. Par la suite, l'échantillon a été soumis à des cycles de photo-illumination VIS-UV et qu'une caméra a été installée pour capturer des images à une fréquence d'une image par seconde.

2.5.3.4.4.2- Post-traitement des images

Pour étudier le mouvement mécanique pendant le processus de photo-isomérisation, les images capturées par la caméra ont été assemblées pour créer une vidéo. Ensuite, la vidéo enregistrée a été exploitée à l'aide du logiciel Adobe After Effects pour suivre le déplacement d'un point A1 sélectionné. L'objectif était de mesurer le déplacement de ce point dans chaque image A2 afin de calculer la distance parcourue par rapport au point initial, à l'aide de l'équation (8).

$$D = D(A1 - A2) = \sqrt{(X_{A1} - X_{A2})^2 + (Y_{A1} - Y_{A2})^2} / (W) \quad (8)$$

Ou A1 est le point initial choisi, A2 le nouveau déplacement que le point A1 est parcourue et enfin w est le facteur d'étalonnage associé au microscope de la lentille, est égale à de 89 mm/pixel (Figure 22). Ce facteur permet de convertir la distance en pixels en millimètres.

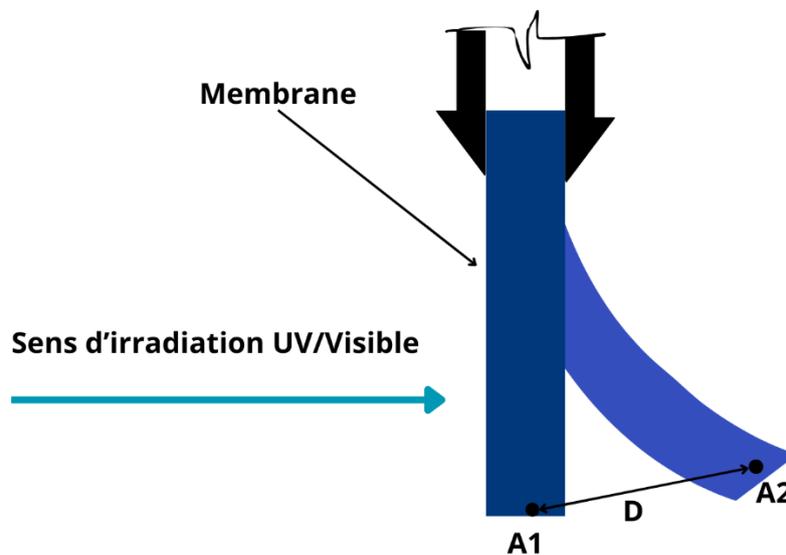


Figure 22: schéma du calcul de la distance de déplacement.

2.5.3.4.4.3- Programme d'illumination de la membrane

L'étude de l'effet photomécanique constitue un défi complexe à relever. Pour ce faire, la concentration de DTE (2,85 ; 5,7 ; 11,42 w/w %) a été d'abord étudié en fixant la durée d'irradiation, au sein d'un protocole nommé le « programme de 3 heures ». Les membranes ont

été soumises à cinq cycles pour examiner l'impact de la concentration de DTE sur l'effet photomécanique. Il faut de noter que dans ce programme, un cycle consiste en :

- 30 minutes sans la lumière UV/Vis.
- 3 heures d'exposition sous rayonnement visible.
- 30 minutes sans la lumière UV/Vis.
- 3 heures d'exposition sous rayonnement UV.

La durée d'exposition a également été étudiée pour différents programmes, en maintenant la concentration de DTE à 5,70 w/w %

1- Programme de 3 heures

L'échantillon a tout d'abord été sans la lumière UV/Vis pendant 30 minutes afin de le stabiliser. Ensuite, la membrane a été exposée à la lumière visible (310 nm, 590 nm à 796 μ W) pendant 3 heures, suivie de 30 minutes sans la lumière, puis de 3 heures d'exposition sous rayonnement UV (310 nm, 590 nm à 796 μ W) et ce cycle a été répété 5 cycles (Figure 23).

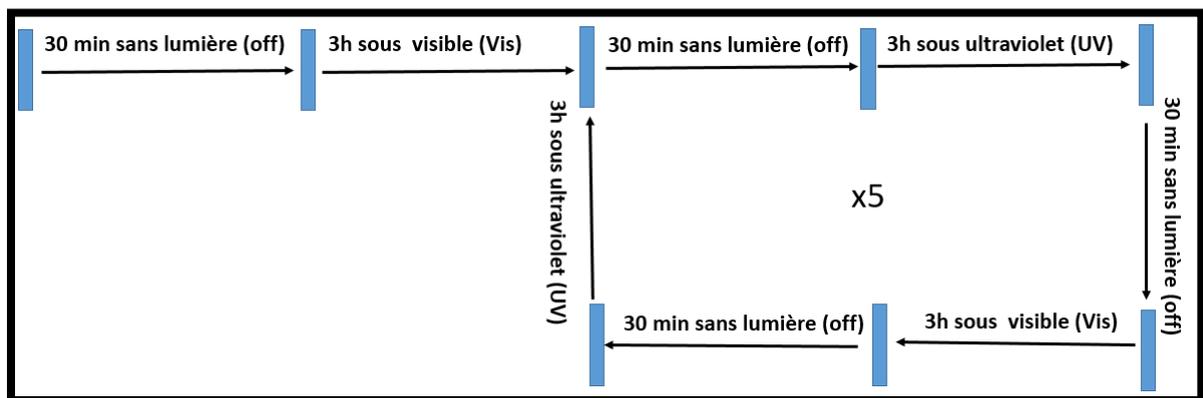


Figure 23: cycle d'exposition du programme de 3h.

2- Programme de 1 heure :

L'échantillon a tout d'abord été sans la lumière UV/Vis pendant 15 minutes afin de le stabiliser. Ensuite, la membrane a été exposée à la lumière visible (310 nm, 590 nm à 796 μ W) pendant 1 heures, suivie de 15 minutes sans la lumière, puis de 1 heures d'exposition sous le rayonnement UV (310 nm, 590 nm à 796 μ W) et ce cycle a été répété 5 cycles (Figure 24).

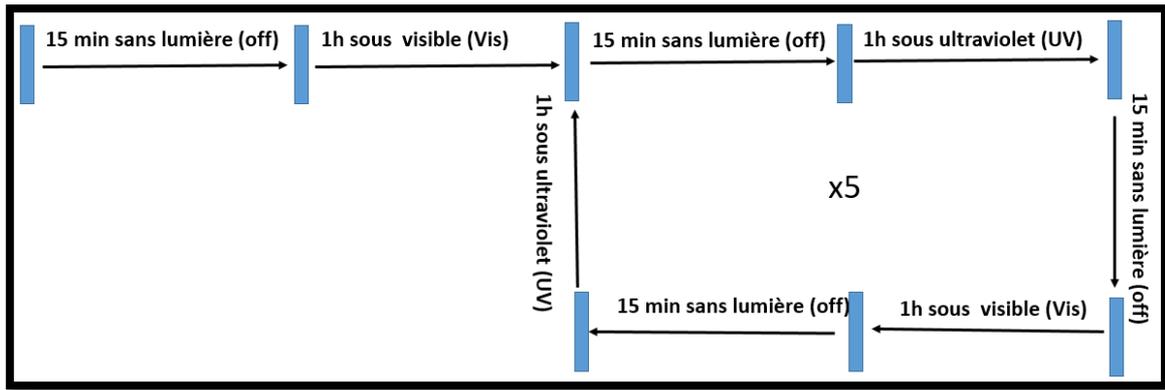


Figure 24: cycle d'exposition du programme de 1h.

3- Programme de 20 minutes :

L'échantillon a tout d'abord été sans la lumière UV/Vis pendant 5 minutes afin de le stabiliser. Par la suite, la membrane a été soumise à une exposition à la lumière visible (310 nm, 590 nm à 796 μW) pendant 20 minutes, suivie d'une période de 5 minutes sans la lumière, puis de 20 minutes d'exposition sous le rayonnement UV (310 nm, 590 nm à 796 μW) (Figure 25). Ce cycle a été répété 5 fois pour la membrane contenant 5,70 w/w % de DTE par rapport au PCL, et 12 fois pour la membrane contenant 11,42 w/w % de DTE par rapport au PCL.

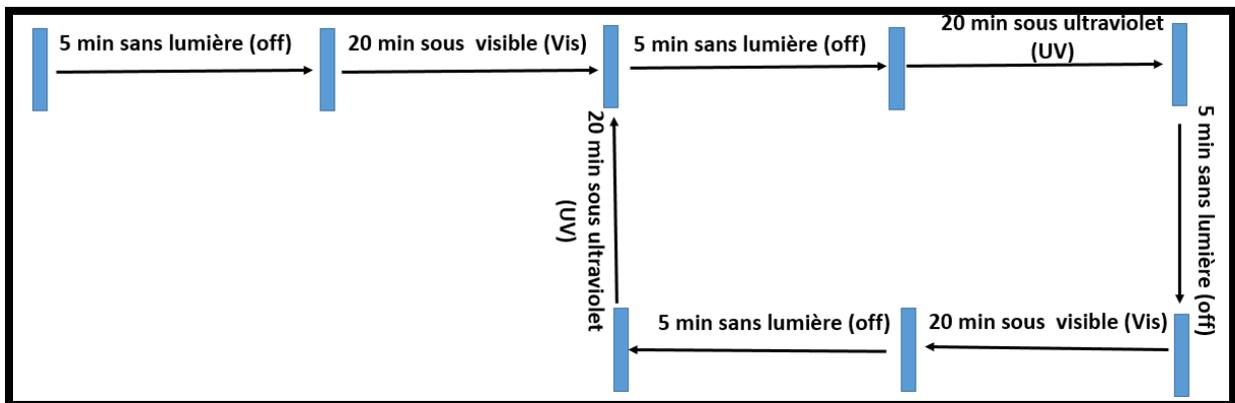


Figure 25: cycle d'exposition du programme de 20 minutes.

Chapitre 3 : Optimisation des systèmes de solvants et des paramètres de l'électrofilage du polycaprolactone

3.1- Approche théorique pour le choix du solvant pour l'électrofilage

Le choix du solvant est crucial dans le processus d'électrofilage, car il est important de sélectionner un solvant dont la volatilité est optimale. En effet, un solvant trop volatil pourrait entraîner le dépôt de gouttelettes de polymère sur le collecteur, tandis qu'un solvant peu volatil pourrait engendrer la formation de fibres humides. Afin de choisir les solvants les plus adaptés pour le polymère (PCL), la première étape consiste à déterminer leurs paramètres de solubilité. Il est donc pertinent de débiter en exposant les méthodes couramment employées pour calculer ces paramètres. Les premiers à avoir proposé une approche théorique pour évaluer la qualité des solvants (bon, mauvais, partiel) dans un polymère étaient Hildebrand et Scott (207). Ils ont établi une corrélation entre les paramètres de solubilité et l'énergie cohésive, en utilisant l'équation (9).

$$\delta_t = \sqrt{\frac{\sum E_{coh}}{V_m}} \quad (9)$$

Avec V le volume molaire et E_{coh} l'énergie de cohésion, δ_t s'exprime en $\text{MPa}^{1/2}$. Malheureusement, ce modèle n'est connu que pour les molécules qui ne possèdent pas de liaisons hydrogènes polaires et pour un nombre limité de solvants. Par conséquent, cette théorie ne suffit pas pour décrire les paramètres de solubilité de manière générale. C'est pour remédier à cette limitation que Hansen (208) a eu l'idée, vers la fin de 1967, de combiner les paramètres de solubilité de Hildebrand en trois parties distinctes, i.e., la composante de force polaire (δ_p), la composante de force de dispersion (δ_d) et la composante de liaison hydrogène (δ_h). Cette approche a été formalisée dans l'équation (10).

$$\delta_t = (\delta_p^2 + \delta_d^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (10)$$

Les trois paramètres susmentionnés ne peuvent être déterminés directement, mais doivent être calculés indirectement au moyen d'une méthode de calcul expérimental impliquant la mise en

contact du polymère étudié avec une série de solvants. Étant donné que l'obtention de ces valeurs par voie expérimentale est à la fois longue et coûteuse, il est nécessaire de recourir à des calculs théoriques pour évaluer les propriétés physiques pertinentes. Plusieurs méthodes de calcul ont été développées pour prédire la qualité d'un solvant dans un polymère dont les propriétés physico-chimiques sont inconnues (209). Parmi ces méthodes, la contribution de groupe, développée par Hoftyzer et van Krevelen, est la plus couramment utilisée (210). Cette méthode de prédiction est applicable aux polymères en prenant en compte l'unité répétitive.

La première étape pour calculer les paramètres de solubilité du PCL consiste à décomposer ces molécules en petits fragments en utilisant des groupements chimiques structurels, tels que présentés dans le Tableau 7. Les valeurs de ces fragments peuvent être trouvées dans l'annexe 5. Selon la méthode proposée, les paramètres de solubilité, totaux et partiels, sont calculés à l'aide de l'équation (11).

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V_m} \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V_m} \quad \delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V_m} \quad \text{Avec } V_m = \sum V_{mi} \quad (11)$$

Où F_d est le composant de dispersion, F_p le composant polaire, E_{hi} la contribution des forces de liaison hydrogène à l'énergie cohésive, i le groupe contributeur et V_m le volume molaire du polymère calculé par la méthode de Hoy (208).

Tableau 7: décomposition du PCL en groupes chimiques.

Polymère d'étude	Groupements chimiques	Fréquence	F_{di} (MJ/m ³) ^{1/2} . mol ⁻¹	F_{pi} (MJ/m ³) ^{1/2} . mol ⁻¹	E_{hi} J/mol	V_m (cm ³ /mol)
PCL	COO	1	390	490	7000	23,7
	CH ₂	5	270	0	0	15,5
	$\sum i$		1740	490	7000	101,2

Le

Tableau 8 présente, les résultats obtenus pour les paramètres de solubilité du PCL. Les valeurs déterminées au cours de cette étude correspondent étroitement à celles rapportées dans la littérature (211).

Tableau 8: HSP de PCL à partir Hoftyzer et Van-Krevelen.

	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t
PCL	17,66	4,97	8,43	20,20

Afin d'évaluer la solubilité des polymères dans les solvants sélectionnés, il est également nécessaire de connaître les paramètres de solubilité des solvants, qui sont obtenus à partir de données expérimentales recueillies dans la littérature. À cette fin, nous avons utilisé 50 solvants provenant des données HSP (208) pour identifier le solvant le plus optimal pour dissoudre les polymères et ces solvants sont répertoriés dans l'annexe 6. Après avoir déterminé les paramètres de solubilité partiels de chaque solvant, la sélection des solvants appropriés pour solubiliser chaque polymère est importante, car il n'existe pas de solvant universel pour tous. Pour différencier les solvants adéquats des solvants inappropriés, une méthode d'analyse graphique utilisant Microsoft Excel a été utilisée comme décrit dans l'article (212). L'interprétation de cette analyse est basée sur le modèle géométrique tridimensionnel de Hansen, où chaque composé est considéré comme un point de coordonnées (δ_p , δ_d , δ_h) avec un rayon d'interaction R_0 au sein de la sphère de solubilité. La valeur de R_0 a été déterminée en la faisant varier jusqu'à obtenir le meilleur ajustement, comme présenté dans le Tableau 9.

Tableau 9: rayon d'interaction de nos polymères.

Polymère	R_0	Meilleur ajustement
PCL	5,1	0,973

Le centre de la sphère de solubilité correspond aux paramètres de solubilité du PCL, qui ont été calculés au préalable à l'aide de la méthode Hoftyzer et Van-Krevelen. Afin de calculer l'écart entre un solvant spécifique et le centre de la sphère, la distance R_a est calculée à l'aide de l'équation (12).

$$R_a = 2\sqrt{(\delta_{d,p} - \delta_{d,s})^2 + (\delta_{p,p} - \delta_{p,s})^2 + (\delta_{h,p} - \delta_{h,s})^2} \quad (12)$$

Où δ_d , δ_p , et δ_h sont la solubilité de Hansen et les termes « p » et « s » correspondent aux paramètres du polymère et du solvant, respectivement.

En général, les chercheurs utilisent les paramètres δ_p et δ_h pour ce type de modélisation. Dans la sphère de solubilité présentée dans la Figure 26, les solvants ayant une distance plus courte avec le polymère ont une affinité plus forte et sont donc considérés comme de bons solvants. Ces solvants se situent à l'intérieur de la sphère de solubilité et obtiennent une différence d'énergie relative (RED) inférieure à 1 par rapport au PCL. En revanche, les solvants mal adaptés autrement dit « mauvais » se situent à l'extérieur de la sphère de solubilité et ont une valeur RED supérieure à 1 par rapport au PCL.

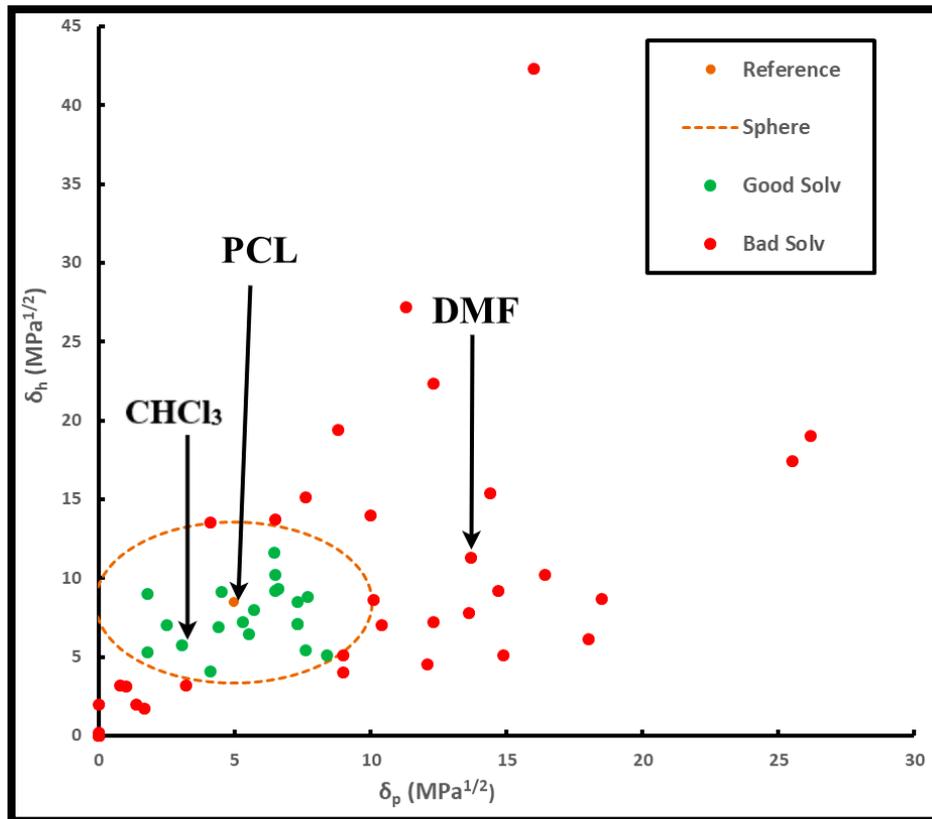


Figure 26: sphère de solubilité du PCL testé dans 50 solvants, déterminée par la méthode de Hoftzyer et Van-Krevelen.

Les solvants qui ont été identifiés comme étant les plus adaptés au PCL sont les suivants : chloroforme, 1,4-dioxane, 1,3-dioxolane, ethyl acetate, méthylène dichloride (dichlorométhane), tétrahydrofurane (THF), furane, 1,1-dichloroacetone, anisole, benzyle méthacrylate, formate de butyle, lactate de butyle, cyclohexanone, succinate de diméthyle, tou-2,5,7,10-tétraoxaundécane, galaster EL-98, α -chloro-méthyl acrylate, dichlorure de méthylène. Bien que le furane et le méthacrylate de benzyle soient plus proches du PCL que le chloroforme, il est important de noter que ces solvants ne sont pas idéaux, car une bonne compatibilité entre le solvant et le polymère entraîne la formation de structures perlées ou de particules sphériques. Une compatibilité partielle entre le solvant et le polymère entraîne la formation d'une structure

fibreuse. Par conséquent, du DMF a été ajouté au chloroforme afin de réduire les diamètres des nanofibres.

3.2- Stratégie pour le choix de solvants

3.2.1- Analyse de la viscosité pour choisir une concentration optimale

Dans l'objectif d'approfondir la compréhension de l'influence de la concentration sur la viscosité et d'établir une corrélation entre ces deux paramètres, l'équation (4) a été utilisée pour calculer le taux de cisaillement appliqué à la solution de polymère en fonction de l'aiguille d'électrofilage. En fixant ce taux de cisaillement à $12,9 \text{ s}^{-1}$, les viscosités des solutions de PCL dans le CHCl_3/DMF à différents rapports (10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5 v/v %) ont été mesurées pour sélectionner une concentration légèrement supérieure à la concentration d'enchevêtrement (C_e) et tracées dans la Figure 27. Pour les rapports 10/0, 6/4, 5/5 et 0/10, les courbes présentent trois régimes délimités par les concentrations (C^*) et (C_e). Lorsque la concentration en PCL est de 9, 10, 10, et 12 w/v % respectivement pour les rapports 0/10, 6/4, 5/5, et 10/0, la pente de la courbe change indiquant que cette concentration correspond à la C^* du système PCL/ CHCl_3/DMF . Si la concentration choisie est inférieure à cette concentration critique, la possibilité d'obtenir des perles est très élevée. L'augmentation de la concentration en PCL augmente progressivement la viscosité de la solution et un nouveau d'inflexion émerge à une concentration de 20 w/v % pour les rapports 0/10, 5/5 et à 16 w/v % pour le ratio 6/4, ce dernier correspond à la concentration d'enchevêtrement (C_e).

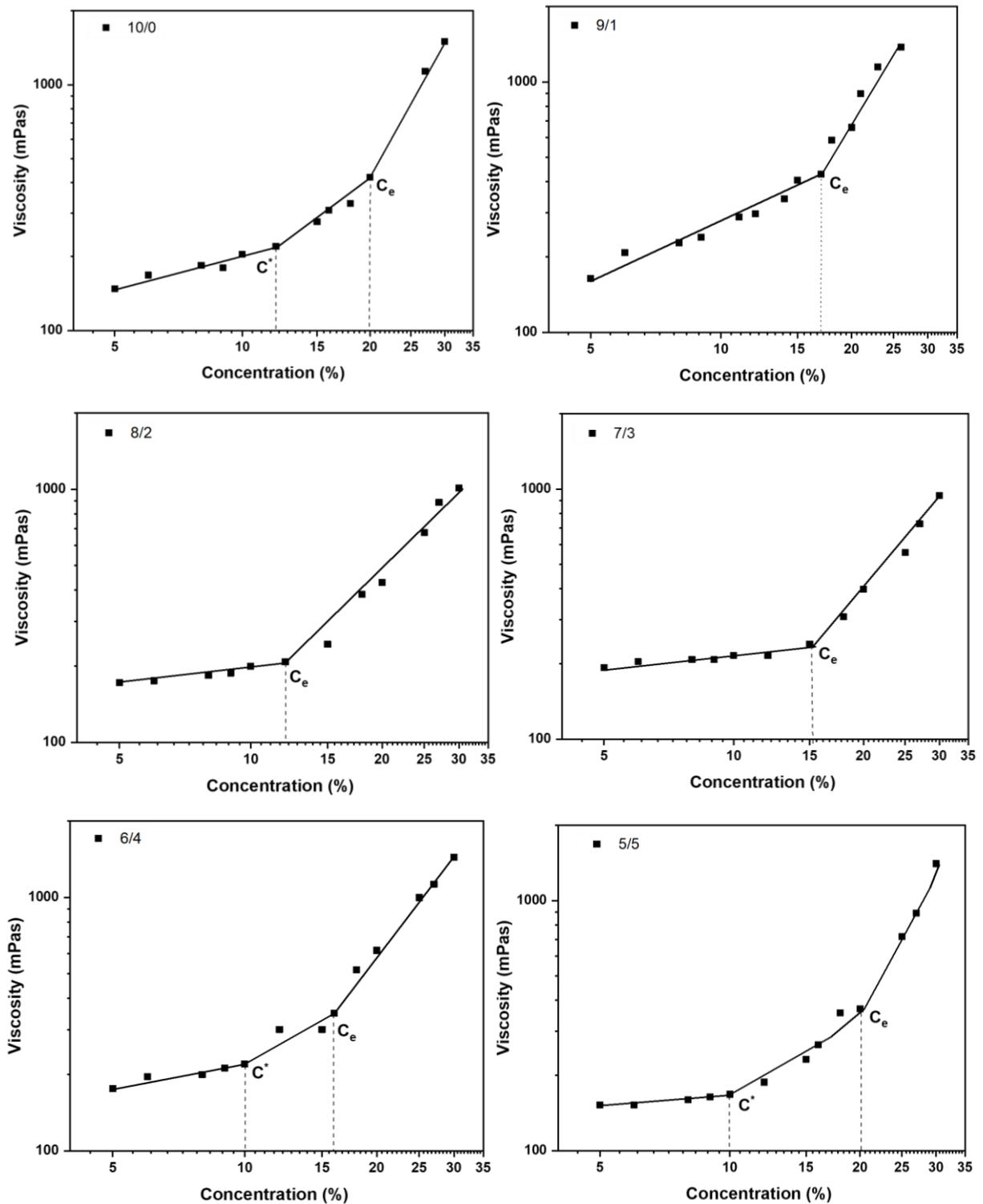


Figure 27: mesure de la viscosité en fonction du taux de cisaillement ($12,9 \text{ s}^{-1}$) des différentes solutions de PCL dans des différents rapports de CHCl_3/DMF (10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5).

De façon similaire à ce qui a été mentionné précédemment, les modifications de pente se produisent aux seuils de 12, 15 et 17 w/v % pour les rapports 8/2, 7/3 et 9/1, respectivement. Au-delà de cette concentration, la pente ne change plus de direction et continue d'augmenter, indiquant la possibilité d'obtenir une membrane complètement fibreuse au-delà de cette

concentration. Cette étude vise à sélectionner une concentration légèrement supérieure à la concentration d'enchevêtrement (C_e) afin d'éviter la formation de grosses fibres de taille micrométrique. Suite à une analyse approfondie de la courbe dans son ensemble, il a été déduit qu'il est envisageable d'obtenir une membrane entièrement fibreuse avec une concentration de 21 w/v %.

La Figure 28, présente un exemple de courbe de viscosité en fonction des différents taux de cisaillements pour des solutions ayant une concentration de 21 w/v % de PCL, dissoute dans un système de solvant binaire CHCl_3/DMF de divers rapports (10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5 en v/v %).

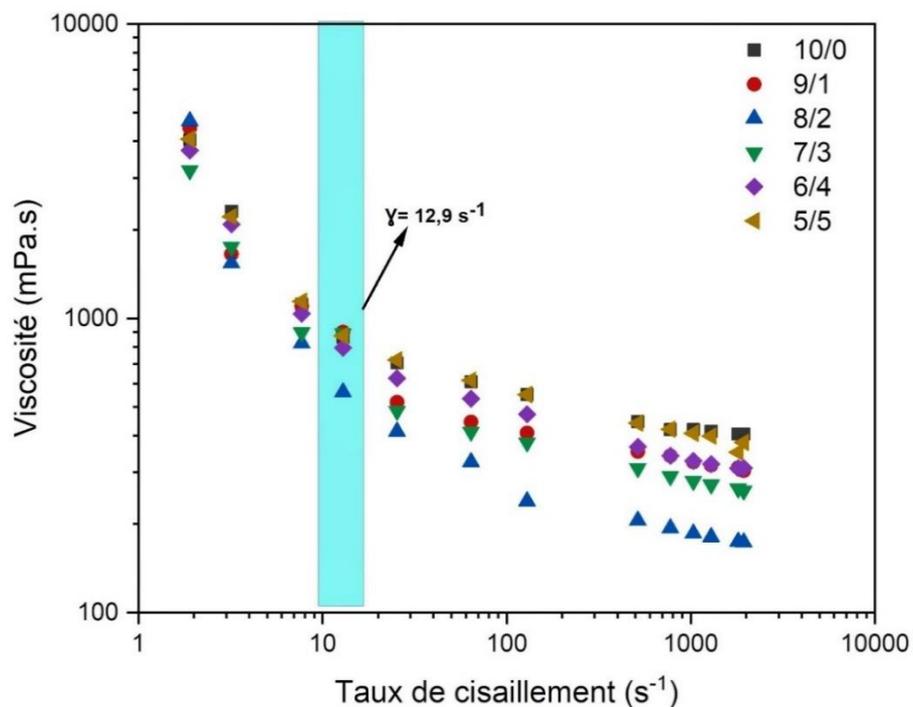


Figure 28: variations de viscosité en fonction des différents taux de cisaillement sur les solutions polymériques de PCL à différents rapports.

L'augmentation du taux de cisaillement exerce une contrainte de cisaillement accrue sur les molécules de la solution polymérique, ce qui peut altérer la structure moléculaire et affecter la viscosité. Pour tous les rapports, deux comportements distincts ont été observés. Lorsque le taux de cisaillement varie de $1,9 s^{-1}$ à $130 s^{-1}$, la viscosité de la solution polymérique diminue avec l'augmentation de taux de cisaillement. Cette diminution provient peut-être du fait que les chaînes moléculaires glissent les unes aux-autres en s'orientant dans la direction de l'écoulement ce qui réduit la viscosité de la solution et caractérise un fluide pseudo-plastiques. Au-delà de $129 s^{-1}$, la viscosité de la solution reste constante, indiquant un comportement newtonien. En ce qui concerne l'effet de la teneur en PCL sur la viscosité, l'augmentation de la

teneur en PCL dans la solution renforce l'interaction entre les chaînes moléculaires, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité.

3.2.2- Impact du type de solvant sur la morphologie des nanofibres

La solution de polymère a été préparée en utilisant une concentration fixe de 21 w/v % de PCL dans un mélange de solvants de CHCl_3/DMF à différents rapports (10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5 v/v %) afin de déterminer le rapport optimal pour produire des nanofibres sans ou avec très peu de perles. Pour ce faire, chaque solution a été électrofilée avec des paramètres d'électrofilage fixes (distance entre l'aiguille et le collecteur (TCD), débit et tension à 20 cm ; 0,7 ml/h ; et 20 kV respectivement) et les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sont présentées en la Figure 29. Dans le cas du rapport 10/0, le mélange ne contient pas de DMF, ce qui signifie que le PCL a été dissoute uniquement dans du chloroforme. Lors de l'électrofilage de ces solutions de polymères, des nanofibres grossières et irrégulières avec des perles ont été recueillies sur la feuille d'aluminium. Cela peut s'expliquer par le fait que le chloroforme est un solvant très volatil et qu'une évaporation trop rapide du solvant peut conduire à l'instabilité du jet électrofilé et à la formation de perles, ce qui rend le processus d'électrofilage plus difficile à contrôler. La volatilité correspond à la capacité d'un solvant à s'évaporer rapidement à température ambiante. En ajoutant 10% de DMF au mélange PCL/ CHCl_3 dans un ratio de 9/1, il a été démontré que ce rapport permet d'obtenir les nanofibres avec le moins de perles, avec un diamètre moyen de 345 ± 113 nm, légèrement supérieur à ceux obtenus pour les autres rapports, qui sont 231 ± 62 , 230 ± 26 , et 241 ± 57 nm pour les rapports 7/3, 6/4, et 5/5 respectivement. Cette observation peut être attribuée aux faits que le DMF est un solvant polaire moins volatil que le chloroforme, et que son ajout au mélange peut améliorer la dispersion de le PCL dans le solvant et réduire la volatilité élevée du chloroforme. Pour les rapports 7/3, 6/4 et 5/5, lorsque la proportion de DMF dans la solution d'électrofilage augmente et que la proportion de CHCl_3 diminue, cela affecte la capacité des fibres à sécher avant d'atteindre le collecteur. Par conséquent, les fibres peuvent être sujettes à la formation de défauts de perles lorsqu'elles ne sèchent pas complètement avant d'atteindre le collecteur (205). Il est à noter que le PCL n'a pas été électrofilé avec une solution contenant 100% de DMF car la solution se solidifiait rapidement dans la seringue. Dans le cas du rapport 8/2, les fibres se sont collées entre elles. La raison de ce comportement peut être attribuée au gonflement des fibres par le solvant, induisant ainsi des phénomènes de coalescence.

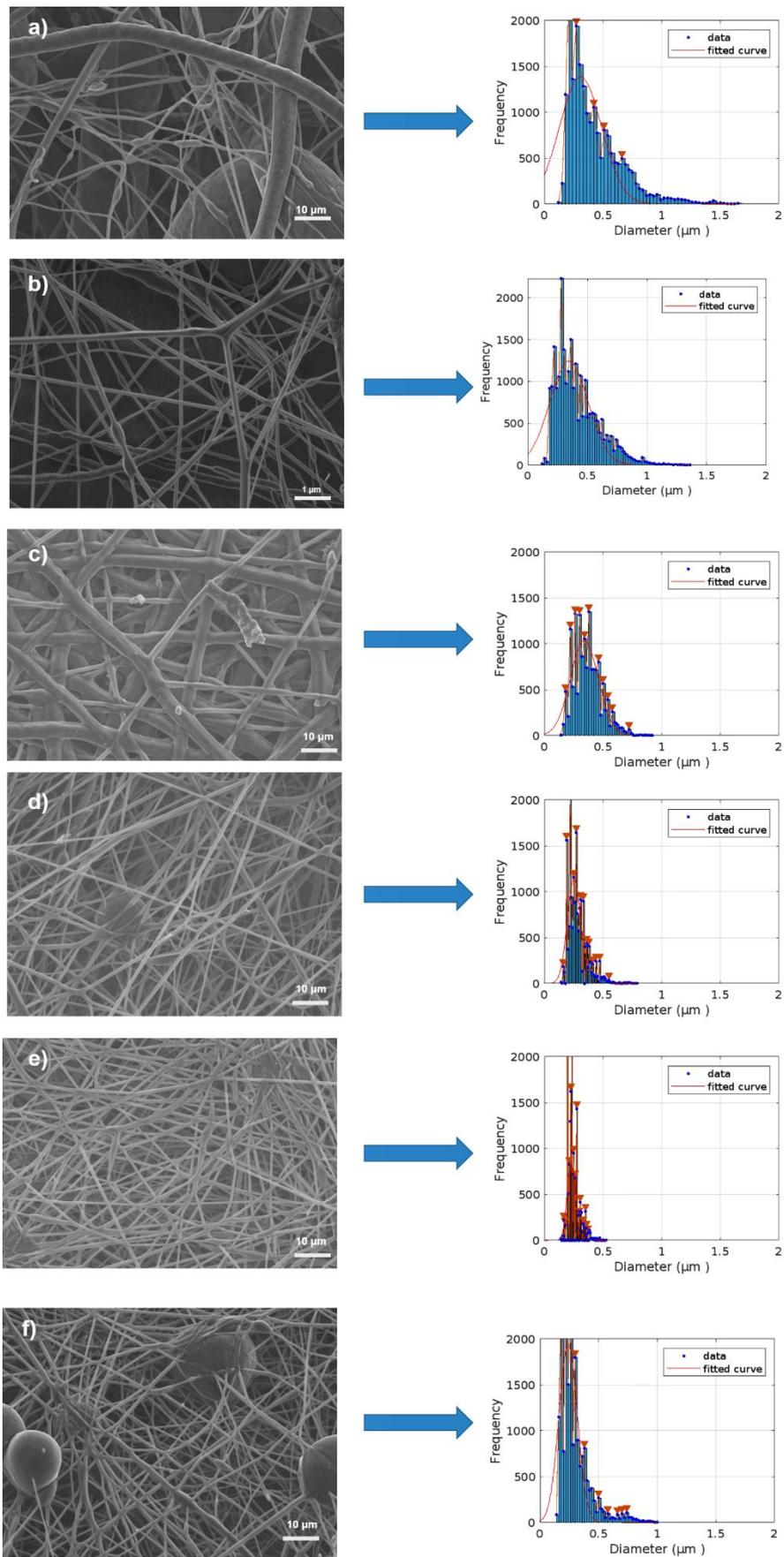


Figure 29: images en MEB de la membrane contenant 21w/v % de PCL dissous dans différents rapports de CHCl₃/DMF : a) 10/0 , b)9/1, c)8/2, d)7/3, e)6/4, f)5/5, avec un grossissement de x5000.

D'après les données présentées dans le Tableau 10, il a été constaté que les diamètres mesurés à l'aide du logiciel SIMPoly n'a pas d'impact significatif quel que soit le rapport CHCl₃/DMF dans cette étude.

Tableau 10: analyse comparative des diamètres des nanofibres de PCL dans divers rapports.

Solvant (CHCl ₃ /DMF)	Diamètre (nm) SIMPoly
10/0	312±130
9/1	345±113
8/2	342±83
7/3	231±62
6/4	230±26
5/5	241±57

Après avoir examiné les diamètres et les morphologies des nanofibres collectées, **le rapport 9/1 est considéré comme le mélange de solvant optimal pour dissoudre le PCL**. Ce rapport de solvant de CHCl₃/DMF a donné lieu à des nanofibres présentant une densité de perles inférieure à celle observée pour les autres rapports testés.

3.2.3- Effet des différents paramètres d'électrofilage sur la forme du cône de Taylor

De nombreuses études d'électrofilage ont été menées ces dernières années ne rapportant aucune information sur le cône de Taylor, alors que c'est un paramètre indispensable jouant un rôle important sur les nanofibres produites. La forme du cône de Taylor est caractérisée par un seul paramètre son angle. L'objectif de cette section vise à résoudre cette problématique en procédant à la mesure et à l'évaluation des diverses formes du cône de Taylor obtenues au cours du processus d'électrofilage. Cette analyse a été menée en fonction de plusieurs paramètres, i.e., la concentration, les rapports, la tension, le débit et la distance. Quatre solutions de différentes concentrations (12,15,18,21 et 30 w/v%) de PCL dans le système de CHCl₃/DMF 9/1 ont été électrofilées et les différentes formes du cône de Taylor obtenues avec différentes concentrations de PCL sont illustrées dans la Figure 30. Les résultats obtenus de cette analyse ont été regroupés dans le Tableau 11.

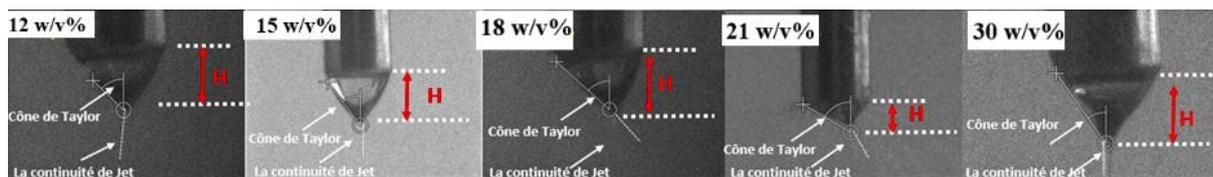


Figure 30: images du cône de Taylor obtenues à différentes concentrations de PCL dans le CHCl_3/DMF de rapport 9/1 (paramètres de fonctionnement : tension appliquée : 20 kV, débit d'alimentation : 0,7 ml/h , TCD : 20 cm, aiguille : jauge 20).

Pour la concentration de 21 w/v % de PCL, le cône de Taylor présente une hauteur plus réduite par rapport aux autres concentrations qui maintiennent une hauteur relativement constante de 0,5 mm. Cette observation peut potentiellement s'expliquer par la présence de plusieurs jets distincts, pouvant engendrer un phénomène de coalescence des jets, ce qui a pour effet de réduire la hauteur du cône de Taylor. Quant à l'angle du cône de Taylor, une étude antérieure a relevé des variations dans la plage de $35,2$ à $49,8^\circ$. Dans le contexte de cette étude, les différents angles du cône de Taylor se situent en général dans la plage mentionnée préalablement, à l'exception de la concentration de 21 w/v %, qui présente un cône de Taylor (58°) instable caractérisé par de multiples jets. Il convient de noter que d'autres études ont signalé des cônes de Taylor avec des angles différents, pouvant atteindre jusqu'à 50° (213).

Tableau 11: détermination des caractéristiques du cône de Taylor pour les différentes concentrations de PCL.

PCL concentration (w/v %)	Angle du cône de Taylor ($^\circ$)	Hauteur du cône de Taylor (mm)
12	47 ± 1	$0,51 \pm 0,01$
15	37 ± 1	$0,51 \pm 0,02$
18	45 ± 3	$0,51 \pm 0,01$
21	58 ± 1	$0,29 \pm 0,00$
30	35 ± 2	$0,50 \pm 0,01$

La forme du cône de Taylor présente également un impact sur les paramètres d'électrofilage. Comme illustré dans la Figure 31.a, cette dernière expose des représentations visuelles de cônes de Taylor obtenus en variant les rapports de CHCl_3/DMF . La concentration de PCL a été maintenue à 21 w/v % alors que les paramètres ont été fixés à : une tension appliquée de 20 kV, un débit de 1 ml/h, la distance 20 cm et l'aiguille à 20G. Lorsque le rapport CHCl_3/DMF est établi à 10/0, le cône de Taylor présente une stabilité, et une hauteur mesurée de 0,45 mm accompagnée d'un angle de $44 \pm 1^\circ$. Néanmoins, à mesure que la concentration de DMF augmente, la hauteur du cône de Taylor entame une décroissance progressive, aboutissant à la perte de sa structure caractéristique. Il est important de noter que même si le cône associé à la

solution électrofilée contenant uniquement du chloroforme est stable, il génère toutefois des nanofibres avec des perles de grande taille (Figure 29.a).

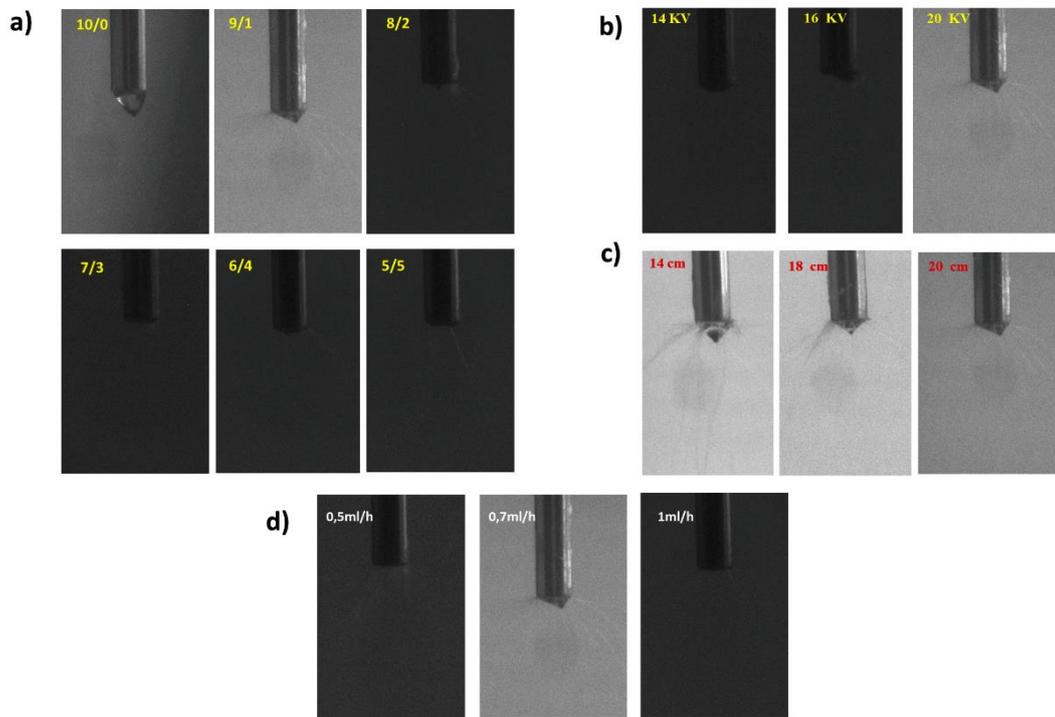


Figure 31: optimisation des paramètres du cône de Taylor : a) Variations des rapports de solvant de CHCl_3/DMF (concentration de PCL : 21 w/v%, paramètres d'électrofilage : Tension : 20 kV, Débit : 0,7 ml/h, TCD : 20 cm, Aiguille : Calibre 20). b) Étude des images du cône de Taylor pour Diverses tensions appliquées (Solvant CHCl_3/DMF = 9/1, paramètres d'électrofilage : Débit : 0,7 ml/h, Aiguille : Calibre 20, TCD : 20 cm, Tensions : 14 kV, 16 kV, 21 kV). c) Caractérisation du cône de Taylor à différents TCD (Solvant CHCl_3/DMF = 9/1, paramètres d'électrofilage : Débit : 0,7 ml/h, Aiguille : Calibre 20, TCD : 14 cm, 18 cm, 20 cm). d) Influence des vitesses d'alimentation sur la formation du cône de Taylor (Solvant CHCl_3/DMF = 9/1, paramètres d'électrofilage : Tension : 20 kV, Aiguille : Calibre 20, Vitesses d'Alimentation : 0,5 ml/h, 0,7 ml/h, 1 ml/h).

En ce qui concerne la tension d'électrofilage, il a été remarqué que la hauteur du cône de Taylor augmente considérablement avec l'augmentation de la tension, des valeurs de 0,11 mm ; 0,22 mm et 0,29 mm (Tableau 12) ont été obtenus pour des tensions d'électrofilage de 14, 16 et 20 kV respectivement (Figure 31.b). Cette corrélation entre la tension d'électrofilage et la hauteur du cône de Taylor peut être expliquée par les variations induites dans le champ électrique. En effet, au fur à mesure que la tension d'électrofilage augmente, l'intensité du champ électrique augmente également. Cette augmentation du champ électrique induit une force électrostatique plus forte agissant sur les charges électriques à l'intérieur de la solution polymère. Ces forces électrostatiques accrues favorisent l'expansion de la gouttelette et une plus grande accumulation de charges à la surface, conduisant finalement à une augmentation de la hauteur et d'angle du cône de Taylor hors de la plage mentionnée (60,3 et 59° pour 16 et 20 KV respectivement). Les images du cône de Taylor obtenues avec une solution de PCL (21 w/v %) à différentes distances entre la buse et le collecteur (TCD) sont présentées à la Figure 31.c.

Tableau 12: investigation des caractéristiques du cône de Taylor.

		Hauteur du cône de Taylor (mm)	Angle du cône de Taylor (°)
Rapports de solvant de CHCl ₃ /DMF	10/0	0,45±0,01	44±1
	9/1	0,29±0,00	58±1
	8/2	Faible	Faible
	7/3	Faible	Faible
	6/4	Faible	Faible
	5/5	Faible	Faible
Tensions (kV)	14	0,11±0,01	Faible
	16	0,22±0,01	Faible
	20	0,29±0,00	Faible
Distance (cm)	14	0,42±0,01	44,5±1
	18	0,32±0,01	53,5±3
	20	0,29±0,00	58±1
Débit (ml/h)	0,5	Faible	Faible
	0,7	0,29±0,00	58±1
	1	Faible	Faible

En augmentant progressivement la distance entre la buse et le collecteur, une réduction de la hauteur du cône de Taylor est observée en raison d'une diminution du champ électrique et la hauteur passe de 0,42 mm à 0,29 mm. Cette diminution de l'intensité du champ électrique induit une augmentation de l'instabilité du jet, ce qui se traduit par une dispersion plus large du jet de liquide. Cela contribue à élargir l'angle formé par les parois du cône de Taylor, passant d'une valeur initiale de 44,5° à une valeur finale de 58,3°, sur une plage de distances allant de 14 à 20 cm entre la buse et le collecteur. Comme le montre la Figure 31.d, lorsque le débit d'alimentation est de 0,5 ml/h et la formation du cône de Taylor n'est pas observée à la pointe de l'aiguille. Ceci peut s'expliquer par le fait que la force électro-hydrodynamique induite par le champ électrique n'est pas suffisamment importante pour surmonter la tension de surface qui tend à maintenir une forme plus régulière du liquide à l'extrémité de l'aiguille. En augmentant légèrement le débit à 0,7 ml/h, il a été observé qu'un cône de Taylor s'est progressivement formé à l'extrémité de la buse, présentant une hauteur mesurée à 0,29 mm, accompagné de multiples

jets émanant de son extrémité. Cependant, le cône de Taylor a de nouveau disparu lorsque le débit a été ajusté à 1 ml/h. L'apparition du cône de Taylor à un débit de 0,7 ml/h semble indiquer un état d'équilibre entre les forces en jeu. Pour le débit de 1 ml/h, il semble que la tension de surface et les contraintes mécaniques liées à l'écoulement peuvent dominer, entraînant la suppression du cône de Taylor et des jets.

3.3- Optimisation des paramètres d'électrofilage

3.3.1- Effet de la concentration de solution polymérique sur la morphologie des nanofibres de PCL

La taille et la morphologie des fibres dépendent en grande partie de la concentration. Toutefois, il est important que la solution ne soit ni trop diluée ni trop concentrée (214). En effet, la concentration de la solution a un impact significatif sur des propriétés clés telles que la viscosité et la tension superficielle. Dans cette section, des solutions de concentrations 12,15,18,21 et 30 w/v % de PCL dans CHCl_3/DMF (9/1) ont été sélectionnées et électrofilées dans les mêmes conditions (TCD : 20 cm, débit : 0,7 ml/h, et tension : 20 kV) afin d'examiner comment la concentration influence la morphologie des nanofibres obtenues. La Figure 32, présente la morphologie des fibres électrofilées en fonction de la concentration de la solution. Pour les concentrations de 12 w/v % de PCL, des nanofibres présentant généralement des billes de forme sphérique ont été observées sur le collecteur. Cette observation peut être attribuée au fait qu'il existe une insuffisance d'enchevêtrements entre les chaînes de polymères en raison de la faible concentration. En effet, les chaînes de polymères ne parviennent pas à former un réseau permanent significatif à cette concentration (Figure 32.a). Un comportement similaire est également constaté à des concentrations de solution de 15 w/v %.

La principale différence observée se situe dans les diamètres mesurés, qui ont légèrement augmenté en raison de l'accroissement de la viscosité (405 ± 28 mPa.s) (Figure 32.b). En augmentant la teneur de PCL dans la formulation, les billes sphériques observées pour les faibles concentrations (12 et 15 w/v %) ont été progressivement transformées en billes sous forme de fuseau (Figure 32.c) (215). La concentration de 18 w/v% est donc la limite entre la concentration d'enchevêtrement (C_e) des régimes semi-dilué et concentré. Les solutions polymères à très haute viscosité ont généralement des temps de relaxation plus longs, ce qui peut empêcher la fracture du fil éjecté pendant le processus et former un réseau permanent. Au fur à mesure que la valeur de la concentration de la solution augmente la forme de bille

commence à disparaître jusqu'à ce qu'une fibre uniforme soit formée, la transformation des fibres perlés en fibres sans défauts commence à 21 w/v% de PCL en solution (Figure 32.d) et à ce stade les interactions polymère/polymère deviennent prédominantes. Au-delà de cette concentration, une structure complètement fibreuse peut être obtenue, car les enchevêtrements des chaînes macromoléculaires sont capables d'égaliser la force de répulsion électrostatiques, qui s'opposent la tension de surface de la solution et favorisent la formation de fibres lisses (Figure 32.e).

L'impact de la concentration de la solution de polymère sur le diamètre des nanofibres a été largement étudié et rapporté dans la littérature. Il a été observé que la variation de la concentration de la solution est un facteur important qui peut avoir un effet significatif sur la taille des nanofibres produites. En effet, lorsque la concentration de la solution augmente de 12 à 30 w/v %, le diamètre moyen des fibres augmente de 144 ± 36 à 2144 ± 596 nm, respectivement, comme indiqué dans le Tableau 13.

Cette tendance peut être attribuée aux propriétés rhéologiques de la solution de polymère, car une augmentation de la concentration peut augmenter la viscosité de la solution, ce qui peut affecter la formation et la taille des fibres pendant le processus d'électrofilage. De plus, l'écart-type du diamètre augmente avec la concentration de PCL, ce qui peut indiquer une distribution plus large de tailles de fibres. Il est à noter que la valeur de la conductivité diminue de manière significative, passant de $0,45 \pm 0,04$ à $0,15 \pm 0,04$ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ lorsque la concentration passe de 12 à 30 w/v% respectivement. Cette diminution peut être expliquée par la réduction du nombre d'ions dans le solvant, ce qui entraîne une légère réduction de la conductivité totale. En ce qui concerne la tension de surface, l'augmentation de la concentration n'a eu qu'un impact, compte tenu des écarts-types observés.

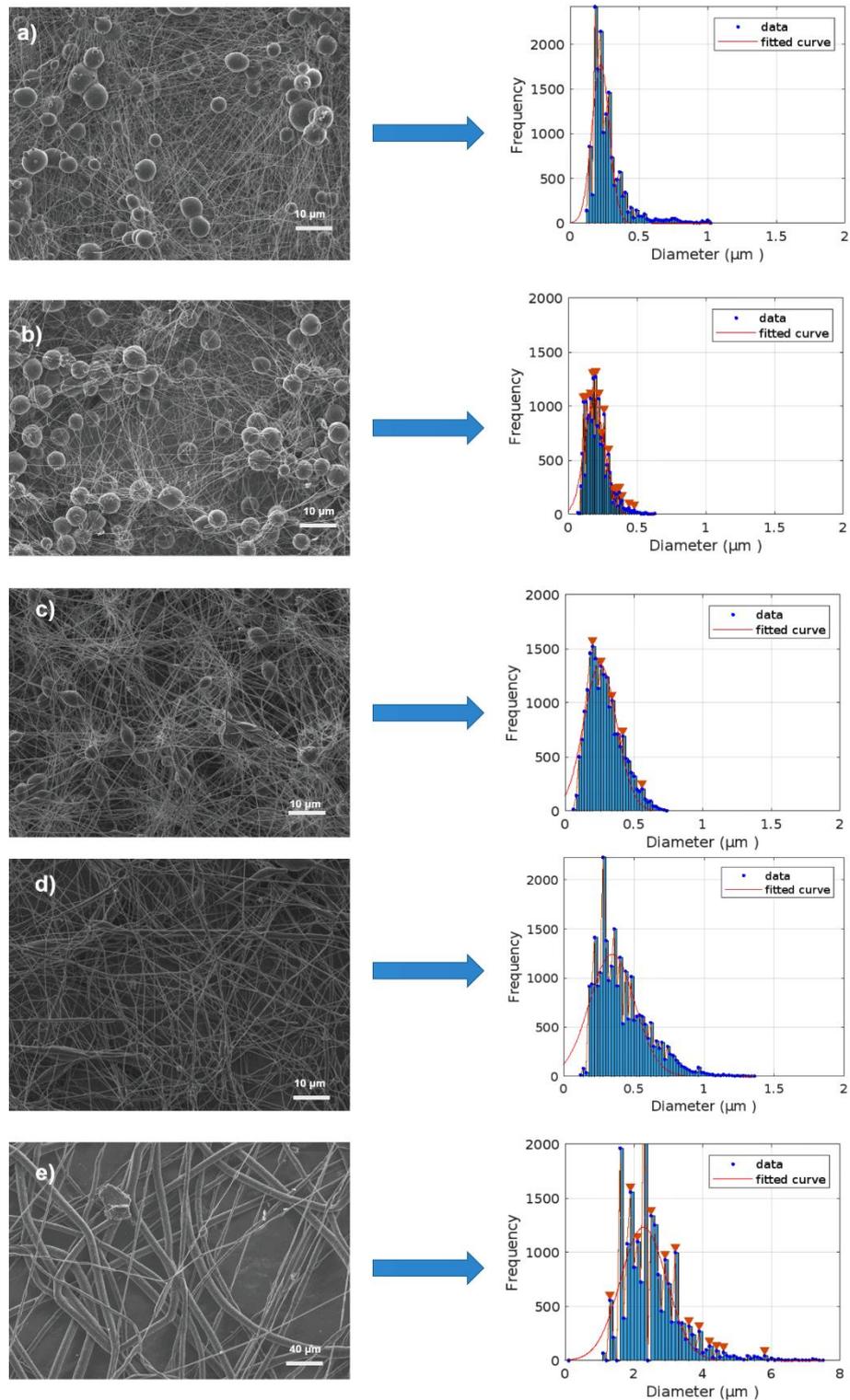


Figure 32: images en MEB de PCL dissoutes dans du CHCl_3/DMF (9 :1 (v/v)) à différentes concentrations. a) 12 w/v%, b) 15 w/v%, c) 18 w/v%, d) 21 w/v%, e) 30 w/v% avec un grossissement de x1200 et les histogrammes de distribution des diamètres de fibres obtenues par électrofilage.

La concentration de 30 w/v % a produit une membrane sans perles. Dans cette étude, il est important d'éviter les nanofibres ayant un diamètre trop grand afin d'analyser l'impact de DTE sur la morphologie et le diamètre. Les concentrations de 12, 15 et 18 w/v % ont entraîné la

formation de nanofibres avec beaucoup perles. Par contre, la concentration de 21 w/v % présente des nanofibres uniforme tout en maintenant une morphologie homogène.

Tableau 13: caractérisation diamètre des nanofibres de PCL.

Concentration (w/v %)	Diamètre (nm) SIMPoly	Viscosité (mPa.s) avec $\tau = 12,9 \text{ s}^{-1}$	Conductivité ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Tension de surface (mN/m)
12	144±36	297±11	0,45±0,04	26±1
15	190±51	405±28	0,40±0,04	27±2
18	258±86	585±91	0,38±0,01	25±1
21	345±113	899±7	0,25±0,01	28±1
30	2144±401	1517±45	0,15±0,04	29±1

3.3.2- Effet de la tension appliquée sur la morphologie et le diamètre des nanofibres

Etant donné que la tension représente le principal facteur influençant le diamètre des nanofibres de PCL, son impact sur la morphologie et les dimensions des nanofibres résultantes a été examiné. Pour ce faire, des paramètres tels que la concentration, le débit et la distance (TCD) ont été maintenus constants à des valeurs de 21 w/v %, 0,7 ml/h et 20 cm respectivement. La Figure 33, présente la morphologie et les histogrammes de distribution des diamètres des nanofibres obtenues avec les différentes tensions appliquées (14, 16, 20 kV). Lorsque la tension augmente de 14 kV à 16 kV, il est observé que les morphologies des nanofibres obtenues présentent une certaine similitude. En augmentant la tension jusqu'à 20 kV, une morphologie avec moins de perles que les deux autres ont été observée (Figure 33 a et b). Il a été constaté que lors de l'électrofilage du PCL à des tensions comprises entre 15 kV et 20 kV, une augmentation du diamètre des fibres est généralement observée (216). Ces résultats sont en accord avec notre propre étude, où nous avons observé une légère augmentation des diamètres moyens des nanofibres lorsque la tension a été augmentée de 14 kV à 20 kV. En effet, les diamètres moyens sont passés de $333 \pm 90 \text{ nm}$ à $345 \pm 113 \text{ nm}$. De manière notable, il convient de souligner que les distributions des diamètres deviennent plus larges à mesure que la tension augmente.

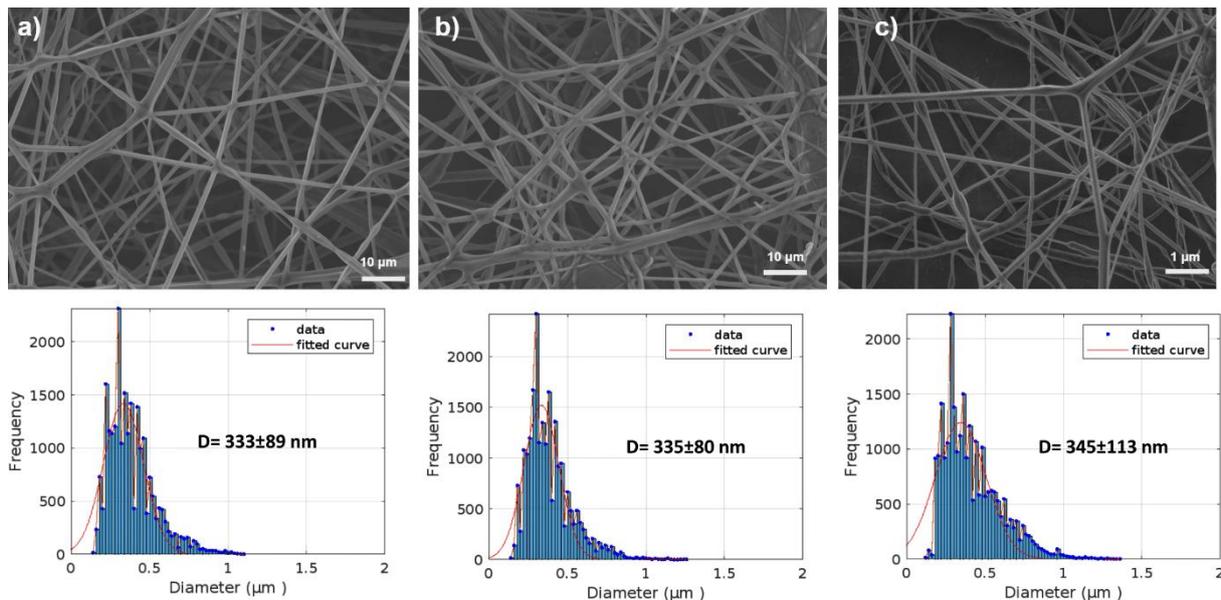


Figure 33: caractérisation par MEB des membranes sous différentes tensions. a) 14 kV, b) 16 kV et c) 20 kV avec un grossissement de x5000. (Concentration : 21 w/v %, distance : 20 cm, Débit : 0,7 ml/h).

3.3.3- Effet de la distance appliquée sur la morphologie et le diamètre des nanofibres

La distance entre l'aiguille et le collecteur a été évaluée dans le but d'étudier son impact sur la morphologie des nanofibres de PCL par la méthode de l'électrofilage. Pour le faire, la distance a été variée de 14, 18 et 20 cm en maintenant le calibre de l'aiguille constante à 20 G, le débit à 0,7 ml/h et la tension appliquée à 20 kV. L'influence de la distance (TCD) sur la morphologie, le diamètre moyen et la distribution des diamètres des nanofibres électrofilées est illustrée à la Figure 34.

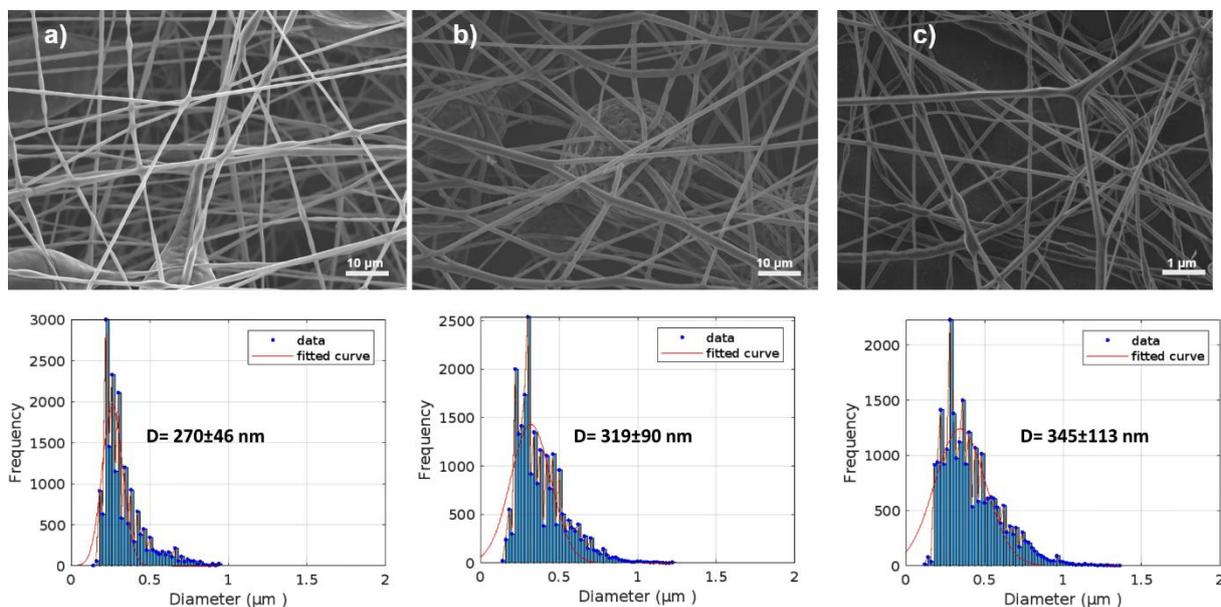


Figure 34: image en MEB de solutions électrofilées de PCL à différentes distances. a) 14 cm ; b) 18 cm ; c) 20 cm, avec un grossissement de x5000 (Concentration : 21 w/v %, Tension : 20 kV, Débit : 0,7 ml/h).

Lorsque la distance a été réglée à 14 cm, les nanofibres obtenues présentent des perles visibles dans l'image, avec un diamètre moyen de 270 ± 46 nm. La distribution des diamètres est relativement étroite (Figure 34.a). Il est nécessaire de déterminer une distance optimale qui permettrait aux nanofibres de sécher tout en favorisant l'évaporation du solvant. Certains chercheurs ont émis l'hypothèse qu'en augmentant la distance, il est possible de palier le problème de formation de nanofibres en perles (217,218). En procédant à une augmentation progressive de la distance de 14 cm à 18 cm, les perles ont changé de forme en adoptant une configuration circulaire (Figure 34.b). Cette modification s'est accompagnée d'une augmentation du diamètre moyen des nanofibres, passant de 270 ± 46 nm à 319 ± 90 nm. En continuant à augmenter la distance jusqu'à 20 cm, les nanofibres obtenues présentent une morphologie homogène avec une absence totale de formations de grosses perles (Figure 34.c). Cette observation peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la distance a donné au polymère le temps nécessaire de sécher. Par conséquent, lorsque la distance est passée de 18 cm à 20 cm, le diamètre des nanofibres a connu une augmentation, passant de 319 ± 90 nm à 345 ± 113 nm, avec une distribution plus étendue que dans les deux autres cas.

3.3.4- Effet de débit appliquée sur la morphologie et le diamètre des nanofibres

Le débit ou la vitesse d'alimentation, constitue un paramètre supplémentaire qui a un impact sur la morphologie et le diamètre des nanofibres produites. Afin d'explorer cet aspect, trois débit d'électrofilage distincts, i.e., 0,5 ; 0,7 et 1 ml/h, ont été sélectionnés pour évaluer les effets du débit sur les caractéristiques morphologiques des nanofibres. Pour mener à bien cette étude, les autres paramètres, tels que le diamètre de l'aiguille, la distance et la tension ont été maintenus constants à 20 G, 20 cm et 20 kV respectivement. La morphologie, le diamètre moyen ainsi que la distribution des diamètres sont présentés dans la Figure 35.

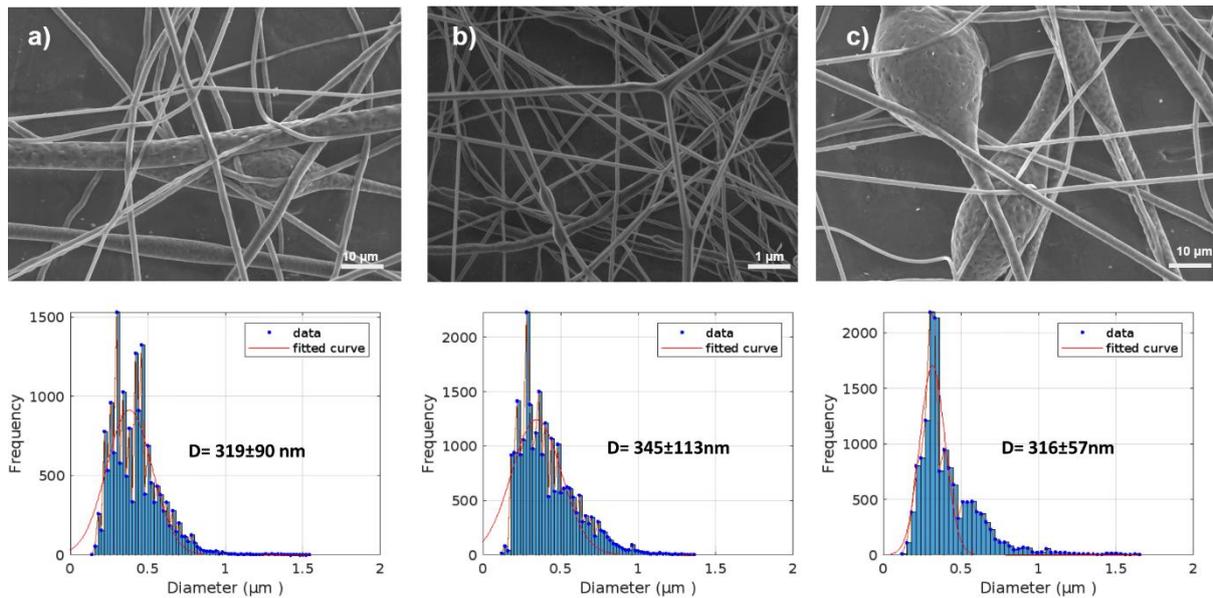


Figure 35: analyse en MEB des membranes de PCL électrofilées à différents débits d'alimentation. a) 0,5 ml/h ; b) 0,7 ml/h) et c) 1 ml/h), avec un grossissement de x5000 (Concentration : 21 w/v %, Tension : 20 kV, Distance : 20cm).

Pour le débit de 0,5 ml/h, la morphologie des nanofibres obtenue présente certains défauts, avec un diamètre moyen de 380 ± 103 nm. Cependant ces perles disparaissent lorsque le débit d'alimentation est augmenté à 0,7 ml/h (Figure 35.b). Cette variation du débit entraîne une réduction du diamètre moyen, le faisant passer de 380 ± 103 nm à 345 ± 113 nm.

En augmentant davantage le débit à 1 ml/h, l'apparition de grosses perles sur la fibre a été de nouveau observée (Figure 35.c) , et le diamètre moyen a continué de diminuer passant de 345 ± 113 nm à 316 ± 57 nm . Cette réduction de diamètre peut s'expliquer par le fait que la solution polymérique n'a pas eu suffisamment de temps pour s'étaler et former des structures plus grosses, en raison du débit élevé et de la présence de perles observées. De plus, la cinétique de l'évaporation du solvant dans le polymère joue également un rôle, car lorsque le débit d'électrofilage est trop élevé, la seringue éjecte une plus grande quantité de solution polymérique, ce qui ralentit l'évaporation du solvant. Par conséquent, des morceaux de polymère se déposent sur le collecteur sous forme de perles.

Conclusion

Des études théoriques ont été menées en premier lieu afin d'identifier les solvants les mieux adaptés au PCL. Ensuite, des études ont été réalisées pour choisir et optimiser les rapports dans le but de sélectionner une concentration qui minimise la formation de perles. Les résultats expérimentaux ont révélé qu'une concentration optimale de 21 w/v % avec un ratio 9/1 a été en mesure de produire des nanofibres présentant une densité de perles inférieure à celle obtenue avec d'autres rapports. Suite à une analyse détaillée des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) dans le cadre de cette étude, il peut être conclu que les conditions optimales pour l'électrofilage du PCL dans le système de CHCl_3/DMF avec un ratio de 9/1 sont les suivantes : une tension de 20 kV, un débit d'alimentation de 0,7 ml/h, une distance de 20 cm entre l'aiguille et le collecteur, et une aiguille de diamètre interne de 0,9 mm. Ces paramètres se sont avérés favoriser la production de nanofibres et réduire considérablement la formation de perles indésirables, dans la suite du projet cette condition va être utilisée pour incorporer le DTE au cœur du PCL.

Chapitre 4 : Etude de membranes photochromiques à base de DTE/PCL

4.1- Méthode théorique pour le choix de solvant pour le DTE

Une approche théorique a été entreprise pour déterminer le solvant approprié pour le diaryléthène (DTE). Dans la littérature, le chloroforme est souvent utilisé par les chercheurs pour solubiliser cette molécule. Pour ce faire, la molécule a été décomposée en fragments plus petits, comme illustré dans le Tableau 14, en utilisant la méthode de Hoftyzer et van Krevelen à l'équation (11).

Tableau 14: détermination de paramètre de solubilité de DTE.

	Groupements chimiques	Fréquence	F_{di}	F_{pi}	E_{hi}	V_m
			(MJ/m ³) ^{1/2} . mol ⁻¹	(MJ/m ³) ^{1/2} . Mol ⁻¹	J/mol	(cm ³ /mol)
DTE	CH ₃	4	420	0	0	21,5
	C=C	10	70	0	0	7,2
	S	2	440	-	-	18
	F	6	220	-	-	11,2
	Phényle	2	1430	110	0	71,4
	C	3	-70	0	0	3,6
	\sum_i		7230	220	0	403,7
paramètres de solubilités	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	R_0	Meilleur ajustement
DTE	17,9	0,5	0,0	19,9	6,5	0,969

Après avoir déterminé les paramètres de solubilité de DTE, le modèle en deux dimensions (2D) basé sur les paramètres de Hansen a été employé pour évaluer la solubilité de cette molécule dans divers solvants (Annexe 6). Cette approche a permis d'identifier les solvants qui se situent dans le cercle de solubilité, correspondant ainsi aux « bons solvants » tandis que ceux qui se trouvent en dehors du cercle de solubilité sont considérés comme les « mauvais solvants » (Figure 36). Les bons solvants pour le DTE sont, le benzène, le chloroforme, le cyclohexane, l'hexane, le toluène, le xylène, le furane, le méthacrylate de benzyle, et la di-2-éthylhexylamine.

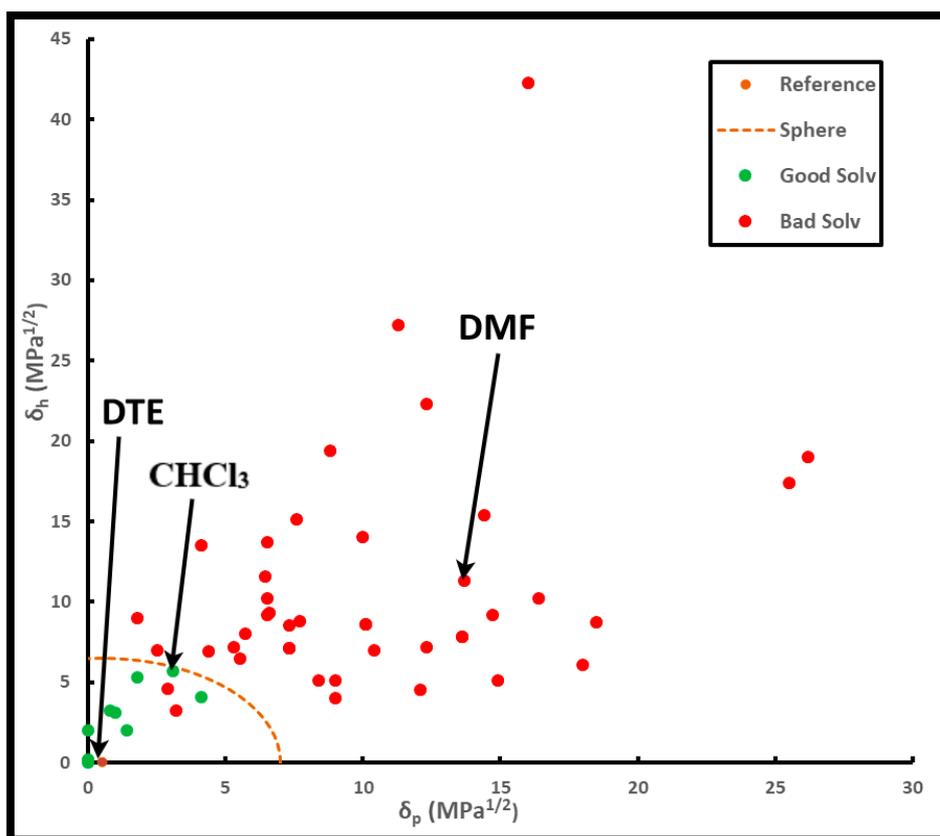


Figure 36: sphère de solubilité de DTE et son comportement dans différents solvants.

Après avoir analysé les différents solvants, il a été constaté que le chloroforme est un solvant compatible à la fois pour la molécule photochromique et le PCL. Par conséquent, pour la suite du projet, le chloroforme est considéré comme un bon solvant pour le DTE et le PCL, et du DMF a été ajouté pour obtenir une solubilité partielle dans le but d'éviter la formation de nanofibres perlées.

4.2- Propriétés physico-chimiques de la solution à base de DTE /PCL

4.2.1- Conductivité

Avant chaque mesure, la conductivité du solvant pur (mélange CHCl_3/DMF de rapport 9/1) a été mesurée, et une valeur de $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ a été obtenue. La Figure 37, présente l'effet des différentes proportions de DTE sur la conductivité électrique des solutions de PCL. La conductivité de la solution de PCL pur, qui correspond la concentration de DTE à 0 w/w % est de $0,25 \pm 0,01 \mu\text{S}/\text{cm}$. Cependant, l'ajout de 0,95 w/w % de DTE à la solution PCL/ CHCl_3/DMF a légèrement augmenté sa conductivité, passant de 0,25 à $0,28 \pm 0,01 \mu\text{S}/\text{cm}$. Ensuite, la conductivité de la solution a atteint son maximum à $0,35 \pm 0,02 \mu\text{S}/\text{cm}$ lorsque la proportion de DTE est de 2,85 w/w %. Cette augmentation peut être attribuée au fait que lorsque le DTE se

dissout dans la solution, il se disperse efficacement et est bien réparti dans la matrice de PCL. Les augmentations ultérieures de la proportion de DTE ont entraîné une légère diminution de la conductivité par rapport au niveau de 2,85 w/w%, se stabilisant à des valeurs de $0,29 \pm 0,01$ et $0,29 \pm 0,02$ pour 5,7 w/w% et 11,42 w/w% respectivement. Cela signifie peut-être qu'au-delà de 5,7 w/w% de DTE, la saturation de la solution est atteinte pour maximiser la présence d'ions dans la solution polymérique.

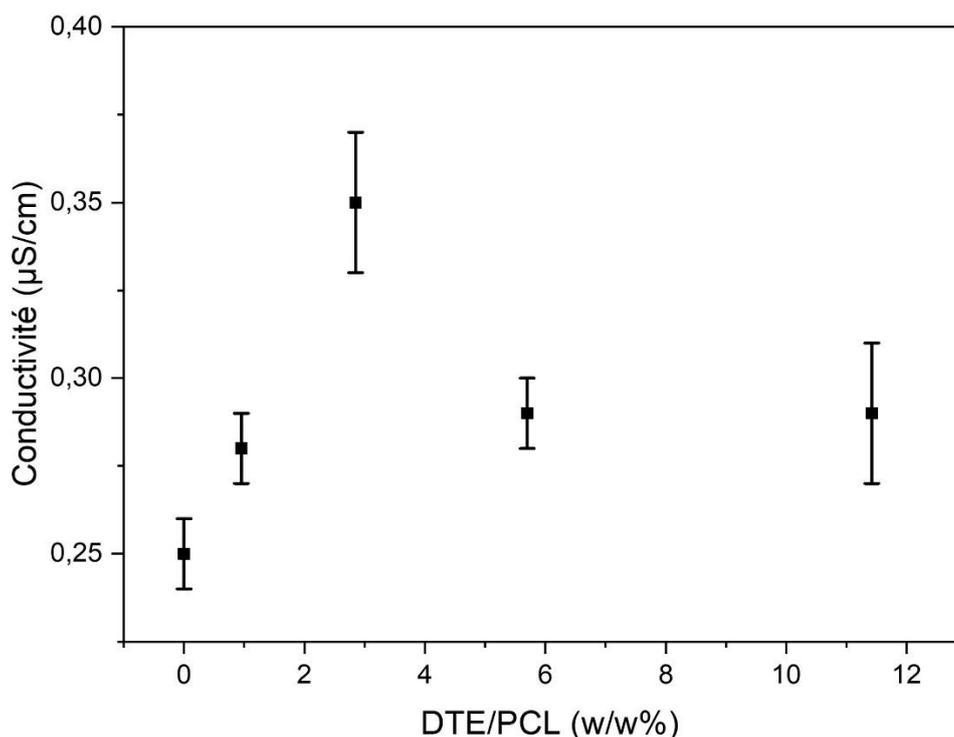


Figure 37: effets des différentes proportions de DTE sur la conductivité des solutions à base de PCL (concentration de PCL utilisé : 21 w/v%, solvant : $\text{CHCl}_3/\text{DMF} = 9/1$, DTE : 0,95 ; 2,85 ; 5,70 ; et 11,42 w/w % par rapport au PCL).

4.2.2- Viscosité

Des solutions polymériques contenant diverses proportions de DTE ont été mesurées à l'aide de rhéomètres à différents taux de cisaillement, comme illustré dans la Figure 38. L'ensemble des courbes de viscosité des solutions DTE/PCL démontre une tendance pseudo-plastique, caractérisée par une diminution de la viscosité en réponse à l'augmentation du taux de cisaillement. Au-delà d'une valeur critique (environ 129 s^{-1}), la solution présente les propriétés d'un fluide newtonien. L'ajout de DTE ne modifie pas le comportement rhéologique de la solution, mais a un impact sur les valeurs viscosité mesurées.

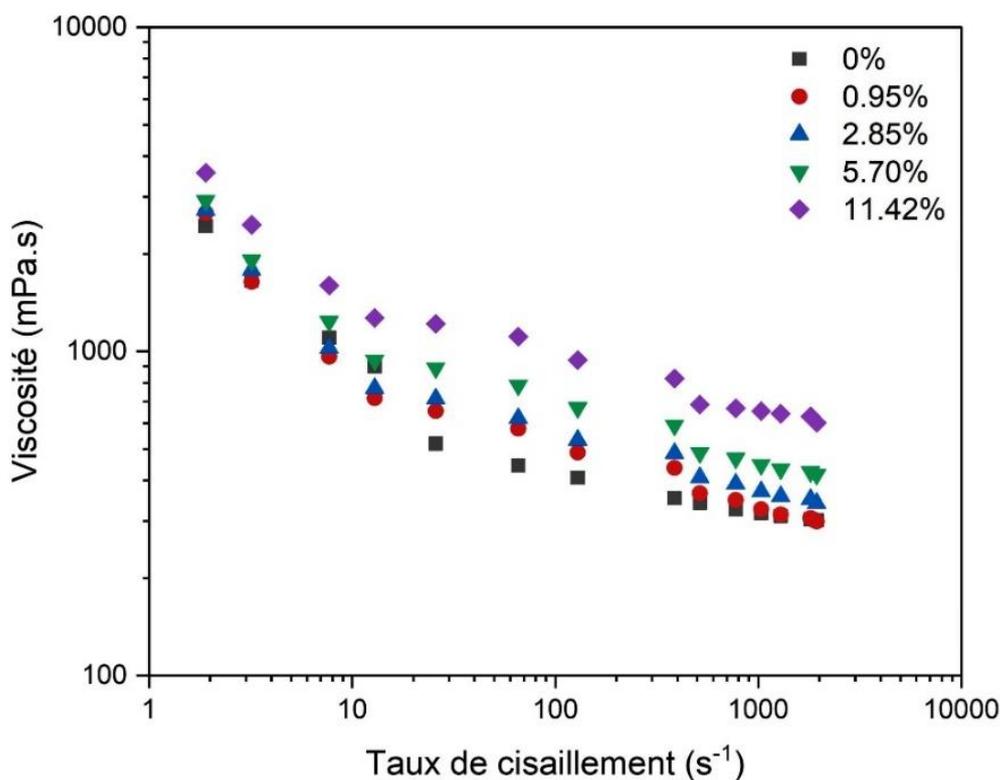


Figure 38: étude rhéologique des solutions à base de DTE /PCL (concentration de PCL utilisé : 21 w/v%, solvant : $\text{CHCl}_3/\text{DMF} = 9/1$, DTE : 0,95 ; 2,85 ; 5,70 ; et 11,42 w/w % par rapport au PCL).

Le Tableau 15 présente les valeurs de viscosité des solutions de PCL contenant différentes proportions de DTE, pour un taux de cisaillement de $12,9 \text{ s}^{-1}$ (équivalent à celui obtenu pour une aiguille 20G). Les résultats ont démontré que l'ajout de petites quantités de DTE, telles que 0,95 w/w% et 2,85 w/w%, a légèrement diminué la viscosité de la solution polymérique par rapport à la viscosité de la solution de PCL pur en passant de 899 ± 7 à $770 \pm 23 \text{ mPa.s}$ et que la viscosité de la solution augmente avec l'augmentation de la proportion de DTE, atteignant des valeurs de $939 \pm 28 \text{ mPa.s}$ et $1268 \pm 1 \text{ mPa.s}$ pour des proportions respectives de 5,7 w/w% et 11,42 w/w% de DTE. Lorsque la solution polymérique est sans DTE (PCL pur), les chaînes de polymères de PCL s'enchevêtrent et interagissent fortement, ce qui entraîne des forces d'attraction importantes et donc une viscosité élevée.

Dès que des faibles quantités de diaryléthène sont ajoutés dans la solution, les molécules s'insèrent entre les chaînes de PCL, créant des espaces et réduisant les interactions entre les chaînes. Cela facilite le glissement des chaînes de PCL les unes par rapport aux autres, diminuant ainsi la viscosité de la solution par rapport à la solution de PCL pur, c'est le cas de 0,95 w/w% et 2,85 w/w% de DTE. En revanche, l'ajout de quantités plus importantes de diaryléthène, telles que 5,7 w/w% et 11,42 w/w%, a amélioré l'interaction entre le DTE et le

PCL entraînant une augmentation de la viscosité avec l'augmentation de la teneur en DTE dans la solution.

Tableau 15: influence de la viscosité sur les propriétés des solutions polymériques à base de DTE /PCL.

Proportion de DTE /PCL (w/w %)	Viscosité (mPa.s) avec $\tau = 12,9 \text{ s}^{-1}$
0	899±7
0,95	718±6
2,85	770±23
5,7	939±28
11,42	1268±1

4.2.3- Effet de la formation du cône de Taylor de la solution à base de DTE /PCL

Les mêmes conditions d'électrofilage que celles appliquées au PCL pur ont été utilisées, où il convient de noter que la formation du cône de Taylor se distingue par sa hauteur et son angle. La Figure 39 présente les images du cône de Taylor obtenues à partir de solutions contenant le rapport massique de DTE /PCL. Les résultats obtenus de ce cône de Taylor sont consignés dans le Tableau 16.

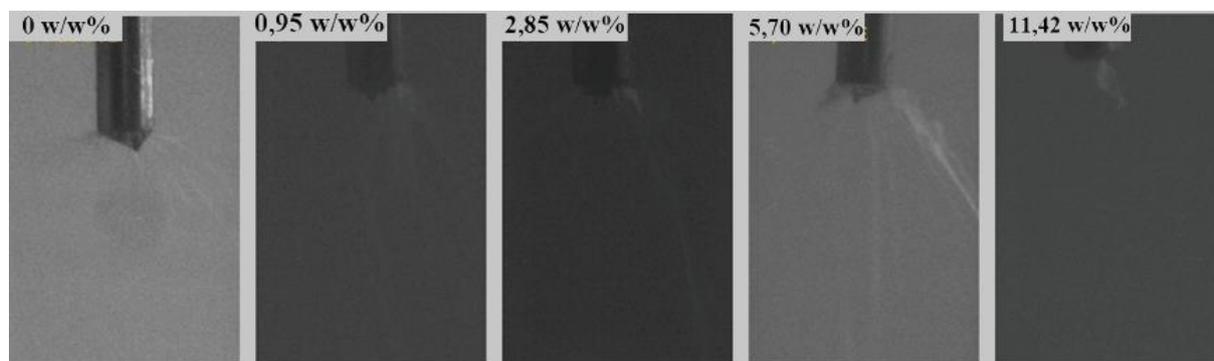


Figure 39: images du cône de Taylor obtenues avec différentes proportions de DTE/PCL (PCL: 21 w/v%, solvant: CHCl_3 /DMF =9/1, tension appliquée : 20 kV, débit d'alimentation : 0,7 ml/h , TCD : 20 cm, aiguille : calibre 20G).

Lorsque le rapport massique entre le DTE et le PCL est de 0 w/w %, la hauteur de cône de Taylor est de 0,29 mm. Cependant, l'addition de 0,95 w/w % de DTE a engendré une diminution significative de la hauteur du cône de Taylor, la réduisant à $0,25 \pm 0,02$ mm. En augmentant la proportion de DTE dans la solution, la hauteur du cône croît à $0,31 \pm 0,01$ mm pour une proportion de 2,85 w/w% de DTE. Cependant, au-delà, une augmentation supplémentaire jusqu'à 5,7 w/w% provoque une chute abrupte de la hauteur du cône, atteignant environ

0,19±0,01 mm. Ce phénomène aboutit à la disparition complète du cône pour une proportion de DTE de 11,42 w/w %. En ce qui concerne l'angle du cône de Taylor, des changements similaires se manifestent. L'angle diminue de 58±1° à 49±5° pour des proportions de DTE dans le PCL, allant de 0 à 0,95 w/w % respectivement. Par la suite, l'angle régresse davantage en atteignant une valeur de 45±3° pour 5,7 w/w % de DTE. Le cône de Taylor est étroitement associé aux caractéristiques physico-chimiques de la solution polymérique, principalement sa conductivité. Une conductivité réduite limite la présence de charges dans la solution, ce qui perturbe la formation d'un cône de Taylor stable. En particulier, lorsque la proportion de DTE dans le PCL se situe entre 5,7 w/w % et 11,42 w/w %, la formation d'un cône de Taylor stable devient difficile en raison de la conductivité électrique extrêmement faible.

Tableau 16: influence des solutions polymériques contenant des différentes proportions de DTE /PCL sur le cône de Taylor.

Proportion de DTE /PCL (w/w %)	Angle du cône de Taylor (°)	Hauteur du cône de Taylor (mm)
0	58±1	0,29±0,01
0,95	49±5	0,25±0,02
2,85	49±3	0,31±0,01
5,70	45±3	0,19±0,01
11,42	--	--

4.3- Effet de la concentration en DTE sur la morphologie et l'alignement des nanofibres DTE/PCL

Pour étudier l'effet de la proportion de DTE sur la morphologie et le diamètre des nanofibres électrofilées, les paramètres d'électrofilage (distance, débit et tension) ont été maintenus constants à 20 cm, 0,7 ml/h et 20 kV, respectivement. Les membranes ainsi obtenues ont été examinées en MEB pour déterminer si les nanofibres sont affectées par la variation de DTE et les images MEB sont présentées dans la Figure 40 et le diamètre moyen ainsi que la distribution de taille des nanofibres électrofilées DTE/PCL sont illustrés dans la Figure 41. En l'absence de DTE, les nanofibres sont fines et homogènes en termes de diamètre. L'ajout d'une faible quantité de DTE variant de 0,95 w/w% à 2,85 w/w% dans la concentration de 21 w/v % a rendu la solution plus fluide, ce qui a pu favoriser la formation de nanofibres plus grosses et irrégulières avec un diamètre plus grand de 484± 259 et 480 ±244 nm respectivement. La variation observée dans les diamètres de ces nanofibres est attribuée à une problématique

d'homogénéité au sein de la solution. Il est supposé que le DTE n'est pas correctement dispersée dans la solution et il se peut qu'il existe des zones riches et pauvres en DTE. Les zones riches peuvent favoriser la formation de fibres plus grosses, tandis que les zones moins dopées peuvent former des fibres plus fines.

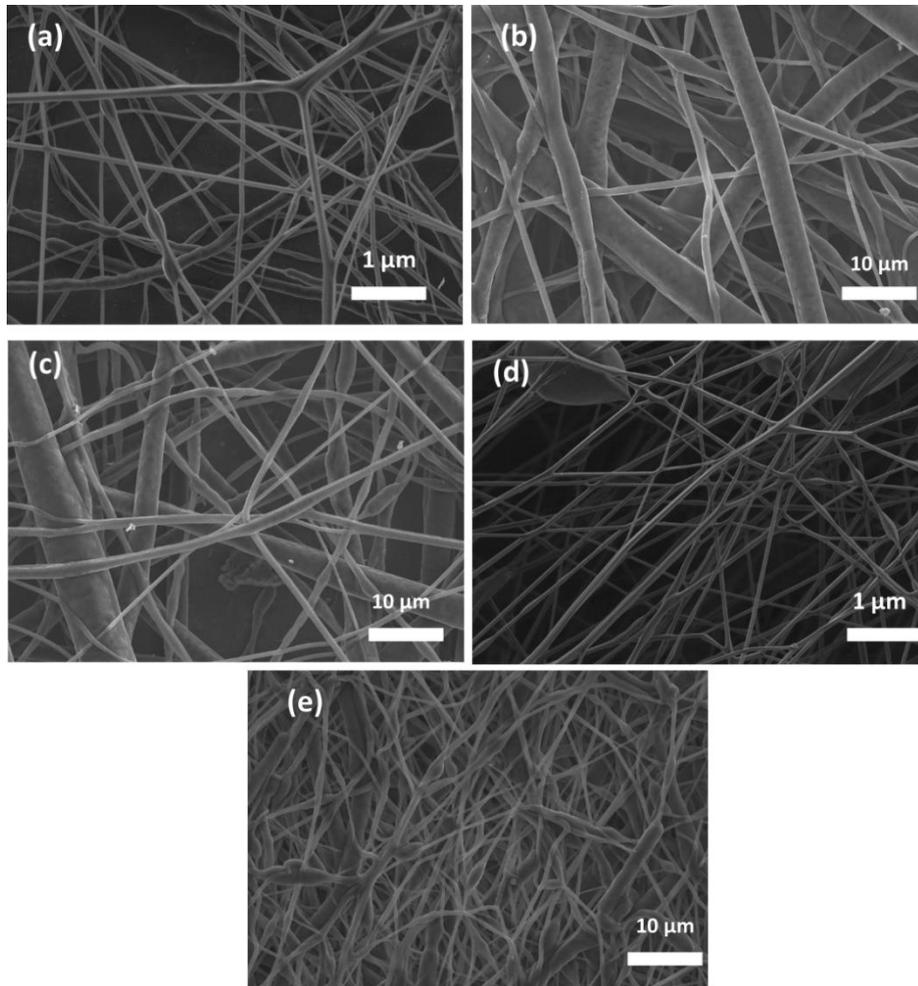


Figure 40: impact des rapports massiques de DTE /PCL sur la morphologie des nanofibres. a) 0 w/w%, b) 0,95 w/w%, c) 2,85 w/w%, d) 5,70 w/w%, e) 11,42 w/w% avec un grossissement de x5000 (PCL: 21 v/v%, solvant: $\text{CHCl}_3/\text{DMF} = 9/1$, tension appliquée : 20 kV, débit d'alimentation : 0,7 ml/h, TCD : 20 cm, aiguille : calibre 20G).

Lorsque la concentration en DTE est passée de 5,7 w/w%, le diamètre des nanofibres a diminué à 309 ± 109 nm, mais la structure perlée a commencé à apparaître. Il est possible que la concentration de DTE ait atteint un niveau de saturation pour cette proportion (5,7 w/w%) et que la formation de grosses perles peut être due à un excès de DTE dans la solution, qui a créé des agrégats perturbant le processus d'électrofilage. L'ajout de 11,42 w/w% de DTE a entraîné une réduction de la formation de grosses billes et le diamètre des nanofibres a diminué encore en passant à 286 ± 75 nm. En conclusion, il a été observé que l'ajout successif de DTE dans la formulation a entraîné une diminution du diamètre moyen des nanofibres et cette diminution provient par la diminution de la conductivité de la solution polymérique.

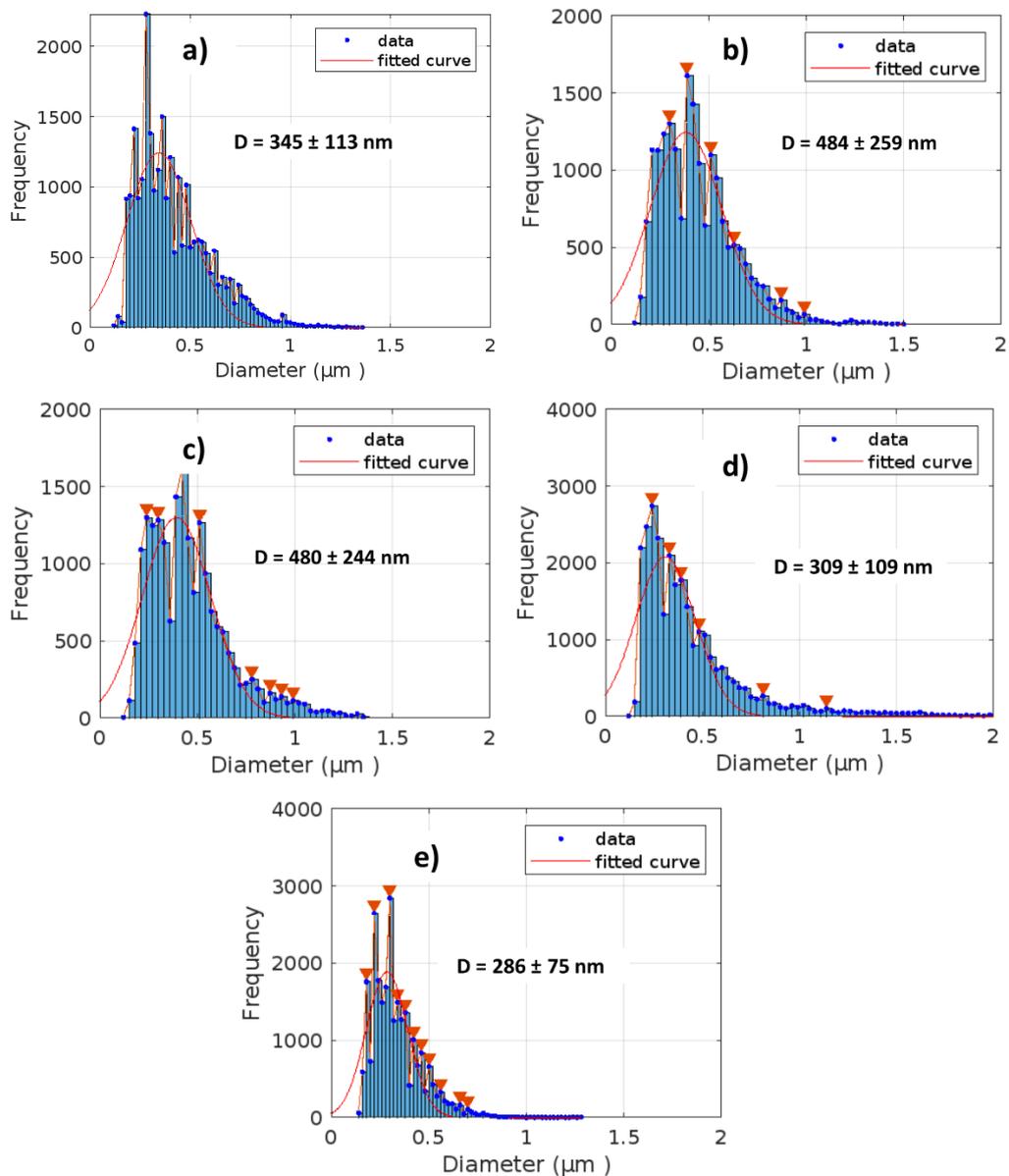


Figure 41: analyse du diamètre moyen et de la distribution des nanofibres obtenues. a) 0 w/w%, b) 0,95 w/w%, c) 2,85 w/w%, d) 5,70 w/w%, e) 11,42 w/w%.

L'autre point à considérer est de déterminer si l'ajout de DTE a un impact sur l'orientation des nanofibres. À cet égard, l'examen se porte sur la qualité pour évaluer l'alignement global. Pour cela, les images en MEB de la Figure 40 ont été utilisées et la distribution de la direction des nanofibres est illustrée à la Figure 42. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 17. La membrane sans DTE (21 w/v%) a été sélectionnée comme échantillon de référence, présentant une qualité d'alignement mesurée à 0,4 et une direction de -10° . L'incorporation de DTE à une concentration de 0,95 w/w % a engendré une amélioration de la qualité de l'alignement, qui a atteint une valeur de 0,68 avec une direction de -75° de l'aiguille d'une montre. Cette évolution indique clairement un changement de la distribution des nanofibres, passant d'une distribution aléatoire à une distribution plus orientée.

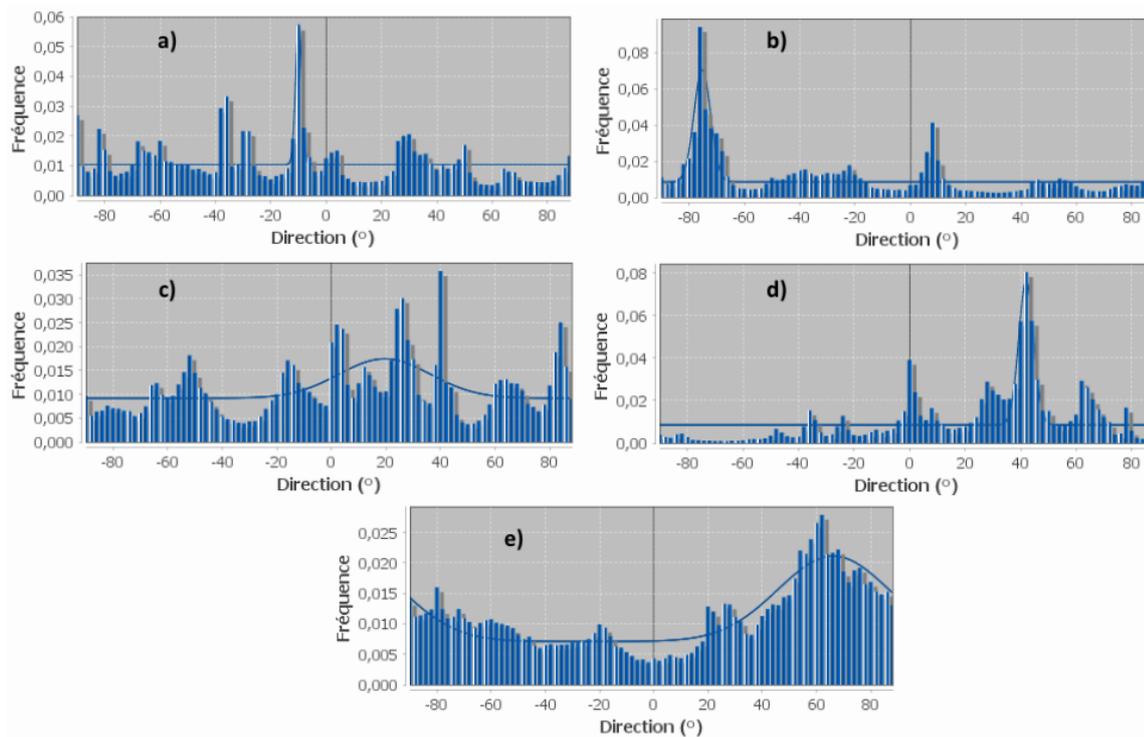


Figure 42: influence de DTE sur l'orientation des nanofibres. a) 0 w/w % de DTE, b) 0,95 w/w % de DTE /PCL, c) 2,85 w/w % de DTE /PCL, d) 5,70 w/w % de DTE /PCL, e) 11,42 w/w % de DTE /PCL.

Cependant, en augmentant davantage la concentration de DTE à 2,85 w/w% par rapport au PCL, la qualité de l'alignement a légèrement diminué, atteignant 0,20% et cette diminution provient peut-être du fait que les nanofibres ont changé de direction (19°), ou encore est attribuée à une éventuelle variation dans le diamètre des nanofibres, suggérant une irrégularité dans leur taille. En revanche, une augmentation plus importante de la concentration de DTE, passant de 5,7 w/w % à 11,42 w/w%, a entraîné une amélioration significative de la qualité, passant de 0,66 à 0,79. Cette augmentation démontre que l'incorporation de DTE a eu un impact positif sur l'orientation des chaînes macromoléculaires, favorisant ainsi une meilleure qualité d'alignement dans l'ensemble de la membrane.

Tableau 17: résultats obtenus de l'orientation des nanofibres.

Membranes de DTE /PCL (w/w %)	Coefficient de la qualité	Direction (°)
0	0,40	-10
0,95	0,68	-75
2,85	0,16	19
5,70	0,66	42
11,42	0,79	62

4.4- Mouillabilité des membranes à base de DTE /PCL

Dans la partie précédente, il a été observé qu'en ajoutant des quantités très importantes de DTE à la formulation, de grosses billes se forment en particulier dans le cas de 5,7 w/w %. Ces perles peuvent éventuellement résulter d'un mélange de solvants et de DTE, qui se retrouve à la surface. Dans cette section, se pose la question intéressante sur la répartition de DTE au sein du PCL. Pour répondre à cette interrogation, plusieurs hypothèses ont été formulées concernant la manière dont le DTE ajoutée à la formulation pourrait se répartir : a) Au cœur de la fibre, b) À la surface de la fibre, c) De manière uniforme à la fois à l'intérieur et à la surface de la fibre. Afin de vérifier ces hypothèses, des études de mouillabilité ont été entreprises sur différentes membranes de DTE.

L'analyse de l'angle de contact entre des gouttes d'eau et les membranes électrofilées, permet de recueillir des informations sur leurs propriétés de surface, qui peuvent être classées comme étant hydrophiles, hydrophobes ou superhydrophobes. Si l'angle de contact est compris entre 0 et 90°, cela indique que l'eau interagit davantage avec la surface du matériau, ce qui signifie que le matériau est de nature hydrophile. En revanche, si l'angle est compris entre 90 et 180°, cela indique une caractéristique hydrophobe plus prononcée, ce qui signifie que l'eau a moins d'affinité avec le matériau. De plus, les matériaux qui ont un angle de contact avec l'eau supérieur à 150° sont considérés comme étant superhydrophobes en raison de leur extrême hydrophobie (219). Les résultats obtenus dans cette étude sont présentés dans le Tableau 18 et montrent les effets de l'ajout de la molécule photochromique DTE à différentes concentrations. Sans exposition au rayonnement UV/Vis, le DTE n'est pas activé, et son ajout n'affecte pas la surface de la membrane, qui présente un comportement hydrophobe avec un angle de contact de $106^\circ \pm 6^\circ$. Des résultats similaires ont été obtenus avec la membrane PCL sans molécule photochromique (220). Cependant, l'ajout de faibles concentrations de DTE ne modifie pas la

surface, car l'angle de contact reste proche de celui de la membrane sans DTE (103 ± 7 pour 0,95 w/w % de DTE et 104 ± 7 pour 5,7 w/w % de DTE, comparé à $106^\circ \pm 6^\circ$ pour la membrane sans DTE). En revanche, l'incorporation de quantités significatives de DTE (11,42 w/w %) réduit l'angle de contact, indiquant la nature hydrophile de la membrane, avec des angles de contact mesurés à 85 ± 9 pour les membranes contenant 11,42 w/w% de DTE. Ces résultats suggèrent que la saturation du site de liaison du PCL peut être l'une des raisons pour lesquelles l'ajout de proportions élevées de DTE entraîne une diminution de l'angle de contact. Cela pourrait être dû au fait que le nombre maximal de sites de liaison du PCL sur la membrane a été atteint, conduisant à une accumulation de DTE à la surface. Cette accumulation a alors pu modifier les propriétés de surface de la membrane, la rendant plus hydrophile.

Tableau 18: influence de DTE sur la mouillabilité.

Proportion de massique de DTE/PCL (w/w%)	Angle de contact ($^\circ$)
0	106 ± 6 .
0,95	103 ± 7
2,85	104 ± 7
5,7	96 ± 6
11,42	85 ± 9

4.5- Effet de l'ajout de DTE dans la membrane sur la température de dégradation

Des mesures thermogravimétriques (ATG) ont été menées sur la membrane en polycaprolactone (PCL), à la fois avec et sans la présence de diaryléthène (DTE), ainsi que sur une poudre de DTE pour déterminer leur température de dégradation. Cette section vise à examiner la répartition de DTE au sein de la membrane. Pour parvenir à cette évaluation, une analyse comparative des courbes de thermogravimétrie (ATG) et de dérivée thermogravimétrique (DTG) a été réalisée sur les différents membrane de PCL (Figure 43). Les résultats obtenus à la suite de ces analyses ont été regroupés dans le Tableau 19.

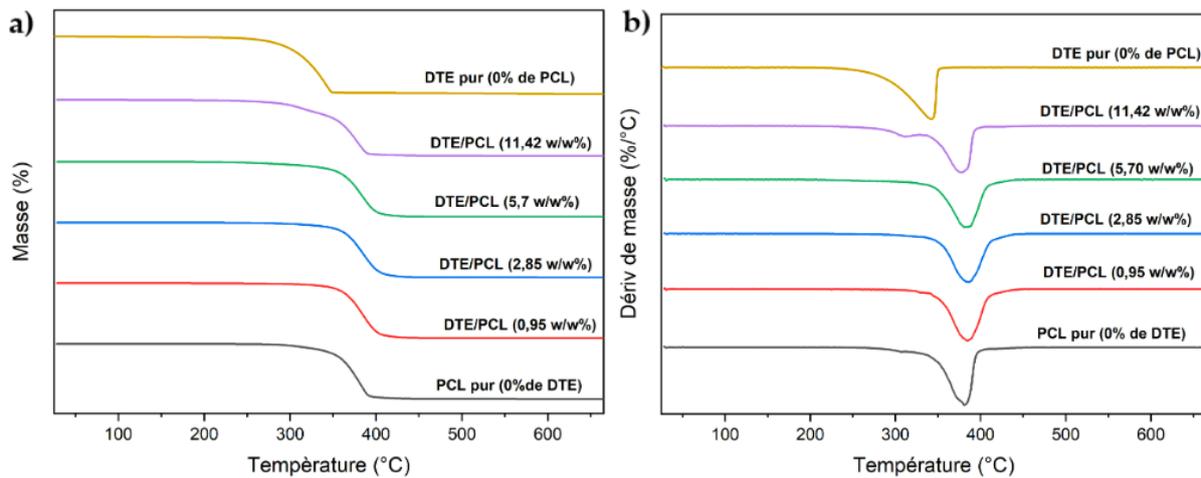


Figure 43: courbe de dégradation des membranes électrofilées de DTE /PCL. a) ATG , b) DTG.

Les résultats ont montré que la dégradation à $T_{5\%}$ de DTE pur a eu lieu à $259 \pm 2^\circ\text{C}$ et sa dégradation complète à $342 \pm 1^\circ\text{C}$ alors que la membrane de PCL pur sans DTE commence à se dégrader à environ $315^\circ\text{C} \pm 9^\circ\text{C}$ et se dégrade complètement à $383 \pm 2^\circ\text{C}$. Ces résultats correspondent à ceux rapportés dans la littérature (221,222). La dérivée DTG montre une dégradation en une seule étape sous atmosphère inerte (N_2) pour la membrane contenant 0,95 w/w %, 2,85 w/w %, 5,70 w/w %, à l'exception de la membrane contenant 11,42 w/w % de DTE, qui présente deux phases de dégradation distinctes : une première dégradation qui commence à environ 300°C , suivie d'une dégradation complète à $377 \pm 2^\circ\text{C}$. Ce résultat explique que même lorsque la membrane de PCL est à l'état fondu, le DTE n'est plus à la surface, à l'exception de la membrane contenant 11,42 w/w % ou une certaine quantité de DTE se trouve à la surface.

Il est à noter que la température de dégradation maximale (T_{max}) est restée inchangée, quelque que soit la concentration de DTE dans la formulation.

Tableau 19: analyse thermogravimétrique de la dégradation des membranes.

	Température de dégradation à (T _{5%}) °C	Température de dégradation maximale (T _{max}) °C
DTE pure (0% de PCL)	259±2	342±1
PCL pure (0% de DTE)	315±9	383±2
DTE/PCL (0, 95 w/w %)	318±31	381±4
DTE/PCL (2, 85 w/w %)	300±34	365±29
DTE/PCL (5, 70 w/w %)	291±9	377±5
DTE/PCL (11, 42 w/w %)	275±8	377±2
Exposition sous UV de DTE /PCL (11, 42 w/w %) pendant 20 min	244±2	378±1
Exposition sous Visible de DTE /PCL (11, 42 w/w %) pendant 10 min	270±7	382±8

Afin d'évaluer la stabilité structurale des molécules de DTE/PCL au cours de l'étude, la membrane contenant 11,42 w/w % a été exposée aux rayonnements pour activer le fonctionnement du diaryléthène. La température de dégradation a été suivie par analyse TGA (Figure 44). Sous l'impact des rayonnements UV, la membrane composée de DTE/PCL a subi une modification de sa configuration, passant vers une forme fermée, présentant une température de T₅ % mesurée à $244 \pm 2^\circ\text{C}$, avec une température maximale de dégradation atteignant $378 \pm 1^\circ\text{C}$. Ces modifications de température de dégradation s'expliquent par le fait que la membrane contenant le DTE change de configuration en retrouvant sa forme fermée, et sa dégradation s'effectue à une température différente de celle associée à sa forme ouverte. En revanche, lors de l'exposition à la lumière visible pendant une période de 10 minutes, la membrane à base de DTE /PCL a adopté sa forme ouverte, avec une légère augmentation de la température de dégradation initiale, atteignant $270 \pm 7^\circ\text{C}$. La membrane s'est ensuite dégradée intégralement à une température de $382 \pm 8^\circ\text{C}$. Il est important de noter que ces résultats sont conformes à ceux obtenus pour la membrane non exposée, c'est-à-dire la membrane DTE/PCL (11,42 w/w %).

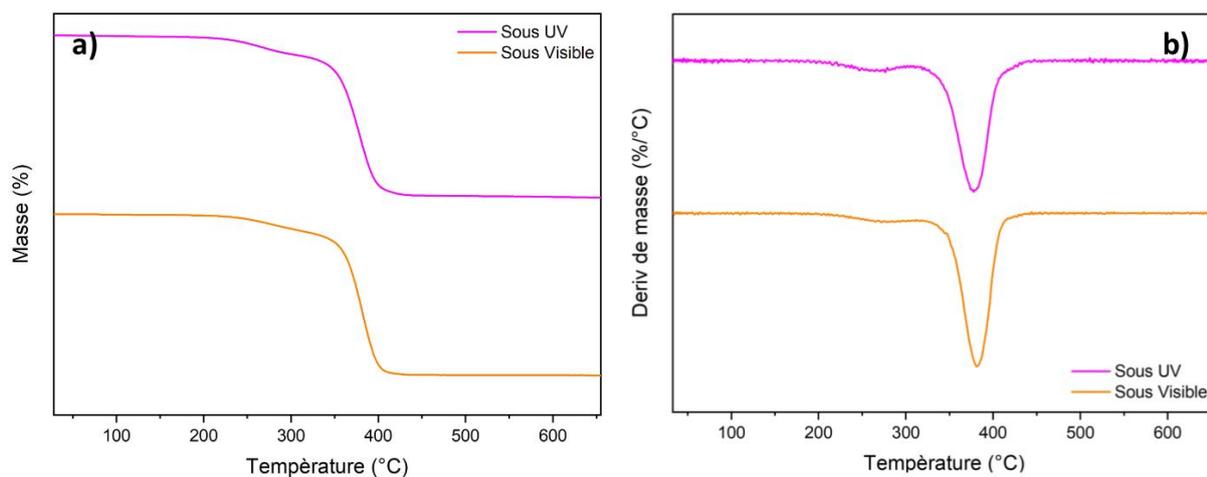


Figure 44: courbe de dégradation des nanofibres à base de DTE /PCL, avec une proportion de 11,42 w/w %, irradiées sous UV pendant 20 minutes et sous lumière visible pendant 10 minutes. a) ATG, b) DTG (sous N₂).

4.6- Effet l'ajout de DTE dans la membrane sur la cristallinité

4.6.1- Influence de l'ajout de DTE dans la membrane sans exposition UV/Vis

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été employée pour déterminer l'impact de DTE sur les propriétés thermiques de la membrane de PCL. Les courbes de chauffe et de refroidissement des membranes à base de PCL, avec et sans de DTE, sont présentées respectivement dans les Figure 45.a et Figure 45.b. Seul le premier cycle de chauffage a été pris en compte pour déterminer la cristallinité des échantillons. L'analyse approfondie de ces courbes sont regroupés dans le Tableau 20.

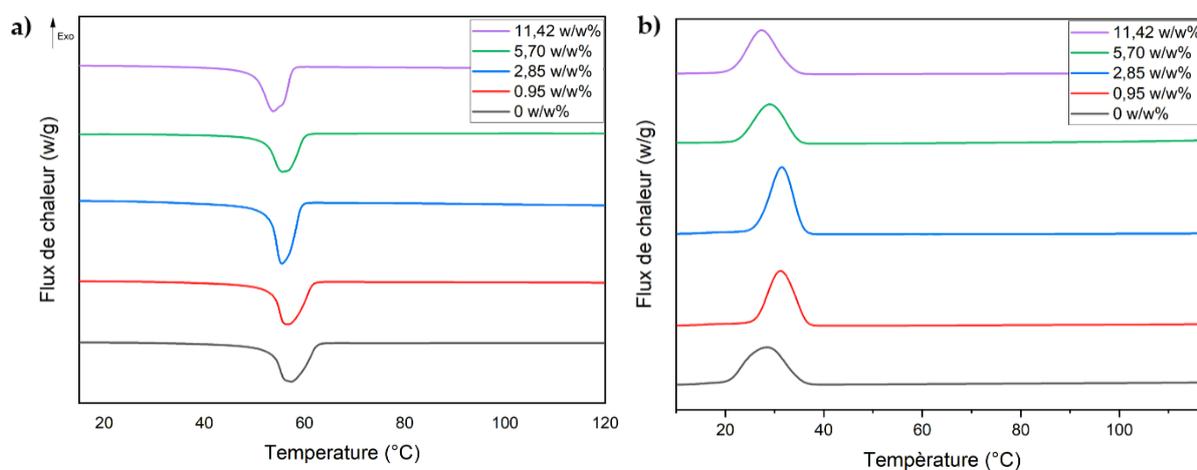


Figure 45: courbes calorimétriques à balayage différentiel des membranes avec et sans DTE. (a) fusion, (b) cristallisation (10°C/min sous N₂).

Afin de mettre en évidence l'influence de DTE, l'attention est portée sur les températures de début de fusion ($O_{nset} T_f (^{\circ}C)$) et de cristallisation ($O_{nset} T_c (^{\circ}C)$) lors du premier cycle thermique. Ce résultat indique que la membrane de PCL présente une température de début de fusion ($O_{nset} T_f (^{\circ}C)$) de $55,1 \pm 1,5^{\circ}C$ et une température de cristallisation ($O_{nset} T_c (^{\circ}C)$) de $35,3 \pm 0,1^{\circ}C$, ce qui est cohérent avec celles rapportées dans la littérature (223,224). L'ajout d'une petite quantité de DTE, telle que 0,95 w/w % ou 2,85 w/w %, a induit à une augmentation de la température de $O_{nset} T_c (^{\circ}C)$ en passant $37,0 \pm 0,1$; $36,0 \pm 0,1$ respectivement pour 0,95 w/w %, 2,85 w/w%. Le DTE agit comme un agent nucléant. D'autre part, l'incorporation de plus grandes quantités de DTE dans la solution pour former des membranes contenant 5,7 w/w % et 11,42 w/w % a conduit à une légère diminution de la température de cristallisation ($O_{nset} T_c (^{\circ}C)$) de $35,1 \pm 0,1^{\circ}C$; $33,8 \pm 0,2^{\circ}C$ par rapport à 0,95 w/w % et 2,85 w/w %. Cette diminution peut être due au fait que les chaînes polymères de PCL peuvent avoir du mal à s'organiser en une structure cristalline en présence d'une concentration élevée de DTE, ce qui peut entraîner une diminution de la température de cristallisation et de la cristallinité. En se concentrant sur les deux autres paramètres, la température de début de fusion ($O_{nset} T_f (^{\circ}C)$) et la cristallinité, il a été remarqué que la présence de DTE n'affecte pas ou n'a pas eu d'effet significatif sur ces deux paramètres, car leurs valeurs sont restées constantes pour toutes les membranes en considérant leurs écarts-types.

Lors du deuxième cycle thermique, leur morphologie subit un changement passant d'une forme membranaire à une morphologie sous forme de film. En comparant les degrés de cristallinité entre les deux cycles (premier et deuxième), une diminution de la cristallinité est observée lors du deuxième cycle par rapport au premier. De plus, les températures de fusion, diminuent avec l'augmentation de DTE, passant de $53,9 \pm 1$ à $50,2 \pm 0,2^{\circ}C$. Cette variation suggère que les chaînes polymères présentent une structure moins ordonnée et moins stable, induisant la diminution de la cristallinité lors du deuxième passage. En revanche, la température de Onset $T_c (^{\circ}C)$ reste constante.

Tableau 20: résultats obtenus de l'analyse thermique DSC des différentes membranes.

DTE/PCL (w/w %)	Premier passage			Deuxième passage		
	O _{nset} T _f (°C)	O _{nset} T _c (°C)	χ	O _{nset} T _f (°C)	O _{nset} T _c (°C)	χ
0	55,1± 1,5	35,3± 0,1	43,6±2,5	35,1± 0,1	53,9± 1,0	37,6±4,1
0,95	54,0± 0,1	37,0± 0,1	43,9±2,0	36,6± 0,1	53,6± 0,1	35,0±0,4
2,85	54,0± 1,0	36,0± 0,1	45,2±2,5	36,0± 0,1	52,9± 0,1	38,8±2,5
5,70	54,0± 1,0	35,1± 0,2	42,7±2,2	35,1± 0,2	51,9± 0,3	33,2±2,8
11,42	53,0± 1,0	33,8± 0,1	45,9±0,8	33,7± 0,1	50,2± 0,2	34,9±0,1

4.6.2- Influence de l'ajout de DTE dans la membrane sous illumination UV/Vis

Dans la partie précédente, il a été observé que lorsque le DTE n'est pas active, elle agit en tant qu'agent de nucléation pour de faibles quantités de DTE incorporées dans la formulation. En revanche, l'ajout de grandes quantités de DTE a démontré que la température de cristallisation a diminué. Dans cette nouvelle section, l'impact de l'activation de DTE sur les propriétés thermiques de la membrane a été étudié. Pour ce faire, la membrane présentant la plus grande concentration de DTE a été sélectionnée, soit une proportion de 11,42 w/w % de DTE par rapport au PCL. Deux membranes ont été préparées pour ces essais. La première a été exposée à un rayonnement ultraviolet (UV) pendant une période de 20 minutes, tandis que la seconde, après avoir été irradiée pendant 20 minutes, a été soumise à un rayonnement visible (Vis) pendant 10 minutes. Les comportements de transition de phase des deux membranes ont été mesurés pendant les cycles de chauffage et de refroidissement à l'aide de la DSC (Figure 46.a et b). Tous les paramètres thermiques associés à ces expériences sont consignés dans le Tableau 21.

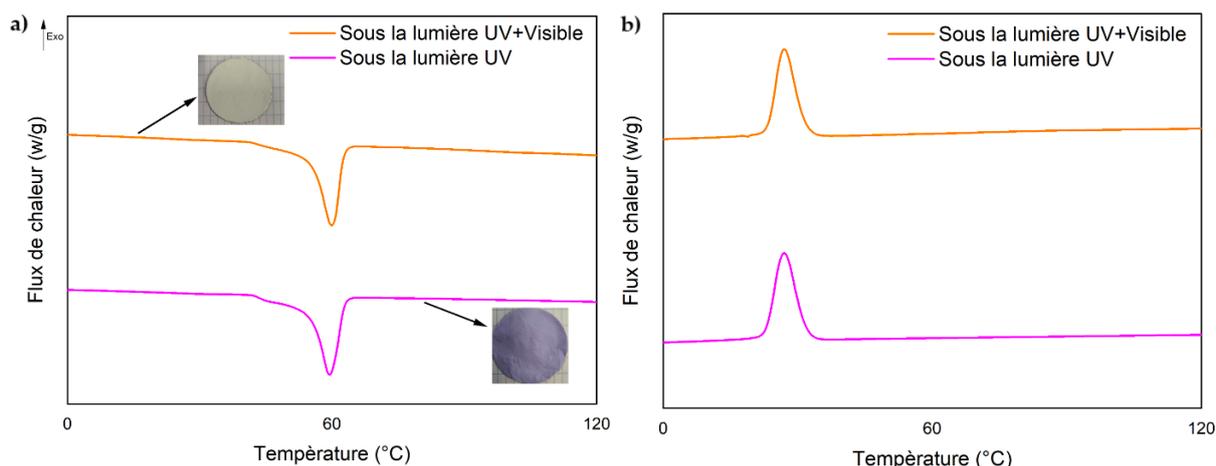


Figure 46: comportement thermique des membranes à base de DTE /PCL (11,42 %) après exposition à l'UV (20 min) et à la lumière visible (10 min). a) chauffé, b) refroidissement.

L'observation des températures de début de fusion ($O_{\text{nset}} T_f$ (°C)) des nanofibres chargées en DTE révèle une légère augmentation après leur exposition aux rayons UV et visibles, passant de $53,0 \pm 1,0$ à $55,9 \pm 1,0$ °C. La molécule subit une transformation, passant d'une forme ouverte à une forme fermée sous l'effet de ces rayonnements. Cette modification de la structure de DTE entraîne une altération de l'organisation des chaînes polymères du PCL, ce qui provoque une variation de la transition entre l'état solide et liquide du polymère. De plus, la modification de la structure de la molécule sous l'effet du rayonnement ultraviolet peut également influencer les interactions entre le DTE et le PCL, favorisant ainsi une organisation plus ordonnée des chaînes polymères dans la phase cristalline.

Tableau 21: résultats obtenus de l'analyse thermique par DSC de la membrane contenant 11,42 w/w % de DTE /PCL.

Premier passage			
Membrane de DTE /PCL (11,42 w/w %)	$O_{\text{nset}} T_f$ (°C)	$O_{\text{nset}} T_c$ (°C)	χ (%)
Sans exposition	$53,0 \pm 1,0$	$33,8 \pm 0,1$	$45,9 \pm 0,8$
Avec exposition sous UV	$54,3 \pm 1,0$	$31,3 \pm 0,6$	$53,6 \pm 1,3$
Avec exposition sous Visible	$55,9 \pm 1,0$	$31,0 \pm 1,0$	$54,0 \pm 3,3$

4.7- Caractérisation de la cinétique de coloration et de décoloration des membranes à base de DTE/PCL

4.7.1-Influence du temps d'exposition sur la coloration et décoloration des membranes

Les membranes ont été soumises à différentes périodes d'illumination (0, 10, 15, 30, 60, 120, 600 et 1200 secondes) à l'aide d'une lampe UV d'une longueur d'onde de 365 nm et d'une puissance de 1 watt afin d'évaluer les propriétés photochromiques de DTE/PCL à différents rapports de DTE (Figure 47). Après une exposition aux UV de 10 secondes, deux pics ont été observés ,i.e., (i) un pic de faible largeur autour de 380 nm, et (ii) un pic large à 580 nm (Figure 47.a). La présence de ces pics suggère que le DTE a subi une transformation structurelle de la forme ouverte (OF) à la forme fermée (CF), entraînant un changement de couleur de la membrane du blanc au violet (225).

Le pic de 380 nm peut correspondre la forme fermée de DTE, tandis que le pic de 580 nm peut indiquer la transition de la forme fermée à la forme ouverte de la molécule photochromique. Le développement de la couleur se produit rapidement dans la phase initiale, mais n'a pas encore atteint sa couleur finale après une minute d'illumination. La hauteur du pic de 580 nm et le degré de changement de couleur augmentent avec la durée d'irradiation, ce qui indique qu'une partie importante des molécules de DTE se transforme continuellement en sa forme fermée. Après environ 1200 secondes d'illumination UV, une couleur violette intense a été obtenue pour toutes les membranes, quelle que soit leur teneur en DTE (0,95, 2,85, 5,7 et 11,42 w/w %) par rapport du PCL (Annexe 8). Il est observé que lors de la coloration de la membrane, l'accroissement de la proportion de DTE entraîne une augmentation de la valeur de K/S, qui reflète la capacité d'absorption du matériau au rayonnement UV et dans ce cas la membrane présente une absorption plus intense des couleurs (Figure 47.c).

Lors d'une exposition aux rayonnements visibles, la membrane retrouve sa couleur d'origine. Les valeurs de K/S correspondant à deux pics (380 nm et 580 nm) diminuent progressivement à mesure que le temps d'illumination augmente pour tendre vers celle de la membrane sans le DTE (Figure 47.b).

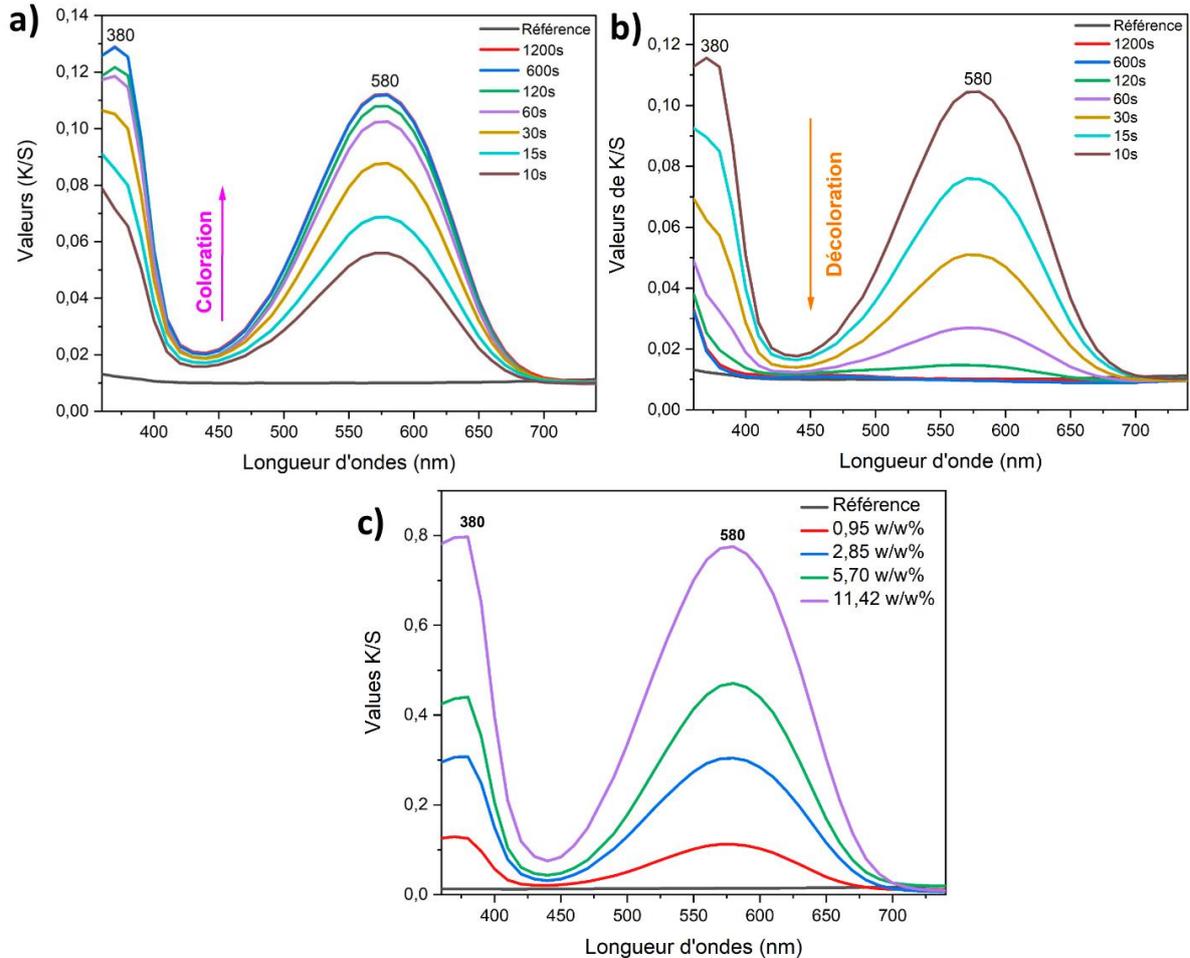


Figure 47: spectres d'absorption UV/vis et influence de K/S de la membrane DTE/PCL. a) effet de l'exposition au rayonnement UV à différentes durées (0,95 w/w% de DTE par rapport au PCL), b) effet de l'exposition au rayonnement visible à différentes durées (0,95 w/w % de DTE par rapport au PCL), c) variation des spectres d'absorption UV avec différentes concentrations de DTE dans la membrane.

4.7.2- Analyse de changements de couleur de la membrane par l'espace CIEL ab

Une des façons de suivre le changement de couleur au niveau de la membrane est d'utiliser l'espace colorimétrique L^* , a^* , b^* . Les valeurs de ces trois paramètres sont directement fournies par le spectrophotomètre. La Figure 48 présente les changements des paramètres de couleur en fonction de la durée et des différentes proportions de DTE dans le PCL. Les valeurs de L^* diminuent proportionnellement à l'augmentation de la quantité de DTE dans la formulation, ainsi qu'à la durée d'exposition sous UV (Figure 48.a). Cette tendance implique un obscurcissement progressif de la membrane jusqu'à atteindre un plateau, reflétant une saturation du phénomène. Un comportement similaire est observé pour la composante b^* , où des valeurs négatives indiquent que les membranes prennent une couleur bleue (Figure 48.c). En revanche, les valeurs de la composante a^* augmentent en fonction du temps d'irradiation, tout en étant

également influencées par l'augmentation de la quantité de DTE dans le PCL. Les valeurs positives d' a^* indiquent une tendance vers des couleurs rouges. Ces propriétés sont très intéressantes, mais ne donnent pas d'information quant à la cinétique de la variation de couleur. La linéarité observée dans le changement de couleur photochromique se limite à une simple augmentation ou diminution de l'intensité de couleur des échantillons au fil de l'exposition. Dans cette optique, il est recommandé de privilégier l'approche basée sur les différences de couleur en vue d'étudier de manière approfondie la cinétique de la coloration et décoloration.

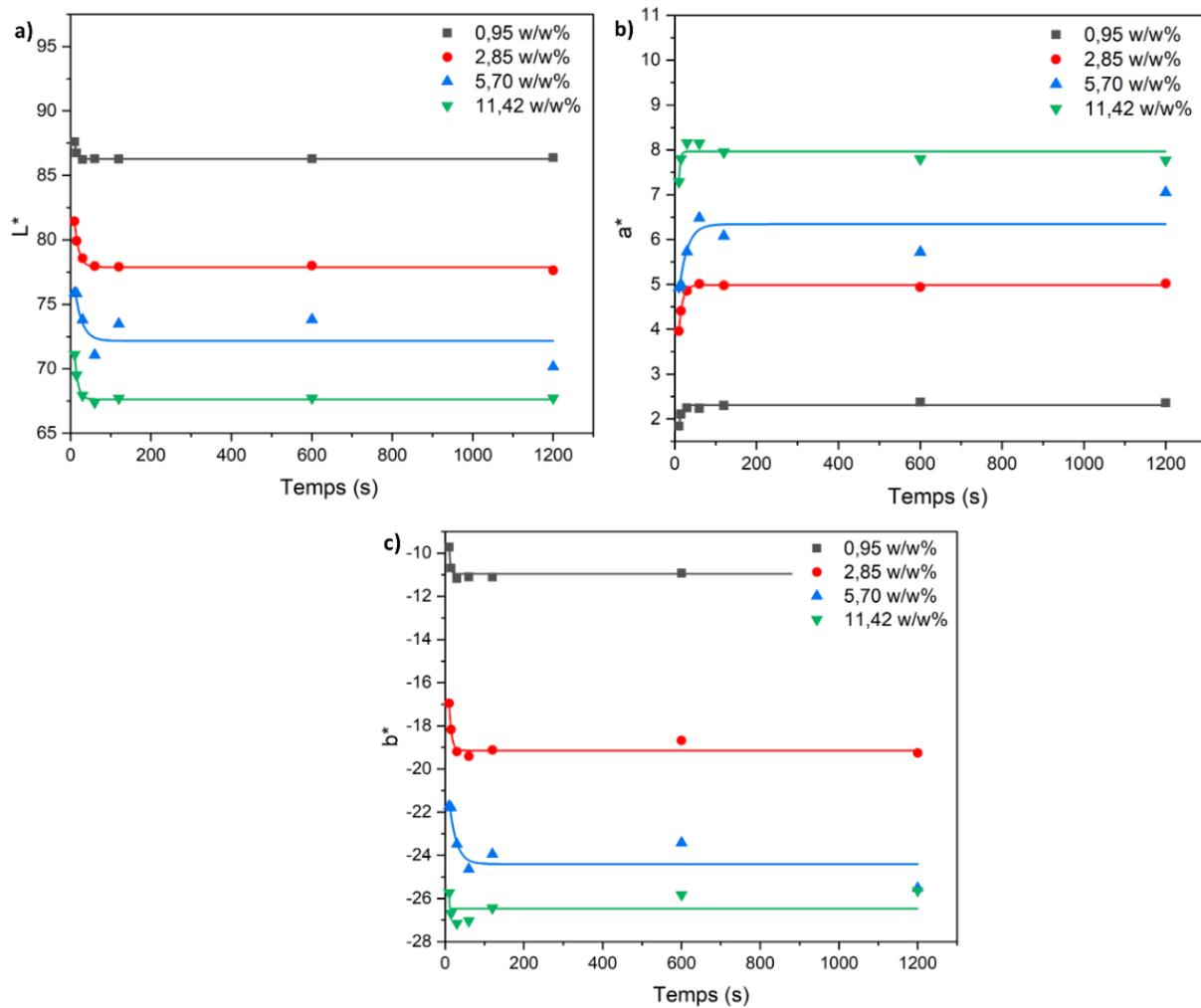


Figure 48: changement de couleur de la membrane DTE/PCL de différentes proportions lors de l'exposition. a) L^* , b) a^* , c) b^* .

4.7.3- Cinétique de coloration de la membrane

Pour réussir à créer un effet photochromique intéressants, il est important de veiller à ce que le processus de développement de la couleur soit intense et que l'échantillon revienne à sa couleur initiale rapidement et complètement après exposition au rayonnement visible. La Figure 49 illustre l'évolution de la différence de couleur (ΔE) de coloration, calculée à l'aide de l'équation

(6), en fonction du temps lors du premier test. Les courbes cinétiques correspondant aux deuxièmes tests se trouvent dans l'annexe 9.

Les résultats indiquent que l'augmentation de la proportion de DTE dans la membrane entraîne une différence de couleur plus élevée (ΔE). À mesure que la variation du temps d'illumination UV s'accroît, une augmentation de la différence de couleur (ΔE) est observée. Cela suggère que le temps d'illumination a un impact sur ΔE . Des résultats similaires ont été rapportés dans une étude antérieure (226). En accord avec ce qui a été mentionné précédemment, les membranes ont atteint leur saturation maximale après 1200 secondes. Le changement de couleur a été modélisé par un modèle mono-exponentiel à l'aide l'équation (7). Les résultats obtenus à partir de ce modèle sont résumés dans le Tableau 22. Lors de l'exposition sous le rayonnement UV de la membrane pour la première fois, les résultats du modèle indiquent que la valeur de couleur finale pour chaque membrane est de $13,1 \pm 0,1$; $25,7 \pm 0,1$; $33,2 \pm 0,9$ et $38,9 \pm 0,2$ pour les membranes contenant respectivement 0,95 w/w %, 2,85 w/w %, 5,7 w/w % et 11,42 w/w % de DTE par rapport au PCL. Ceci suggère que la membrane contenant 11,42 w/w % de DTE produit la couleur violette la plus intense, car elle a la valeur ΔE la plus élevée.

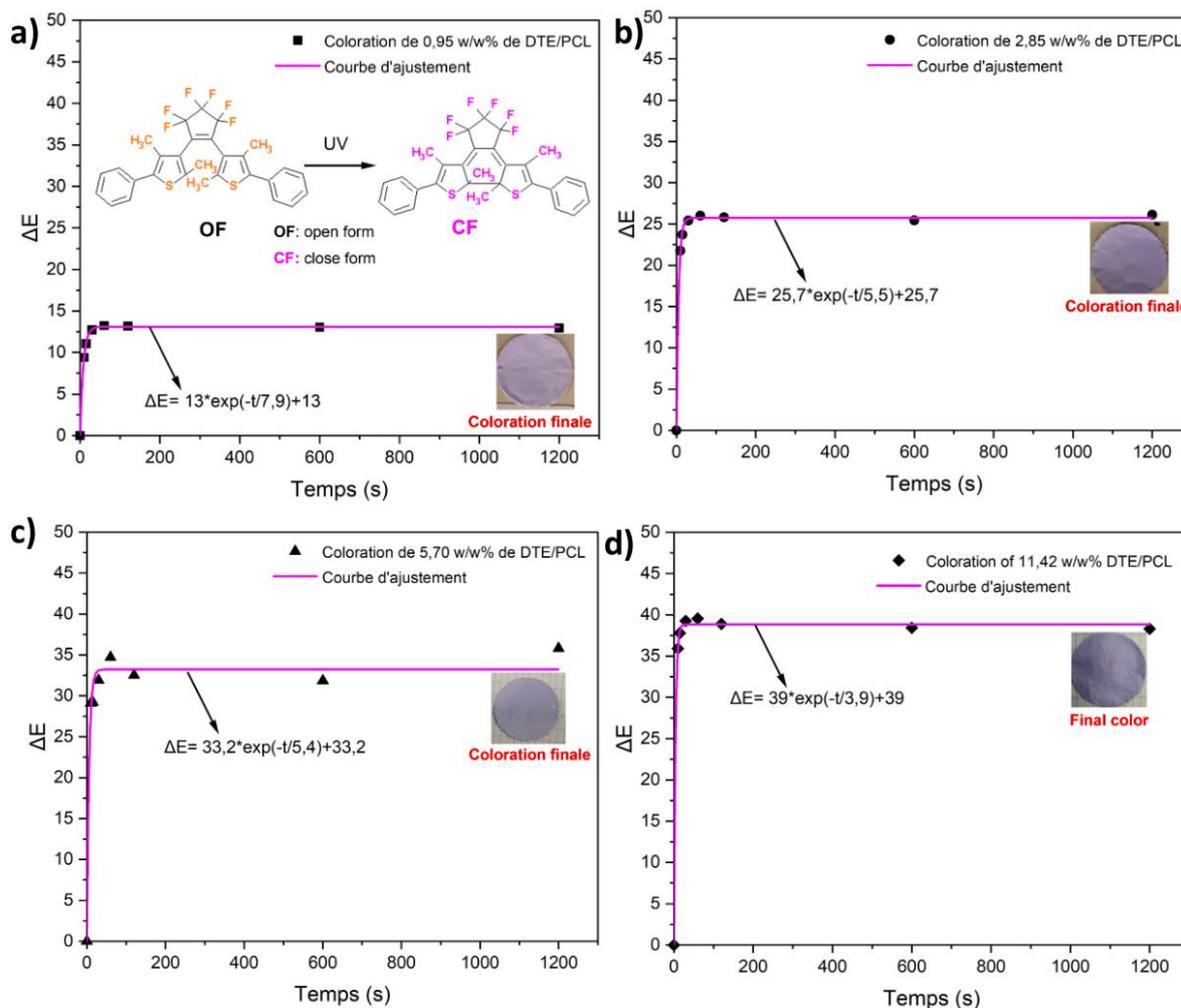


Figure 49: évolution de la différence de couleur (ΔE) des membranes électrofilées à base de DTE /PCL en fonction du temps pour la coloration. a) 0,95 w/w%, (b) 2,85 w/w %, (c) 5,7 w/w %, (d)11,42 w/w %.

En ce qui concerne les cinétiques de coloration, l'incorporation d'une faible quantité de diaryléthène dans la formulation a généré un temps de relaxation de $7,94 \pm 0,1$ secondes. Ce temps représente la durée requise pour que les chaînes macromoléculaires puissent se réorganiser avant la deuxième illumination.

En augmentant la concentration de DTE dans la solution, il a été observé une diminution du temps de relaxation, passant de $5,53 \pm 0,2$ secondes pour une concentration de 2,85 w/w % à $5,48 \pm 1,1$ secondes pour une concentration de 5,7 w/w %, puis à $3,91 \pm 0,2$ secondes pour une concentration de 11,42 w/w % par rapport au PCL. Il est important de noter que ce temps n'a pas été significativement modifié pour les membranes contenant 2,85 w/w % et 5,7 w/w % de DTE restant constant à environ 5,5 secondes pour les deux échantillons. Cette stabilité dans le temps de relaxation pour une concentration de 5,7 w/w% pourrait être attribuée à la structure particulière de la membrane, qui contient des billes de plus grande taille. Ces billes occupent

une partie de la surface de la membrane et semblent avoir créé un effet de confinement limitant la mobilité des molécules de DTE et réduisant ainsi la surface disponible pour la réaction.

En augmentant la quantité de diaryléthène (DTE) dans la formulation à 11,42 w/w %, la viscosité de la solution de polymère a augmenté, ce qui a entraîné la formation d'une structure entièrement fibreuse avec moins de billes. Lors de l'exposition sous rayonnement UV, le temps de relaxation a diminué et a atteint $3,91 \pm 0,2$ secondes, ce qui indique dans cette membrane, les chaînes macromoléculaires s'organisent plus rapidement.

Tableau 22: analyse des résultats issus de l'ajustement du modèle mathématique pour la coloration.

	Test 1 de coloration				Test 2 de coloration			
	ΔE_i	ΔE_f	$\tau_{\text{coloration}}$ (s)	$R^2_{\text{coloration}}$	ΔE_i	ΔE_f	$\tau_{\text{Coloration}}$ (s)	$R^2_{\text{coloration}}$
0,95	$0,01 \pm 0,1$	$13,1 \pm 0,1$	$7,84 \pm 0,1$	0,9993	$0,01 \pm 0,1$	$13,9 \pm 0,1$	$7,94 \pm 0,3$	0,9993
2,85	$0,01 \pm 0,1$	$25,7 \pm 0,1$	$5,53 \pm 0,2$	0,9987	$0,02 \pm 0,2$	$25,5 \pm 0,1$	$6,10 \pm 0,2$	0,9991
5,7	$0,07 \pm 0,2$	$33,2 \pm 0,9$	$5,48 \pm 1,1$	0,9720	$0,12 \pm 0,2$	$35,4 \pm 0,6$	$11,3 \pm 1,0$	0,9894
11,42	$0,02 \pm 0,2$	$38,9 \pm 0,2$	$3,91 \pm 0,2$	0,9986	$0,02 \pm 0,5$	$38,7 \pm 0,2$	$5,11 \pm 0,2$	0,9988

En comparant le temps de relaxation entre le premier et le deuxième test de coloration, il est à noter que pour les concentrations de 0,95 w/w %, 2,85 w/w % dans la membrane, aucune modification significative n'a été observée. Cependant, l'ajout de 5,7 w/w % a entraîné une augmentation du temps de relaxation, passant de 5,48 à 10,4 secondes. Cette augmentation du temps de relaxation s'explique en partie par le fait que les chaînes macromoléculaires nécessitent davantage de temps pour s'organiser.

Un comportement similaire est observé pour la membrane avec une teneur de 11,42 w/w %, où le temps de relaxation a légèrement augmenté de 3,91 à 4,11. En ce qui concerne les différences de couleur (ΔE), il semble qu'il n'y ait pas de variations significatives quelle que soit la teneur en DTE dans la formulation.

4.7.4- Cinétique de décoloration de la membrane

Pour déterminer la cinétique de décoloration, des membranes contenant diverses proportions de DTE ont été soumises à une exposition au rayonnement visible à l'aide d'une lampe émettant à une longueur d'onde de 593 nm, à différentes durées d'illumination (0, 10, 15, 30, 60, 120, 600

et 1200 secondes), (Figure 50). Les courbes cinétiques correspondant aux deuxièmes tests de décolorations se trouvent dans l'annexe 10. Les variations de couleur (ΔE) ont été calculées et regroupées dans le Tableau 23. L'observation initiale de la courbe montre que la cinétique de décoloration est environ deux fois plus rapide que la cinétique de coloration (processus de cyclisation). En effet, pour toutes les membranes, la décoloration quasi complète est atteinte à 600 secondes.

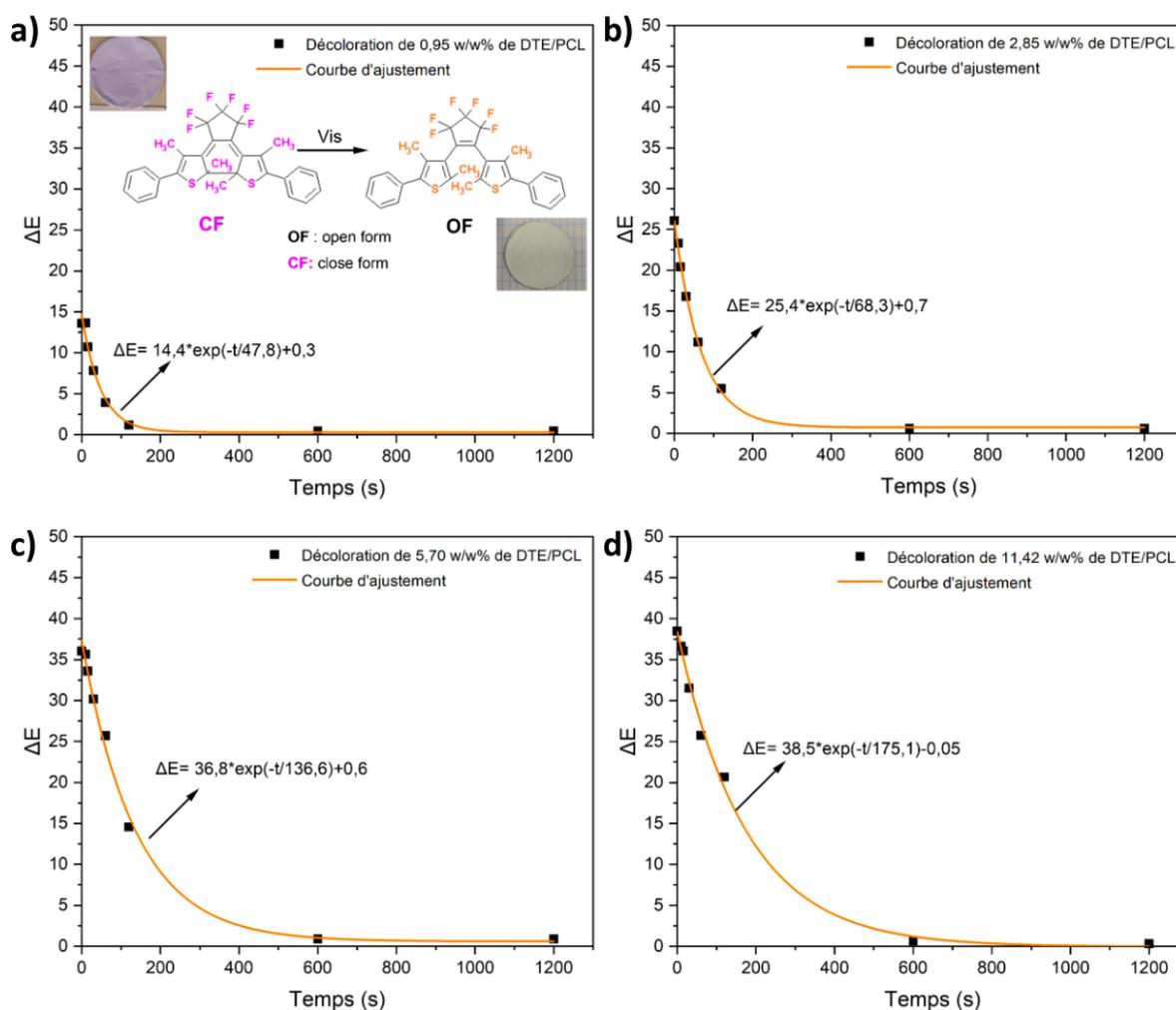


Figure 50: suivi de la cinétique de décoloration en fonction du temps. a) 0,95 w/w%, (b) 2,85 w/w %, (c) 5,7 w/w %, (d) 11,42 w/w %.

Les résultats ont démontré que ΔE diminue avec l'augmentation du temps d'illumination, indiquant la transition de DTE de sa forme fermée à sa forme ouverte. En utilisant un modèle cinétique mono-exponentiel, une corrélation linéaire a été observée entre l'augmentation de la teneur en DTE et l'augmentation du temps de réaction nécessaire pour que la membrane atteigne un état complètement blanc. Par exemple, la membrane avec une teneur en DTE de 0,95 w/w % a montré une réaction plus rapide, passant de l'état fermé à l'état ouvert en seulement 47

secondes, par rapport aux autres membranes qui ont nécessité un temps de 68, 136 et 175 secondes pour des teneurs en DTE de 2,85 w/w%, 5,7 w/w % et 11,42 %, respectivement. La décoloration plus rapide de la membrane contenant 0,95 % de DTE par rapport de PCL peut s'expliquer par le fait qu'il y avait déjà peu de molécules photochromiques dans la membrane. Ces résultats indiquent qu'une teneur plus élevée en DTE entraîne un processus de décoloration plus lent.

Tableau 23: résultats obtenus de l'ajustement du modèle mathématique pour la décoloration.

	Test 1 de décoloration				Test 2 de décoloration			
	ΔE_i	ΔE_f	$\tau_{\text{décoloration}}$ (s)	$R^2_{\text{décoloration}}$	ΔE_i	ΔE_f	$\tau_{\text{décoloration}}$ (s)	$R^2_{\text{décoloration}}$
0,95	14,4±0,8	0,3±0,6	47,8±8	0,9731	13,3±1,7	1,7±0,8	15,2±5	0,8587
2,85	26,1±0,3	0,7±0,3	68,3±3	0,9977	25,7±0,6	0,7±0,5	67,7±6	0,9930
5,7	37,4±0,7	0,6±0,8	136,6±11	0,9942	32,1±0,5	0,5±0,8	131,1±8	0,9969
11,42	38,4±0,7	0,05±0,7	175,1±16	0,9954	38,6±0,7	0,7±0,7	120,6±9	0,9951

4.7.5- Coloration/décoloration membranaire: évaluation de la reproductibilité

La résistance à la fatigue est un paramètre essentiel dans l'étude des matériaux photochromiques, car elle est directement liée à leur durée de vie. Elle peut être évaluée en mesurant le nombre de cycles de changement de couleur réversible qu'une membrane électrofilée photochrome DTE/PCL peut subir. La Figure 51 montre les résultats d'une expérience visant à évaluer la répétabilité du changement de couleur de la membrane DTE/PCL de différentes proportions en considérant la valeur de K/S de 580nm. Cette membrane a été soumise à des cycles répétés d'illumination aux ultraviolets (UV) pendant une minute, suivis d'une exposition au rayonnement visible pendant dix minutes. Il est à noter que les essais ont débuté par l'exposition à la lumière visible afin d'éliminer toute trace de couleur résiduelle dans la membrane. Les résultats obtenus ont démontré que la membrane peut supporter ces cycles répétés d'exposition UV et de rayonnement visible sans subir de dégradation significative. La photo-réversibilité des cycles on-off était satisfaisante pour toutes les proportions de DTE testées, ce qui indique que la membrane peut effectuer des transitions de couleur de manière fiable et répétable à environ 97% pour les membranes 0,95 w/w %, 2,85 w/w % ,11,42 w/w % respectivement. Un autre point d'importance concerne la membrane contenant 5,70 w/w %.

Cette membrane a préalablement été stockée pendant une période de trois mois dans une armoire avant que les essais de reproductibilité ne soient repris. Elle demeure reproductible à environ 89 % malgré une légère augmentation constatée sous l'exposition aux rayons UV.

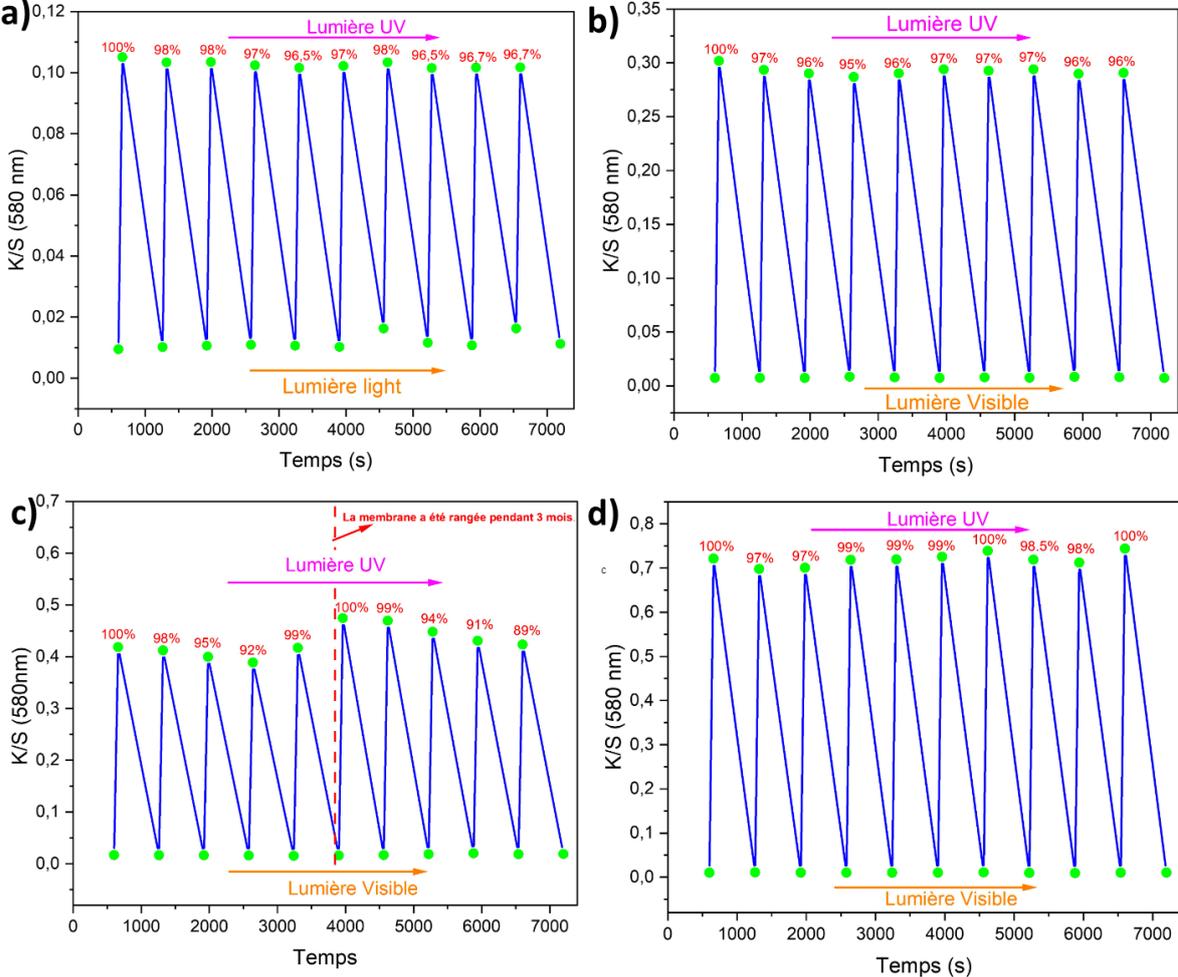


Figure 51: reproductibilité des membranes avec différentes proportions de DTE sous illumination UV et illumination à la rayonnement visible. a) 0,95 w/w %, b) 2,85 w/w %, c) 5,70 w/w %, d) 11,42 w/w %.

Conclusion

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats issus de l'analyse d'une membrane photochromique qui a été électrofilée à partir de diverses proportions de DTE dans le but d'évaluer sa propriété photochromique. Après avoir incorporé différentes quantités de DTE dans la solution polymérique, l'étude a débuté pour déterminer si l'ajout de diaryléthène avait un impact sur les paramètres physico-chimiques, notamment la conductivité et la viscosité. Les résultats indiquent que l'incorporation de faibles quantités de DTE, telles que 0,95 w/w % et 2,85 w/w%, a conduit à une augmentation de la concentration d'ions dans la solution polymérique. Cette augmentation a amélioré la mobilité des chaînes polymériques tout en réduisant la viscosité et a simultanément augmenté la conductivité. À l'inverse, l'ajout de quantités plus importantes de DTE (5,70 w/w % et 11,42 w/w %) a favorisé l'interaction entre le DTE et le PCL, ce qui a entraîné une augmentation de la viscosité proportionnelle à la concentration en DTE. En ce qui concerne la morphologie, l'incorporation de faibles quantités de DTE dans la solution polymérique a conduit à la formation de fibres de grande taille, de forme irrégulière. Il est supposé que le DTE n'est pas uniformément dispersé dans la solution, ce qui a créé des zones riches et pauvres en DTE. En revanche, l'augmentation de la concentration en DTE a permis d'obtenir des fibres présentant une distribution homogène en diamètre.

Des études ont été réalisées pour comprendre comment le DTE est répartie dans la membrane de PCL. Les mesures de l'angle de contact que pour de faibles proportions de DTE par rapport au PCL (0,95 w/w % et 2,85w/w %), le DTE reste principalement à l'intérieur de la membrane. Cependant, à des proportions plus élevées de DTE (5,7 w/w % et 11,42 w/w %), le DTE semble être présent à la surface de la membrane, ce qui modifie ses propriétés la rendent en hydrophile.

Des analyses thermiques (ATG) ont été également menées, l'incorporation de faibles quantités de DTE dans la formulation n'a pas d'effet significatif sur la température de T_5 %, indiquant une intégration efficace dans la matrice polymérique. Cependant, des concentrations élevées de DTE réduisent la température de dégradation.

Les études DSC ont révélé que l'ajout de DTE a légèrement augmenté la température de Onset de cristallisation à des concentrations plus faibles, révélant que le DTE agit comme un agent de nucléation. Des teneurs plus élevées en DTE ont entraîné une légère diminution de la température de cristallisation. La température de Onset de fusion et la cristallinité n'ont pas été

affectées de manière significative par le DTE. Par contre lorsque la membrane a été exposé sous le rayonnement UV, la cristallinité a augmenté en indiquant le domaine close forme est mieux orienté que l'open forme.

La cinétique de coloration et de décoloration des membranes DTE/PCL a été caractérisée en variant les périodes d'illumination UV. Le DTE subit une transformation structurelle d'une forme ouverte à une forme fermée, ce qui entraîne un changement de couleur du blanc au violet. Le développement de la couleur est rapide au début mais atteint sa valeur finale après 1200s pour toutes les membranes, quelle que soit la teneur en DTE. Les membranes à plus forte teneur en DTE présentent des couleurs plus vives. L'exposition au rayonnement visible redonne progressivement à la membrane sa couleur d'origine.

Le modèle cinétique a indiqué que pour les faibles concentrations de DTE, le temps de relaxation des chaînes macromoléculaires est plus long, et qu'en augmentant la concentration de DTE, ce temps de relaxation augmente également. La membrane de 11,42 w/w %, présente le temps de réaction plus rapide.

En ce qui concerne la décoloration, les résultats révèlent que les membranes contenant moins de DTE se décolorent rapidement, tandis que celles avec des concentrations plus élevées de DTE présentent une décoloration plus lente. Il convient également de noter que l'incorporation de DTE améliore l'alignement des nanofibres.

Chapitre 5 : Effet photomécanique de la membrane à base de DTE/PCL

5.1- Membrane de PCL sans le diaryléthène

Une approche préliminaire a été entreprise pour évaluer la sensibilité de la membrane PCL sans le DTE à la lumière UV/Vis avant d'incorporer la molécule. Pour le faire, un échantillon de dimensions (2x10 mm) a été prélevé à partir de la membrane et présente une épaisseur de 0,07 mm. Cet échantillon a été exposé à un cycle d'illumination d'une durée de 3 heures, en utilisant une source de lumière UV/Vis (310 nm, 590 nm à 796 μ W). Un intervalle de repos de 30 minutes a été mis entre les deux sources lumineuses pour permettre à l'échantillon de se stabiliser et de se relaxer avant d'être soumis à une nouvelle exposition lumineuse. Une fois que la vidéo est montée à partir des images capturées par LabVIEW et suivi d'un point spécifique de la membrane plus précisément au bout de la membrane (Figure 52).

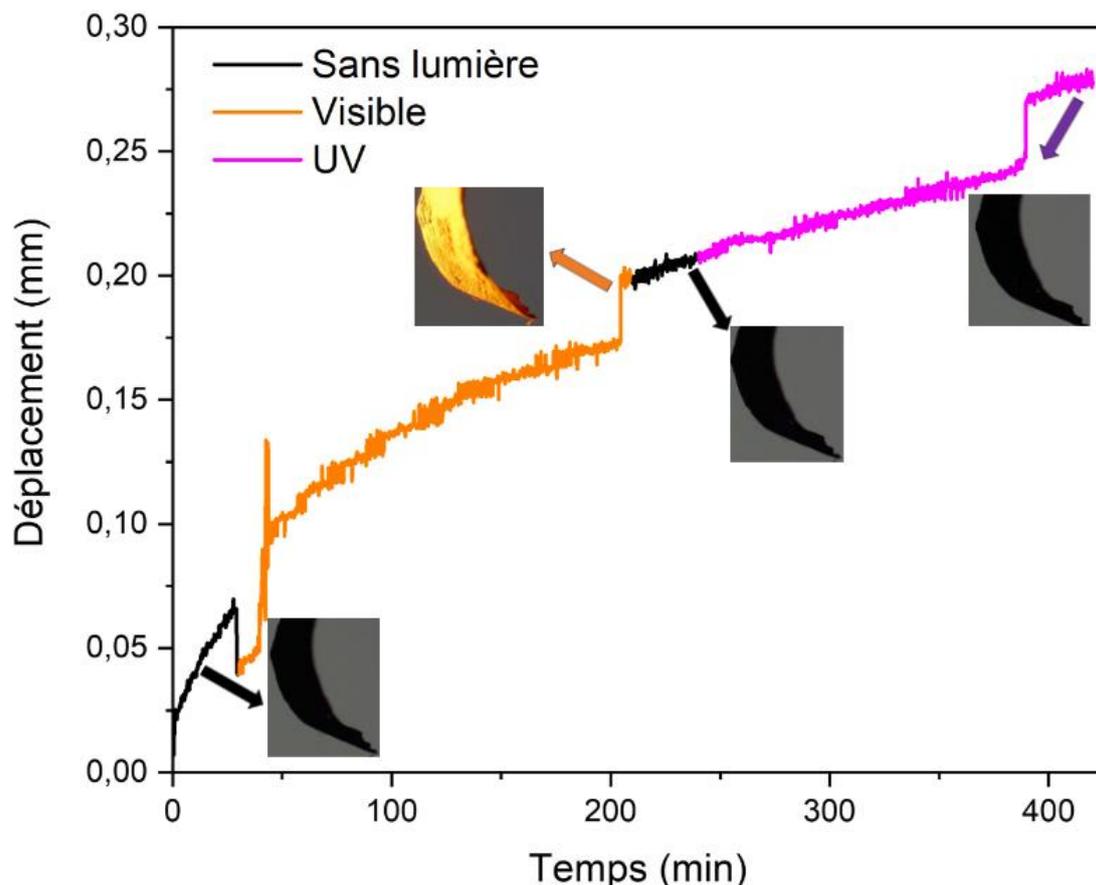


Figure 52: profil de suivi du déplacement de la membrane de PCL (21 w/v %) sans DTE et acquisition d'images à chaque fin de cycle d'illumination lors du premier cycle.

Lors du visionnage de la vidéo, aucun mouvement significatif n'a été constaté au moment du changement d'illumination au rayonnement, à l'exception d'une légère augmentation de la distance maximale de 0,25 mm, attribué à des artefacts liés au traitement des images et aux ajustements.

La vidéo de cet essai est dans ce lien : <https://youtu.be/pQK565HzNpY?si=EkldxYCqTxMm-mk1>

5.2- Présentation de l'effet photomécanique

Une membrane ayant une concentration en DTE de 11,42 w/w % par rapport au PCL et une épaisseur de 0,07 mm a été utilisée pour étudier l'effet photomécanique. Le profil de suivi des déplacements de cette membrane est présenté dans la Figure 53. Elle a été soumise à deux cycles d'illumination, comprenant initialement une exposition de 3 heures au rayonnement visible (590 nm, 796 μ W), suivie d'une période de 30 minutes d'obscurité, puis d'une illumination aux UV (310 nm, 796 μ W) pendant 3 heures. La figure fait quatre parties principales numérotées de « 1 à 4 » ainsi que les périodes de repos correspondantes, numérotées de « a à d ».

Dans la phase « a », la membrane n'a pas été exposée à la lumière afin de permettre sa stabilisation et d'éviter toute relaxation mécanique.

Lors de la première exposition à la lumière visible « 1 », aucun déplacement de la membrane n'est observé, car elle est sous sa forme ouverte (OF). Dans cet état, le fonctionnement de diaryléthène (DTE) est généralement considéré comme inactif en réponse à la lumière visible. La valeur de déplacement reste constante au cours de la seconde période de repos sans lumière, « b », et la membrane conserve sa couleur d'origine (Figure 53.b.b).

Lors de la 1^{ère} illumination sous UV, deux comportements distincts ont été observés. Tout d'abord, la membrane a subi un déplacement sur une distance maximale de 4,96 mm sur une durée de 50 minutes, s'inclinant loin de la source lumineuse « 2 ». Ce phénomène est attribué à la transition de la forme ouverte (OF) à la forme fermée (CF), et s'accompagne d'un changement de couleur, passant du blanc au violet. Ce changement de configuration a entraîné un élargissement du volume moléculaire, ce qui explique l'augmentation de la distance.

Dans la phase « 3 », il est possible que la membrane atteigne un état de saturation après 50 minutes d'exposition continue aux UV et qu'elle ne peut plus changer de configuration. Une exposition UV au-delà de 50 minutes a provoqué des contraintes internes, et la membrane s'est

déplacée vers la direction de la lumière en se rétrécissant légèrement, sur une distance de 3,80 mm (valeur prise à la fin de la période d'UV).

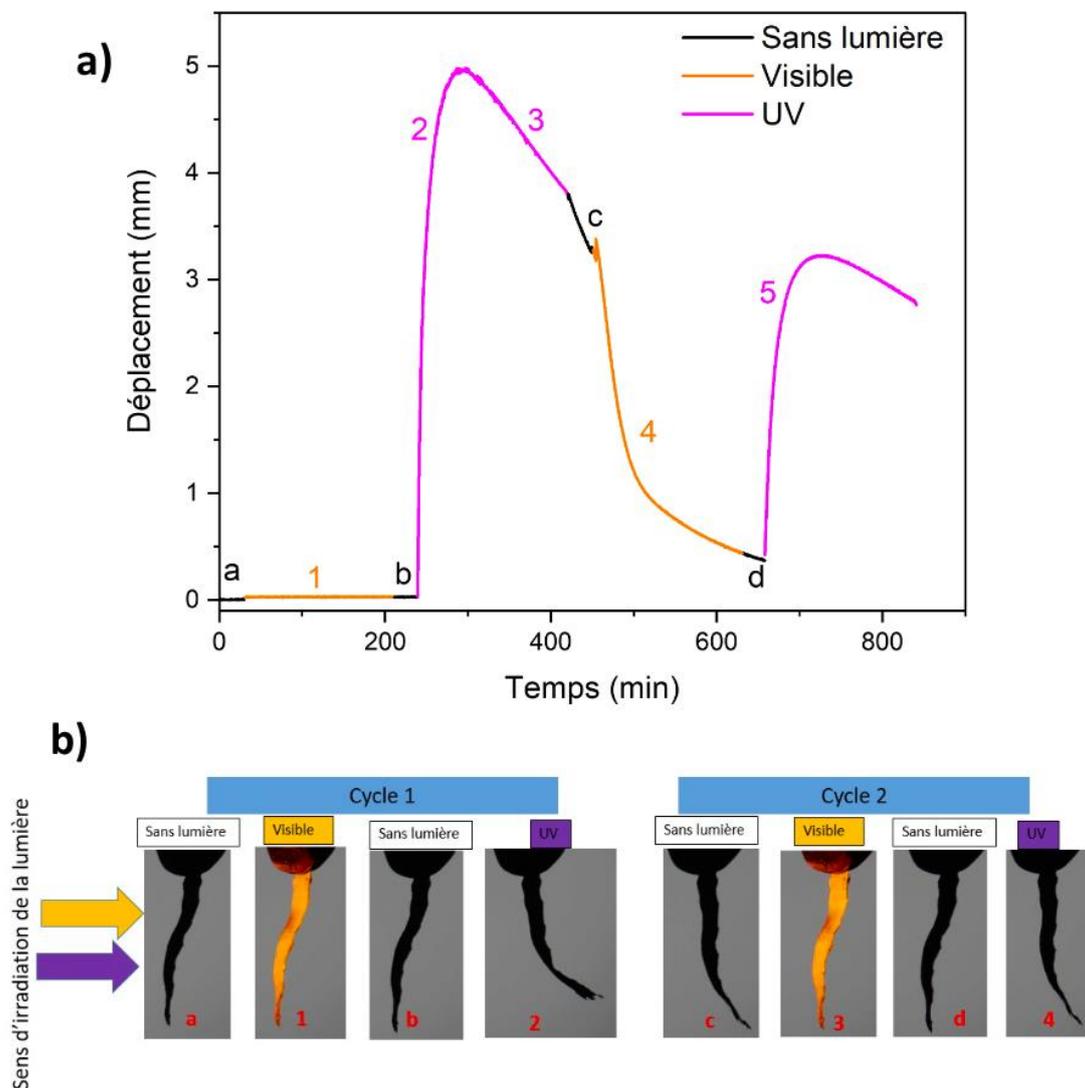


Figure 53: analyse de la membrane contenant 11,42 w/w% de DTE /PCL. a) le profil de suivi du déplacement, b) les images capturées à chaque fin de cycle d'irradiation.

Lorsque la lumière ultraviolette a été interrompue, la membrane est entrée dans la phase « c », au cours de laquelle elle a subi une relaxation tout en conservant sa couleur violette. Par la suite, elle a suivi des déplacements similaires à celles observées lors de l'exposition à la lumière UV. Cependant, pendant cette phase, la membrane s'est légèrement déplacée vers la direction de la source lumineuse, sur une distance de 3,50 mm (mesure prise à la fin de la période de repos).

Sous l'illumination de la lumière visible « 4 », la réaction de passage de la forme fermée (CF) à la forme ouverte (OF) s'est produite de manière aléatoire. La membrane a changé de configuration en se déplaçant vers la direction du rayonnement, ce qui s'est accompagné d'un

changement de couleur du violet au blanc (Figure 53.b.3). Cette modification de la configuration a entraîné une réduction du volume moléculaire, se traduisant par un déplacement de 0,44 mm (mesure prise à la fin de la période d'illumination sous visible).

L'arrêt de l'exposition à la lumière visible « **d** » a entraîné une relaxation des contraintes, qui l'a déplacée avec une distance d'environ 0,36 mm et la position de la membrane reste inchangée (Figure 53.b.d).

Enfin, la membrane a été illuminée à nouveau sous la lumière UV « **5** », suite à cette irradiation, la membrane s'est de nouveau déplacée vers direction du rayonnement, présentant une distance moins importante que celle observée lors du premier cycle, soit 3,50 mm.

La vidéo de ce test est visible à ce lien :

<https://youtu.be/cGWP7Kcob4Y?si=KoVam5LrX82x-juw>

5.3- Effets de la concentration de diaryléthène

L'objectif de cette section consiste à évaluer l'influence de la concentration de DTE sur l'effet photomécanique. Pour le faire, trois membranes à base de PCL contenant des quantités différentes de DTE /PCL (2,85, 5,7, 11,42 w/w %) ont été étudiées. Chaque membrane a ensuite été exposée au programme de 3h (voir chapitre 2 pages 52). Les profils de suivi des déplacements pour ces échantillons sont présentés dans la Figure 54. Quelle que soit la concentration de DTE dans la membrane, des cycles d'allers-retours bien définis ont été obtenus.

Pour réaliser une analyse comparative, le profil de déplacement de la coloration (passant de la forme ouverte à la forme fermée) a été ajusté à l'aide d'un modèle mono-exponentiel de l'équation (13) afin de déterminer si le temps relaxation a un impact sur le déplacement. Les données de « **A** » ne seront pas incluses dans ce manuscrit car les valeurs sont très faibles, de l'ordre de 10^{-100} .

$$D = A \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} + D_{max} \quad (13)$$

En ce qui concerne le processus de décoloration, le modèle d'ajustement ne s'est pas avéré adéquat pour la membrane contenant la concentration 2,85 w/w % de DTE/PCL. Par conséquent, notre approche s'est concentrée sur la détermination des distances en effectuant une soustraction entre la distance au début de l'illumination sous lumière visible et la distance de

celle à la fin pour chaque cycle individuel. L'ensemble de ces résultats a été regroupé dans le Tableau 24 . Lors de l'illumination avec la lumière visible, les membranes contenant 2,85 w/w% et 11,42 w/w% de DTE/PCL n'ont montré aucun mouvement significatif. Cependant, un phénomène particulier a été observé dans l'échantillon contenant 5,7 w/w% de DTE/PCL en raison d'un manque de stabilisation, et il a été décidé d'utiliser les derniers cycles pour éviter la relaxation mécanique. Au cours du premier cycle, dès que la membrane est exposée à la lumière UV, un comportement distinct est observé

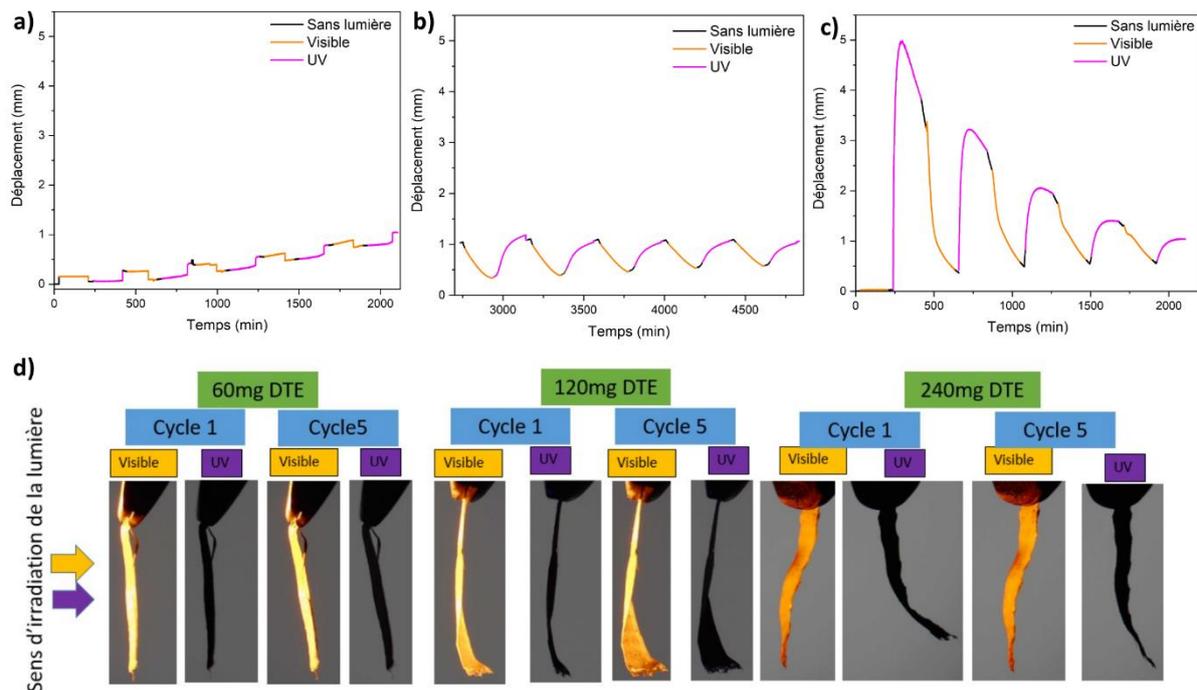


Figure 54: profil de suivi du déplacement des membranes de DTE /PCL avec différentes quantités de DTE. a) 2,85 w/w % b) 5,70 w/w %, c) 11,42 w/w %, d) images capturées du premier et cinquième cycle pour une visualisation du déplacement.

La membrane contenant 2,85 w/w% de DTE se déplace en direction du rayonnement, avec une amplitude maximale de 0,10 mm, tandis que les deux autres membranes se déplacent dans le sens opposé par rapport à la position de la source lumineuse, atteignant des distances maximales de 1,16 mm et 4,51 mm pour les membranes contenant respectivement 5,7 w/w% et 11,42 w/w% de DTE (Figure 54.d). Ces observations indiquent clairement que le déplacement augmente proportionnellement à la concentration en DTE. Cette augmentation de distance s'explique par le fait que la membrane contenant 11,42 w/w % de DTE/PCL possède le temps de relaxation le plus court, d'environ 7 minutes, par rapport aux deux autres membranes.

Lors de l'exposition des membranes sous l'illumination visible de longueur d'onde 590 nm, quelle que soit la concentration en DTE, elles se sont déplacées en direction de la lumière en revenant à leurs positions initiales, i.e., 0,16 mm, 0,59 mm et

2,81 mm pour les membranes contenant respectivement 2,85 w/w%, 5,7 w/w% et 11,42 w/w% de DTE. Ces faibles déplacements s'expliquent par le fait que la molécule subit un changement de configuration, passant de la forme fermée à la forme ouverte, ce qui provoque une contraction du volume moléculaire à l'intérieur du PCL. Ce changement de configuration s'accompagne d'un changement de couleur, passant du violet au blanc.

Il faut noter que le premier cycle est toujours différent des autres cycles, donc l'attention se concentre sur ce qui se produit dans les cycles suivants, à savoir les cycles 2, 3, 4 et 5. Au cours du deuxième cycle, une diminution des déplacements sous l'effet de la lumière UV est observée pour la membrane contenant 11,42 w/w % de DTE, avec une distance mesurée à 3,07 mm. Cette distance diminue progressivement à mesure que les cycles progressent pour atteindre une distance minimale de 1,04 mm lors du dernier cycle. Il est possible que cette diminution soit attribuable à l'illumination initiale avec la lumière UV, au cours de laquelle l'ensemble des rayons UV a été mobilisé pour déclencher une réaction appelée photo-cyclisation au sein des molécules de diaryléthène. Cette réaction a entraîné un changement de configuration des molécules, provoquant une expansion du volume moléculaire. Cependant, lors du deuxième cycle, une partie des rayons UV est absorbée par les molécules de diaryléthène déjà réactives dans la membrane. En revanche, pour la membrane contenant 2,85 w/w % de DTE, les distances augmentent avec le nombre de cycles, passant de 0,12 mm au deuxième cycle à 0,77 mm au cinquième cycle. Quant à la membrane contenant 5,70 w/w % de DTE, les distances sont périodiques avec de légères modifications, qui provient aux conditions expérimentales au fil des cycles.

Le temps caractéristique augmente progressivement au fil des cycles pour différentes concentrations de DTE dans la membrane, traduisant un ralentissement de la vitesse de déplacement de la membrane dans la direction opposée à la source lumineuse. L'échantillon contenant 11,42 w/w % de DTE présente le temps de relaxation le plus court, ce qui signifie que ses chaînes moléculaires sont plus mobiles et peuvent se réorganiser plus rapidement en réponse à l'illumination UV. Cela peut être attribué à la concentration plus élevée de DTE dans cette membrane, ce qui favorise une réaction plus rapide de photo-cyclisation et un changement de configuration plus rapide des molécules.

Tableau 24: résumé des distances parcourues par la membrane à différentes concentrations de DTE au cours de cycles de coloration et de décoloration.

	Illumination sous la lumière UV									Illumination sous la lumière visible		
	2,85 w/w % DTE/PCL			5,70 w/w % DTE/PCL			11,42w/w % DTE/PCL			2,85 w/w % DTE/PCL	5,70 w/w % DTE/PC L	11,42w/ w % DTE/PC L
Cycles	D_{max} (mm)	τ (min)	R^2	D_{max} (mm)	τ (min)	R^2	D_{max} (mm)	τ (min)	R^2	Δd (mm)	Δd (mm)	Δd (mm)
1	0,10	--	--	1,16	46	0,98	4,51	7	0,75	0	0	0
2	0,12	26	0,90	1,09	70	0,99	3,07	11	0,92	0,16	0,59	2,81
3	0,29	34	0,90	1,09	73	0,99	2,02	19	0,98	0,13	0,53	1,79
4	0,50	38	0,91	1,10	74	0,99	1,40	29	0,99	0,05	0,47	1,11
5	0,77	38	0,86	1,09	86	0,99	1,04	38	0,99	0,02	0,47	0,64

Le lien de la vidéo de la membrane 240mg du programme de 3h :

<https://youtu.be/cGWP7Kcob4Y?si=KoVam5LrX82x-juw>

Le lien de la vidéo de la membrane 120mg du programme de 3h :

https://youtu.be/yTlrwHpR9WM?si=yDEm7qpjC8a9Ab_p

Le lien de la vidéo de la membrane 60mg du programme de 3h :

<https://youtu.be/kYEEiiYt6RU?si=5wjSIDxQzgzNYisz>

5.4- Impact de la durée d'illumination sur les effets photomécaniques

La durée d'illumination est l'un des paramètres qui peut avoir un impact sur les effets photomécaniques, mais le temps optimal dépend à la fois de la nature de la molécule photochromique et de la matrice polymère. Pour étudier l'effet du temps d'illumination, trois nouveaux échantillons ont été prélevés dans la membrane contenant 5,70 w/w % de DTE /PCL de dimensions 2x10 mm. Ces échantillons ont été soumis à trois programmes d'illuminations différentes, à savoir, un programme de 20 minutes, un programme d'une heure et un programme de 3 heures (voir chapitre 2, pages 53). Les profils de suivi des déplacements pour les 3 programmes, ainsi que les images capturées durant les premiers et derniers cycles sont présentés dans la Figure 55. La membrane contenant le programme de 3 heures a été soumise à 12 cycles

d'illumination UV/Vis, mais seuls les premiers cycles ont été pris en considération pour comprendre le comportement de la membrane.

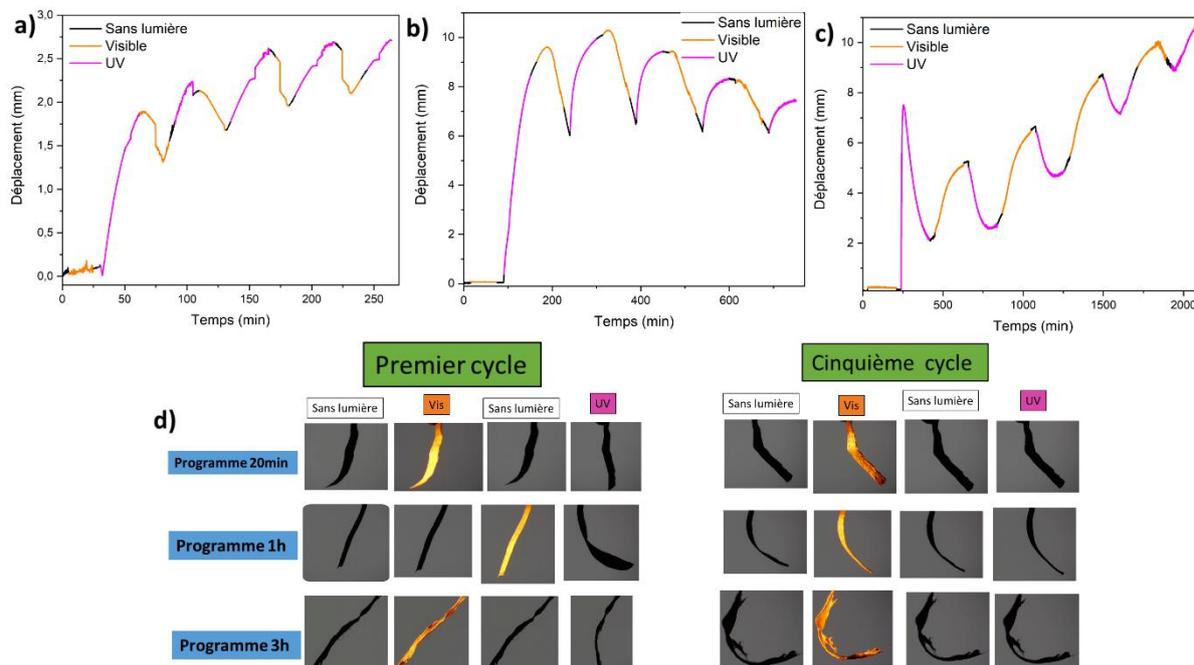


Figure 55: profil de suivi du déplacement des membranes de 5,70 w/w% de DTE /PCL de différents programmes d'illumination. a) programmes de 20 min b) programmes de 1h, c) programmes de 3h, d) images capturées du premier et cinquième cycle pour une visualisation du déplacement de chaque programme.

Lors de leur première exposition à la lumière visible, les membranes, quel que soit le programme auquel elles sont soumises, restent immobiles. Cependant, lorsqu'elles sont exposées au rayonnement UV, les trois membranes s'inclinent dans la même direction en s'éloignant de la source lumineuse, tout en manifestant des déplacements avec des distances distinctes. Pour comparer ces programmes, dans un premier temps, les déplacements globaux ont été déterminés pour l'ensemble des cycles en soustrayant la distance initiale lors de l'exposition à la lumière UV du premier cycle à celle de la fin de l'exposition à la lumière UV de derniers cycles, du cycles 5 (Tableau 25).

Tableau 25: déplacements globaux de 5,70 w/w% de DTE/PCL de différents programmes d'irradiations.			
	Programme de 20min	Programme de 1h	Programme de 3h
Déplacement (mm)	2,60	7,11	8,37

En se basant sur ce tableau, il a été constaté que la membrane soumise au programme de 3 heures présente les déplacements les plus importants, avec une distance de 8,37 mm. Ceci peut s'expliquer par le fait que le temps d'exposition prolongé permet à la membrane de changer sa configuration de manière plus complète, tandis que pour la durée d'exposition plus courte,

comme dans le cas du programme de 20 minutes, il stimule rapidement les molécules de diaryléthène, favorisant ainsi une réponse rapide de la membrane. Cela entraîne des mouvements ou des changements structuraux plus rapides, passant de la forme ouverte à la forme fermée, ce qui se traduit par un déplacement moins important, avec une distance de 2,60 mm. En ce qui concerne la périodicité, il est à noter que le programme de 20 minutes présente des déplacements périodiques par rapport aux autres programmes, où les distances diminuent progressivement au fil des cycles. Cette tendance est également observée dans le cas de la membrane contenant 11,42 w/w % de DTE par rapport au PCL du programme de 3h.

Dans le but de vérifier l'hypothèse selon laquelle des déplacements périodiques peuvent être obtenus dans le programme de 20 minutes, un nouvel échantillon a été préparé. Au cours de cette expérience, un nouvel échantillon (11,42 w/w % de DTE /PCL) a été soumis à 12 cycles d'illumination avec d'une durée d'exposition de 20 minutes avec un intervalle de repos de 5 minutes entre chaque exposition UV/Vis. Le profil de déplacement de cette membrane est présenté dans la Figure 56. À l'exception du premier cycle, la membrane présente un comportement périodique en se déplaçant dans la direction du rayonnement, atteignant une distance maximale de 0,59 mm sous l'illumination UV, tandis que sous l'illumination visible, l'échantillon s'éloigne de la lumière avec une distance de 0,52 mm (Figure 56.B et C). Cette observation peut être expliquée par la conversion partielle de DTE à chaque cycle d'exposition, suivie d'une récupération partielle pendant le temps de repos. Contrairement au programme de 3 heures où une diminution des déplacements a été constatée (Figure 56.A).

Il est possible que la conversion complète de DTE de sa forme ouverte à sa forme fermée nécessite un temps plus court que les 3 heures, et que l'exposition prolongée, telle que celle de 3 heures, puisse entraîner une fatigue ou une photo-dégradation, expliquant ainsi la diminution progressive des déplacements cycle après cycle dans le programme de 3 heures.

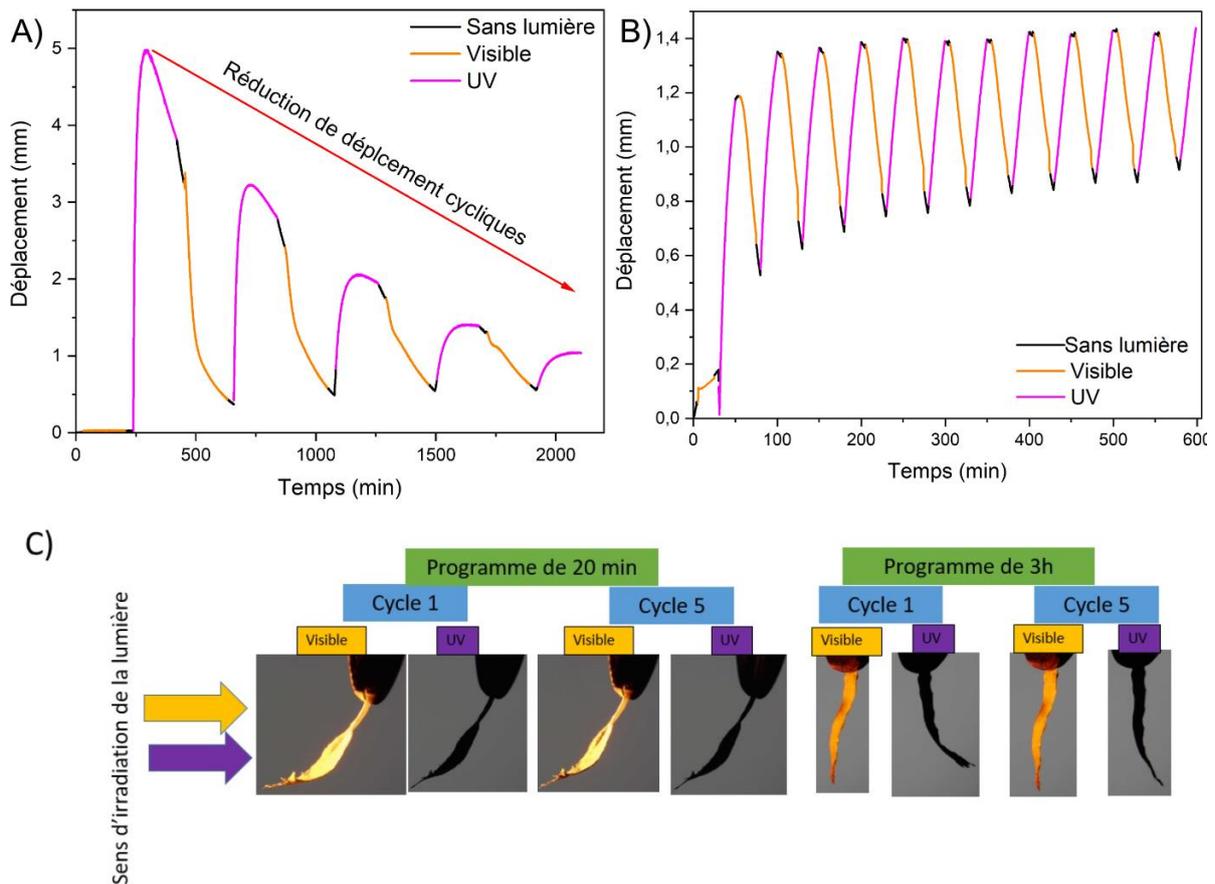


Figure 56: profil de suivi du déplacement des membranes de 11,42 w/w % de DTE /PCL , A) programme de 3h, B)programme de 20min , C) Imagerie des échantillons de membranes en PCL avant et après exposition aux sources lumineuses visible et UV, pour les cycles 1 et 5 des programmes de 3 heures et 20 minutes.

Le lien de la vidéo de la membrane 11,42 w/w% du programme de 20 min :

https://youtu.be/BA8pWTFeMWg?si=yg2_MsLgTAKowv-u

Le lien de la vidéo de la membrane 5,70 w/w% du programme de 20 min :

<https://youtu.be/4RfZlYa5P9Y?si=s2k6udEoQusCPF9a>

Le lien de la vidéo de la membrane 5,70 w/w% du programme de 1h :

<https://youtu.be/L0HLI9uosGU?si=nW2B16GU211uzyJq>

Le lien de la vidéo de la membrane 5,70 w/w% du programme de 3h :

<https://youtu.be/B4552cOB4IE?si=j9yBImMR9T-B14KM>

5.5- Effet de l'exposition aux UV/Vis sur la structure et l'orientation membranaire

L'étude de la structure ou de la morphologie des matériaux photochromiques permet de recueillir des informations qui aident à comprendre comment la molécule photochromique se comporte au sein de la matrice polymère. Dans le but d'explorer l'impact du rayonnement UV/Vis sur la morphologie des nanofibres ainsi que sur leurs diamètres, une membrane contenant une proportion de 5,7 w/w% de DTE par rapport au PCL a été sélectionnée. À cette fin, la membrane contenant de DTE non exposée (OF) a été utilisée comme échantillon de référence. Dans un premier temps, la membrane a été soumise à une exposition au rayonnement UV (à une longueur d'onde de 310 nm à une intensité de 796 μW) pendant des durées de 1 minute et 20 minutes. Ces observations ont ensuite été comparées à celles issues de l'étude de l'effet photomécanique. À la fin de chaque cycle de traitement (à savoir, 20 minutes, 1 heure et 3 heures), des échantillons ont été prélevés en vue d'une analyse morphologique visant à évaluer l'état de la surface des échantillons. Il faut noter que, les échantillons ont été analysés sous forme fermée (CF) et les images MEB obtenus sont présentés dans la Figure 57. La membrane sans DTE présente une morphologie lisse avec un diamètre moyen de nanofibres de 309 ± 109 nm (Figure 57.a). Après une exposition d'une minute à un rayonnement UV, les images montrent que l'illumination n'a pas fait évoluer la morphologie des nanofibres électrofilées (Figure 57.b). Cependant, après une exposition de 20 minutes, la totalité DTE ont subi une transition de configuration, passant de la forme ouverte à la forme fermée, entraînant ainsi des modifications dans la structure membranaire. Les nanofibres se sont fusionnées pour former une fibre unique, ou elles se sont dilatées, ce phénomène étant corroboré par l'augmentation du diamètre moyen à 621 ± 321 nm (Figure 57.c). Cette observation révèle que l'état CF est deux fois plus étendu que l'état de forme ouverte.

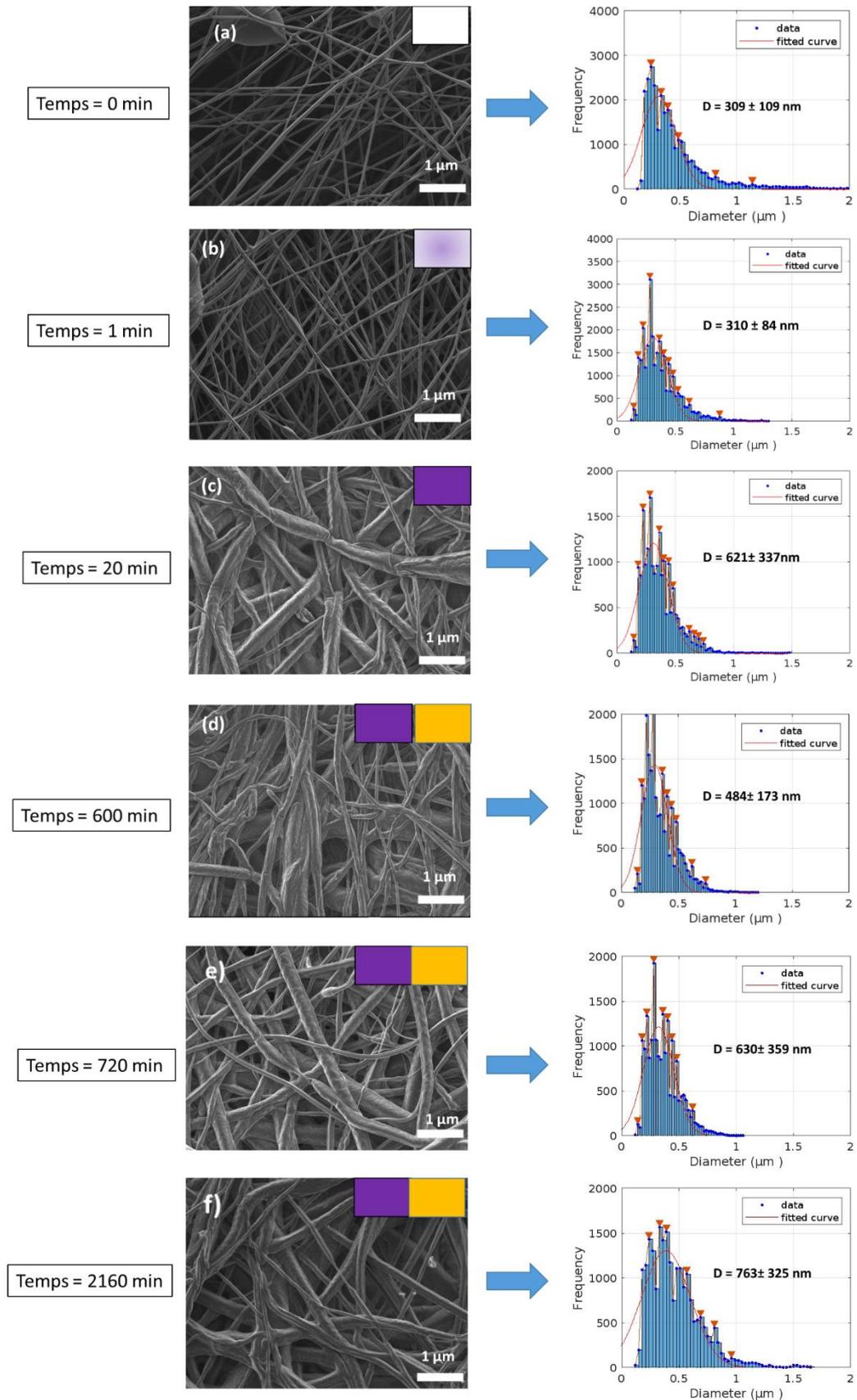


Figure 57: image en MEB de la membrane. a) 5,7 w/w% en DTE par rapport de PCL sans illumination, b) 5,7 w/w% en DTE/ PCL irradié pendant une minute sous UV, c) 5,7 w/w% en DTE/ PCL irradié pendant 20 minute sous UV, d) 5,7 w/w% en DTE/ PCL irradié sous UV/Vis du programme de 20min, e) 5,7 w/w% en DTE/ PCL irradié sous UV/Vis du programme de 1h, f) 5,7 w/w% en DTE/ PCL irradié sous UV/Vis du programme de 3h.

La membrane soumise au programme de 20 minutes présente un diamètre moyen de 484 ± 321 nm, tandis que ce diamètre augmente de manière significative avec l'augmentation de la durée d'illumination lors des programmes de 1 heure et de 3 heures, atteignant respectivement 630 ± 359 et 763 ± 325 nm. L'autre point important est de savoir si l'ajout et l'exposition aux UV/Vis ont un impact sur l'orientation des nanofibres. La distribution de la direction des nanofibres est illustrée à la Figure 58, et les résultats sont regroupés dans le Tableau 26.

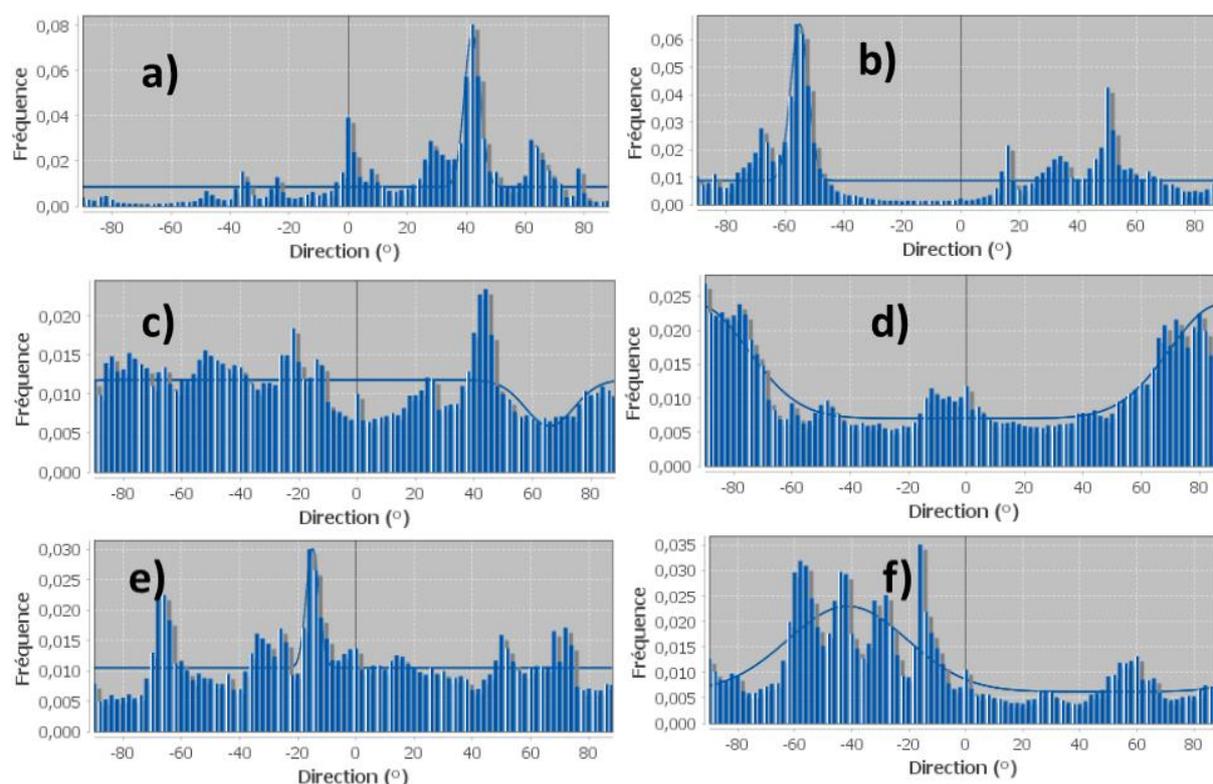


Figure 58: distribution de l'orientation de la membrane obtenues par électrofilage. a) 5,7 w/w % en DTE par rapport de PCL sans illumination, b) 5,7 w/w% en DTE/ PCL irradié pendant une minute sous UV, c) 5,7 w/w % en DTE/ PCL irradié pendant 20 minute sous UV, d) 5,7 w/w % en DTE/ PCL irradié sous UV/Vis du programme de 20min, e) 5,7 w/w % en DTE/ PCL irradié sous UV/Vis du programme de 1h, f) 5,7 w/w % en DTE/ PCL irradié sous UV/Vis du programme de 3h.

La membrane 5,7 w/w% de DTE présente une qualité d'alignement mesurée à 0,66 selon une direction 42° . Après avoir exposé la membrane à une illumination sous rayonnement UV pendant une minute, il a été observé que la qualité n'a pas été changée. Cette observation suggère que l'illumination de courte durée n'a pas trop affecté la morphologie des nanofibres. En prolongeant l'illumination de la membrane pendant une durée de 20 minutes, une modification du coefficient de qualité est observée, passant de 0,66 à 0,16, par rapport à une illumination d'une minute. Cette évolution indique clairement que les nanofibres de la membrane passe d'une distribution orientée vers une distribution hautement aléatoire. Il est donc possible de déduire de ces résultats que l'exposition prolongée à l'illumination a permis au DTE d'avoir assez de temps pour changer de configuration en passant en close forme, ce qui

peut expliquer la réduction de l'alignement des nanofibres en raison de sa grande taille. En comparant les trois programmes d'illuminations, les résultats indiquent que le programme de 20 minutes conduit à un changement significatif dans l'alignement des nanofibres, passant d'une distribution aléatoire à une distribution hautement orientée, comme le suggère la forte augmentation du coefficient de qualité de 0,86.

Tableau 26: résultats de la distribution de l'orientation de la membrane obtenues par électrofilage.

Membranes	Coefficient de la qualité	Direction (°)
5,7% de DTE /PCL	0,66	42
5,7% de DTE /PCL irradié pendant 1 minute sous UV	0,65	-54
5,7% de DTE /PCL irradié pendant 20 minutes sous UV	0,16	65
5,7% de DTE /PCL irradié au programme de 20min	0,86	-91
5,7% de DTE /PCL irradié au programme de 1h	0,37	-19
5,7% de DTE /PCL irradié au programme de 3h	0,57	-41

Conclusion

Dans cette étude, l'effet photomécanique d'une membrane composée de polycaprolactone (PCL) et de diaryléthène (DTE) a été examiné en utilisant différentes concentrations de DTE et des durées d'exposition à la lumière UV et visible. Le but principal était de comprendre comment la concentration de DTE et la durée d'exposition influent sur les photomécaniques de la membrane.

L'étude s'est concentrée sur l'effet de l'ajout de DTE à la membrane. Trois membranes contenant différentes quantités de DTE ont été exposées à la lumière UV/Vis. Les résultats montrent que l'ajout de DTE augmente les distances des déplacements et que les membranes se déplacent vers loin de la direction du rayonnement sous l'effet de la lumière UV, puis reviennent vers la gauche sous l'effet de la lumière visible en fonction de la concentration de DTE par rapport au PCL.

L'influence de la durée d'exposition a également été étudiée, montrant que des durées d'exposition plus longues avaient tendance à réduire les déplacements alors que, les temps d'illumination plus courtes ont entraîné des déplacements périodiques en raison de la conversion partielle de DTE.

Les analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ont révélé qu'après une exposition aux UV pendant 20 minutes, les diamètres des nanofibres ont doublé par rapport à ceux de la membrane non exposée, passant de 309 ± 109 à 621 ± 321 nm. Cette observation indique que l'état CF présente des domaines plus larges que l'état OF. De plus, cette exposition a provoqué un changement d'orientation des nanofibres, passant d'une distribution orientée (OF) à une distribution aléatoire (CF).

Chapitre VI – Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse de doctorat était de développer des fibres textiles photochromiques intelligentes en incorporant des photos-switches DTEs pour induire simultanément des changements de forme macroscopique et de couleur sous illumination visible/UV. Notre parcours de recherche a été guidé par une série d'interrogations et de défis à relever.

L'état de l'art mené dans le premier chapitre 1 a démontré que la méthode de l'électrofilage s'est avérée être l'approche la plus efficace pour incorporer des molécules photochromiques dans la matrice polymère. Cette méthode permet une distribution uniforme des molécules photochromiques dans la fibre, ce qui améliore la stabilité et la réversibilité de l'activité photochromique. L'efficacité des réactions photochromiques au sein des matrices polymères dépend étroitement de la flexibilité des zones polymères dans lesquelles le photochrome est intégré, car des mouvements moléculaires sont nécessaires pour l'activation et la désactivation sous l'exposition aux rayons UV/Vis. Les polymères ayant une température de transition vitreuse faible sont particulièrement adaptés à ces systèmes photochromes, car des températures plus élevées favorisent le processus. Parmi les polymères ayant une température de transition vitreuse très basse, le polycaprolactone (PCL) se distingue, avec une température de transition vitreuse d'environ -60°C et un point de fusion compris entre 58 et 63°C et ce polymère est utilisé comme matrice polymère dans notre recherche.

Des approches théoriques ont été faites pour déterminer le bon solvant pour le couple DTE/PCL et varié les différents paramètres d'électrofilage afin de trouver les conditions optimales pour l'incorporation des DTEs, minimisant ainsi la formation de perles indésirables. Ces ajustements ont favorisé une distribution homogène des molécules photochromiques dans l'intérieur des nanofibres. En ce qui concerne les propriétés physico-chimiques des membranes PCL, il a été observé des variations significatives de la conductivité, de la viscosité et de la morphologie en fonction de la concentration de DTE. Ensuite, il a été également étudié la répartition de DTE dans la membrane, en observant aucun changement significatif de l'angle de contact avec l'eau en comparant avec une membrane sans le DTE, confirmant son intégration efficace dans la matrice polymérique que l'ajout des grandes quantités a diminué l'angle rendant la membrane hydrophile. L'étude de la cinétique de coloration et de décoloration des membranes PCL/DTE a révélé que les membranes présentant une concentration plus élevée en DTE ont des couleurs plus prononcées et des temps de relaxation plus courts. En revanche, lors du processus de

décoloration, ces mêmes membranes montrent une décoloration plus lente et des temps de relaxation plus longs.

Pour évaluer les propriétés photomécaniques de la membrane, un échantillon de dimensions (2x10 mm) a été prélevé à partir de la membrane et présente une épaisseur de 0,07 mm et les résultats montrent que le déplacement des membranes augmente proportionnellement à la concentration de DTE, atteignant des distances maximales de 0,10 mm, 1,16 mm et 4,51 mm pour les concentrations respectives de 2,85 w/w %, 5,7 w/w % et 11,42 w/w % de DTE. Cela s'explique par le temps de relaxation plus court de la membrane contenant 11,42 w/w % de DTE. Lors de l'exposition à la lumière visible, les membranes se déplacent vers la lumière puis reviennent à leur position initiale, mais sur de courtes distances, en raison d'un changement de configuration moléculaire qui provoque une contraction du volume moléculaire à l'intérieur du PCL, accompagné d'un changement de couleur.

La durée d'exposition a également un impact sur les déplacements des membranes, la membrane soumise au programme de 3 heures a montré les déplacements les plus importants, avec une distance de 8,37 mm. Cela peut s'expliquer par le fait que le temps d'exposition prolongé permet à la membrane de changer sa configuration de manière plus complète. En revanche, le programme de 20 minutes a provoqué des déplacements moins importants, avec une distance de 2,60 mm. Ce temps d'exposition plus court stimule rapidement les molécules de diaryléthène, favorisant ainsi une réponse plus rapide de la membrane. En termes de périodicité, les déplacements des membranes varient aussi en temps d'exposition, le programme d'exposition de 20 min présente des déplacements périodiques, tandis que des expositions prolongées peuvent entraîner une fatigue ou une photo-dégradation, réduisant progressivement les déplacements.

Enfin, cette thèse de doctorat a été atteinte de son objectif principal, à savoir le développement de fibres textiles photochromiques et photomécaniques innovantes incorporant des photo-switches DTEs.

Perspectives

Dans le cadre de cette étude, le DTE utilisé n'a pas été fonctionnalisé. Cependant, malgré cela, il a apporté de nombreux avantages. Il a contribué à l'amélioration de l'orientation du système de PCL et a présenté des effets photochromiques et photomécaniques intéressants. Pour la suite du projet, notre objectif premier est de fonctionnaliser le DTE en le mélangeant avec de l'uréidopyrimidinone (UPy), que nous appelons "A". Cette démarche vise à rendre le système

plus flexible et à préparer une membrane contenant DTE/UPy/PCL par électrofilage. Cette membrane sera ensuite utilisée pour étudier les effets photochromiques et photomécaniques, tout en comparant nos résultats avec le système de base DTE/PCL. Il est important de noter que l'effet photomécanique est influencé par plusieurs paramètres, notamment l'angle d'incidence, la puissance de l'énergie lumineuse (ED), et les longueurs d'onde auxquelles le matériau est exposé. Malheureusement, en raison de contraintes de temps, nous n'avons pas eu l'opportunité d'approfondir l'analyse de ces paramètres. La prochaine étape de notre projet consistera également à explorer ce domaine en vue de sélectionner le système optimal pour nos besoins.

Référence

1. Towns AD. Industrial Photochromism. In: Bergamini G, Silvi S, editors. *Applied Photochemistry: When Light Meets Molecules* [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2016 [cited 2023 Apr 20]. p. 227–79. (Lecture Notes in Chemistry). Available from: https://doi.org/10.1007/978-3-319-31671-0_5
2. Eigler DM, Lutz CP, Rudge WE. An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope. *Nature*. 1991 Aug;352(6336):600–3.
3. MarketWatch [Internet]. [cited 2023 Jun 28]. Global “Photochromic Materials Market” Share | Research 2023-2029, With 123+ Pages. Available from: <https://www.marketwatch.com/press-release/global-photochromic-materials-market-share-research-2023-2029-with-123-pages-2023-06-14>
4. Zastrow L, Lademann J. Light - Instead of UV Protection: New Requirements for Skin Cancer Prevention. *Anticancer Research*. 2016 Mar 1;36(3):1389–93.
5. Mathew AP, Cho KH, Uthaman S, Cho CS, Park IK. Stimuli-Regulated Smart Polymeric Systems for Gene Therapy. *Polymers*. 2017 Apr;9(4):152.
6. Fan F, Wu Y. Photochromic properties of color-matching, double-shelled microcapsules covalently bonded onto cotton fabric and applications to outdoor clothing. *Journal of Applied Polymer Science* [Internet]. 2017 [cited 2023 Jun 12];134(15). Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.44698>
7. Fan F, Zhang W, Wang C. Covalent bonding and photochromic properties of double-shell polyurethane-chitosan microcapsules crosslinked onto cotton fabric. *Cellulose*. 2015 Apr 1;22(2):1427–38.
8. Kulčar R, Friškovec M, Hauptman N, Vesel A, Gunde MK. Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks. *Dyes and Pigments*. 2010 Aug 1;86(3):271–7.
9. de Oliveira CRS, da Silva Júnior AH, Immich APS, Fiates J. Use of advanced materials in smart textile manufacturing. *Materials Letters*. 2022 Jun 1;316:132047.
10. Hassabo AG, Bakr M, Zayed M, Othman HA. Chromic Dyes for SMART Textile: A Review.
11. Yamada M, Kondo M, Mamiya J ichi, Yu Y, Kinoshita M, Barrett CJ, et al. Photomobile Polymer Materials: Towards Light-Driven Plastic Motors. *Angewandte Chemie*. 2008;120(27):5064–6.
12. Merian E. Steric Factors Influencing the Dyeing of Hydrophobic. Fibers. *Textile Research Journal*. 1966 Jul;36(7):612–8.
13. Eisenbach CD. Isomerization of aromatic azo chromophores in poly(ethyl acrylate) networks and photomechanical effect. *Polymer*. 1980 Oct 1;21(10):1175–9.

14. Finkelmann H, Nishikawa E, Pereira GG, Warner M. A New Opto-Mechanical Effect in Solids. *Phys Rev Lett*. 2001 Jun 15;87(1):015501.
15. Koshima H, Ojima N, Uchimoto H. Mechanical Motion of Azobenzene Crystals upon Photoirradiation. *J Am Chem Soc*. 2009 May 27;131(20):6890–1.
16. Kobatake S, Takami S, Muto H, Ishikawa T, Irie M. Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation. *Nature*. 2007 Apr;446(7137):778–81.
17. Lee J, Kim JM. Rewritable color patterns with photochromic diarylethene-embedded electrospun fibers. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2014;35(11):3381–4.
18. Bianco A, Iardino G, Manuelli A, Bertarelli C, Zerbi G. Strong Orientation of Polymer Chains and Small Photochromic Molecules in Polyamide 6 Electrospun Fibers. *ChemPhysChem*. 2007;8(4):510–4.
19. Koncar V. 1 - Introduction to smart textiles and their applications. In: Koncar V, editor. *Smart Textiles and their Applications* [Internet]. Oxford: Woodhead Publishing; 2016 [cited 2023 Sep 7]. p. 1–8. (Woodhead Publishing Series in Textiles). Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081005743000011>
20. Van Langenhove L, Hertleer C. Smart clothing: a new life. *International Journal of Clothing Science and Technology*. 2004 Feb 1;16(1/2):63–72.
21. Degenstein LM, Sameoto D, Hogan JD, Asad A, Dolez PI. Smart Textiles for Visible and IR Camouflage Application: State-of-the-Art and Microfabrication Path Forward. *Micromachines*. 2021 Jul;12(7):773.
22. Dolez PI, Decaens J, Buns T, Lachapelle D, Vermeersch O. Applications of smart textiles in occupational health and safety. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing; 2020. p. 012014.
23. Koncar V. Smart textiles for monitoring and measurement applications. *Collections*. 2019;1(151).
24. Miao D, Wang X, Yu J, Ding B. Nanoengineered Textiles for Outdoor Personal Cooling and Drying. *Advanced Functional Materials*. 2022;32(51):2209029.
25. Zhao M, Gao C, Wang F, Kuklane K, Holmér I, Li J. A study on local cooling of garments with ventilation fans and openings placed at different torso sites. *International Journal of Industrial Ergonomics*. 2013 May 1;43(3):232–7.
26. Zhao M, Kuklane K, Lundgren K, Gao C, Wang F. A ventilation cooling shirt worn during office work in a hot climate: cool or not? *International Journal of Occupational Safety and Ergonomics*. 2015 Oct 2;21(4):457–63.
27. Pakdel E, Naebe M, Sun L, Wang X. Advanced Functional Fibrous Materials for Enhanced Thermoregulating Performance. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2019 Apr 10;11(14):13039–57.
28. Hong S, Gu Y, Seo JK, Wang J, Liu P, Meng YS, et al. Wearable thermoelectrics for personalized thermoregulation. *Science Advances*. 2019 May 17;5(5):eaaw0536.

29. Wang Y, Yu X, Liu R, Zhi C, Liu Y, Fan W, et al. Shape memory active thermal-moisture management textiles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2022 Sep 1;160:107037.
30. Tadaki T, Otsuka K, Shimizu K. Shape Memory Alloys. *Annual Review of Materials Science*. 1988;18(1):25–45.
31. Swain MV. Shape memory behaviour in partially stabilized zirconia ceramics. *Nature*. 1986 Jul;322(6076):234–6.
32. Meng H, Li G. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites. *Polymer*. 2013 Apr 19;54(9):2199–221.
33. Yu X, Cheng H, Zhang M, Zhao Y, Qu L, Shi G. Graphene-based smart materials. *Nat Rev Mater*. 2017 Aug 1;2(9):1–13.
34. Pattanashetti NA, Heggannavar GB, Kariduraganavar MY. Smart Biopolymers and their Biomedical Applications. *Procedia Manufacturing*. 2017 Jan 1;12:263–79.
35. Leng J, Lan X, Liu Y, Du S. Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*. 2011 Sep 1;56(7):1077–135.
36. Xia Y, He Y, Zhang F, Liu Y, Leng J. A Review of Shape Memory Polymers and Composites: Mechanisms, Materials, and Applications. *Advanced Materials*. 2021;33(6):2000713.
37. Nakatani K, Piard J, Yu P, Métivier R. Introduction: organic photochromic molecules. *Photochromic materials: preparation, properties and applications*. 2016;1–45.
38. Crano JC, Flood T, Knowles D, Kumar A, Van Gemert B. Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses. *Pure and Applied Chemistry*. 1996 Jan 1;68(7):1395–8.
39. Osterby B, McKelvey RD, Hill L. Photochromic sunglasses: A patent-based advanced organic synthesis project and demonstration. *J Chem Educ*. 1991 May;68(5):424.
40. Exelby R, Grinter R. Phototropy (or photochromism). *Chemical Reviews*. 1965;65(2):247–60.
41. Kayani ABA, Kuriakose S, Monshipouri M, Khalid FA, Walia S, Sriram S, et al. UV Photochromism in Transition Metal Oxides and Hybrid Materials. *Small*. 2021;17(32):2100621.
42. Boskovic C. Rare Earth Polyoxometalates. *Acc Chem Res*. 2017 Sep 19;50(9):2205–14.
43. Li XX, Zheng ST. Three-dimensional metal-halide open frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021 Mar 1;430:213663.
44. Bamfield P. *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*. Royal Society of Chemistry; 2010. 583 p.

45. Berkovic G, Krongauz V, Weiss V. Spiropyran and Spirooxazines for Memories and Switches. *Chem Rev.* 2000 May 1;100(5):1741–54.
46. Irie M. Diarylethenes for Memories and Switches. *Chem Rev.* 2000 May 1;100(5):1685–716.
47. Yokoyama Y. Fulgides for Memories and Switches. *Chem Rev.* 2000 May 1;100(5):1717–40.
48. Dong L, Feng Y, Wang L, Feng W. Azobenzene-based solar thermal fuels: design, properties, and applications. *Chem Soc Rev.* 2018 Oct 1;47(19):7339–68.
49. Feldman TB, Smitienko OA, Shelaev IV, Gostev FE, Nekrasova OV, Dolgikh DA, et al. Femtosecond spectroscopic study of photochromic reactions of bacteriorhodopsin and visual rhodopsin. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology.* 2016 Nov 1;164:296–305.
50. Pagano K, Paolino M, Fusi S, Zanirato V, Trapella C, Giuliani G, et al. Bile Acid Binding Protein Functionalization Leads to a Fully Synthetic Rhodopsin Mimic. *J Phys Chem Lett.* 2019 May 2;10(9):2235–43.
51. Bouas-Laurent H, Dürr H. Organic photochromism (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry.* 2001 Jan 1;73(4):639–65.
52. Patel PD, Mikhailov IA, Belfield KD, Masunov AE. Theoretical study of photochromic compounds, part 2: Thermal mechanism for byproduct formation and fatigue resistance of diarylethenes used as data storage materials. *Int J Quantum Chem.* 2009 Dec;109(15):3711–22.
53. Huang A, Hu J, Han M, Wang K, Xia JL, Song J, et al. Tunable Photocontrolled Motions of Anil-Poly(ethylene terephthalate) Systems through Excited-State Intramolecular Proton Transfer and *Trans–Cis* Isomerization. *Adv Mater.* 2021 Feb;33(5):2005249.
54. Jonathan P. Le photochromisme : définition et applications. 2013 May 1;107.
55. Bandara HD, Burdette SC. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chemical Society Reviews.* 2012;41(5):1809–25.
56. Tian H, Zhang J. *Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications.* John Wiley & Sons; 2016. 439 p.
57. Krishtalik LI. The mechanism of the proton transfer: an outline. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics.* 2000 May 12;1458(1):6–27.
58. Reece SY, Nocera DG. Proton-Coupled Electron Transfer in Biology: Results from Synergistic Studies in Natural and Model Systems. *Annual Review of Biochemistry.* 2009;78(1):673–99.
59. Hammes-Schiffer S. Virtual Issue on Proton Transfer. *J Phys Chem B.* 2021 Apr 22;125(15):3725–6.

60. Joshi HC, Antonov L. Excited-State Intramolecular Proton Transfer: A Short Introductory Review. *Molecules*. 2021 Jan;26(5):1475.
61. Jacquemin PL, Garcia Y, Devillers M. Blends made from N-salicylidene aniline sulfonate derivatives and a polyampholyte matrix: in situ synthesis vs. solution mixing. *J Mater Chem C*. 2014 Feb 13;2(10):1815–22.
62. Hirshberg Y, Knott EB, Fischer E. Environmental influences and the colour of some merocyanines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1955;3313–21.
63. Billah SMR, Christie RM, Shamey R. Direct coloration of textiles with photochromic dyes. Part 1: Application of spiroindolinonaphthoxazines as disperse dyes to polyester, nylon and acrylic fabrics†. *Coloration Technology*. 2008;124(4):223–8.
64. Oda H. A novel approach for improving the light fatigue resistance of spiropyrans. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 1998;114(12):363–7.
65. Gulrajani ML. *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*. Elsevier; 2013. 448 p.
66. Du L, Dai J, Xu ZY, Yang KK, Wang YZ. From shape and color memory PCL network to access high security anti-counterfeit material. *Polymer*. 2019 May 20;172:52–7.
67. Sakuragi M, Aoki K, Tamaki T, Ichimura K. The role of triplet state of nitrospiropyran in their photochromic reaction. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1990;63(1):74–9.
68. McArdle CB. *Applied photochromic polymer systems*. Springer; 1992.
69. Bonafacino J, Tse MLV, Pun CFJ, Cheng X, Chan WKE, Boersma A, et al. Characterization of Spirooxazine and Spiropyran Hosted in Poly(Methyl Methacrylate) for Germicidal UV Source Indicator Application. *Optics and Photonics Journal [Internet]*. 2013 Nov 27 [cited 2023 Jun 12];2013. Available from: <http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=40128>
70. Becker RS, Michl J. ACS Publications. American Chemical Society; 2002 [cited 2023 Jul 1]. Photochromism of Synthetic and Naturally Occurring 2H-Chromenes and 2H-Pyrans. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00976a044>
71. Osler SK, McFadden ME, Robb MJ. Comparison of the reactivity of isomeric 2 H- and 3 H-naphthopyran mechanophores. *Journal of Polymer Science*. 2021;59(21):2537–44.
72. Aiken S, de Azevedo OD, Chauhan K, Driscoll T, Elliott PI, Gabbutt CD, et al. Base-Mediated Ring-Contraction of Pyran Systems Promoted by Palladium and Phase-Transfer Catalysis. *The Journal of Organic Chemistry*. 2019;85(2):952–66.
73. Pinto TV, Costa P, Sousa CM, Sousa CAD, Monteiro A, Pereira C, et al. Naphthopyran-Based Silica Nanoparticles as New High-Performance Photoresponsive Materials. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016 Mar 23;8(11):7221–31.
74. Towns A. Naphthopyran Dyes. *Physical Sciences Reviews [Internet]*. 2020 Dec 1 [cited 2023 Jun 12];5(12). Available from: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/psr-2019-0085/html>

75. Yan T, Li X, Xu Z, Yang ZM, Han J, He Z. Experimental and theoretical study on photochromism of triphenylvinyl-naphthopyrans. *Dyes and Pigments*. 2023 Mar 1;211:111070.
76. Graça V, Sousa CM, Coelho PJ. Exploring fast fading photochromic lactone-fused naphthopyrans. *Dyes and Pigments*. 2021 Mar 1;187:109110.
77. Inagaki Y, Kobayashi Y, Mutoh K, Abe J. A Simple and Versatile Strategy for Rapid Color Fading and Intense Coloration of Photochromic Naphthopyran Families. *J Am Chem Soc*. 2017 Sep 27;139(38):13429–41.
78. Sousa CM, Berthet J, Delbaere S, Coelho PJ. Enhancement of the color intensity of photochromic fused-naphthopyrans. *Dyes and Pigments*. 2019 Oct 1;169:118–24.
79. Irie M, Mohri M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives. *J Org Chem*. 1988 Feb;53(4):803–8.
80. Irie M, Fukaminato T, Matsuda K, Kobatake S. Photochromism of diarylethene molecules and crystals: memories, switches, and actuators. *Chemical Reviews*. 2014;114(24):12174–277.
81. Kitagawa D, Kobatake S. Strategy for molecular design of photochromic diarylethenes having thermal functionality. *The Chemical Record*. 2016;16(4):2005–15.
82. Lvov AG, Khusniyarov MM, Shirinian VZ. Azole-based diarylethenes as the next step towards advanced photochromic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2018 Sep 1;36:1–23.
83. Irie M. *Diarylethene Molecular Photoswitches: Concepts and Functionalities*. John Wiley & Sons; 2021. 242 p.
84. Sallenave X. *2H-chromènes à propriétés complexantes: synthèse et caractérisation d'assemblages photo-induits [PhD Thesis]*. Université Bordeaux 1; 2003.
85. Schwartz HA, Laurenzen H, Kerschbaumer S, Werker M, Olthof S, Kopacka H, et al. High fatigue resistance of a photochromic dithienylethene embedded into the pores of a metal–organic framework (MOF). *Photochem Photobiol Sci*. 2020 Dec 1;19(12):1730–40.
86. Miyamoto R, Kitagawa D, Kobatake S. Fatigue Resistance of Photochromic Diarylethene in the Presence of Cyclodextrins with Different Pore Sizes. *BCSJ*. 2022 Apr 15;95(4):639–45.
87. Wang R, Wang N, Pu S, Zhang X, Liu G, Dai Y. A acid/base gated photochromic and fluorescent sensor based on a diarylethene with a 2-(1H-dithienobenzimidazole)phenol unit. *Dyes and Pigments*. 2017 Nov 1;146:445–54.
88. Lan H, Lv G, Wen Y, Mao Y, Huang C, Yi T. The synergic control of photocyclization and fluorescence in a pH-gated photochromic system. *Dyes and Pigments*. 2016 Aug 1;131:18–23.

89. Singh R, Wu HY, Dwivedi AK, Singh A, Lin CM, Raghunath P, et al. Monomeric and aggregation emissions of tetraphenylethene in a photo-switchable polymer controlled by cyclization of diarylethene and solvent conditions. *J Mater Chem C*. 2017 Oct 5;5(38):9952–62.
90. Ishibashi Y, Umesato T, Fujiwara M, Une K, Yoneda Y, Sotome H, et al. Solvent Polarity Dependence of Photochromic Reactions of a Diarylethene Derivative As Revealed by Steady-State and Transient Spectroscopies. *J Phys Chem C*. 2016 Jan 21;120(2):1170–7.
91. Pu S, Tang H, Chen B, Xu J, Huang W. Photochromic diarylethene for two-photon 3D optical storage. *Materials Letters*. 2006 Dec 1;60(29):3553–7.
92. Liu F, Fan C, Pu S. A new “turn-on” fluorescent chemosensor for Zn²⁺ based on a diarylethene derivative and its practical applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019 Feb 15;371:248–54.
93. Kang H, Xu H, Fan C, Liu G, Pu S. A new sensitive symmetric fluorescein-linked diarylethene chemosensor for Hg²⁺ detection. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2018 Dec 1;367:465–70.
94. Lin YJ, Horie M. Dithienylethene-containing cyclic and linear conjugated molecules: Synthesis, photochromism, and photoluminescence. *Dyes and Pigments*. 2021 Nov 1;195:109700.
95. Delbaere S, Vermeersch G, Micheau JC. Quantitative analysis of the dynamic behaviour of photochromic systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2011 Sep 1;12(2):74–105.
96. Vankar PS. *Natural dyes for textiles: Sources, chemistry and applications*. Woodhead Publishing; 2017.
97. Aldib M, Christie RM. Textile applications of photochromic dyes. Part 4: application of commercial photochromic dyes as disperse dyes to polyester by exhaust dyeing. *Coloration Technology*. 2011;127(5):282–7.
98. Peng L, Guo R, Jiang S, Lan J, He Y, Huang X. Ultrasound-aided dyeing of cotton fabric with spirooxazines and photochromic properties. *Fibers and Polymers*. 2015;16:1312–8.
99. Yaseen DA, Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International journal of environmental science and technology*. 2019;16:1193–226.
100. Abou Elmaaty T, Sofan M, Elsis H, Kosbar T, Negm E, Hirogaki K, et al. Optimization of an eco-friendly dyeing process in both laboratory scale and pilot scale supercritical carbon dioxide unit for polypropylene fabrics with special new disperse dyes. *Journal of Co2 Utilization*. 2019;33:365–71.
101. Abou Elmaaty T, Abd El-Aziz E. Supercritical carbon dioxide as a green media in textile dyeing: a review. *Textile Research Journal*. 2018;88(10):1184–212.

102. Abate MT, Seipel S, Yu J, Viková M, Vik M, Ferri A, et al. Supercritical CO₂ dyeing of polyester fabric with photochromic dyes to fabricate UV sensing smart textiles. *Dyes and Pigments*. 2020;183:108671.
103. Miles LW. Traditional methods. *Textile Printing*. 1994;1.
104. Sayeb S, Debbabi F, Horchani-Naifer K. Investigation of photochromic pigment used for smart textile fabric. *Optical Materials*. 2022;128:112393.
105. Gorgieva S, Virant N, Ojstršek A. Complementary assessment of commercial photoluminescent pigments printed on cotton fabric. *Polymers*. 2019;11(7):1216.
106. Khattab TA, Rehan M, Hamouda T. Smart textile framework: Photochromic and fluorescent cellulosic fabric printed by strontium aluminate pigment. *Carbohydrate polymers*. 2018;195:143–52.
107. Seipel S, Yu J, Periyasamy AP, Viková M, Vik M, Nierstrasz VA. Inkjet printing and UV-LED curing of photochromic dyes for functional and smart textile applications. *RSC advances*. 2018;8(50):28395–404.
108. Seipel S, Yu J, Viková M, Vik M, Koldinská M, Havelka A, et al. Color performance, durability and handle of inkjet-printed and UV-cured photochromic textiles for multi-colored applications. *Fibers and Polymers*. 2019;20:1424–35.
109. Baharuddin NA, Abdul Rahman NF, Abd. Rahman H, Somalu MR, Azmi MA, Raharjo J. Fabrication of high-quality electrode films for solid oxide fuel cell by screen printing: A review on important processing parameters. *International Journal of Energy Research*. 2020;44(11):8296–313.
110. Ahmad SU, Li B, Sun J, Arbab S, Dong Z, Cheng F, et al. Recent advances in microencapsulation of drugs for veterinary applications. *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics*. 2021;44(3):298–312.
111. Paulo F, Santos L. Design of experiments for microencapsulation applications: A review. *Materials Science and Engineering: C*. 2017;77:1327–40.
112. Figueiredo J de A, Silva CR de P, Souza Oliveira MF, Norcino LB, Campelo PH, Botrel DA, et al. Microencapsulation by spray chilling in the food industry: Opportunities, challenges, and innovations. *Trends in Food Science & Technology*. 2022 Feb 1;120:274–87.
113. Delshadi R, Bahrami A, Assadpour E, Williams L, Jafari SM. Nano/microencapsulated natural antimicrobials to control the spoilage microorganisms and pathogens in different food products. *Food Control*. 2021 Oct 1;128:108180.
114. Boh Podgornik B, Šandrić S, Kert M. Microencapsulation for Functional Textile Coatings with Emphasis on Biodegradability—A Systematic Review. *Coatings*. 2021 Nov;11(11):1371.
115. Ramlow H, Andrade KL, Immich APS. Smart textiles: An overview of recent progress on chromic textiles. *The journal of the textile institute*. 2021;112(1):152–71.

116. Zhou Y, Yan Y, Du Y, Chen J, Hou X, Meng J. Preparation and application of melamine-formaldehyde photochromic microcapsules. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013 Nov 1;188:502–12.
117. Kert M, Krkoč V, Gorjanc M. Influence of optical brightening agent concentration on properties of cotton fabric coated with photochromic microcapsules using a pad-dry-cure process. *Polymers*. 2019;11(12):1919.
118. Kert M, Gorjanc M. The study of colour fastness of commercial microencapsulated photoresponsive dye applied on cotton, cotton/polyester and polyester fabric using a pad-dry-cure process. *Coloration Technology*. 2017;133(6):491–7.
119. MORSÜMBÜL S, KUMBASAR EPA. Performance characteristics in textile application of photochromic dye capsules. *Textile and Apparel*. 2022;32(2):155–61.
120. Kolb HC, Finn MG, Sharpless KB. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. *Angewandte Chemie International Edition*. 2001;40(11):2004–21.
121. Bao B, Bai S, Fan J, Su J, Wang W, Yu D. A novel and durable photochromic cotton-based fabric prepared via thiol-ene click chemistry. *Dyes and Pigments*. 2019;171:107778.
122. Qi Y, Fan J, Chang Y, Li Y, Bao B, Yan B, et al. Smart photochromic fabric prepared via thiol-ene click chemistry for image information storage applications. *Dyes and Pigments*. 2021;193:109507.
123. Fan J, Wang W, Yu D. Preparation of photochromic silk fabrics based on thiol-halogen click chemistry. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*. 2018 Feb;307(1):012026.
124. Fan J, Wang W, Yu D. Preparation of photochromic wool fabrics based on thiol-halogen click chemistry. *Dyes and Pigments*. 2018;151:348–55.
125. Ning N, Wang S, Zhang Z, Feng Z, Zheng Z, Yu B, et al. Superhydrophobic coating with ultrahigh adhesive force and good anti-scratching on elastomeric substrate by thiol-ene click chemistry. *Chemical Engineering Journal*. 2019;373:318–24.
126. Periyasamy AP, Viková M, Vik M. Preparation of photochromic isotactic polypropylene filaments: influence of drawing ratio on their optical, thermal and mechanical properties. *Textile Research Journal*. 2020 Oct 1;90(19–20):2136–48.
127. Little AF, Christie RM. Textile applications of commercial photochromic dyes. Part 6: photochromic polypropylene fibres. *Coloration Technology*. 2016;132(4):304–9.
128. Gijsman P. A review on the mechanism of action and applicability of Hindered Amine Stabilizers. *Polymer Degradation and Stability*. 2017 Nov 1;145:2–10.
129. Pinto TV, Fernandes DM, Guedes A, Cardoso N, Durães NF, Silva C, et al. Photochromic polypropylene fibers based on UV-responsive silica@phosphomolybdate nanoparticles through melt spinning technology. *Chemical Engineering Journal*. 2018 Oct 15;350:856–66.

130. Salemi C, Giusti G, Guglielmetti R. DABCO effect on the photodegradation of photochromic compounds in spiro[indoline-pyran] and spiro[indoline-oxazine] series. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1995 Feb 15;86(1):247–52.
131. Younes B, Ward SC, Christie RM. Textile applications of commercial photochromic dyes: part8. A statistical investigation of the influence of photochromic dyes on thermoplastic fibres using a UV-irradiation technique. *The Journal of The Textile Institute*. 2020;111(9):1246–59.
132. Persano L, Camposeo A, Tekmen C, Pisignano D. Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2013;298(5):504–20.
133. Pinto TV, Cardoso N, Costa P, Sousa CM, Duraes N, Silva C, et al. Light driven PVDF fibers based on photochromic nanosilica@ naphthopyran fabricated by wet spinning. *Applied Surface Science*. 2019;470:951–8.
134. Fan S, Lam Y, Yang J, Bian X, Xin JH. Development of photochromic poly(azobenzene)/PVDF fibers by wet spinning for intelligent textile engineering. *Surfaces and Interfaces*. 2022 Nov 1;34:102383.
135. Bhardwaj N, Kundu SC. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*. 2010 May 1;28(3):325–47.
136. Sharma S. Ferroelectric Nanofibers: Principle, Processing And Applications. *Advanced Materials Letters*. 2013 Jul 1;4(7):522–33.
137. Li Y, Zhu J, Cheng H, Li G, Cho H, Jiang M, et al. Developments of Advanced Electrospinning Techniques: A Critical Review. *Advanced Materials Technologies*. 2021;6(11):2100410.
138. Cramariuc B, Cramariuc R, Scarlet R, Manea LR, Lupu IG, Cramariuc O. Fiber diameter in electrospinning process. *Journal of Electrostatics*. 2013 Jun 1;71(3):189–98.
139. Rasouli R, Barhoum A, Bechelany M, Dufresne A. Nanofibers for Biomedical and Healthcare Applications. *Macromol Biosci*. 2019 Feb;19(2):1800256.
140. Al-Enizi AM, Zagho MM, Elzatahry AA. Polymer-Based Electrospun Nanofibers for Biomedical Applications. *Nanomaterials*. 2018 Apr;8(4):259.
141. Yan Y, Liu X, Yan J, Guan C, Wang J. Electrospun Nanofibers for New Generation Flexible Energy Storage. *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*. 2021;4(4):502–21.
142. Zhang S, Campagne C, Salaün F. Influence of Solvent Selection in the Electrospaying Process of Polycaprolactone. *Applied Sciences*. 2019 Jan;9(3):402.
143. Haider A, Haider S, Kang IK. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*. 2018 Dec 1;11(8):1165–88.

144. Sapkota S, Chou SF. Electrospun Chitosan-based Fibers for Wound Healing Applications. *J Biomater*. 2020 Dec;4(2):51–7.
145. Van der Schueren L, De Schoenmaker B, Kalaoglu ÖI, De Clerck K. An alternative solvent system for the steady state electrospinning of polycaprolactone. *European Polymer Journal*. 2011 Jun 1;47(6):1256–63.
146. Sharma D, Satapathy BK. Optimization and physical performance evaluation of electrospun nanofibrous mats of PLA, PCL and their blends. *Journal of Industrial Textiles*. 2022 Jun 1;51(4_suppl):6640S–6665S.
147. Lowery JL, Datta N, Rutledge GC. Effect of fiber diameter, pore size and seeding method on growth of human dermal fibroblasts in electrospun poly(ϵ -caprolactone) fibrous mats. *Biomaterials*. 2010 Jan 1;31(3):491–504.
148. Hsu CM, Shivkumar S. N,N-Dimethylformamide Additions to the Solution for the Electrospinning of Poly(ϵ -caprolactone) Nanofibers. *Macromol Mater Eng*. 2004 Apr;289(4):334–40.
149. Southwick JG, Jamieson AM, Blackwell J. Quasi-elastic light scattering studies of semidilute xanthan solutions. *Macromolecules*. 1981 Nov;14(6):1728–32.
150. Deitzel JM, Kleinmeyer J, Harris D, Beck Tan NC. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*. 2001 Jan 1;42(1):261–72.
151. Du L, Xu H, Zhang Y, Zou F. Electrospinning of polycaprolactone nanofibers with DMF additive: The effect of solution properties on jet perturbation and fiber morphologies. *Fibers Polym*. 2016 May 1;17(5):751–9.
152. Islam MS, Ang BC, Andriyana A, Afifi AM. A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications. *SN Appl Sci*. 2019 Sep 20;1(10):1248.
153. Tiyek I, Gunduz A, Yalcinkaya F, Chaloupek J. Influence of Electrospinning Parameters on the Hydrophilicity of Electrospun Polycaprolactone Nanofibres. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019 Nov 1;19(11):7251–60.
154. Doustgani A. Effect of electrospinning process parameters of polycaprolactone and nanohydroxyapatite nanocomposite nanofibers. *Textile Research Journal*. 2015 Sep 1;85(14):1445–54.
155. Beachley V, Wen X. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Materials Science and Engineering: C*. 2009 Apr 30;29(3):663–8.
156. Boland E D. Electrospinning collagen and elastin: preliminary vascular tissue engineering. *Front Biosci*. 2004;9(1–3):1422.
157. Francavilla P, Ferreira DP, Araújo JC, Fangueiro R. Smart Fibrous Structures Produced by Electrospinning Using the Combined Effect of PCL/Graphene Nanoplatelets. *Applied Sciences*. 2021 Jan;11(3):1124.

158. Ghobeira R, Asadian M, Vercruyse C, Declercq H, De Geyter N, Morent R. Wide-ranging diameter scale of random and highly aligned PCL fibers electrospun using controlled working parameters. *Polymer*. 2018 Nov 21;157:19–31.
159. Mit-uppatham C, Nithitanakul M, Supaphol P. Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2004;205(17):2327–38.
160. Casper CL, Stephens JS, Tassi NG, Chase DB, Rabolt JF. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process. *Macromolecules*. 2004 Jan 1;37(2):573–8.
161. Liu L, Xu W, Ding Y, Agarwal S, Greiner A, Duan G. A review of smart electrospun fibers toward textiles. *Composites Communications*. 2020 Dec 1;22:100506.
162. Bou S, Ellis AV, Ebara M. Synthetic stimuli-responsive ‘smart’ fibers. *Current Opinion in Biotechnology*. 2016 Jun 1;39:113–9.
163. Bao B, Fan J, Xu R, Wang W, Yu D. Rewritable Spiropyran/Polyacrylonitrile Hybrid Nanofiber Membrane Prepared by Electrospinning. *NANO*. 2020 Jan;15(01):2050013.
164. Zhang C, Liu Z, Liu H, Wang S, Zhang Y, Li C, et al. Preparation of Reversible Photoresponsive Poly(SPA-co-MMA) Films by Electrospinning: A Possible Route to Smart Materials for Regulating Wettability and Humidity. *Advanced Materials Technologies*. 2019;4(5):1900039.
165. Wei J, Jiao X, Wang T, Chen D. Electrospun Photochromic Hybrid Membranes for Flexible Rewritable Media. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016 Nov 2;8(43):29713–20.
166. Wu J, Jiao X, Chen D, Li C. Dual-stimuli responsive color-changing nanofibrous membranes as effective media for anti-counterfeiting and erasable writing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021 Jul 20;621:126626.
167. Khatri Z, Ali S, Khatri I, Mayakrishnan G, Kim SH, Kim IS. UV-responsive polyvinyl alcohol nanofibers prepared by electrospinning. *Applied Surface Science*. 2015 Jul 1;342:64–8.
168. Zheng Y, Panatdasirisuk W, Liu J, Tong A, Xiang Y, Yang S. Patterned, Wearable UV Indicators from Electrospun Photochromic Fibers and Yarns. *Adv Mater Technol*. 2020 Nov;5(11):2000564.
169. Wang M, Vail SA, Keirstead AE, Marquez M, Gust D, Garcia AA. Preparation of photochromic poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) fibers by electrospinning. *Polymer*. 2009 Jul 31;50(16):3974–80.
170. El-Newehy MH, Kim HY, Khattab TA, El-Naggar ME. Development of highly photoluminescent electrospun nanofibers for dual-mode secure authentication. *Ceramics International*. 2022 Feb 1;48(3):3495–503.
171. Jha SN. Colour Measurements and Modeling. In: Jha SN, editor. *Nondestructive Evaluation of Food Quality: Theory and Practice* [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer;

- 2010 [cited 2023 Jul 2]. p. 17–40. Available from: https://doi.org/10.1007/978-3-642-15796-7_2
172. Myrick ML, Simcock MN, Baranowski M, Brooke H, Morgan SL, McCutcheon JN. The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2011 Feb 24;46(2):140–65.
 173. Abouliatim Y, El Hafiane Y, Smith A, Mesnaoui M, Chartier T, Benhammou A, et al. Study of borosilicate glaze opacification by phosphates using Kubelka-Munk model. *Ceramics International*. 2017 Jun 1;43(8):5862–9.
 174. Schanda J. *Colorimetry: Understanding the CIE System*. John Wiley & Sons; 2007. 501 p.
 175. Mohammadi A, Rafiee S, Emam-Djomeh Z, Keyhani A. *Kinetic Models for Colour Changes in Kiwifruit Slices During Hot Air Drying*. 2008;
 176. Fabrication of Rewritable Pattern Images with Ultraviolet-responsive Polycaprolactone Electrospun Fibers. *한국섬유공학회지*. 2015 Jan;52(2):126–31.
 177. Such G, Evans RA, Yee LH, Davis TP. Factors Influencing Photochromism of Spiro-Compounds Within Polymeric Matrices. *Journal of Macromolecular Science, Part C*. 2003 Dec 31;43(4):547–79.
 178. Vikova M, Vik M. Photochromic Textiles and Measurement of Their Temperature Sensitivity. *Research Journal of Textile and Apparel*. 2014 Jan 1;18(3):15–21.
 179. P DGP. *Textiles History, Properties and Performance and Applications*. *Textiles_ History, Properties and Performance and Applications* [Internet]. 2014 Jan 1 [cited 2023 Jul 2]; Available from: https://www.academia.edu/43583508/Textiles_History_Properties_and_Performance_and_Applications
 180. Beetsma J. Prospector Knowledge Center. 2020 [cited 2023 Oct 3]. The CIELAB L*a*b* System – the Method to Quantify Colors of Coatings. Available from: <https://www.ulprospector.com/knowledge/10780/pc-the-cielab-lab-system-the-method-to-quantify-colors-of-coatings/>
 181. Jat AS, Grønli TM. Smart Watch for Smart Health Monitoring: A Literature Review. In: Rojas I, Valenzuela O, Rojas F, Herrera LJ, Ortuño F, editors. *Bioinformatics and Biomedical Engineering*. Cham: Springer International Publishing; 2022. p. 256–68. (Lecture Notes in Computer Science).
 182. Ahsan M, Teay SH, Sayem ASM, Albarbar A. Smart Clothing Framework for Health Monitoring Applications. *Signals*. 2022 Mar;3(1):113–45.
 183. De Marrez LG, Radulesco T, Chiesa-Estomba CM, Hans S, Baudouin R, Remacle M, et al. Proof-of-concept of a new FFP2 mask adapted to Otolaryngological practice in pandemic: a prospective study. *Eur Arch Otorhinolaryngol*. 2022 Jul 1;279(7):3563–7.

184. Zaman S uz, Tao X, Cochrane C, Koncar V. Smart E-Textile Systems: A Review for Healthcare Applications. *Electronics*. 2022 Jan;11(1):99.
185. Solar Active Color Changing Products | Facebook [Internet]. [cited 2023 Jul 2]. Available from: https://www.facebook.com/SolarActiveColorChange/about_profile_transparency
186. elle.fr [Internet]. 2023 [cited 2024 Jan 31]. Chez Anrealage, les tenues changent de couleur avec les rayons UV - Elle. Available from: <https://www.elle.fr/Mode/Les-defiles-de-mode/News-Fashion-Week/Chez-Anrealage-les-tenues-changent-de-couleur-avec-les-rayons-UV-4111670>
187. Mansour S. Ink protection of security documents. *nkp*. 2019 Apr 18;49:77–101.
188. Azimi R, Abdollahi A, Roghani-Mamaqani H, Salami-Kalajahi M. Dual-mode security anticounterfeiting and encoding by electrospinning of highly photoluminescent spiropyran nanofibers. *J Mater Chem C*. 2021 Aug 5;9(30):9571–83.
189. Gollapelli B, Rama Raju Ganji S, Kumar Tatipamula A, Vallamkondu J. Bio-derived chlorophyll dye doped cholesteric liquid crystal films and microdroplets for advanced anti-counterfeiting security labels. *Journal of Molecular Liquids*. 2022 Oct 1;363:119952.
190. Huaulmé Q, Mwalukuku VM, Joly D, Liotier J, Kervella Y, Maldivi P, et al. Photochromic dye-sensitized solar cells with light-driven adjustable optical transmission and power conversion efficiency. *Nat Energy*. 2020 Jun;5(6):468–77.
191. Mwalukuku VM, Liotier J, Riquelme AJ, Kervella Y, Huaulmé Q, Haurez A, et al. Strategies to Improve the Photochromic Properties and Photovoltaic Performances of Naphthopyran Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. 2023;13(8):2203651.
192. Liotier J, Mwalukuku VM, Fauvel S, Riquelme AJ, Anta JA, Maldivi P, et al. Photochromic Naphthopyran Dyes Incorporating a Benzene, Thiophene, or Furan Spacer: Effect on Photochromic, Optoelectronic, and Photovoltaic Properties in Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar RRL*. 2022;6(8):2100929.
193. Romeo V, Gorrasi G, Vittoria, Chronakis IS. Encapsulation and Exfoliation of Inorganic Lamellar Fillers into Polycaprolactone by Electrospinning. *Biomacromolecules*. 2007 Oct 1;8(10):3147–52.
194. Middleton JC, Tipton AJ. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*. 2000 Dec 1;21(23):2335–46.
195. Moghe AK, Hufenus R, Hudson SM, Gupta BS. Effect of the addition of a fugitive salt on electrospinnability of poly(ϵ -caprolactone). *Polymer*. 2009 Jul 3;50(14):3311–8.
196. Shin M, Ishii O, Sueda T, Vacanti JP. Contractile cardiac grafts using a novel nanofibrous mesh. *Biomaterials*. 2004 Aug 1;25(17):3717–23.
197. Li X, Xie J, Yuan X, Xia Y. Coating electrospun poly (ϵ -caprolactone) fibers with gelatin and calcium phosphate and their use as biomimetic scaffolds for bone tissue engineering. *Langmuir*. 2008;24(24):14145–50.

198. Samoladas A, Jannakoudakis A, Bikiaris D, Chrissafis K, Paraskevopoulos KM. Effect of end group content on photochromic behavior of spiropyran in polycaprolactone–poly(ethylene succinate) blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007;105(6):3623–33.
199. Machado RC, Alexis F, De Sousa FB. Nanostructured and photochromic material for environmental detection of metal ions. *Molecules*. 2019;24(23):4243.
200. Higashi S, Hirai T, Matsubara M, Yoshida H, Beniya A. Dynamic viscosity recovery of electrospinning solution for stabilizing elongated ultrafine polymer nanofiber by TEMPO-CNF. *Sci Rep*. 2020 Aug 10;10(1):13427.
201. Hotaling NA, Bharti K, Kriel H, Simon CG. DiameterJ: A validated open source nanofiber diameter measurement tool. *Biomaterials*. 2015 Aug;61:327–38.
202. Murphy R, Turcott A, Banuelos L, Dowey E, Goodwin B, Cardinal KO. SIMPoly: A Matlab-Based Image Analysis Tool to Measure Electrospun Polymer Scaffold Fiber Diameter. *Tissue Engineering Part C: Methods*. 2020 Dec 1;26(12):628–36.
203. de Vries JJ, Laan DM, Frey F, Koenderink GH, de Maat MPM. A systematic review and comparison of automated tools for quantification of fibrous networks. *Acta Biomaterialia*. 2023 Feb 1;157:263–74.
204. Kishan AP, Robbins AB, Mohiuddin SF, Jiang M, Moreno MR, Cosgriff-Hernandez EM. Fabrication of macromolecular gradients in aligned fiber scaffolds using a combination of in-line blending and air-gap electrospinning. *Acta Biomaterialia*. 2017 Jul 1;56:118–28.
205. Sant S, Iyer D, Gaharwar AK, Patel A, Khademhosseini A. Effect of biodegradation and de novo matrix synthesis on the mechanical properties of valvular interstitial cell-seeded polyglycerol sebacate–polycaprolactone scaffolds. *Acta Biomaterialia*. 2013 Apr 1;9(4):5963–73.
206. Kossyvaki D, Barbeta A, Contardi M, Bustreo M, Dziza K, Lauciello S, et al. Highly porous curcumin-loaded polymer mats for rapid detection of volatile amines. *ACS Applied Polymer Materials*. 2022;4(6):4464–75.
207. Hildebrand JH. A Critique of the Theory of Solubility of Non-Electrolytes. *Chem Rev*. 1949 Feb 1;44(1):37–45.
208. Hansen CM. Hansen solubility parameters: a user’s handbook. CRC press; 2007.
209. Özdemir C, Güner A. Solubility profiles of poly(ethylene glycol)/solvent systems, I: Qualitative comparison of solubility parameter approaches. *European Polymer Journal*. 2007 Jul;43(7):3068–93.
210. Krevelen† DW van, Nijenhuis K te. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Elsevier; 2009. 1031 p.
211. Bordes C, Fréville V, Ruffin E, Marote P, Gauvrit JY, Briançon S, et al. Determination of poly(ϵ -caprolactone) solubility parameters: Application to solvent substitution in a

- microencapsulation process. *International Journal of Pharmaceutics*. 2010 Jan 4;383(1):236–43.
212. Nasouri K, Shoushtari AM, Mojtahedi MRM. Thermodynamic Studies on Polyvinylpyrrolidone Solution Systems Used for Fabrication of Electrospun Nanostructures: Effects of the Solvent. *Advances in Polymer Technology* [Internet]. 2015 [cited 2023 Aug 10];34(3). Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adv.21495>
213. Zhou H, Shi Z, Wan X, Fang H, Yu DG, Chen X, et al. The Relationships between Process Parameters and Polymeric Nanofibers Fabricated Using a Modified Coaxial Electrospinning. *Nanomaterials*. 2019 Jun;9(6):843.
214. Sill TJ, von Recum HA. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*. 2008 May 1;29(13):1989–2006.
215. Fong H, Chun I, Reneker DH. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*. 1999 Jul 1;40(16):4585–92.
216. Can-Herrera LA, Oliva AI, Dzul-Cervantes M a. A, Pacheco-Salazar OF, Cervantes-Uc JM. Morphological and Mechanical Properties of Electrospun Polycaprolactone Scaffolds: Effect of Applied Voltage. *Polymers*. 2021 Jan;13(4):662.
217. Helgeson ME, Wagner NJ. A correlation for the diameter of electrospun polymer nanofibers. *AIChE Journal*. 2007;53(1):51–5.
218. Pham QP, Sharma U, Mikos AG. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. *Tissue Engineering*. 2006 May;12(5):1197–211.
219. Yan H, Yuanhao W, Hongxing Y. TEOS/silane coupling agent composed double layers structure: A novel super-hydrophilic coating with controllable water contact angle value. *Applied Energy*. 2017 Jan 1;185:2209–16.
220. Augustine R, Kalarikkal N, Thomas S. Effect of zinc oxide nanoparticles on the in vitro degradation of electrospun polycaprolactone membranes in simulated body fluid. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2016 Jan 2;65(1):28–37.
221. Nabgui A, El Assimi T, El Meziane A, Luinstra GA, Raihane M, Gouhier G, et al. Synthesis and antibacterial behavior of bio-composite materials-based on poly(ϵ -caprolactone)/bentonite. *European Polymer Journal*. 2021 Aug 5;156:110602.
222. Persenaire O, Alexandre M, Degée P, Dubois P. Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly (ϵ -caprolactone). *Biomacromolecules*. 2001;2(1):288–94.
223. Gaharwar AK, Mukundan S, Karaca E, Dolatshahi-Pirouz A, Patel A, Rangarajan K, et al. Nanoclay-enriched poly (ϵ -caprolactone) electrospun scaffolds for osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells. *Tissue Engineering Part A*. 2014;20(15–16):2088–101.
224. Rosa DS, Guedes CGF, Casarin F, Bragança FC. The effect of the Mw of PEG in PCL/CA blends. *Polymer Testing*. 2005 Aug 1;24(5):542–8.

225. Pariani G, Bianco A, Castagna R, Bertarelli C. Kinetics of Photochromic Conversion at the Solid State: Quantum Yield of Dithienylethene-Based Films. *J Phys Chem A*. 2011 Nov 10;115(44):12184–93.
226. Ali S. Fabrication of Electrospun Nanofibers for Technical Textiles. 2015 Aug [cited 2023 Apr 20]; Available from: <https://repository.hanyang.ac.kr/handle/20.500.11754/128104>

Annexes

ANNEXE 1 : Préparation de solutions de PCL à diverses concentrations dans le système CHCl₃/DMF de 8/2

Nom de l'échantillon	Système de solvants (CHCl ₃ /DMF)	Concentration de PCL (w/v %)
5 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	0,5 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF
6 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	0,6 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF
8 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	0,8 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF
9 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	0,9 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF
10 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	1 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF
12 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	1,2 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF
15 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	1,5 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF
16 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	1,6 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF
18 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	1,8 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF
20 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	2 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF
21 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	2,1 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF
25 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	2,5 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF
27 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	2,7 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF
30 w/v % dans 8/2 (CHCl ₃ /DMF)	8/2	3 g de PCL dans 8ml de chloroforme (CHCl ₃)+2ml de DMF

ANNEXE 2 : Préparation d'une de solutions de PCL à diverses concentrations dans le système CHCl₃/DMF de 7/3

Nom de l'échantillon	Système de solvants (CHCl ₃ /DMF)	Concentration de PCL (w/v %)
5 w/v % dans 7/3 (CHCl ₃ /DMF)	7/3	0,5 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF
6 w/v % dans 7/3 (CHCl ₃ /DMF)	7/3	0,6 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF
8 w/v % dans 7/3 (CHCl ₃ /DMF)	7/3	0,8 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF
9 w/v % dans 7/3 (CHCl ₃ /DMF)	7/3	0,9 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF
10 w/v % dans 7/3 (CHCl ₃ /DMF)	7/3	1 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF
12 w/v % dans 7/3 (CHCl ₃ /DMF)	7/3	1,2 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF
15 w/v % dans 7/3 (CHCl ₃ /DMF)	7/3	1,5 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF
16 w/v % dans 7/3 (CHCl ₃ /DMF)	7/3	1,6 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF
18 w/v % dans 7/3 (CHCl ₃ /DMF)	7/3	1,8 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF
20 w/v % dans 7/3 (CHCl ₃ /DMF)	7/3	2 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF
21 w/v % dans 7/3 (CHCl ₃ /DMF)	7/3	2,1 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF
25 w/v % dans 7/3 (CHCl ₃ /DMF)	7/3	2,5 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF
27 w/v % dans 7/3(CHCl ₃ /DMF)	7/3	2,7 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF
30 w/v % dans 7/3 (CHCl ₃ /DMF)	7/3	3 g de PCL dans 7ml de chloroforme (CHCl ₃)+3ml de DMF

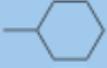
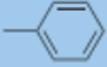
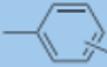
ANNEXE 3 : Préparation d'une de solutions de PCL à diverses concentrations dans le système CHCl₃/DMF de 6/4

Nom de l'échantillon	Système de solvants (CHCl ₃ /DMF)	Concentration de PCL (w/v %)
5 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	0,5 g de PCL dans 6ml de chloroforme (CHCl ₃)+4ml de DMF
6 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	0,6 g de PCL dans 6ml de chloroforme (CHCl ₃)+4ml de DMF
8 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	0,8 g de PCL dans 6ml de chloroforme (CHCl ₃)+4ml de DMF
9 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	0,9 g de PCL dans 6ml de chloroforme (CHCl ₃)+4ml de DMF
10 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	1 g de PCL dans 6ml de chloroforme (CHCl ₃)+4ml de DMF
12 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	1,2 g de PCL dans 6ml de chloroforme (Chcl3)+4ml de DMF
15 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	1,5 g de PCL dans 6ml de chloroforme (CHCl ₃)+4ml de DMF
16 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	1,6 g de PCL dans 6ml de chloroforme (CHCl ₃)+4ml de DMF
18 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	1,8 g de PCL dans 6ml de chloroforme (CHCl ₃)+4ml de DMF
20 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	2 g de PCL dans 6ml de chloroforme (CHCl ₃)+4ml de DMF
21 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	2,1 g de PCL dans 6ml de chloroforme (CHCl ₃)+4ml de DMF
25 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	2,5 g de PCL dans 6ml de chloroforme (CHCl ₃)+4ml de DMF
27 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	2,7 g de PCL dans 6ml de chloroforme (CHCl ₃)+4ml de DMF
30 w/v % dans 6/4 (CHCl ₃ /DMF)	6/4	3 g de PCL dans 6ml de chloroforme (CHCl ₃)+4ml de DMF

ANNEXE 4 : Préparation d'une de solutions de PCL à diverses concentrations dans le système CHCl₃/DMF de 5/5

Nom de l'échantillon	Système de solvants (CHCl ₃ /DMF)	Concentration de PCL (w/v %)
5 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	0,5 g de PCL dans 5ml de chloroforme (CHCl ₃)+5ml de DMF
6 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	0,6 g de PCL dans 5ml de chloroforme (CHCl ₃)+5ml de DMF
8 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	0,8 g de PCL dans 5ml de chloroforme (CHCl ₃)+5ml de DMF
9 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	0,9 g de PCL dans 5ml de chloroforme (CHCl ₃)+5ml de DMF
10 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	1 g de PCL dans 5ml de chloroforme (CHCl ₃)+5ml de DMF
12 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	1,2 g de PCL dans 5ml de chloroforme (CHCl ₃)+5ml de DMF
15 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	1,5 g de PCL dans 5ml de chloroforme (Chcl3)+5ml de DMF
16 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	1,6 g de PCL dans 5ml de chloroforme (CHCl ₃)+5ml de DMF
18 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	1,8 g de PCL dans 5ml de chloroforme (CHCl ₃)+5ml de DMF
20 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	2 g de PCL dans 5ml de (CHCl ₃)+5ml de DMF
21 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	2,1 g de PCL dans 5ml de chloroforme (CHCl ₃)+5ml de DMF
25 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	2,5 g de PCL dans 5ml de chloroforme (CHCl ₃)+5ml de DMF
27 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	2,7 g de PCL dans 5ml de chloroforme (CHCl ₃)+5ml de DMF
30 w/v % dans 5/5 (CHCl ₃ /DMF)	5/5	3 g de PCL dans 5ml de chloroforme (CHCl ₃)+5ml de DMF

ANNEXE 5 : Composants des paramètres de solubilité selon la méthode de contribution des groupes de Hoftyzer-Van Krevelen

Structural group	F_{di} (MJ/m ³) ^{1/2} · mol ⁻¹	F_{pi} (MJ/m ³) ^{1/2} · mol ⁻¹	E_{hi} J/mol
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
>CH-	80	0	0
>C<	-70	0	0
=CH ₂	400	0	0
=CH-	200	0	0
=C<	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o, m, p)	1270	110	0
-F	(220)	-	-
-Cl	450	550	400
-Br	(550)	-	-
-CN	430	1100	2500
-OH	210	500	20,000
-O-	100	400	3000
-COH	470	800	4500
-CO-	290	770	2000
-COOH	530	420	10,000
-COO-	390	490	7000
HCOO-	530	-	-
-NH ₂	280	-	8400
-NH-	160	210	3100
>N-	20	800	5000
-NO ₂	500	1070	1500
-S-	440	-	-
=PO ₄	740	1890	13,000
Ring	190	-	-
One plane of symmetry	-	0.50×	-
Two planes of symmetry	-	0.25×	-
More planes of symmetry	-	0×	0×

ANNEXE 6 : Les HSP des solvants

Solvant	δ_d	δ_p	δ_h
Acétone	15,5	10,4	7
Acétonitrile	15,3	18	6,1
Benzène	18,4	0	2
Chloroforme	17,8	3,1	5,7
m-Crésol	18,5	6,5	13,7
Cyclohexane	16,8	0	0,2
Diethyl Ether	14,5	2,9	4,6
Diméthyle Sulfoxyde (DMSO)	18,4	16,4	10,2
1,4-Dioxane	17,5	1,8	9
1,3-Dioxolane	18,1	6,6	9,3
Ethanol	15,8	8,8	19,4
Ethyl Acetate	15,8	5,3	7,2
Hexane	14,9	0	0
Isopropyl Ether	15,1	3,2	3,2
Méthanol	14,7	12,3	22,3
Methyl Ethyl Ketone (MEK)	16	9	5,1
N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)	18	12,3	7,2
Méthylène Dichloride (Dichlorométhane)	17	7,3	7,1
Diméthyle Formamide (DMF)	17,4	13,7	11,3
Tétrahydrofuranne (THF)	16,8	5,7	8
Toluène	18	1,4	2
Xylene	17,8	1	3,1
Fluorure de Formyle	15	10,1	8,6
Fumaronitrile	16,7	13,6	7,8

Furane	17	1,8	5,3
Furfural	18,6	14,9	5,1
Furfuryl Alcool	17,4	7,6	15,1
Glycérol	17,4	11,3	27,2
Glycérol Carbonate	17,9	25,5	17,4
Glycérol Carbonate Acetate	17,1	14,7	9,2
Glycérol Carbonate Ethyl Ether	16,8	18,5	8,7
Formaldéhyde	12,8	14,4	15,4
Formamide	17,2	26,2	19
Acide formique	14,6	10	14
Acétone éthylique	16,2	12,1	4,5
Acétophénone	18,8	9	4
Anisole	17,8	4,4	6,9
Méthacrylate de benzyle	16,8	4,1	4,1
Formate de butyle	15,7	6,5	9,2
Lactate de butyle	15,8	6,5	10,2
Cyclohexane	17,4	4,1	13,5
Di-2-Ethylhexyl Amine	15,6	0,8	3,2
Cyclohexane	17,8	8,4	5,1
Diméthyle Succinate	16,1	7,7	8,8
TOU - 2,5,7,10-Tetraoxaundecane	15,89	5,51	6,44
Galaster EL-98	16,7	6,45	11,6
Acrylate d'α-chloro-méthyle	15,9	7,3	8,5
Water	15,5	16	42,3

ANNEXE 7 : Programme de SIMPoly

```
[file, p] = uigetfile('*.*');
R=['File name:', file];
disp(R)
I = imread(fullfile(p,file));
warning off
ftitle = 'Conversion Ratio Question';
quest = '\fontsize{10}Do you know the pixel conversion ratio (\mum/pixel)?';
btn1 = 'Yes'; btn2 = 'No, but I want to measure it'; btn3 = 'There is no scale bar';
btn2
togglefig('Original Image')
imshow(I)
prompt = {'\fontsize{10}What is the length of the scale (\mum)? This will be the number next to the
scale.', '\fontsize{10}What is the pixel length of the scale bar? Use the distance tool over the image.'};
dlgtitle = 'Input';
dims = [1 58];
definput = {' ',' '};
opts.WindowStyle = 'normal';
opts.Interpreter = 'tex';
answer = inputdlg(prompt,dlgtitle,dims,definput,opts);
scale = answer(1); scale = string (scale); scale = str2double(scale);
measure = answer(2); measure = string (measure); measure = str2double(measure);
conv = scale / measure;
end
I = I(1:end-90, :, 1);
togglefig('Original Image')
imshow(I)
drawnow
Ihist = adapthisteq(I);
Ihist = histeq(Ihist);
marker = imerode(Ihist, strel('disk', 5));
Iobr = imreconstruct(marker, Ihist);
min_area = 20;
E = edge(Iobr, 'Canny', [0.2 0.4]);
E = bwareaopen(E, min_area);
E = bwmorph(E, 'thicken', 1);
```

```

OL = imoverlay(Ihist, E, 'red');
level = graythresh(I) + 0.1;
BW = imbinarize(Ihist,level);
BW = imclose(BW, strel('disk', 1));
BW = bwmorph(BW, 'clean', 100000);
BW = bwmorph(BW, 'fill', 5000);
BW = bwmorph(BW, 'majority', 500);
BW = bwmorph(BW, 'thin', 4);
BWf = medfilt2(BW);
i = 0;
while sum(sum(BWf)) ~= sum(sum(BW))
i = i + 1;
BW = BWf;
BWf = medfilt2(BW);
end
BW = bwmorph(BW, 'thicken', 4);
SK = bwskel(BW);
branchpoints = bwmorph(SK, 'branchpoints', 1);
branchpoints = imdilate(branchpoints, strel('disk', 3, 0));
SK = SK & ~branchpoints;
SK = SK & ~branchpoints;
SK = bwmorph(SK, 'spur', 1);
[m,n] = size(SK);
F=bwdist(E);
for i = 1:m
for j = 1:n
if SK(i,j)==1
Ry=F(i,j);
if Ry > 55
SK(i,j) = 0;
end
end
end
end
togglefig('Segmented Image')
imshow(BW)

```

```

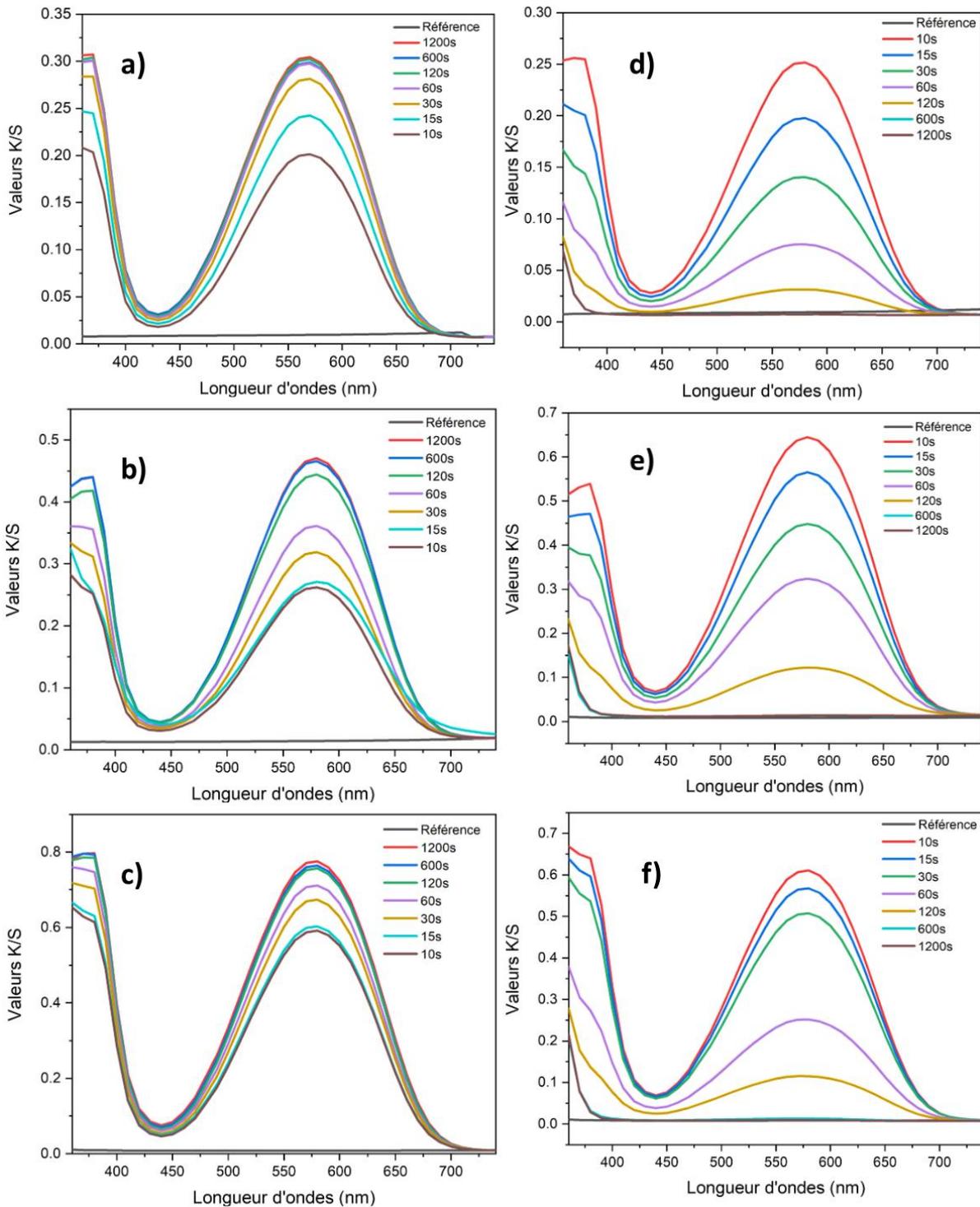
drawnow
togglefig('Overlay')
OL = imoverlay(Ihist, SK, 'red');
imshow(OL)
showMaskAsOverlay(0.3, BW, 'c')
Dist = 2*bwdist(~BW);
diameters = Dist(SK);
togglefig('Data')
if conv > 0
h = histogram(diameters*conv);
else
h = histogram(diameters);
end
hold on
findpeaks(h.Values, h.BinEdges(1:end-1), 'Threshold', 0.01*max(h.Values))
[pks, loc] = findpeaks(h.Values, h.BinEdges(1:end-1), 'Threshold', 0.01*max(h.Values), 'Annotate', 'peaks');
[~,i] = max(pks);
y = [0 0 h.Values];
x = [h.BinEdges(1)-2 h.BinEdges(1)-1 h.BinEdges(1:end-1)];
f = fit(x',y','gauss1');
hold on
plot(f,x,y)
ylim([0 inf]);
ylabel('Frequency');
if conv > 0
xlabel('Diameter ( $\mu\text{m}$  )')
disp('Average Diameter (pixels)')
ave = f.b1;
avep = ave / conv;
disp(avep)
disp('Standard Deviation (pixels)')
stdev = f.c1/2;
stdevp = stdev / conv;
disp(stdevp)
disp('Average Diameter ( $\mu\text{m}$ )')
disp(ave)

```

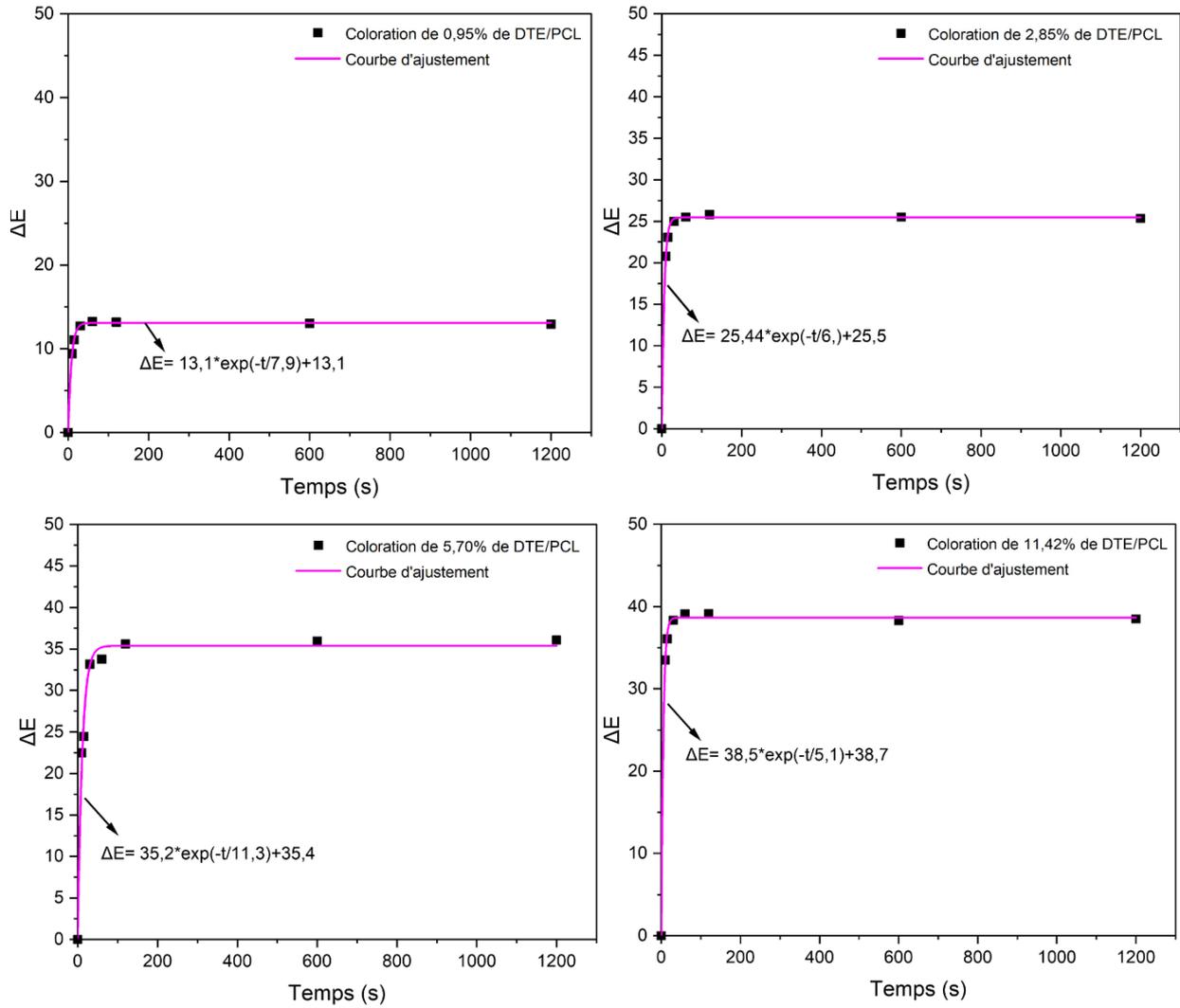
```
disp('Standard Deviation (μm)')
```

```
disp(stdev)
```

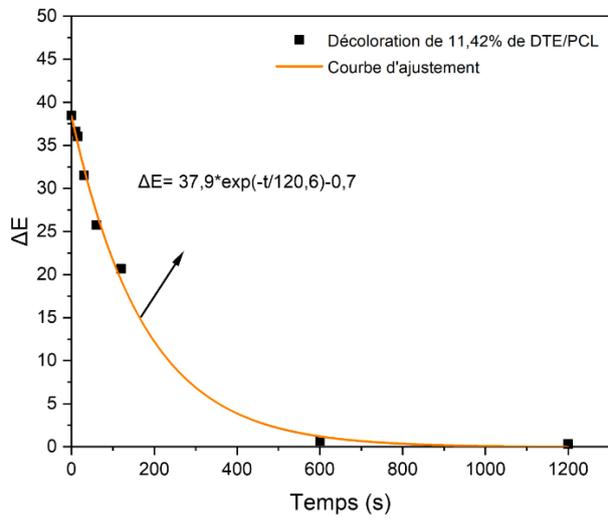
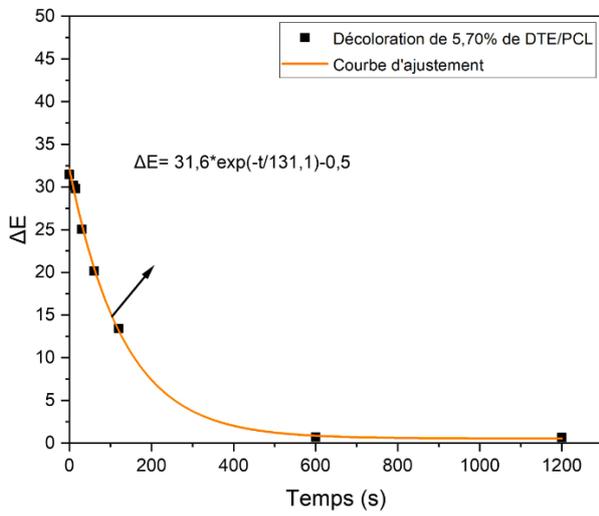
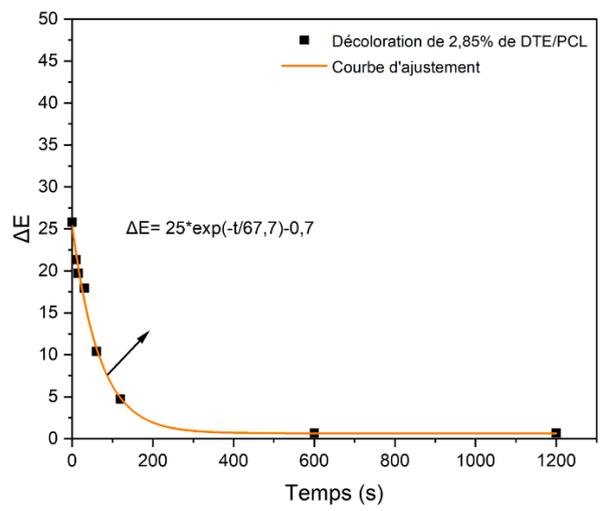
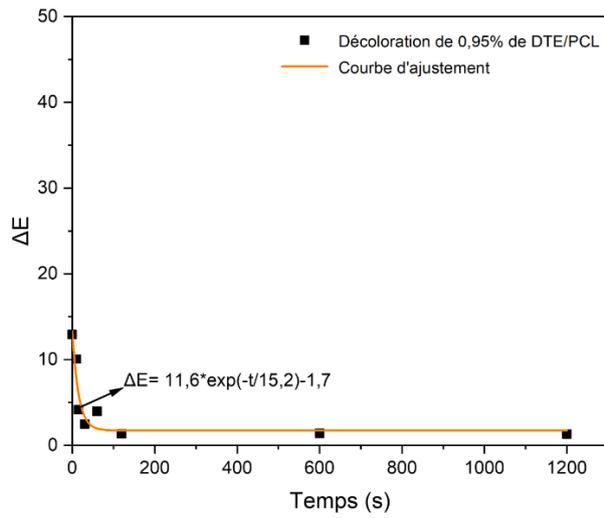
ANNEXE 8: Spectres d'absorption UV/Vis des différentes proportions de DTE dans le PCL :
a) 2,85 w/w % de DTE /PCL en différents temps d'illumination sous UV, b) 5,70 w/w % de DTE /PCL en différents temps d'illumination sous UV, c) 11,42 w/w % de DTE /PCL en différents temps d'illumination sous UV ,5,70 w/w %, d) 2,85 w/w % de DTE /PCL en différents temps d'illumination sous visible e) 5,7 w/w % de DTE /PCL en différents temps d'illumination sous visible, f) 11,42 w/w % de DTE /PCL en différents temps d'illumination sous visible



ANNEXE 9: Cinétique de coloration lors des deuxièmes essais des membranes DTE/PCL



ANNEXE 10: Cinétique de décoloration lors des deuxièmes essais



Sujet de thèse : Élaboration d'une structure textile photoactive.

Résumé

Les textiles intelligents fabriqués à partir de membranes photosensibles électrofilées ont attiré l'attention en raison de leurs résultats prometteurs dans divers domaines. L'utilisation d'une source lumineuse comme stimulus peut induire des changements dans les propriétés des matériaux photo-réactifs, tels que la mouillabilité de surface, la charge, la forme, la couleur et l'alignement. Les propriétés des composés photochromiques à base de diaryléthène (DTE) les rendent appropriés pour la préparation de membranes photo-réceptives en mélangeant directement la molécule avec une matrice polymère. Cependant, il est important de tenir compte des propriétés physico-chimiques du composé lors de la fabrication pour éviter l'instabilité et la dégradation thermique. L'électrofilage est considéré comme la méthode la plus appropriée pour préparer des membranes photo-réactives avec de DTE. Dans cette étude, le DTE a été incorporé dans une matrice polymère poly(ϵ -caprolactone) (PCL) par électrofilage pour produire une membrane, qui possède à la fois des propriétés photochromique et photomécanique. L'influence de DTE sur la morphologie des nanofibres de PCL et la photo-réactivité de la membrane à base de DTE/PCL a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrophotomètre. Les résultats ont montré que lorsque la membrane (DTE/PCL) est exposée aux rayonnements UV, elle change de configuration en passant d'une forme ouverte (OF) à une forme fermée (CF). Dans ce cas, la membrane se courbe en direction du rayonnement. Lors de l'exposition à la lumière visible, elle reprend sa forme initiale en se redressant vers la direction de la lumière Vis. Les modèles cinétiques ont révélé que le processus de décoloration est deux fois plus rapide que le processus de coloration. De plus, les analyses au MEB ont montré que la forme fermée a une surface deux fois plus grande que la forme ouverte.

Mots clés : Textile photo-réactif, électrofilage, PCL, DTE, photochromisme, effet photomécanique

Thesis topic : Development of a photoactive textile structure

Abstract

Smart textiles made from electrospun photosensitive membranes have garnered attention due to their promising results in various fields. The use of a light source as a stimulus can induce changes in the properties of photo-reactive materials, such as surface wettability, charge, shape, color, and alignment. The properties of photochromic compounds based on diarylethene (DTE) make them suitable for the preparation of photo-responsive membranes by directly blending the molecule with a polymer matrix. However, it is important to consider the physicochemical properties of the compound during manufacturing to avoid instability and thermal degradation. Electrospinning is considered the most suitable method for preparing photo-reactive membranes with DTE. In this study, DTE was incorporated into a poly (ϵ -caprolactone) (PCL) polymer matrix by electrospinning to produce a membrane that possesses both photochromic and photomechanical properties. The influence of DTE on the morphology of PCL nanofibers and the photo-reactivity of the DTE/PCL-based membrane was investigated using scanning electron microscopy (SEM) and a spectrophotometer. The results showed that when the DTE/PCL membrane is exposed to UV radiation, it undergoes a configuration change from an open form (OF) to a closed form (CF). In this case, the membrane bends toward the radiation. When exposed to visible light, it returns to its initial shape by straightening in the direction of visible light. Kinetic models revealed that the fading process is twice as fast as the coloring process. Furthermore, SEM analyses showed that the closed form has a surface area twice as large as the open form.

Key words: Photo-reactive textiles, electrospinning, PCL, DTE, photochromism, photomechanical effect