

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée et soutenue à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
Ecole Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Automatique, Informatique et Traitement du signal

Par

Ludivine MEUNIER

Création et réalisation d'afficheurs électrochromes textiles flexibles

Soutenue le 29 octobre 2012 devant la Commission d'Examen

Prof. Anne LERICHE

Prof. Lieva VAN LANGENHOVE

Prof. Jean-Yves DREAN

Prof. Isabelle VROMAN

Prof. Daniel DUPONT

Prof. Vladan KONCAR

Dr. Cédric COCHRANE

Dr. Philippe CHAMPAGNE

Présidente du Jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de Thèse

Membre invité

Membre invité

<h2>Remerciements</h2>

Mes premiers remerciements vont au Ministère de l'Industrie pour le financement de cette thèse de doctorat ainsi qu'à la Région Nord Pas de Calais, les fonds FEDER et OSEO pour le financement du projet Intellitex. Ce projet est né de l'idée d'industrialisation des textiles intelligents provenant de l'IFTH (Institut Français du Textile et de l'Habillement). Ce fut une opportunité d'avoir la possibilité de travailler sur un projet intéressant avec une application concrète.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des partenaires du projet, et plus particulièrement Luc Doublet (Doublet, Avelin) pour avoir toujours su avoir le côté pratique du projet, et m'offrir la possibilité de poursuivre le projet au sein de l'entreprise Doublet, à Gérard Tierny de Médiama pour son soutien permanent et ses conseils avisés, à Philippe Guermonprez, Pierre-Marie Rogier et Pierre Théry de l'IFTH pour leur conseils, et la mise en pratique de mes recherches, Monique Favre pour l'apport de connaissances sur les ultrasons.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Vladan Koncar, Professeur des Universités, pour m'avoir fait confiance, m'avoir laissé gérer à ma manière mes travaux de thèse, et surtout m'avoir laissé une grande autonomie. Merci de m'avoir offert la possibilité d'être la coordinatrice technique du projet, qui a certainement joué un rôle pour être embauchée juste après ma thèse dans l'entreprise Doublet.

Je remercie également Monsieur Cédric Cochrane, Maître de Conférences, pour son soutien sans faille, pour les longues heures de réflexion, pour l'ensemble de ses conseils avisés et sa disponibilité durant ma thèse.

Un grand merci à Dr. Fern M. Kelly, Post-doctorante pour le projet Intellitex, spécialement venue de Nouvelle-Zélande. Merci pour ton aide, tes conseils, la pratique intensive de l'anglais, mais aussi pour être bien plus que des collègues, des amies.

J'exprime mes remerciements à l'ensemble des membres du GEMTEX, les enseignants-chercheurs, les ingénieurs, les techniciens, pour leurs conseils, leurs explications et leur soutien. Je remercie plus particulièrement Christian Catel, pour toutes ses astuces et

pour m'avoir appris des tas de choses, Sandrine Pesnel pour nos conversations sur l'environnement et ses tentatives pour me convaincre, Marcel Gevaert et Ali Naab pour les bricolages divers dans les ateliers de mécanique et de menuiserie, Frédéric Demuynck pour ses astuces en électricité, François Dassonville pour l'utilisation des machines et un avis totalement extérieur mais avisé, Aicha Douiri pour son aide dans la partie administrative.

Je remercie également les membres du personnel de l'ENSAIT pour leur sympathie, leur aide et leur soutien sans faille chaque jour. J'ai apprécié de ne pas être vu comme une doctorante mais comme un membre du personnel. Je ne pourrais jamais oublier les moments passés lors de différentes manifestations avec nombre d'entre eux. Je remercie particulièrement les membres du service Logistique (encore actifs et retraités), avec qui j'ai passé de très bons moments, les membres des Ressources Humaines, plus particulièrement Virginie Chupin, pour son soutien et son aide, le service communication et Sandrine Pessé, pour son implication dans ma recherche d'emploi, et le salon ITMA 2011 à Barcelone.

Je remercie Dr. Julie Boulenguez, Maître de Conférences à HEI, pour son aide fort utile dans les derniers moments de la rédaction, ainsi que pour ses conseils.

Je tiens à remercier Prof. Anne Leriche d'avoir accepté le rôle de Présidente du Jury. Prof. Lieva Van Langenhove et Prof. Jean-Yves Drean pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Prof. Daniel Dupont et Prof. Nicolai Christov d'avoir accepté de remplir le rôle d'examineurs. Je remercie également Dr. Philippe Champagne pour avoir accepté la participation à ce jury de thèse.

Je souhaite remercier mes collègues doctorants, ou devenu docteur durant ma période de thèse : Aurélie Cayla, Claire Grzelakowski, Zhebin Xue, Munir Ashraf, Maxime Kowalski, Ahmad Raseh, Brahim Louisset, Olfa Ezzar, Nizar Didane, Jonas Bouchard, Tony Deng, Yijun Zhu, Marion Amiot, Awa Doumbia, Senem Kursun, Gaurav Agrawal, Stojanka Petrusic, Gwladys Benistant, Xuyuan Tao. Mes remerciements s'adressent plus particulièrement à Vanessa Pasquet, sans qui cette thèse n'aurait pas été la même.

Remerciements

Je remercie également les étudiants qui ont travaillé ou pour lesquels j'ai encadré leur projet : Ayça, Tatiana, Cyrille, David, Adebayo, Julie, et plus particulièrement Lidiia et Alfiya. Vous avez tous su amener à votre façon une ambiance différente et une vue nouvelle sur ces travaux de thèse.

Enfin, je souhaite remercier mes amis, qui m'ont soutenu et ont cru en moi, en particulier à mes meilleurs amis, Maryline et Nicolas. Je remercie également ma sœur, qui depuis toujours croit en moi, et pour tous ses encouragements, surtout dans les moments difficiles. Je remercie mes grands-parents pour leur soutien, malgré les épreuves difficiles. Merci à mes parents, qui ont toujours cru en moi, en mon avenir, et ont toujours su être présent au bon moment. Enfin, une mention particulière à Nicolas, qui m'aura fait vivre cette dernière année de thèse sous un autre angle, avec beaucoup de bonheur, et pour m'avoir aidée et soutenue dans tous les instants.

Table des matières

REMERCIEMENTS.....	3
Table des matières	7
SOMMAIRE DES FIGURES.....	11
INTRODUCTION GENERALE.....	17
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART	27
1 Introduction	27
1.1 Définition de la couleur	27
1.2 Définition de l'électrochromisme	32
1.3 Historique de l'électrochromisme	33
1.4 La comparaison des technologies existantes.....	33
2 La structure électrochrome	35
2.1 Composition d'une structure électrochrome	35
2.2 Durabilité d'un dispositif électrochrome	54
CHAPITRE 2 : REALISATION D'UN DISPOSITIF ELECTROCHROME – UTILISATION DE COMPOSES INORGANIQUES.....	59
1 Matériaux utilisés	59
1.1 Utilisation d'un composé électrochrome inorganique : le Bleu de Prusse	59
1.2 Les électrodes	62
1.3 Les électrolytes	62
1.4 Matériaux pour le scellement du dispositif	62
2 Méthodes d'élaboration et de caractérisation du dispositif électrochrome	64
2.1 Préparation de la structure électrochrome	64
2.2 Caractérisation de la structure	69

3	Résultats	80
3.1	Changement de couleur	80
3.2	Mesure de l'angle de contact	86
3.3	Influence de l'affinité liquide/non-tissé sur la couleur initiale	88
3.4	Limitations du procédé en lien avec le Bleu de Prusse	89

4	Conclusions	92
----------	--------------------------	-----------

CHAPITRE 3 : REALISATION D'UN DISPOSITIF ELECTROCHROME – UTILISATION DE COMPOSES ORGANIQUES

97

1	Matériaux utilisés	97
1.1	Les polymères conducteurs	97
1.2	Le « spacer » textile	101
1.3	Les électrodes	101

2	Méthodes d'élaboration et de caractérisation du dispositif électrochrome	102
2.1	Préparation de la structure électrochrome	102
2.2	Méthodes de caractérisation	102

3	Résultats	103
3.1	Le composite non-tissé/polyaniline	103
3.2	Les composites non-tissés/polythiophènes	110

4	Conclusions	117
----------	--------------------------	------------

CHAPITRE 4 : ADAPTATION DE L’AFFICHEUR ELECTROCHROME TEXTILE AU SYSTEME D’ASSEMBLAGE INTELLITEX

123

1	Afficheurs de première génération	123
1.1	Matériaux et méthodes	123
1.2	Résultats	130
1.3	Conclusions	138

2	Afficheurs de deuxième génération – les polymères conducteurs.....	142
2.1	Matériaux et méthodes	142
2.2	Résultats	145
2.3	Conclusion.....	152

3	Utilisation du système d'assemblage Intellitex pour la réalisation d'un afficheur électrochrome	154
3.1	Matériaux électrochromes utilisés	154
3.2	Méthodes employées	154
3.3	Conclusion.....	157
CONCLUSION GENERALE		161
BIBLIOGRAPHIE		167
ANNEXES		181

Sommaire des figures

Figure 1 : Schéma de l'œil humain [8].....	28
Figure 2 : Spectre des ondes électromagnétiques [9].....	29
Figure 3: Conception de base d'un dispositif électrochrome [16]	36
Figure 4 : Classification périodique des éléments [16] [44].....	43
Figure 5 : Exemple de délocalisation des liaisons π (flèches bleues) au sein d'une molécule organique, le benzène	46
Figure 6 : Exemples de monomères donnant lieu à des polymères conducteurs [44]	47
Figure 7 : Formules chimiques des états dopé et non dopé pour le polypyrrole, avec les couleurs associées [50]	48
Figure 8 : Couleurs associées aux différents états d'oxydation de la polyaniline.....	49
Figure 9 : Composition et propriétés électrochromes de copolymères électrochimiques [54]	49
Figure 10 : Les trois états communs d'oxydoréduction pour les viologènes [50]	50
Figure 11 : Structure du lutetium bis(phthalocyanine).....	52
Figure 12 : Structure électrochrome développée par sérigraphie chez Monsanto [66]	54
Figure 13 : Prédiction du sens d'une réaction d'oxydoréduction en utilisant la règle du gamma [76]	61
Figure 14 : Réaction d'oxydoréduction entre les ions Fe^{3+} et $[Fe(CN)_6]^{3-}$ avec les potentiels standards correspondant pour chaque couple.....	61
Figure 15 : Structure électrochrome utilisée avec le Bleu de Prusse	64
Figure 16 : Vue de la cellule de test.....	65
Figure 17 : Section de fibres 4DG [82]	67
Figure 18 : Schéma du foulardage [63]	68
Figure 19 : Une représentation 3D du modèle CIELab d'espace de couleur utilisé dans cette étude [85].....	69
Figure 20 : Exemple de représentation des coordonnées CIELAB en projection.....	70
Figure 21 : Photo représentant le dispositif de mesure au spectrophotomètre	71
Figure 22 : Représentation des forces intermoléculaires dans un liquide	72
Figure 23 : Régimes de mouillage d'une goutte posée sur un solide. [63]	72
Figure 24 : Angle de contact entre un liquide et un solide à l'équilibre [63]	73
Figure 25 : Effet de la rugosité de surface sur l'angle de contact	74
Figure 26 : Représentation de la théorie de Cassie et Baxter.....	74
Figure 27 : Représentation d'une mesure de la tension de surface d'un liquide par la méthode de Wilhelmy.....	76
Figure 28 : Balance 3S de chez GBX.....	77
Figure 29 : Schématisation du fonctionnement de la balance 3S (GBX)	77
Figure 30 : Représentation d'une courbe masse = $f(\text{temps})$ obtenue avec la balance 3S	78
Figure 31 : Représentation du changement de couleur du Bleu de Prusse par projection des coordonnées.....	81

Sommaire des figures

Figure 32 : Changement de couleur avant et après envoi d'une tension électrique	82
Figure 33 : Composite non-tissé/polyaniline après des temps de polymérisation différents	103
Figure 34 : Voltamogramme cyclique pour la polyaniline seule obtenue par synthèse électrochimique.....	105
Figure 35 : Voltammogramme cyclique pour le composite PET/polyaniline, obtenu après 3h de polymérisation	106
Figure 36 : Représentation schématique du mouvement des électrons au sein du composite PET/PANI.....	107
Figure 37 : a) Spectres IR du non-tissé PET seul, et du composite PET/PANI (Polyaniline) b) Attribution pics- groupements fonctionnels c) Schéma basique indiquant les liaisons entre PET et la polyaniline	108
Figure 38 : Images MEB du composite PET/PANI pour des grossissements a) x 1000 b) x 5000 c) x 10000	109
Figure 39 : Représentation des aires symbolisant les changements de couleur pour les polythiophènes	111
Figure 40 : Représentation des aires symbolisant les changements de couleur pour le mélange EDOT/2,2'-BT	114
Figure 41 : Représentation des aires symbolisant les changements de couleur pour le mélange EDOT/2,3'-BT	115
Figure 42 : Représentation des aires symbolisant les changements de couleur pour le mélange EDOT/3-PT....	115
Figure 43 : Représentation des aires symbolisant les changements de couleur pour le mélange EDOT/5-H-2,2'-BT	116
Figure 44 : Machine de soudure ultrason.....	125
Figure 45 : Structure électrochrome 4 couches adaptée au support textile.....	126
Figure 46 : Types d'assemblage des éprouvettes testées.....	128
Figure 47 : Système de mesure de la longueur de pliage	129
Figure 48 : Format des éprouvettes soudées testées avec des mesures de flexibilité	130
Figure 49 : Test de diffusion de composés entre les pixels	131
Figure 50 : Différentes étapes de la structure électrochrome textile a) le textile avec enduction ; b) prototype avant réaction ; c) prototype après réaction.....	131
Figure 51 : Procédé d'élaboration d'un afficheur électrochrome par le système d'assemblage Intellitex.....	136
Figure 52 : Structure du dispositif électrochrome textile 3 couches.....	143
Figure 53 : Diffusion d'un colorant magenta au sein d'une structure tricot après soudure ultrason.....	145
Figure 54 : Soudure d'un film de PET/ITO sur une face de Déco 200	146
Figure 55 : Soudure de deux films de PET/ITO de part et d'autre du Déco 200.....	146
Figure 56 : Insertion du Bleu de Prusse au sein d'un tricot, le Déco 200	148
Figure 57 : Composite Tricot/polythiophènes avant et après l'envoi d'un potentiel électrique.....	148
Figure 58 : Tests des pixels formés par liant basse température sur le Déco 200.....	149
Figure 59 : Etapes de fabrication d'un afficheur électrochrome de seconde génération	150
Figure 60 : Dépôt par seringue, piloté par ordinateur, disponible sur le système d'assemblage Intellitex.....	155
Figure 61 : Vectorisation du logo IFTH ave Adobe Illustrator et utilisation de celui si pour les différentes étapes de CAO.....	156
Figure 62 : Fichier XML permettant la transformation de données en commandes moteur.	156

Sommaire des figures

Figure 63 : Capture d'écran du logiciel de pilotage du système d'assemblage Intellitex.....	157
Figure 64 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour l'EDOT.....	181
Figure 65 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le ProDOT-Et ₂	181
Figure 66 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le ProDOT-Me ₂	182
Figure 67 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le ProDOT.....	182
Figure 68 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le 3-PT.....	183
Figure 69 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le 2,2'-BT.....	183
Figure 70 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le 2,3'-BT.....	184
Figure 71 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le 5-H-2,2'-BT.....	184
Figure 72 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/2,2'-BT, ratio 1:2	185
Figure 73 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/2,2'-BT, ratio 1:1	185
Figure 74 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/2,2'-BT, ratio 2:1	186
Figure 75 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/2,3'-BT, ratio 1:2	186
Figure 76 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/2,3'-BT, ratio 1:1	187
Figure 77 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/2,3'-BT, ratio 2:1	187
Figure 78 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/3PT, ratio 1:2	188
Figure 79 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/3PT, ratio 1:1	188
Figure 80 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/3PT, ratio 2:1	189
Figure 81 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/5H-2,2'-BT, ratio 1:2.....	189
Figure 82 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/5H-2,2'-BT, ratio 1:1.....	190
Figure 83 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/5H-2,2'-BT, ratio 2:1.....	190

Introduction Générale

Introduction générale

La fonction principale du textile, l'habillement, n'a pas évolué depuis des siècles. Depuis, les domaines d'utilisation du textile se sont diversifiés tels que la décoration d'intérieur, le médical, le transport, l'agriculture, l'aéronautique etc. L'intérêt porté au textile ne fait qu'augmenter, aussi pour lui intégrer des nouvelles fonctionnalités et lui permettre de devenir un textile dit "intelligent" ou "multifonctionnel".

D'après la définition mise au point au sein du Centre Européen de Normalisation par le groupe de travail délégué aux textiles intelligents (CEN- TC 248 WG 31), le terme textile intelligent est générique, regroupant à la fois les « Matériaux Textiles Intelligents » et les « Systèmes Textiles Intelligents ». Les premiers réunissent les matériaux textiles fonctionnels pouvant interagir avec leur environnement, et les deuxièmes concernent l'ajout ou l'intégration de composants aux textiles les rendant capables de fournir une réponse prédéfinie et exploitable à une modification de leur environnement ou à un message interne au système [1].

Présents dans des domaines aussi divers que le transport, les textiles d'ameublement, la mode ou la santé, la sécurité, les textiles intelligents représentent aujourd'hui pour l'industrie textile une source d'innovations majeure.

De nombreux programmes de recherche ont déjà permis la mise au point de prototypes de textiles rendus multifonctionnels par l'incorporation de capteurs et/ou d'actionneurs (Projet LadyBag [2], Projet MyHeart [3], Projet Inteltex [4], Projet Clevertex [5], Projet Proetex [6]). Un certain nombre de produits commerciaux sont déjà en vente (veste Kenpo pour iPod, gants de ski chauffants Zanier). Ces produits sont généralement réalisés de manière artisanale, ce qui augmente les coûts et constitue donc un frein au développement réel de nouveaux produits textiles.

Qu'il s'agisse de prototypes ou d'articles commercialisés les procédés de fabrication sont souvent les mêmes :

- ✓ Les parties conductrices sont réalisées par introduction de fibres conductrices dans le textile (par tissage, couture, broderie...) ou par enduction de pistes conductrices ;

- ✓ Les composants électroniques et les capteurs et actionneurs sont rapportés et « intégrés » manuellement (par collage, broderie, couture ou soudure).

L'utilisation de ces méthodes comporte de nombreux inconvénients. Elles sont peu ou pas automatisées, non modulables, engendrent une diminution de la souplesse du textile et le rendent donc inconfortable. De plus, l'interface textile/électronique n'est pas fiable et le prix des produits reste élevé. Les méthodes de production décrites précédemment (tissage, couture, broderie, ...) ne permettent donc pas d'envisager la conception et la réalisation de petites ou moyennes séries à un coût acceptable par le grand public.

Le projet collaboratif INTELLITEX, dans le cadre duquel est financé ce travail de recherche, a pour but de faciliter la production en série des textiles intelligents. Ce projet est co-financé par le Ministère de l'Industrie, la région Nord-Pas-de-Calais et OSEO, et s'étend sur une durée de 4 ans. INTELLITEX compte 11 partenaires : 8 développeurs et 3 utilisateurs finaux.

Tableau 1 : Liste des partenaires du projet INTELLITEX

Partenaires	Domaine d'expertise	Rôle dans le projet INTELLITEX
Ardeje	Impression jet d'encre (encre active)	Aide pour l'adaptation par impression jet d'encre des composés actifs développés
ENSAIT	Capteur textile sur textile	Création et développement d'une structure textile électrochrome
FranceLog	Développement de circuit, micro-électronique et programmation	Développement de l'électronique adapté aux nouveaux produits
IFTH (Institut Français du Textile et de l'Habillement)	Encres fonctionnalisation Développement de démonstration Laminage	Développement du système d'assemblage Développement des structures électroluminescentes textiles

Partenaires	Domaine d'expertise	Rôle dans le projet INTELLITEX
Polymage	Films actifs (lumineux, changement de couleur...) Films photovoltaïques, encres actives	Apport en encres actives imprimable par jet d'encre
Schappe Techniques	Développement de filé de fibres techniques	Apport de fils conducteurs soudable par ultrasons
Siliflow S.A.S.	Dépôt direct d'encre ou résine par volume	Apport à la technologie d'impression et la mécanique des fluides
Sinapte	Technologies ultrasonore et leurs utilisations	Apport à la technologie de soudure par ultrasons
Doublet	Affichage événementiel (tribunes, podiums, signalétique, mobilier urbain, équipements sportifs...)	Utilisateur final Définition d'un cahier des charges
Mediama	Impression numérique sur tissus Conception des produits imprimés pour la promotion, l'agencement, la décoration (bannières, moquette, tapis de sol, rideau, voilage, nappe, set de table, ...)	Utilisateur final Définition du cahier des charges
Mariton	Réalisation de stores	Utilisateur final Définition du cahier des charges

Le but du projet est de développer, combiner et adapter différentes technologies (impression, soudure, collage) pour produire de façon automatisée, modulable, personnalisable et reproductible des textiles intelligents souples, bons marchés, fiables et performants.

Au cours de ce projet, un système d'assemblage a été développé par l'IFTH pour démontrer la faisabilité d'une production automatisée de petites ou moyennes séries de textiles intelligents.

Au sein du projet, deux axes de développement de textiles intelligents ont été particulièrement investigués : les textiles électroluminescents et les textiles électrochromes pour des applications d'affichage liées à l'événementiel et aux stores d'intérieur. Les produits liés à ces applications, des afficheurs textiles, sont susceptibles d'être fabriqués de façon automatisée, modulable et personnalisable par le système d'assemblage.

L'évolution des tendances vers des écrans flexibles et nomades justifie l'intérêt particulier des afficheurs textiles compatibles avec des vêtements et textiles d'ameublement.

Durant l'élaboration de ces afficheurs, le consortium s'est orienté vers le développement des technologies d'impression de collage et de soudure. En effet, la modularité du produit fini était une des conditions importantes pour les utilisateurs finaux.

Les textiles électroluminescents sont étudiés par une équipe de l'IFTH. Les textiles électrochromes, sont étudiés par l'ENSAIT au sein du laboratoire GEMTEX. L'objectif de la thèse de doctorat est de créer, développer et adapter, au système d'assemblage, ces textiles électrochromes et plus précisément de créer les afficheurs flexibles.

Un composé électrochrome est un produit chimique (organique ou minéral) qui, lors de l'application d'une différence de potentiel, présente un changement de couleur. Un changement de couleur se définit comme le passage visible, pour un composé, d'un état coloré à un autre. Dans le cas d'un composé électrochrome, le passage est provoqué par la différence de potentiel. Ce phénomène de changement de couleur est en lien direct avec la réaction d'oxydoréduction.

Grâce au cahier des charges établi avec les utilisateurs finaux, nous avons sélectionné des composés électrochromes pour ensuite les intégrer aux textiles à l'aide d'une nouvelle structure adaptée.

Le cahier des charges établi est le suivant :

- Les conditions liées aux textiles :
 - ✓ L'utilisation des supports de base fournis par les utilisateurs finaux (tissus et tricot en polyester) ;

- ✓ La conservation des propriétés textiles : flexibilité (très proche de celle d'un drapeau ou tissu d'ameublement), légèreté (maximum 130g/m² pour un drapeau, 200-300g/m² pour support de communication ou store).

- Le respect des normes, certifications, chartes, etc. :
 - ✓ Les normes auxquelles sont certifiés les utilisateurs finaux (ISO 9001, Charte Imprim'Vert) doivent être prises en compte. Par exemple, il ne sera pas possible d'utiliser des produits chimiques toxiques ou cancérigènes.

- Les paramètres finaux :
 - ✓ La possibilité d'avoir plusieurs couleurs : Les utilisateurs finaux souhaitent avoir les 3 couleurs primaires (jaune, cyan et magenta) ainsi que noir et blanc ;
 - ✓ Les paramètres d'alimentation doivent respecter les conditions suivantes :

La tension ne doit pas excéder 12 V, l'intensité doit être en dessous du seuil de dangerosité, soit 30 mA, le temps de commutation ne doit pas excéder 1 minute, pour avoir un affichage dynamique en lien avec l'événementiel ;
 - ✓ La résistance aux conditions d'utilisation liées à l'événementiel : le produit fini doit supporter les conditions d'utilisation tels que le vent, la pluie, les variations de température (de -5°C à 40°C) ;
 - ✓ Le produit fini devra être de classe M1 éventuellement M2.

- Adaptabilité des produits finis :
 - ✓ La création de textiles électrochromes pouvant être automatisés aux technologies envisagées : l'impression jet d'encre, la soudure ultrasons, le collage.

- Coût :
 - ✓ Un coût acceptable (50 à 100 € maximum par m² de produit fini).

Ce manuscrit sera décomposé en quatre parties. La première partie donne la bibliographie sur les afficheurs électrochromes. Ce travail reposant sur le changement de couleur, une définition sur la couleur, ainsi que la façon dont l'œil humain la perçoit, sont décrites. Une méthode de mesure de la couleur, la méthode CIE $L^*a^*b^*$, est expliquée, afin de quantifier chacun des changements de couleur étudiés. Puis, les afficheurs électrochromes sont décrits par composante de la structure de l'afficheur, notamment sur les composés électrochromes, les familles existantes ainsi que les méthodes d'élaboration connues. Enfin, des études portant sur la durabilité d'un dispositif électrochrome sont résumées.

Dans une seconde partie, l'étude de la faisabilité d'un afficheur textile électrochrome est discutée. La méthode d'adaptation d'un afficheur classique, ainsi que les solutions, en termes de structure et de composés, sont décrites. L'utilisation d'un support textile est associée à cette étude. Cette partie conclura sur la faisabilité d'un afficheur électrochrome textile.

Dans la troisième partie, la poursuite des afficheurs électrochromes textiles est expliquée. Le développement de composés électrochromes, les polymères conducteurs, ainsi que l'amélioration du dispositif électrochrome sont expliquées. L'accent sera mis quant à la possibilité de couleurs disponibles actuellement afin de réaliser un afficheur textile électrochrome.

La quatrième partie porte sur l'industrialisation des afficheurs textiles électrochromes. Dans un premier temps, la réalisation du premier afficheur électrochrome est décrite. Une étude sur l'influence d'une méthode de réalisation d'un afficheur est commentée. Un procédé d'élaboration par le système d'assemblage de l'IFTH est introduit. Dans un second temps, le procédé d'industrialisation des afficheurs textiles électrochromes à base de polymères conducteurs est détaillé. Enfin, une partie est accordée aux développements futurs des afficheurs textiles électrochromes, et leur industrialisation sur le système d'assemblage du projet Intellitex.

Ce manuscrit se terminera par une conclusion générale et proposera des perspectives pour d'autres applications futures.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1	Introduction	27
1.1	Définition de la couleur	27
1.2	Définition de l'électrochromisme	32
1.3	Historique de l'électrochromisme	33
1.4	La comparaison des technologies existantes.....	33
2	La structure électrochrome	35
2.1	Composition d'une structure électrochrome	35
2.2	Durabilité d'un dispositif électrochrome	54

Chapitre 1 : Etat de l'art

1 Introduction

1.1 Définition de la couleur

La couleur est la perception sensorielle, et plus exactement visuelle, que nous avons de la lumière [7]. La sensation de la couleur est causée par la réflexion de la lumière sur l'œil, et ce pour une partie du spectre électromagnétique.

La couleur est perçue par l'œil lorsque la lumière se réfléchit sur celui-ci, et plus particulièrement sur la rétine. L'œil humain est à peu près de forme sphérique et est constitué de trois couches distinctes de tissu : la couche sclérotique, la couche choroïde et la rétine (Figure 1). La couche sclérotique est la couche externe. La couche choroïde forme l'iris, un diaphragme de taille variable en fonction de la lumière. La rétine est la couche interne de l'œil, elle contient les photorécepteurs (neurone spécialisé capable d'effectuer la photo-transduction par laquelle la lumière est convertie en signaux électriques, qui sont ensuite transmis de neurone à neurone) de lumière, les bâtonnets et les cônes. Elle représente le prolongement du cerveau.

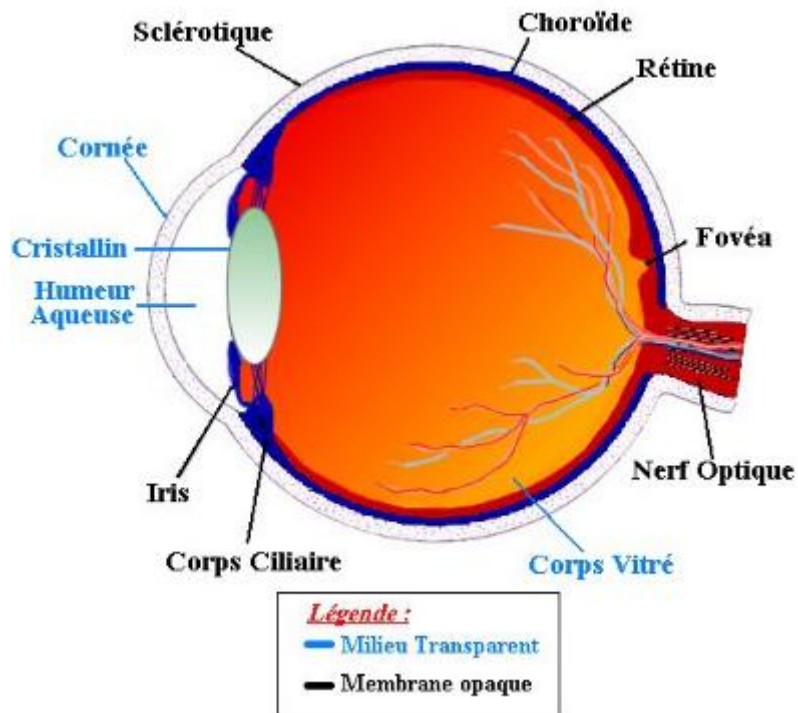


Figure 1 : Schéma de l'œil humain [8]

L'œil humain ne détecte qu'une partie du spectre électromagnétique, le spectre de la lumière visible.

Le spectre de la lumière visible n'est qu'une infime frange du spectre électromagnétique (Figure 2). Le spectre électromagnétique peut être décomposé en différentes composantes selon les longueurs d'onde ou selon l'énergie produite lors d'un rayonnement électromagnétique. La gamme des longueurs d'onde est théoriquement sans limite, mais généralement le spectre s'étend des rayons cosmiques (10^{-14} m) aux ondes radio (10^3 m).

La partie qui correspond à la lumière visible s'étend entre 380 nm et 700 nm. La décomposition de la lumière en plusieurs franges colorées s'appelle le spectre de la lumière visible (Figure 2).

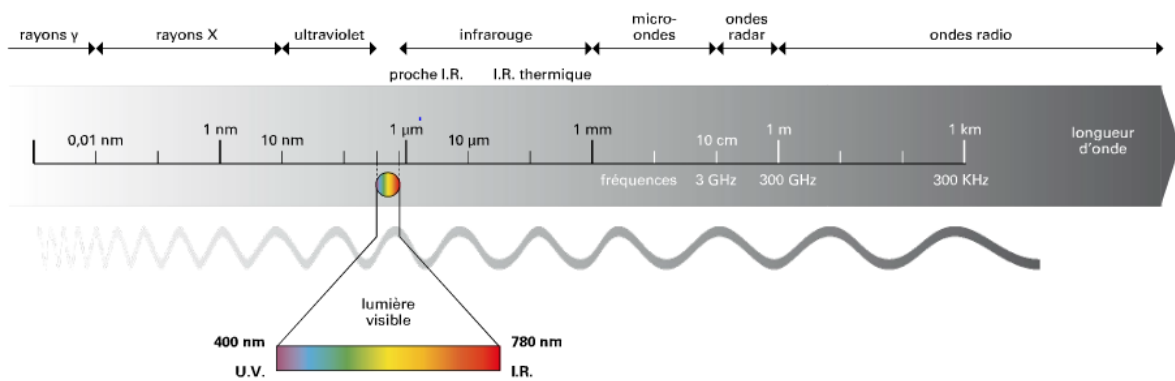
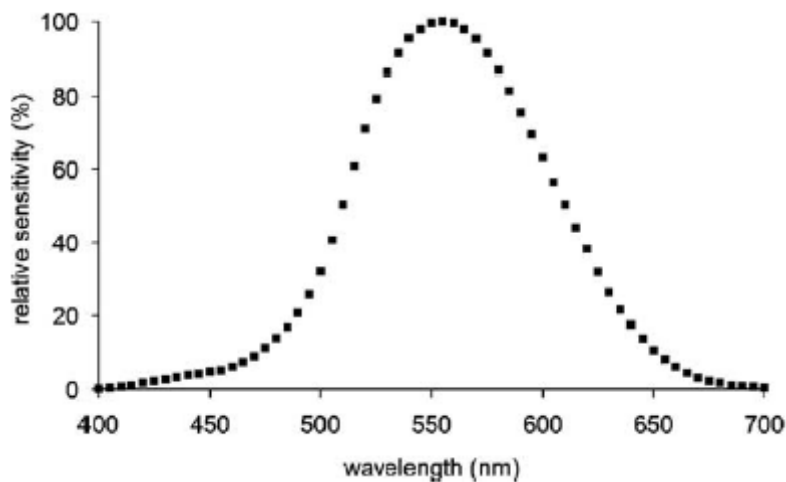


Figure 2 : Spectre des ondes électromagnétiques [9]

L'œil est particulièrement sensible à la partie centrale du spectre (Graphique 1), la zone verte (555 nm), puis cette sensibilité va en décroissant pour disparaître dans la couleur violette et dans la couleur rouge [10].



Graphique 1 : Sensibilité de l'œil en fonction de la longueur d'onde [10]

De nombreux scientifiques ont mis en avant différents systèmes pour spécifier la couleur, le système Munsell a permis de donner un ordre des couleurs [11] [12]. Munsell était un artiste et un des premiers à affirmer que la couleur ne peut être spécifiée en deux dimensions, mais nécessite trois dimensions. Il les définit comme suit:

- ✓ La teinte (Hue, h, en anglais), en lien avec la longueur d'onde, par laquelle nous différencions le rouge du vert, le jaune du bleu, etc., ou par laquelle nous nous référons à la couleur, comme le rouge, jaune, vert, bleu, rouge, etc.

- ✓ La luminosité ou clarté, en lien avec la luminance, correspondant au taux de gris dans le couleur;
- ✓ La saturation ou chromaticité, en lien avec la pureté de la couleur.

En 1913, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a pris place et a établi des normes et des procédures de mesures de couleurs [13]. Après ces annonces, le système de Munsell a été redéfini et est désormais mentionné comme la notation de Munsell.

La CIE a défini un certain nombre de normes, notamment concernant les sources lumineuses ainsi que sur les appareils de mesures.

En 1976, la CIE adopte une méthode standard pour les calculs des attributs de couleurs, appelés espaces de couleur 1976 CIE L*a*b (ou CIE Lab) [14]. Les astérisques sont utilisés uniquement pour distinguer l'espace de couleur CIE des autres espaces de couleur.

Dans l'Espace de Couleur CIELab les coordonnées de couleur dans le système de coordonnées rectangulaires sont :

L* : la coordonnée de luminosité,

a* : la coordonnée rouge vert, avec +a* indiquant le rouge et -a* indiquant le vert,

b* : la coordonnée jaune/bleu avec +b* indiquant le jaune et -b* indiquant le bleu.

La différence de couleur CIELab, entre deux couleurs prises au hasard dans l'espace de couleur CIE 1976, est la distance entre la localisation des deux couleurs. Cette distance est typiquement appelée DE_{CIELAB} , où :

$$DE_{CIELAB} = [DL^{*2} + Da^{*2} + Db^{*2}]^{1/2}$$

DL* correspondant à la différence de luminosité, Da* correspondant à la différence rouge/vert et Db* à la différence jaune/bleu.

Roy Choudhury a défini une classification donnant les seuils pour lesquels deux couleurs sont distinctes ou non (Tableau 2) [15].

Tableau 2 : Classification des valeurs de $DE_{CIE\text{LAB}}$, et leur caractère d'acceptabilité

$DE_{CIE\text{LAB}}$	Différence entre les deux couleurs
< 0,5	Non distinguable
1	Distinguable par un expert
2	Distinguable
< 5	Légèrement différente
< 10	Différente mais encore pas mal de similitudes
> 10	Différente

Espace de Couleur CIE L*C*h

L'Espace de Couleur CIE L*C*h est en trois dimensions, avec des couleurs localisées, utilisant des coordonnées cylindriques comme suit :

L* : la coordonnée de luminosité (la même que pour le système CIE L*a*b*)

C* : la coordonnée de saturation, la distance perpendiculaire sur l'axe de luminosité

h : la coordonnée de teinte, exprimée en degré, avec 0° correspondant à une localisation sur l'axe +a*, continuant jusqu'à 90° sur l'axe +b*, 180° pour l'axe -a*, 270° pour l'axe -b*, et retour à 360° (0°)

De nombreux utilisateurs du système CIE préfèrent la méthode L*C*h pour la spécification d'une couleur, depuis que le concept de la teinte et de la saturation sont en accord avec l'expérience visuelle. Pour cette préférence d'expression de différence de couleur par le biais du système CIE L*C*h, les termes suivants sont utilisés :

- ✓ DC* correspond à la différence de saturation;
- ✓ Dh correspond à la différence d'angle de teinte et
- ✓ DH correspond à la différence métrique de teinte.

La différence métrique de teinte DH est la différence de couleur, en unité de distance, en lien avec la différence d'angle de teinte Dh. DH est utilisé pour une computation totale de la

différence de couleur, quand tous les termes sont des distances (et non pas des angles) comme suit :

$$\text{Saturation : } C^* = [a^{*2} + b^{*2}]^{1/2};$$

$$\text{Angle de teinte : } h = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right).$$

Les différences CIE 1976 DE et DL* sont les mêmes pour chaque paire de couleur, selon que l'on utilise le modèle CIE L*a*b* ou CIE L*C*h.

Le système CIE L*C*h décrit une couleur dans un Espace de Couleur CIE 1976 tridimensionnel, basé sur les coordonnées L*, C* et h.

Le Tableau 3 donne les valeurs prises par la coordonnée h selon la teinte.

Tableau 3 : Valeurs prises par la coordonnée h, avec la teinte correspondante

Couleur	Valeurs prises par h
Rouge	350° à 360° et 0° à 35°
Orange	35° à 70°
Jaune	70° à 105°
Vert	105° à 195°
Bleu	195° à 285°
Violet	285° à 350°

1.2 Définition de l'électrochromisme

Un composé électrochrome est capable de changer ses propriétés optiques lorsqu'une différence de potentiel est appliquée. Ce changement de propriétés optiques est réversible si la polarité de la tension est inversée [16]. Les matériaux électrochromes représentent un grand intérêt pour diverses applications : fenêtres intelligentes [17], rétroviseurs actifs, etc.

1.3 Historique de l'électrochromisme

Les travaux de référence présentant le principe général de l'électrochromisme ont été publiés en 1969 [18], suivis par les études sur l'oxyde de tungstène (WO_3) en 1973 [19].

Historiquement, les premiers travaux sur les composés électrochromes, et plus particulièrement sur le Bleu de Prusse, commencèrent dès 1704 avec Diesbach [20]. Le Bleu de Prusse était utilisé en tant que colorant. Les premières études sur le changement de couleur de l'oxyde de tungstène apparurent en 1815 avec Berzelius, généré lors d'une réduction par le passage d'un flux d'hydrogène sec [21]. Des travaux similaires ont été entrepris par Wöhler en 1824, mais avec du sodium métallique [22]. L'oxyde de tungstène a également été étudié par Kobosew et Nekrassow en 1930 [23] et Brimm en 1951 [24].

Dans les années 1960, une division néerlandaise de Philips a recherché une possible exploitation des matériaux électrochromes concernant l'utilisation des viologènes. Il s'en suivra un premier brevet en 1971 [25] ainsi qu'un article scientifique en 1973 [26].

Un historique plus détaillé sur l'électrochromisme est décrit dans les travaux de Kmetz [27], et ceux de Faugnan et Crandall [20].

1.4 La comparaison des technologies existantes

Le Tableau 4 ci-dessous donne un comparatif entre les différentes technologies passives (électrochrome, électro-phorétique, cristaux liquides).

Tableau 4 : Tableau comparatif des différentes technologies existantes pour les écrans [28]

Propriétés	Afficheurs électrochromes	Afficheurs électro-phorétiques	Afficheurs à cristaux liquides
Angle de vue	Large	Large	Etroit
Couleurs disponibles	2 ou plus	2	Blanc/Noir ou coloré
Mode de fonctionnement	Impulsion de courant continu	Impulsion de courant continu	Courant alternatif
Tension nécessaire au fonctionnement de l'afficheur (V)	0,25 – 20	30 – 80	2 – 30
Effet mémoire de la couleur	Oui	Oui	Oui/Non
Temps d'apparition des couleurs (ms)	100 – 1000	60	20
Temps d'effacement des couleurs (ms)	100 – 500	30	1 – 500

Un afficheur électro-phorétique est constitué :

- ✓ De microcapsules remplies de nanoparticules de TiO_2 chargées ;
- ✓ De fluide en suspensions ;
- ✓ D'agents de contrôle de charge ; et
- ✓ Des stabilisants de particules.

Lorsque l'afficheur est exposé à un champ électrique, les particules chargées se déplacent soit vers le haut, soit vers le bas dans les microcapsules, permettant l'affichage des textes ou images graphiques [29]. Il s'agit des afficheurs appelés "e-ink", connus et déjà commercialisés sous de nombreuses applications [30] (liseuse Kindle d'Amazon [31], des montres faites par Seiko [32], etc.).

Un afficheur à cristaux liquides correspond à une couche de cristaux liquides encapsulée entre deux substrats en verre. Chacun des substrats a reçu plusieurs dépôts : les électrodes transparentes (ITO), les couches d'orientation et les filtres de couleur [33]. Les cristaux liquides sont les états intermédiaires possédant un ordre de position ou d'orientation à longue portée, mais pour lesquels le désordre de type liquide subsiste dans une direction spatiale au moins. Une conséquence immédiate est l'anisotropie des propriétés tensorielles des cristaux liquides (optiques, diélectriques, magnétiques, mécaniques, etc.). L'existence d'un ordre liquide garantit par ailleurs le caractère fluide des cristaux liquides et dans une certaine mesure le basculement facile des axes optiques. Cette propriété est essentielle pour l'application d'affichage et plus généralement pour les dispositifs électro-optiques [34].

Les avantages des afficheurs électrochromes sont :

- ✓ De disposer de plusieurs couleurs sans addition de colorants externes ;
- ✓ De ne pas dépendre de l'angle de visualisation ; et
- ✓ De fonctionner avec des faibles tensions par impulsion.

2 La structure électrochrome

2.1 Composition d'une structure électrochrome

Une structure électrochrome est une structure sandwich composée classiquement de 7 couches [16](Figure 3) :

- ✓ Un support ou substrat de base permettant le maintien mécanique du dispositif électrochrome ;
- ✓ Une première électrode qui sert à appliquer la tension ;
- ✓ Une couche de stockage contenant les ions permettant le mouvement d'espèces chimiques menant au changement de couleur ;
- ✓ Un électrolyte correspondant à une substance ou un composé qui permet le passage d'un courant électrique par déplacement d'ions mais sans déplacement d'électrons ;
- ✓ Une couche électrochrome qui produit, par application d'une tension, un changement de couleur visible ;

- ✓ Une seconde électrode qui permet le passage du courant dans le dispositif. Elle doit être nécessairement transparente pour voir le changement de couleur ;
- ✓ Un second support ou substrat qui n'est pas indispensable, mais qui permet néanmoins un bon maintien mécanique de la structure.

On peut schématiser la structure et le fonctionnement électrochrome de manière suivante :

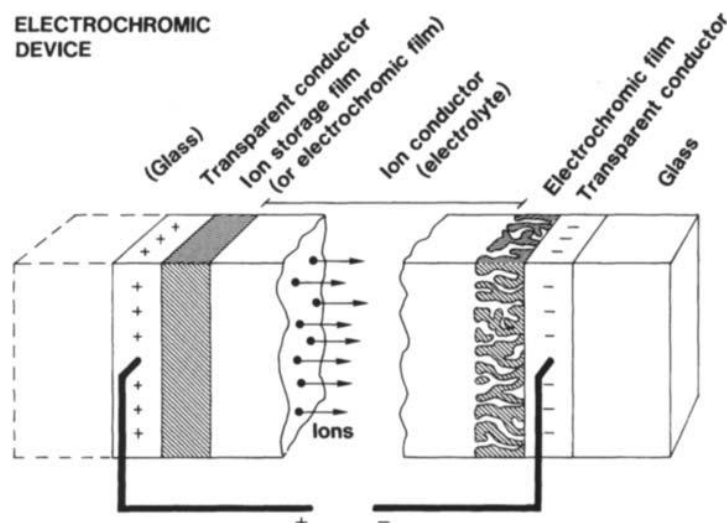


Figure 3: Conception de base d'un dispositif électrochrome [16]

2.1.1 Support ou substrat de base

Le support ou substrat de base permet le maintien mécanique de la structure. En général, les différentes couches sont déposées une à une sur ce même support. Il peut être de différentes natures, soit en verre, soit en polymère (couramment du PET). Selon l'application visée, le support de base pourra être flexible, rigide, opaque, transparent, etc.

2.1.2 Première électrode

La première électrode est nécessaire à l'application du potentiel électrique. Elle est déposée sur le substrat par différentes méthodes (impression cadre, évaporation sous vide, etc.). Des supports sont vendus commercialement (Sigma-Aldrich) déjà recouverts d'une électrode. Il s'agit du verre/ITO ou du PET/ITO. L'ITO correspond à « indium tin oxide », en français, oxyde d'indium dopé à l'étain. L'ITO est un composé conducteur transparent déjà utilisé dans la technologie des écrans à cristaux liquides. D'autres oxydes de métaux existent

et sont semblables à l'ITO : ZTO (zinc tin oxide) [35], ATO (antimony tin oxide) [36], FTO (Fluorine Tin Oxide) [37], etc. Comme autres composés conducteurs susceptibles d'être utilisés pour une structure électrochrome, il y a des composés non transparents : l'argent, le noir de carbone, le graphite, le cuivre, les polymères conducteurs, etc.

L'application visée déterminera la caractéristique « transparente » ou non de la première électrode. En effet, il existe deux modes principaux d'utilisation d'afficheur électrochrome : en transmission ou en réflexion. Dans le cas d'une utilisation en transmission (comme les fenêtres intelligentes), il sera nécessaire d'avoir les deux électrodes transparentes, donc un composé conducteur transparent sera utilisé. Pour une utilisation en réflexion, la première électrode ne sera pas nécessairement transparente, plusieurs choix de composés seront alors possibles.

2.1.3 Couche de stockage des ions

La plupart des dispositifs électrochromes contiennent un matériau de stockage d'ions qui fonctionne en lien avec la couche électrochrome. Le stockage d'ions est parfois appelée la "contre-électrode" du dispositif. Les exigences relatives à cette couche sont différentes selon que le dispositif soit conçu pour une utilisation en transmission ou en réflexion [16].

Le composé le plus utilisé pour le stockage d'ions dans le cas d'une utilisation en réflexion est le carbone (graphite) avec des particules d'oxyde de métal de transition et, si nécessaire pour l'intégrité structurelle, un liant organique. L'intercalation d'ions dans le graphite et d'autres carbones désordonnés a été étudiée dans plusieurs ouvrages [38] [39].

Le choix du composé de stockage d'ions est plus critique pour les dispositifs transparents (utilisation en transmission) que pour les dispositifs réfléchissants. Une possibilité pour le dispositif consiste à utiliser une substance dispersée, où les réactions d'oxydo-réduction ont lieu, dans un liquide sous forme d'électrolyte. Une autre possibilité est l'utilisation du couple red-ox Ferrocène dissous dans un électrolyte polymérique [40].

2.1.4 Electrolyte

Un électrolyte permet le passage d'ions, mais ne permet pas le passage d'électrons. Les électrolytes peuvent être classés selon leur nature chimique (organique/inorganique) ou leur état physique (liquide/solide).

Les électrolytes liquides comprennent un soluté (bien souvent un sel) dans un solvant [16]. Tout sel approprié réactif sera utilisé : il doit ioniser suffisamment le solvant choisi, il ne doit pas précipiter le composé électrochrome si ce n'est pas nécessaire, et il doit être stable [41]. Souvent les solvants DMF (diméthylformamide) et PC (propylène carbonate) sont utilisés, et doivent dissoudre les électrochromes et toute addition de sel. LiClO_4 est couramment utilisé comme sel. Le choix de la composition d'électrolyte est dicté par la nature de l'électrochrome. La préparation d'électrolyte est détaillée par Sawyer et Roberts [42].

Des électrolytes solides sont également utilisés et choisis en fonction de l'application. Ces électrolytes sont couramment présents dans les batteries [43].

Les électrolytes organiques se décomposent en deux grandes catégories : les électrolytes polymériques et les poly-électrolytes. Les électrolytes polymériques sont des espèces macromoléculaires neutres comme le polypropylène glycol (PPG) ou l'alcool polyvinylique (PVA), dans lesquels sont dissous des sels tels que LiClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, ou H_3PO_4 [44]. Les poly-électrolytes sont des polymères contenant des groupements d'ions. Le composé le plus cité est le polyAMPS (acide poly (2-acrylamido-2-méthyle propane sulphonique)) [44].

Les électrolytes inorganiques regroupent les composés tels que LiAlF_4 , Ta_2O_5 ou TiO_2 . Le Tableau 5 donne un récapitulatif des électrolytes couramment employés.

Tableau 5 : Liste des électrolytes couramment employés [16] [41]

Electrolytes liquides + LiClO ₄	Electrolytes solides organiques	Electrolytes solides inorganiques
Eau	<i>Electrolytes polymériques</i>	β-Alumine
Acétonitrile	Glycérine + LiClO ₄	Cr ₂ O ₃
1,2-dimethoxyethane	PEO (oxyde de polyéthylène) + H ₃ PO ₄	Li ₃ N
Dimethylformamide (DMF)	PVA + H ₃ PO ₄	Ta ₂ O ₅
Hexamethylformamide	<i>Poly-électrolytes</i>	PTA (acide phosphotungsténique)
n-methylpyrrolidone	Nafion™	LiNbO ₃
Propylène carbonate	PolyAMPS	H ₃ UO ₃ (PO ₄),3H ₂ O (HUP)
Tetrahydrofurane (THF)	PMMA (polyméthacrylate de méthyle) / PEO	Sb ₂ O ₅
Sulfolane	PVSA (Acide polyvinylique sulfonique)	Verre soluble (solution semi-solide de silicate de sodium)

Dans certains travaux de recherche, l'électrolyte est appelé couche de stockage des ions [44]. Ils ne sont pas totalement équivalents. Il est possible de regrouper ces deux « couches » qui sont alors renommées « couche électrolyte ionogène » ou « couche de fourniture d'ions ». Dans la plupart des structures électrochromes utilisées, l'électrolyte aura ce double rôle [45].

2.1.5 Couche électrochrome

2.1.5.1 Généralités

Nombreux sont les matériaux et/ou composés ayant un caractère électrochrome. Les plus anciens étant les oxydes des métaux de transition, les plus récents, les polymères conducteurs. En général, ces composés électrochromes sont classés selon 2 catégories :

- ✓ Les composés inorganiques ; et
- ✓ Les composés organiques.

Le Tableau 6 donne un aperçu des composés électrochromes les plus couramment utilisés.

Tableau 6 : Les matériaux électrochromes organiques et inorganiques les plus utilisés [17]

Composés organiques	Composés inorganiques
Polymères conducteurs	Oxydes des métaux de transition
Polythiophène (PT)	WO ₃
Poly(3,4-ethylene dioxythiophène) (PEDOT)	IrO ₂
Poly(3-methyl thiophène) (PMT)	TiO ₂
Poly(3-hexyl thiophène) (PHT)	Nb ₂ O ₅
Poly(3-alkyl thiophène) (PAT)	Nb ₂ O ₅ :Li ⁺
Poly(3,4-propylenedioxythiophène) (PProDOT)	Nb ₂ O ₅ -TiO ₂
Poly(3,3-dimethyl-3,4-dihydro-2H-thieno(3,4-b)(1,4)dioxepine) (PProDOT-(CH ₃) ₂)	MoO ₃
Poly(3,4-ethylenedioxy pyrrole) (PEDOP)	V ₂ O ₅
Poly(3,4-(2,2-dimethylpropylenedioxy)-pyrrole) (PProDOP-(CH ₃) ₂)	Fer hexacyanoferrates (Famille des couleurs de Prusse)
Poly(3,6-bis(3,4-ethylenedioxy)thienyl)-N-methylcarbazole (PBEDOT-NMeCz)	Bleu de Prusse : [Fe ^{III} Fe ^{II} (CN) ₆]
Poly(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl-(biphenyl)) (PBEDOT-BP)	Vert de Prusse : [Fe ^{III} ₃ {Fe ^{III} (CN) ₆ } ₂ {Fe ^{II} (CN) ₆ }]
Polyaniline (PANI)	Blanc de Prusse : [Fe ^{II} Fe ^{II} (CN) ₆] ₂
Polypyrrole (PPy)	Marron de Prusse : [Fe ^{III} Fe ^{III} (CN) ₆]
Viologènes	
Sels de 1,10-Disubstitué-4,40-bipyridinium	
Metallopolymères	
Metallophthalocyanines (M-Pc)	
Lu(Pc) ₂	

Une autre classification existe en fonction de l'état physique des composés électrochromes avant et après réaction [41]. Elle est définie comme suit :

- ✓ Type 1 : Les composés électrochromes sont toujours en solution ;

- ✓ Type 2 : Les composés électrochromes sont initialement en solution, mais le produit coloré obtenu par réaction de transfert d'électrons est solide ; et
- ✓ Type 3 : Les composés électrochromes sont toujours sous forme solide et attachés à l'électrode sous forme de film fin.

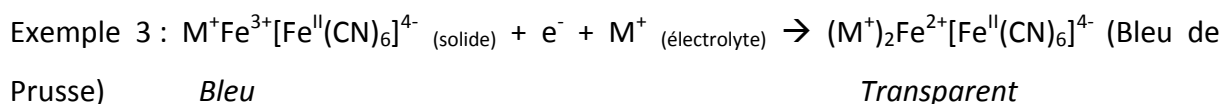
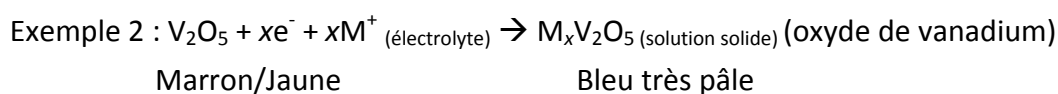
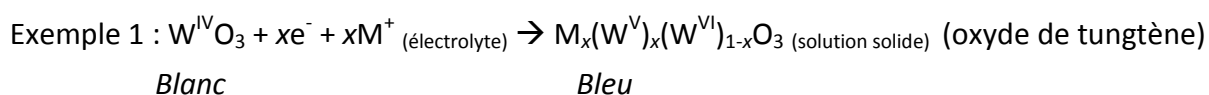
2.1.5.2 Les composés inorganiques

Les composés les plus connus sont décrits dans cette section : les oxydes des métaux de transition, puis la famille des hexacyanometallates, et plus particulièrement le Bleu de Prusse. Enfin, les composés phthalocyanines, et une brève partie sur les autres composés inorganiques existants, mais peu utilisés sont présentés.

2.1.5.2.1 Mécanisme de fonctionnement

Le caractère électrochrome des composés inorganiques s'explique par le mouvement de cations et d'électrons au sein de la couche de composés électrochromes.

Les composés inorganiques sont des structures cristallographiques de type cubique, hexagonale, octaédrique, etc. selon le cas. L'intercalation (ou insertion) de cations très petits venant de l'électrolyte (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) dans les sites interstitiels au sein de la structure cristallographique provoquent un changement de couleur du composé électrochrome d'un état coloré à un autre. Ce phénomène est décrit à l'aide des exemples suivants :



Avec M^+ : cation d'insertion disponible dans l'électrolyte

Le cation, lors de l'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes va venir s'insérer au sein même de la structure cristallographique initiale. Si la polarité de la tension est inversée, le phénomène inverse est obtenu.

2.1.5.2.2 Les oxydes des métaux

Historiquement, les composés inorganiques furent les premiers à être utilisés, notamment le WO_3 . Nombreux sont les métaux ayant un caractère électrochrome. Leurs oxydes doivent posséder des structures cristallographiques autorisant l'insertion de cation, afin d'obtenir le changement de couleur. Beaucoup de métaux peuvent présenter cette condition. Certains ont été bien plus étudiés que d'autres, notamment l'oxyde de tungstène WO_3 [16]. La classification périodique des éléments ci-après (Figure 4) donne un aperçu des métaux pour lesquels leurs oxydes ont un caractère électrochrome.

Métaux alcalins		Alcalino-terreux		Métaux de transition																		Halogènes		Gaz nobles					
H																							He						
Li	Be																							B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																							Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn												
Fr	Ra	Ac																											
Lanthanides		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu													
Actinides		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr													
			Métal ayant des oxydes électrochromes																										
			Coloration cathodique de l'oxyde																										
			Coloration anodique de l'oxyde																										

Figure 4 : Classification périodique des éléments [16] [44]

Il est possible de distinguer les oxydes des métaux de transition, selon leur changement de couleur, anodique (électrode où se produit l'oxydation, et donc production d'électrons) ou cathodique (électrode où se produit la réduction, et donc consommation d'électrons) (Figure 4). Les métaux ayant des oxydes à coloration cathodique sont représentés en bleu sur la Figure 4, tandis que les oxydes à coloration anodique le sont en vert. Dans le cas du

vanadium, lorsqu'il est sous son degré d'oxydation V^{5+} , il présente une coloration anodique et cathodique dans des différentes gammes de longueur d'onde. Seuls quelques-uns des oxydes cités précédemment peuvent être totalement transparents à la lumière visible, notamment les oxydes à base de titane, nickel, niobium, molybdène, tantale, tungstène, et iridium. Les autres oxydes montrent une certaine absorption résiduelle à travers la gamme complète du spectre visible ou dans la partie bleue du spectre.

Le Tableau 7 donne un aperçu des changements de couleur entre état oxydé et état réduit pour six oxydes électrochromes.

Tableau 7 : Exemples de changement de couleur entre état oxydé et état réduit pour les oxydes électrochromes les plus étudiés [28]

Ions avec insertion cathodique	Ions avec insertion anodique	Etat oxydé	Etat réduit
MoO ₃		Transparent	Bleu
V ₂ O ₅		Jaune	Bleu foncé
Nb ₂ O ₅		Jaune	Bleu
WO ₃		Transparent	Bleu
	Ir(OH) ₃	Bleu foncé	Transparent
	Ni(OH) ₂	Marron	Bleu pâle

2.1.5.2.3 Les composés hexacyanometallates et le Bleu de Prusse

Les composés hexacyanometallates des métaux de transition forment une importante classe de composés à valence mixte insolubles. Ils ont pour formule générale $M'[M''(CN)_6]$ où M' et M'' représentent des ions de métaux de transition avec des valences différentes. Ces composés peuvent être hydratés et contenir différents ions métalliques.

Le composé le plus connu [46] est le fer (III) hexacyanoferrate (II), aussi appelé Bleu de Prusse. Sa formule est $Fe^{3+}_4[Fe^{2+}(CN)_6]_3$ sous forme insoluble, et $K^+Fe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6$ sous forme soluble. Il a été démontré que la réduction électrochimique et l'oxydation du Bleu de Prusse peuvent conduire à l'obtention du blanc de Prusse (Prussian White, PW, Sel d'Everitt),

et le vert de Prusse (Prussian Green, Berlin). Le Tableau 8 illustre ces réactions en regardant uniquement les états de valence des différents ions ferriques [16].

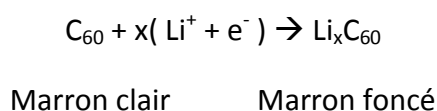
Tableau 8 : Variation des degrés de valence et couleurs associés pour les couleurs de Prusse [16]

Composé	Valence du premier ion fer	Valence du deuxième ion fer
Blanc de Prusse	2 ⁺	2 ⁺
Bleu de Prusse	3 ⁺	2 ⁺
Vert de Prusse	(1 - δ)(3 ⁺ , 2 ⁺)	δ(3 ⁺ , 3 ⁺)
Marron de Prusse	3 ⁺	3 ⁺

2.1.5.2.4 Les autres composés inorganiques

Il existe d'autres composés inorganiques, différents de ceux évoqués précédemment, qui présentent un caractère électrochrome.

L'électrochromisme des films de fullerène C₆₀ a été démontré en premier par Rough et al. en 1993 [47]. L'électro-coloration apparaît durant la réaction de réduction pour former du lithium fulleride Li_xC₆₀. Cette réaction peut être résumée de la manière suivante :



Dans un contexte différent, Ziegler a travaillé sur l'électrodéposition du bismuth [48]. Durant ces recherches, il a démontré que le bismuth seul avait un temps de réponse long, mais que celui-ci pouvait être corrigé par l'addition de cuivre. Toutefois, ces travaux n'ont pas été poursuivis.

2.1.5.3 Les composés organiques

Le caractère électrochrome des composés organiques a été découvert plus tard que celui des composés inorganiques.

2.1.5.3.1 Mécanismes de fonctionnement

Le phénomène électrochrome des composés organiques s'expliquent par la facilité de délocalisation des liaisons Π (double liaison covalente) au sein même de la molécule, appelé effet Mesomère. [49]

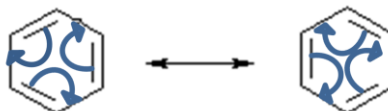


Figure 5 : Exemple de délocalisation des liaisons Π (flèches bleues) au sein d'une molécule organique, le benzène

Les composés organiques, tels que les monomères et les polymères, sont nombreux à disposer de double liaison au sein de leur molécule.

Les monomères seuls ne sont pas électrochromes, car les possibilités de délocalisation des électrons sont limitées. En effet, l'effet Mésomère n'est pas suffisant pour générer la délocalisation de la double liaison. Par conséquent il est indispensable de procéder à la polymérisation des monomères par synthèse physique et/ou chimique. Toutefois, malgré de nombreuses délocalisations des électrons, les polymères sont considérés comme isolants ou semi-conducteurs dans leur état neutre. Leur caractère isolant ou semi conducteur dépend de leur gap (bande interdite), qui peut varier d'un à plusieurs eV.

Le dopage des polymères à liaison Π peut amener les propriétés de conduction électrique et d'électrochromisme. Il existe deux types de dopage :

- ✓ Le dopage n (gain d'électrons), insertion de cations ; et
- ✓ Le dopage p (perte d'électrons) avec la présence d'un même contre-anion [50].

Ces dopages peuvent être réalisés par réaction avec un oxydant ou un réducteur selon l'idée initiale de Shirakawa [51] mettant le polyacétylène en présence d'iode un puissant oxydant. Ainsi il a obtenu un polymère conjugué dopé p, qui est devenu

conducteur. Ce dopage chimique peut être réversible par réduction du polymère, et ainsi permettant de retrouver un polymère isolant. L'écart en termes de conductivité, pour un même polymère, entre son état isolant et son état conducteur peut atteindre un rapport de 10^8 .

2.1.5.3.2 Les polymères conducteurs

L'histoire des polymères conducteurs date de 1862, lorsque le professeur de chimie Letheby, du collège "London Hospital", a effectué la synthèse électrochimique d'un « fin film d'un pigment bleu-vert assez sale » par oxydation de l'aniline dans l'acide sulfurique sur une électrode de platine [52]. L'intérêt pour les polymères conducteurs n'a repris qu'à partir de 1977 [53]. Depuis cette date, les polymères conducteurs électroactifs ont été étudiés de manière approfondie pour leurs propriétés conductrices, semi-conductrices et électrochimiques. Le terme «électroactif» désigne la capacité de transfert d'électrons interfaciaux dans l'une ou l'autre direction (d'oxydation et / ou la réduction, à savoir une capacité d'oxydoréduction qui permet de changement de couleur). D'autre part, la conductivité accrue d'un état chargé (oxydé ou réduit) par rapport à un état non chargé est un accompagnement utile pour aider au changement redox rapide, et donc au changement de couleur rapide. Cependant, la relation entre les propriétés d'oxydo-réduction et de conductivité n'est pas nécessairement simple et varie d'un polymère à l'autre.

L'oxydation chimique ou électrochimique de nombreuses molécules aromatiques (Figure 6) produit des polymères conducteurs électro-actifs [44].

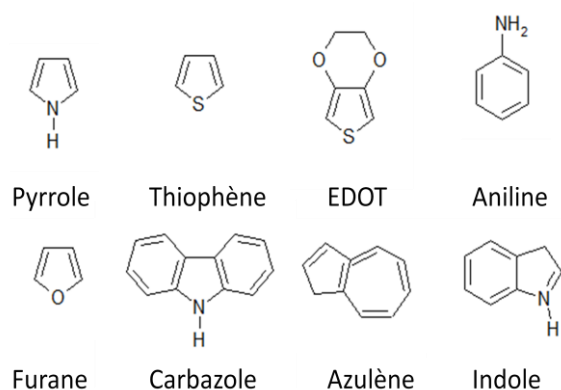


Figure 6 : Exemples de monomères donnant lieu à des polymères conducteurs [44]

Les polymères tels que les polythiophènes, le polypyrrole et la polyaniline sont ceux qui ont reçu le plus d'attention concernant leurs propriétés électrochromes. Ce sont les changements entre état dopé et état non dopé qui induisent le changement de couleur, et donc le caractère électrochrome des polymères conducteurs.

Comme exemple, on peut utiliser les changements entre état dopé et état non dopé du polypyrrole (Figure 7).

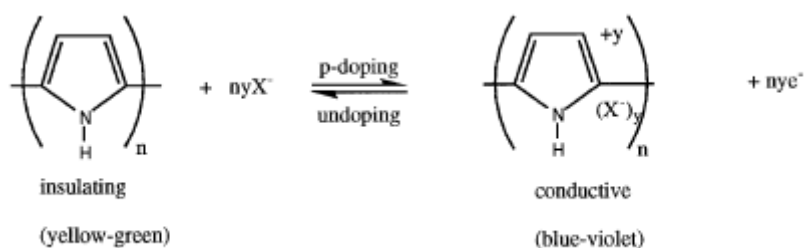


Figure 7 : Formules chimiques des états dopé et non dopé pour le polypyrrole, avec les couleurs associées [50]

Le tableau ci-dessous (Tableau 9) donne des exemples de couleurs pouvant être obtenues avec les polymères conducteurs.

Tableau 9 : Exemples de couleurs obtenues pour quelques polymères [28]

Nom du composé	Etat oxydé	Etat réduit
Polypyrrole	Marron	Jaune
Familles des Polythiophènes	Etat oxydé	Etat réduit
Polymethylthiophènes	Bleu	Rouge
Poly-3,4-dimethylthiophene	Bleu foncé	Bleu
Poly-2,2-bithiophene	Bleu gris	Rouge

Des polymères multi-électrochromes peuvent-être obtenus. En effet, durant le passage par plusieurs états d'oxydation différents, différentes couleurs sont obtenues (la polyaniline) [50].

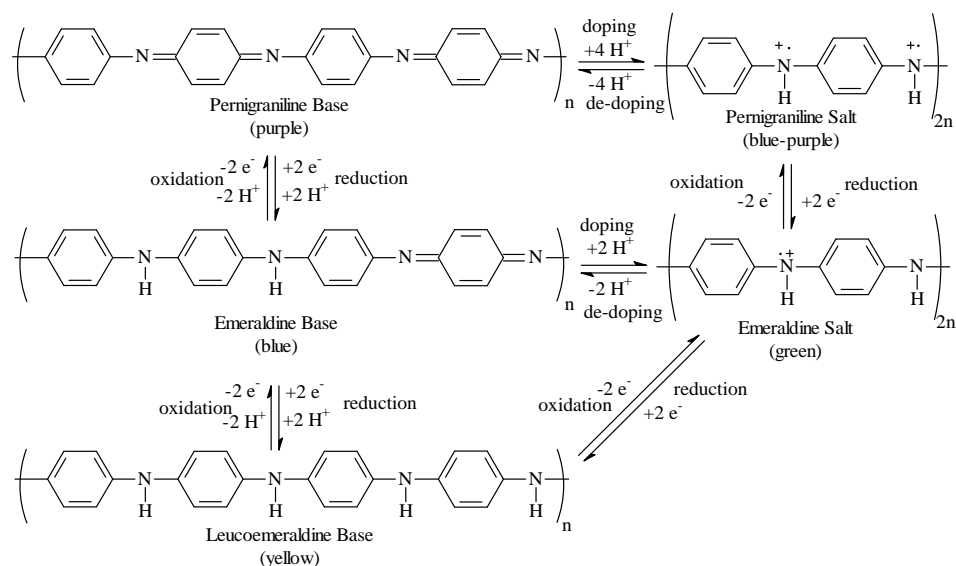


Figure 8 : Couleurs associées aux différents états d'oxydation de la polyaniline

Une possibilité pour obtenir d'autres couleurs est le mélange de polymères conducteurs. Selon le pourcentage massique de chacun des deux polymères, différentes couleurs sont obtenues (Figure 9).

Comonomer Solution Composition	Neutral Polymer λ_{max} (nm)	Neutral Electrochromic Response (Photograph)
100% BiEDOT	577	
90:10	559	
80:20	530	
70:30	464	
50:50	434	
30:70	431	
20:80	429	
10:90	420	
100% BEDOT-NMcCz	420	

Figure 9 : Composition et propriétés électrochromes de copolymères électrochimiques [54]

Les polymères conducteurs offrent donc de nombreuses possibilités de changement de couleurs.

2.1.5.3.3 Les viologènes ou composés bipyridillium

Les viologènes sont des composés très connus pour l'électrochromisme. Le composé le plus souvent cité provient de Michaelis [55] [56] qui a noté la couleur violette formée lorsque le composé 1,10-diméthyl-4,40-bipyridylique subit une réduction à un électron pour former un cation radicalaire. Les viologènes ont une longue histoire en tant qu'indicateurs redox dans les études biologiques et certains ont d'importantes propriétés herbicides [57]. Par ailleurs, le méthylviologène a été désigné sous le nom de PARAQUAT, composé herbicide. Les viologènes résultent de la double quaternisation du composé 4,4'-bipyridyle menant à la formation des sels 1,1'-disubstitué-4, 4'-bipyridylique [41]. Une abréviation commode pour toute unité bipyridyle indépendamment de son état redox est «BIPM », avec sa charge indiquée en exposant.

La figure ci-dessous (Figure 10) donne un aperçu global du mécanisme de changement de couleurs pour les viologènes.

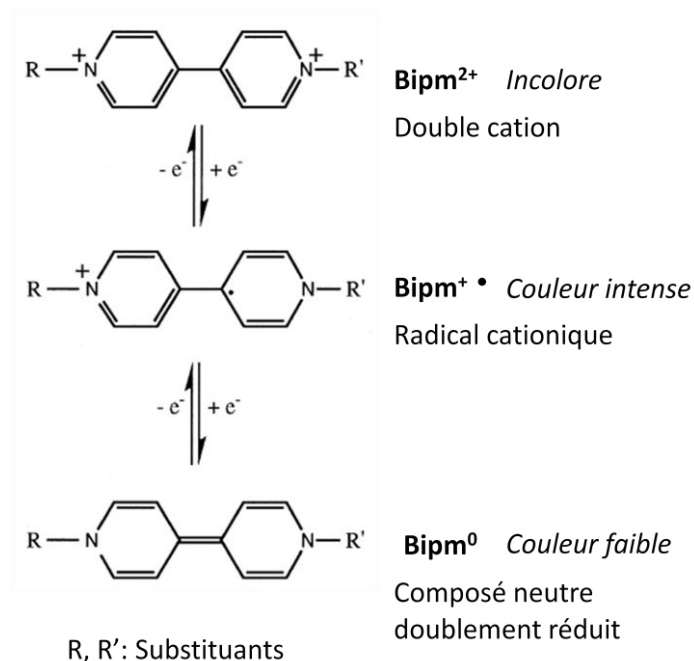


Figure 10 : Les trois états communs d'oxydoréduction pour les viologènes [50]

Pour les viologènes, comme pour les polymères conducteurs, le phénomène électrochrome est lié au changement entre les différentes formes du composé (Figure 10) (effet Mésomère).

Selon le type de substituant (R et R'), plusieurs couleurs peuvent être obtenues pour la forme « radical cationique » (Tableau 10).

Tableau 10 : Viologènes symétriques : l'effet de faire varier la longueur de chaîne alkyle sur la couleur [41]

Substituant R et R'	Couleur
Methyl	Bleu
Ethyl	Bleu
Propyl	Bleu
Butyl	Bleu
Pentyl	Violet
Hexyl	Violet
Heptyl	Mauve
Octyl	Cramoisi
iso-Pentyl	Violet
Benzyl	Mauve

2.1.5.3.4 Les autres composés organiques

D'autres espèces organiques, moins étudiées, présentent également un caractère électrochrome grâce à la possibilité de délocalisation des liaisons Π dans la molécule telles que les espèces de type carbazole [58], ou alors de type quinone [59].

Le mécanisme, ainsi que les espèces engendrées produisant un changement de couleur sont similaires aux viologènes [44]. On passe d'un état stable incolore à un état instable (type radical cationique) très coloré.

2.1.5.3.5 Les composés mixtes : les métallopolymères

Les phthalocyanines métallo-organiques moléculaires ont été utilisés comme pigments dans l'industrie des colorants durant de nombreuses années [41]. Récemment, de nouvelles phthalocyanines de terre rare ont été utilisées comme espèce électrochrome.

L'anneau de phthalocyanine est représenté sur la Figure 11.

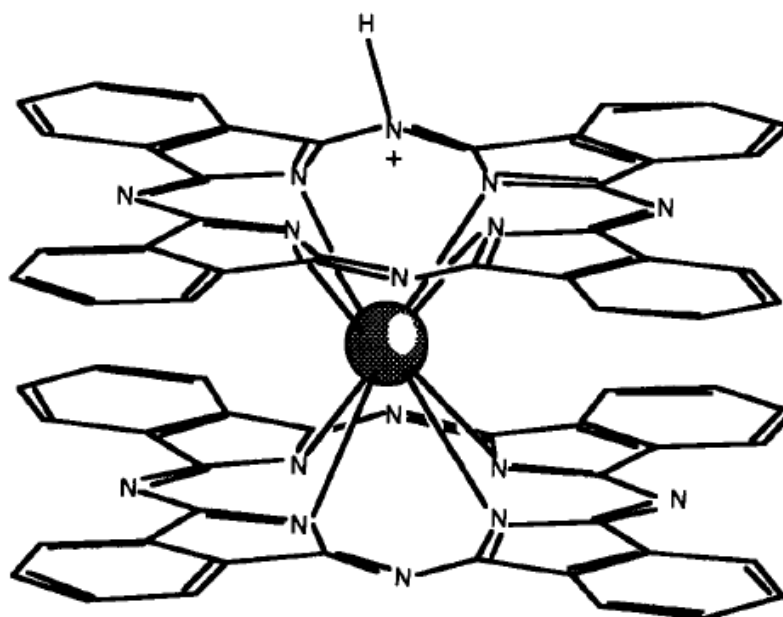


Figure 11 : Structure du lutetium bis(phthalocyanine)

Les complexes métallo-organiques peuvent prendre deux stœchiométries, soit avec un ion métallique résidant au centre d'un seul anneau de phthalocyanine ou, pour le plus connu des complexes métallo-organiques (bis (phthalocyanine)), entre ses deux anneaux dans un composé de type sandwich. La réaction de réduction, et donc le phénomène électrochrome ont lieu au niveau des anneaux. L'absorption d'électrons par le Lutetium peut provoquer la dissociation moléculaire.

Le luthétium bis(phthalocyanine) est le composé ayant retenu le plus d'attention. Il offre une large gamme de couleur de l'orange (ou orange rougeâtre) au violet.

2.1.5.4 Elaboration des films électrochromes

Il existe de nombreuses méthodes physiques et/ou chimiques permettant d'obtenir une couche électrochrome [16]. Le Tableau 11 résume ces différentes techniques :

Tableau 11 : Liste des principales technologies pour l'élaboration de films électrochromes [16]

Catégorie	Méthodes	Variétés	Adaptabilité sur textile
Physique	Evaporation	Sous-vide, Réactive (O ₂ , N ₂ , H ₂ O), avec assistance d'ions	Utilisable que sur des petites surfaces (quelques cm ²) [60] [61]
	Pulvérisation	Non réactive (argon), réactive (argon + oxygène), chimique (Oxygène + tétrafluorure de carbone)	
Electrochimique	Electrodéposition		Adaptable aux textiles [62]
	Anodisation		
Chimique	Dépôt par vapeur	Pression atmosphérique, basse pression, plasma renforcé	Méthodes déjà employées sur le textile [63]
	Synthèse sol-gel	Dépôt du film par immersion, spin coating ou par spray	Adaptable aux textiles, mais température de réticulation modérée [64]
	Pyrolyse en spray		Adaptable aux textiles, mais limitation pour la température appliquée durant le procédé [65]
	Réaction de décomposition		Adaptable aux textiles
	Oxydation thermique		Non adaptable en raison de la température trop élevée pour un textile

2.1.6 Seconde électrode

Une des exigences pour l'afficheur électrochrome est la transparence de la seconde électrode, afin de laisser visible les changements de couleur. Les composés conducteurs transparents peuvent être : ITO (Indium Tin Oxide), ZTO (Zinc Tin Oxide), ATO (Antimony Tin Oxide), FTO (Fluorine Tin Oxide), etc. Mercerreyes et al. ont travaillé sur l'utilisation du PEDOT/PSS servant à la fois de composé électrochrome et d'électrode [45]. Ceci a permis de réduire le nombre de couches de 5 à 7. Coleman et al. ont développé un afficheur électrochrome imprimé par sérigraphie (Figure 12) [66].

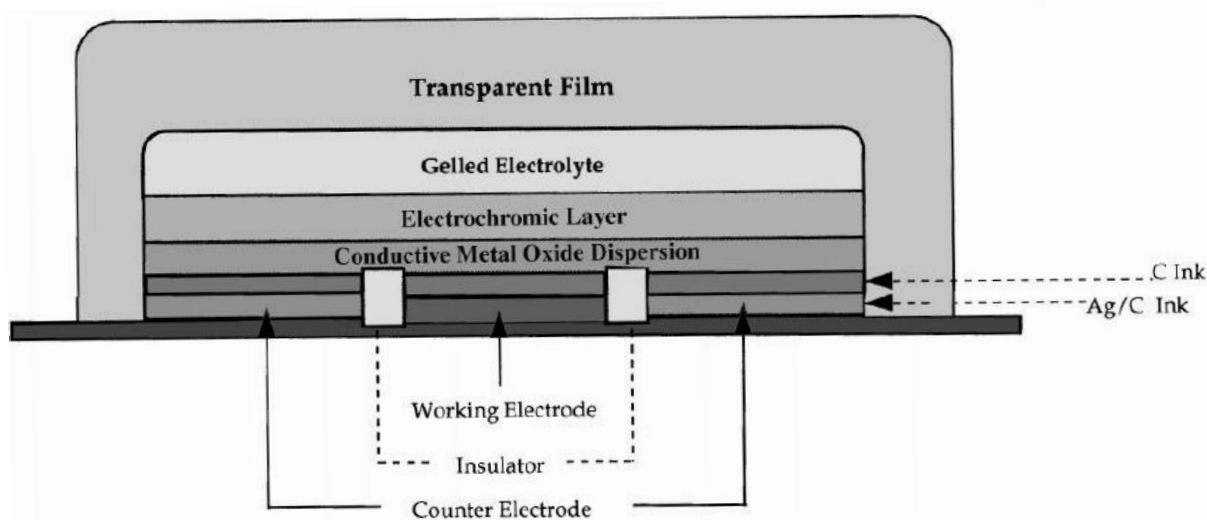


Figure 12 : Structure électrochrome développée par sérigraphie chez Monsanto [66]

2.1.7 Second support ou substrat

Le second substrat sert au maintien mécanique de l'afficheur. Il peut être en verre (fenêtres intelligentes), ou constitué d'un film polymérique type Mylar™ [66]. Selon l'application, ce second support n'est pas toujours présent ou est déjà inclus dans/avec la seconde électrode (cas de PET/ITO). Pour fixer ce second support sur le reste du dispositif, différents procédés existent, notamment l'utilisation de film adhésif [67].

2.2 Durabilité d'un dispositif électrochrome

Les dispositifs électrochromes ont une durée de vie limitée dans le temps. Les éléments constituant le dispositif : le support, les électrodes, les composés électrochromes

ou encore les électrolytes ; et l'assemblage ainsi que les conditions d'utilisation peuvent influencer la durée de vie du dispositif.

La durabilité est fonction de plusieurs paramètres [68] :

- ✓ L'effet de la contrainte thermique et le taux de refroidissement et de chauffage d'un afficheur lors du fonctionnement ;
- ✓ L'effet de l'exposition aux rayons UV ;
- ✓ Les effets des contraintes supplémentaires telles que, la pluie, l'humidité, les chocs mécaniques, et le séchage.

Il n'est pas toujours évident de tester la durabilité des dispositifs électrochromes. La plupart du temps, les mesures sont faites au sein de laboratoire. Lampert et al. ont développé une méthode de mesure de durabilité à l'extérieur [68]. Cette mesure ne reflète cependant pas les conditions réelles subies par le dispositif.

La cause la plus fréquente de défaillance d'un afficheur électrochrome est la détérioration des électrodes transparentes d'ITO [44]. L'ITO se décompose facilement en présence de solution acide contenue dans l'électrolyte. Afin d'améliorer les performances de l'ITO, Bressers et Meulenkamp ont proposé le dépôt d'une fine couche d'indium métallique entre l'ITO et l'électrolyte [69].

Une seconde raison de défaillance de l'afficheur est la détérioration de l'électrolyte. La plupart des polymères organiques ont faible stabilité photolytique, en particulier lorsqu'ils sont en solution ou intimement mélangé avec un sel ionique. Une solution pour pallier le problème est l'ajout de particules de TiO_2 sous forme anatase au sein des électrolytes polymériques [70].

Une autre cause de dégradation provient de la couche électrochrome. Les couches solides de composés électrochromes inorganiques changent de volume durant la réaction d'oxydo-réduction, ceci étant dû au changement de volumes lors des transformations chimiques. Ce changement de volume de la couche électrochrome est également lié à la diminution de volume du diélectrique dans un champ, l'électrostriction [44]. Par exemple, durant les phénomènes de commutation, le volume des molécules de WO_3 varient de 6 % [71]. Or, l'électrostriction agit uniquement en se contractant. Une solution à ce problème

serait de déposer un électrolyte élastomère (polymère semi-solide) près de la couche électrochrome [72]. De plus, de nombreux composés électrochromes se dégradent, ou sont endommagés, à cause du contact prolongé avec l'électrolyte qui peut être évité par le dépôt de couches intermédiaires entre l'électrolyte et la couche électrochrome [73] [74].

Chapitre 2 : Réalisation d'un dispositif électrochrome – Utilisation de composés inorganiques

1	Matériaux utilisés	59
1.1	Utilisation d'un composé électrochrome inorganique : le Bleu de Prusse	59
1.2	Les électrodes	62
1.3	Les électrolytes	62
1.4	Matériaux pour le scellement du dispositif	62
2	Méthodes d'élaboration et de caractérisation du dispositif électrochrome	64
2.1	Préparation de la structure électrochrome	64
2.2	Caractérisation de la structure	69
3	Résultats	80
3.1	Changement de couleur	80
3.2	Mesure de l'angle de contact	86
3.3	Influence de l'affinité liquide/non-tissé sur la couleur initiale	88
3.4	Limitations du procédé en lien avec le Bleu de Prusse	89
4	Conclusions	92

Chapitre 2 : Réalisation d'un dispositif électrochrome – Utilisation de composés inorganiques

1 Matériaux utilisés

Dans cette section, un premier prototype d'afficheur électrochrome textile est décrit. Les matériaux et les méthodes employés, tels que le composé électrochrome choisi avec la structure utilisée, sont détaillés et les résultats sont explicités. Des perspectives d'amélioration sont proposées.

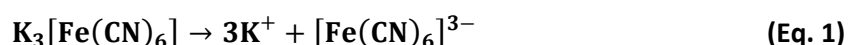
1.1 Utilisation d'un composé électrochrome inorganique : le Bleu de Prusse

Un composé électrochrome avec une mise en œuvre adaptable sur une structure textile a été sélectionné, en adéquation avec le cahier des charges cité en introduction générale. Initialement, les recherches se sont orientées vers les composés inorganiques. Les expériences proposées par Garcia-Jareno et al. sur l'élaboration du Bleu de Prusse (BP) de formule $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ont été reprises et appliquées au textile [75].

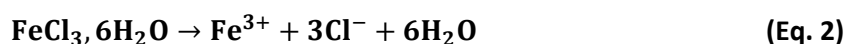
Deux composés précurseurs, menant au Bleu de Prusse après réaction, ont été utilisés: le chlorure de fer hexahydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (vert) et du ferricyanure de potassium $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (rouge) (grade analytique chez Sigma-Aldrich). Chacun des composés (sous forme de sel) est dissout séparément, dans l'eau distillée, dans une fiole jaugée de 100 mL, avec une même concentration de 0,05 mol/L. La dissolution de chacun des sels est réalisée, avec 1,646 (+/- 0,03) g de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et 1,351 (+/- 0,03) g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour un volume de 100 mL chacun.

Les équations de dissolution mises en jeu lors de ce processus sont les suivantes :

✓ Dissolution de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dans l'eau :



✓ Dissolution de $\text{FeCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$:

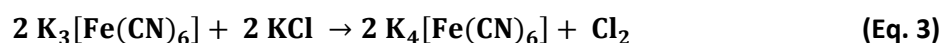


Afin de préparer le mélange de composés précurseurs menant au Bleu de Prusse après réaction, chacun des précurseurs est introduit dans un bécher, avec 10 mL $\text{FeCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$ / 10 mL de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Le Tableau 12 résume les quantités introduites lors du mélange initial.

Tableau 12 : Quantités introduites pour le mélange de composés précurseurs au Bleu de Prusse

	$\text{FeCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Volume en Litres	0,01	0,01
Concentration en mol/L	0,05	0,05
Nombre de moles	0,0005	0,0005
Masse introduite en grammes	0,135	0,164

Après le mélange, les ions présents en solution sont Fe^{3+} , Cl^- , K^+ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$. Les ions Cl^- et K^+ vont réagir ensemble pour former du chlorure de potassium KCl. La formation de KCl dans le mélange provoque la réaction suivante :



Du ferrocyanure de potassium $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ autrement appelé jaune de Prusse, se crée sous forme liquide. Au sein du mélange, il y a donc du ferrocyanure de potassium $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et des ions Fe^{3+} , après dégagement gazeux de Cl_2 . Cette réaction est illustrée par le chemin rouge sur la Figure 14.

Les espèces en présence ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et Fe^{3+}) forment les couples redox (ou oxydant réducteur) suivants : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. À chaque couple oxydant/réducteur est associée une demi-équation électronique, s'écrivant « oxydant + $n.e^-$ = réducteur », et une constante E , en V, nommée potentiel d'oxydoréduction ou potentiel standard de réaction.

La Figure 13 ci-dessous schématise la réaction d'oxydoréduction entre deux couples redox 1 et 2.

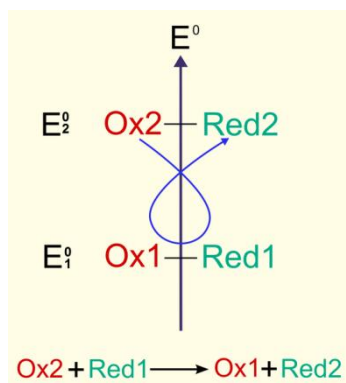


Figure 13 : Prédiction du sens d'une réaction d'oxydoréduction en utilisant la règle du gamma [76]

Dans notre étude, le même type de figure peut-être établi pour expliquer la réaction d'oxydoréduction utilisée pour cette étude.

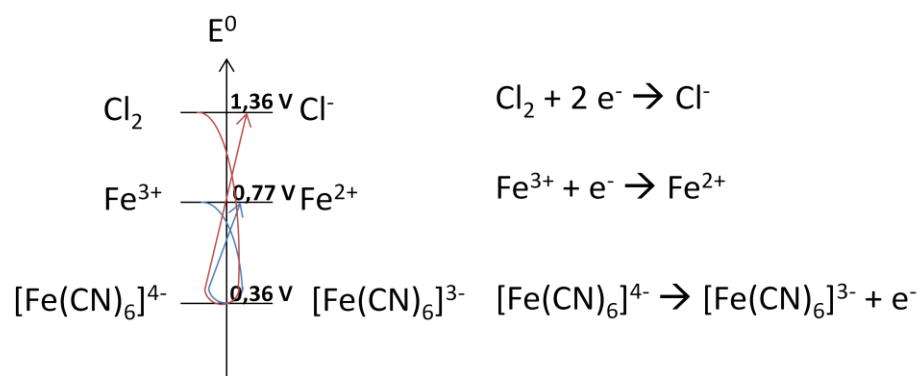
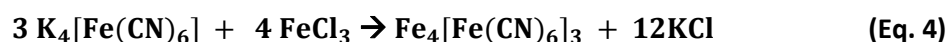


Figure 14 : Réaction d'oxydoréduction entre les ions Fe^{3+} et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ avec les potentiels standards correspondant pour chaque couple

Après préparation du mélange des composés précurseurs, avec un nombre de moles identiques pour chacun d'entre eux, il est placé entre deux électrodes. Une tension est ensuite appliquée.

Durant l'application de la tension (ou d'une différence de potentiels électriques), le système passe d'une solution de couleur jaune à un composé de couleur bleue. L'équation ci-dessous résume le phénomène engendré.



Après application d'une tension entre deux électrodes, le Bleu de Prusse ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) se forme ainsi que le chlorure de potassium KCl. Cette réaction n'est pas celle qui aurait dû se

produire normalement. C'est pourquoi des études approfondies devront être menées pour garantir la formation de Bleu de Prusse.

1.2 Les électrodes

Comme défini dans l'état de l'art, au sein du dispositif électrochrome, il est indispensable qu'au moins l'une des deux électrodes soit transparente pour que le changement de couleur soit visible. Classiquement, c'est l'électrode supérieure qui est transparente.

Les électrodes, inférieure et supérieure, utilisées pour notre étude sont des films transparents en PET/ITO (Polyéthylène téréphtalate/Indium tin oxide) vendues par Sigma-Aldrich. L'une des surfaces du film de polyester est rendue conductrice par pulvérisation d'un film d'ITO. Ces électrodes sont disponibles sous forme de feuilles de 33 cm x 33 cm avec une résistance de $60 \Omega/\text{m}^2$. L'ITO est un oxyde d'indium (In_2O_3) dopé à l'étain (Sn), avec un ratio généralement utilisé de Sn/ In_2O_3 : 10/90. Cette couche conductrice est déposée par évaporation sous vide. Elle a une épaisseur de $0,1 \mu\text{m}$ [77].

Dans notre étude, nous découpons des électrodes de 3 cm x 7 cm.

1.3 Les électrolytes

La structure classique 7 couches d'un dispositif électrochrome contient un électrolyte (§ Chap. 1. - 3.1). Parce que le mélange de composés précurseurs est liquide, il n'est pas nécessaire, dans cette étude, d'ajouter un électrolyte. Les espèces chimiques K^+ et Cl^- , contenus dans le mélange de composés précurseurs lors de la dissolution de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, assurent la conductivité ionique entre les deux électrodes.

1.4 Matériaux pour le scellement du dispositif

Par souci de protection, le dispositif électrochrome multicouches doit être scellé., Plusieurs types de colle ont été testés comme produit de scellement : colle classique

(UHU®), colle contact Néoprène liquide (nom chimique, Sader®), colle en deux phases Magnumbond® (nom chimique, K+S Industribedarf GmbH).

Ces matériaux ont été sélectionnés à la fois pour leur flexibilité après séchage, mais aussi pour leur transparence.

Pour définir si une colle convient ou non au dispositif électrochrome, un fin cordon de colle est déposé sur les bords du support de base. Ce premier support est pressé sur le second, en insistant sur les bords du substrat afin d'obtenir le meilleur scellement possible.

Les résines Epoxy ont été écartées car elles ne sont pas suffisamment flexibles pour notre étude.

La colle UHU®, après le test défini ci-dessus, s'est montrée inutilisable. D'une part, elle réagit avec le composé électrochrome (début de changement de couleur visible avant même l'envoi d'une tension électrique). D'autre part, lors du scellement de dispositif, la viscosité de la colle UHU® n'est pas adaptée, cela provoque un étalement intempestif et incontrôlable.

La colle contact Néoprène fonctionne de la manière suivante : un fin cordon de colle est déposé sur chacun des deux supports à assembler et on attend 10 minutes. Les deux supports sont ensuite assemblés en pressant fortement. L'adhésion est immédiate, il n'y a pas de problèmes d'interaction avec le composé électrochrome, et il n'y a pas de phénomène d'écoulement ni d'étalement intempestif. La précision de pose est bonne.

La colle en deux phases Magnumbond® se compose de deux produits : l'un s'applique sur une face à assembler, l'autre produit sur l'autre face. Il n'y a pas de temps d'attente nécessaire. Il suffit d'assembler et de presser le dispositif. Avec cette colle, une adhérence plus faible et un léger phénomène d'écoulement sont remarqués, sans conséquence notable sur le fonctionnement du dispositif.

2 Méthodes d'élaboration et de caractérisation du dispositif électrochrome

2.1 Préparation de la structure électrochrome

Pour réaliser le dispositif électrochrome, nous avons adapté la structure classique 7 couches en une structure simplifiée originale contenant 5 couches. En effet, dans le cas de l'utilisation du mélange de composés précurseurs amenant au Bleu de Prusse, les couches de stockage des ions et d'électrolyte sont superflues. La Figure 15 schématise la structure utilisée.

Dans un premier temps, nous avons utilisé en tant qu'électrodes, supérieure et inférieure, des films de PET/ITO pour leurs caractères de conduction électrique, d'étanchéité, de protection et de transparence. Nous avons pu ainsi observer les réactions se déroulant de part et d'autre du « spacer » textile.

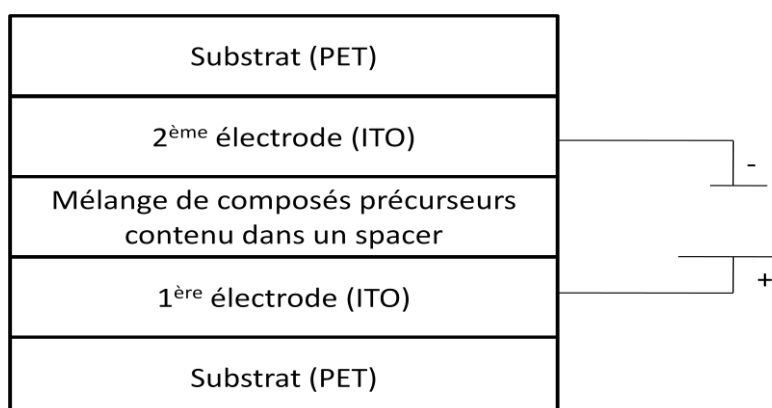


Figure 15 : Structure électrochrome utilisée avec le Bleu de Prusse

La réalisation pratique de la structure électrochrome se déroule en cinq étapes :

- ✓ Découpe du « spacer » (3 cm x 5 cm) ;
- ✓ Ajout du mélange de composés précurseurs à l'aide d'une seringue dans le « spacer » ;
- ✓ Dépôt du « spacer » sur le premier film de PET/ITO ;
- ✓ Pose du deuxième film sur le dessus, face conductrice sur le « spacer » ;

- ✓ Connexion électrique par ajout de pince crocodile sur chacun des deux films de PET/ITO. Ces pinces sont reliées à des fils, eux-mêmes reliés à un générateur de tension électrique (Figure 16).

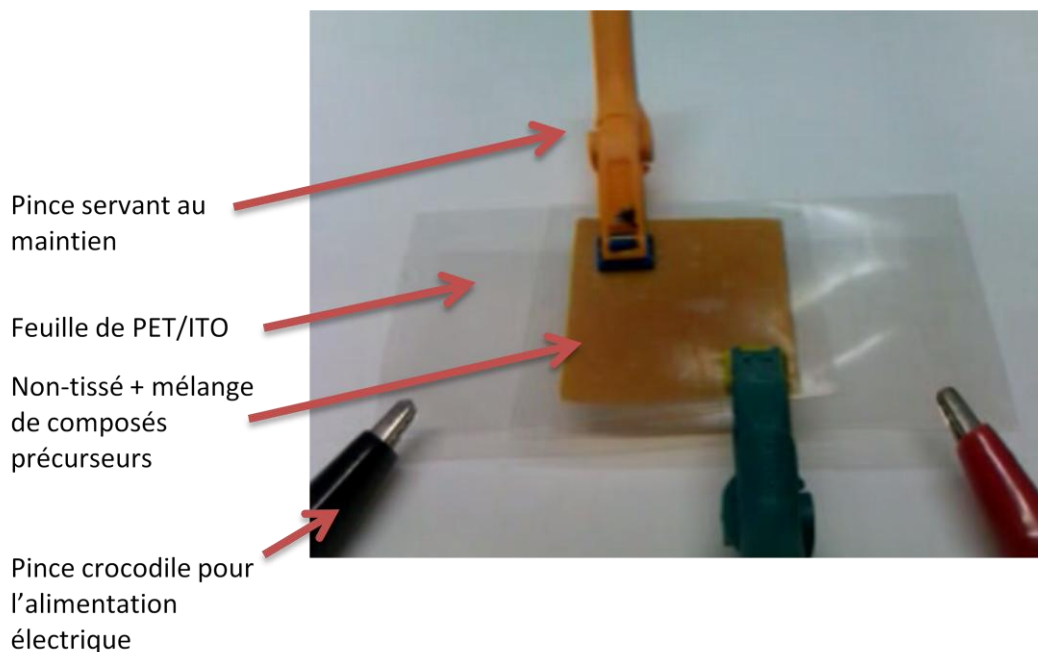


Figure 16 : Vue de la cellule de test

2.1.1 Utilisation d'un « spacer » textile

Le mélange de composés précurseurs en solution doit être placé au sein du dispositif. L'utilisation d'un substrat textile poreux, pouvant retenir suffisamment de liquide, semblait une solution intéressante. L'emploi d'un support textile non-tissé nous semble aussi une solution adéquate en raison de son pouvoir capillaire important comparé aux autres structures textiles.

Selon l'INDA (Leading global association of the nonwoven fabrics industry, www.inda.org) et l'EDANA (International association serving the nonwovens and related industries, www.edana.org), le non-tissé est « une feuille ou un voile de fibres naturelles et/ou de fibres ou filaments manufacturés, exclusion faite du papier, qui n'ont pas été tissés et qui peuvent être liés entre eux par différents procédés » [78] [79].

Selon les normes ISO 9092 et DIN EN 29092, un non-tissé est « une feuille manufacturée, constituée de voile ou de nappe de fibres orientées directionnellement ou au hasard, liées

par friction et/ou cohésion et/ou adhésion, à l'exclusion du papier et des produits obtenus par tissages, tricotages, tuftages, couturages incorporant des fils ou filaments de liage ou feutrés par foulage humide, qu'ils soient ou non aiguilletés » [80] [81].

Pour les non-tissés, on distingue deux sens : le sens Machine, parallèle au sens de production par la machine de production, et le sens Travers, perpendiculaire au sens de production.

Pour notre étude, nous avons sélectionné des non-tissés en polyester. Nous avons fait ce choix car les supports de base utilisés ultérieurement et fournis par le consortium Intellitex sont également en polyester. Il est prévu d'utiliser une technologie ultrason pour souder le dispositif afin d'assembler les couches. Avoir deux supports textiles à assembler de même composition permet l'utilisation des mêmes paramètres de soudure ultrason.

Pour notre étude, deux non-tissés, déjà utilisés par le laboratoire GEMTEX, ont été employés. Le Tableau 13 donne leurs principales caractéristiques.

Tableau 13 : Caractéristiques des supports non-tissés utilisés

Nom du produit	JA2b	JDGA-4DG
Composition	100 % PET	100 % PET
Taille de fibres (dtex)	6,7	6,7
Masse surfacique (g/m ²)	230	245
Epaisseur (mm)	1,1	1,2

La différence entre ces deux non-tissés repose sur la différence de formes de leurs fibres. Le JA2b est composé de fibres classiques à section cylindrique, alors que le JDGA-4DG a ses fibres à section particulière (multilobées) et hautement modifiées [82]. Celles-ci disposent de plusieurs rainures profondes qui courent le long de chaque fibre (Figure 17). L'existence de ces canaux permet un certain nombre de fonctions différentes (capillarité, filtration, isolation thermique, délivrance de médicaments).

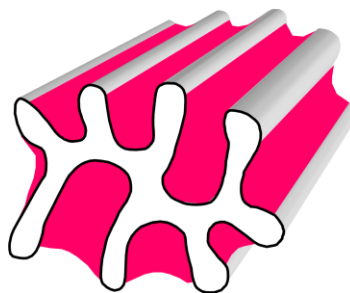


Figure 17 : Section de fibres 4DG [82]

Le non-tissé JDGA-4DG sera utilisé uniquement pour la comparaison des propriétés hydrophiles par mesure d'angle de contact.

2.1.2 Hydrophilisation du « spacer » textile

Le polyester est, par nature, hydrophobe. L'étape d'imprégnation du « spacer », en polyester, par le mélange en solution aqueuse de composés précurseurs est lente, et donc difficilement compatible avec un procédé d'impression jet d'encre. Pour obtenir une imprégnation plus rapide, une solution intermédiaire était l'introduction du composé électrochrome par la tranche du « spacer ». Cette méthode est difficilement compatible avec la machine de production automatisée du projet Intellitex.

Afin de résoudre ce problème, et de pouvoir envisager une intégration du mélange de composés précurseurs par dépôt jet d'encre, nous avons hydrophilisé le « spacer » en polyester. De nombreuses méthodes existent et sont basées sur le greffage de liaisons hydroxyle OH pour augmenter le caractère hydrophile [83] :

- ✓ Un traitement de surface avec de la soude concentrée (greffage chimique de groupement hydroxyle apporté par la soude) ;
- ✓ Un traitement par plasma atmosphérique (modification de l'état de surface par greffage physique de groupement hydroxyle) ;
- ✓ Le greffage d'enzymes (les lipases) (greffage chimique de groupement hydroxyle au sein du support textile) ;
- ✓ La dépose d'un apprêt hydrophilisant.

Dans notre étude, nous souhaitons utiliser un traitement qui pourrait aisément s'intégrer au système d'assemblage prévu dans le projet, avec un coût modéré et ne nécessitant pas la

manipulation de produits dangereux. Parmi les techniques énoncées précédemment, le traitement à la soude présente l'inconvénient de l'utilisation d'un produit dangereux et nécessite un ou plusieurs rinçages. Le traitement par plasma n'est pas envisageable en raison du prix de cette machine, et aussi en lien avec le cahier des charges initial. Notre étude doit s'adapter aux technologies disponibles sur le système d'assemblage. Pour le greffage d'enzymes, la limitation vient du prix des enzymes, ainsi que de leur méthode de mise en œuvre non adaptable à notre système d'assemblage (conditions initiales strictes en terme de pH, de température, de polarité du solvant, etc.). C'est pourquoi nous avons choisi la dépose d'un apprêt hydrophilisant.

Nous avons utilisé l'apprêt Hydroperm SRHA[®] de la société Clariant. Ce produit est composé d'un copolymère polyester modifié, il s'utilise en base aqueuse, et s'applique par foulardage (Figure 18) avec une concentration de 20 à 30 g/L [84].

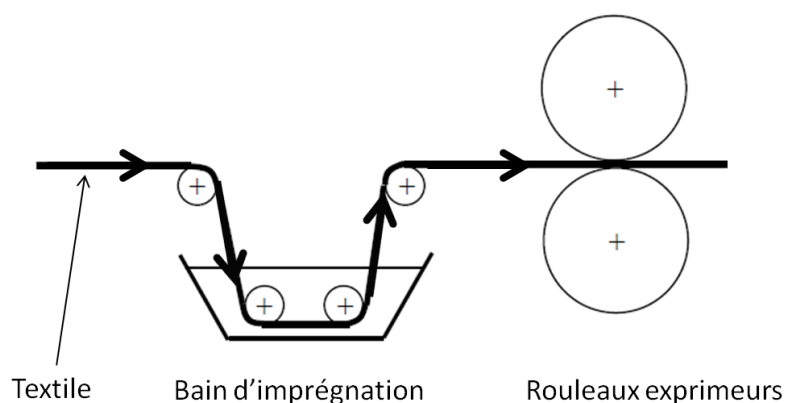


Figure 18 : Schéma du foulardage [63]

Pour vérifier l'effet du traitement hydrophilisant, nous avons utilisé trois concentrations : 20, 25 et 30 g/L pour notre foulard. La pression exercée entre les deux rouleaux exprimeurs est de 4 bars. Le taux d'emport sur la fiche technique est de 40-60 %. Le procédé de foulardage s'effectue à température ambiante.

2.2 Caractérisation de la structure

Différentes méthodes de caractérisation sont appliquées avec en premier, la caractérisation du changement de couleur, puis d'autres caractérisations au niveau de la structure elle-même par des tests de mouillabilité.

2.2.1 Caractérisation du changement de couleur

Afin de procéder à l'évaluation du changement de couleur, nous avons utilisé la méthode CIE L*C*h. Pour appliquer cette méthode de mesures, nous utilisons un spectrophotomètre Spectraflash SF600+ (Datacolor). Afin d'exploiter les données, le spectrophotomètre est piloté par un ordinateur et le logiciel Datatools (Datacolor). Ce logiciel permet à la fois de travailler avec les méthodes CIE L*a*b* et CIE L*C*h.

Les coordonnées obtenues peuvent être représentées dans un Espace de Couleur CIELAB (Figure 19).

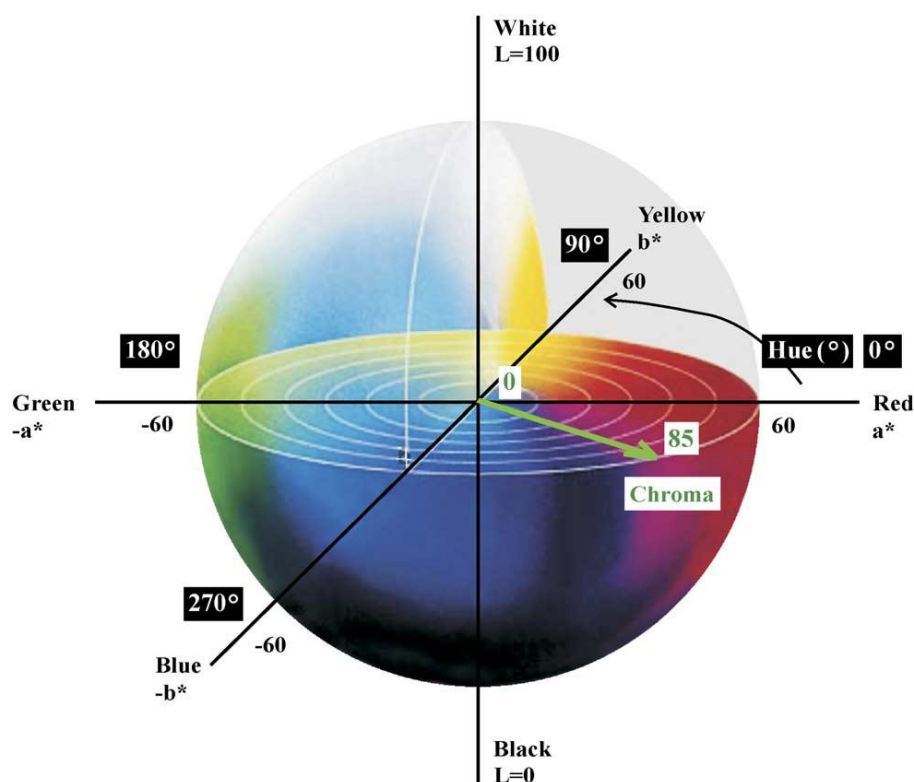


Figure 19 : Une représentation 3D du modèle CIELab d'espace de couleur utilisé dans cette étude

[85]

Afin d'optimiser l'interprétation des coordonnées CIELAB obtenus après mesure, Robert Sève [86] a utilisé la projection de l'espace CIELAB, comme le montre la Figure 20. Ainsi le rayon du cercle de la Fig. 20 représente la valeur C^* (saturation), l'angle désigne la valeur h (teinte) et la clarté L^* est indiquée sur l'ordonnée du deuxième diagramme. L^* est en fait la hauteur de l'axe du cercle.

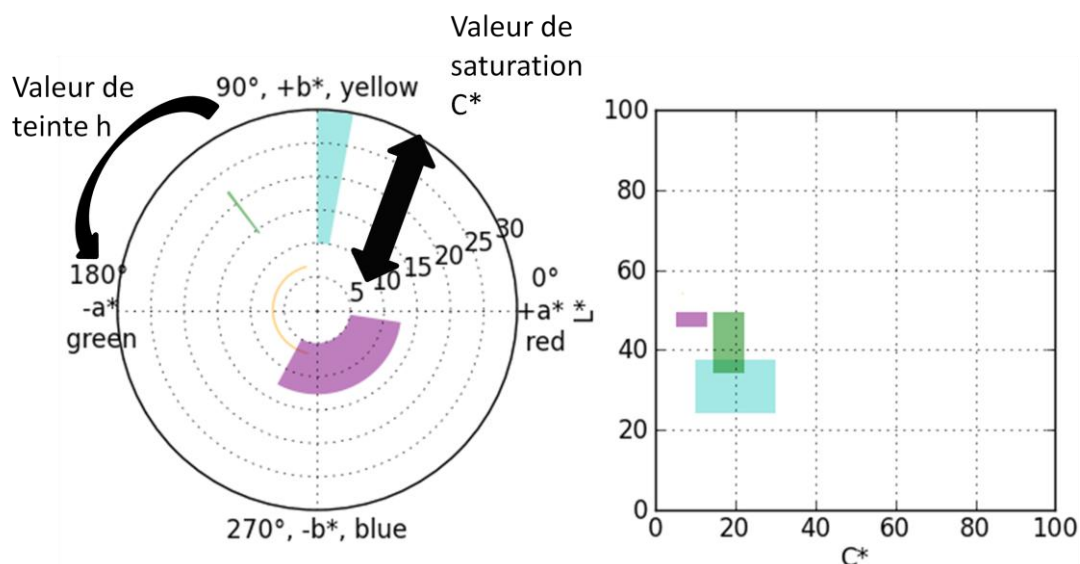


Figure 20 : Exemple de représentation des coordonnées CIELAB en projection

Pour notre étude, une grande variation de la teinte h est recherchée, ainsi qu'une variation de clarté L^* .

L'étude bibliographique a montré la capacité du Bleu de Prusse à passer du jaune (mélange de composés précurseurs) au bleu. Dans le système CIE L^*c^*h , les couleurs jaune et bleu se situent dans des gammes de valeur de teinte h bien précises. Le jaune a des valeurs de h comprises entre 70° et 105° tandis que pour le bleu, la valeur h est comprise entre 195° et 285° .

Pour mesurer les couleurs de nos échantillons, une cellule électrochrome est préparée, comme montré sur la Figure 16. La cellule complète est placée sur le spectrophotomètre. La mesure est faite à $t = 0$ s avec une tension électrique de 0 V. Une seconde mesure est faite pour $t = 60$ s et 5 V, pour garantir le changement de couleur. Enfin, une étude a été faite sur l'influence du temps d'alimentation électrique, et sur la tension appliquée sur le dispositif électrochrome, ceci afin de déterminer le meilleur couple de

paramètres (temps d'alimentation - tension) pour lequel le changement de couleur est effectif (changement du jaune au bleu).

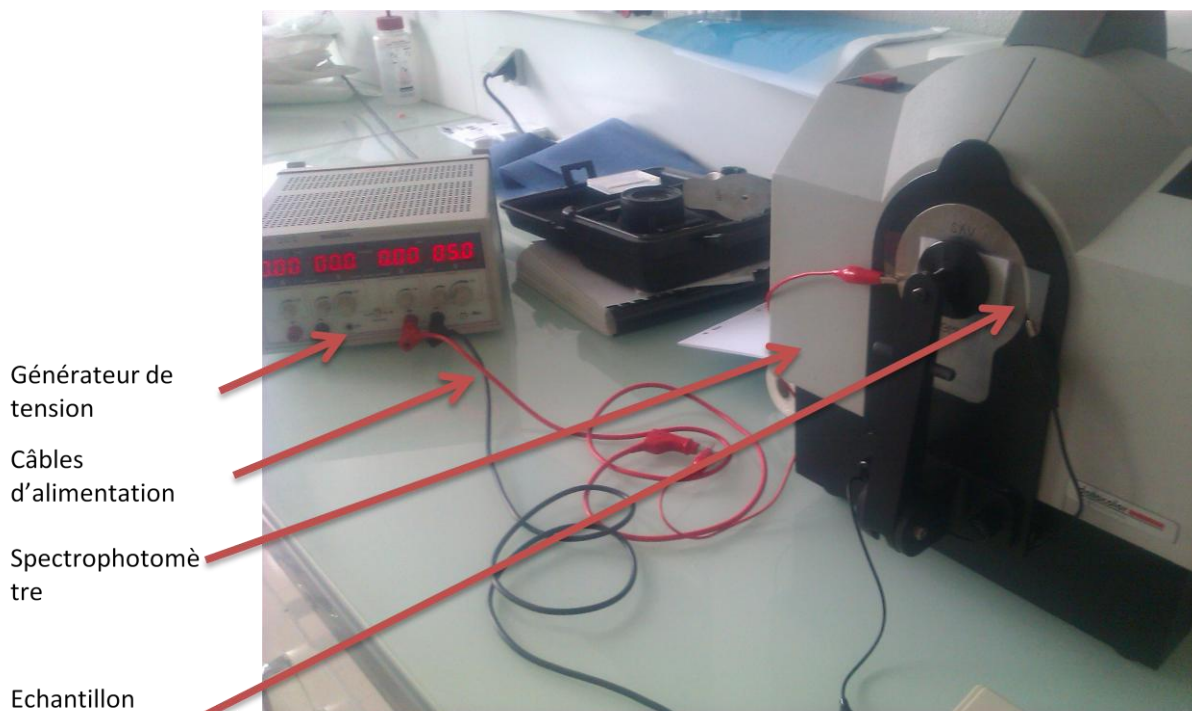


Figure 21 : Photo représentant le dispositif de mesure au spectrophotomètre

Faire les mesures sur le dispositif multicouches complet nous permet d'obtenir un résultat représentatif de la réalité, avec l'influence du film PET/ITO comprise.

2.2.2 Mesures de l'angle de contact

Nous avons souhaité améliorer le caractère hydrophile du polyester. La mesure de l'angle de contact permet de caractériser l'aspect hydrophile ou hydrophobe. Cette caractérisation a pour but de définir la validité ou non du traitement hydrophilisant. Les résultats obtenus permettent également de définir la capillarité du support (capacité à retenir un liquide).

2.2.2.1 Généralités

Les interactions attractives au sein d'un liquide sont identiques en tous points sauf à sa surface (Figure 22) [87].

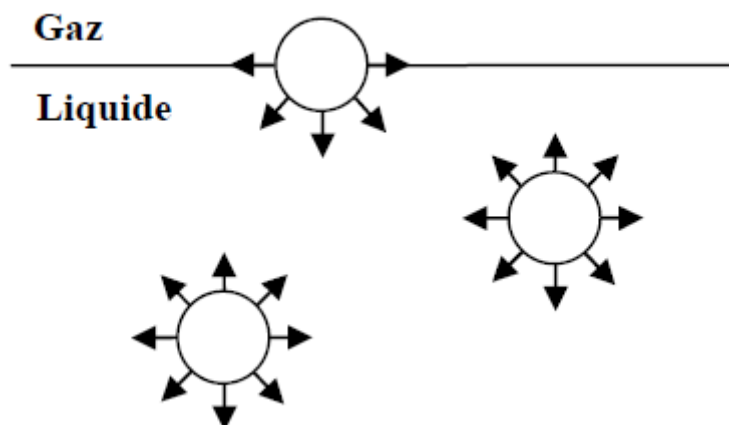


Figure 22 : Représentation des forces intermoléculaires dans un liquide

Une molécule présente à la surface est dans un état énergétique défavorable. L'énergie de surface (γ) correspond à ce défaut d'énergie par unité de surface que l'on exprime en mN/m.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée à la surface d'un solide, elle adopte une forme permettant de minimiser son énergie. Cette forme est régie par les énergies de surface du liquide, mais aussi du solide. A l'état d'équilibre stable, le liquide prend la forme d'une goutte plus ou moins étalée suivant l'affinité énergétique solide/liquide (Figure 23).

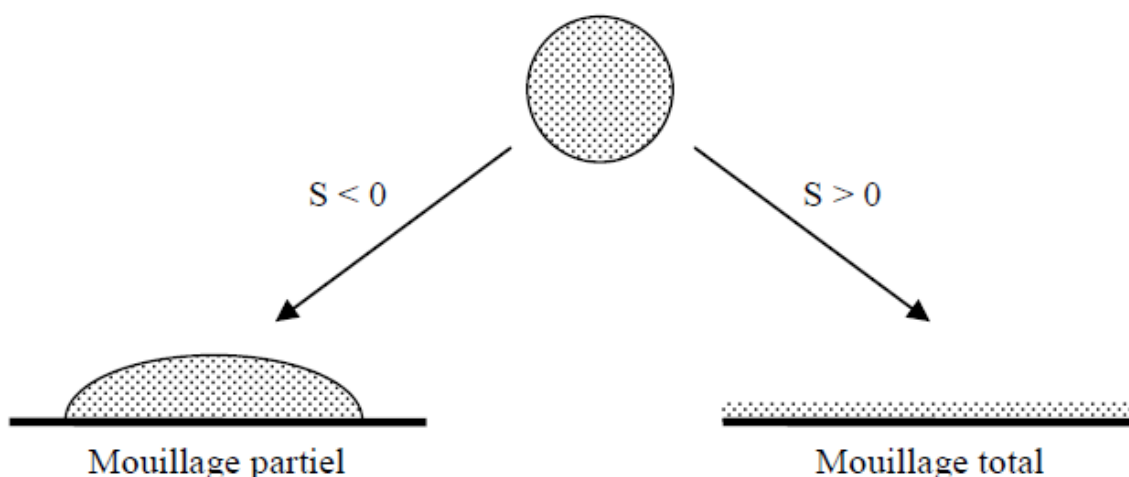


Figure 23 : Régimes de mouillage d'une goutte posée sur un solide. [63]

L'étalement de la goutte est régi par le « paramètre d'étalement » (S) qui correspond à la différence entre l'énergie du solide sec et mouillé par unité de surface (équations 5 et 6).

$$S = E_{\text{substrat sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{substrat mouillé}}^{\text{substrat}} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$S = \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma_L) \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec $\gamma_{S,SL,L}$ les tensions de surface du solide (S), du liquide (L) et de l'interface liquide/solide (SL).

Dans le cas où $S > 0$, il y a étalement total du liquide à la surface du solide. Si $S < 0$, on obtient la formation d'une calotte sphérique d'angle de contact θ (Figure 24).

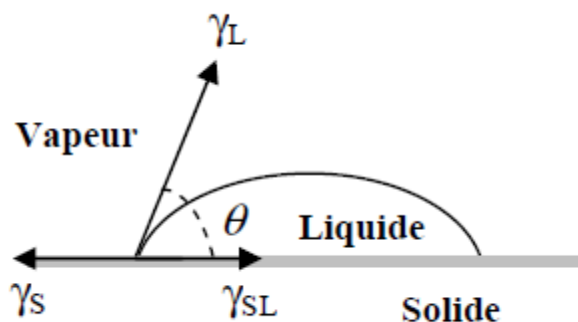


Figure 24 : Angle de contact entre un liquide et un solide à l'équilibre [63]

L'équation de Young permet de mettre en relation la valeur de l'angle de contact et les différentes valeurs de tensions interfaciales (équation 7) [88] [89] [90].

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (\text{Eq. 7})$$

Avec l'équation 6, l'équation 7 devient :

$$S = \gamma_L (\cos \theta - 1) \quad (\text{Eq. 8})$$

Outre les énergies de surface, l'angle de contact entre un liquide et un solide varie en fonction de la rugosité de surface du solide (Figure 25) [87] [91] [92] [93].

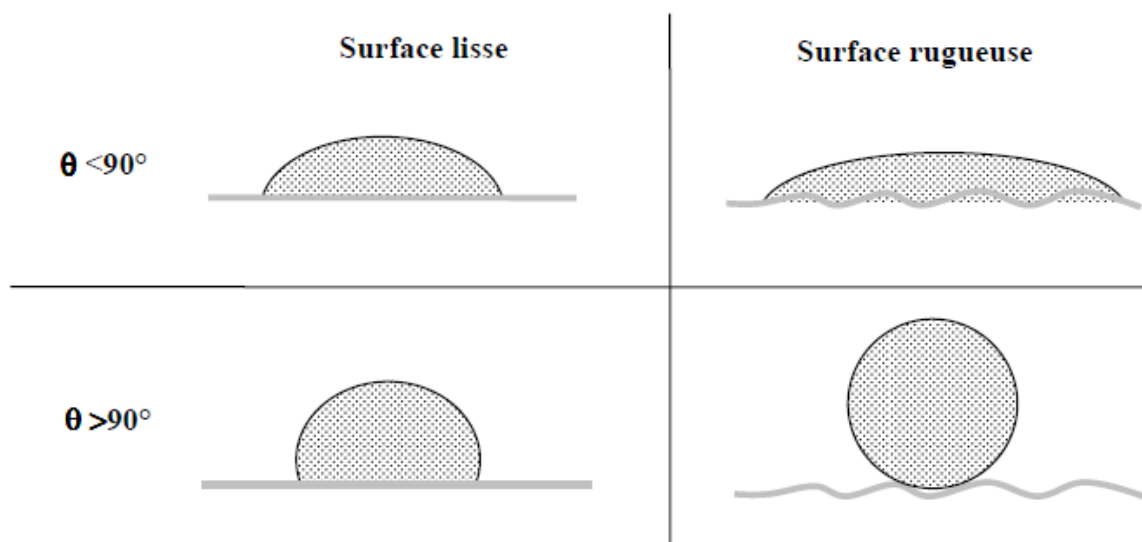


Figure 25 : Effet de la rugosité de surface sur l'angle de contact

L'équation de Wenzel (équation 9) permet de corréler l'angle de contact obtenu sur une surface rugueuse (θ) avec celui que le liquide prendrait sur une surface parfaitement lisse (θ_0) en faisant intervenir un facteur de rugosité (R_f) (équation 10) [90] [94] [95] [96].

$$\cos \theta = R_f \cos \theta_0 \quad (\text{Eq. 9})$$

Avec :

$$R_f = \frac{A_r}{A_p} \quad (\text{Eq. 10})$$

Avec A_r l'aire réelle du solide et A_p son aire projetée.

Dans le cas d'un angle de contact supérieur à 90° et d'une surface fortement rugueuse, il y a de l'air qui reste piégé entre le liquide et le solide [96]. C'est le cas le plus classique sur des textiles super hydrophobes (Figure 26).

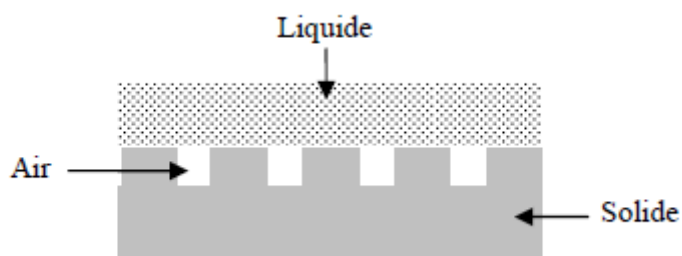


Figure 26 : Représentation de la théorie de Cassie et Baxter

Cassie et Baxter ont mis en place une relation prenant en compte la fraction surfacique de liquide en contact avec le solide (φ_s) et avec l'air piégé (φ_a) ainsi que l'angle de contact que forme ce liquide avec le solide lisse (θ_0) et avec l'air piégé (θ_{air}).

$$\cos \theta = \varphi_s \cos \theta_s + \varphi_a \cos \theta_{air} \quad (\text{Eq. 11})$$

A l'état stable, une goutte de liquide dans l'air possède un angle de 180° . L'équation de Cassie et Baxter devient donc :

$$\cos \theta = \varphi_s (\cos \theta_0 + 1) - 1 \quad (\text{Eq. 12})$$

L'énergie de surface peut être exprimée par une somme de plusieurs composantes [87]:

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d + \gamma_s^i + \gamma_s^c + \gamma_s^m + \dots \quad (\text{Eq. 13})$$

Chaque exposant fait référence à un type d'interactions, respectivement : polaire, dispersive, ionique, covalente, métallique ...

Cependant dans le cas général d'interactions polymère/liquide, seules les deux composantes principales polaire et dispersive sont prises en compte, les autres termes étant supposés négligeables. Ainsi, on obtient :

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (\text{Eq. 14})$$

2.2.2.2 Mesure de l'énergie de surface des liquides

La mesure de l'énergie de surface d'un liquide est réalisée en utilisant un tensiomètre. Le tensiomètre utilise la méthode de Wilhelmy qui repose sur la mesure de la force de mouillage du liquide étudié s'exerçant sur un objet connu. Cette force F suit l'équation suivante [97] [98] [99] :

$$F = p \gamma_L \cos \theta \quad (\text{Eq. 15})$$

Avec p qui désigne le périmètre du solide en contact avec le liquide et θ l'angle de contact.

Pour les mesures de la tension de surface des liquides (γ_L), il faut s'affranchir de l'angle de contact. Pour cela, un solide pouvant être mouillé par tous les liquides est utilisé. Nous avons utilisé une lame de platine de périmètre connu (6 cm). Le mouillage étant total avec ce métal, l'angle de contact est de $\theta = 0^\circ$ soit :

$$F = p\gamma_L \quad (\text{Eq. 16})$$

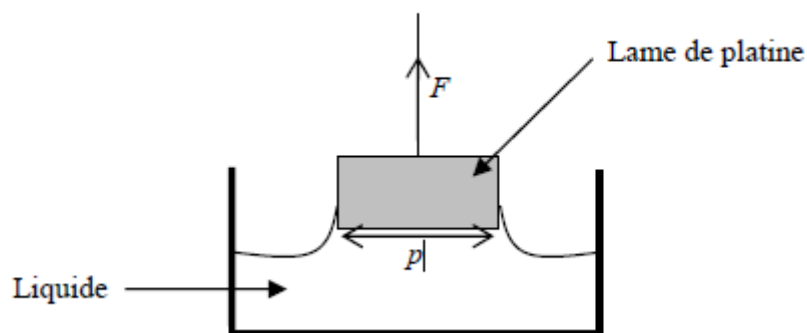


Figure 27 : Représentation d'une mesure de la tension de surface d'un liquide par la méthode de Wilhelmy

Il suffit de mettre en contact une lame de platine de surface propre et de périmètre connu avec le liquide à étudier. Afin d'assurer la propreté de la lame de platine, avant chaque mesure, elle est nettoyée par un passage sous la flamme. L'appareil est une balance qui va mesurer la force de mouillage à l'interface lame de platine/liquide (Figure 27). Le périmètre en contact étant connu, cette force est directement retranscrite en énergie de surface (en mN/m) par le tensiomètre.

2.2.2.3 Mesure de l'angle de contact

Une méthode de mesure constituant en la dépose d'une goutte sur un textile est difficilement utilisable dans notre cas. En effet les surfaces textiles, sous forme de tissus ou de non-tissés, sont des matériaux ayant une porosité importante (pouvant atteindre 95 %) et une surface fortement rugueuse. Une goutte de liquide déposée sur cette surface est absorbée par capillarité très rapidement, ce qui rend la mesure délicate. Il faut donc utiliser une autre méthode afin de déterminer de manière pertinente et plus aisée l'énergie de surface des textiles.

Une technique tensiométrique basée sur la méthode de Wilhelmy (2.2.2.1) utilisant une balance de type 3S de chez GBX a été utilisée (Figure 28).



Figure 28 : Balance 3S de chez GBX

La mesure s'effectue en suspendant un échantillon de taille connue au fléau d'une balance. Un récipient contenant le liquide est placé en dessous de cet échantillon. Lors du démarrage de la manipulation, ce récipient monte lentement jusqu'au moment où la tranche de l'échantillon entre en contact avec la surface du liquide. Dès le contact, la balance détecte une variation de masse, la montée du récipient est alors bloquée et la variation de masse de l'échantillon est mesurée en fonction du temps. Le temps de mesure est fixé par le manipulateur. Une fois la mesure terminée, le récipient contenant le liquide redescend jusqu'à cassure du ménisque obtenue entre le solide et le liquide (Figure 29).

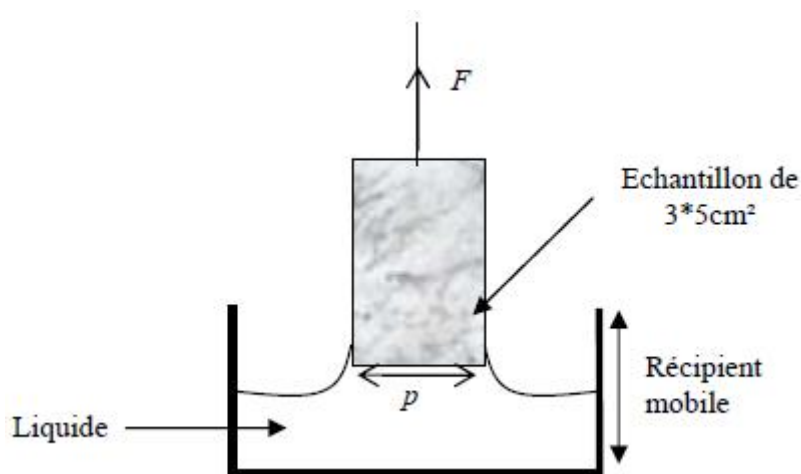


Figure 29 : Schématisation du fonctionnement de la balance 3S (GBX)

La mesure de l'angle de contact se fait grâce à la relation de Wilhelmy (équation 15) que l'on peut réécrire de cette manière [100] [101] [102] [103] :

$$F = M_m g = p \gamma_L \cos \theta \quad (\text{Eq. 17})$$

Avec M_m correspondant à la masse du ménisque.

Le logiciel trace un suivi de la variation de la masse de liquide au contact avec l'échantillon en fonction du temps (Figure 30). La courbe obtenue peut être divisée en trois parties [100] [101] :

- ✓ 1^{ère} partie : dès le contact, il y a une brusque augmentation de la masse correspondant à la formation du ménisque par mouillage. On atteint donc rapidement une valeur correspondant à la masse du ménisque (M_m). Cette valeur est supposée constante pendant toute la durée de la mesure ;
- ✓ 2^{ème} partie : il y a ensuite une augmentation plus ou moins lente de la masse mesurée. Ceci correspond à la masse de liquide montant dans l'échantillon par capillarité ($M_c(t)$) ;
- ✓ 3^{ème} partie : si le temps de mesure est assez long, l'échantillon devient saturé en liquide et la courbe tend vers un plateau pour une valeur de masse correspondant à la masse totale ($M_t(t)$).

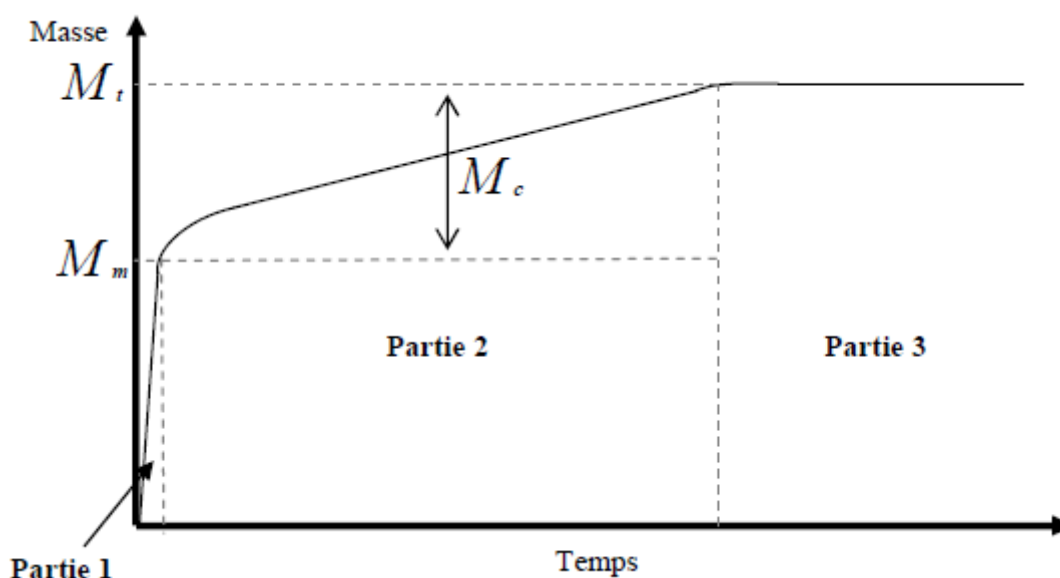


Figure 30 : Représentation d'une courbe masse = f(temps) obtenue avec la balance 3S

La détermination graphique de la masse du ménisque n'est pas précise. Elle sera donc calculée en fonction de la masse totale et de la masse capillaire à la fin de la mesure. En effet la valeur de la masse totale finale est facilement repérable puisqu'elle correspond au dernier point de la courbe. La masse capillaire finale correspond à la masse de liquide absorbée par capillarité par l'échantillon pendant son temps de contact avec le liquide. Cette valeur est donnée par la balance à la fin de la mesure lorsque l'échantillon et le liquide ne sont plus en contact. Ces différentes masses peuvent être reliées suivant l'équation suivante :

$$M_t(t) = M_m + M_c(t) \quad (\text{Eq. 18})$$

Bien entendu, le calcul de l'angle de contact nécessite la détermination du périmètre en contact (p). Ce dernier est relativement difficile à estimer de manière précise pour les matériaux textiles. En effet la surface d'un textile est très poreuse, ce qui entraîne un périmètre de contact réel plus important que le périmètre apparent. Il est donc nécessaire de déterminer le périmètre réel de l'échantillon. Pour cela, un liquide totalement mouillant sera utilisé. Dans ce cas, l'angle de contact à l'interphase solide/liquide sera nul et donc $\cos \theta = 1$.

Il est donc possible en modifiant l'équation de Wilhelmy (équation 15) de calculer le périmètre réel grâce à l'équation suivante :

$$p = \frac{M_m g}{\gamma_L} \quad (\text{Eq. 19})$$

Cette valeur de p pourra ensuite être utilisée pour le calcul des angles de contact.

La méthode tensiométrique permet donc de déterminer l'angle de contact (θ) entre un solide et un liquide ainsi que son pouvoir capillaire pour un temps donné (en %) grâce à la valeur de la masse capillaire ($M_c(t)$) selon l'équation :

$$\text{Capillarité} = \frac{M_c(t)}{M_E} \times 100 \quad (\text{Eq. 20})$$

Avec M_E (g) correspondant à la masse de l'échantillon. On peut donc calculer le pourcentage en masse de liquide absorbé par un échantillon pendant un temps donné.

Dans la pratique, le temps de mesure a été fixé à 2 minutes et la taille de l'échantillon à 3 cm x 5 cm. Le périmètre réel est déterminé en utilisant le décane comme liquide mouillant. La capillarité et l'angle de contact sont déterminés grâce à de l'eau déminéralisée.

3 Résultats

3.1 Changement de couleur

Pour ce chapitre, nous avons utilisé la méthode CIE L*C*h. Nous nous sommes plus particulièrement attachés à la valeur de teinte h, pour déterminer si nos échantillons basés sur le composé électrochrome Bleu de Prusse présentent le changement de couleur sous tension électrique.

3.1.1 Validité des mesures au spectrophotomètre

Avant chaque test, les coordonnées L*, C* et h des échantillons du dispositif sont mesurées. Le Tableau 14 regroupe les moyennes et écart-types obtenus pour chacune des coordonnées.

Tableau 14 : Moyennes et écart-types pour des mesures de couleur faites à t = 0 seconde sur le non-tissé JA2b

	L*	C*	h
Moyenne	61,43	27,61	60,97
Ecart type	1,77	8,71	8,45

On remarque une grande dispersion des valeurs pour la saturation et la teinte. Nous en tenons compte lors des mesures suivantes.

3.1.2 Mesures au spectrophotomètre

Dans un premier temps, les valeurs de teinte h sont déterminées avant et après envoi d'une tension électrique pour un couple de paramètres temps d'alimentation - tension de (60 secondes - 5 V). Ces paramètres ont été choisis afin de garantir un changement total de couleur pour le dispositif complet.

Le Tableau 15 donne les résultats obtenus sur le changement de couleur.

Tableau 15 : Données colorimétriques sur le composé électrochrome Bleu de Prusse

	Couleur	h
Echantillon avant test	Jaune	66,24°
Echantillon après test	Bleu	224,59°

Compte tenu du Tableau 14 donnant les écart-types sur les valeurs de teinte h, on peut accepter que la couleur initiale soit assimilée au jaune. Après test, la valeur de teinte se situe bien dans la gamme de valeurs de bleu (Tableau 2).

Afin de mettre en évidence un changement de couleur important, la représentation par projection des coordonnées est donnée sur la Figure 31 .

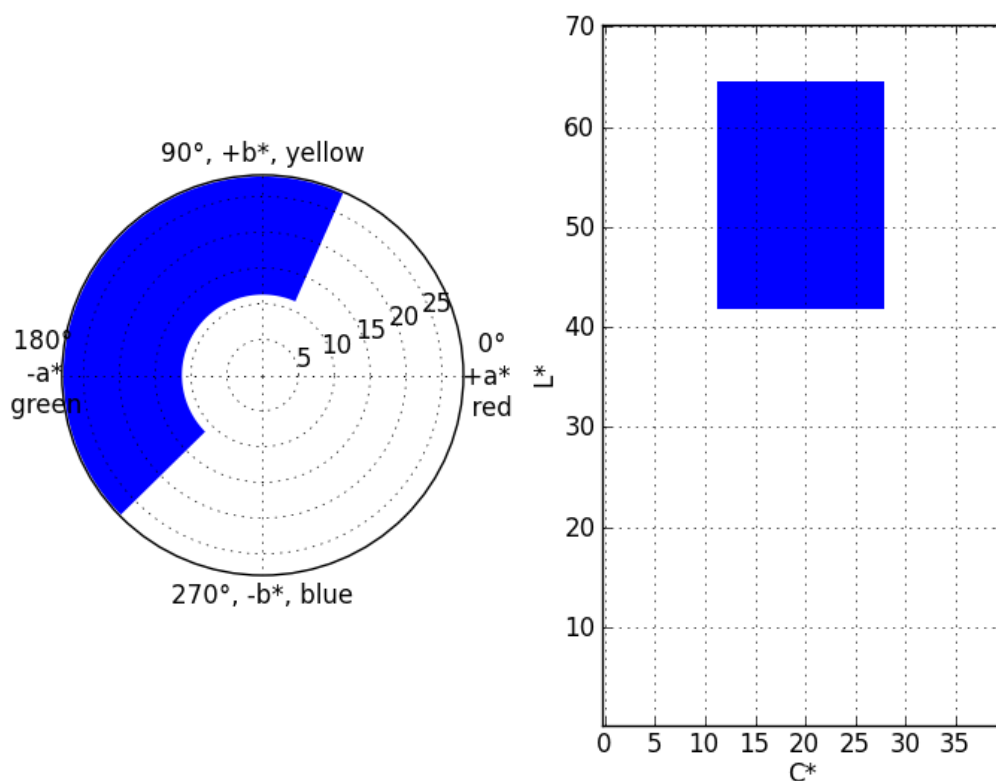


Figure 31 : Représentation du changement de couleur du Bleu de Prusse par projection des coordonnées

Sur la figure précédente, les aires représentant le changement de couleur sont très importantes, ce qui confirme le changement de couleur conséquent entre le mélange de composés précurseurs, jaune, et le Bleu de Prusse, bleu.

Comme défini dans l'étude bibliographique, la distance DE_{CIELAB} peut-être calculée, et, en fonction de la valeur obtenue le changement de couleur est qualifié.

Pour nos expériences, nous avons adapté la classification citée afin de mieux distinguer les changements de couleur visibles par un observateur (Tableau 16).

Tableau 16 : Classification utilisée pour les valeurs de distance DE_{CIELAB} entre deux couleurs

Valeurs de DE_{CIELAB}	Différence visuelle entre les deux couleurs mesurées
$0 < DE < 5$	Distinguable à légèrement différente
$5 < DE < 10$	Différente mais avec des similarités
$DE > 10$	Différente

Avec le Bleu de Prusse, pour un couple de paramètres initiaux temps d'alimentation électrique - tension de (60 secondes - 5 V), on obtient une distance DE_{CIELAB} de 44. On considère que la différence entre les deux couleurs mesurées est visible et très importante.

La Figure 32 montre le changement de couleur obtenu. Sans même avoir à calculer la distance DE_{CIELAB} , la différence entre le jaune et le bleu est clairement visible.

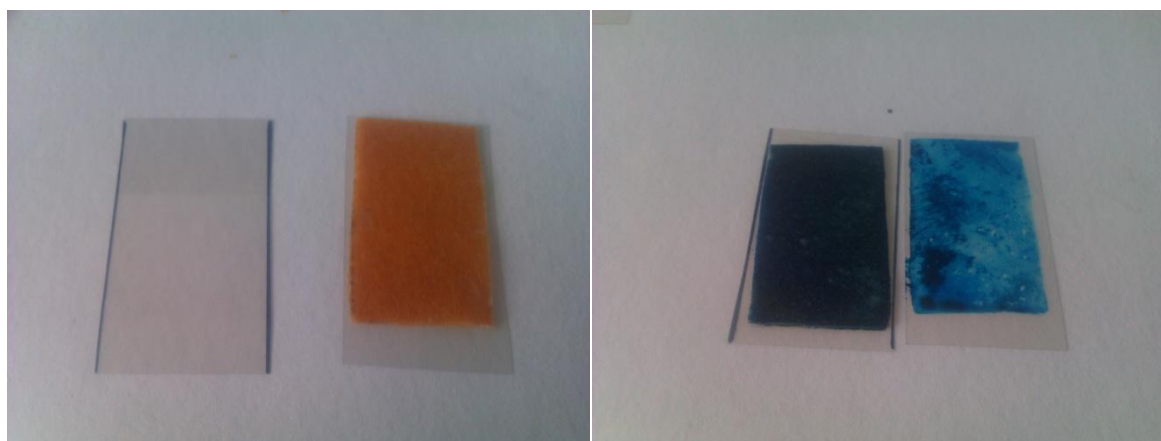


Figure 32 : Changement de couleur avant et après envoi d'une tension électrique

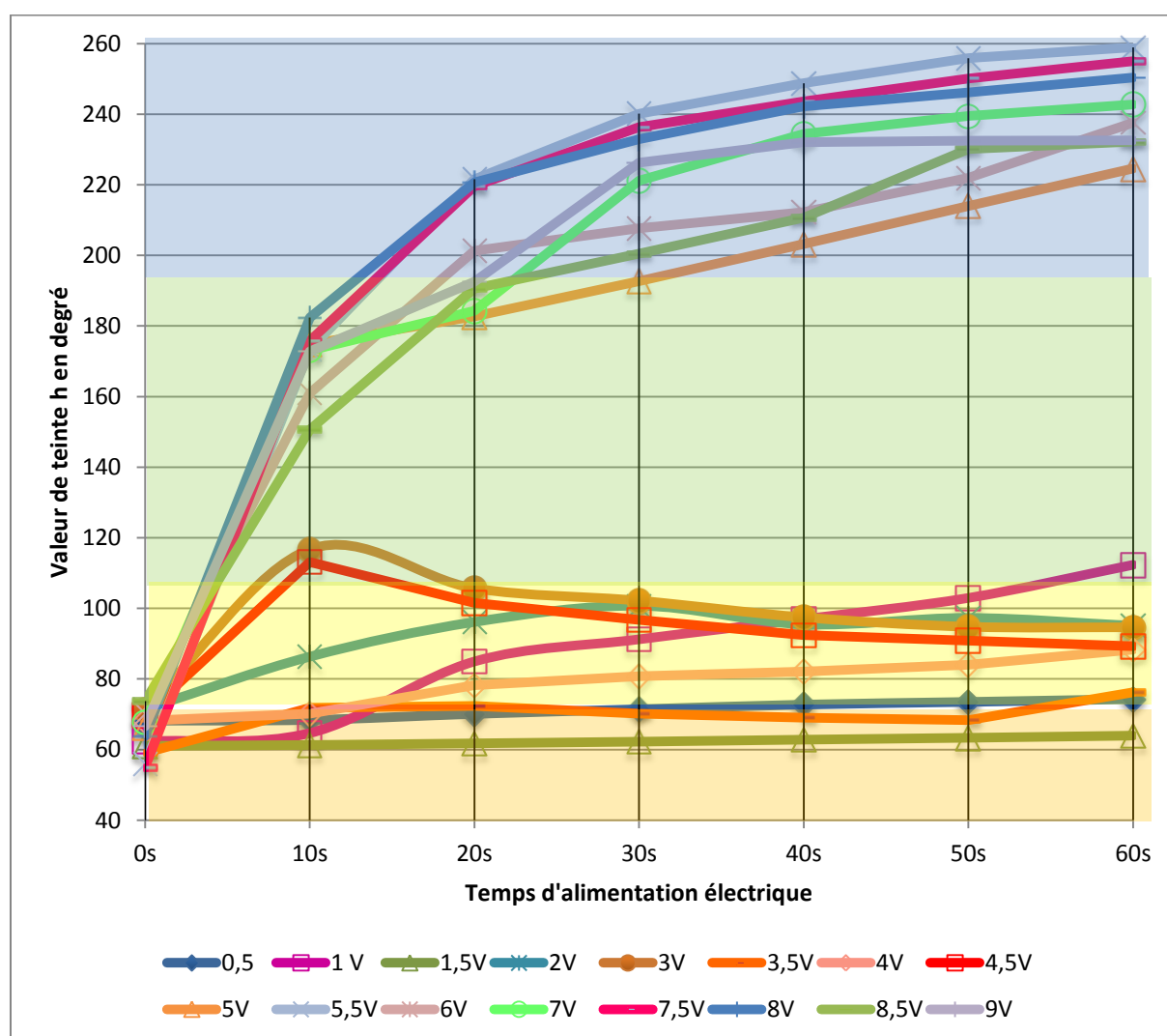
3.1.3 Influence des paramètres temps et tension sur le changement de couleur

Nous avons voulu déterminer quels seraient les meilleurs paramètres (temps d'alimentation - tension) pour obtenir le même changement de couleur rapide avec la

tension la plus faible possible. Nous avons pour cela fait une étude en faisant varier la tension de 0,5 V à 9 V, avec un pas de 0,5 V, et le temps de 0 à 60 secondes, avec un pas de 10 secondes.

Cette étude a été faite uniquement sur le non-tissé JA2b. Le Graphique 2 montre les résultats obtenus. Seule la coordonnée de teinte h est utilisée, en raison des écarts de teinte importants obtenus.

Pour chacun des graphiques représentant des valeurs de teinte h, des bandes de couleurs sont représentées afin de déterminer visuellement où se situe la teinte de nos échantillons.



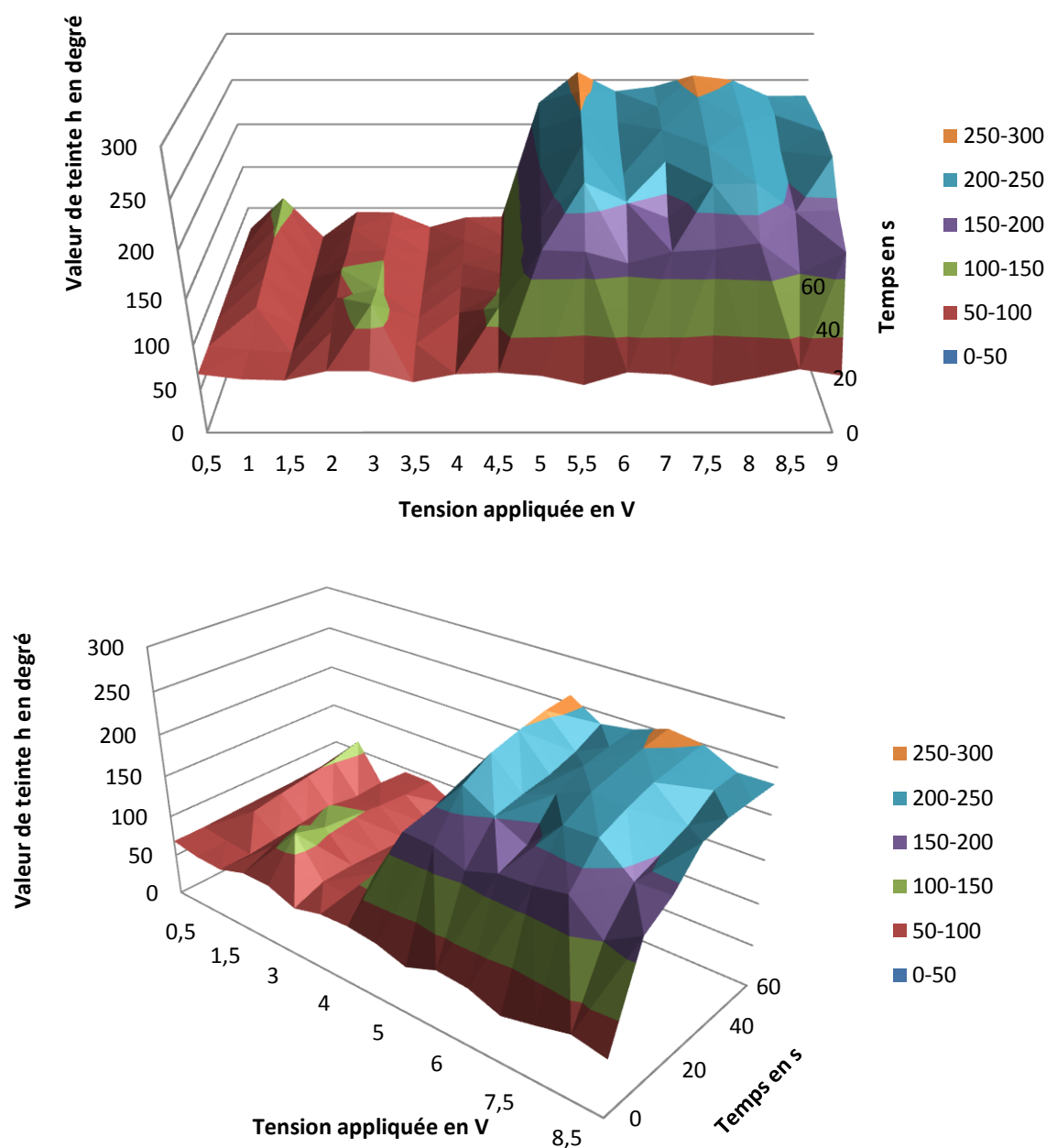
Graphique 2 : Valeurs de l'angle h en fonction du temps et de la tension appliquée.

Sur le Graphique 2, apparaissent deux populations distinctes. Il y a une première population pour laquelle les courbes représentatives se situent dans la gamme de valeurs de h correspondant au jaune et à l'orange. La seconde population voit ses courbes arriver à la zone bleue, mais avec des temps différents selon la tension appliquée.

La première population est majoritairement constituée des courbes représentatives des tensions les plus faibles (0,5 - 4,5 V). La couleur bleue ne peut-être atteinte à cause de la tension insuffisante pour mener à bien la réaction. La seconde population est constituée des tensions supérieures ou égales à 5 V. A partir d'une tension « seuil », il est possible de faire varier un échantillon du jaune au bleu, plus ou moins rapidement. En effet, si la tension appliquée correspond à 5 V, la couleur bleue est obtenue entre 10 et 20 secondes. Pour les tensions de 7,5 - 8 V et 9 V, un changement de couleur vers le bleu est obtenu mais le temps d'alimentation électrique est plus important.

L'objectif de ce graphique est de nous aider à déterminer la tension et le temps d'alimentation électrique les plus faibles possibles pour obtenir la couleur bleue. On en déduit que, pour le non-tissé JA2b, le meilleur couple de paramètres temps d'alimentation - tension est (20 secondes - 5,5 V).

Les résultats obtenus précédemment peuvent être représentés dans un graphique en trois dimensions, sur le Graphique 3.

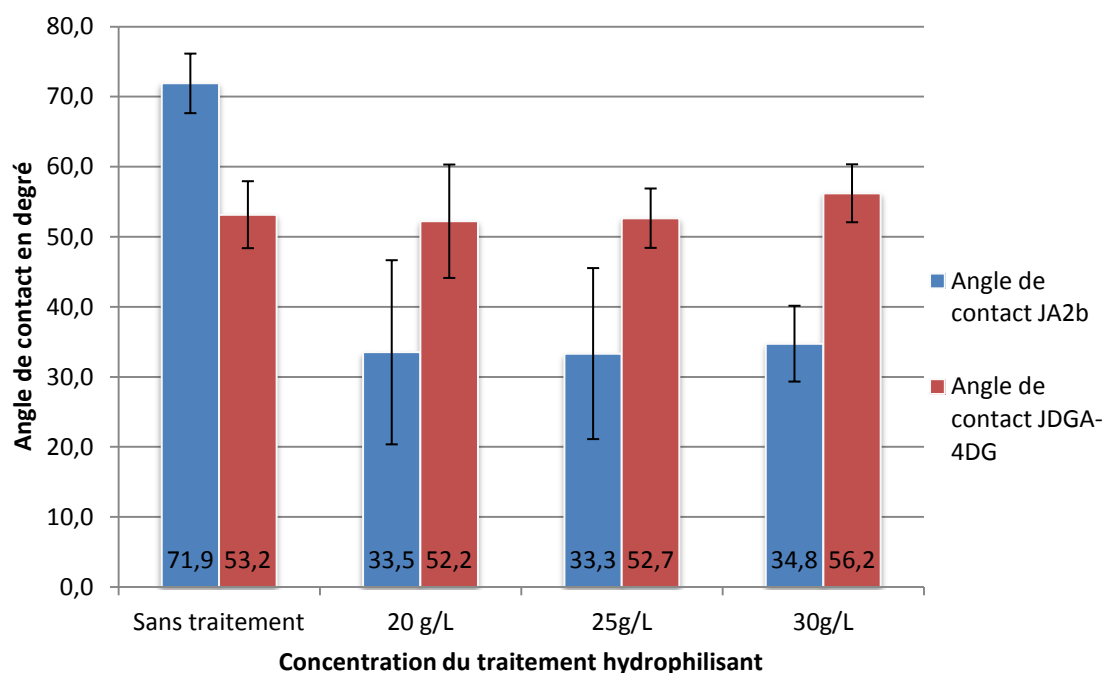


Graphique 3 : Représentations 3D de l'étude d'optimisation des paramètres temps/tension pour le Bleu de Prusse

Sur le Graphique 3, la tendance observée sur le Graphique 2 est retrouvée. En dessous de 4,5 V, aucun des échantillons ne parvient à la gamme de valeur de teinte pour le bleu (195 - 285°C). Cette gamme de valeur est atteinte pour 5 V dès 20 secondes.

3.2 Mesure de l'angle de contact

Les mesures d'angle de contact ont été faites sur les deux non-tissés (JA2b et JDGA-4DG) utilisés avec et sans traitement hydrophilisant pour différentes concentrations. Le Graphique 4 donne les résultats obtenus par la méthode de Wilhelmy.



Graphique 4 : Mesures des angles de contact sur les non-tissés JDGA-4DG et JA2b, avec et sans traitement.

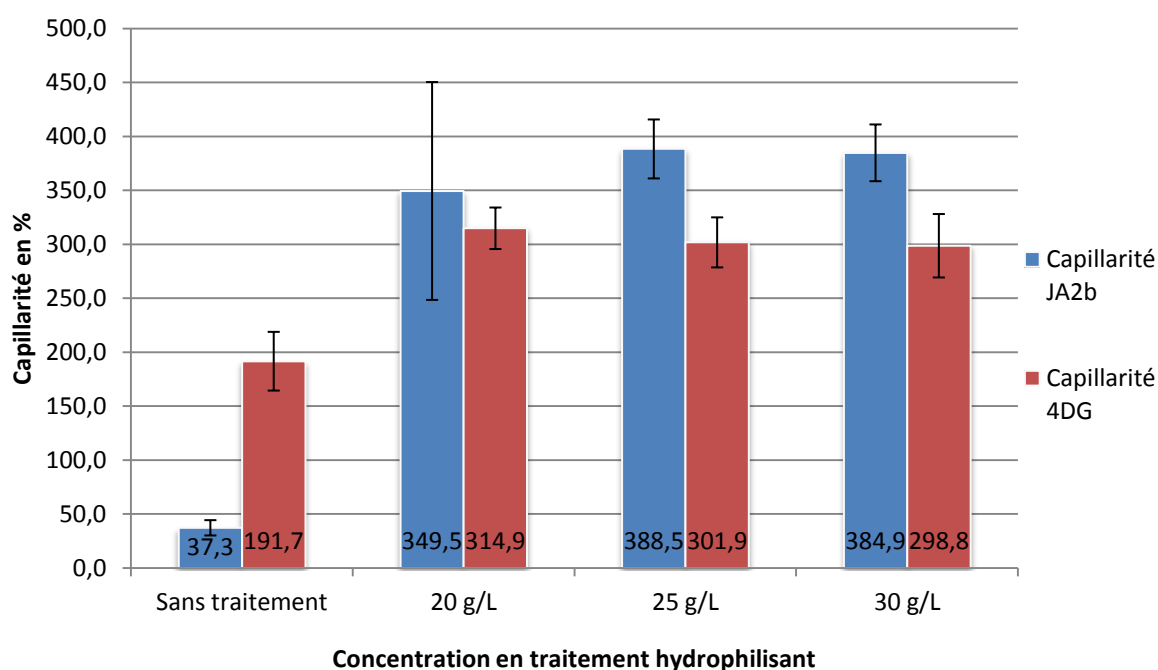
Pour rappel, un support est hydrophile lorsque son angle de contact est inférieur à 90°. Pour le non-tissé JA2b, sans traitement, son angle de contact est de 71,9°. Cette valeur semble correcte pour un non-tissé en polyester avec une masse surfacique de l'ordre de 200 - 250 g/m² [104]. Après traitement, le non-tissé JA2b voit son angle de contact diminuer de plus de la moitié. Le traitement hydrophilisant a donc un intérêt puisqu'il améliore le caractère hydrophile du non-tissé JA2b.

Pour le non-tissé JDGA-4DG, l'angle de contact varie très peu, que le non-tissé soit traité ou non, il semblerait que le traitement d'hydrophilisation n'ait eu aucun effet sur ce

non-tissé. Les fibres 4DG ont la propriété d'améliorer la diffusion de liquide au sein d'une structure de type non-tissé, ce qui pourrait expliquer la faible variation d'angle de contact.

Si les deux non-tissés sont comparés entre eux, sans traitement, le non-tissé JA2b est moins hydrophile que le non-tissé JDGA-4DG. Ceci peut s'expliquer notamment par la différence des formes de fibres. Après traitement, l'angle de contact du JA2b diminue contrairement à celui du non-tissé JDGA-4DG qui lui est plutôt stable.

La capillarité de chacun des non-tissés est étudiée, avant et après traitement hydrophilisant. Le Graphique 5 montre les résultats obtenus à l'aide de la relation de Wilhelmy.



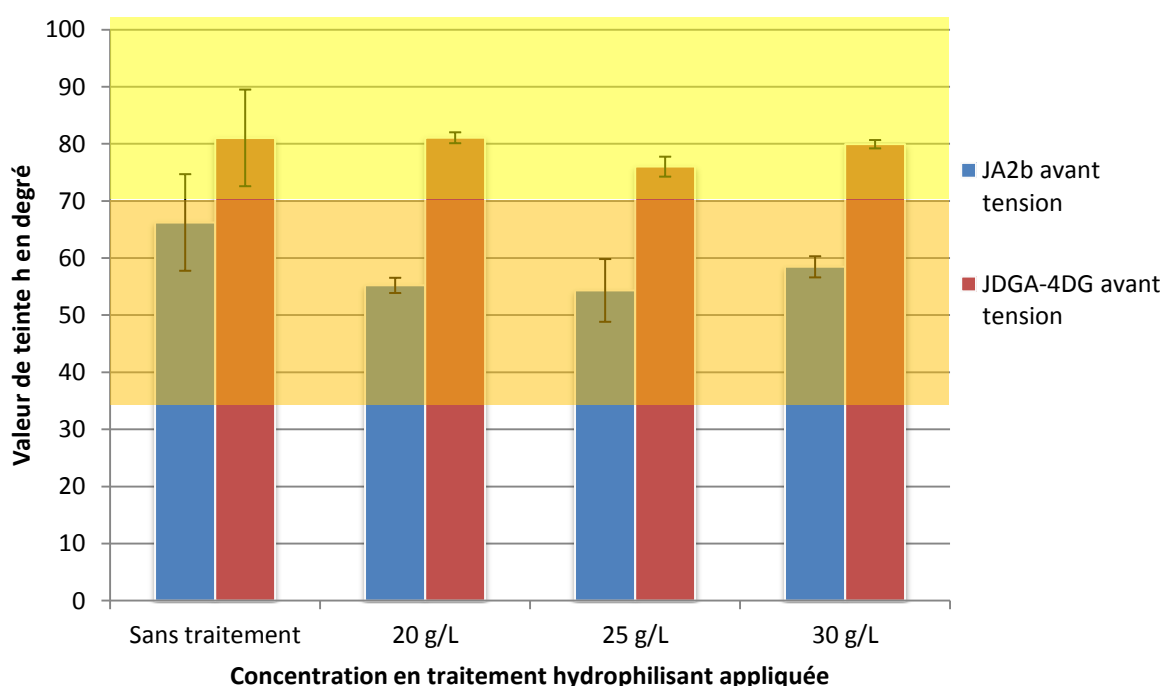
Graphique 5 : Calcul des valeurs de capillarité pour les deux non-tissés JA2b et JDGA-4DG, en fonction de la concentration en traitement hydrophilisant

Sans traitement hydrophile, le non-tissé JA2b a une capillarité faible, mais en lien avec un non-tissé en polyester non-traité. Toutefois, cette capillarité augmente fortement après application de l'apprêt. La capillarité est dix fois plus grande pour les concentrations 25 et 30 g/L. Elle est environ neuf fois plus importante pour la concentration de 20 g/L. L'apprêt hydrophilisant a un intérêt pour le non-tissé JA2b, si l'objectif est d'améliorer sa capacité de rétention d'un liquide.

Quant au non-tissé JDGA-4DG, avant traitement, il possède déjà une capillarité importante de l'ordre de 200 %. Ceci s'explique par la forme des fibres 4DG, qui améliore la diffusion du liquide au sein du non-tissé. Après traitement, le non-tissé JDGA-4DG voit sa capillarité augmenter de 50 % environ, et ce, quel que soit la concentration en apprêt. En effet, les capillarités pour les trois concentrations testées sont très proches.

3.3 Influence de l'affinité liquide/non-tissé sur la couleur initiale

L'influence du caractère hydrophile/hydrophobe a été déterminée en faisant un lien avec la couleur initiale du « spacer ». Chacun des supports non-tissés a été imprégné avec le mélange de composés précurseurs. Ces tests ont été faits sur des supports vierges et des supports hydrophilisés. La méthode de caractérisation permettant de mettre en évidence cette influence est la mesure des coordonnées de couleur au spectrophotomètre. Le Graphique 6 schématise les valeurs de teinte h obtenues à l'état initial, sur les supports non-tissés, traités ou non.



Graphique 6 : Valeur de teinte h en fonction de la concentration d'hydrophilisant appliquée

Pour le non-tissé JA2b, le traitement hydrophilisant a un impact sur la couleur initiale avant tension électrique. La valeur de la couleur initiale se situe dans l'orange, contrairement à une couleur jaune souhaitée.

Pour le non-tissé JDGA-4DG, pour les trois concentrations testées, une valeur de h située dans la zone de jaune est obtenue. Le traitement hydrophilisant a peu d'impact sur la couleur initiale pour le non-tissé JDGA-4DG.

Si les résultats obtenus sont regroupés pour les Graphique 4, Graphique 5 et Graphique 6, on peut en conclure :

- ✓ Pour le non-tissé JA2b, le traitement hydrophilisant permet de diminuer son angle de contact, d'augmenter son caractère hydrophile et sa capacité de rétention de liquide. Lors de l'introduction du mélange de composés précurseurs, la couleur obtenue sans traitement n'est pas retrouvée. Si le caractère hydrophile n'est pas indispensable pour le JA2b, il n'est donc pas nécessaire de lui appliquer le traitement ;
- ✓ Pour le non-tissé JDGA-4DG, le traitement hydrophilisant n'a eu aucune influence sur l'angle de contact obtenu. De plus, la couleur obtenue lors de l'introduction du mélange de composés précurseurs est sensiblement la même, selon la concentration utilisée. Par conséquent, le traitement hydrophile n'a aucun intérêt sur le non-tissé JDGA-4DG, tant sur la couleur que sur le caractère hydrophile souhaité.

3.4 Limitations du procédé en lien avec le Bleu de Prusse

Malgré un temps de changement de couleur rapide (moins d'une minute) et une tension nécessaire pour obtenir une réaction (5,5 V) peu élevée, le Bleu de Prusse, en tant que composé électrochrome, présente des restrictions d'usage.

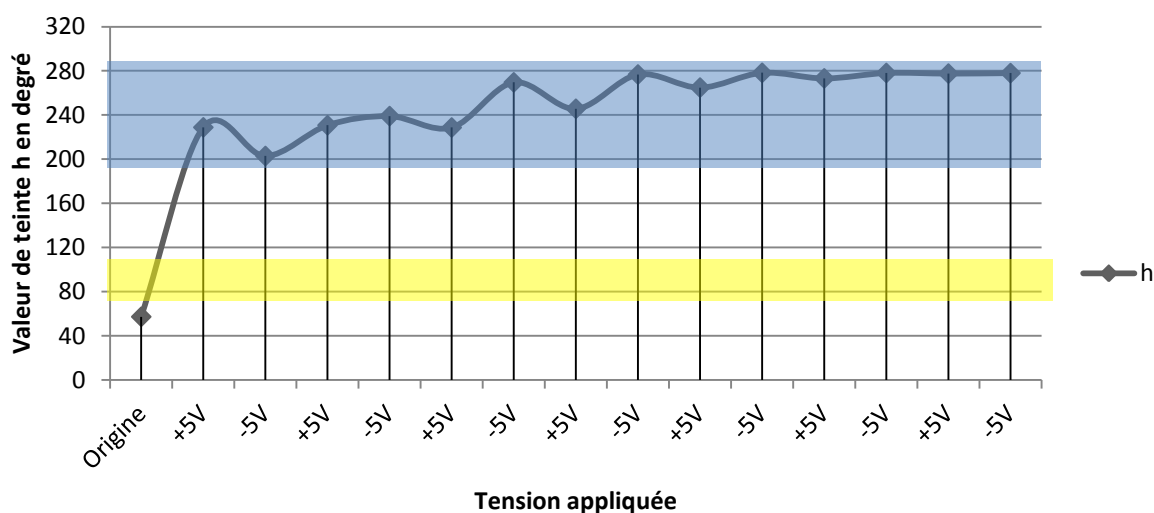
La première restriction vient de son fonctionnement au sein du dispositif électrochrome avec « spacer » (Figure 15). Au cours de la réaction chimique amenant le changement de couleur de jaune à bleu (équation 3), le Bleu de Prusse se dépose sous forme de film solide sur l'électrode de PET/ITO (Figure 32). Un changement d'état physique, avec un mélange de composés précurseurs liquide, qui devient un film de Bleu de Prusse solide après réaction, intervient durant la période d'alimentation électrique. Lorsque la polarité de

la tension est inversée, pour retrouver la couleur jaune initiale, le film de Bleu de Prusse doit se redissoudre pour former à nouveau le mélange liquide de composés précurseurs.

Considérons un cycle de fonctionnement du dispositif électrochrome avec du Bleu de Prusse comme suit :

- ✓ Application d'une tension (+ 5 V) pour un temps donné, formation du Bleu de Prusse, le dispositif a la couleur bleue ;
- ✓ Inversion de la polarité de la tension (- 5 V), dissolution du Bleu de Prusse, le dispositif retrouve sa couleur jaune d'origine.

Afin de déterminer la capacité à effectuer des cycles par le Bleu de Prusse, nous avons fait subir au mélange de composés précurseurs plusieurs cycles. Les mesures ont été faites avec le spectrophotomètre sur une cellule électrochrome. Le Graphique 7 montre les résultats obtenus.



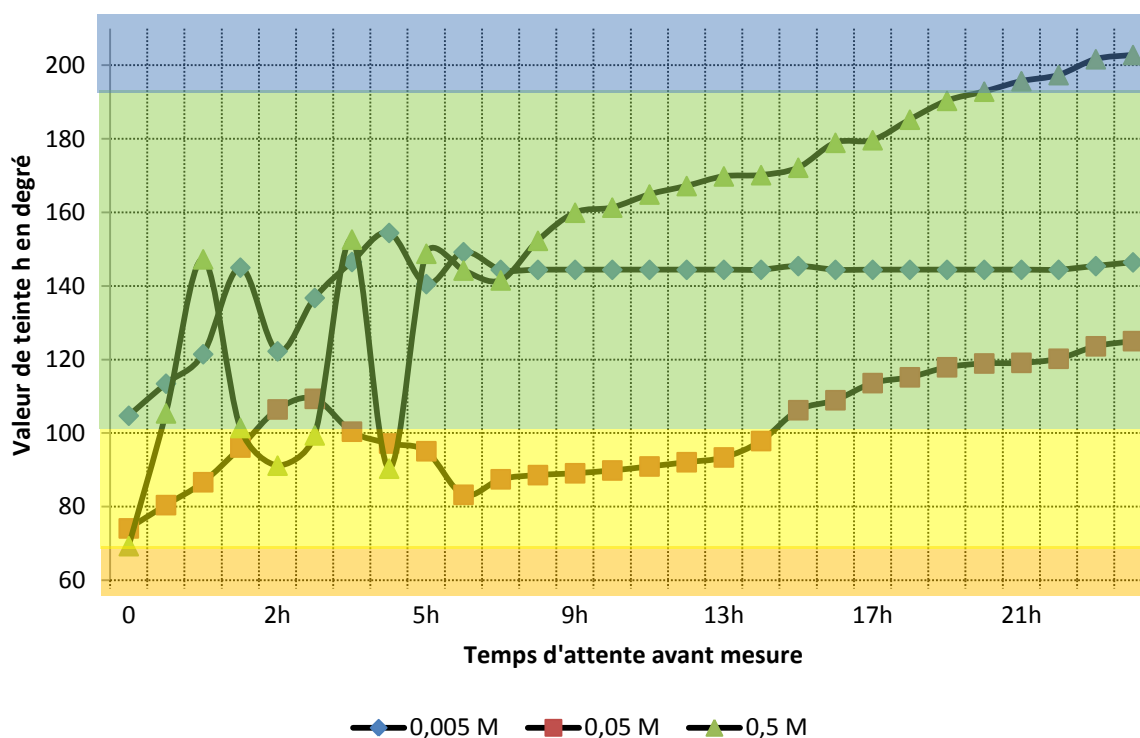
Graphique 7 : Couleur obtenue (valeur de teinte h) après application successive de + 5V et - 5V (7 cycles)

Le Graphique 7 montre qu'il y a un problème de réversibilité. En effet, dès le premier cycle, la couleur initiale du dispositif n'est pas retrouvée, elle reste bleue verte. Après plusieurs cycles, la valeur de teinte h reste dans la gamme de valeur du bleu et est stable. Aucune différence de couleur entre les tensions appliquées n'est visible.

Ce problème peut s'expliquer par différentes hypothèses :

- ✓ Difficulté pour les ions de bouger au sein du non-tissé : le non-tissé JA2b a une épaisseur non négligeable (1,1 mm), il est donc possible que les ions, après avoir migré sur une face, aient du mal à migrer vers l'autre face ;
- ✓ La disponibilité de l'électrode PET/ITO : comme on peut le voir sur la Figure 32, le film solide de Bleu de Prusse vient se déposer sur le film de PET/ITO constituant la cathode. Il est possible que les tensions appliquées ne soient pas suffisantes pour faire redissoudre le Bleu de Prusse.

Une autre restriction vient du mélange de composés précurseurs lui-même. Que le dispositif électrochrome soit scellé ou non, une dégradation du « spacer » textile contenant le mélange est observée sans même avoir fait subir au dispositif un test de changement de couleur. Pour confirmer cette restriction, nous avons fait des mesures au spectrophotomètre. Nous avons préparé un dispositif électrochrome à l'air libre, puis des mesures sont faites pour des temps différents. Trois concentrations de mélange de composés précurseurs ont été testées : 0,005 M, 0,05 M et 0,5 M. Le Graphique 8 résume les résultats obtenus.



Graphique 8 : Variation de la teinte h pour le mélange de composé précurseurs à différentes concentrations

Ce phénomène de modification de couleur est en lien avec la réaction chimique se produisant. L'équation 3 décrivant la formation du Bleu de Prusse est une réaction lente, qui se produit naturellement. Lorsque le mélange de composés précurseurs est réalisé, malgré un conditionnement dans un récipient fermé à l'abri de l'air, la formation d'un dépôt de Bleu de Prusse dans le fond du récipient est observée.

Afin d'éviter ces variations à l'état initial, il serait peut-être nécessaire de faire le mélange de précurseurs avant chaque test à réaliser, afin d'éviter toute formation précoce du Bleu de Prusse.

4 Conclusions

Ce chapitre a mis en évidence l'élaboration d'une première structure électrochrome adaptée au textile avec un composé inorganique, le Bleu de Prusse. L'originalité de ce travail repose sur l'association des composés électrochromes au textile.

Le Bleu de Prusse est un composé électrochrome se déposant sous forme de film à l'interface « spacer »/électrode. Il est préparé à l'aide de deux précurseurs liquides. Un changement d'état physique se produit au cours de la réaction, passant d'un mélange liquide à un composé solide.

La structure utilisée au sein de cette étude est une structure originale simplifiée à cinq couches, qui peut être scellée à l'aide de la colle contact Néoprène. Cette structure électrochrome est alimentée électriquement pour amener le changement de couleur.

L'innovation est liée à l'utilisation d'un non-tissé comme « réservoir » d'encre électrochrome. Le non-tissé sert également de « spacer » pour amener un espace inter-électrode régulier et d'épaisseur constante.

Le « spacer » inséré au centre de la structure électrochrome nous a permis de piéger le mélange liquide de précurseurs. Nous avons choisi les non-tissés en raison de leur capacité d'absorption. Notre étude s'est orientée sur deux non-tissés en polyester JA2b et JDGA-4DG.

Nous avons réalisé l'hydrophilisation des supports non-tissés en polyester pour tenter d'améliorer la pénétration du liquide au sein des pores, mais il y a un compromis à faire entre changement de couleur et caractère hydrophile. Après caractérisation des angles de contact et l'étude de l'affinité avec la couleur jaune initiale sans traitement hydrophilisant, il s'avère que le traitement du non-tissé JDGA-4DG avec l'Hydroperm SRHA n'est pas nécessaire (en raison de ses propriétés initiales fibres 4DG). Quant au non-tissé JA2b, le traitement hydrophilisant améliore son caractère hydrophile et sa capillarité, mais impacte sa couleur jaune initiale qui devient orange. Par conséquent, l'utilisation du traitement hydrophilisant sera mise en œuvre en fonction du temps d'imprégnation du « spacer » non-tissé (par le mélange de composés précurseurs) plus ou moins long.

Nous avons fait des mesures sur le changement de couleur. Tout d'abord, ce changement est visible. La différence entre les deux couleurs est très importante. A l'aide du spectrophotomètre, nous avons fait des mesures plus précises, passant, pour la valeur de teinte h, de 66,24° à 224,59°. Les valeurs de teinte h obtenues sont bien dans les gammes de valeurs pour le jaune et le bleu. Nous avons également fait une étude pour déterminer quel

serait le meilleur couple de paramètres temps d'alimentation - tension. Après des tests menés pour des tensions variant de 0,5 V à 9 V, pour des temps variant de 0 à 60 secondes, nous avons choisi le couple (20 secondes - 5,5 V) comme étant les paramètres offrant le changement de couleur le plus rapide avec la tension la plus faible possible.

Néanmoins, le Bleu de Prusse présente l'inconvénient d'avoir une durée de vie assez courte. En effet, la formation du Bleu de Prusse se fait naturellement mais de manière lente, ce qui entraîne une dégradation de la cellule électrochrome dans le temps, sans même l'application d'une tension électrique. Le changement d'état physique entre avant et après application d'une tension influence aussi la durée de vie du dispositif électrochrome.

Ma contribution originale durant cette étude a été de démontrer la faisabilité de réalisation d'un composite textile-composé électrochrome de manière simple. Ce composite constitue le premier afficheur électrochrome textile. La poursuite de ce travail consiste en la modification du composé électrochrome, et la diminution du nombre de couches du dispositif électrochrome dans le but d'obtenir un afficheur réversible avec une meilleure durée de vie (plusieurs cycles).

Chapitre 3 : Réalisation d'un dispositif électrochrome – Utilisation de composés organiques

1	Matériaux utilisés	97
1.1	Les polymères conducteurs	97
1.2	Le « spacer » textile	101
1.3	Les électrodes	101
2	Méthodes d'élaboration et de caractérisation du dispositif électrochrome	102
2.1	Préparation de la structure électrochrome	102
2.2	Méthodes de caractérisation	102
3	Résultats	103
3.1	Le composite non-tissé/polyaniline	103
3.2	Les composites non-tissés/polythiophènes	110
4	Conclusions	117

Chapitre 3 : Réalisation d'un dispositif électrochrome – Utilisation de composés organiques

1 Matériaux utilisés

Le premier chapitre a permis de démontrer la faisabilité d'un afficheur électrochrome textile, avec un composé électrochrome inorganique. Dans ce second chapitre, l'élaboration et l'utilisation des composés électrochromes organiques vont être décrites.

Comme présenté dans l'état de l'art, les composés électrochromes organiques semblent offrir une gamme plus large de couleurs et des méthodes d'élaboration plus faciles à mettre en œuvre. En collaboration avec Dr. Fern M. Kelly, les composés organiques ont été préparés et adaptés au dispositif électrochrome.

1.1 Les polymères conducteurs

Les mécanismes amenant au phénomène électrochrome pour les composés organiques ont été décrits dans l'état de l'art.

1.1.1 La polyaniline

La polyaniline a représenté une première alternative au Bleu de Prusse. Le choix de la polyaniline est en lien avec sa forme solide permettant théoriquement la réalisation d'écrans flexibles contenant uniquement les matériaux solides qui ne nécessitent pas l'encapsulation (faible sensibilité à l'oxydation et absence de phénomène d'écoulement), contrairement à la forme liquide du Bleu de Prusse.

La polyaniline (PANI) est un polymère conducteur bien connu pour ses propriétés électrochromes en lien avec un squelette constitué d'une alternance de simples/doubles liaisons. L'intérêt porté à la polyaniline vient de ses changements de couleurs. La structure de la polyaniline est en effet capable de subir plusieurs réactions d'oxydation et de réduction réversibles, ce qui lui permet d'alterner entre les formes neutres (isolant) et

oxydées (conducteur), chacune d'elle ayant une couleur différente (Figure 8). Pour cette partie, le caractère innovant réside sur l'intégration de la polyaniline dans une structure textile pour ses propriétés électrochromes, ceci dans le but de créer un composite textile/polyaniline.

1.1.1.1 Préparation des composites Non-tissés/Polyaniline

L'aniline (> 95 %), le sulfate de sodium dodécyle (> 98,5 %), le chlorate de Fer hexahydraté (97 %) et la solution d'électrolyte dans l'éthanol non aqueux (saturé), ont tous été achetés chez Sigma-Aldrich Chimie et sont de qualité analytique.

Dans cette étude, la polyaniline a été directement liée au « spacer » textile (non-tissé) durant la réaction électrochimique.

Les composites en non-tissé/polyaniline ont été préparés selon une méthode développée par Kelly et al. [105]. Des carrés de non-tissés (5 cm²) ont été imprégnés dans une solution de monomère d'aniline (0,5 M) et du p-dodecylbenzylsulfonate (0,05 M) dans l'eau. Une agitation durant une heure permet au monomère d'être absorbé sur la surface des fibres de non-tissés. Puis, les carrés de non-tissés sont filtrés et rincés avec une solution de monomère (0,5 M, 100 cm³) et ajoutés à l'oxydant, le chlorure ferreux (0,5 M, 100 cm³). La polymérisation intervient. Un changement de couleur de l'orange au vert foncé après une période d'environ 15 minutes est observé. Cette solution est laissée ensuite 1, 3 ou 24h pour assurer la polymérisation complète et pour permettre la comparaison. Les fibres hybrides sont retirées de l'oxydant, puis lavées avec de l'acide chlorydrique (1,0 M), afin d'obtenir l'effet de dopage des ions H⁺ et Cl⁻. Le procédé se termine par un bref lavage à l'eau déminéralisée. Les carrés des non-tissés sont séchés à l'air et leurs fibres sont alors recouvertes de polyaniline.

1.1.2 Les polythiophènes

Les polythiophènes sont une des familles des polymères conducteurs. Ils représentent un grand intérêt en raison de leurs synthèses chimique et électrochimique faciles à réaliser, de leur stabilité environnementale, et de leur facilité de mise en œuvre [50]. Un grand nombre de monomères thiophènes substitués ont été synthétisés, ce qui a

conduit à l'étude d'un grand nombre de nouveaux polythiophènes, avec une attention particulière pour les poly-(3-substitué thiophènes) et poly-(3,4 di-substitué thiophènes). La génération d'une large gamme de couleur est possible pour un choix approprié du monomère thiophène. Par exemple, pour le 3-methylthiophène, selon les positions relatives des groupes méthyles sur le squelette du polymère, les couleurs bleu pâle, bleu et violet ont été obtenues pour la forme oxydée ; tandis qu'on obtient les couleurs violet, jaune, rouge et orange pour la forme réduite. Les variations de couleurs sont en lien avec les longueurs de conjugaison effectives au sein de la chaîne polymérique.

Pour notre étude, les monomères suivants ont été sélectionnés :

- ✓ 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) ;
- ✓ 3,4-(propane-1,3-diyldioxy)thiophene (ProDOT) ;
- ✓ 3,4-(2,2-dimethylpropylenedioxy)thiophene (ProDOT-Me₂) ;
- ✓ 3,4-(2,2-diethylpropylenedioxy)thiophene (ProDOT-Et₂) ;
- ✓ 3-phenylthiophene (3PT) ;
- ✓ 2,2'-bithiophene (2,2'-BT) ;
- ✓ 2,3'-bithiophene (2,3'-BT) ; et
- ✓ 5-hexyl-2,2'-bithiophene (5-H-2,2'-BT).

Dans cette liste, seuls l'EDOT et le 5-H-2,2'-BT possèdent des pictogrammes de dangers pour les monomères.

1.1.2.1 Préparation des composites non-tissés/polythiophènes

Les monomères précédemment cités sont ajoutés à un électrolyte. Chaque monomère est ajouté dans l'électrolyte à hauteur de 2,5% en masse, soit pour 5 g d'électrolyte, 0,125g de monomère. L'électrolyte est préparé selon la méthode de Ding et al. [106]. Elle consiste en un mélange de quatre composés. Le Tableau 17 donne la liste des composés et les masses introduites correspondantes.

Tableau 17 : Composés chimiques pour la formation d'un gel électrolytique [106]

Nom du composé	Masse introduite pour former un gel électrolytique
Propylene carbonate	5 g
Poly(ethyleneglycol)diacrylate	5 g
Lithium trifluoromethane sulfonate	1 g
2,2-dimethoxy-2-phenylacetopone	0,175 g

1.1.2.2 Préparation des composites non-tissés/polythiophènes

La première étape consiste à polymériser le monomère thiophène contenu dans la solution d'électrolyte (non traité par UV) en polythiophène par oxydation électrochimique. Le procédé suivant est utilisé :

- ✓ Le monomère inclus dans la solution d'électrolyte (2,5 % en masse) est appliqué goutte à goutte sur le support non-tissé JA2b jusqu'à saturation ;
- ✓ L'échantillon de non-tissé imbibé est placé entre deux films d'électrode de PET/ITO ;
- ✓ Une tension de 3 V est appliquée durant une minute.

1.1.2.3 Mélange de polythiophènes

Selon Graupp et Reynolds, par mélange de monomères thiophènes, il est possible d'obtenir plusieurs couleurs [107]. Cela est possible en faisant varier le ratio massique pour chacun des monomères ajoutés. Nous avons réalisés plusieurs mélanges de monomères thiophènes. Le Tableau 18 résume les ratios en masse préparés pour chacun des mélanges réalisés.

Tableau 18 : Ratios en masse pour chacun des mélanges de monomères réalisés

Monomères ajoutés	2,2'-BT	2,3'-BT	3PT	5H-2,2'-BT
EDOT	0:1	0:1	0:1	0:1
EDOT	1:2	1:2	1:2	1:2
EDOT	1:1	1:1	1:1	1:1
EDOT	2:1	2:1	2:1	2:1
EDOT	1:0	1:0	1:0	1:0

La composition en EDOT représente le premier chiffre, la composition de l'autre monomère correspond au second chiffre.

1.2 Le « spacer » textile

Comme pour le Chapitre 2, le support non-tissé utilisé pour cette étude est le JA2b, 100 % polyester. Pour la polyaniline, en plus du non-tissé en polyester, une étude complémentaire a été faite sur un support 100 % viscose. Ce non-tissé en viscose a une épaisseur de 2,35 mm, et une masse surfacique de 433 g/m². Pour rappel, le non-tissé JA2b en polyester avait une épaisseur de 1,1 mm et une masse surfacique de 230 g/m².

1.3 Les électrodes

Les électrodes utilisées sont les mêmes que pour le Chapitre 2, soient des films transparents de PET/ITO avec une résistance de 60 Ohms/m².

2 Méthodes d'élaboration et de caractérisation du dispositif électrochrome

2.1 Préparation de la structure électrochrome

Comme expliqué dans la partie précédente (1. Matériaux utilisés), le composé électrochrome est directement déposé sur le support en non-tissé, puis introduit entre deux films de PET/ITO. La structure utilisée est la même qu'au Chapitre 2.

2.2 Méthodes de caractérisation

2.2.1 Caractérisation du changement de couleur

Le changement de couleur a été mesuré à l'aide du Spectrophotomètre DATACOLOR Spectraflash SF600+ décrit précédemment. La méthode $L^* C^* h^*$ a été utilisée.

2.2.2 Voltamétrie cyclique

Une méthode courante d'analyse des propriétés électrochimiques d'une espèce redox est la voltamétrie cyclique à partir d'un montage à trois électrodes [108]. En effet, en plus d'une électrode de travail et d'une contre-électrode entre lesquelles circule le courant, on ajoute une électrode de référence dont le potentiel constant permet de contrôler précisément le potentiel appliqué à l'électrode de travail. La voltamétrie cyclique consiste à soumettre l'électrode de travail à une rampe de potentiel, et à mesurer le courant. Cette technique permet alors de suivre les différents processus électrochimiques de réduction et d'oxydation qui se produisent à l'électrode, tout ceci en fonction du potentiel appliqué. D'autres paramètres peuvent être modifiés, comme la vitesse de balayage de la zone de potentiel. L'analyse des voltamogrammes cycliques permet alors de déterminer les potentiels redox des couples impliqués, mais aussi des coefficients de diffusion d'espèces. Cette méthode est plus amplement détaillée dans l'ouvrage de Bard [109].

Pour notre étude, les propriétés redox des composites non-tissés/polyaniline ont été mesurées par l'appareil Voltalab 40, qui consiste à un Potentiostat PGZ301 Potentiostat Avec un logiciel VoltaMaster 4 Electrochemical. Cet appareil a été utilisé au sein de l'Institut

d'Electronique, de Microélectronique et Nanotechnologies (IEMN) de l'Université des Sciences et Technique de Lille (USTL).

2.2.3 Imagerie par Microscopie Electronique à Balayage

Afin d'observer ce qui se passe au niveau des fibres pour le composite non-tissé/polyaniline, l'imagerie par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été utilisée. L'appareil utilisé est un MEB ULTRA 55 par ZEISS.nts. Cet appareil a été utilisé au sein de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et Nanotechnologies (IEMN) de l'Université des Sciences et Technique de Lille (USTL).

3 Résultats

3.1 Le composite non-tissé/polyaniline

3.1.1 Caractérisation du changement de couleur

La figure ci-après montre les couleurs obtenues pour les composites non-tissé/polyaniline, pour les temps de polymérisation de 1, 3 et 24 heures.

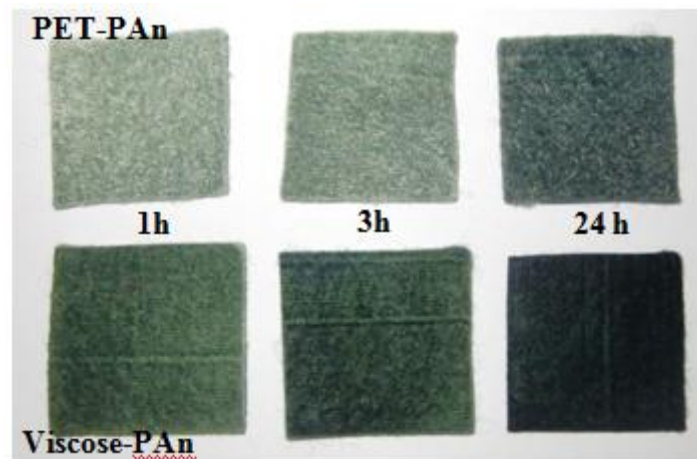
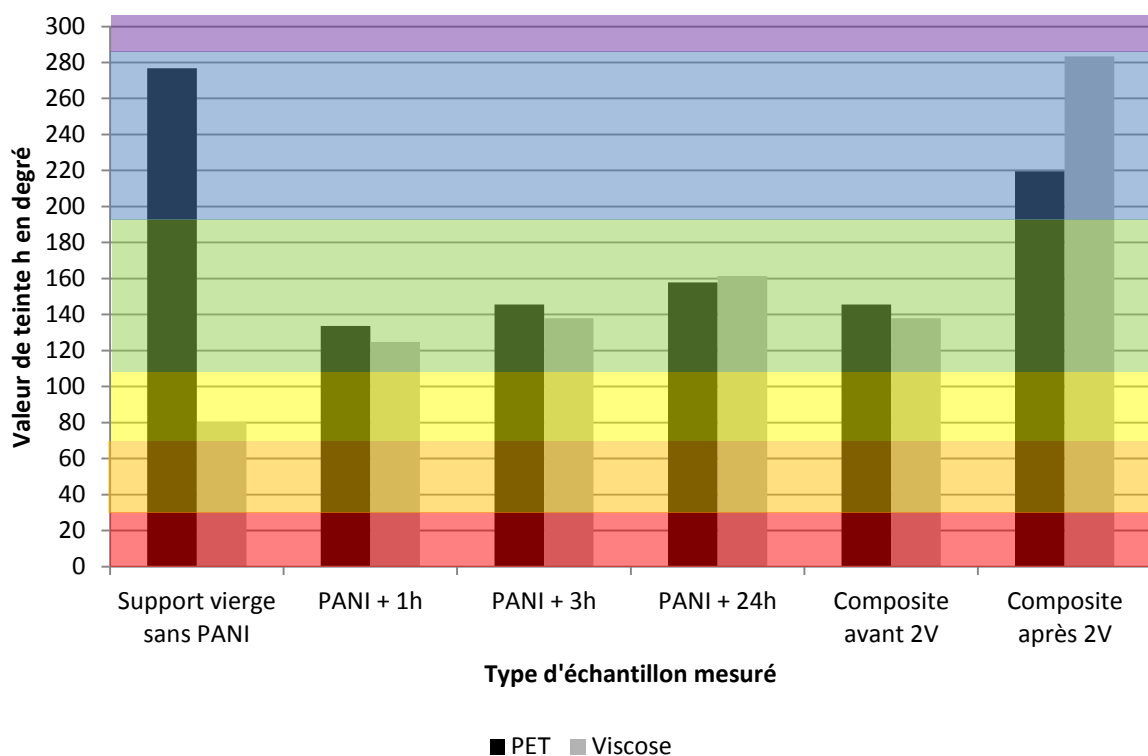


Figure 33 : Composite non-tissé/polyaniline après des temps de polymérisation différents

Le Graphique 9 ci-après montre les couleurs obtenues pour les non-tissés en polyester et en viscose vierge, avec la polyaniline pour différents temps de polymérisation, et avant et après application d'une tension de 2 V.



Graphique 9 : Valeurs de teinte h obtenues sur différents échantillons des non-tissés vierges, avec la polyaniline, avant et après application d'une tension électrique

Les supports vierges ont une couleur proche du jaune pour le PET et bleu pour la viscose (qui semble blanc à l'œil nu). Après imprégnation par l'aniline et le p-dodecylbenzylsulfonate, les deux non-tissés prennent une couleur verte. Après 1, 3 ou 24 heures, la couleur durant le temps de polymérisation reste toujours dans la catégorie de teinte verte. Durant l'application d'une tension électrique, les composites non-tissé/polyaniline passent du vert au bleu. Une comparaison peut-être faite entre les deux supports non-tissés. Sur le Graphique 9, la différence de teinte h entre les deux non-tissés (polyester et viscose) est faible pour tous les cas, sauf après application d'une tension électrique. Après réaction, le non-tissé en polyester (JA2b) aura sa couleur bleue (très proche du violet), tandis que le non-tissé en viscose sera bleu.

Afin de qualifier de visible ou non les changements de couleurs obtenus après l'envoi d'une tension, les valeurs de DE_{CIELAB} sont calculées et regroupées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Valeurs de DE_{CIELAB} pour les composites non-tissés/PANI

Composite	DE_{CIELAB}
PET/PANI	12,67
Viscose/PANI	19,89

Les valeurs obtenues dans le tableau précédent classifient les changements de couleurs pour les composites à base de polyaniline comme visibles.

3.1.2 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique a été utilisée pour déterminer les temps de transitions électrochimiques des matériaux composites de fibres et pour déterminer leur stabilité thermodynamique. Le voltamogramme cyclique pour la polyaniline seule est fourni dans la Figure 34.

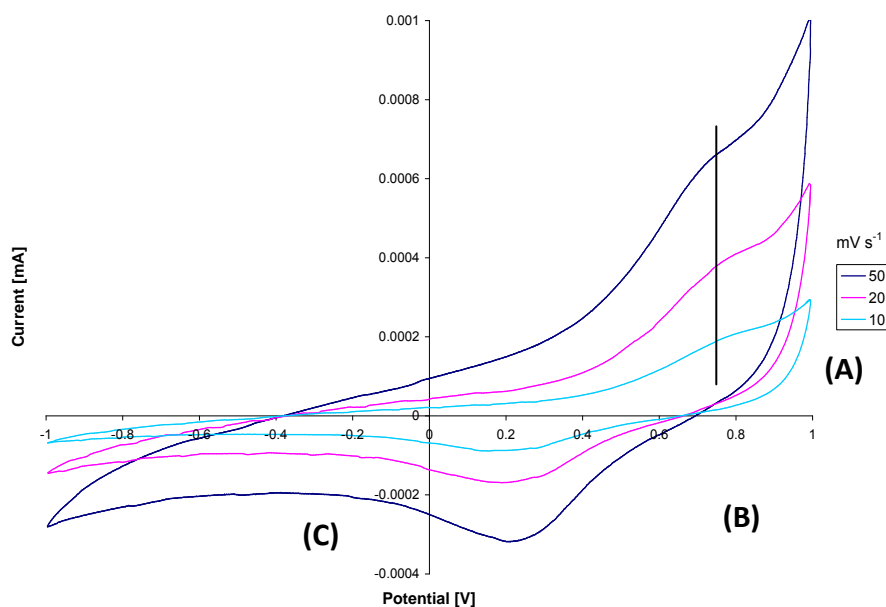


Figure 34 : Voltamogramme cyclique pour la polyaniline seule obtenue par synthèse électrochimique

De la partie inférieure droite du voltamogramme, une transition est observée de la pernigraniline oxydée (A) à la forme partiellement oxydée, l'éméraldine (B). Une autre transition a lieu entre l'éméraldine et la forme réduite leucoéméraldine (C). Lorsque la

vitesse de balayage varie, 10 à 50 mVs⁻¹, les positions des pics représentant les transitions électrochimiques restent inchangées. Ceci implique que les polymères eux-mêmes sont thermodynamiquement stables et les cinétiques des transitions redox sont plus rapides que les vitesses de balayage utilisées dans les mesures.

Le voltammogramme cyclique pour un composite PET/polyaniline, préparé en utilisant un temps de 3 h de polymérisation, est présenté sur la Figure 35.

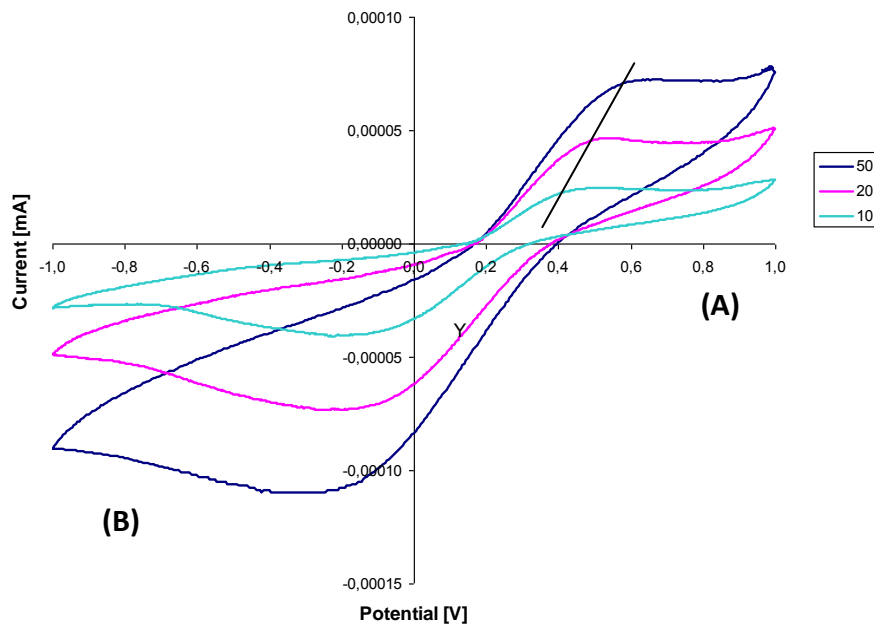


Figure 35 : Voltammogramme cyclique pour le composite PET/polyaniline, obtenu après 3h de polymérisation

Les pics observés ne ressemblent pas à ceux obtenus sur la Figure 34, mais les transitions redox de la pernigranilie (Figure 35(A)) à l'éméraldine (Figure 35 (B)) se justifient car les formes sont respectées. Ceci démontre que la caractéristique importante d'oxydo-réduction de la polyaniline est conservée dans la préparation des composites. Cependant, lorsque la vitesse de balayage pour le composite à base de PET a été modifiée, les positions des pics d'oxydo-réduction se rapportant aux transitions respectives électrochimiques sont également altérées. Ceci peut indiquer que la transition spécifique qui donne le pic redox dans le voltammogramme, ne soit pas thermodynamiquement stable ou que la cinétique de la transition redox soit plus lente que les vitesses de balayage [110]. Étant donné que le substrat et le polymère sont eux-mêmes thermodynamiquement stables, le changement de

position de crête se rapportant à ces transitions électrochimiques, avec des variations de vitesses de balayage, implique également qu'il existe une liaison chimique entre le polymère et la fibre sous-jacente avec une interaction électronique complexe. L'interaction entre le substrat et le revêtement donne vraisemblablement lieu à des voies alternatives et plus lentes pour le transfert d'électrons dans les processus d'oxydoréduction qui se déroulent dans le composite non-tissé/polyaniline. La Figure 36 permet d'illustrer cette explication.

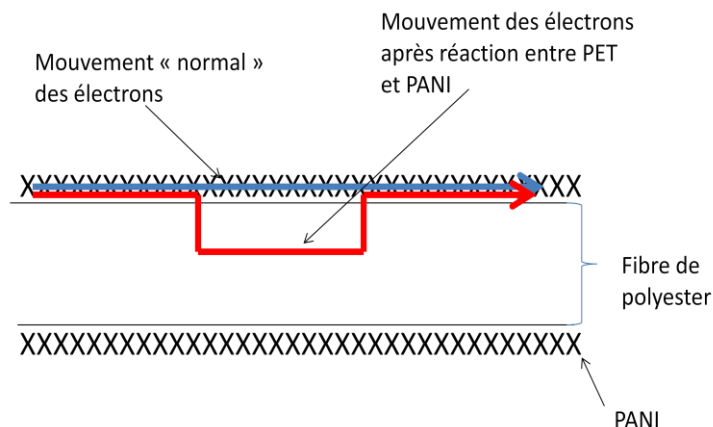


Figure 36 : Représentation schématique du mouvement des électrons au sein du composite PET/PANI

La liaison proposée ci-dessus par voltamétrie cyclique, est également étudiée par spectroscopie infrarouge (IR) (Figure 37).

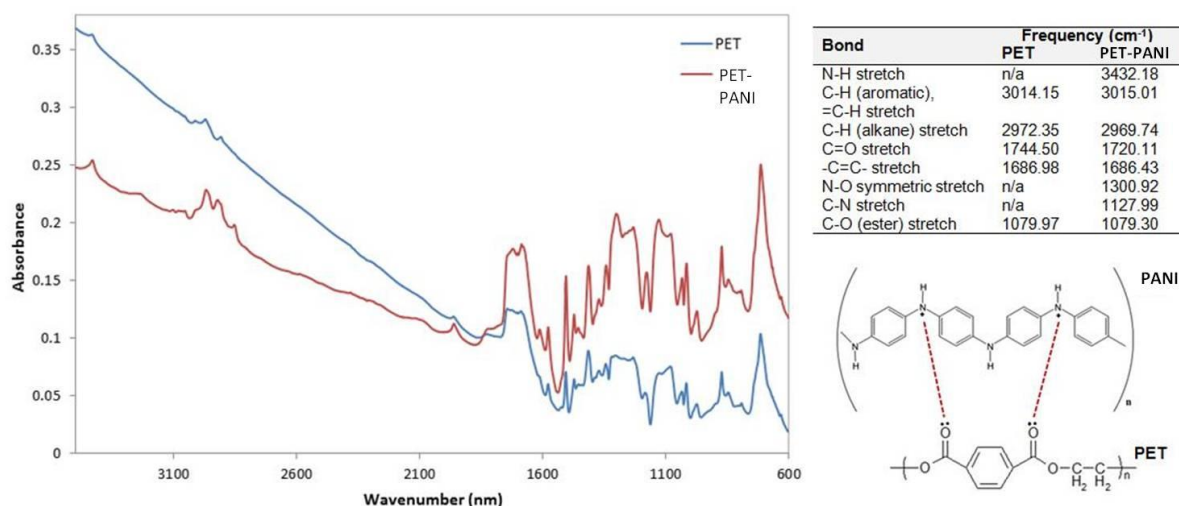


Figure 37 : a) Spectres IR du non-tissé PET seul, et du composite PET/PANI (Polyaniline) b) Attribution pics-groupements fonctionnels c) Schéma basique indiquant les liaisons entre PET et la polyaniline

La Figure 37 présente les spectres IR du PET et du composite PET-PANI, avec les bandes significatives (Figure 37 b). Les valeurs obtenues pour le spectre du PET sont conformes à la littérature pour le PET IR [111]. Lors de la comparaison entre le PET seul et le composite PET-PANI, les bandes du PET décrit ci-dessus demeurent. De plus, les pics liés à la composante polyaniline du composite à $3432,18 \text{ cm}^{-1}$ et $1127,99 \text{ cm}^{-1}$, attribués aux élongations N-H et C-N respectivement, peuvent être observés. Toutefois, un nouveau pic à $1300,92 \text{ cm}^{-1}$ est observé dans le composite PET-PANI. Il peut être affecté à l'élongation symétrique N-O. Ceci donne à penser qu'il existe une interaction de liaison entre les groupes carboxyles du PET avec des groupes amines protonés de la polyaniline, comme cela est montré dans le schéma de base de la Figure 37 c). L'interruption du transfert d'électrons à cause de la liaison du polymère au non-tissé en PET, dégrade le polymère à chaque réaction d'oxydoréduction, ce qui limite la réversibilité du système lors de chaque cycle ultérieur.

3.1.3 Observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

L'imagerie MEB des composites en PET/PANI à des grossissements croissants (Figure 38) montre que la polyaniline recouvre entièrement les fibres individuelles du non-tissé en PET.

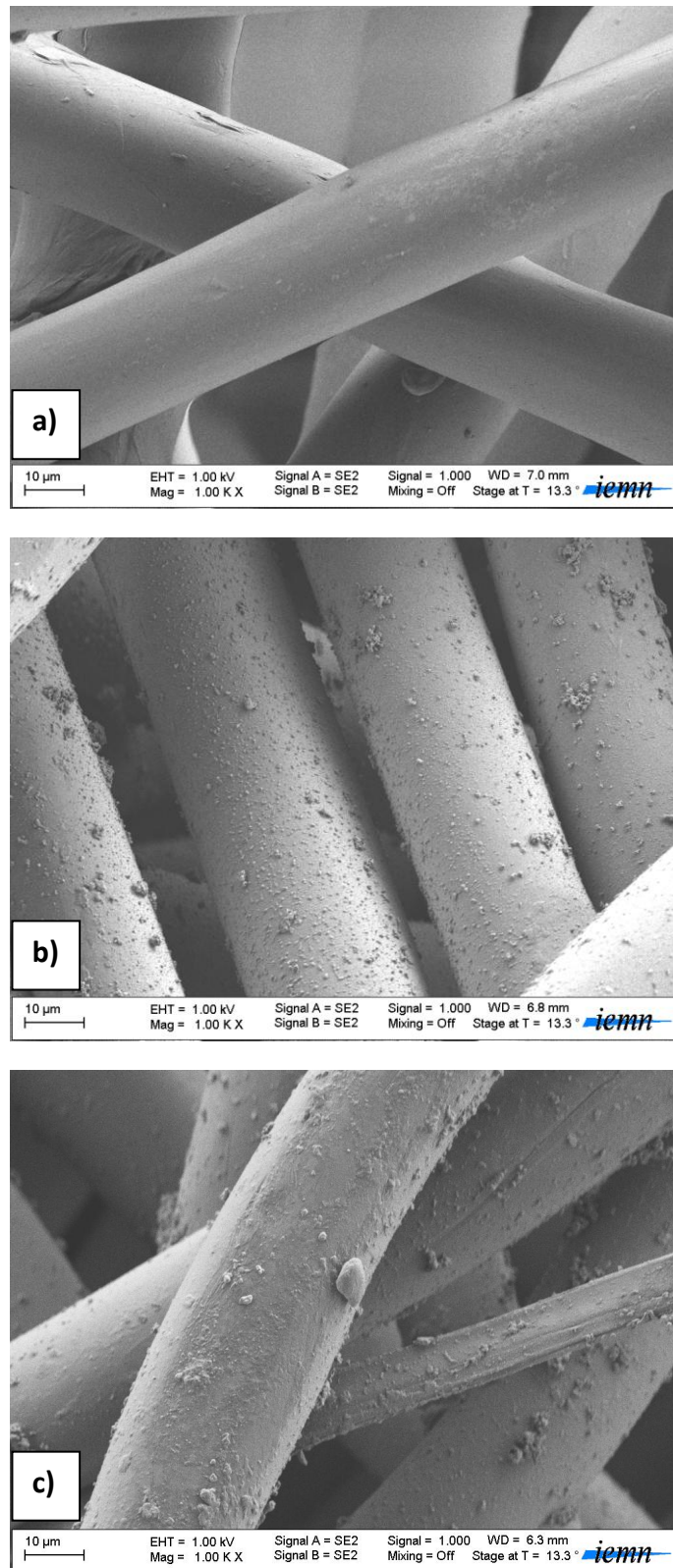


Figure 38 : Images MEB du composite PET/PANI pour un même grossissement

Des agglomérats de polyaniline en excès sont également observés sur la surface. Comme chaque fibre est enrobée individuellement, on peut supposer que la nature flexible du support textile est préservée.

3.2 Les composites non-tissés/polythiophènes

Dans le cas des polythiophènes, la projection des coordonnées CIELAB sera utilisée. Il n'est pas possible ici de se limiter uniquement à la teinte h. Nous recherchons à obtenir des composés électrochromes présentant une variation de clarté L* ou de teinte h suffisamment importante ($DE_{CIELAB} > 10$) pour être visible.

3.2.1 Caractérisation du changement de couleur des polythiophènes

Le tableau ci-après résume les changements de couleur obtenus entre état neutre et état oxydé.

Tableau 20 : Changement de couleur obtenu pour les polythiophènes testés

Composés chimiques	Couleurs à l'état oxydé	Couleurs à l'état neutre
EDOT	Bleu translucide	Bleu foncé
ProDOT-Et ₂	Bleu translucide	Bleu foncé
ProDOT-Me ₂	Violet translucide	Violet foncé
ProDOT	Gris translucide	Gris foncé
3-PT	Jaune translucide	Jaune
2,2'-BT	Vert	Rouge
2,3'-BT	Jaune	Gris/Vert
5-H-2,2'-BT	Vert translucide	Vert

L'ensemble de changement de couleur obtenu pour les polythiophènes est représenté sur un seul graphique, afin de repérer quel composé présente le plus important changement de couleur.

Tableau 21 : Légende des couleurs utilisées pour la représentation graphique des coordonnées

CIELAB

Composés chimiques	Couleurs de représentation sur le graphique de projection
EDOT	Bleu
ProDOT-Et ₂	Rouge
ProDOT-Me ₂	Marron
ProDOT	Gris
3-PT	Orange
2,2'-BT	Violet
2,3'-BT	Turquoise
5-H-2,2'-BT	Vert

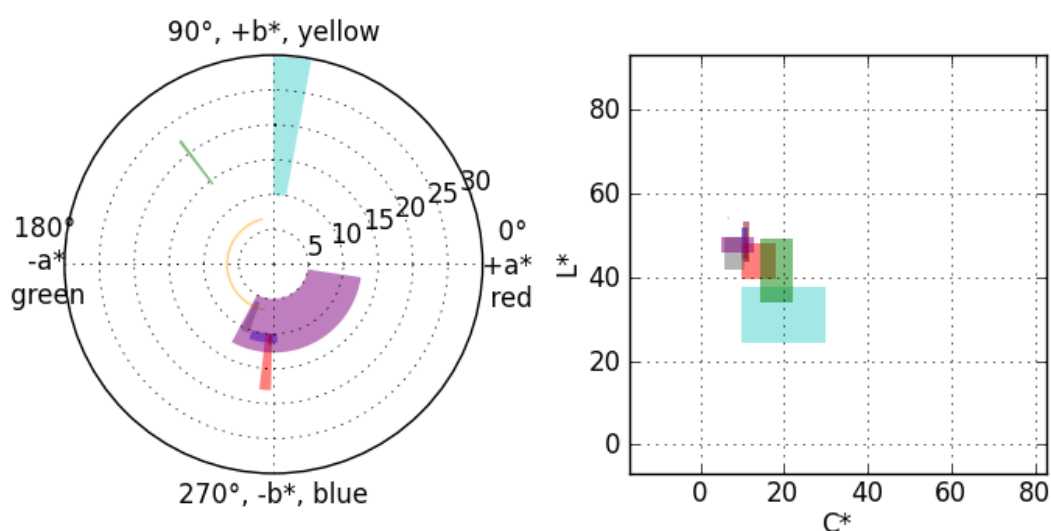


Figure 39 : Représentation des aires symbolisant les changements de couleur pour les polythiophènes

Afin de déterminer si les changements de couleurs observés sont classifiés ou non comme visible, le tableau ci-après rassemble les valeurs DE_{CIELAB} obtenues. Les changements de couleurs considérés comme visibles sont surlignés en bleu.

Tableau 22 : Valeurs de DE_{CIELAB} obtenues pour les polythiophènes testés

Composés électrochromes	DE_{CIELAB}
EDOT	8,37
ProDOT-Et ₂	11,72
ProDOT-Me ₂	9,79
ProDOT	9,01
3-PT	13,04
2,2'-BT	15,56
2,3'-BT	24,10
5-H-2,2'-BT	17,21

Le Tableau 22 ci-dessus permet de synthétiser les changements de couleur visibles obtenus. Le poly-2,3'-BT est le composé présentant le changement le plus important si on se base uniquement sur les valeurs DE_{CIELAB} obtenues. Toutefois, si ces informations sont recoupées avec celle de la Figure 39, la meilleure variation de teinte est obtenue pour le poly-3-PT, qui correspond à une valeur de DE_{CIELAB} de 13,04. C'est pourquoi il est nécessaire de ne pas se limiter au calcul de DE_{CIELAB} pour qualifier un changement de couleur, visible ou non.

3.2.2 Caractérisation du changement de couleur pour les mélanges de polythiophènes

Les couleurs aux états neutre et oxydé sont résumés dans les tableaux suivants. Certains mélanges présentent, selon le ratio choisi, des changements de couleurs importants. De plus, pour un même mélange, pour deux ratios, les couleurs à l'état neutre sont les mêmes, tandis qu'elles sont différentes à l'état oxydé. C'est le cas des mélanges EDOT/2,2-BT et EDOT/2,3-BT pour les ratios 1:1 et 2:1.

Tableau 23 : Couleurs obtenues pour l'état neutre, selon le mélange et le ratio

Monomères	1:2	1:1	2:1
2,2'-BT	Violet	Violet foncé	Violet/Bleu
2,3'-BT	Vert/Gris	Violet	Violet/Bleu
3PT	Bleu/Violet	Bleu foncé/Violet	Bleu foncé/Violet
5H-2,2'-BT	Vert	Vert	Jaune/Vert

Tableau 24 : Couleurs obtenues pour l'état oxydé, selon le mélange et le ratio

Monomères	1:2	1:1	2:1
2,2'-BT	Bleu pâle	Bleu	Bleu
2,3'-BT	Bleu pâle	Bleu pâle	Bleu pâle
3PT	Bleu pâle	Bleu pâle	Bleu
5H-2,2'-BT	Vert /Or	Vert	Vert

Pour les mélanges 1:0 et 0:1, les couleurs obtenues pour les états neutres et oxydés sont bien celles trouvées pour chacun des polymères étudiés séparément dans la partie précédente. Nous avons choisi de ne pas les représenter ici. Les projections des coordonnées de chacun des composés sont disponibles en annexe.

Les figures ci-après représentent les coordonnées CIELAB des changements de couleur, pour chacun des mélanges réalisés.

Tableau 25 : Légende des couleurs utilisées pour la représentation graphique des coordonnées CIELAB

Ratios massiques utilisés	1:2	1:1	2:1
Couleurs utilisées pour la représentation graphique (ces couleurs n'indiquent pas les couleurs réelles des mélanges)	Bleu	Rouge	Vert

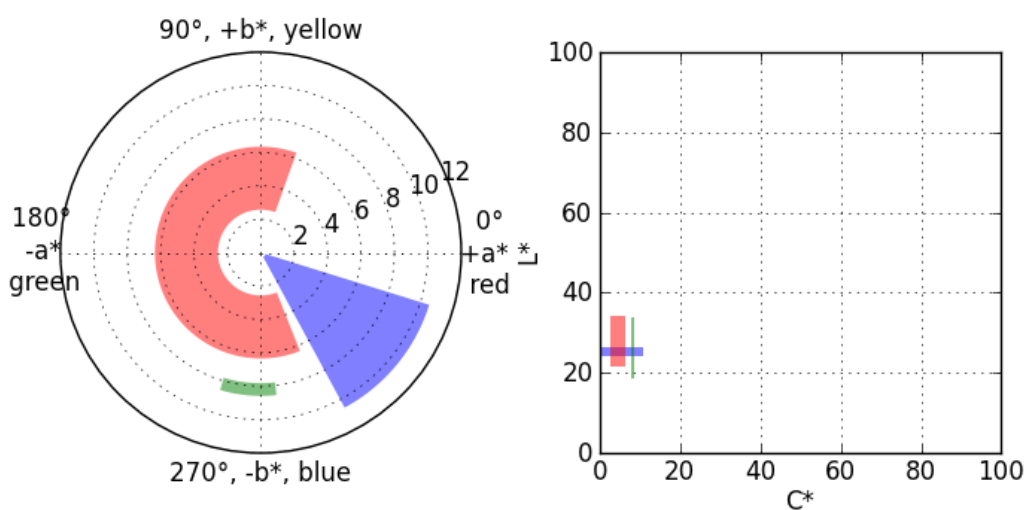


Figure 40 : Représentation des aires symbolisant les changements de couleur pour le mélange EDOT/2,2'-BT

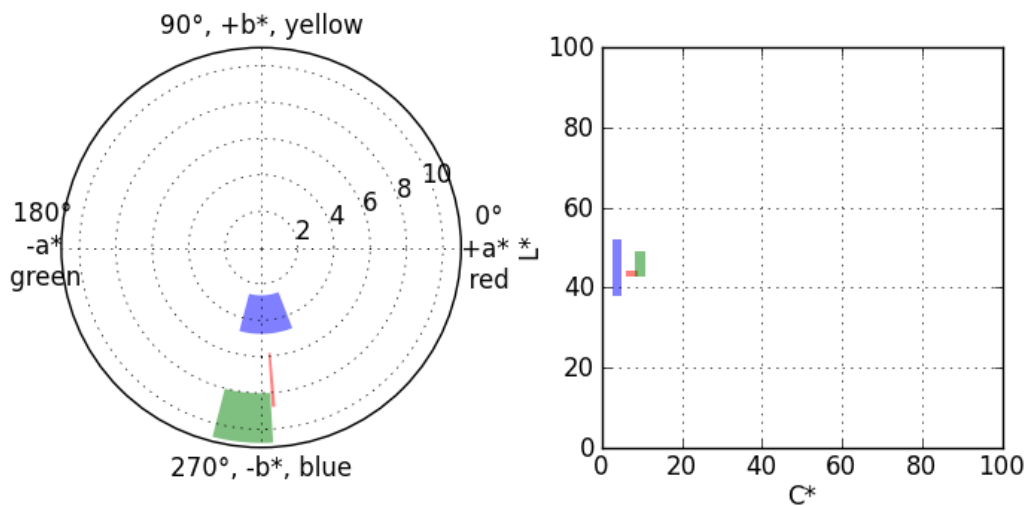


Figure 41 : Représentation des aires symbolisant les changements de couleur pour le mélange
EDOT/2,3'-BT

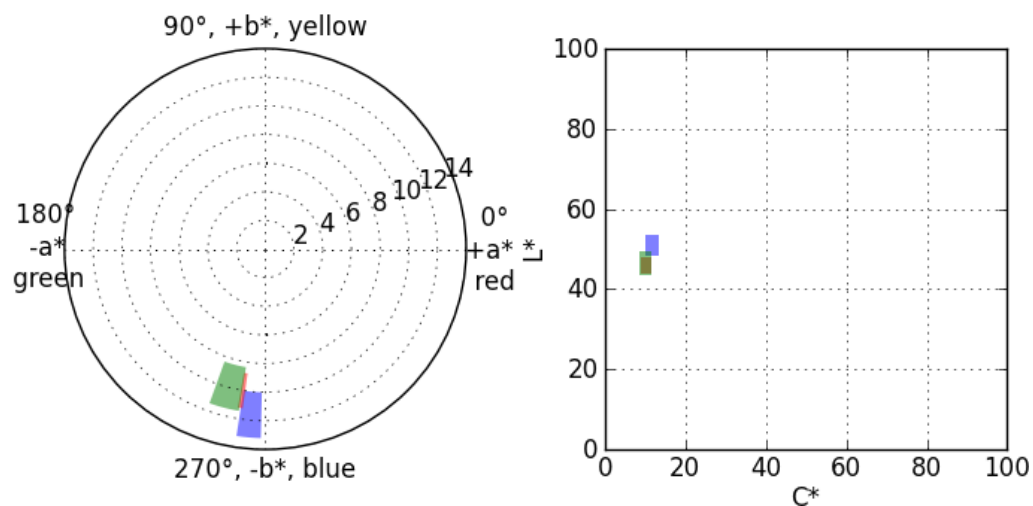


Figure 42 : Représentation des aires symbolisant les changements de couleur pour le mélange
EDOT/3-PT

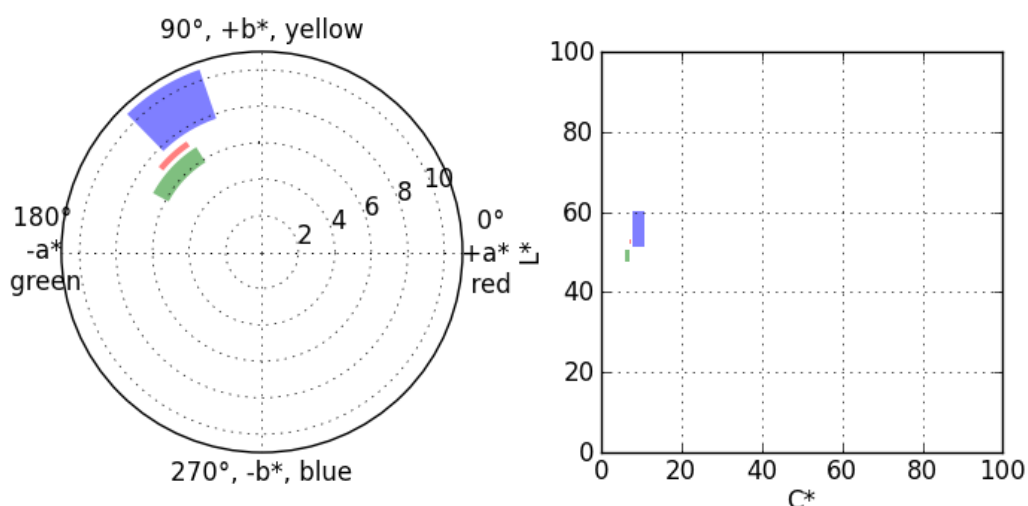


Figure 43 : Représentation des aires symbolisant les changements de couleur pour le mélange EDOT/5-H-2,2'-BT

Afin d'indiquer quels sont les mélanges de composés ayant présentés un changement de couleur important (variation des paramètres L^* et/ou h), le tableau suivant est utilisé.

Un mélange est considéré avec un changement de couleur important lorsque DE_{CIELAB} est supérieur ou égal à 10 (changement de couleur visible).

Tableau 26 : Synthèse des changements de couleurs pour les mélanges de polythiophènes

Monomères ajoutés	2,2'-BT	2,3'-BT	3PT	5H-2,2'-BT
EDOT	1/2	1/2	1/2	1/2
EDOT	1/1	1/1	1/1	1/1
EDOT	2/1	2/1	2/1	2/1

Avec la légende suivante :

Tableau 27 : Légende des couleurs pour qualifier un changement de couleur

Coordonnée représentative du changement de couleur	Clarté L^*	Teinte h^*	Clarté L^* et teinte h^*
Couleur associée	Bleu	Vert	Orange

Le mélange présentant le plus de changement de couleur est le mélange EDOT/2,2'-BT car il présente une variation de h importante. Cette tendance est confirmée par le Tableau 28 ci-après.

Tableau 28 : Valeurs de DE_{CIELAB} pour les mélanges de polythiophènes

Mélange concerné	Composés	2,2'-BT	2,3'-BT	3-PT	5-H-2,2'-BT
1/2	EDOT	10,55	14,71	6,45	10,13
1/1	EDOT	15,28	3,43	4,87	2,31
2/1	EDOT	15,91	7,38	6,80	4,46

Pour les mélanges de polythiophènes, les couleurs observées, les projections représentées et les valeurs de DE_{CIELAB} ont les mêmes tendances. Seul le mélange EDOT/2,2'-BT présente des changements de couleurs importants et visibles.

4 Conclusions

Ce chapitre a mis en évidence l'utilisation des polymères conducteurs en tant que composés électrochromes.

Dans un premier temps, l'utilisation de la polyaniline a été commentée. La création d'un composite non-tissé/polyaniline a démontré que, par synthèse électrochimique, il est possible de créer des liaisons entre les fibres textiles et le composés électrochrome. Contrairement au chapitre précédent, l'utilisation du composé électrochrome s'est faite en voie solide, après polymérisation. Le dispositif électrochrome ainsi créé a démontré une durée de vie supérieure à celle du Bleu de Prusse, notamment du fait qu'il soit nécessaire d'« activer » la réaction, en comparaison avec la réaction lente, mais spontanée du Bleu de Prusse.

Les mesures faites au spectrophotomètre ont montré une différence de couleur visible et observable. Malgré des temps de polymérisation différents, la couleur initiale se situe dans la gamme de valeur de la teinte verte.

L'utilisation de la voltamétrie cyclique a mis en évidence une liaison entre la polyaniline et les fibres de polyester. Le voltamogramme obtenu pour le composite PET/PANI présente des similarités à celui de la polyaniline seule, malgré les modifications de l'emplacement des pics par variation de la vitesse de balayage. Afin de valider cette hypothèse, une étude par spectroscopie infrarouge a été menée sur les composites à base de polyester. Après attribution des pics aux groupements fonctionnels correspondant, l'existence d'une liaison entre le support non-tissé et la polyaniline est confirmée. Ce résultat se retrouve par les images MEB. La polyaniline recouvre entièrement les fibres constituant le non-tissé. L'existence de cette liaison est en lien avec la faible cyclabilité des composites PET/PANI.

Pour les composites non-tissés/polythiophènes, de nombreux changements de couleurs ont été obtenus, avec, par exemple, des composites passant du rouge au vert, avec l'emploi du poly-2,2'-BT. Sur huit composés étudiés, cinq d'entre eux ont démontré un changement de couleur visible et observable ($DE_{\text{CIELAB}} > 10$). La projection des coordonnées CIELAB a permis de mettre en évidence que le changement de couleur ne provient pas uniquement par variation de la teinte h , mais aussi par la variation des paramètres C^* (saturation) et L^* (Luminosité). La comparaison entre les observations visuelles, les projections de coordonnées et les calculs de DE_{CIELAB} nous a permis de mettre en évidence que l'utilisation seule de la valeur de DE_{CIELAB} n'était pas suffisante. Des études menées récemment par Wang [112] sur le critère d'acceptabilité ont montré que le calcul de CIEDE2000 semblait plus proche de la réalité que le calcul de DE_{CIELAB} . L'utilisation de ce critère sera à prendre en compte pour les mesures prochaines.

Des mélanges de polythiophènes ont été réalisés avec cinq composés différents. Les changements de couleurs obtenus ne sont pas tous visibles. Seul le mélange EDOT/2,2'-BT présente des changements de couleurs visibles pour l'ensemble des ratios testés. Une fois de plus, les changements de couleurs ne viennent pas uniquement d'une variation de teinte, ils s'expliquent également par une variation de luminosité. Le mélange EDOT/3PT ne présente pas, quant à lui, de changement de couleur visible. Toutefois, un intérêt lié à ces différents mélanges provient des couleurs initiales qui sont semblables. A l'état neutre, deux mélanges distincts présentent une même couleur, mais, après l'application d'une tension électrique, chacun des mélanges a une couleur précise. Ce phénomène pourrait avoir un

intérêt si une même couleur de base souhaitait être obtenue, mais avec des couleurs à l'état oxydé différentes.

Les études présentées dans ce chapitre ont mis en évidence la diversité de composés électrochromes utilisables en combinaison avec un support textile, soit en utilisant les composés seuls, soit en les mélangeant. D'autres monomères seront prochainement expérimentés, ainsi que d'autres mélanges.

Chapitre 4 : Adaptation de l’afficheur électrochrome textile au système d’assemblage Intellitex

1	Afficheurs de première génération	123
1.1	Matériaux et méthodes	123
1.2	Résultats	130
1.3	Conclusions	138
2	Afficheurs de deuxième génération – les polymères conducteurs.....	142
2.1	Matériaux et méthodes	142
2.2	Résultats	145
2.3	Conclusion.....	152
3	Utilisation du système d’assemblage Intellitex pour la réalisation d’un afficheur électrochrome	154
3.1	Matériaux électrochromes utilisés	154
3.2	Méthodes employées	154
3.3	Conclusion.....	157

Chapitre 4 : Adaptation de l'afficheur électrochrome textile au système d'assemblage Intellitex

Le but de ce chapitre est de décrire la méthode permettant de réaliser un afficheur électrochrome textile tout en répondant au cahier des charges du projet Intellitex. Nous verrons tout d'abord, comment les premiers afficheurs électrochromes à base de Bleu de Prusse ont été créés. Puis, les améliorations de la structure grâce, notamment, à l'emploi des polymères conducteurs en tant que composés électrochromes, seront développées.

1 Afficheurs de première génération

Les afficheurs de « première génération » avaient pour but de démontrer la faisabilité d'un afficheur électrochrome textile. Pour y parvenir, le choix d'un composé inorganique a été fait, il s'agit du Bleu de Prusse.

Le phénomène électrochrome du Bleu de Prusse est défini comme le passage entre une couleur jaune (Jaune de Prusse, composé liquide) au bleu (Bleu de Prusse, composé solide). Le Jaune de Prusse est contenu dans le mélange de composés précurseurs initial, sous forme liquide. L'utilisation d'une structure non-tissée a permis de contenir le mélange de composés précurseurs liquide entre les électrodes. Dans le Chapitre 2, les expériences ont montré que la structure non-tissée représentait une solution intéressante, notamment pour la capacité de rétention du liquide (capillarité). Dans cette partie, la réalisation de pixels (réservoir de composé électrochrome adressé) sera expliquée. Une description de l'adaptation de l'afficheur première génération à la machine du projet Intellitex sera faite. Une autre étude sera également décrite quant à la résistance de la structure non-tissée choisie.

1.1 Matériaux et méthodes

1.1.1 Soudure ultrason des non-tissés : réalisation de pixels

Dans le Chapitre 2, nous avons montré la possibilité de réaliser un prototype d'afficheur électrochrome textile (d'une taille de 2 cm x 2 cm) à l'aide du composé inorganique, le Bleu

de Prusse. Une structure textile non-tissée a été utilisée afin d’encapsuler le mélange de composés précurseurs (jaune) menant au Bleu de Prusse. L’étape suivante consiste en la création de pixels (réservoirs de composés électrochromes) au sein même de la structure non-tissée.

Une des solutions disponibles chez un des partenaires du consortium Intellitex était la soudure par ultrason. Grâce à cette technique, il est possible de réaliser des pixels contenant des composés électrochromes. Cela est rendue possible par la réalisation de soudure sous forme de lignes sur un support. Il a suffi de réaliser des lignes dans les sens horizontal et vertical pour créer ces pixels (Figure 44). Une fois les pixels (réservoirs) créés, il était possible d’insérer le mélange de composés précurseurs sous forme liquide, sans craindre de diffusion entre les pixels.

Nous avons utilisé la machine à ultrason de l’IFTH produite par Sinaptec. La soudure se fait entre deux molettes métalliques : une molette qui vibre avec une fréquence ultrasonique, et un contre-outil sur un levier, que l’on peut choisir selon la forme souhaitée. Le Tableau 29 donne les paramètres pour lesquels cette machine a été utilisée avec non-tissé JA2b.

Tableau 29 : Paramètres d’utilisation de la machine à ultrason pour le non-tissé JA2b

Vitesse de défilement	2 mètres/minute
Pression	4 bars
Taux de décibels	20 dB

Nous avons réalisé des pixels de taille 1 cm x 1 cm (Figure 44).

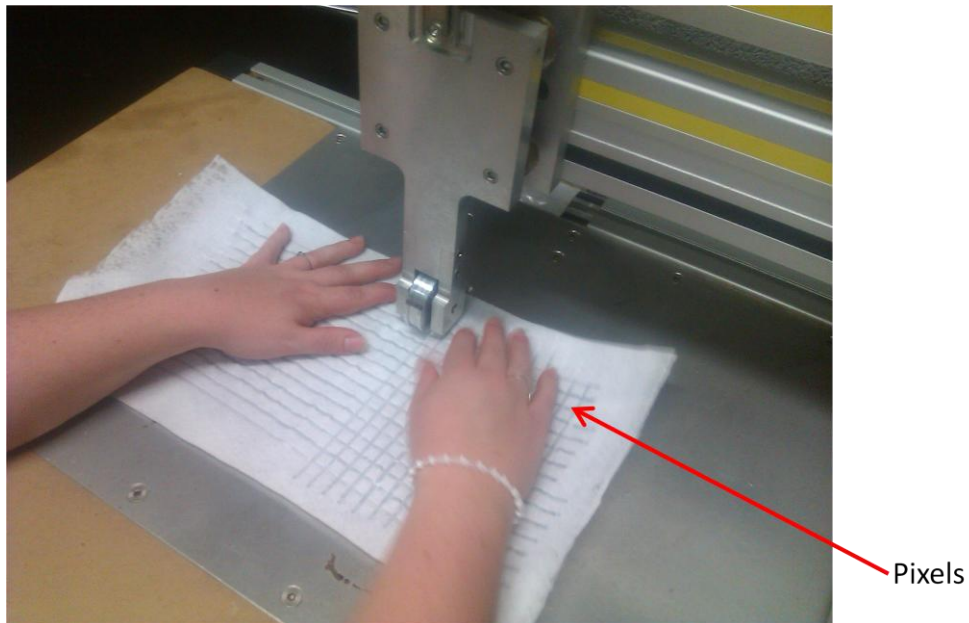


Figure 44 : Machine de soudure ultrason

La soudure ultrason est une technique d'assemblage entre un support de base, et la structure non-tissée. Avoir une même composition des supports (support de base et non-tissé, ici en polyester) permet alors d'avoir les mêmes paramètres de soudure.

1.1.2 Adaptation des non-tissés pour la réalisation d'un afficheur électrochrome textile

Après avoir démontré la possibilité de réaliser des pixels (réservoirs) de composés électrochromes, nous nous sommes attachés à développer la structure complète (multicouches) d'un afficheur.

Une structure adaptée pour le Bleu de Prusse (Figure 45) a été utilisée (Chapitre 2), en modifiant le support de base avec les supports polyester de Médiama. La Figure 45 schématise la structure utilisée.

(4) Couche conductrice/protectrice : PET/ITO
(3) Non-tissé + Bleu de Prusse
(2) Couche conductrice
(1) Support textile en polyester

Figure 45 : Structure électrochrome 4 couches adaptée au support textile

Le support textile de base (1) est un tissu (armure toile) en polyester enduit sur une face de polyuréthane pour le rendre étanche (référence Aquasafe fourni par Médiamma).

Pour la première couche conductrice (2), plusieurs solutions sont envisageables. Cette première couche conductrice se situe entre deux supports suffisamment opaques (support de base et structure non-tissée). Par conséquent, l'enduction d'un mélange conducteur (résine + charges) est possible. Dans cette étude, notre choix s'est orienté vers un mélange de résine acrylique/Noir de Carbone.

La résine acrylique choisie est l'Appretan 96100 (Clariant). Il s'agit d'une dispersion aqueuse de copolymère à base d'esters acryliques. Elle présente l'avantage d'être autoréticulable, très souple et transparente après réticulation. Notre choix s'est porté sur ce produit en raison de son adhésion aux supports en polyester. Des charges en Noir de Carbone (Printex L6, Degussa) [113] ont été sélectionnées, pour leur caractère conducteur, leur faible prix et leur facilité d'utilisation. Pour réaliser la première couche conductrice, nous avons fait un mélange de résine Appretan/Noir de Carbone avec un ratio de 80/20 en masse. Ce mélange est déposé par banc d'enduction. Pour une forme plus précise, le mélange peut-être déposé à l'aide d'un fin pinceau sur le substrat. L'épaisseur de couche déposée varie entre 0,5 et 0,8 mm, selon que le mélange soit déposé par banc d'enduction ou au pinceau.

Le protocole de préparation du Bleu de Prusse dans le non-tissé (3) est décrit dans le Chapitre 2.

La dernière couche (4) assure à la fois la conductivité et la protection (à l'air) du Bleu de Prusse. Elle doit être transparente pour que les changements de couleur des pixels soient observables.

Pour ce prototype, afin d'assurer l'alimentation électrique de la première couche, nous avons cousu une pression avec un fil conducteur d'argent (Elitex®, PA/Ag 8/22/30). Ce fil sera ensuite relié au générateur par une pince crocodile. La seconde électrode est également reliée par une pince crocodile.

Le scellement du dispositif est réalisé à l'aide de la colle Néoprène contact (décrite au Chapitre 2).

1.1.3 Test de la structure en traction

L'objectif ici est de déterminer l'influence de la soudure ultrason sur les propriétés mécaniques du non-tissé. Pour cela, différents tests de traction ont été faits. Les paramètres observés sont la déformation maximale et la résistance à la rupture.

Les tests de traction ont été menés suivant la norme NF EN ISO 13934-2. Selon la norme, pour une étoffe, 5 échantillons sont prélevés dans le sens Machine, et dans le sens Travers (pour le cas des non-tissés) et on répète l'opération sur une autre partie du voile, pour tester la continuité ou non des propriétés mécaniques. Pour les éprouvettes testées avec la soudure, nous avons assemblé deux pièces de non-tissés, ensuite redécoupées en éprouvette. Les sens testés ont été les suivants : sens Machine/sens Travers, sens Machine/sens Machine, sens Travers/sens Travers. La Figure 46 décrit les types d'éprouvettes testées.

Intellitex

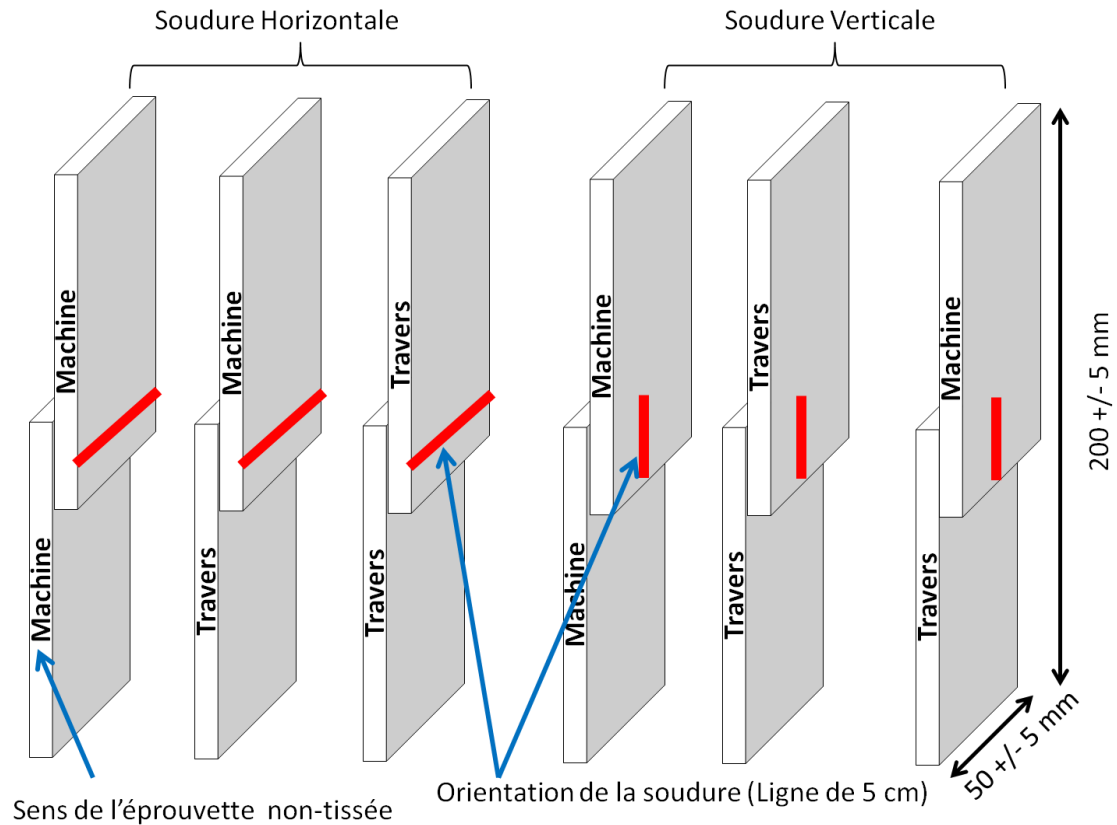


Figure 46 : Types d’assemblage des éprouvettes testées

1.1.4 Mesures de flexibilité – impact de la soudure ultrason

La mesure de flexibilité donne l’interaction entre le poids de l’étoffe et de sa rigidité. Il s’agit ici de mesurer la longueur de pliage pour laquelle une étoffe se plie sous son propre poids. La longueur de pliage reflète la rigidité d’un tissu quand il est plié dans un plan sous la force de gravité et est une composante du drapé. Les tests s’effectuent suivants les normes WSP 90.1 et WSP 90.5.

L’objectif de ces mesures est de déterminer l’influence des sens Machine/Travers, ainsi que celle de la soudure ultrason, sur la flexibilité du non-tissé.

Pour faire la mesure de flexibilité, on déplace une éprouvette avec une règle métallique bien spécifique sur un support défini. Cette règle permet de donner la longueur de l’éprouvette qui se plie sous son propre poids, et ce avec un angle de 7,1°.

La Figure 47 représente le schéma du dispositif de mesure.

Intellitex

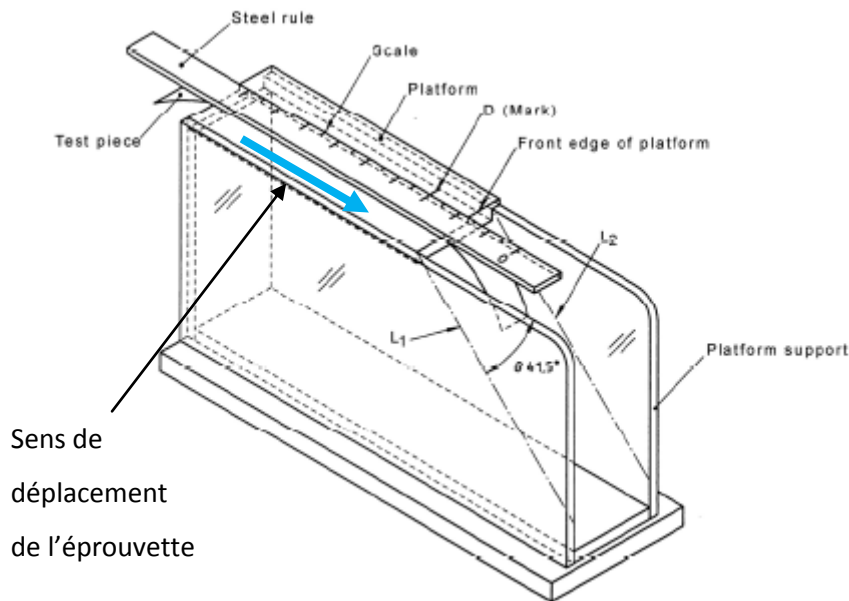


Figure 47 : Système de mesure de la longueur de pliage

Le protocole de mesure est le suivant :

- ✓ Pour chaque non-tissé testé, six échantillons de taille (25 ± 1) mm x (250 ± 1) mm sont découpés, à la fois dans le sens machine (MD) et dans le sens travers (CD). Les éprouvettes doivent être prises à 50 mm du bord et avoir subi le moins de traitement possible ;
- ✓ On place une éprouvette sur le support, avec le bord de la règle en coïncidence avec le bord de l'éprouvette, du côté incliné ;
- ✓ On déplace l'ensemble l'éprouvette-règle à vitesse constante. Le test s'arrête lorsque le bord de l'éprouvette est en contact avec le plan incliné. A ce moment, on relève la longueur sur la règle ;
- ✓ La longueur de pliage correspond à la moitié de la longueur de l'éprouvette retombant sous son poids. Plus elle est faible, plus le support est flexible.

Les mesures de flexibilités sont faites sur des éprouvettes ayant subies des soudures verticales ou horizontales. La Figure 48 schématise les éprouvettes testées après soudure.

Intellitex

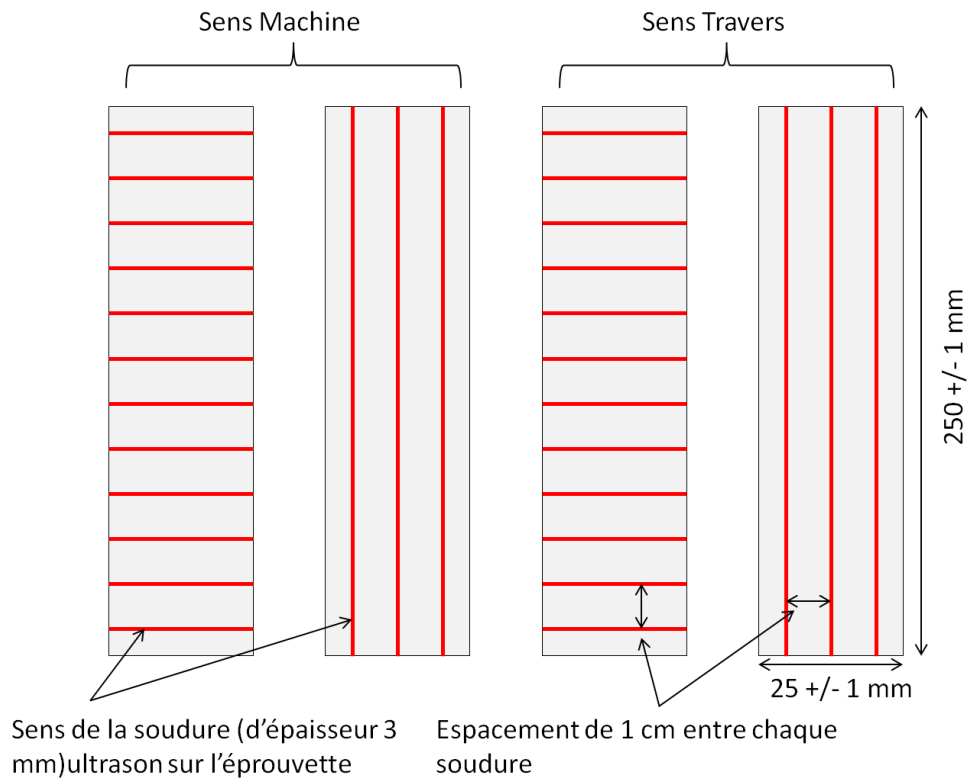


Figure 48 : Format des éprouvettes soudées testées avec des mesures de flexibilité

1.2 Résultats

1.2.1 Création de pixels au sein d'une structure non-tissée

Après avoir réalisé des pixels, nous avons testé s'il y avait diffusion de liquide ou non entre les pixels. Pour cela, des colorants classiques utilisés pour la laine (Bleu, Magenta, Jaune) ont été employés afin de vérifier qu'il n'y ait pas de mélange entre eux.

La Figure 49 montre les résultats obtenus.

Les colorants sont déposés par seringue avec un volume de 0,2 mL à température ambiante. Ce volume a été déterminé expérimentalement. La diffusion a été observée après 1 heure.

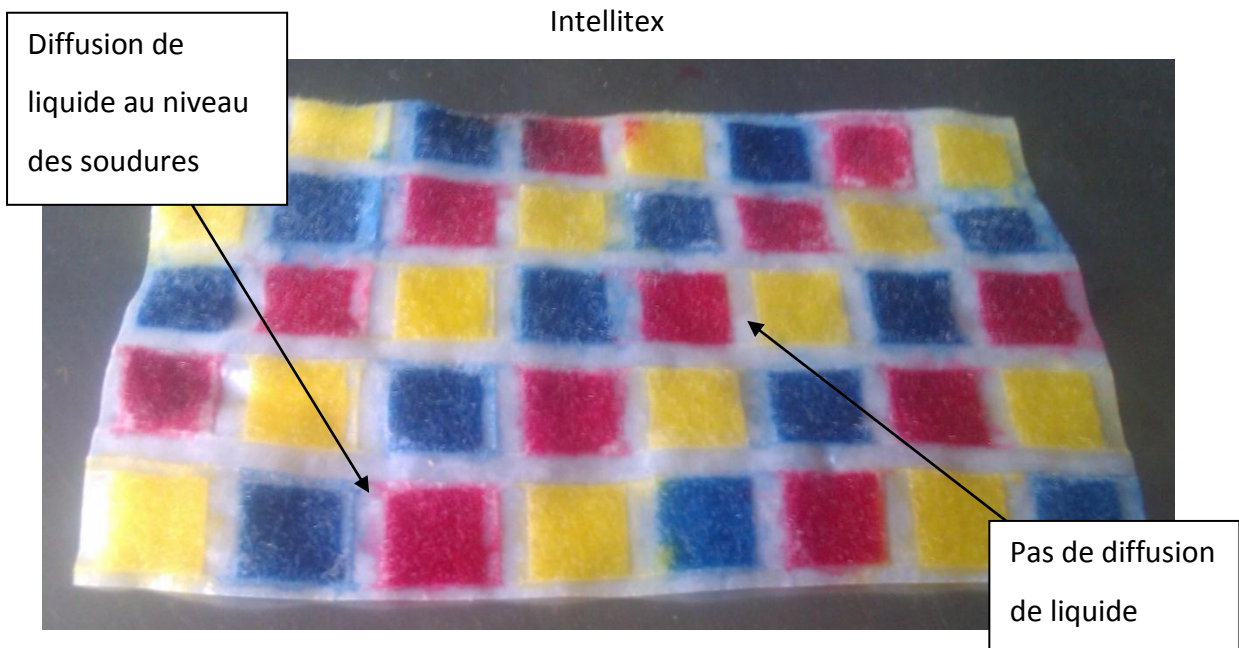


Figure 49 : Test de diffusion de composés entre les pixels

On aperçoit sur la Figure 49 qu'il y a diffusion des colorants au niveau des soudures. Toutefois, cette diffusion reste limitée et on ne constate que très peu de mélange de couleurs.

La soudure ultrason est une bonne solution pour « encapsuler », « dans le plan », le composé électrochrome liquide en pixel dans un non-tissé.

1.2.2 Structure électrochrome adaptée

Un prototype d'afficheur électrochrome a été réalisé avec la forme de lettre « X ». Le prototype a ensuite été assemblé par couture sur un tee-shirt.

La Figure 50 montre les résultats obtenus.

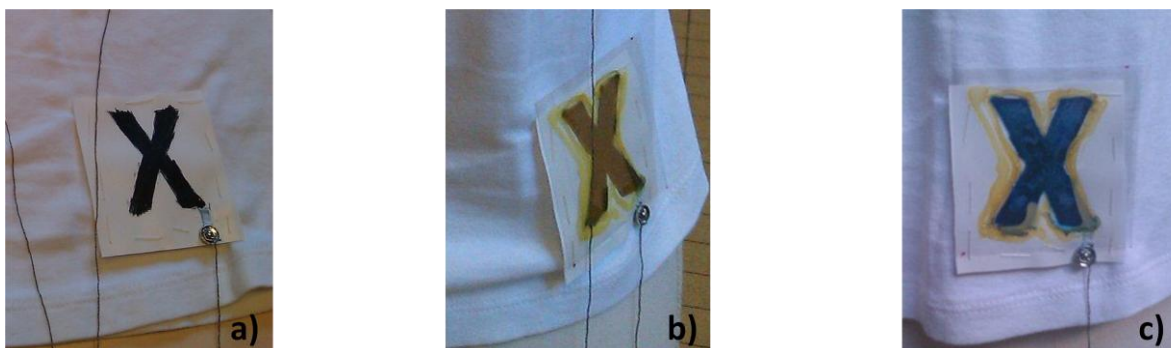


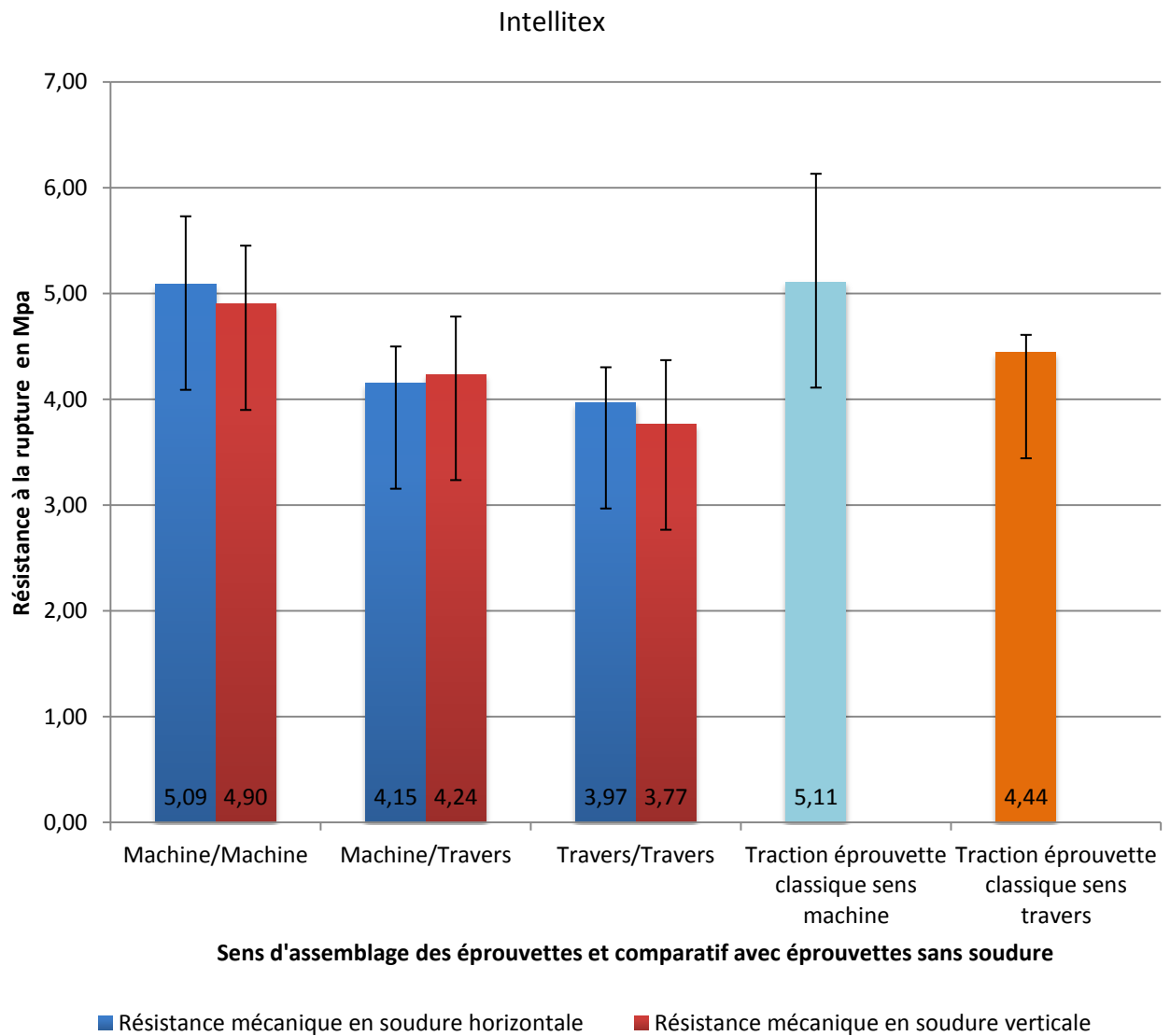
Figure 50 : Différentes étapes de la structure électrochrome textile a) le textile avec enduction ; b) prototype avant réaction ; c) prototype après réaction

La Figure 50 a) représente le support polyester enduit avec du Noir de Carbone. Puis les photos b) et c) montrent le dispositif avant et après réaction. La colle Néoprène n'a pas un aspect esthétique très intéressant, elle est trop visible. Le cordon déposé est trop épais.

Un problème qui devra être résolu est l'élasticité du support de base. Pour notre étude, des tissus ont été choisis avec une armure toile, offrant peu d'élasticité. Si un support de base en tricot souhaitait être utilisé, l'élasticité du support poserait problème au niveau de la couche conductrice en Noir de Carbone. En effet, dès la première élongation du support, la couche se fissurerait et il n'y aurait plus continuité de la conductivité électrique. Ainsi, sur la Figure 50, si on souhaite intégrer une structure électrochrome sur un tricot, il faut venir coudre un dispositif complet sur le tricot, ce qui a pour conséquence un mauvais effet visuel.

1.2.3 Résistance de la soudure ultrason

Nous avons tout d'abord évalué les valeurs des résistances en traction pour le non-tissé JA2b, dans le sens Machine et dans le sens Travers. Puis nous avons comparé avec les résultats selon le type de soudure, et selon le sens choisi pour l'assemblage.



Graphique 10 : Résistance à la rupture du non-tissé JA2b, sur éprouvette classiques, et après assemblage par ultrason.

La meilleure résistance à la rupture, d'une valeur de 5,1 MPa est obtenue pour le non-tissé testé dans le sens Machine. Ce résultat se retrouve dans l'assemblage d'éprouvettes dans le sens Machine/Machine entre elles par soudure ultrason.

La résistance à la rupture dans le sens Travers est plus faible par rapport au sens Machine, on note également que l'assemblage d'éprouvettes de sens Travers/Travers présente une valeur de résistance mécanique encore plus faible.

Par conséquent, si une résistance à la rupture importante est recherchée, il faudra alors choisir le sens Machine pour le support non-tissé.

Intellitex

Une étude concernant la déformation maximale subie par les éprouvettes a également été faite. Le Graphique 11 montre les résultats obtenus.

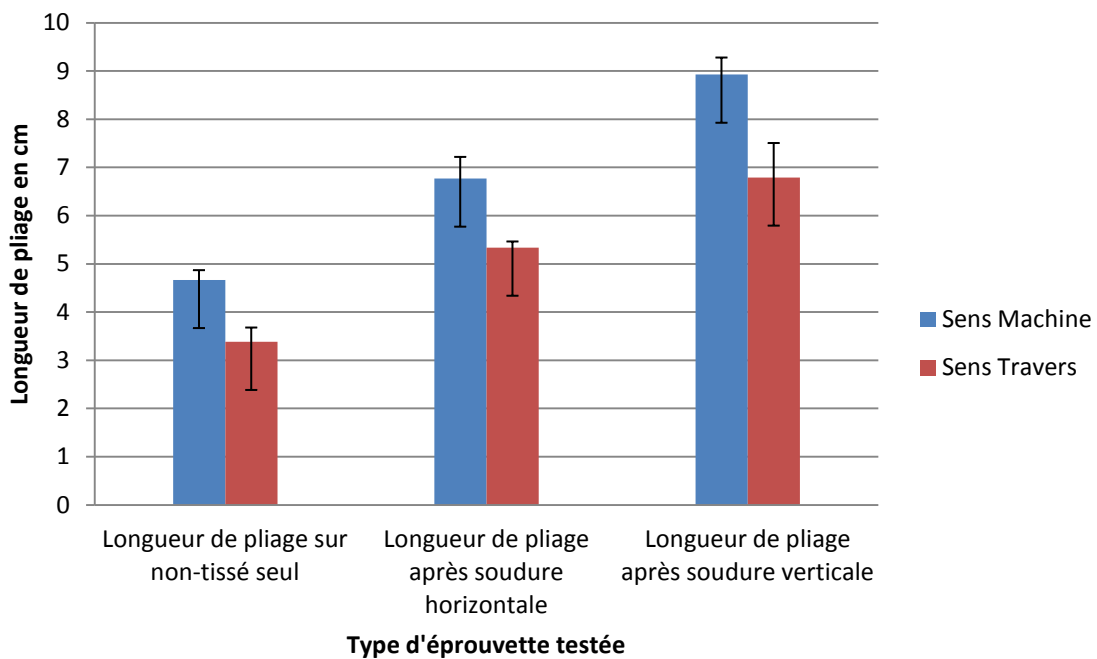


Graphique 11 : Déformation maximale pour les éprouvettes testées en non-tissé JA2b

Sur le Graphique 11, la déformation maximale est obtenue pour une éprouvette non-tissée sans soudure dans le sens Travers avec une valeur de 88 %. Ce qui signifie que, sous l’effet d’une contrainte, l’éprouvette peut se déformer jusqu’à 88 % de sa taille initiale. Une valeur importante de déformation est également obtenue pour une éprouvette en non-tissée sans soudure dans le sens Machine. Pour les éprouvettes soudées, la déformation maximale est plus faible, de l’ordre de 55 %. Cela s’explique par la modification subie par la structure non-tissée après soudure. Pour des éprouvettes testées en sens Machine, la déformation maximale est plus élevée après soudure verticale. Pour des éprouvettes testées en sens Travers, la déformation maximale est plus importante après soudure horizontale.

1.2.4 Flexibilité des non-tissés

Les mesures de flexibilité ont été faites sur le non-tissé JA2b. La longueur de pliage a été mesurée sur le non-tissé sans soudure, dans les deux sens. Puis les mesures ont été réalisées sur des éprouvettes ayant subies des soudures horizontales ou verticales. Le Graphique 12 donne les résultats obtenus.



Graphique 12 : Mesures de longueur de pliage sur le non-tissé JA2b, avec et sans soudure ultrason

Lors de la mesure de la longueur de pliage sur le non-tissé sans soudure, le sens Travers présente une valeur plus faible que le sens Machine. Le sens Travers est donc plus souple que l'autre. La soudure ultrason, peu importe le sens, a évidemment un impact sur la flexibilité. La soudure verticale apporte une longueur de pliage plus importante, et donc une flexibilité plus faible. La longueur de pliage après soudure verticale est presque deux fois plus grande que pour le non-tissé seul. Un comparatif peut être fait entre sens Machine et sens Travers. Pour chaque type de test effectué (avec ou sans soudure), le non-tissé est plus flexible (longueur de pliage plus faible) dans le sens Travers.

Si ces résultats sont comparés avec ceux obtenus au Graphique 10, une meilleure flexibilité s'obtient avec une importante résistance à la rupture. La flexibilité du support est donc en lien avec la résistance à la rupture.

1.2.5 Elaboration de l'afficheur électrochrome de première génération avec le système d'assemblage Intellitex

Le premier afficheur électrochrome a été réalisé en gardant à l'esprit l'adaptabilité du prototype au système d'assemblage.

Le procédé de fabrication peut être décrit de la manière suivante (Figure 51) :

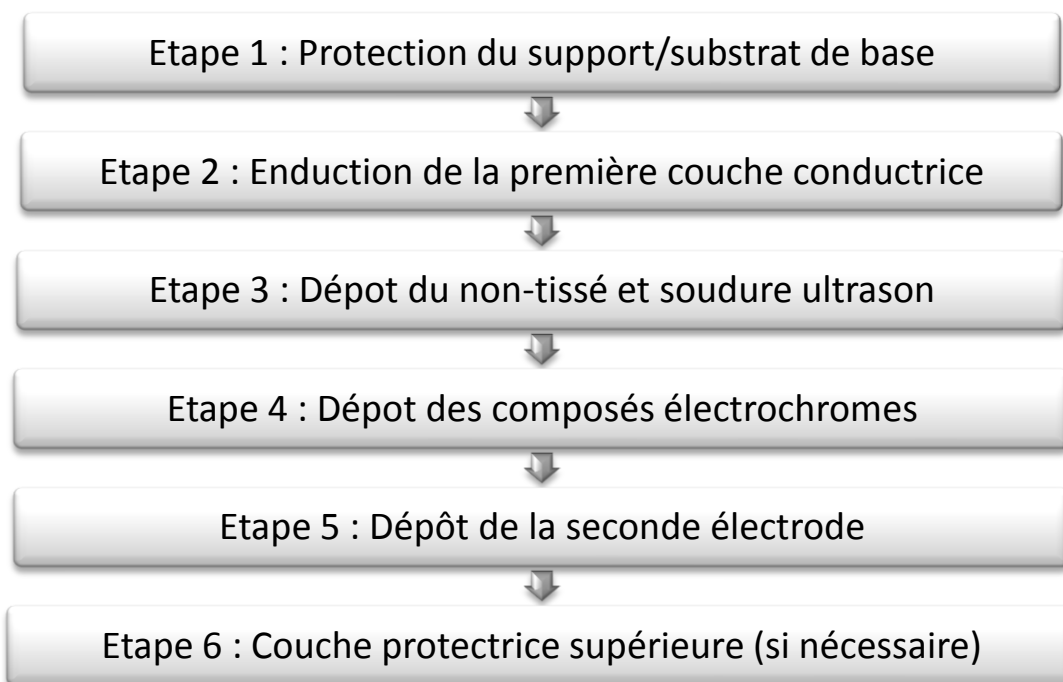


Figure 51 : Procédé d'élaboration d'un afficheur électrochrome par le système d'assemblage Intellitex

Le procédé d'élaboration décrit par la Figure 51 peut-être détaillé comme suit:

Etape 1 : Une pré-enduction sur le textile de base pour le rendre totalement étanche à l'air, s'il ne l'est pas déjà. Il est possible d'enduire le textile avec les produits Appretan 96100 et Nuva N2155 pour un ratio de 80/20 en masse. Ce mélange se réticule au bout de plusieurs heures à l'air libre ;

Intellitex

Etape 2 : Enduction de la première couche conductrice. En raison de l'épaisseur significative du non-tissé JA2b (1,1 mm) il est possible d'utiliser un composé conducteur électrique non-transparent, voire foncé, car le non-tissé permettra d'occulter totalement cette couche. Il sera possible de déposer par la machine de l'IFTH un mélange de Noir de Carbone et de résine acrylique Appretan 96100 pour un ratio de 20/80. Il n'est pas non plus nécessaire d'appliquer un traitement thermique, la résine réticule en quelques heures. Pour l'application de cette couche, il y a deux solutions, soit on dessine directement la forme des pixels à l'aide de la seringue (machine de l'IFTH), soit on dépose la couche conductrice sur l'ensemble de la surface. La première solution sera plus longue que la première, mais évitera éventuellement des soucis lors de la soudure par ultrasons ;

Etape 3 : Dépôt du non-tissé JA2b sur le support initial, puis soudure par ultrason pour délimiter les pixels. L'avantage de cette étape est qu'il ne faut pas de colle pour assembler les deux supports textiles. Etant tous les deux de même composition (exigence initiale), la soudure par ultrason est un bon compromis. Il est néanmoins nécessaire de maîtriser les paramètres de soudure pour éviter de percer (ou de trop altérer) l'un ou l'autre des supports textiles ;

Etape 4 : Dépôt par seringue ou jet d'encre du mélange de précurseurs pour former le Bleu de Prusse. Le mélange sera déposé dans chacun des pixels. Le volume peut-être adapté pour chaque pixel, par le biais de la machine de l'IFTH ;

Etape 5 : Dépôt de la seconde électrode. Pour cette étape, il y a deux solutions. Soient des films de PET/ITO sont soudés par ultrason, soient des pistes d'encre conductrice sont déposées par seringue, sur les lignes thermosoudées, type PEDOT. Pour la solution du film PET/ITO, il ne sera pas possible d'alimenter les pixels indépendamment les uns des autres. Pour l'impression de pistes conductrices, il reste à déterminer quelle encre sera la mieux adaptée. La soudure par ultrason de fils conducteurs développés par Schappe Techniques peut être envisagée;

Etape 6 : Impression d'une couche protectrice. Si des pistes conductrices sont imprimées, il faudra procéder à l'impression d'une couche protectrice pour protéger le mélange de précurseurs vis-à-vis de l'air. Le composé pouvant être utilisé est une

fois de plus la résine acrylique Appretan 96100 avec le composé NUVA N2155, afin d'obtenir une barrière flexible étanche à l'eau et à l'air, et conserver la transparence.

1.3 Conclusions

Nous avons décrit comment nous sommes parvenus à l'élaboration du premier afficheur électrochrome textile.

La première partie consistait à décrire la préparation de pixels (réservoirs) à partir du non-tissé JA2b en polyester. La soudure ultrason permet la fonte locale des fibres, ceci afin d'éviter la diffusion de liquide entre les pixels. La résolution était une taille de 1 x 1 cm avec la machine de soudure ultrason disponible à l'IFTH.

L'adaptation de la structure électrochrome au textile a été décrite. L'intérêt d'utilisation d'un « spacer » en non-tissé a été rappelé. La première couche conductrice en ITO a été remplacée par un mélange Noir de Carbone/résine acrylique. La dernière couche est toujours le film de PET/ITO assurant à la fois la conductivité, la protection à l'air et la transparence.

Puis, nous avons caractérisé la résistance en traction du non-tissé JA2b avec et sans soudure ultrason, dans les sens horizontaux et verticaux. Le non-tissé JA2b présente une meilleure résistance dans le sens Machine. De plus l'assemblage d'éprouvette dans le sens Machine/Machine présente la meilleure résistance mécanique contrairement aux assemblages Machine Travers et Travers/Travers. En outre, la résistance mécanique est plus élevée dans deux cas sur trois pour une soudure horizontale. Ceci semble logique puisque les éprouvettes sont assemblées sur toute leur largeur, et non pas juste une soudure verticale au centre de l'assemblage.

L'impact de la soudure ultrason sur la flexibilité du non-tissé JA2b a également été mesuré. La soudure a évidemment un impact conséquent sur la flexibilité, ceci est d'autant plus évident pour une soudure verticale, dans le sens parallèle à l'éprouvette, qui vient totalement rigidifier l'éprouvette.

Après des mesures faites au banc de traction, le lien entre flexibilité et résistance à la rupture a été établi pour le non-tissé JA2b.

Intellitex

L'adaptation de ce premier afficheur au système d'assemblage a été décrite. Elle se compose au minimum de quatre étapes si on prend un textile pré-enduit comme base et un film de PET/ITO comme couche finale ; et de six étapes s'il faut pré-traiter le textile de base et protéger la structure dans le cas d'impression de pistes conductrices à la place du film de PET/ITO.

Néanmoins, l'adaptation prévue présente de nombreuses limitations :

- ✓ Le procédé de fabrication décrit précédemment est long, ceci s'explique par le temps d'attente de plusieurs heures lors du dépôt de la résine acrylique afin d'obtenir une réticulation complète sans traitement thermique ;
- ✓ Le deuxième souci rencontré provient de l'étape 3. En effet, venir souder par ultrason le non-tissé sur le support de base n'est pas évident. Il faut tout d'abord réussir à définir les bons paramètres car, même si la composition est la même, il y aura une différence d'épaisseur non négligeable. Il peut également y avoir un souci de soudure en raison de la présence de la couche conductrice en Noir de Carbone. Celle-ci peut entraîner une dégradation de la soudure, ou il peut ne pas y avoir de soudure du tout, ou elle peut se rompre à l'emplacement de la soudure, il n'y aurait alors plus de conductivité sur toute la couche. Si la couche conductrice est imprimée sous forme de pixels, il faudra prévoir l'alimentation électrique de chacun des pixels avant même l'assemblage du non-tissé. Il faudrait également être sûr de pouvoir maîtriser parfaitement l'emplacement de la soudure ultrason, pour que celle-ci se situe exactement sur la séparation entre les pixels. Des fils conducteurs peuvent être utilisés pour alimenter les pixels de Noir de Carbone. La soudure permettrait alors de lier l'ensemble ;
- ✓ L'étape 4 consiste à déposer par seringue le mélange de composés précurseurs amenant, après réaction, au Bleu de Prusse. Il faudrait donc envisager en amont de cette étape, la préparation des composés précurseurs, ainsi que leur mélange juste avant dépôt par seringue. Cette étape implique donc la manipulation de produits chimiques non envisagée, pour le moment, par le système d'assemblage lui-même. De plus, le mélange de précurseurs subissant rapidement un phénomène d'oxydation

Intellitex

à l'air, il faudrait alors envisager de l'encapsuler rapidement, ce qui ne sera pas forcément évident à réaliser ;

- ✓ Concernant l'étape 5, les limitations peuvent venir de des deux types d'électrodes choisies. Dans le cas où on choisirait d'imprimer une encre conductrice transparente sur les lignes de soudures, il faut pouvoir être certain d'obtenir une bonne adhésion, afin d'éviter le phénomène de délaminations. Dans le cas de soudure par ultrason d'un film de PET/ITO, il faudra forcément imprimer des pixels de Noir de Carbone pour la première couche conductrice, pour pouvoir les indexer un par un. La soudure d'un film de PET/ITO amène également plus de rigidité au dispositif complet. De plus après avoir testé la soudure d'un film PET/ITO par ultrason sur un support textile la soudure dégrade fortement la couche d'ITO, passant d'une résistance de 60 Ohms à 400 kOhms/m². Quant à la soudure de fils conducteurs, ceux-ci seront visibles.
- ✓ Pour l'étape 6, s'il est nécessaire d'imprimer une couche protectrice sur l'ensemble du dispositif, alors il faut s'assurer que l'adhésion entre couche protectrice et non-tissé soit bonne. En effet, le non-tissé sera imbibé du mélange de précurseurs, et donc sa surface ne présentera plus les mêmes caractéristiques. Il est indispensable également de s'assurer de la compatibilité entre mélange de précurseurs et résine acrylique protectrice. Enfin, il faudrait que cette étape soit rapide afin d'encapsuler le mélange de précurseurs. Cependant, en raison du temps de réticulation de la résine, le mélange de précurseurs risque de se dégrader.

Enfin, on peut ajouter le fait que, même si l'ensemble des problèmes évoqués précédemment pouvaient être résolus, cela n'en changerait rien quant à l'aspect global du dispositif. En effet, pour une application type prototype, ce système est viable. Or, pour une application commerciale, l'assemblage d'un non-tissé sur un support drapeau l'alourdirait trop, lui ferait perdre ses critères de flottabilité, et surtout augmenterait considérablement la masse surfacique (multiplié par 2 minimum).

Pour toutes ces raisons, nous avons décidé de poursuivre notre développement de structure électrochrome textile. Nous avons également laissé de côté l'utilisation du Bleu de

Intellitex

Prusse, beaucoup trop sensible à l'air et avec une trop faible durée de vie. Toutefois, cette étape nous aura permis de démontrer la faisabilité d'une structure électrochrome textile.

2 Afficheurs de deuxième génération – les polymères conducteurs

Dans la partie précédente, l'élaboration d'un afficheur électrochrome basé sur le Bleu de Prusse intégré dans une structure non-tissée a été décrite. Nous avons poursuivi notre développement de structure avec les polymères conducteurs développés en collaboration avec Dr. Fern M. Kelly, afin d'élargir la palette de couleurs disponibles. Nous expliquons dans cette partie comment nous sommes parvenus à diminuer le nombre de couches, et toutes les conséquences qui en découlent.

2.1 Matériaux et méthodes

Pour cette étude, les polymères conducteurs utilisés sont ceux décrits précédemment (Chapitre 3). En effet, assembler deux supports textiles ensemble n'était pas visuellement acceptable pour nos utilisateurs finaux. Nous nous sommes alors orientés vers une structure totalement textile ; le tout dans un seul et même substrat textile.

2.1.1 Modification de la structure du dispositif électrochrome textile

Après un afficheur électrochrome de première génération à 5 couches, l'objectif de l'afficheur seconde génération est de poursuivre la diminution du nombre de couches du dispositif et du nombre d'étapes de mise en œuvre. L'idée principale a été de mettre le support textile au centre de la structure, assurant à la fois les fonctions de réservoir d'encre électrochrome et de maintien mécanique du dispositif complet. Pour y parvenir, nous avons regroupé d'autres fonctions par couches. La Figure 52 montre la structure développée.

La première couche regroupe désormais les fonctions « conduction d'électrons » et protection à l'air. La seconde couche textile contient la ou les encres électrochromes au sein des pixels, ou réservoirs d'encres. Cette seconde couche sera l'élément central du dispositif et apportera le maintien mécanique nécessaire. La résistance globale du dispositif dépendra du support textile choisi. La dernière couche est constituée d'un film de PET/ITO, assurant à la fois, comme pour la première couche, les fonctions conduction, protection à l'air et transparence.

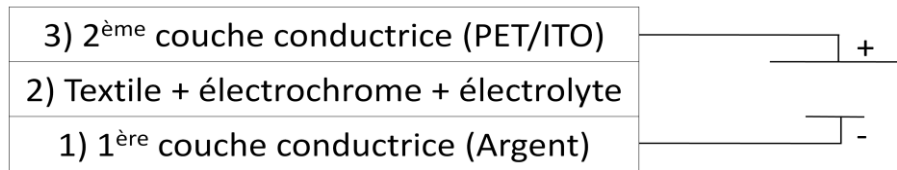


Figure 52 : Structure du dispositif électrochrome textile 3 couches

2.1.1.1 Première couche conductrice

Afin d'optimiser la structure du dispositif électrochrome, une enduction conductrice a été choisie en tant que première électrode. Partant du principe que l'œil regarde le dessus de la structure, la première couche conductrice n'est pas visible. Une enduction avec un mélange résine Appretan/Noir de Carbone pouvait être envisagée. Toutefois, en raison de la couleur finale (noire) donnée par le Noir de Carbone, une enduction d'argent a été préférée.

L'enduction d'argent consiste à mélanger des microbilles de verre recouvertes d'argent (Mecofil SG1-32134, Brazel Technology) avec de la résine Appretan 96100 pour un ratio résine Appretan/microbilles d'argent de 30/70 en masse. Selon les données de la fiche technique, le seuil de percolation (concentration critique à partir de laquelle un système passe de l'état isolat à l'état conducteur lors de l'introduction de charges conductrices [114]) est atteint entre 60 et 65% en masse pour les microbilles d'argent. Ce mélange est réalisé avant la préparation de chaque échantillon. Le mélange peut-être déposé par banc d'enduction pour des surfaces importantes (10 cm x 10 cm) ou au pinceau pour des surfaces plus petites ou des formes complexes.

Les épaisseurs déposées sont situées entre 0,5 et 1 mm, selon que le dépôt du mélange soit fait par banc d'enduction ou au pinceau.

Une autre idée a été l'assemblage d'un film de PET/ITO par soudure ultrason sur le support textile, mais cette idée a été rejetée dans la partie précédente.

2.1.1.2 Support textile utilisé

Nous avons à notre disposition plusieurs types de supports textiles : les supports tissés, les tricots, et des tricots à maille bloquée. Afin d'avoir un support opaque (occulter la sous-

couche conductrice), notre choix s'est porté sur le Déco 200, support en maille jetée fourni par la société Doublet.

Le premier verrou technologique à lever fût de voir comment une structure textile moins compacte et moins dense qu'un non-tissé « réagirait » avec un composé électrochrome. De plus, les supports de base fournis par les utilisateurs finaux ont, pour la plupart, des traitements supplémentaires en fin de fabrication, type azurant optique. Il n'est pas prévu de traiter ou de modifier les supports de base. Aussi, nous avons commencé par comparer l'effet du composé électrochrome dans un non-tissé par rapport à un support en maille. Les tests ont été menés avec le Bleu de Prusse. Puis, des autres tests ont été menés avec les composés définis au Chapitre 3, les polythiophènes.

2.1.1.3 Encapsulation des composés électrochromes dans la structure électrochrome.

Comme pour le non-tissé JA2b, il est nécessaire de délimiter des emplacements (réservoirs) au sein même du support textile afin de créer des pixels de composés électrochromes.

Nous avons souhaité employer la même technologie que pour le non-tissé, soit la soudure ultrason. Cependant, après un premier test, l'utilisation de la même technologie de préparation des pixels semblait compromise pour deux raisons. D'une part le Déco 200 a une épaisseur moindre que le non-tissé, il faut donc réduire la pression et le taux de décibels appliqués sur la machine de soudure ultrason. D'autre part, malgré la variation des paramètres, et contrairement au non-tissé, la soudure ultrason n'a pas le même impact ni le même effet visuel. Si le même résultat souhaiterait être obtenu sur le Déco 200, il n'en résulterait qu'une dégradation totale du Déco 200. A cause de cela, après avoir tenté d'intégrer un colorant classique au sein de pixels soudés, un phénomène de diffusion est apparu. La Figure 53 montre les résultats obtenus.

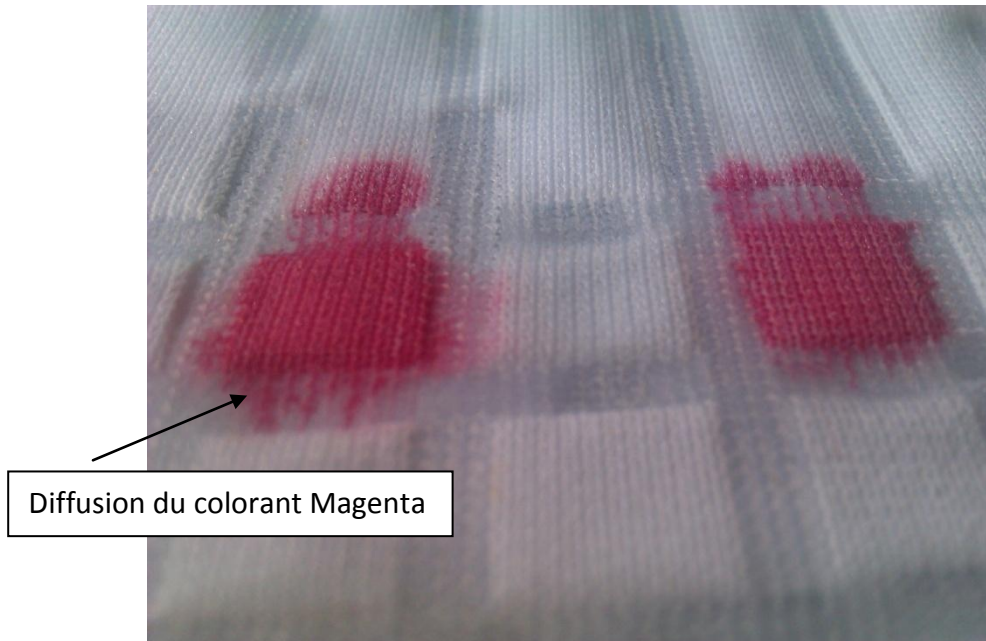


Figure 53 : Diffusion d'un colorant magenta au sein d'une structure tricot après soudure ultrason

Par conséquent, pour les deux raisons expliquées précédemment, nous nous sommes tournés vers une autre solution d'encapsulation : l'utilisation d'un liant basse température pour délimiter des espaces bien précis au sein du Déco 200. Nous avons utilisé le liant Acronal S560 de BASF, disponible en interne. Ce liant est transparent après séchage. Nous avons fait un premier test pour tester la réaction du liant avec le Déco 200. Le liant a été enduit sur une bande d'un centimètre de large, puis une étape de séchage de deux minutes à l'étuve à 100°C est effectuée. Afin de tester l'efficacité du liant, le même test a été reproduit, avec le dépôt de colorant, pour vérifier s'il y a diffusion.

2.2 Résultats

2.2.1 Dépôts des électrodes

Les Figure 54 et Figure 55 nous montre les résultats obtenus après soudure d'un ou de deux films de PETITO.



Figure 54 : Soudure d'un film de PET/ITO sur une face de Déco 200



Figure 55 : Soudure de deux films de PET/ITO de part et d'autre du Déco 200

Intellitex

Visuellement, pour la soudure d'un seul film, le produit final semble plus acceptable que la soudure avec le non-tissé. Quant à la soudure avec deux films de PET/ITO, la flexibilité diminue, la structure complète devient même rigide.

De plus, il faut souligner que la couche d'ITO s'altère fortement après soudure par ultrason. On passe d'une résistance de 60 à 400 kOhms/m².

Nous sommes donc dans l'obligation de nous orienter vers une autre solution pour les électrodes.

L'enduction d'argent a permis de résoudre le problème de l'électrode inférieure. Grâce au mélange résine acrylique Appretan/microbilles d'argent pour un ratio de 30/70 en masse, nous obtenons une couche conductrice fine, réticulable à 100°C ou à l'air libre dans un délai plus long.

L'enduction est déposée, à l'échelle laboratoire, à l'aide d'un pinceau, pour délimiter facilement et exactement à l'emplacement du pixel. Il sera évidemment possible de faire un design plus précis avec le système d'assemblage Intellitex et le dépôt par seringue.

Pour l'électrode supérieure, nous utilisons toujours un film de PET/ITO que nous devons maintenir avec une pince pour le prototype. Le dépôt par seringue ou jet d'encre conductrice transparente, type PEDOT/PSS ou encre Nano développée par la société Polymage, est prochainement envisagé.

2.2.2 Utilisation d'un tricot en tant que « spacer » et élément central du dispositif électrochrome

Le support tricot Déco 200 a été testé dans un premier temps avec le Bleu de Prusse. La Figure 56 montre les résultats obtenus. Ce test a été mené avec les mêmes conditions que celles décrites au Chapitre 2.

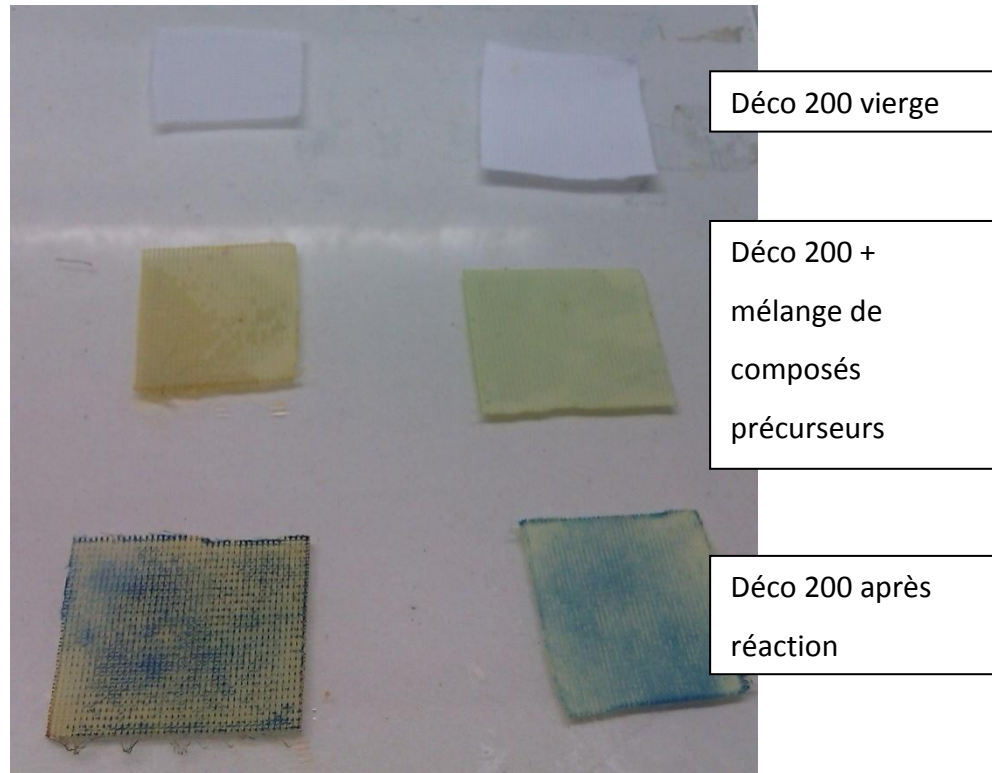


Figure 56 : Insertion du Bleu de Prusse au sein d'un tricot, le Déco 200

Comme le montre la Figure 56, la formation de Bleu de Prusse sur la surface du textile n'est pas homogène. Cela s'explique par une plus faible capacité de rétention du liquide par le tricot, contrairement au support non-tissé. Avant même d'imaginer un traitement complémentaire (exemple : l'ajout d'épaississant), nous avons essayé le même support, mais avec les polythiophènes dispersés dans l'électrolyte (décrits au Chapitre 3). La Figure 57 montre les résultats.



Figure 57 : Composite Tricot/polythiophènes avant et après l'envoi d'un potentiel électrique

La Figure 57 nous montre clairement qu'avec l'utilisation des polythiophènes, l'aspect est totalement différent, le résultat visuel obtenu est bien plus intéressant qu'avec le Bleu de Prusse. Il y a homogénéité du changement de couleur sur toute la surface de l'échantillon textile.

Nous avons donc décidé de poursuivre nos améliorations de structure avec le Déco 200 et les polymères conducteurs.

2.2.3 Encapsulation et préparation des pixels

Les résultats obtenus lors du dépôt de l'Acronal S560 sont décrit par la Figure 58. L'utilisation du liant semble être une nouvelle possibilité d'encapsuler les pixels.

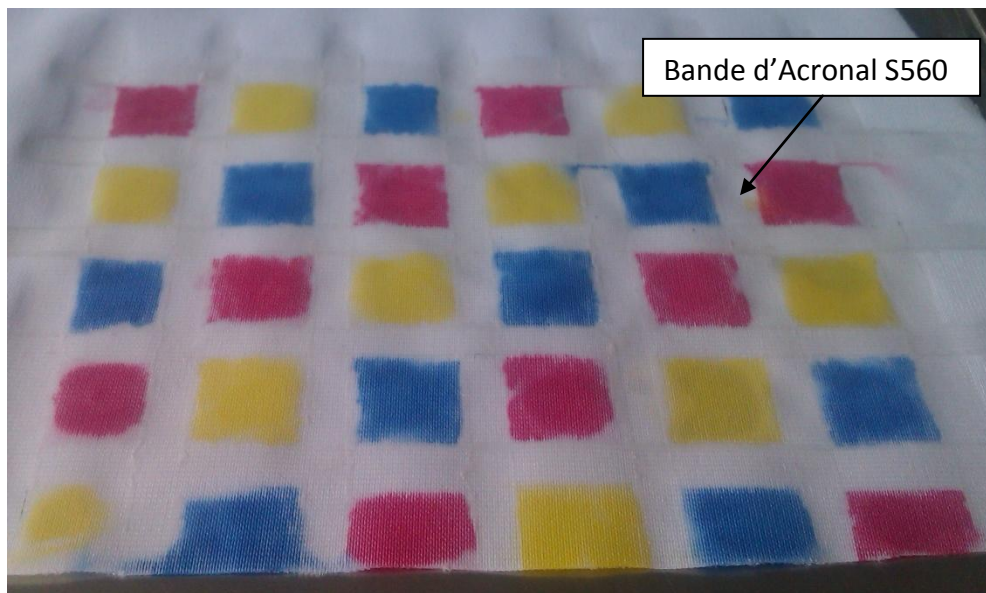


Figure 58 : Tests des pixels formés par liant basse température sur le Déco 200

Pour cette étude, la taille de « bande » pour le liant déposé est de 1 centimètre.

Avec le système d'assemblage développé au sein de l'IFTH, des dépôts de liant par seringue pourront être réalisés plus précisément, avec la possibilité de faire varier la taille de la bande déposée.

Sur la Figure 58, on ne remarque pas de diffusion entre les pixels. Le liant Acronal S560 semble donc être une solution adaptée pour le tricot Déco 200.

2.2.4 Procédé de fabrication de l'afficheur électrochrome seconde génération avec le système d'assemblage Intellitex

L'afficheur électrochrome seconde génération comporte 3 couches, contrairement à l'afficheur de première génération qui en comptait 5. Par conséquent, le nombre d'étapes composant le procédé va également diminuer. La Figure 59 résume les étapes de fabrication d'un afficheur électrochrome seconde génération. Les chiffres affichés entre parenthèse représentent la couche préparée.

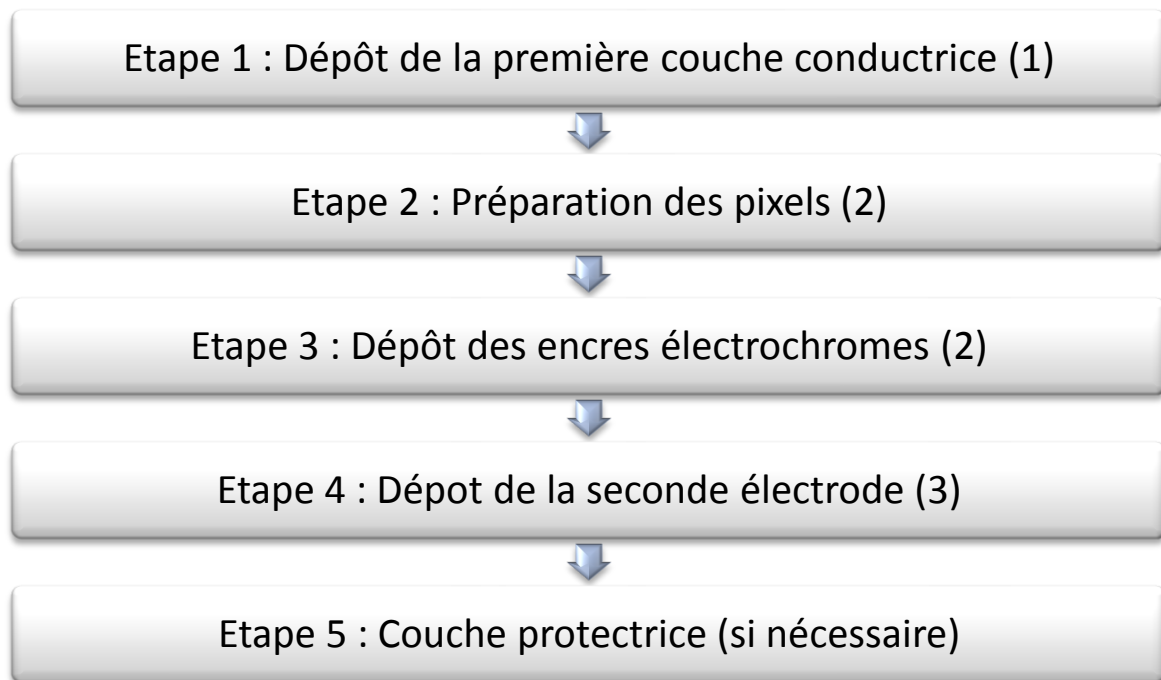


Figure 59 : Etapes de fabrication d'un afficheur électrochrome de seconde génération

Le procédé de fabrication imaginé pour le système d'assemblage est le suivant :

Etape 1 : Dépôt de la première électrode sur le Déco 200. Cette étape pourra se faire sur l'une ou l'autre des faces du Déco 200. Une couche conductrice peut-être déposée sur l'ensemble de la surface, soit en respectant le design de pixels. Pour cette électrode, on pourra dans un premier temps conserver le mélange résine acrylique/microbilles d'argent. Si la forme de pixels est indiquée, il faudra alors voir pour l'alimentation des pixels indépendamment les uns des autres. Un traitement thermique sera nécessaire pour faire réticuler la résine acrylique, durant 3 minutes à 100°C ;

Entre l'étape 1 et l'étape 2, il est nécessaire de retourner le support textile.

Etape 2 : Dépôt du liant basse température pour la délimitation des pixels. Ce liant peut-être déposé par seringue ou par impression jet d'encre. Le liant sera éventuellement à adapter en fonction du support (tissu, tricot ou éventuellement non-tissé). La largeur de bande de liant sera également à déterminer selon le support et le composé électrochrome choisi, afin d'éviter la diffusion. Un traitement thermique à 100°C durant une minute est nécessaire pour obtenir une réticulation complète du liant ;

Etape 3 : Dépôt du mélange électrolyte/composés électrochromes par seringue ou jet d'encre. La viscosité du mélange sera adaptée selon la technique utilisée. La liste des composés électrochromes est celle déjà établie au Chapitre 3, avec des polythiophènes ou mélange de polythiophènes ;

Etape 4 : Dépôt de la seconde électrode. Le film PET/ITO sera utilisé en tant qu'électrode supérieure. Le film de PET/ITO peut-être assemblé au support Déco 200 par collage à l'aide de la résine acrylique Appretan, avec addition ou non de microbilles d'argent si une colle conductrice est souhaitée. Un traitement thermique sera nécessaire afin de réticuler la résine acrylique si elle est choisie. Le raccordement électrique du film PET/ITO peut se faire par assemblage d'un fil conducteur (argent, inox, etc.) et du mélange résine acrylique/microbilles d'argent, le tout déposé sur le film PET/ITO et traité thermiquement 3 minutes à 100°C. Le film de PET/ITO pourra être déposé sur toute la surface, alors l'électrode inférieure sera sous forme de pixels, pour les alimenter indépendamment les uns des autres. Une autre solution sera le dépôt du film PET/ITO à l'emplacement des pixels électrochromes, un raccordement de chacun des pixels devra être fait dans ce cas, soit à l'aide de fils conducteurs, soit par impression d'un composé conducteur, tel que le PEDOT-PSS Orgacon, commercialisé par AGFA.

Contrairement au procédé de fabrication décrit dans la première partie de ce chapitre, la technologie ultrason n'intervient pas pour ce procédé de fabrication. On fait toutefois appel à un traitement thermique (Infrarouge, Chauffage radian) pour la réticulation de la résine acrylique Appretan 96100.

2.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit l'élaboration d'un afficheur électrochrome seconde génération, qui regroupe l'amélioration de la structure avec l'utilisation de composés organiques, les polymères conducteurs.

La structure nouvellement utilisée a été expliquée. Désormais, une structure à 3 couches est utilisée, avec le support textile au centre qui assure à la fois le réservoir d'encre électrochromes, et apporte le maintien mécanique à l'ensemble du dispositif électrochrome. La première électrode utilisée consiste en un mélange de résine acrylique Appretan 96100 et des microbilles d'argent, pour un ratio en résine acrylique/microbilles d'argent de 30/70 en masse.

Dans le cas d'utilisation d'un support textile en tricot, la technologie ultrason n'est pas utilisable. Après insertion de colorants classiques (Jaune, Cyan, Magenta) au sein des pixels thermosoudés, un phénomène de diffusion entre les pixels est obtenu. L'utilisation d'un liant basse température comme dispositif de scellement des pixels permet de palier le problème de diffusion de liquide. Le liant basse température choisi (Acronal 500, BASF) réticule à basse température (100°C) et offre une barrière résistante à la diffusion de liquide au sein du tricot Déco 200, pour une largeur de bande de 1 centimètre.

Pour une utilisation en laboratoire, le film de PET/ITO est conservé en tant que seconde électrode (ou électrode supérieure) transparente.

L'insertion de composés organiques donne un résultat visuel satisfaisant. Une homogénéité du phénomène de changement de couleur est observée contrairement au composé inorganique Bleu de Prusse.

Le procédé de fabrication d'un afficheur électrochrome seconde génération par le système d'assemblage Intellitex a été décrit. Par rapport au procédé décrit pour les afficheurs première génération, le procédé de fabrication pour les afficheurs de seconde génération est diminué d'une étape. Il faut toutefois ajouter une étape de retournement du support (non-inclus dans le schéma du procédé) ainsi qu'un traitement thermique à deux reprises.

Ce procédé de fabrication présente des limitations et des points à améliorer:

Intellitex

- ✓ La préparation du mélange servant à la première couche conductrice. Tant que la solution du mélange conducteur à base de microbilles d'argent sera choisi, il sera nécessaire de réaliser le mélange résine acrylique/microbilles d'argent avant le dépôt par seringue. Ce mélange ne peut pas, dans l'état actuel, être réalisé par le système d'assemblage Intellitex. La même remarque peut-être faite pour la préparation des composés électrochromes organiques. Il est nécessaire de préparer le mélange électrolytes + polymères conducteurs avant son introduction dans le système d'assemblage ;
- ✓ Un autre point de discussion est le traitement thermique nécessaire à la réticulation de la résine acrylique et du liant basse température. Ce traitement thermique peut-être évité dans le cas de la résine acrylique, il faudrait alors plusieurs heures pour que la résine réticule à l'air libre. Dans le cas du liant basse température, le traitement thermique est indispensable.

Le procédé de fabrication pour les afficheurs seconde génération possède l'avantage d'être plus rapide car moins d'étapes de fabrication sont nécessaires pour obtenir un produit. De plus, ce procédé possède un avantage majeur, cela provenant de la stabilité des composés organiques par rapport aux composés inorganiques. La dégradation est plus lente.

Ce procédé de fabrication sera mis en œuvre prochainement sur le système d'assemblage Intellitex, afin d'optimiser l'ensemble des paramètres, et aussi essayer de faire varier le support textile (utilisation d'un support en maille bloquée par exemple).

3 Utilisation du système d'assemblage Intellitex pour la réalisation d'un afficheur électrochrome

3.1 Matériaux électrochromes utilisés

Nous avons décrit l'utilisation de composés inorganiques, ainsi que celle pour les composés organiques. En terme de couleur, de durée de vie et de moyens d'élaboration, les composés organiques, tels que les polythiophènes, semblent des composés électrochromes prometteurs afin d'étendre la palette de couleurs disponibles pour un afficheur électrochrome.

Les composés électrochromes actuellement disponibles sont ceux décrits dans le Chapitre 3.

3.2 Méthodes employées

Les méthodes employées pour réaliser un afficheur électrochrome sont celles disponibles sur le système d'assemblage Intellitex, soient la soudure ultrason, le dépôt par seringue ou par impression jet d'encre, le collage, le dépôt de composants électroniques. Les afficheurs de première et de deuxième génération ont été construits en tenant compte de ces technologies, et plus particulièrement le dépôt par seringue et la soudure ultrason. Une prochaine méthode à développer sera le dépôt d'un, de plusieurs, ou de tous les composants d'un afficheur électrochrome par impression jet d'encre ou par seringue directement sur le support textile.

La technologie utilisée actuellement est le dépôt par seringue (Figure 60).

Intellitex

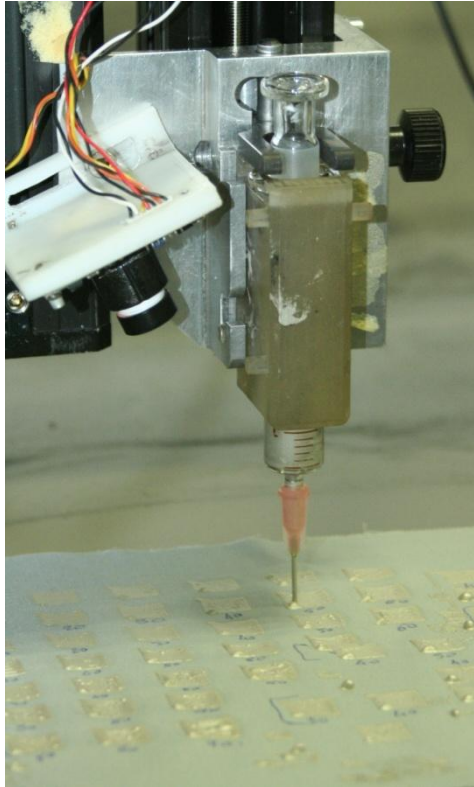


Figure 60 : Dépôt par seringue, piloté par ordinateur, disponible sur le système d'assemblage

Intellitex

3.2.1 Réalisation d'une forme par le biais du système d'assemblage Intellitex

Au sein du projet Intellitex, l'IFTH a choisi d'utiliser le logiciel Adobe Illustrator comme support de design de prototype. Il s'agit de réaliser la forme voulue, qui sera ensuite vectorisée par le logiciel lui-même. La Figure 61 montre une capture d'écran du logiciel.

Intellitex

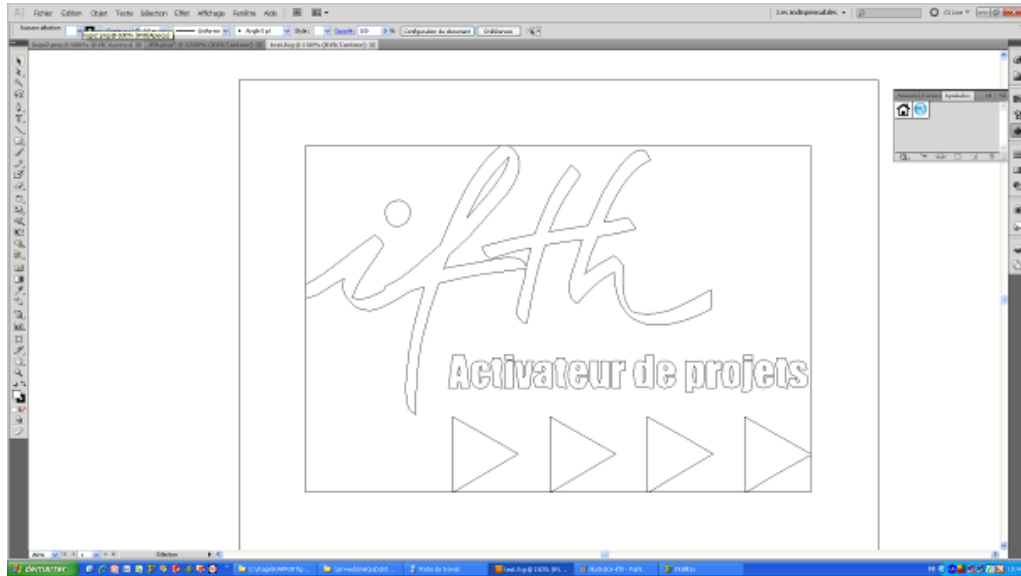


Figure 61 : Vectorisation du logo IFTH ave Adobe Illustrator et utilisation de celui si pour les différentes étapes de CAO

Après avoir représenté la forme souhaitée et après enregistrement, un logiciel « convertisseur » permettant d’obtenir un fichier au format XML, et de transformer les informations initiales en commande moteur, est utilisé (Figure 62).

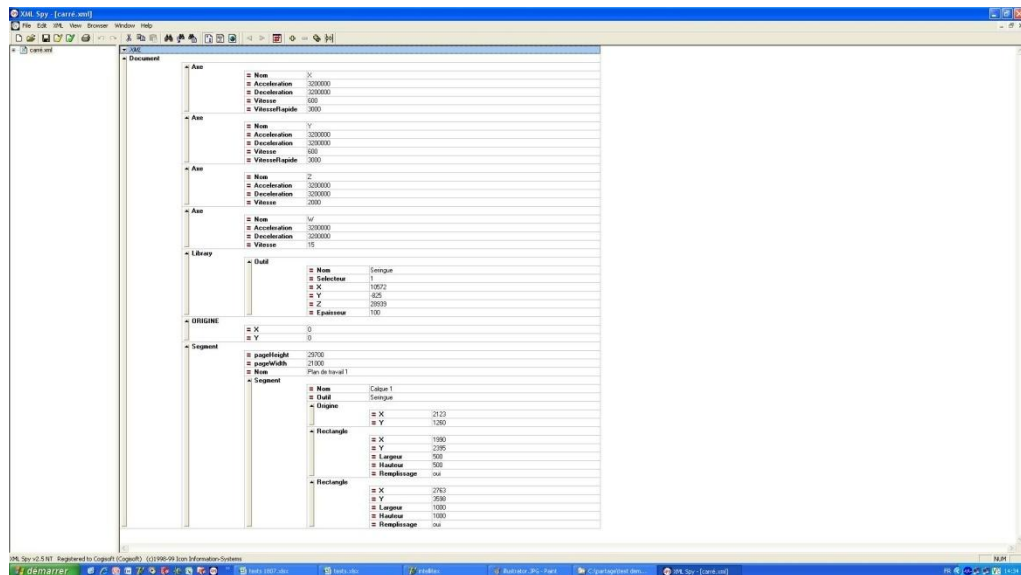


Figure 62 : Fichier XML permettant la transformation de données en commandes moteur.

L’étape suivante est la réalisation de la forme souhaitée sur le support textile. Le dépôt par seringue est utilisé (Figure 60) et est piloté par ordinateur (Figure 63).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'association des composés électrochromes et du textile, dans le but de réaliser un afficheur dynamique, revêt un caractère original. L'étude bibliographique a montré qu'il n'existait pas actuellement de dispositif correspondant à cette association. Les recherches précédentes portaient sur l'élaboration d'afficheur électrochrome sur des structures rigides (verre) ou polymériques (PET). La réalisation d'un afficheur électrochrome réside dans l'élaboration d'une structure multicouche de type « sandwich ». Initialement, le dispositif était composé de 7 couches, mais plusieurs études ont démontré la réduction de ce nombre en associant plusieurs fonctions pour une seule couche. L'étude bibliographique a également montré la pluralité de composés électrochromes réalisables, en particulier pour les composés organiques tels que les polymères conducteurs, seuls ou mélangés ensemble.

L'objectif de cette étude était de démontrer la possibilité de combiner un support textile et les composés électrochromes. La partie innovante de ce travail repose sur l'élaboration d'un afficheur électrochrome textile, avec une structure composée de 3 couches contrairement à 7 pour un dispositif classique.

La partie expérimentale de cette thèse se décompose en deux parties. La première partie démontre la faisabilité d'un afficheur électrochrome textile. La deuxième partie explique l'amélioration de l'afficheur textile électrochrome par l'utilisation de composés organiques.

Concernant l'étude de faisabilité d'un afficheur textile électrochrome, le composé inorganique Bleu de Prusse, passant du jaune au bleu, a été sélectionné. En raison de son état liquide, l'utilisation d'un « spacer » non-tissé, en polyester, a permis le maintien du composé électrochrome entre les deux électrodes. Le second rôle de ce « spacer » était d'éviter les courts-circuits entre les électrodes. Un autre avantage de la forme liquide du composé électrochrome était de ne pas avoir à ajouter d'électrolyte, ou de couche de stockage d'ions, le tout étant contenu dans le mélange de composés précurseurs initialement. Un changement de couleur a été obtenu, pour les meilleurs paramètres choisis, au bout de 20 secondes, après une tension appliquée de 5,5 V. Toutefois, une étude a montré l'instabilité du Bleu de Prusse dans le temps. La réaction menant au Bleu de Prusse se produit naturellement, mais de manière lente. De plus, une autre étude a mis en évidence

la faible durée de vie du Bleu de Prusse après plusieurs cycles de fonctionnement. Grâce à cette première partie, la structure du dispositif électrochrome a permis de réduire le nombre de couches, passant de 7 à 5.

Après avoir démontré la faisabilité de l'afficheur textile électrochrome, le développement de nouveaux composés électrochromes, les polythiophènes, a été investigué dans une seconde partie, en collaboration avec Dr. Fern Kelly. L'utilisation de la polyaniline, polymère conducteur, sous forme solide a montré une meilleure durée de vie contrairement aux composés inorganiques, mais pas encore suffisante, notamment en raison de la forme solide. Par conséquent, les polythiophènes ont été sélectionnés. Leur maintien au sein de la structure textile repose sur la viscosité importante obtenue après mélange avec la solution d'électrolyte. Le changement de couleur entre forme neutre et forme oxydée est obtenu sous 3 V durant moins d'une minute. Ce changement de couleur est réversible avec les mêmes paramètres. Pour multiplier le nombre de couleurs disponibles, les polythiophènes ont été mélangés entre eux, avec variation du ratio massique. D'autres couleurs sont maintenant disponibles. Il est possible, pour deux mélanges différents, d'avoir la même couleur sous l'état neutre, mais une couleur différente à l'état oxydé. Les polythiophènes semblent donc être les composés présentant le plus d'avantages pour cette étude.

La dernière partie de ce travail portait sur l'adaptation et la mise en production d'un afficheur textile électrochrome sur le système d'assemblage Intellitex. Dans un premier temps, l'adaptation de l'afficheur électrochrome dit de « première génération » a été décrite. Des tests de traction ont été menés quant à l'impact de la soudure ultrason sur la résistance à la rupture, la déformation maximale et la flexibilité. Un procédé de fabrication d'un afficheur électrochrome a été établi, avec le détail pour chacune des étapes prévues. Cette étude a été finalisée par l'explication des limitations de l'afficheur électrochrome de première génération. Puis, une description de l'afficheur seconde génération, avec l'utilisation de polythiophènes, a été commentée. Les polythiophènes présentent l'avantage d'avoir une durée de vie plus longue que le Bleu de Prusse. En outre, la structure électrochrome s'est améliorée, passant de 5 à 3 couches. L'électrode inférieure a été remplacée par une enduction à base d'argent. Le « spacer » textile est désormais le tricot en maille jetée Déco 200, fourni par la société Doublet. Dès lors, les propriétés de l'afficheur

textile électrochrome dépendent en majeure partie de la structure textile choisie en tant que « spacer ». La réalisation de pixels au sein du tricot passe par l'utilisation et l'enduction du liant Acronal S560, qui inhibe la diffusion des composés électrochromes entre les pixels. Le procédé de fabrication de l'afficheur seconde génération a été détaillé ainsi que chacune des étapes le constituant. Enfin, l'emploi du système d'assemblage pour la réalisation d'un afficheur électrochrome textile a été présenté. L'IFTH utilise l'interface d'Adobe Illustrator afin de réaliser les formes ou les dessins à réaliser. Ces formes créées, elles sont enregistrées, converties, puis représentées sur le textile à l'aide du dépôt par seringue, piloté par ordinateur. De nombreuses formes seront réalisables, tout en tenant compte de la manière de les établir sous Adobe Illustrator.

Dans un avenir proche, la réalisation d'afficheur textile électrochrome sera faite par le système d'assemblage. Des tests préliminaires seront nécessaires afin de déterminer la compatibilité avec le dépôt par seringue (viscosité, température, etc.).

D'autres composés électrochromes vont être préparés, ceci afin d'élargir la gamme de couleurs disponibles.

Des tests d'impression de lignes conductrices à base de PEDOT-PSS vont être menés, afin de substituer le film de PET/ITO. Grâce à l'impression de ces pistes, l'objectif sera d'indexer chacun des pixels. Des multiplexeurs seront greffés au textile, et des petites séquences vont être implémentées, afin de mettre en œuvre un afficheur dynamique.

Enfin, après ajustement des paramètres de dépôts, la production de petites séries d'afficheurs textile électrochromes sera démarrée. D'autres applications sont déjà envisagées, comme l'habillement ou le transport.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] [En ligne]. Available: [1]
http://portailgroupe.afnor.fr/public_espacenormalisation/BNITHPRODUITSTEXTILES/14954694_1.pdf. [Accès le 9 Juillet 2012].
- [2] [En ligne]. Available: <http://digitalexperience.cavi.dk/?p=365>.
- [3] [En ligne]. Available: <http://www.hitech-projects.com/euprojects/myheart/en/objectives.html>.
- [4] «Inteltext Project,» [En ligne]. Available: <http://www.inteltext.eu/>. [Accès le 9 Juillet 2012].
- [5] [En ligne]. Available: <http://www.clevertex.net>. [Accès le 9 Juillet 2012].
- [6] [En ligne]. Available: <http://www.proetex.org/>. [Accès le 9 Juillet 2012].
- [7] «Comprendre la couleur et maîtriser les profils ICC,» [En ligne]. Available: <http://www.profil-couleur.com/>. [Accès le 27 Mars 2012].
- [8] Centre Médico-chirurgical d'Ophtalmologie Saint Jean de Védas, [En ligne]. Available: <http://www.vedas-ophtalmologie.fr/yeux.html>. [Accès le 06 Juin 2012].
- [9] S. Martrenchard-Barra, «Universalis,» [En ligne]. Available: <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/lumiere/>. [Accès le 27 Mars 2012].
- [10] A. Maltais, D. Dubet, F. Roy et M. Fiset, «Optical anisotropy of a color-etched AZ91 magnesium alloy,» *Materials Characterization*, vol. 54, p. 315– 326, 2005.
- [11] A. H. Munsell, *A Color Notation*, Baltimore: Munsell Color Compagny, 1905.
- [12] X-Rite Compagny, *Munsell Book of Colors*, USA.
- [13] M. L. Gulrajani, *Colour measurement : Principles, advances and industrial applications*, Philadelphie: Woodhead Publishing, 2010.
- [14] CIE Publications, *CIE Recommendations Uniform Colour Spaces, Colour difference Equations and Metric Colour Terms*, 1976.

- [15] A. K. R. Choudhury, «Scales for communicating colors,» chez *Colour measurement : principles, advances and industrial applications*, Philadelphie, Woodhead Publishing Limited, 2010, pp. 19-69.
- [16] C. Granqvist, *Handbook of inorganic electrochromic materials*, Uppsala: Elsevier, 1995.
- [17] F. Carpi et D. D. Rossi, «Colours from electroactive polymers: Electrochromic, electroluminescent and laser devices based on organic materials,» *Optics & Laser Technology*, vol. 38, pp. 292-305, 2006.
- [18] S. K. Deb, «A novel electrophotographic system,» *Applied optics*, vol. 8, n° 151, pp. 192-195, 1969.
- [19] S. K. Deb, «Optical and Photoelectric Properties and Color Centers in Thin Films of WO₃,» *Philosophical Magazine*, vol. 27, pp. 801-822, 1973.
- [20] B. W. Faughnan et R. S. Crandall, «Electrochromic display based on WO₃,» chez *Display device*, vol. 40, Berlin, Springer-Verlag, 1980, pp. 181-211.
- [21] J. J. Berzelius, «Afhandlingar i fysik,» *Kemi och mineralogie*, vol. 4, pp. 293-307, 1815.
- [22] F. Wöhler, *Ann. Phys.*, vol. 2, pp. 350-358, 1824.
- [23] N. Kobozev et N. Nekrassow, «Bildung freier Wasserstoffatome bei Kathodenpolarisation der Metalle,» *Zeit. für Elektrochem*, vol. 36, pp. 529-544, 1930.
- [24] E. O. Brimm, J. C. Brantley, J. H. Lorenz et M. H. Jellinek, «Sodium and Potassium Tungsten Bronzes,» *Journal of the american chemical society*, vol. 73, n° 111, pp. 5427-5432, 1951.
- [25] Philips, «Image display apparatus». Brevet 1,302,000, 4 Janvier 1973.
- [26] C. J. Schoot, J. J. Ponjee, H. T. V. Dam, R. A. V. Doorn et P. T. Bolwijn, «New electrochromic memory display,» *Applied physics letters*, vol. 23, n° 164, pp. 64-65, 1973.
- [27] A. R. Kmetz et F. K. V. Willisen, *Nonemissive Electrooptic Displays*, New York: Plenum

- Press, 1976.
- [28] P. R. Somani et S. Radhakrishnan, «Electrochromic materials and devices: present and future,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, pp. 117-133, 2002.
- [29] L. S. Park, J. W. Park, H. Y. Choi, Y. S. Han, Y. Kwon et H. S. Choi, «Fabrication of charged particles for electrophoretic display,» *Current Applied Physics*, vol. 6, pp. 644-648, 2006.
- [30] «E-Ink,» [En ligne]. Available: <http://www.eink.com/>. [Accès le 26 juin 2012].
- [31] [En ligne]. Available: http://www.eink.com/customer_showcase_kindle.html. [Accès le 26 juin 2012].
- [32] [En ligne]. Available: http://www.eink.com/customer_showcase_seikowatch.html. [Accès le 26 juin 2012].
- [33] D. J. Broer, R. Penterman, S. I. Klink, J. Vogels, E. Huitema et H. d. Koning, «Single-substrate Liquid Crystal Displays by Photo-enforced Stratification,» *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, pp. 1-4, 2004.
- [34] P. BAROIS, «Cristaux Liquides,» *Techniques de l'ingénieur*, pp. a-1325.
- [35] T. Z. Oo, R. D. Chandra, N. Yantara, R. R. Prabhakar, L. H. Wong, N. Mathews et S. G. Mhaisalkar, «Zinc Tin Oxide (ZTO) electron transporting buffer layer in inverted organic solar cell,» *Organic Electronics*, vol. 13, p. 870–874, 2012.
- [36] J. P. Coleman, A. T. Lynch, P. Madhukar et J. H. Wagenknecht, «Antimony-doped tin oxide powders: Electrochromic materials for printed displays,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 56, pp. 375-394, 1999.
- [37] J. H. Park, S. Jang, D. Byun et J. K. Lee, «Fluorine doped gallium tin oxide composite films as transparent conductive oxides on polyethylene terephthalate film prepared by electron cyclotron resonance metal organic chemical vapor deposition,» *Thin Solid Films*, vol. 519, p. 6863–6867, 2011.
- [38] R. Fong, U. v. Sacken et J. R. Dahn, «Studies of Lithium Intercalation into Carbons

- Using Nonaqueous Electrochemical Cells,» *Journal of Electrochemical Society*, vol. 137, n° 17, pp. 2009-2013, 1990.
- [39] A. Hérold, «Recherche sur les composés d'insertion du graphite,» *Bulletin de la Société Chimique de France*, pp. 999-1012, 1955.
- [40] J. NAGAI, T. SEIKE, Y. SHIGESATO et T. KAMIMORI, «Dimmer body». Japon Brevet JP 63-106730, 11 Mai 1988.
- [41] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer et D. R. Rosseinsky, *Electrochromism : Fundamentals and Applications*, New York: V.C.H, 1995.
- [42] D. T. Sawyer et J. L. Roberts, *Experimental Electrochemistry for Chemists*, New York: Wiley, 1974.
- [43] K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, H. Sasaki, S. Kondo, Y. Michiue, S. Nakano, M. Tabuchi et M. Watanabe, «Solid state batteries with sulfide-based solid electrolytes,» *Solid State Ionics*, vol. 172, p. 25–30, 2004.
- [44] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer et D. R. Rosseinsky, *Electrochromism and electrochromic devices*, New York: Cambridge University Press, 2007.
- [45] D. Mecerreyes, R. Marcilla, E. Ochoteco, H. Grande, J. A. Pomposo, R. Vergaz et J. M. S. Pena, «A simplified all-polymer flexible electrochromic device,» *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 3555-3559, 2004.
- [46] M. B. Soto et F. Scholz, «The thermodynamics of the insertion electrochemistry of solid metal hexacyanometallates,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 521, pp. 183-189, 2002.
- [47] J. D. Klein, A. Yen, R. D. Rauh et S. L. Causon, «Near-infrared electrochromism in LiC₆₀ films,» *Applied Physics Letter*, vol. 63, pp. 599-601, 1993.
- [48] J. P. Ziegler, «Status of reversible electrodeposition electrochromic devices,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 56, pp. 477-493, 1999.
- [49] A. Streitwieser, *Molecular orbital theory for organic chemists*, New York: Wiley,

- 1961.
- [50] R. J. Mortimer, «Organic electrochromic materials,» *Electrochimica Acta*, vol. 44, pp. 2971-2981, 1999.
- [51] H. Shirakawa, «The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers,» *Synthetic Metals*, vol. 125, pp. 3-10, 2002.
- [52] H. Letheby, «On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline,» *Journal of chemistry society*, vol. 15, pp. 161-163, 1862.
- [53] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gan et A. G. MacDiarmid, «Electrical conductivity in doped polyacetylene,» *Physical Review Letters*, vol. 39, pp. 1098-1101, 1977.
- [54] C. L. Gaupp et J. R. Reynolds, «Multichromic Copolymers Based on 3,6-Bis(2-(3,4-ethylenedioxythiophene))-N-alkylcarbazole Derivatives,» *Macromolecules*, vol. 36, pp. 6305-6315, 2003.
- [55] L. Michaelis, «Semiquinones, the intermediate steps of reversible organic oxidation–reduction,» *Chemical Reviews*, vol. 16, pp. 243-286, 1935.
- [56] L. Michaelis et E. S. Hill, «The viologen indicators,» *The Journal of General Physiology*, vol. 16, pp. 859-873, 1933.
- [57] P. M. S. Monk, *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*, Chichester: J. Wiley and Sons, 1998.
- [58] A. Desbène-Monvernay, P. C. Lacaze et J. E. Dubois, «Polaromicrotribometric (PMT) and IR, ESCA, EPR spectroscopic study of colored radical films formed by the electrochemical oxidation of carbazoles, part I: carbazole and N-ethyl, N-phenyl and N-carbazyl derivatives,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 129, pp. 229-241, 1981.
- [59] A. Desbène-Monvernay, P. Lacaze et A. Cherigui, «UV-visible spectroelectrochemical study of some para- and ortho-benzoquinoid compounds: comparative evaluation of their electrochromic properties,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 260, pp.

- 75-90, 1989.
- [60] A. Bedeloglu, A. Demir, Y. Bozkurt et N. S. Sariciftci, «A flexible textile structure based on polymeric photovoltaics using transparent cathode,» *Synthetic Metals*, vol. 159, p. 2043–2048, 2009.
- [61] J. Yip, S. Jiang et C. Wong, «Characterization of metallic textiles deposited by magnetron sputtering and traditional metallic treatments,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 204, p. 380–385, 2009.
- [62] J. Molina, A. d. Río, J. Bonastre et F. Cases, «Electrochemical polymerisation of aniline on conducting textiles of polyester covered with polypyrrole/AQSA,» *European Polymer Journal*, vol. 45, p. 1302–1315, 2009.
- [63] F. Leroux, «Etude des traitements par plasma à pression atmosphérique,» 2007.
- [64] L. V. d. Schueren, K. D. Clerck, G. Brancatelli, G. Rosace, E. V. Damme et W. D. Vos, «Novel cellulose and polyamide halochromic textile sensors based on the encapsulation of Methyl Red into a sol–gel matrix,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 162, pp. 27-34, 2012.
- [65] P. S. Patil, «Versatility of chemical spray pyrolysis technique,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 59, pp. 185-198, 1999.
- [66] J. P. Coleman, A. T. Lynch, P. Madhukar et J. H. Wagenknecht, «Printed, flexible electrochromic displays using interdigitated electrodes,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 56, pp. 395-418, 1999.
- [67] J. Naigai, G. D. McMeeking et Y. Saitoh, «Durability of electrochromic glazing,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 56, pp. 309-319, 1999.
- [68] C. M. Lampert, A. Agrawal, C. Baertlien et J. Nagai, «Durability evaluation of electrochromic devices - an industry perspective,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 56, pp. 449-463, 1999.
- [69] P. M. M. C. Bressers et E. A. Meulenkaamp, «Electrochromic behavior of indium tin oxide in propylene carbonate,» *Journal of Electrochemical Society*, vol. 145, pp. 2225-

- 2230, 1998.
- [70] U. Gesenhues, «Influence of titanium dioxide pigments on the photodegradation of poly(vinyl chloride),» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 68, pp. 185-196, 2000.
- [71] M. Green, «Atom motion in tungsten bronze thin film,» *Thin Solid Films*, vol. 50, pp. 148-150, 1978.
- [72] S. Passerini, B. Socrasti, V. Hermann, V. Homblad et T. Bartlett, «Laminated electrochromic windows based on nickel oxide, tungsten oxide, and gel electrolyte,» *Journal of Electrochemical Society*, vol. 141, pp. 1025-1028, 1994.
- [73] A. R. Haranahalli et D. B. Dove, «Influence of thin gold surface layer on the electrochromic behavior of WO₃ films,» *Applied Physics Letters*, vol. 36, pp. 791-793, 1980.
- [74] S. J. Yoo, J. W. Lim et Y. E. Sung, «Improved electrochromic devices with an inorganic solid electrolyte layer,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 90, pp. 477-484, 2006.
- [75] J. J. García-Jareño, D. Benito, J. Navarro-Laboulais et F. Vicente, «Electrochemical Behavior of Electrodeposited Prussian Blue Films on ITO Electrodes : An Attractive Laboratory Experience,» *Journal of Chemical Education*, vol. 75, n° 17, pp. 881-884, 1998.
- [76] [En ligne]. Available: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:PotentielOxydoReduction2.png>. [Accès le 3 Juillet 2012].
- [77] «MSDS Indium Ti Oxide coated PET,» [En ligne]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FR&language=fr&productNumber=639303&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Finterface%3DAll%26term%3Dpet%26bito%26lang%3Dfr%26region%3DFR%26focus%3D>. [Accès le 26 juin 2012].
- [78] «EDANA, Applications,» [En ligne]. Available: <http://www.edana.org>. [Accès le 25

- Avril 2012].
- [79] INDA, «Association of the Nonwoven Fabric Industry,» [En ligne]. Available: <http://www.inda.org>. [Accès le 25 avril 2012].
- [80] NF EN ISO 9092, *Textiles. Non-tissés. Définition*, AFNOR, 1988.
- [81] DIN EN 29092, *Textiles. Non-wovens. Definition*, AFNOR, 1992.
- [82] Fiber Innovation Technology, Inc., «4DG Fibers,» [En ligne]. Available: <http://www.fitfibers.com/publications.htm>. [Accès le 30 Mai 2012].
- [83] N. Behary, V. Pasquet et A. Perwuelz, «HYDROPHILISATION OF POLYESTER: A COMPARATIVE STUDY USING LIFE CYCLE ASSESSMENT,» chez *International Textile Apparel Sustainability Conference 2012*, Le Reduit, Moka, ile Maurice, 2012.
- [84] [En ligne]. Available: <http://www.textiles.clariant.com/businesses/textile/internet.nsf/vwWebPagesByID/0ADEF25C595A5344C12571E800503FAA>. [Accès le 26 juin 2012].
- [85] A. L. V. d. Salma, M. Martinez, G. Flika et S. W. Bonga, «Effects of husbandry conditions on the skin colour and stress response of red porgy, *Pagrus pagrus*,» *Aquaculture*, vol. 241, p. 371–386, 2004.
- [86] R. Sève, *Science de la couleur, Aspects physiques et perceptifs*, Marseille: Chalagam Edition, 2009.
- [87] P.-G. d. Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quere, «Capillarité : interfaces mobiles,» chez *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Editions Belin, 2002, pp. 11-37.
- [88] T. Young, «An Essay on the Cohesion of Fluids,» *Transactions of the Royal Society of London*, vol. 95, pp. 65-87, 1805.
- [89] P.G. De Gennes, «The dynamics of reactive wetting on solid surface,» *Physica A*, vol. 249, pp. 196-205, 1998.
- [90] A. Adamson et A. Gast, «The solid-liquid interface – contact angle,» chez *Physical chemistry of surfaces*, John Wiley & Sons, 1997, pp. 347-389.

- [91] S. Coulson, «Plasma treatment of textiles for water and oil repellency,» chez *Plasma technologies for textiles*, R. Shishoo, Éd., Woodhead Publishing, 2007, pp. 183-201.
- [92] G. Palasantzas et J. T. M. D. Hosson, «Wetting on rough surface,» *Acta Materialia*, vol. 49, pp. 3533-3538, 2001.
- [93] B. Elkin, J. Mayer, B. Schindler et U. Vohrer, «Wettability, chemical and morphological data of hydrophobic layers by plasma polymerization on smooth substrates,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 116, pp. 836-840, 1999.
- [94] R. Wenzel, «Resistance of solid surface to wetting by water,» *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 28, p. 998, 1936.
- [95] B. Bhushan et Y. C. Jung, «Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity,» *Ultramicroscopy*, vol. 107, pp. 1033-1041, 2007.
- [96] M. Krasowska, K. Terpilowski, E. Chibowski et K. Malysa, «Apparent contact angles and time of the three phase contact formation by the bubble colliding with Teflon surfaces of different roughness,» *Physicochemical Problems of mineral processing*, vol. 40, pp. 293-306, 2006.
- [97] P. G. D. Gennes, F. Brochart-Wyart et D. Quere, «Capillarité et pesanteur,» chez *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Editions Belin, 2002, pp. 38-68.
- [98] V. Broje et A. A. Keller, «Interfacial interactions between hydrocarbon liquids and solid surfaces used in mechanical oil spill recovery,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 305, pp. 286-292, 2007.
- [99] A. W. Adamson et A. P. Gast, «Capillarity,» *Physical chemistry of surfaces*, pp. 4-47, 1997.
- [100] I. Pezron, G. Bourgain et D. Quere, «Imbibition of fabric,» *Journal of Colloid and interface science*, vol. 173, pp. 319-327, 1995.
- [101] A. Perwuelz, P. Vroman, M. Lewandowski et Y. Zhang, «Etude expérimentale de la diffusion de liquides dans des structures textiles,» chez *Congrès Matériaux*, Dijon,

- 2006.
- [102] L. Zhu, A. Perwuelz, M. Lewandowski et C. Campagne, «Wetting Behavior of Thermal Bonded Polyester Nonwoven Fabrics: Importance of Porosity,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, pp. 387-394, 2006.
- [103] A. Perwuelz, C. Campagne, J. DI et W. Liu, «Surface treatment of fabrics: wetting and capillarity aspect,» chez *World textile conference-4th Autex Conference*, Roubaix, 2004.
- [104] N. Behary, A. P. C. Campagne, D. Lecouturier, P. Dhulster et A. S. Mamede, «Adsorption of surfactin produced from *Bacillus subtilis* using nonwoven PET (polyethylene terephthalate) fibrous membranes functionalized with chitosan,» *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 90, p. 137– 143, 2012.
- [105] F. M. Kelly, J. H. Johnston, T. Borrmann et M. J. Richardson, «Functionalised Hybrid Materials of Conducting Polymers with Individual Cellulose Fibres,» *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 35, pp. 5571-5577, 2007.
- [106] Ding, «A simple, low waste and versatile procedure to make polymer electrochromic devices,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 11873-11878, 2011.
- [107] C. L. Gaupp et J. R. Reynolds, «Multichromic Copolymers Based on 3,6-Bis(2-(3,4-ethylenedioxythiophene))-N-alkylcarbazole Derivatives,» *Macromolecules*, vol. 36, pp. 6305-6315, 2003.
- [108] H. Pages, «Thèse de Doctorat Optimisation des propriétés électro-optiques des polymères conducteurs pour des dispositifs électrochromes flexibles à signature infrarouge contrôlable,» 2001.
- [109] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, New-York: John Wiley & Sons, 1980.
- [110] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley Sons, 1980.

- [111] L. L. Cho, «Identification of textile fibers by Raman microspectroscopy,» *Forensic Science Journal*, vol. 6, pp. 55-62, 2000.
- [112] H. Wang, G. Cui, M. R. Luo et H. Xu, «Evaluation of Colour-Difference Formulae for Different Colour-Difference Magnitudes,» *Color Research & Application*, vol. 37, pp. 316-325, 2012.
- [113] C. Cochrane, *Thèse de doctorat "Développement d'un système de mesure d'allongement pour voile de parachute"*, Villeneuve d'Ascq, 2007.
- [114] A. Cayla, *Thèse de doctorat "Elaboration de détecteurs souples de températures - Mise en oeuvre et caractérisation de multifilaments à base de polymères immiscibles chargés en nanotubes de carbone"*, Roubaix, 2012.

Annexes

Annexes

Représentation des coordonnées CIELAB pour chacun des polymères ou mélanges testés

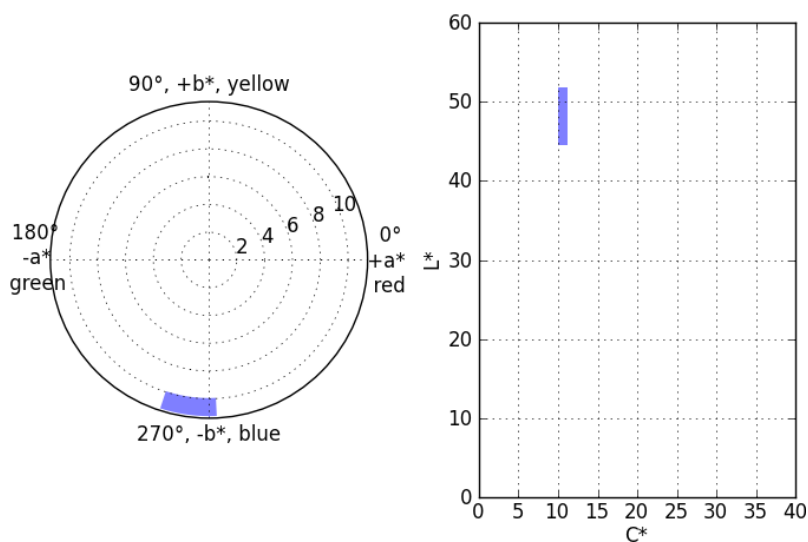
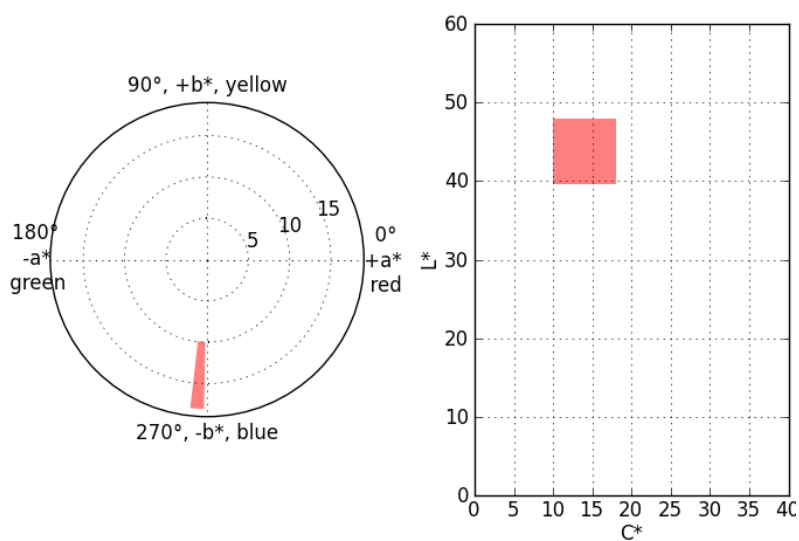


Figure 64 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour l'EDOT

Figure 65 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le ProDOT-Et₂

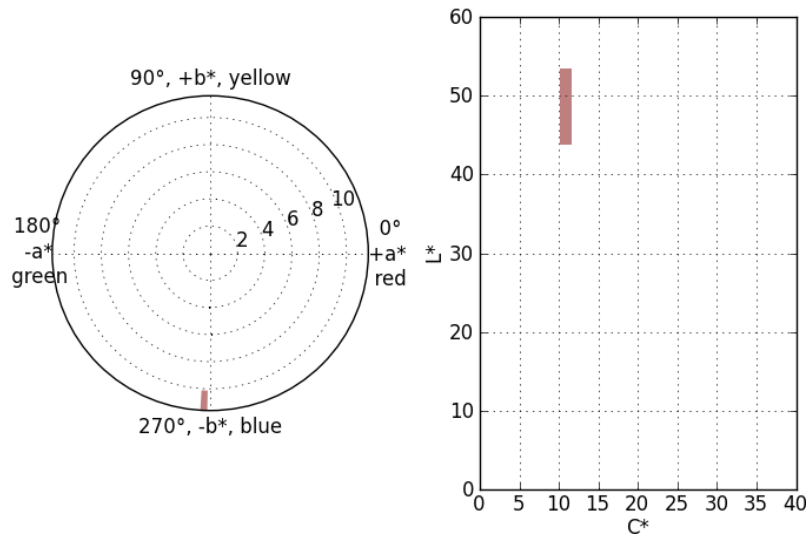


Figure 66 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le ProDOT-Me₂

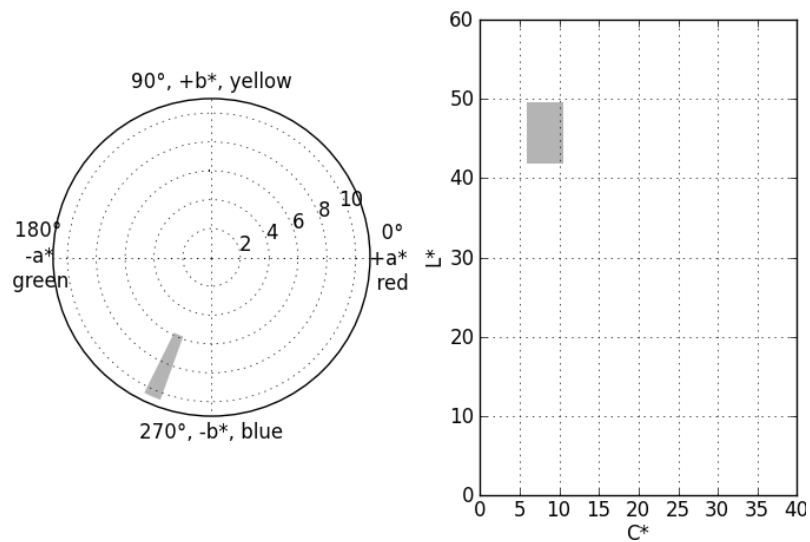


Figure 67 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le ProDOT

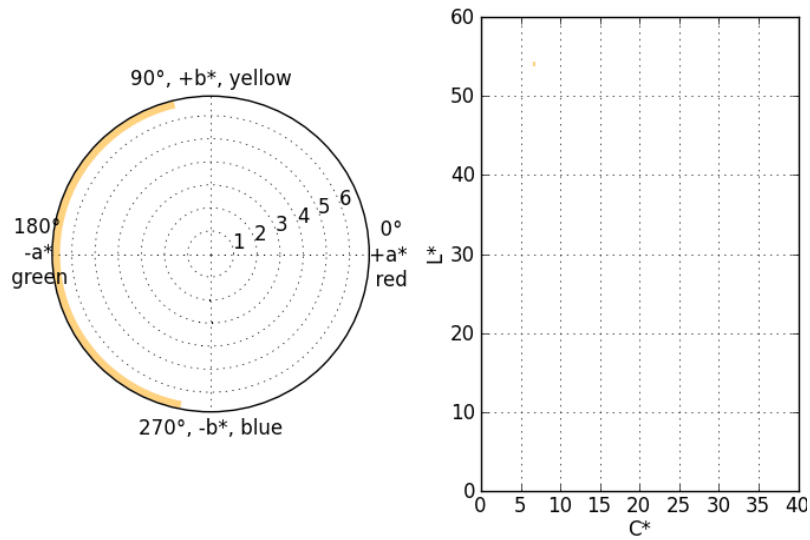


Figure 68 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le 3-PT

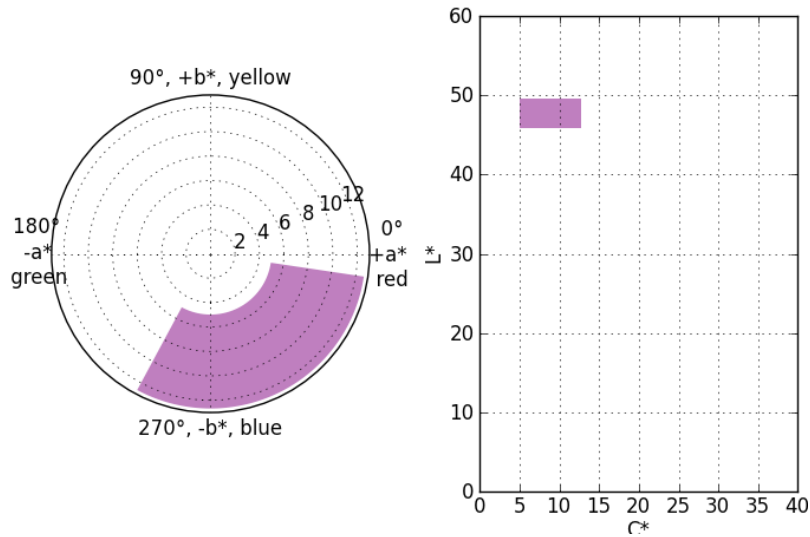


Figure 69 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le 2,2'-BT

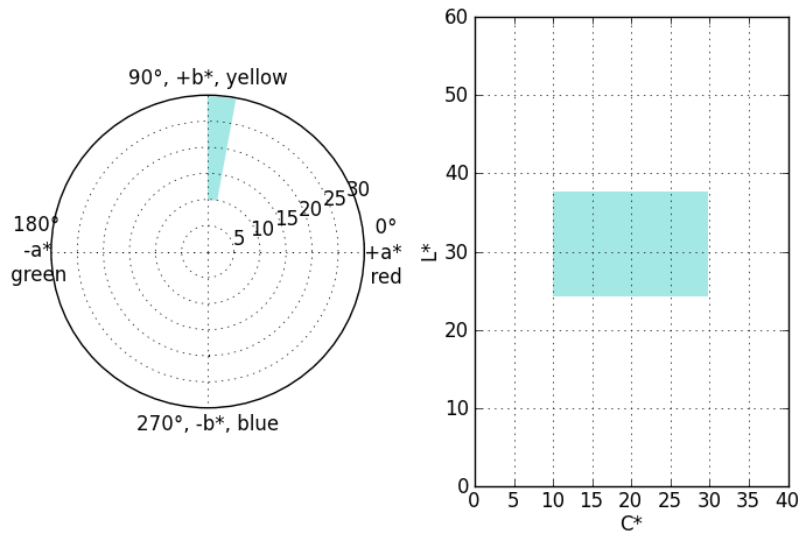


Figure 70 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le 2,3'-BT

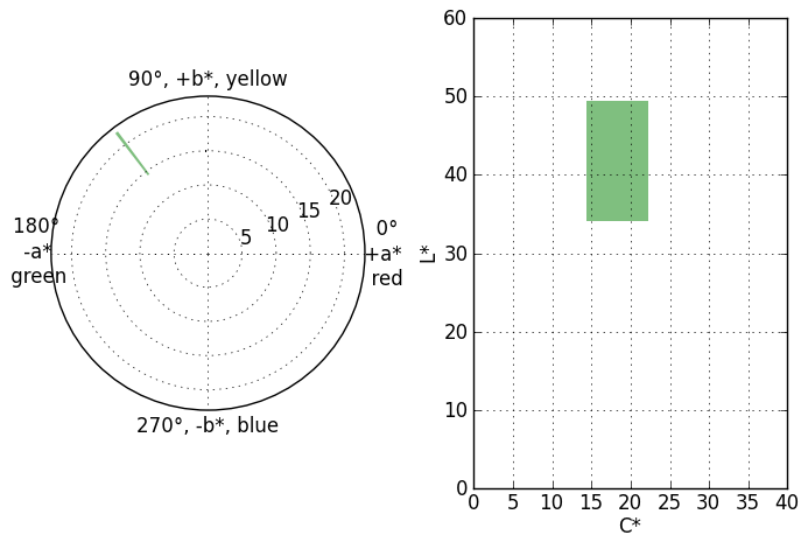


Figure 71 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le 5-H-2,2'-BT

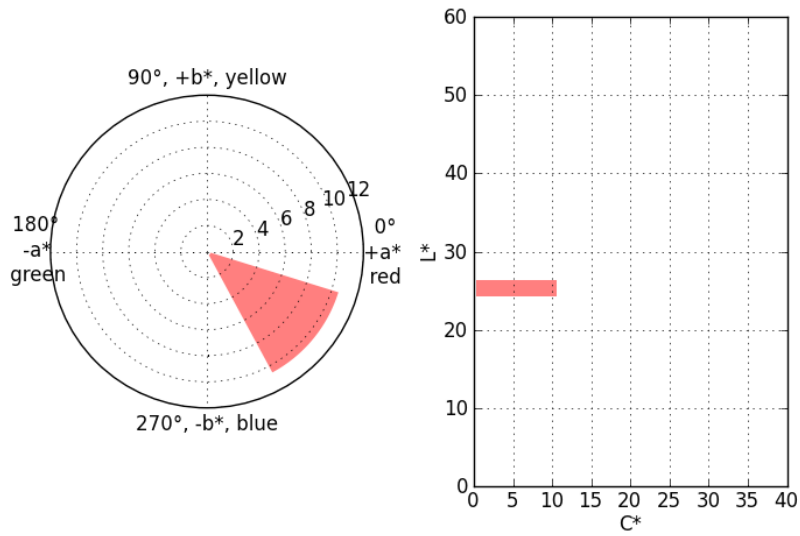


Figure 72 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/2,2'-BT, ratio 1:2

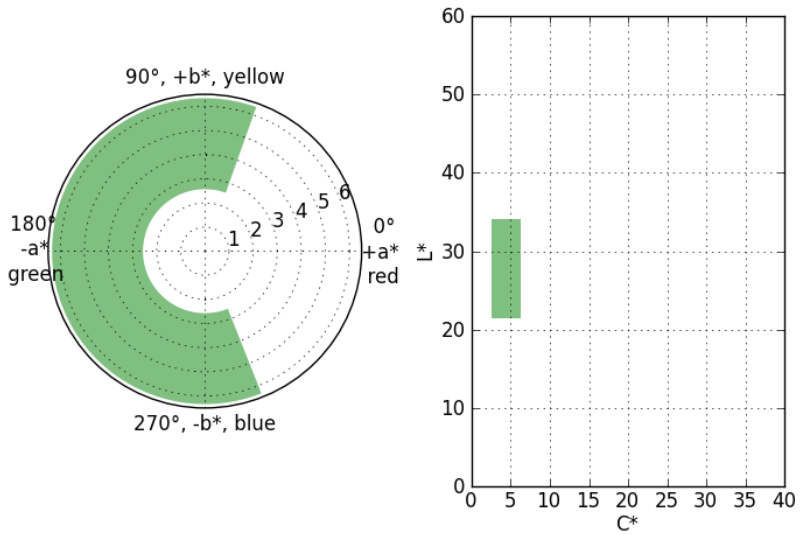
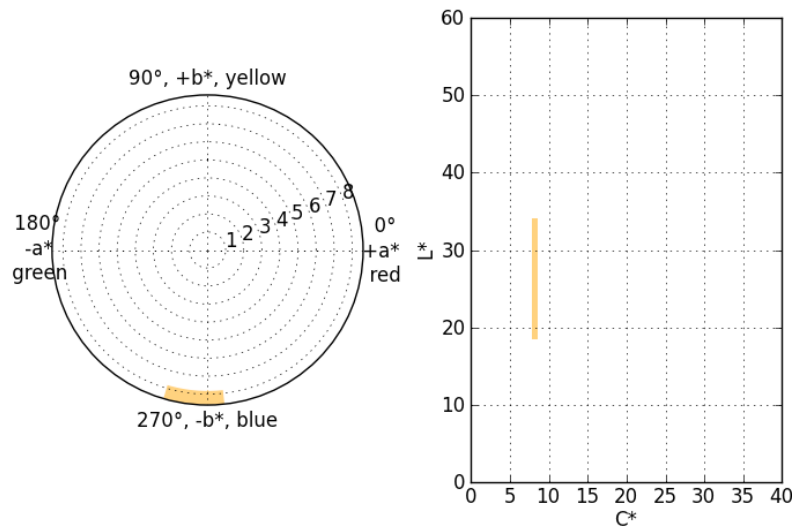
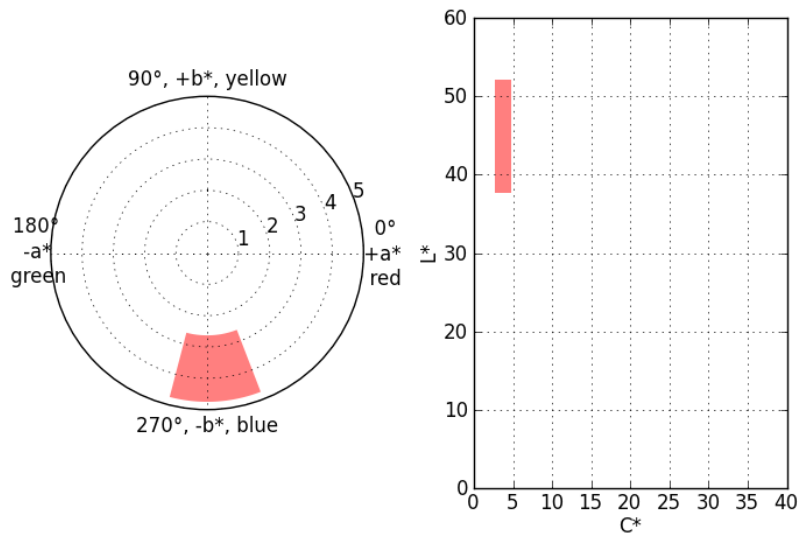


Figure 73 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/2,2'-BT, ratio 1:1



**Figure 74 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/2,2'-
BT, ratio 2:1**



**Figure 75 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/2,3'-
BT, ratio 1:2**

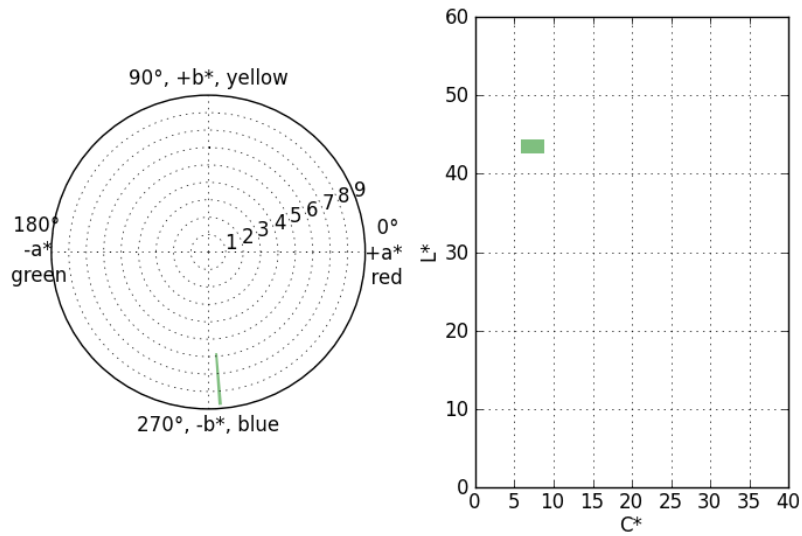


Figure 76 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/2,3'-
BT, ratio 1:1

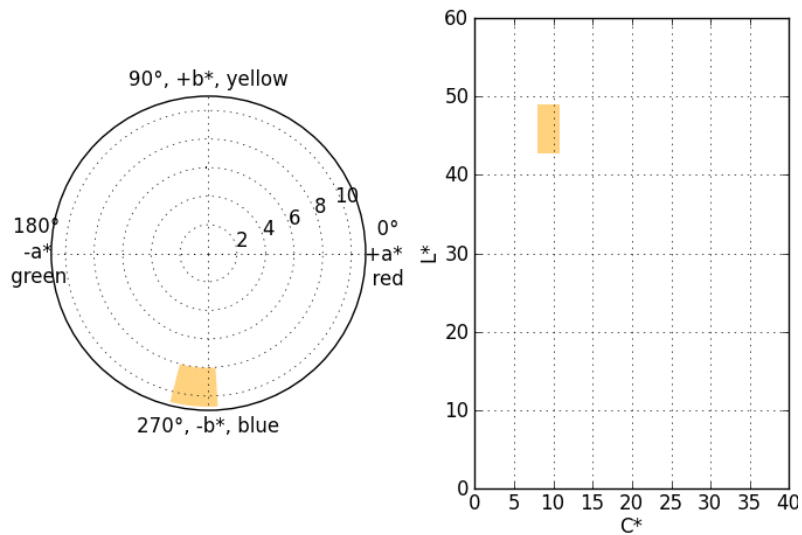


Figure 77 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/2,3'-
BT, ratio 2:1

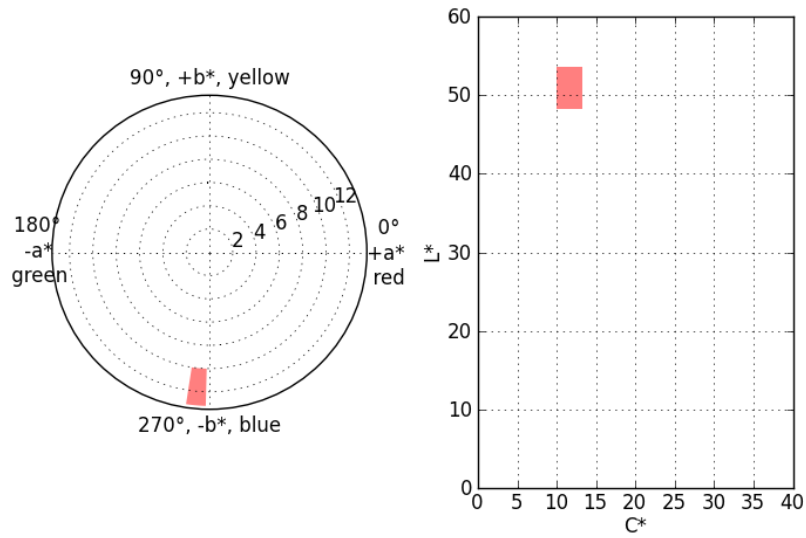


Figure 78 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/3PT,
ratio 1:2

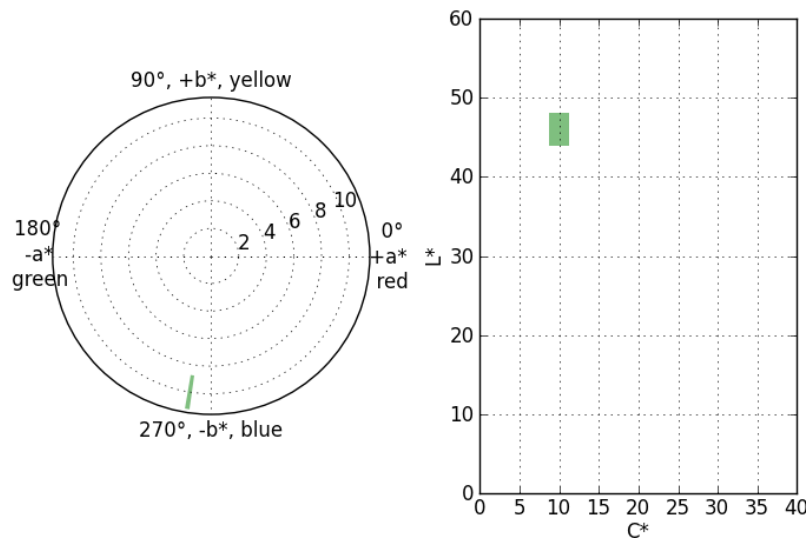


Figure 79 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/3PT,
ratio 1:1

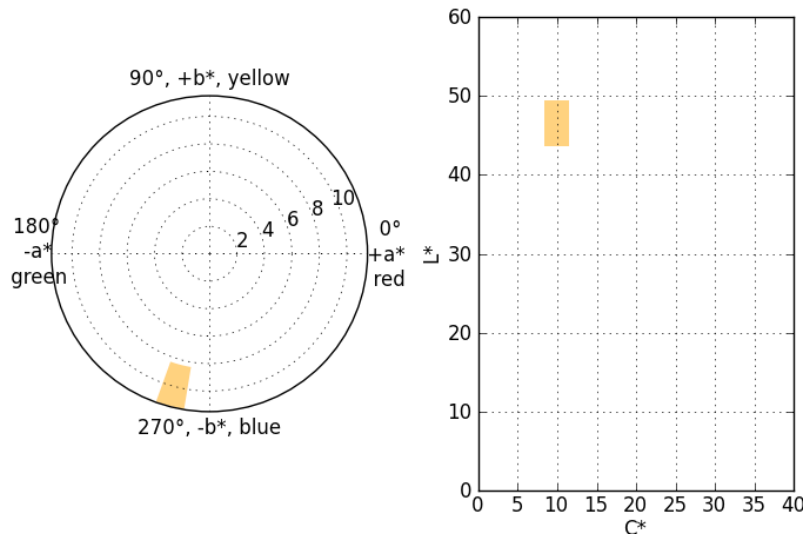


Figure 80 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/3PT, ratio 2:1

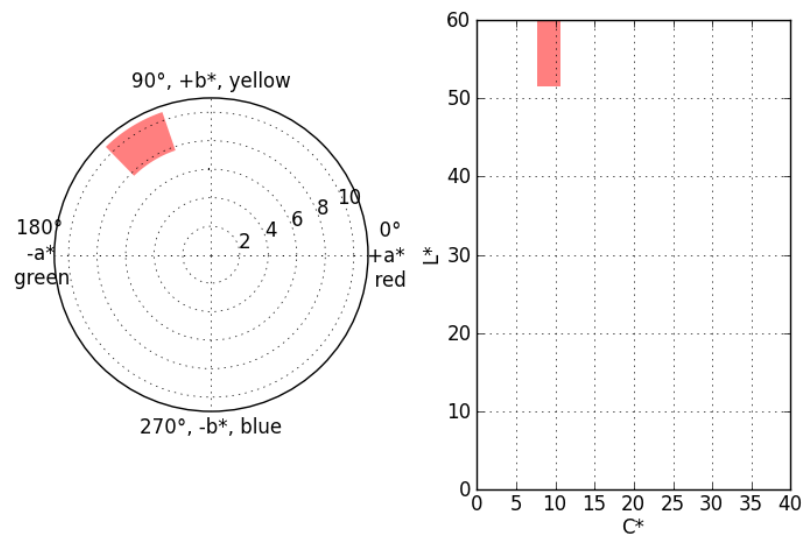


Figure 81 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/5H-2,2'-BT, ratio 1:2

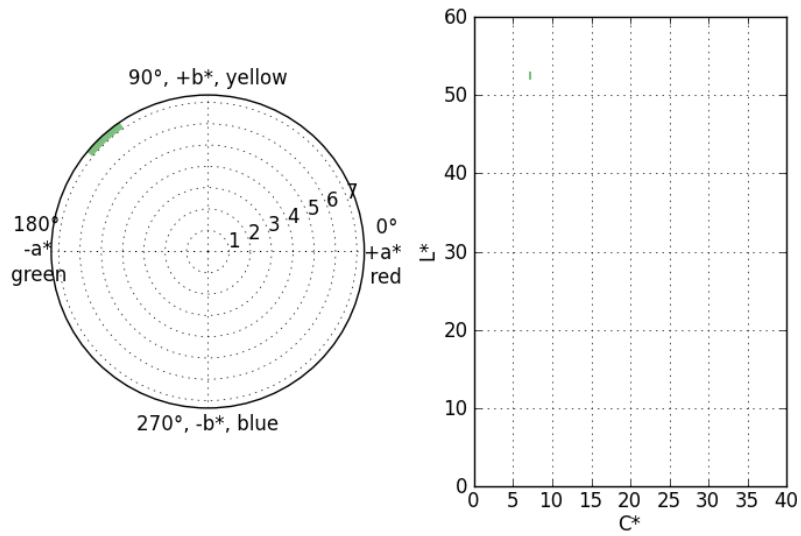


Figure 82 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/5H-2,2'-BT, ratio 1:1

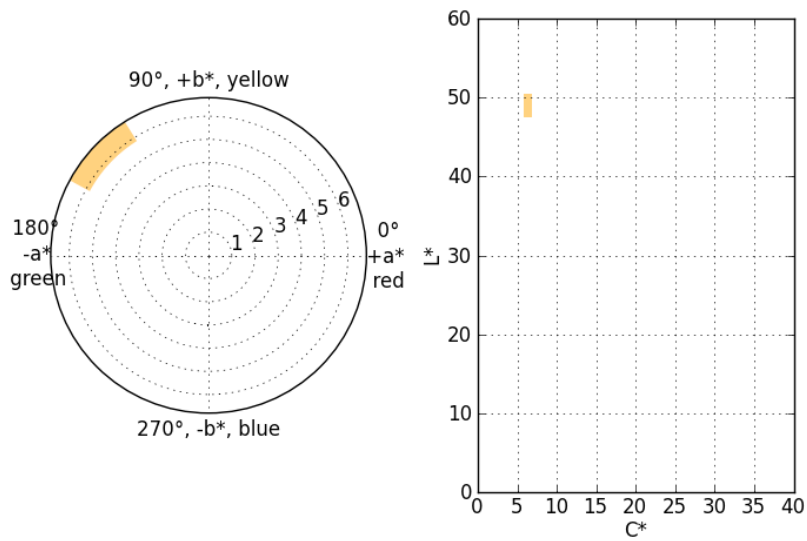


Figure 83 : Coordonnées CIELAB avant et après changement de couleur pour le mélange EDOT/5H-2,2'-BT, ratio 2:1

Création et développement d'un afficheur électrochrome textile flexible

Résumé – L'objectif de ce travail est la création d'un afficheur électrochrome textile, et mettre en œuvre son développement par le biais du système d'assemblage Intellitex. Il n'existe pas actuellement d'afficheur électrochrome basé sur un support textile.

Le premier objectif était de démontrer la faisabilité d'un afficheur électrochrome textile. Cet afficheur a été établi en utilisant un composé inorganique, le Bleu de Prusse, passant du jaune au bleu. L'emploi d'une structure non-tissée en tant que « spacer » s'est révélée avantageuse pour le maintien du composé électrochrome liquide, et pour éviter les court-circuits entre les électrodes.

Après l'étude de faisabilité, les polymères conducteurs ont été choisis en raison de leurs méthodes d'élaboration mieux adaptée à une structure textile, mais aussi pour leur meilleure durée de vie. L'emploi de la polyaniline sous forme solide, recouvrant les fibres des supports non tissés, a montré une meilleure durée de vie, avec une couleur variant du vert au bleu. Afin de multiplier le nombre de couleurs disponibles, nous avons choisi l'utilisation de polythiophènes, ainsi que le mélange de composés polythiophènes entre eux. Huit composés ont été sélectionnés, et quatre types de mélanges, avec des ratios massiques différents, ont été testés.

Les procédés d'élaboration des afficheurs électrochromes textiles dits de « première (Bleu de Prusse) et deuxième (polymères conducteurs) génération » au système d'assemblage Intellitex sont détaillés. Les afficheurs électrochromes seront prochainement élaborés intégralement par le système d'assemblage Intellitex.

Creation and development of a flexible electrochromic textile display

Abstract - The objective of this work is the creation of an electrochromic display textiles, and implement its development through the assembly system Intellitex. There are currently no electrochromic display based on a textile substrate.

The first objective was to demonstrate the feasibility of an electrochromic textile display. This display was prepared using an inorganic compound, Prussian blue, from yellow to blue. The use of a non-woven structure as a " spacer " has proved advantageous for maintaining the liquid electrochromic compound and to prevent short-circuits between the electrodes.

After the feasibility study, conducting polymers were chosen because of their methods of preparation best suited to a textile structure, but also for their better life cycle. The use of polyaniline solid form, media covering the fiber nonwoven showed a better life cycle, with a color change from green to blue. To increase the number of colors available, polythiophenes, and the mixture of polythiophenes were chosen. Eight compounds were selected, and four types of mixtures with different mass ratios were tested.

The processes for electrochromic displays textiles called "first (Prussian blue) and second (conductive polymers) generation" Intellitex assembly system are detailed. Electrochromic displays will soon be fully developed by the assembly system Intellitex.

Mots clés - Textiles intelligents - Composés électrochromes - Changement de couleur visible – Bleu de Prusse – Polythiophènes – Mélange de polythiophènes – Afficheurs textiles électrochromes

Laboratoire d'accueil

Laboratoire Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX)
Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT)
2 allée Louise et Victor Champier – BP 30329
59056 Roubaix Cedex 01
Tel : +33.(0).20.25.64.64