



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

Master en physique

OPTION: PHYSIQUE DES POLYMÈRES

Présenté par :

M^{me} Beneddine Khadîdja

sur le thème :

*Etude des propriétés électro-optique des
mélanges polymères / cristaux liquides*

Soutenu publiquement le 02 juillet 2017 devant le jury composé de :

M ^{er} Abdelkader BERRAYAH	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président de jury
M ^{me} Khadidja ARABACHE	Docteur à l'Université de Tlemcen	Examinatrice
M ^{er} Lahcène MECHERNENE	Professeur à l'Université de Tlemcen	Co-encadreur
M ^{me} Zakia HADJOUBELAID	Docteur à l'Université de Tlemcen	Encadreur

Année universitaire : 2016/2017

Remerciement

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Mme AYYAT Née HADJOU BELAID ZAKIA, Maitre de conférence à l'université de Tlemcen. Ma plus grande gratitude va à mon encadreur, pour sa disponibilité et la confiance qu'elle m'a accordée. Je vais profiter pendant longtemps du savoir et du savoir-faire dont j'ai pu bénéficier au cours de nombreuses discussions.

Je tiens aussi à remercier sincèrement Monsieur Lahcène MECHERNENE Professeur à l'Université de Tlemcen, pour ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie aussi monsieur Abdelkader BERRAYAH Professeur à l'Université de Tlemcen, de me faire l'honneur pour s'être intéressé à ce travail d'avoir accepté de présider le jury de ce modeste.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Mme Arabache Khadidja Maitre de conférence à l'Université de Tlemcen pour avoir bien voulu accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont enfin à ma famille surtout à mes parents et mon mari qui m'ont permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions, qui m'ont soutenu et encouragé. Et bien sur je n'oublie pas mes frères, sœurs et mes trois amies les plus proches, khadidja, zakia et khadidja.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Concepts généraux	3
I. Généralités sur les polymères	4
I.1. Définition	4
I.2. Réseaux de polymère	4
I.3. Synthèse des polymères	5
I.3.1. La polycondensation	5
I.3.2. La polymérisation	5
II. Généralités sur les cristaux liquides	6
II.1. Historique	6
II.2. Définition	7
II.3. Différentes phases des cristaux liquides	8
II.4. Propriétés optiques des cristaux liquides	11
II.5. Applications des cristaux liquides	12
III. Matériaux composites de type PDLC	13
III.1. Historique	13
III.2. Définition	13
III.3. Elaboration des matériaux PDLC	14
III.4. Fonctionnement des PDLC	16
III.5. Application des composites PDLC	20
III.5.1. Les vitrages à opacité contrôlée	20
III.5.2. Les écrans de visualisation	21
III.5.3. les systèmes holographiques	22
IV. Conclusion	22

Chapitre II : Matériaux utilisés, élaboration des PDLC et techniques d'analyses	25
I. Matériaux utilisés	26
I.1. Le monomère	26
I.2. le cristal liquide	27
I.3. Le photo amorceur	28
II. Elaboration des matériaux utilisés	29
II.1. Préparation des mélanges	29
II.2. Agitation mécanique	30
II.3. Préparation des cellules	31
II.4. Polymérisation sous Rayonnement UV	31
III. Techniques d'analyses expérimentales	32
III.1. Etude électro-optique	32
III.1.1. Définition	32
III.1.2. Montage électro-optique	33
III.2. Spectroscopie UV. Visible	34
III.2.1. Définition	34
III.2.2. Principe de fonctionnement	34
III.3. Caractérisation par microscope optique	35
III.3.1. Définition	35
III.3.2. Conditions d'observation au MOP	36
III.4. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	37
IV. Conclusion	39
Chapitre III : Résultats et discussions	41
I. Caractérisation électro-optique	42

I.1. Effet de l'épaisseur	42
I.2. Effet de la concentration en CL	45
II. Caractérisation par Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage (DSC)	47
III. Etude de la morphologie du PDLC par MOP	52
CONCLUSION GENERALE	56

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 :	La forme des différents types des réseaux polymériques.	4
Figure I.2 :	Les différentes étapes de la photopolymérisation.	5
Figure I.3 :	Le chercheur Friedrich Reinitzer.	6
Figure I.4 :	La morphologie d'un cristal liquide.	7
Figure I.5 :	L'alignement moyen des molécules dans les états solide, liquide et cristal liquide.	7
Figure I.6 :	Structure de la phase nématique.	8
Figure I.7 :	Positionnement et orientation des molécules dans la phase cholestérique.	9
Figure I.8 :	(a) structure de la phase smectique A. (b) photo de la phase microscope polarisant.	9
Figure I.9 :	Structure de la phase smectique B.	10
Figure I.10 :	Structure de la phase smectique C.	10
Figure I.11 :	Description de l'indice de réfraction moyen n d'une gouttelette de cristal liquide.	11
Figure I.12 :	Schéma d'une cellule à cristal liquide.	12
Figure I.13 :	Une morphologie d'un film PDLC (TPGDA/E7 30/70 Wt.%)	14
Figure I.14 :	Schéma de la micro-encapsulation.	14
Figure I.15 :	Les trois voies de préparation d'un film composite polymère/cristal liquide.	15
Figure I.16 :	Principe de fonctionnement des composites de type PDLC sous l'effet d'un champ appliqué.	17
Figure I.17 :	Courbe électro-optique « modèle » obtenue pour un film PDLC fonctionnant en mode normal.	19
Figure I.18 :	Application des PDLC sur les vitrages à opacité contrôlée.	21
Figure II.1 :	Structure chimique du monomère TPGDA.	26
Figure II.2 :	Structure chimiques des différents constituants du mélange nématique E7.	27
Figure II.3 :	Photo MOP du cristal liquide E7 correspondant à un chauffage.	28
Figure II.4 :	Thermogrammes obtenus pour une matrice de polymère acrylique TPGDA et le cristal liquide E7.	28
Figure II.5 :	Structure chimique du photo-amorceur.	29
Figure II.6 :	Spectre d'absorption du photo-amorceur Lucirin TPO.	29
Figure II.7 :	La balance électrique utilisé pour la pesé des mélanges.	30
Figure II.8 :	Appareil d'agitation mécanique.	31
Figure II.9 :	Cellule électro-optique.	31

Figure II.10 :	Dispositif d'irradiation UV.	32
Figure II.11 :	Bande d'absorption (365nm) de la lampe statique TL08.	32
Figure II.12 :	Photographie du dispositif expérimental de l'analyse électro-optique.	33
Figure II.13 :	Représentation schématique du spectre photomètre.	35
Figure II.14 :	Photographie du dispositif expérimental UV-Visible.	35
Figure II.15 :	Dispositif expérimental de l'analyse microscopie optique.	36
Figure II.16 :	Programme de température pour l'analyse MOP.	36
Figure II.17 :	Dispositif de mesure pour l'analyse DSC.	37
Figure II.18 :	Photographie du dispositif expérimental de la DSC.	38
Figure II.19 :	Thermogramme du composite TPGDA/E7.	38
Figure II.20 :	Exemple de calcul de la Tg d'un constituant.	39
Figure III.1 :	Réponses électro-optique des films TPGDA/E7 en fonction de l'épaisseur du film à différentes concentrations en CL : (a) 45/55%, (b) 40/60%, (c) 30/70%, (d) 25/75%.	43
Figure III.2 :	Effet de l'épaisseur du film sur T_{ON} et T_{OFF} des composites TPGDA/E7 (30/70 Wt.%).	45
Figure III.3 :	Effet de la concentration en CL sur la réponse électro-optique des composites TPGDA/E7.	46
Figure III.4 :	Effet de la concentration en CL sur T_{ON} et T_{OFF} pour des échantillons d'épaisseur 20 μ m.	47
Figure III.5 :	Thermogramme d'un film PDLC TPGDA/E7.	48
Figure III.6 :	Thermogramme de cristal liquide E7 (m=8mg).	48
Figure III.7 :	Thermogrammes des composites TPGDA/E7 pour quatre concentrations en CL.	49
Figure III.8 :	Variation des températures de transitions du composite TPGDA/E7 en fonction de la composition du mélange.	51
Figure III.9 :	Photos MOP du composite TPGDA/E7 à différentes compositions dans une rampe de chauffage.	52
Figure III.10 :	La morphologie du système TPGDA/E7 à la température ambiante pour différentes concentrations en CL.	53

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 :	Les paramètres caractéristiques du monomère.	26
Tableau II.2 :	Les paramètres caractéristiques du CL E7.	27
Tableau II.3 :	Les différentes compositions des mélanges préparés.	30
Tableau III.1 :	Mesure des températures de transitions des mélanges polymère/CL.	50
Tableau III.2 :	Valeurs moyennes des températures de transitions des mélanges polymère/CL.	50
Tableau III.3 :	Mesure de la température de transition T_{NI} par MOP en fonction de la composition du composite.	54

Introduction générale

Les systèmes PDLC (Polymer-Dispersed-Liquid-Crystal) sont des matériaux composites qui se présentent sous la forme de films minces, solides et flexibles, constitués d'une dispersion de microgouttelettes de cristal liquide nématique dans une matrice de polymère isotrope. Ces matériaux présentent un intérêt considérable aussi bien d'un point de vue appliqué que fondamental, pour leurs propriétés électrooptiques. Ces films peuvent en effet commuter optiquement d'un état opaque à un état complètement transparent en présence d'un champ électrique ou magnétique appliqué.

De nombreuses études ont montrés que les propriétés électrooptiques de ces matériaux, basées sur la transmittance optique, dépendent de nombreux facteurs comme la morphologie, la taille, la structure des gouttelettes ainsi que la méthode d'élaboration.

Dans ce mémoire qui décrit les propriétés électrooptiques de ces matériaux PDLC, on se fixe pour tache essentielle, l'étude du comportement de la réponse électrooptique de ces films en fonction de la composition des mélanges initiaux. Cette étude nous permet ainsi d'optimiser la réponse électrooptique et donc d'améliorer ses performances. Ce travail qui est purement expérimental, à été effectué au sein du Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules LRM de l'Université de Tlemcen.

Ce stage a pour but l'élaboration, la caractérisation et l'étude électrooptique des films minces PDLCs de type TPGDA/E7.

- Dans un premier temps, nous ferons une présentation des polymères, cristaux liquides, et PDLCs. L'accent est mis sur leur préparation ainsi que leurs principales fonctionnalités électro-optiques.*
- Le second chapitre est consacré à la présentation des différents matériaux utilisés pour réaliser la partie expérimentale de notre travail et aux différentes techniques d'analyse de ces matériaux composites de type PDLC.*
- La présentation et la discussion des résultats expérimentaux obtenus en caractérisant les matériaux composites polymère/CL, par différentes méthodes d'analyse, font l'objet du troisième chapitre.*
- Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale, dans laquelle les résultats obtenus sont résumés en présentant les perspectives des travaux futurs.*

Chapitre I

Concepts généraux sur les polymères, les cristaux liquides et les matériaux composites PDLC

Ce chapitre est consacré à citer des rappels sur les caractéristiques principales des matériaux composites de type PDLC et de leurs constituants (cristaux liquides et polymères).

I. Généralités sur les polymères

I.1. Définitions

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif de faible masse moléculaire appelé monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros : partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes [1].

I.2. Les Réseaux de polymères

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomères multifonctionnels, dans le cas de monomère difonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ils sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur taux de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C [2].

Les polymères peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés:

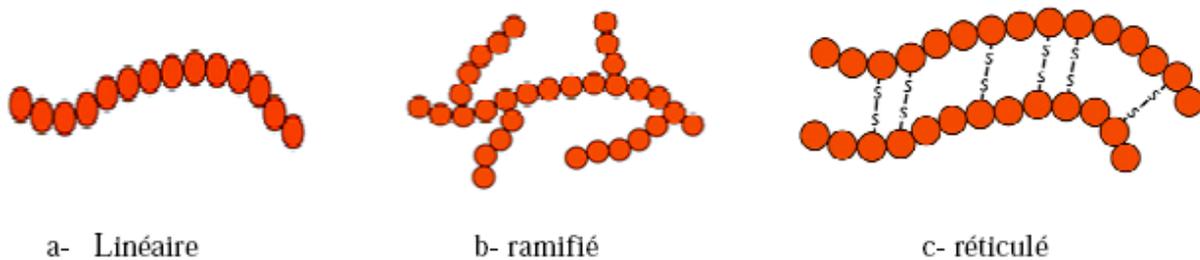


Figure I.1 : La forme des différents types des réseaux polymériques

a- polymères linéaires:

Ce sont des polymères dont la chaîne ne comporte pas d'autres ramifications que les substituants latéraux déjà présents sur le monomère. Ce sont en général des homopolymères constitués par la répétition dans la chaîne du même motif (monomère) récurrent.

b- polymères ramifiés:

Ce sont des polymères possédant des ramifications plus ou moins importantes constituées par la répétition.

c- polymères réticulés (ou tridimensionnels):

Ces polymères comportent des pontages en nombre variable entre les chaînes moléculaires. Les structures de ce type sont, en général, préparées à partir de prépolymères linéaires ou ramifiés de faible poids moléculaire, réticulés sous l'effet de la chaleur en présence de catalyseur. La structure est tridimensionnelle. On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique) ; ces polymères sont dit réticulés, ce sont en générale les élastomères et les thermodurcissables [3].

I.3. Synthèse des polymères

La synthèse des polymères est appelée la polymérisation. Il existe deux grandes méthodes de synthèse : la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

I.3.1. La polycondensation :

La polycondensation est également désignée par le terme « polymérisation par étapes ». La formation de la macromolécule se fait par des réactions de condensations successives entre les fonctions chimiques des monomères di ou polyfonctionnels. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules, l'eau en générale. Dans cette voie de polymérisation, la chaîne grossit soit par addition de monomères, soit par addition d'oligomères. Cette polymérisation est longue et peut durer plusieurs heures [4].

I.3.2. La polymérisation en chaîne :

Elle comporte trois étapes (en général):

- **Amorçage** : Etape au cours de laquelle il y a création d'un nombre limité d'espèces actives.
- **Propagation** : Réactions successives de molécules de monomères sur une extrémité active conduisant à l'allongement de la chaîne macromoléculaire,
- **Terminaison** : Désactivation de l'espèce ou de l'extrémité active et arrêt de la croissance de la chaîne [5].

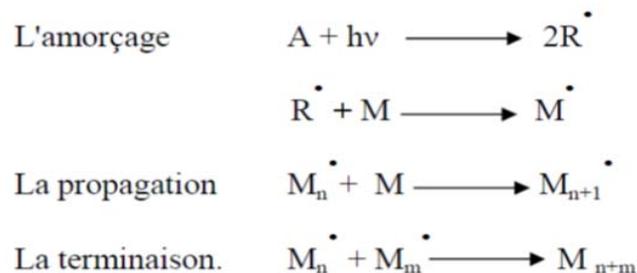


Figure I.2 : Les différentes étapes de la Photopolymérisation

II. Généralités sur les Cristaux Liquides :

II.1. Historique :

L'étude des cristaux liquides débuta en 1850 lorsque W. Heinzl observa que la stéarine fondait en un liquide brumeux à 52 °C et devenait claire à 62.5 °C. Cette observation fut reprise en 1888 par Friedrich Reinitzer [6-7], un botaniste Autrichien, qui remarqua un phénomène similaire dans une substance organique s'apparentant au cholestérol. C'est seulement à partir de 1958, suivant un article de Glenn Brown dans *ChemicalReviews* que la recherche sur les cristaux liquides débuta officiellement [8-9]. En 1969, Meyer [10] proposa une structure de cristal liquide en gouttelettes dans lesquelles les molécules ont des orientations spécifiques. Plus tard, Dubois-Violette et Parodi publièrent un article théorique sur les énergies en jeu dans les différentes configurations de gouttelettes.



Figure I.3 : Le chercheur Friedrich Reinitzer

II.2. Définition :

Les cristaux liquides sont caractérisés par un état intermédiaire entre la phase cristalline, où il y a un ordre de position tridimensionnel et la phase liquide où il n'y a aucun ordre. Grâce à leur ordre de position partiel, les cristaux liquides possèdent les propriétés d'anisotropie des cristaux tout en ayant un aspect fluide [11,12].

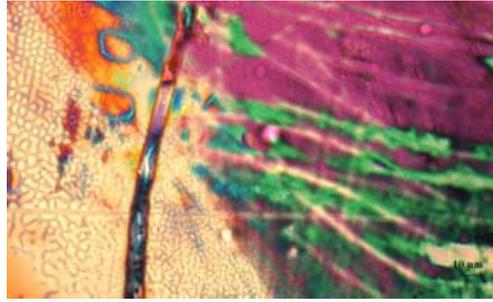


Figure I.4 : La morphologie d'un CL

Les cristaux liquides sont des molécules de type cyanobiphényle possédant un grand axe moléculaire, et donc fortement polarisées. Les molécules représentatives d'un cristal liquide sont extrêmement nombreuses et il reste difficile de fixer une forme générique et des propriétés systématiques. Un cristal est caractérisé par un ordre tridimensionnel d'orientation et de position alors qu'il y a à la fois désordre d'orientation et de position dans un liquide.

Ainsi une phase cristal-liquide, appelée phase mésomorphe ou mésophase, est caractérisée par un certain ordre d'orientation des molécules et un désordre de position au moins partiel (figure I.5).

Elles sont généralement :

- ✓ D'une forme allongée, plus longue que large.
- ✓ Rigide en son cœur composé très courants des groupements aromatiques. Ils peuvent être isolés sous forme de bi ou ter phényles ou même de naphalènes. Le groupement central assure le lien entre les aromatiques, il est généralement rigide et polarisable.
- ✓ Flexible en ses extrémités. Les substituants externes peuvent avoir un effet stérique mais assurent plus largement un rôle donneur électronique.

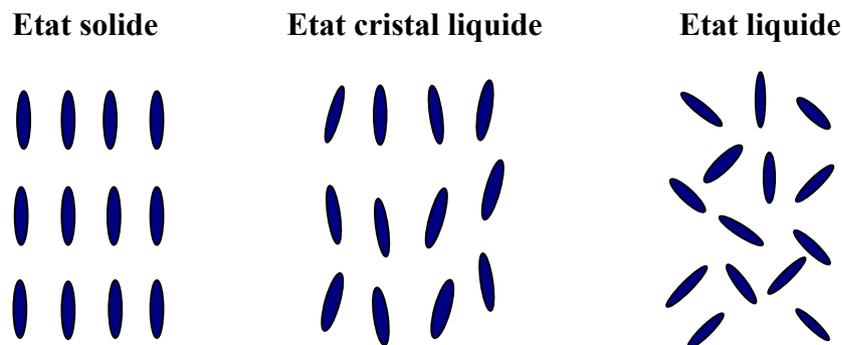


Figure I.5 : l'alignement moyen des molécules dans les états Solide, liquide et cristal liquide

II.3. Les différentes phases des cristaux liquides:

Il existe de nombreuses phases pour les cristaux liquides [13] que l'on peut répertorier dans trois grandes « familles »:

a. Phase nématique :

Une phase nématique est une phase dans laquelle les molécules ne présentent pas d'ordre positionnel, c'est-à-dire que leurs centres de gravité sont placés de manière aléatoire dans l'espace, et qu'elles peuvent "couler" librement les unes sur les autres comme dans une phase liquide. Les molécules présentent par contre, en moyenne, un ordre d'orientation de leur grand axe. La direction moyenne locale des axes moléculaires est alors repérée par un vecteur unitaire \vec{n} . En représentant schématiquement les molécules nématogènes par des formes elliptiques allongées, une "image microscopique" d'une phase nématique parallèle donnerait le schéma de la figure I.6. Cette phase est la plus connue, la plus simple et aussi celle que l'on retrouve le plus souvent dans les cristaux liquides.



Figure I.6 : structure de la phase nématique

b. Phase cholestérique :

Les cristaux liquides cholestériques sont aussi appelés « nématiques chiraux » étant donné qu'ils sont composés de molécules nématiques ayant la particularité de posséder un centre chiral. Ce centre chiral produit des forces intermoléculaires qui alignent les molécules avec un léger angle entre elles. Ceci mène à la création d'une structure hélicoïdale : l'axe directeur tourne progressivement le long d'un axe perpendiculaire que l'on appelle l'axe hélicoïdal représenté par la figure I.7.

Le pas d'une structure cholestérique est typiquement de l'ordre du micromètre, ce qui confère à la structure cholestérique des propriétés optiques remarquables.

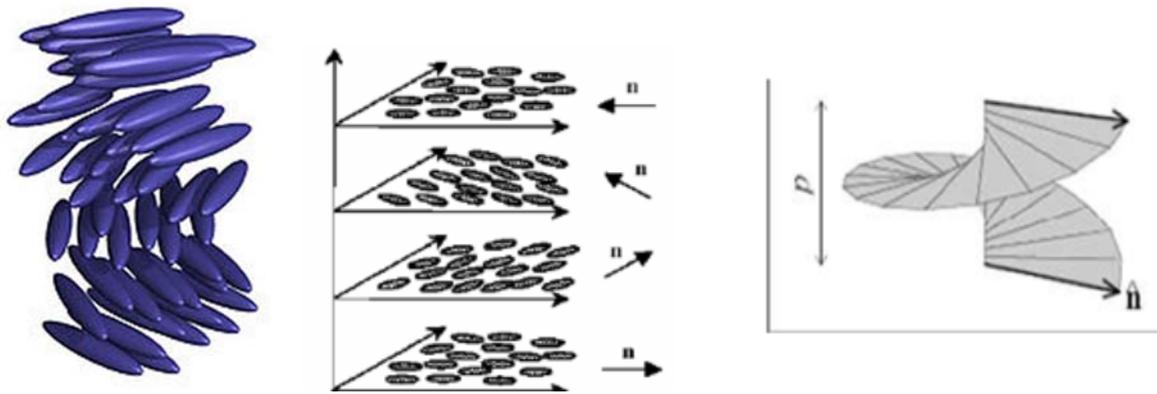


Figure I.7: Positionnement et orientation des molécules dans la phase cholestérique.

c. La phase smectique :

La phase smectique est semblable à la phase nématique en ce sens que dans les deux cas les molécules sont alignées suivant un même axe directionnel. Par contre, dans la phasesmectique, il y a un certain niveau d'ordre translationnel qui est absent de la phase nématique.

Les molécules tendent à former des plans ou des couches, ce qui crée un ordre positionnel (ou translationnel). Dans les smectiques, les molécules sont davantage ordonnées : leurs centres de gravité sont dans des plans parallèles les uns aux autres. Il existe une douzaine de variétés de cette phase smectique. Sans toutes les mentionner et les décrire, disons que les trois plus fréquentes sont:

- **La phase Smectique A** : C'est le cas où le directeur est perpendiculaire au plan smectique et il n'y a aucun ordre positionnel particulier dans la couche.

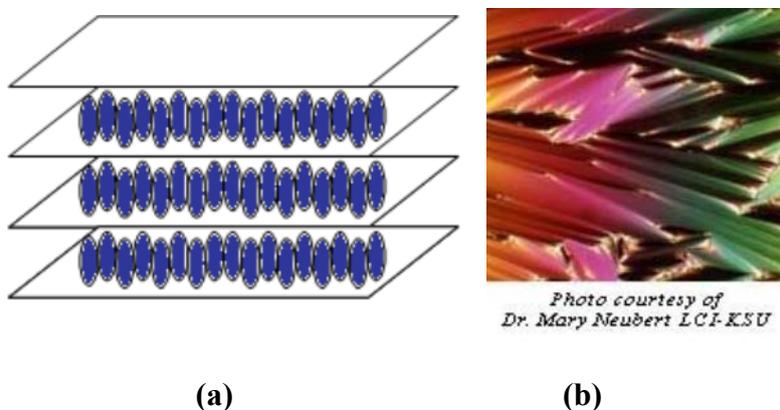


Figure I.8 : (a) structure de la phase smectique A

(b) photo de la phase microscope polarisant

• **La phase Smectique B** : C'est le cas où le directeur est aussi perpendiculaire au plan smectique, mais les molécules dans ce cas sont arrangées dans un réseau d'hexagones dans chaque couche (voir figure I.9).

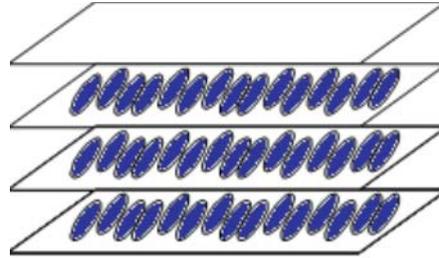


Figure I.9 : Structure de la phase smectique B

• **La phase Smectique C** : Dans cette phase les molécules sont arrangées comme dans une mésophase smectique-A, mais le directeur est incliné d'un angle constant par rapport au plan smectique.

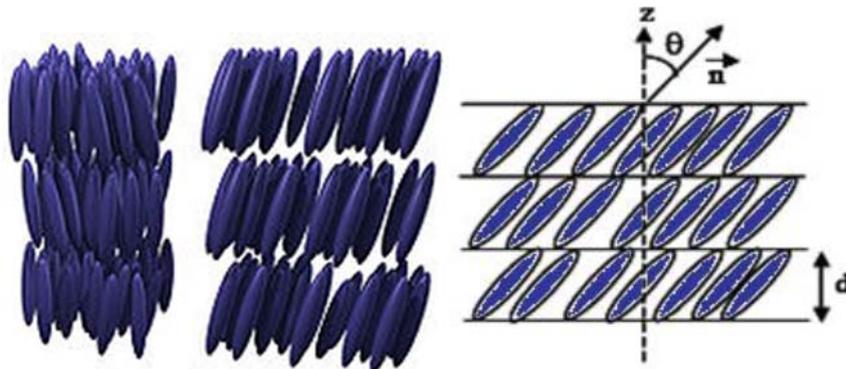


Figure II.10 : Structure de la phase smectique C

Les trois phases qui viennent d'être exposées sont les principales et de loin les plus utilisées. Cependant des travaux récents ont permis de dévoiler de nouvelles phases telles que la phase colonnaire qui consiste en un empilement colonnaire de molécules en forme de disque. Cette phase promet de nouvelles applications, de part sa grande conductivité, par exemple pour réaliser des cellules photovoltaïques colonnaires. Il existe aussi des variantes de cellules utilisant les phases présentées plus haut, en modifiant soit l'ancrage dans la cellule, soit la technique d'adressage électrique [14].

II.4. Propriétés optiques des cristaux liquides :

Les cristaux liquides ont une géométrie et une nature particulière, où les mésophases présentent des propriétés anisotropes : la biréfringence et l'anisotropie diélectrique. La nature anisotropie des cristaux liquides est responsable de la propriété optique exploitée dans différentes applications.

II.4.1 La biréfringence (anisotropie des indices de réfraction)

L'anisotropie du cristal liquide amène à une biréfringence du système : il possède deux axes optiques et deux indices de réfractons.

On définit la biréfringence [15] par $\Delta n = n_e - n_o$ où n_e et n_o sont respectivement les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire du cristal liquide. Δn peut être positif ou négatif. L'indice de réfraction d'une gouttelette de cristal liquide nématique suivant un angle α par rapport à une direction moyenne \mathbf{n} du nématique, est donnée par n_α où :

$$n_\alpha = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \sin^2 \alpha + n_o^2 \cos^2 \alpha}}$$

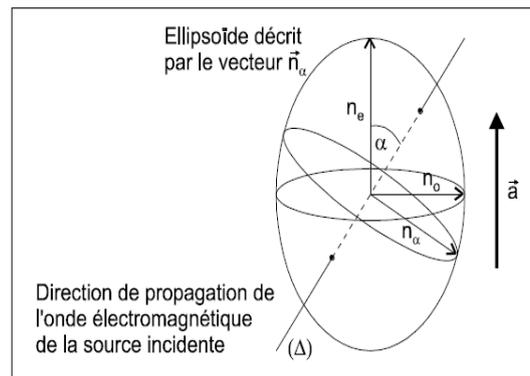


Figure I.11: Description de l'indice de réfraction moyen \mathbf{n} d'une gouttelette de cristal liquide

II.4.2. L'anisotropie diélectrique

L'anisotropie diélectrique [16] caractérise la propriété intrinsèque d'une molécule lui permettant de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique.

On la note $\Delta \epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ où $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} sont les constantes diélectriques mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe principal du cristal liquide nématique.

-Si $\Delta \epsilon > 0$ les molécules s'orientent parallèlement au champ électrique.

- Si $\Delta \epsilon < 0$ les molécules s'orientent perpendiculairement au champ électrique.

Aux basses fréquences, la composante ϵ_{\perp} peut être fortement influencée par le champ électrique. Il est alors possible d'observer un changement de signe de l'anisotropie diélectrique [17-18]. Ces comportements dépendant de la fréquence sont en particulier utilisés pour étudier la relaxation des cristaux liquides (mesures diélectriques). Le couplage de l'anisotropie optique et diélectrique destine les cristaux liquides à de nombreuses applications électro-optiques. Ces propriétés sont également très développées dans des milieux confinés tels que les composites polymères / cristaux liquides.

II.5. Applications des cristaux liquides :

Les applications des cristaux liquides sont très largement développées au cours de ces dernières années. Nous n'en évoquerons ici que quelques exemples [19] :

II.5.1. Description d'une cellule à cristal liquide permettant l'affichage digital

La cellule à cristal liquide est formée de deux plaques support, en général en verre, collées l'une sur l'autre par un joint périphérique qui ménage une cavité de faible épaisseur remplie de cristal liquide. L'allumage ou l'extinction d'une électrode est rendu possible en appliquant, de l'extérieur, une tension entre un contact d'accès de la plaque supérieure et un contact de la plaque inférieure.

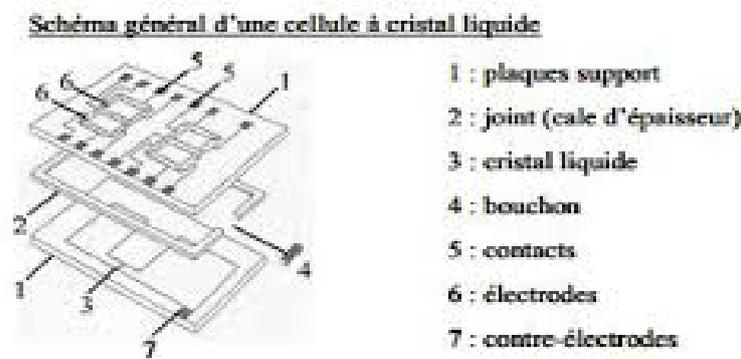


Figure I.12: Schéma d'une cellule à cristal liquide

II.5.2. Médecine

Les cristaux liquides se révèlent très efficaces pour réaliser une vraie carte de températures du corps, en transformant les rayons infrarouges émis par la chaleur corporelle en couleurs visibles. On peut ainsi détecter des tumeurs, qui ont une température élevée, ou de visualiser le parcours du sang lorsque l'organisme est soumis à des conditions extrêmes.

Comme on peut avoir d'autres applications des CL telles que:

- ✓ L'utilisation des cristaux cholestériques comme détecteurs de température.
- ✓ Les cristaux liquides sont utilisés de manière un peu plus légère pour fabriquer des tissus, des peintures ou de l'encre qui change de couleur en fonction de la température environnante.

III. Les matériaux composites de type PDLC

III.1. Historique

C'est en 1981 que Ferguson déposa un brevet faisant mention d'un nouvel effet électro-optique dans un système de cristal liquide dispersé dans une matrice de polymère (PDLC). En 1982, Craighead et al. annonçaient un système diffusant créé à l'aide d'une membrane poreuse remplie de CL. Au repos, le système était très diffusant, mais lorsqu'un champ électrique était appliqué, la membrane devenait relativement transparente.

Doane et al [20] proposèrent en 1985 une méthode de création de films PDLC utilisant le principe de séparation de phases. Une colle époxy à deux composants était mélangée au cristal liquide pour former un mélange isotrope. Lorsque la colle durcit, le cristal liquide se sépare de la phase solide polymérique grandissante pour former des gouttelettes suspendues dans la matrice de polymère. Ce type d'échantillons possédait les mêmes propriétés de base que ceux faits par émulsion. Cependant, plusieurs différences subtiles ont pu être observées entre les deux méthodes. La complexité et la diversité de ces types de matériaux commençaient dès lors à apparaître.

III.2. Définition

Ces matériaux sont composés d'une matrice solide, plus ou moins flexible dans laquelle sont dispersées des gouttelettes de cristal liquide. Ils peuvent être différents à leurs structures et leurs propriétés en fonction de la nature des deux constituants, cristal liquide et polymère, ainsi que de la teneur en chacun de ces constituants [21].

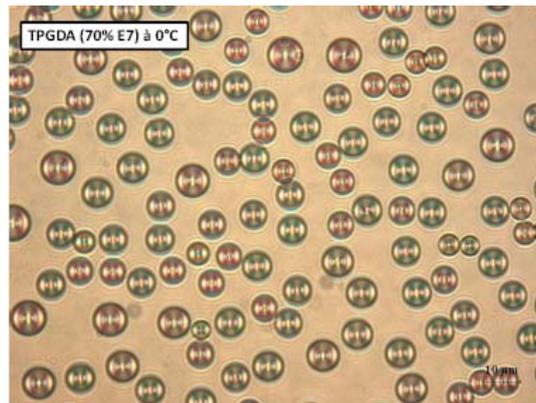


Figure I.13 : Une morphologie d'un film PDLC (TPGDA/E7 30/70Wt.%)

Les PDLC sont des matériaux composites souvent constitués d'une dispersion de micro ou nano gouttelettes en cristal liquide nématique dans une matrice de polymère (figure I.13).

III.3. Elaboration des matériaux PDLC

Il existe deux méthodes principales pour préparer ces composites dits PDLC : l'émulsion ou micro-encapsulation et la séparation de phases.

III.3.1. Micro-encapsulation :

Appelée émulsion [22-23], au mérite d'être la première technique à avoir été utilisée pour fabriquer des PDLC. Elle consiste à mélanger un cristal liquide avec un polymère dissous dans l'eau. Puis, en laissant l'eau s'évaporer, les gouttelettes de cristal liquide restent prises dans la matrice de polymère dans laquelle elles sont insolubles.

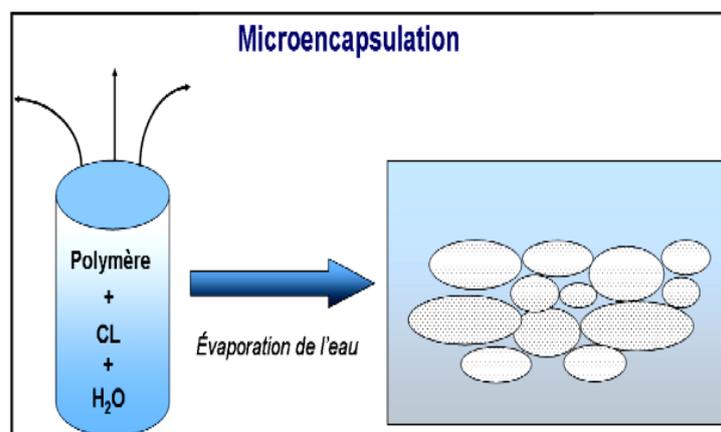


Figure I.14 : Schéma de la micro-encapsulation

III.3.2. Séparation de phases :

La méthode par séparation de phases [24] consiste, en premier lieu, à préparer un mélange homogène composé d'un cristal liquide de bas poids moléculaire et d'un pré-polymère ou d'un polymère [25]. La seconde étape consiste à induire un processus de démixtion qui conduira à ségréguer le mésogène en microgouttelettes. C'est la méthode la plus utilisée qui peut se faire en trois manières différentes [26] :

- *Séparation de phases induite par changement de température TIPS*

Cette technique est adaptée pour les couples polymère - cristal liquide insolubles à froid et solubles à hautes températures. Le mélange est porté à une température supérieure à la température de fusion du polymère pour obtenir un mélange homogène. Le refroidissement du mélange jusqu'à température ambiante conduit à la démixtion du cristal liquide dans le polymère.

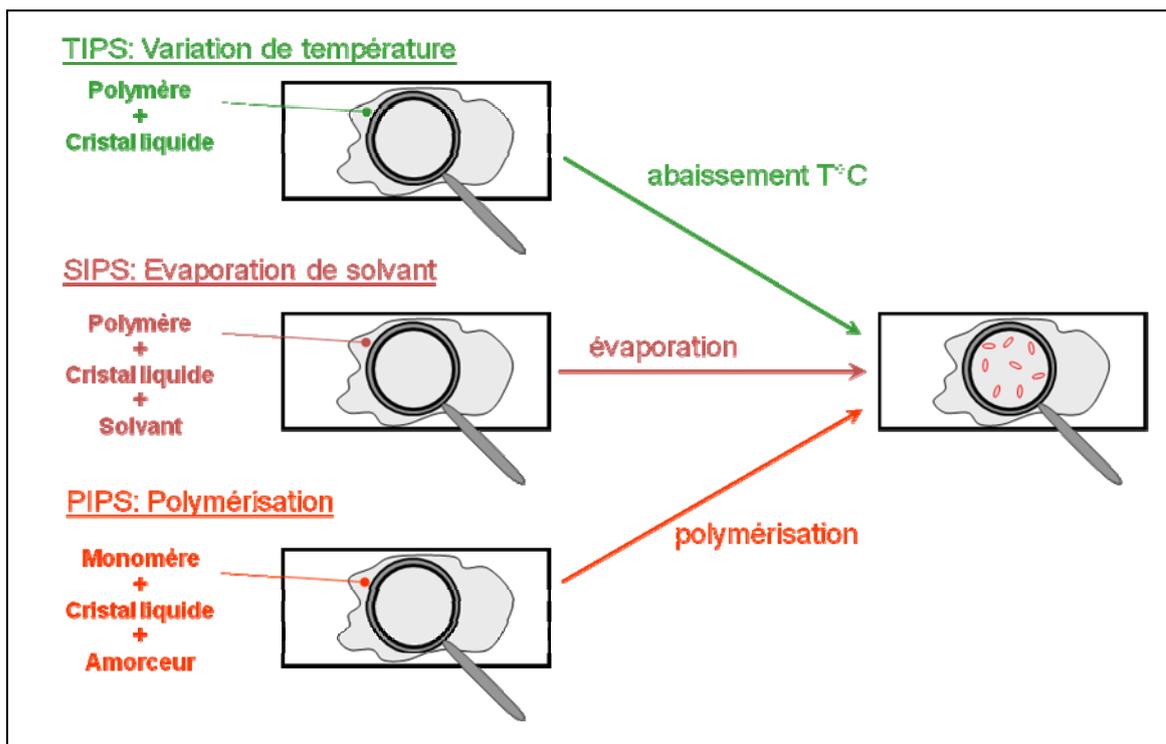


Figure I.15: Les trois voies de préparation d'un film composite polymère/cristal liquide.

- ***Séparation de phase Induite par évaporation de solvant SIPS***

Cette méthode est utilisée pour les polymères dont le point de fusion est au-dessus de la température de décomposition et qui forment une solution hétérogène avec le cristal liquide. Le mélange polymère /cristal liquide est dissout dans un solvant commun qui homogénéise ce mélange initial. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation. Le cristal liquide étant insoluble dans le polymère, il y a séparation de phases et formation des gouttelettes. La taille des gouttelettes dépend essentiellement de la vitesse d'évaporation du solvant.

Cette technique est assez simple mais l'étape d'évaporation du solvant reste délicate.

- ***La séparation de phases induite par polymérisation PIPS :***

Selon Mucha [27], la méthode la plus utilisée pour la préparation d'un film de PDLC est la PIPS. La séparation de phases est induite par polymérisation de monomère soit par réaction en chaîne, soit par polycondensation. Un cristal liquide de bas poids moléculaire est tout d'abord dissous dans la solution monomère et / ou de polymère.

La polymérisation est ensuite amorcée soit par voie thermique, photochimique ou encore par bombardement électronique. Lors de l'avancement de la réaction et dans l'allongement des macromolécules la solubilité entre le cristal liquide et le polymère diminue jusqu'au passage de la barrière de miscibilité, donnant alors naissance à la séparation de phases qui conduit à la formation de microgouttelettes de mésogènes.

Plusieurs facteurs influencent la taille des gouttelettes et la densité. Ce sont la nature, la concentration des différents composants du mélange, les conditions expérimentales de synthèse et la température qui influent sur la cinétique de la réaction de photo-polymérisation, ainsi que la viscosité et la diffusion moléculaire. L'expérience a montré que plus la polymérisation est rapide, plus les inclusions sont de petites tailles et à la fin, une morphologie «swisscheese » est obtenue. Dans le cas inverse, à une forte concentration de CL, la phase continue sera celle du mésogène où le polymère est dispersé, connu sous le nom de gels.

III.4. Fonctionnement des PDLC :

Les PDLC présentent des propriétés électrooptiques intéressantes, ils peuvent commuter d'un état «OFF » diffusant vers un état « ON » transparent par application d'un champ électrique.

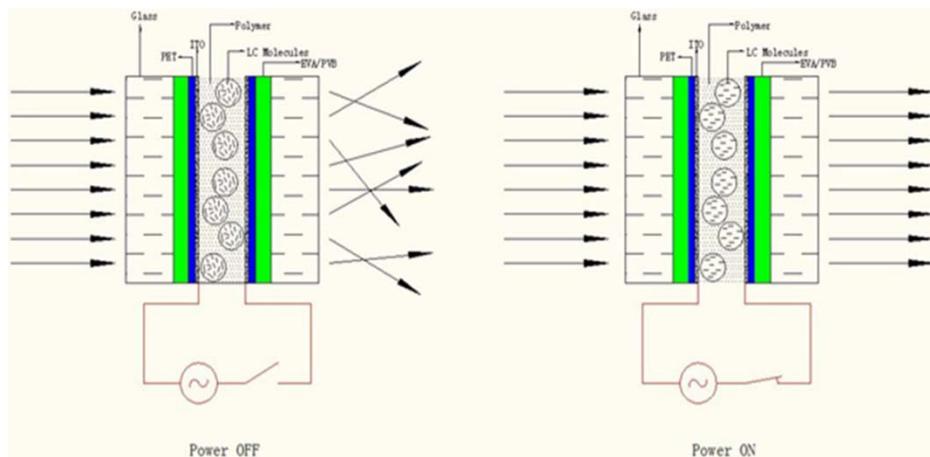


Figure I.16: Principe de fonctionnement des composites de type PDLC sous l'effet d'un champ appliqué.

- **Absence du champ appliqué "état OFF" :**

Les gouttelettes de cristal liquide ont, dans cet état non adressé, une orientation aléatoire. Elles présentent, par conséquent, des indices de réfraction différents entre elles par rapport au faisceau de lumière incident (perpendiculaire à la surface du film PDLC). Il en résulte une diffusion de celle-ci dans le milieu et donc une transmission limitée de la lumière à travers la cellule. Cet état OFF est caractérisé par l'opacité de la cellule [28].

- **Application du champ électrique " état ON" :**

Lors de l'application d'une tension supérieure ou égale à la tension seuil V_s les molécules du cristal liquide s'orientent selon la direction du champ électrique imposé. Les gouttelettes présentent alors principalement l'indice de réfraction n_o (indice ordinaire moyen) par rapport à la lumière incidente. Il en résulte une transmission de la lumière d'autant que la différence ($n_o - n_m$) est petite (n_m est l'indice de réfraction de la matrice). Cet état ON est caractérisé par la transparence de la cellule à la lumière incidente.

Les propriétés électro-optiques aux quelles s'intéressent les spécialistes sont nombreuses et certains paramètres électro-optiques sont prioritaires pour les diverses applications électro-optiques comme la tension de seuil, la tension de commande, le contraste de l'image et les temps de réponse (figure I.17).

La tension de commande ou tension de saturation est la tension qu'il faut fournir à l'écran pour assurer la commutation de l'état non adressé (opaque dans le cas des PDLC) vers l'état adressé

(transparent). Cette tension, qui dépend de la nature des deux constituants, du pourcentage relatif du mélange ainsi que de la méthode de séparation de phase utilisée, est recherchée à être minimale.

Pour une application de visualisation, le contraste de l'image qui est la différence visuelle entre les deux états optiques extrêmes, opaques et transparents, doit être maximale afin d'assurer une bonne qualité visuelle de l'écran.

La figure III.5 montre un exemple typique de la réponse électro-optique d'un film PDLC qui donne le pourcentage de la lumière transmise en fonction de la tension appliquée à la cellule.

- La transmittance T_{ON} correspond à la transmission maximale de l'échantillon (état ON) est obtenue en appliquant une tension maximale au film.
- La transmittance T_{OFF} correspond à l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon sans application de la tension (état OFF).
- La tension de seuil V_{10} correspond à la tension à appliquer pour obtenir 10% de la transmission maximale de l'échantillon (T_{10}).
- La tension de saturation V_{90} correspond à la tension à appliquer pour obtenir 90% de la transmission maximale de l'échantillon (T_{90}). Un autre paramètre crucial est la tension de seuil V_s , tension à partir de laquelle les molécules de cristal liquide commencent à s'orienter, qui est recherchée à être la plus faible possible.

L'hystérésis ΔV_{50} : Lorsque la tension diminue, généralement le retour de l'échantillon dans son état opaque est retardé. Ceci est à l'origine d'un décalage entre la courbe électro-optique obtenue lors de la montée et de la descente en tension. Cette hystérésis est évaluée à travers la valeur ΔV_{50} qui représente la différence entre les tensions en montée et en descente à 50% de transmission.

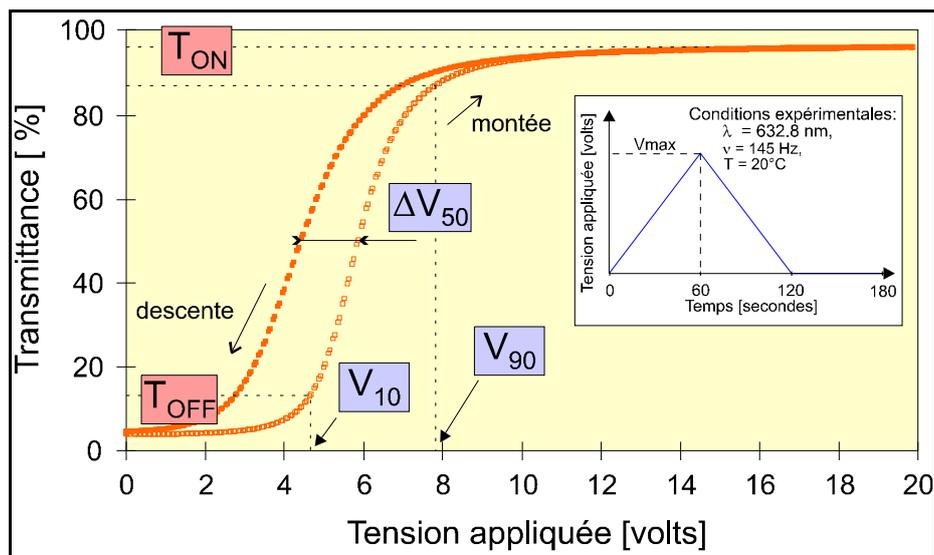


Figure I.17: Courbe électro-optique « modèle » obtenue pour un film PDLC

Fonctionnant en mode normal.

Notons qu'il existe un décalage entre les courbes électrooptique évaluées en augmentant ou en diminuant la tension. Cette hystérésis qui est plus ou moins important selon le composite étudié, la méthode d'élaboration utilisée ainsi que les conditions de mesures, est dû à un effet de mémoire provenant d'une relaxation plus ou moins lente des molécules se trouvant près de l'interface.

- **Paramètres influençant sur les réponses électro-optiques**

Les propriétés électrooptiques performantes des films PDLC dépend des conditions opératoires utilisées, tel que [29] :

- * L'épaisseur du film.
- * La taille et la forme des domaines en CL.
- * Morphologie des polymères.
- * La fraction volumique du cristal liquide dissoute dans la matrice polymère.
- * La composition et l'indice de réfraction du polymère et du cristal liquide.

Et notamment la concentration en cristal liquide qui est le paramètre principale de notre étude. La nature du cristal liquide, ses propriétés intrinsèques comme sa viscosité, sa biréfringence, ses constantes élastiques, son anisotropie diélectrique et ses interactions vis-à-vis du constituant polymère comme son affinité chimique ou sa miscibilité, peuvent intervenir

directement de différentes manières sur les propriétés des composites polymères/ cristaux liquides.

Une étude a montré, que pour un polymère donné et suivant la nature du cristal liquide employé, les valeurs des tensions appliquées peuvent varier suivant le mode d'élaboration utilisé [30]. Par exemple, pour des cristaux liquides fluorés, on observe en général une diminution des tensions appliquées, comparativement à l'utilisation d'un cristal liquide de même structure moléculaire, sans fluor.

III.5. Applications des composites PDLC :

Les applications des composites PDLC sont très variées. Dans le domaine optique, les vitrages à opacité contrôlée et les écrans de visualisation sont toujours les plus étudiés et prometteurs [31].

III.5.1. Les vitrages à opacité contrôlée

Cette application est basée sur le basculement entre les deux états optiques (opaque, transparent) par application d'un champ électrique.

En fonction de l'utilisation souhaitée on choisit le mode de fonctionnement du composé. Par exemple, dans le cas de stores extérieurs ou de partitions de bureau on préfère le mode normal. Par application d'un champ électrique la fenêtre passe d'un état opaque à un état transparent. Certains produits comme les pare brises, nécessitent un fonctionnement en mode inverse. Le PDLC est alors constitué le plus souvent d'un gel anisotrope en solution dans un CL dont le principe de fonctionnement a été expliqué antérieurement.

La surface de tels vitrages est importante et impose certaines contraintes qui sont un angle de vue important et une miscibilité faible du cristal liquide avec la matrice polymère afin de réduire le coût de fabrication.

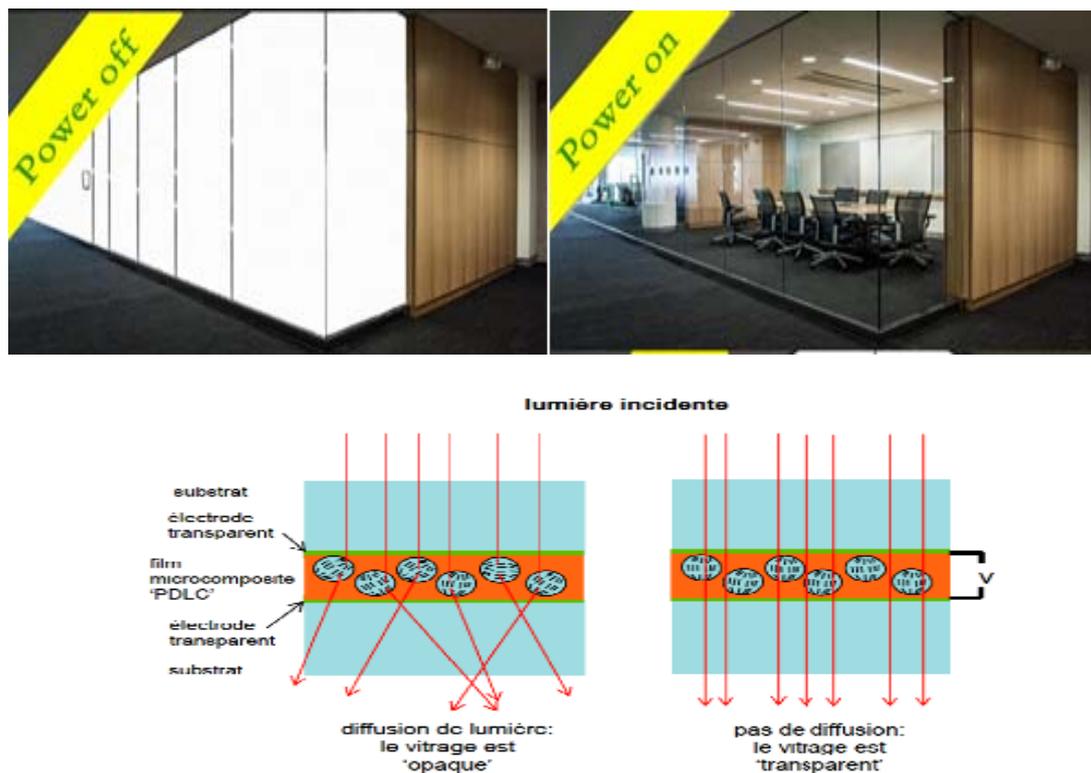


Figure I.18 : Application des PDLC sur les vitrages à opacité contrôlée

III.5.2. Les écrans de visualisation

Cette application également très recherchée dans les composites polymères/cristaux liquides présente un cahier des charges plus exigeant. En effet, ce type d'écran utilise la technologie des matrices actives : les pixels de la cellule sont commutés ligne par ligne par des transistors silicium qui ne permettent pas de délivrer des tensions supérieures à 10 volts. Donc la tension d'adressage doit être dans cet ordre de grandeur, c'est à dire très faible. D'autres contraintes sont la cadence vidéo qui exige des temps de réponse très courts (<50ms), les niveaux de teintes qui demandent une hystérésis très faible et le contraste important. Enfin toutes ces propriétés doivent être constantes dans un large domaine de température autour de 20°C.

Les écrans de visualisation actuels utilisent les nématiques en hélice (cholestériques) qui nécessitent un traitement de la surface des électrodes et l'emploi de polariseurs. Ce qui n'est pas le cas dans les PDLC qui présentent l'avantage d'être une technologie plus simple. La commercialisation à grande échelle de ces composites est possible mais nécessite encore l'amélioration de l'angle de vue et la diminution de la quantité de CL utilisée.

III.5.3. Les systèmes holographiques

Récemment les PDLC holographiques (H-PDLC) ont suscité un grand intérêt de plusieurs groupes de recherche [32, 34]. Ces matériaux sont préparés par la méthode de séparation de phases induite par l'exposition d'un mélange homogène de monomères/oligomère, d'un cristal liquide nématique et d'un photoamorceur à une source d'irradiation UV/visible.

L'utilisation d'un filtre pour le rayonnement permet l'obtention des bandes d'interférence comportant des régions irradiées riches en gouttelettes de cristal liquide et d'autres régions non irradiées isotropes, provoquant ainsi une différence d'indice de réfraction [35, 41]. Comprendre et contrôler le mécanisme de la polymérisation est très important pour l'élaboration des HPDLC pour lesquels une variation spatiale de l'intensité de lumière influence sur la distribution des gouttelettes de cristal liquide. Du moment que la taille de ces gouttes (avec une orientation aléatoire) est inférieure à la longueur d'onde du visible, l'indice de réfraction effective est considéré comme isotrope. L'application d'un champ électrique va changer l'orientation des gouttelettes de CL et entraîner ainsi la variation de l'indice de réfraction global.

IV. Conclusion :

Dans cette étude bibliographique, nous avons présenté des généralités sur les cristaux liquides, les polymères et les matériaux composites polymères/cristaux liquides. Pour les matériaux composites de type PDLC, le mode de fonctionnement et les différentes méthodes d'élaboration ont été présentées. Il a été mis en évidence que les propriétés électro-optiques de ces matériaux sont fortement dépendantes de la morphologie des gouttelettes de CL, de la composition du mélange et de la nature de chaque constituant. Celles-ci évoluent de différentes manières selon la méthode de préparation (PIPS, TIPS, SIPS). On a également présenté les configurations possibles de la gouttelette des cristaux liquides, au sein de la matrice polymère. On a aussi mentionné l'intérêt considérable de nos matériaux dans nombreuses applications électro-optiques comme la visualisation, les fenêtres à opacité contrôlée, les valves optiques et d'autres applications potentielles telles que fibres optiques et les nouveaux matériaux composites H-PDLC...etc.

Références bibliographiques

- [1] W. kurz, J.P.Mercier, G.Zambelli « Traité des matériaux .Voll : Introduction à la science des matériaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [2] Hadjou Belaid. Zakia, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2013).
- [3] A. Bouriche, Thèse de magister de l'Université de Tlemcen, (2012).
- [4] Decker. Christian, Chapitre, Polymérisation sous rayonnement UV, Doc. AM 3 044.
- [5] Medjdoub. Mahamed Elamine, Master en chimie, l'Université de Tlemcen, (2014).
- [6] J.D. Bernai et I.Fankuchen,J.Gen.Physiol,25.111-165, (1941).
- [7] F. Reinitzer, MOnatsh, Chem.9,421, (1888).
- [8] O. Lehmann, Z.physikol, Chem.4,462, (1889).
- [9] C. Robinson, J.C. Wardet, R.B. Beevers, Liquid crystal line structure in polypeptide solutions. part2. Trans. Faraday Soc.,5429-42, (1958).
- [10] R.B. Meyer, phys. Rev. Lett., 22, 918-921,(1969).
- [11] M. Mucha, Progr. Polym. Sci. 28, 837, (2003).
- [12] P. S. Drzaic, Liquid Crystal Dispersions, World Scientific, Singapore, (1995).
- [13] H. Mark et al., Encycopaedia of polymer science and engineering, Ed. John Wiley, NY, (1987).
- [14] D. Coates, J.Mater. Chem.5, 2063, (1995).
- [15] B. Scheuble, kontakte, Darmstadt, SID, (1998).
- [16] D. Coates, J.Mater. Chem.5, 2063, (1995).
- [17] G.P.Montgomery,Proc.SPIE,1080,242-249, (1989).
- [18] P. Nolan, D. coates, mol. Cryst. liq. Cryst. Lett. 8,4,75-83, (1991).
- [19] Beroguiiaa. Derouiche, master en chimie, Université de Tlemcen, (2016).
- [20] J.W. Doane, N.A. Vaz, B.G. Wu et S.Zumer, Appl. Phys. Lett. 48 269-271, (1986).
- [21] J.L. Fergason, US Patent, 4, 435, 047, (1984).
- [22] J. Billard, J.C. Buboiss, H.T: Neuyen. Nouv.J.de chimie, 2, 535, (1978).

-
- [23] P.S. DrZaic, *J. appl Phys.* 60, 2142 (1986).
- [24] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
- [25] J.L. West, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, 157,427 (1988).
- [26] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. polym. Sci.*56, 12,1547-1555 (1995).
- [27] F. Gyselinck, Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (2000).
- [28] F.Z. Benkhaled, Thèse de doctorat , Université de Lille 1, (2006).
- [29] F. Nicoletta , M .Santangelo , H.-A.Hakemi, C. Caruso, G. Childichimo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 299, 353 (1997).
- [30] P.Nolan, E.Jolliffe, D.Coates, 2, *SPIE* 2408(1995).
- [31] S.R. Challa , S.Wang, J.L, Koenig. *Appl . Spectroscop.* 49, 272 (1995).
- [32] H. L. Ong (ed), *Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals*, Series on Liquid Crystals, Volume 2, World Scientific, Singapore, (1997).
- [33] R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, T. J. Bunning, W. W. Adams, *Appl. Phys.Lett.* 64 (9), 1074, (1994).
- [34] R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, L . V. Natarajan, T. J. Bunning, *J. Appl. Phys.* 96 (2), 951 (2004).
- [35] R.L. Sutherland, LV Nataranjan, VP Tondiglia, TJ Bunning, *Chem. Mater.* 5, 1533 (1993).
- [36] T.J. Bunning, LV Nataranjan, VP Tondiglia, RL Sutherland, W Adams, *Polymer* , 36, 2699, (1995).
- [37] A.Y.G. Fuh, T.C. Ko, M.S.Tsai, C.Y.Huang, LC Chien, *J. Appl. Phys .* 83, 679 (1998).
- [38] C.C Bowley, P.A.Kossyrev, G.P.Crawford, S Faris, *Appl. Phys. Lett .* 79, 9 (2001).
- [39] M. Jazbinsek, I.D. Olenik, M.Zgonik, A.K.Fontecchio, G.P.Crawford, *J. Appl. Phys.* 90, 3831, (2001).
- [40] C.C. Bowly, GP Crawford, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2235, (2000).
- [41] T.J .Bunning, L.V. Nataranjan, V.P. Tondiglia, R.L. Sutherland, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 83, (2000).

Chapitre II

Matériaux utilisés, élaboration des PDLC et techniques d'analyses

Différents types de matériaux sont disponibles pour élaborer des systèmes PDLC. Le choix des matériaux a un effet prononcé sur les propriétés optiques et électro-optiques des composites formés. Pour cela nous représentons dans cette partie du travail les différents matériaux utilisés, la méthode d'élaboration et les différentes techniques d'analyse ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés.

I. Matériaux utilisés

I.1. Le monomère

Notre choix s'est porté sur les acrylates pour leur fort caractère photo-polymérisable. Le monomère utilisé dans cette étude est le tripropylène glycol di-acrylate (TPGDA) « C15 H24 O6 » est un monomère acrylique difonctionnel (f=2) obtenu de CrayValley (France), de structure chimique donnée ci-dessous :

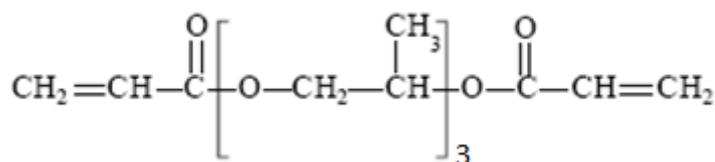


Figure II.1 : structure chimique du monomère TPGDA

Le Tripropylène glycol diacrylate montre une bonne flexibilité, il est miscible avec la plupart des solvants organiques [1]. Les paramètres principaux de notre monomère, sont représentés sur le tableau suivant :

Monomère	TPGDA
Densité	1.03 (g/ml)
Masse molaire moyenne en nombre M_n	300
Masse molaire moyenne en poids M_w	460 (g/mol)
Polydispersité (M_w/M_n)	1.16
La température de transition vitreuse T_g	62°C

Tableau II.1 : Les paramètres caractéristiques du monomère TPGDA

I.2. Cristal liquide

Le cristal liquide nématique, que nous allons utiliser dans cette étude, est un cristal liquide commercial appelé E7 (Merck KGaA, Darmstadt, Allemagne). Ce cristal liquide est un mélange eutectique de quatre cristaux liquides purs avec une composition massique bien définie (Figure II.2).

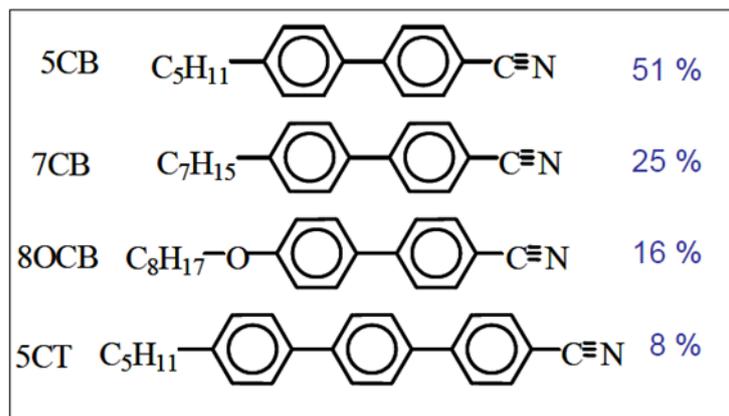


Figure II.2 : Structures chimiques des différents constituants du mélange nématique E7

Le cristal liquide E7 est caractérisé par une biréfringence élevée ($\Delta n=0.22$), un indice de réfraction ordinaire $n_o=1,5216$ et un indice de réfraction extraordinaire $n_e=1,7378$. Il reste dans une phase nématique entre -62°C et $+60^\circ\text{C}$, ce qui lui confère une large gamme d'utilisation en température. Au dessus de 61°C , il est isotrope. Sa transition vitreuse, déterminée par AED dans les conditions normales ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, 10mg), est -61°C . Ce mélange est stable thermiquement et photo-chimiquement, et présente une anisotropie diélectrique positive, cette dernière étant due essentiellement au groupement polaire $\text{C}\equiv\text{N}$ (cyano) ($\mu = 4$ Debyes). Le cristal liquide E7 [2] est une matière dont les molécules sont allongées et parallèles entre elles. Il est constitué de molécules élémentaires présentant une partie souple et une partie rigide [3]. Ces différents paramètres de cristal liquide utilisé sont résumés respectivement sur le tableau II.2.

Cristal liquide	E7
T_{Ni}	$+61^\circ\text{C}$
T_g	-62°C
D_n (33°C)	0.22

Tableau II.2 : les paramètres caractéristiques du CL E7

Une caractérisation a été faite par la microscopie optique à lumière polarisée pour ce cristal liquide (E7), les photos suivantes représentent la morphologie de ce dernier pour différentes températures et permettent de déterminer sa température nématique qui est de l'ordre de 61°C [4].

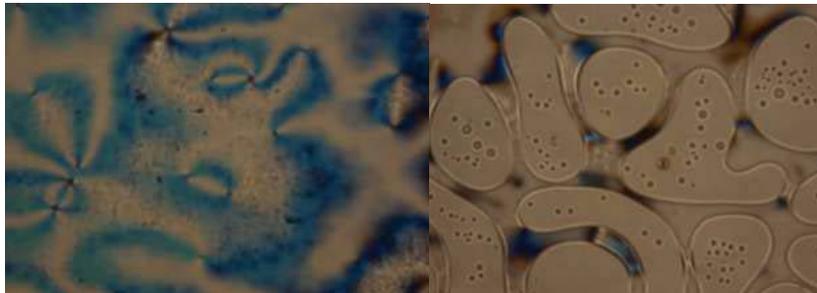


Figure II.3 : Photo MOP du cristal liquide E7 correspondant à un chauffage.

Une étude thermique par la technique DSC a donné les thermogrammes présentés sur la figure I.4 pour le polymère TPGDA et le CL E7 . Ce résultats nous permettent de connaître les différentes températures de transition [5, 7].

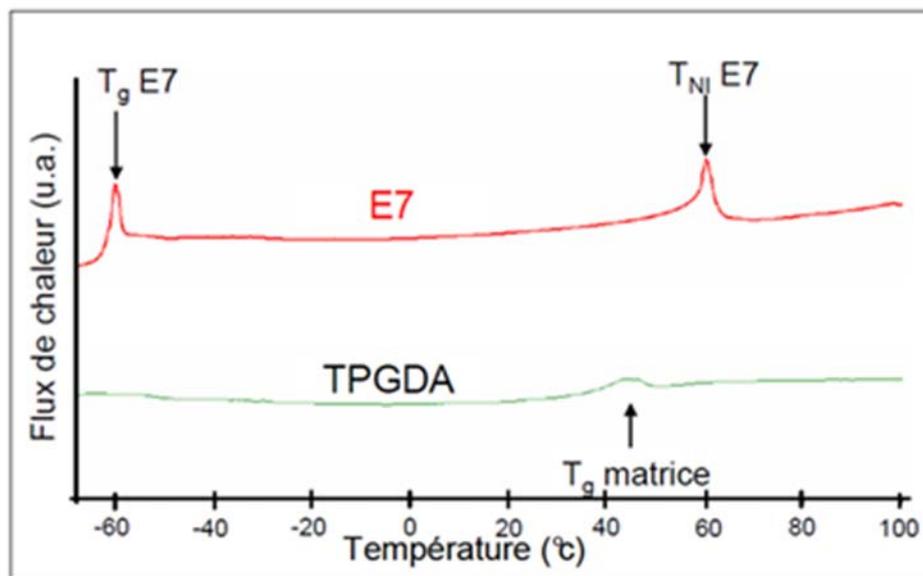


Figure II.4 : Thermogrammes obtenus pour une matrice de polymère acrylique TPGDA et le cristal liquide E7.

I.3. Photo-amorceur

Pour la préparation de nos mélanges polymère/cristal liquide sous rayonnement UV, on a utilisé Lucirin TPO comme photoamorceur, très réactif dans le domaine du visible,

généralement utilisé pour amorcer la polymérisation radicalaire. Il se présente sous forme de poudre: commercialisé par BASF (Canada). Il se caractérise par une faible odeur, une couleur légèrement jaune. Sa température de fusion se trouve entre 87 - 93 °C. Il se présente sous la structure chimique donnée par cette figure :

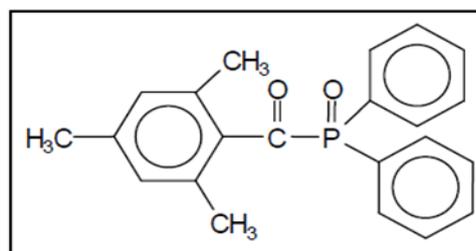


Figure II.5 : Structure chimique du photo-amorceur

Le photo-amorceur Lucirin TPO possède une gamme de sensibilité dans la gamme de la lumière Ultraviolette [7], comme il est montré dans le spectre d'absorption donné par la figure II.6 :

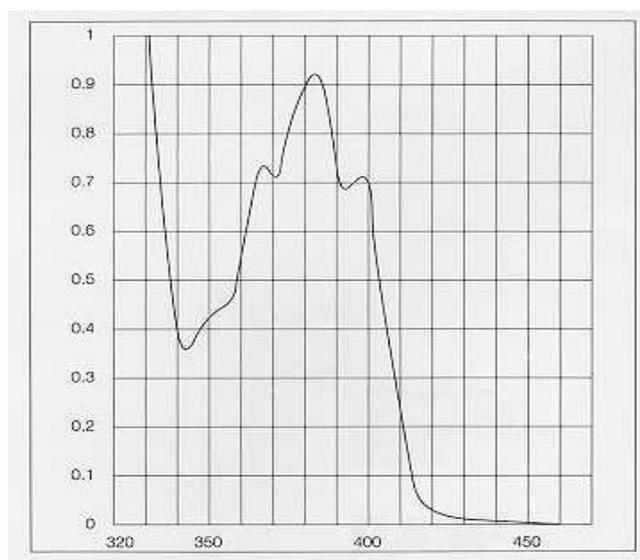


Figure II.6 : Spectre d'absorption du Photoamorceur Lucirin TPO

II. Elaboration des matériaux utilisés :

II.1. Préparation des mélanges :

Sur le plan expérimental, [8] la manipulation a été réalisée dans une salle de très faible luminosité pour limiter les risques de dégradation du photo amorceur et des fonctions acryliques à l'issue de la pesée à l'aide d'une balance analytique. Les différents composants

ont été mis dans un pilulier enrobé de papier aluminium pour le protéger de la lumière. Les mélanges monomères/CL, de masse autour de 100 à 200 mg, contenant des quantités x% de CL, (100-x)% de monomère, et de 2% de la masse du monomère en photoamorceur sont considérés.



Figure II.7: La balance électrique utilisé pour la pesé des mélanges

Les différentes compositions de nos mélanges utilisées dans notre étude, sont données sur le tableau suivant :

Matériaux	1^{ère} Composition	2^{ème} Composition	3^{ème} Composition	4^{ème} Composition
E7	30%	25%	40%	45%
TPGDA	70%	75%	60%	55%
TPO	2%	2%	2%	2%

Tableau II.3 : Les différentes compositions des mélanges préparés.

II.2. Agitation mécanique

Ces mélanges ont été agités mécaniquement à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 24 heures, jusqu'à ce qu'ils soient devenus homogènes.



Figure II.8: Appareil d'agitation mécanique

II.3. Préparation des cellules

Les cellules sont préparées selon les techniques d'analyse utilisées. Pour l'analyse électro-optique : elles sont préparées par le dépôt d'une goutte du mélange précurseur en sandwich entre deux supports, deux lames de verre. Ces lames sont recouvertes intérieurement d'une couche électro conductrice d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) de quelques Angströms (Figure II.9).

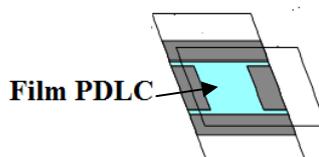


Figure II.9: Cellule électro-optique

Pour l'analyse par microscopie optique on a mis l'échantillon entre deux lames en verre très fines thermiquement conductrices. Et pour la caractérisation par la DSC, on dépose une goutte de mélanges liquide homogène entre deux feuilles d'acétate pour la polymérisation sous rayonnement UV.

II.4. Polymérisation sous Rayonnement UV

La cellule déjà préparée est placée sous le dispositif d'irradiation Ultra-Violet constitué de deux lampes fluorescente TL08 représentée sur la Figure II.9. Cette lampe présente une bande d'absorption à 365nm.

L'échantillon reçoit une dose d'irradiation proportionnelle au temps d'application de l'irradiation, la durée d'exposition est différente selon la composition de l'échantillon. Au moment initial les mélanges montrent une apparence homogène, après polymérisation et séparation de phases sous rayonnement UV, le composite apparaît opaque. L'opacité

ne change pas après la sortie de l'UV, les processus de polymérisation et séparation de phase sont compétitives. Contrairement à la photopolymérisation sous EB où on a la polymérisation en premier puis la séparation de phase à la sortie du dispositif EB [9].

Ce dispositif permet de garder l'intensité du rayonnement constante après une stabilisation thermique environ 30mn pour une valeur de 1.5 mW/cm^2 . Des études ont montré que cette source statique ne présente pas d'effet thermique, la température à l'intérieur de cette lampe reste quasi constante.



Figure II.10: Dispositif d'irradiation UV

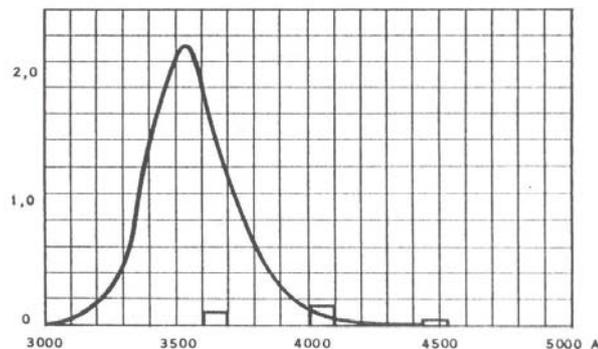


Figure II.11: Bande d'absorption (365nm) de la lampe statique TL08

III. Techniques d'analyses expérimentales

III.1. Etude électro-optique

III.1.1. Définition

Pour caractériser la réponse électro-optique d'un film PDLC, on utilise habituellement la méthode simple qui consiste à mesurer l'intensité de lumière transmise par celui-ci lorsqu'il est soumis à un champ électrique externe. Ces études peuvent être, par ailleurs, faites en fonction des nombreuses conditions expérimentales qui peuvent être utilisées suivant que

l'on modifie la fréquence et le type de tension appliquée, la forme du signal, la longueur d'onde de la source, une source statique ou dynamique, et la distance entre la photodiode et l'échantillon.

Dans cette méthode, l'échantillon à étudier est placé sur un support vertical. Une source lumineuse diffuse traverse l'échantillon perpendiculairement à sa surface, soit directement, soit après réflexion sur un miroir et une photodiode recueille l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon à l'angle nul [10].

III.1.2. Montage électro-optique

Pour la caractérisation électro-optique des films PDLC, d'habitude on utilise le montage représenté schématiquement par la figure II.12. L'échantillon à caractériser est placé sur un support disposé verticalement. Le faisceau lumineux provenant d'un laser He-Ne monochromatique rouge ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) traverse l'échantillon perpendiculairement à sa surface et l'intensité lumineuse transmise à l'angle zéro (angle de collection de $\pm 1^\circ$) est recueillie par une photodiode. Une tension sinusoïdale de fréquence 1 KHz est appliquée aux bornes de l'échantillon à l'aide d'un logiciel dédié à ce type d'étude (Viewdac 2.2 de Keithley). La fréquence de travail a été fixée à 1 KHz afin de pouvoir réaliser des comparaisons avec les nombreuses études antérieures menées au laboratoire à cette même fréquence [4-8].

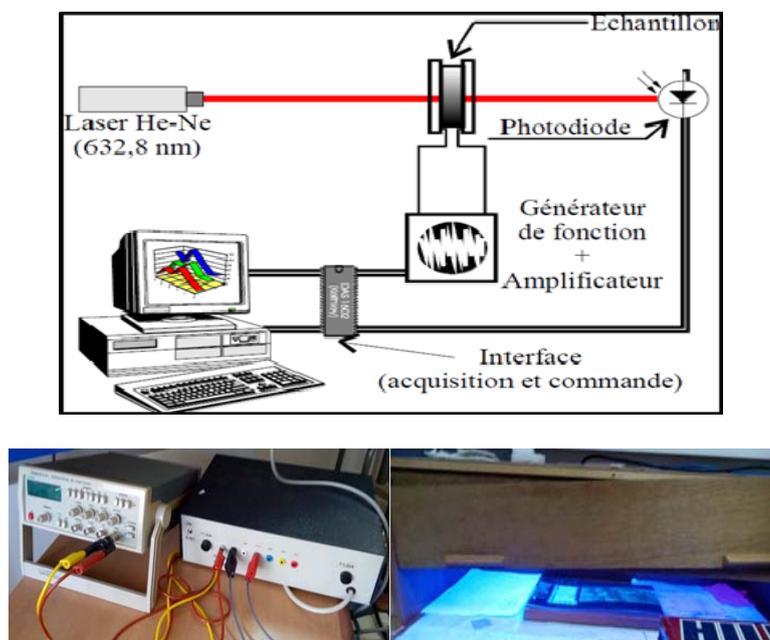


Figure II.12: Photographie du dispositif expérimental de l'analyse électrooptique

Suite à une panne inattendue sur le dispositif expérimental de l'analyse électrooptique, on a réalisé l'étude électrooptique en utilisant l'appareil UV-Visible.

III.2. Spectroscopie UV-visible

III.2.1. Définition

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert. La densité optique des solutions est déterminée par une spectrophotométrie préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier.

III.2.2. Principe de fonctionnement

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme :

$$A = \log_{10}(I_0/I)$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = I/I_0 \text{ c'est-à-dire que } A = -\log T$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Alors, pour une solution limpide contenant une seule espèce absorbante :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot l$$

A_λ est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ ;

C (mol/L) est la concentration de l'espèce absorbante ;

l (cm) est la longueur du trajet optique ;

ϵ_λ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

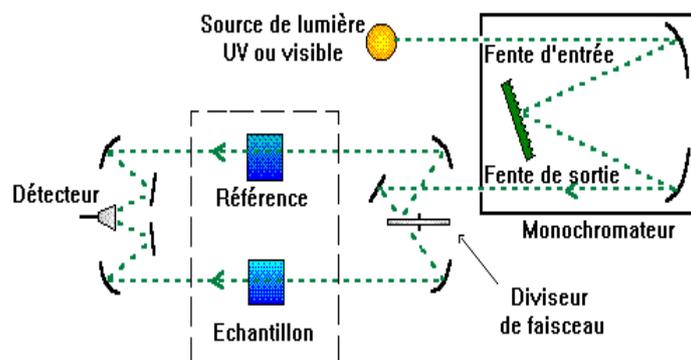


Figure II.13: Représentation schématique du spectrophotomètre.

L'appareil UV-Visible disponible dans notre laboratoire (Figure II.14) est équipé d'un logiciel qui nous permet de faire un balayage en fréquences ou de travailler à une fréquence donnée, comme il nous permet aussi de mesurer la transmittance comme ou l'absorbance de la lumière à travers l'échantillon. Pour notre étude électrooptique on a fixé la longueur d'onde du faisceau UV-visible à 632.8 nm.

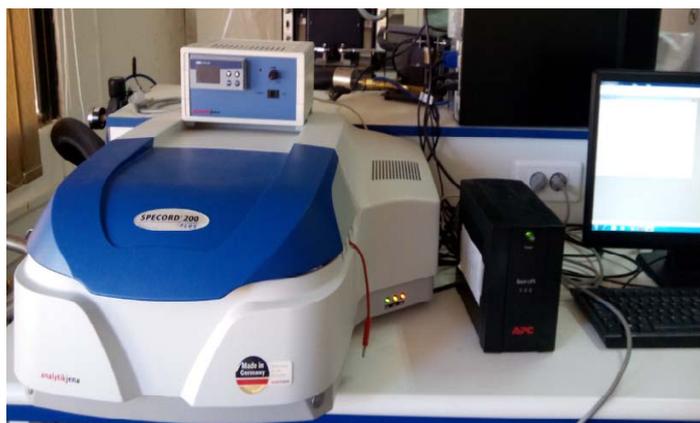


Figure II.14: Photographie du dispositif expérimental UV-visible

III.3. Caractérisation par Microscope optique polarisant

III.3.1. Définition

L'analyse par microscope optique polarisant nous permet d'avoir des renseignements sur la morphologie des matériaux. La taille limite au-dessous de laquelle une structure est encore observable, est de l'ordre du micron [11]. Pour des dimensions d'objet inférieures à cette taille, on a généralement recours au microscope à balayage électronique MEB. En opérant en lumière polarisée, le microscope optique, appelé MOP, permet de distinguer les domaines mésophases par rapport aux structures isotropes. Cette technique est très souvent utilisée dans la littérature, pour étudier la morphologie et les transitions de phases (exemple passage

de l'état nématique à l'état isotrope) pour les composites polymères et cristaux liquides. La figure II.15 représente le microscope optique à lumière polarisée.

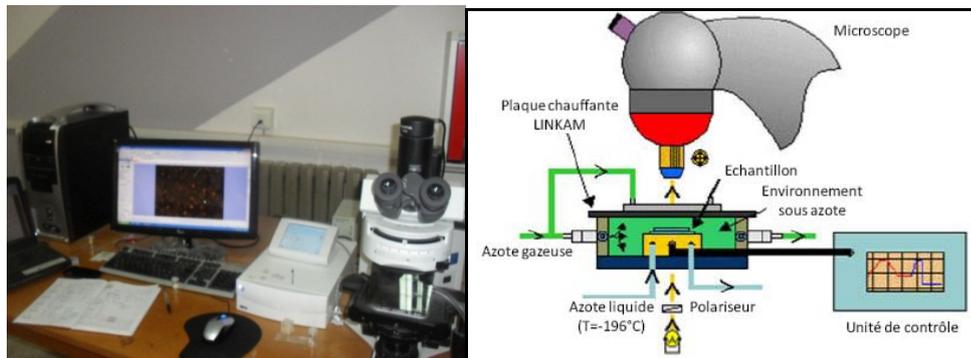


Figure II.15: Dispositif expérimental de l'analyse microscopie optique

La figure II.16 montre le cycle thermique utilisé dans notre caractérisation des matériaux composites PDLC par l'analyse spectroscopie optique. Tous les échantillons ont subi le même traitement thermique représenté par la figure II.16.

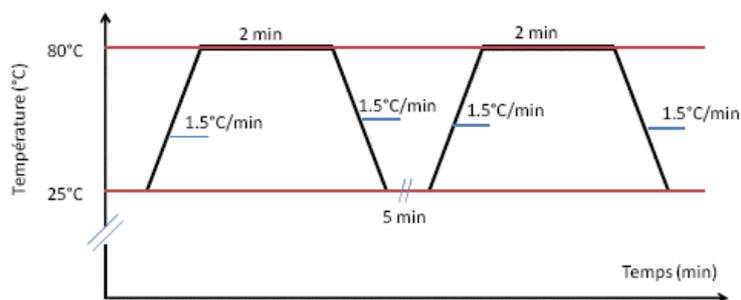


Figure II.16: Programme de température pour l'analyse MOP

III.3.2. Conditions d'observation au MOP

Afin d'obtenir des résultats reproductibles et comparables, il faut tout d'abord chercher les conditions d'observation optimales qui conviennent à l'ensemble des échantillons, puis les retenir pour l'ensemble de l'étude [12].

- ✓ Les meilleures observations ont été obtenues en travaillant en transmission et sous lumière polarisée.
- ✓ La mise au point est d'abord effectuée quand l'analyseur et le polariseur sont croisés car l'image est plus nette.
- ✓ Un cliché est alors enregistré, puis un second cliché est enregistré quand le polariseur et l'analyseur sont parallèles.

- ✓ Le choix de l'objectif est important en fonction de la nature et la composition du composite pour avoir les meilleurs images ou morphologies.

III.4. Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage (DSC) :

La DSC est une technique largement utilisée pour caractériser les propriétés thermo-physiques des composites polymères/cristal liquide où la différence d'énergie entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence est mesurée en fonction de la température ou du temps comme le montre la figure II.17. Généralement, le programme de température pour une analyse par DSC est conçu de telle sorte que la température du support d'échantillon augmente linéairement avec le temps. L'échantillon de référence doit avoir une capacité thermique bien définie sur la gamme de températures d'analyse. La DSC est en général pilotée par un ordinateur et équipée d'un système de refroidissement à l'azote liquide.

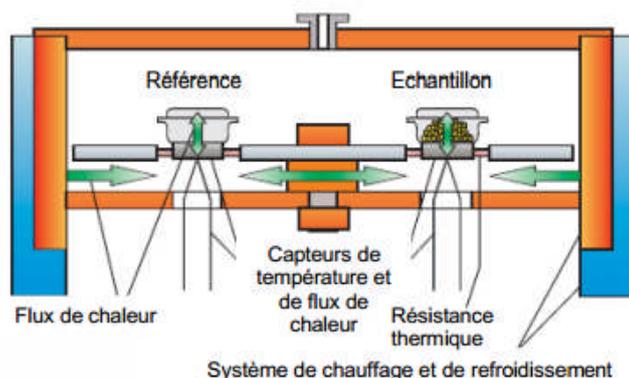


Figure II.17 : Dispositif de mesure pour l'analyse DSC

De façon générale, l'analyse calorimétrique différentielle à balayage fournit des informations sur les transitions de phases [13-14]. Elle offre, en plus, des données quantitatives ce que le MOP ne peut faire. Cette méthode peut permettre d'estimer le pourcentage de cristallinité dans un polymère semi-cristallin et est particulièrement utilisée dans les composites polymère/cristaux liquides pour quantifier la fraction massique du cristal liquide ségrégué entre le polymère et le cristal liquide [15-16].

La DSC utilisé dans notre travail est la Q 2000 (TA Instruments) équipée d'un bloc de refroidissement (RCS) (Figure II.18), nous pouvons alors opérer de -90°C à 400°C.



Figure II.18: Photographie du dispositif expérimental de la DSC

La figure II.19 représente un thermogramme obtenu par la DSC Q2000 pour le composite TPGDA/E7 (30/70 Wt. %). Le calcul de la température de transition vitreuse se fait par logiciel qui pilote la DSC comme il est montré sur la figure II.20.

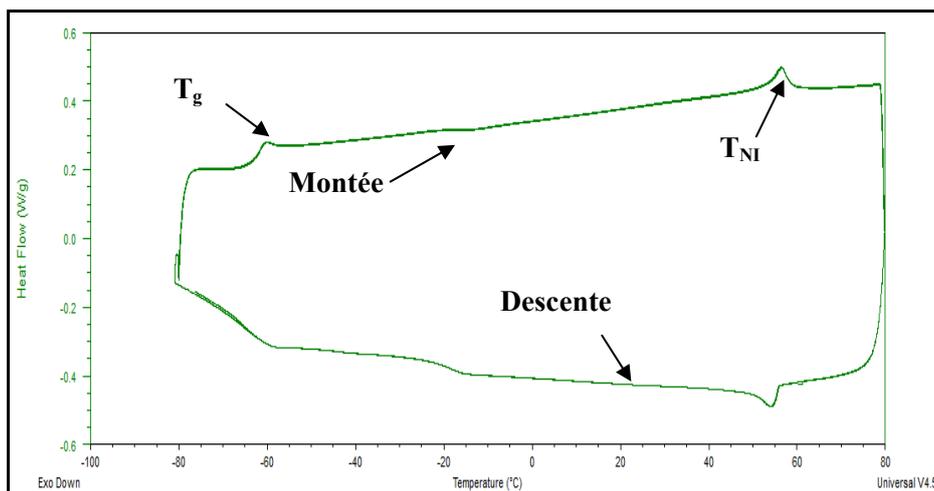


Figure II.19 : Thermogramme du composite TPGDA/E7

Le calcul de cette température par ce logiciel est très simple, il suffit de fixer deux points sur la courbe (x_1, y_1) et (x_2, y_2) par la commande '**glass transition**' et puis essayer d'ajuster les deux points du logiciel dans l'intervalle où se trouve la transition et cliquant par le bouton droit de la souris sur la commande '**accept limits**' pour avoir un affichage qui nous donne les deux points pour les deux droites tangentes et la température T_g .

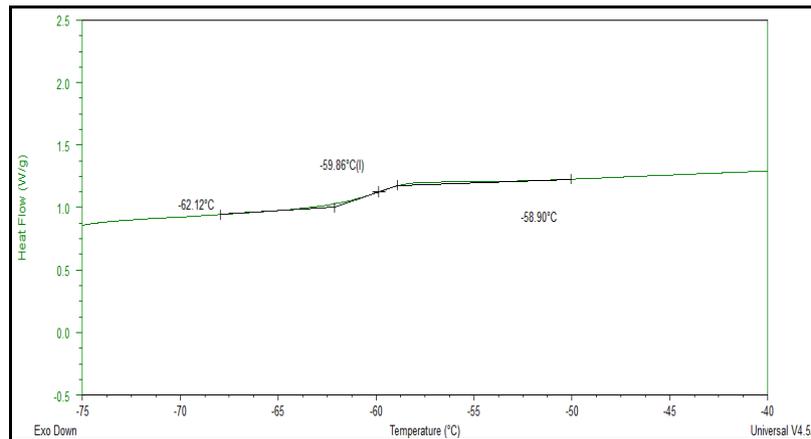


Figure II.20 : Exemple de calcul de la T_g d'un constituant

IV. Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté les différents matériaux utilisés dans l'élaboration de nos matériaux composites polymères/cristaux liquides à différentes concentrations en cristal liquide. Les différentes méthodes de caractérisations utilisées dans ce travail ont été détaillées tel que l'analyse UV-visible, la microscopie optique à polariseur et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC.

Références Bibliographiques

- [1] Technical Information, Coatings Raw Materiels, Acrylic acid ester for manufacturing polymers and as a feedstock for syntheses, TI/ED 1481 e August 1996 (PW).
- [2] Value given by Merck KGa, Darmstadt, Germany.
- [3] S. Kara Slimane, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2003).
- [4] A. Bouriche, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2012).
- [5] F.Z. Abdoune , Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2006).
- [6] L. Benkhaled, Thèse doctorat, Université de Lille1, (2004).
- [7] Z. Hadjou Bélaïd, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2013).
- [8] D. Berouguiaa, master en chimie, Université de Tlemcen, (2016).
- [9] O.G. Hacquard, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologie, Lille, (1998).
- [10] T. Zhu, B.Tan, X. Pan, W.Tao, and J.Xu, Proceeding of the symposium on Photonics and Optoelectronics, Wuhan, China New York ,4, (2009).
- [11] F. Benmouna et al., J.polym.Sci.B 37,1841, (1999).
- [12] F. Roussel et al., Physical Review E 65, 11706, (2001).
- [13] F. Benmouna, A. Daoudi, F. Roussel, J.M. Buisine, X. Coqueret, U. Maschke, J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys. 37,1841, (1999).
- [14] Y. Derouich, Thèse doctorat, Université de Lille1, (2010).
- [15] U. Maschke, F. Roussel, J.M. Buisine, X. Coqueret, J. Thermal Anal.51,737, (1998).
- [16] V. Allouchery, F. Roussel, J.M. Buisine, Mol. Cryst.Liq.Cryst. 329,227, (1999).

Chapitre III

Résultats et discussions

Les propriétés électrooptiques des matériaux composites TPGDA/E7 de type PDLC dépendent grandement de la taille des domaines de cristal liquide dispersées dans la matrice de polymère. C'est pourquoi il est important d'avoir des informations sur la morphologie de ces systèmes. On s'est intéressé dans cette partie du travail d'investir une étude sur l'effet de la concentration du cristal liquide du mélange initial sur la morphologie des matériaux obtenus. A cet effet trois méthodes de caractérisations ont été utilisées: caractérisation électrooptique, calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et microscopie optique polarisant (MOP). Ces techniques sont présentées dans le chapitre II. Les résultats expérimentaux obtenus montrent l'effet de la composition des mélanges initiaux.

I. Caractérisation électro-optique

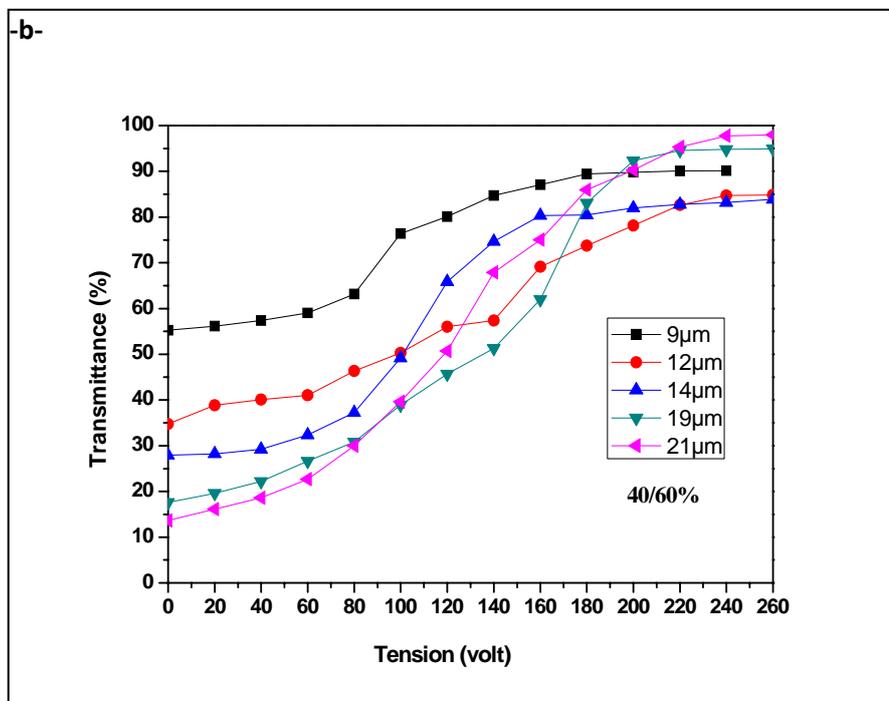
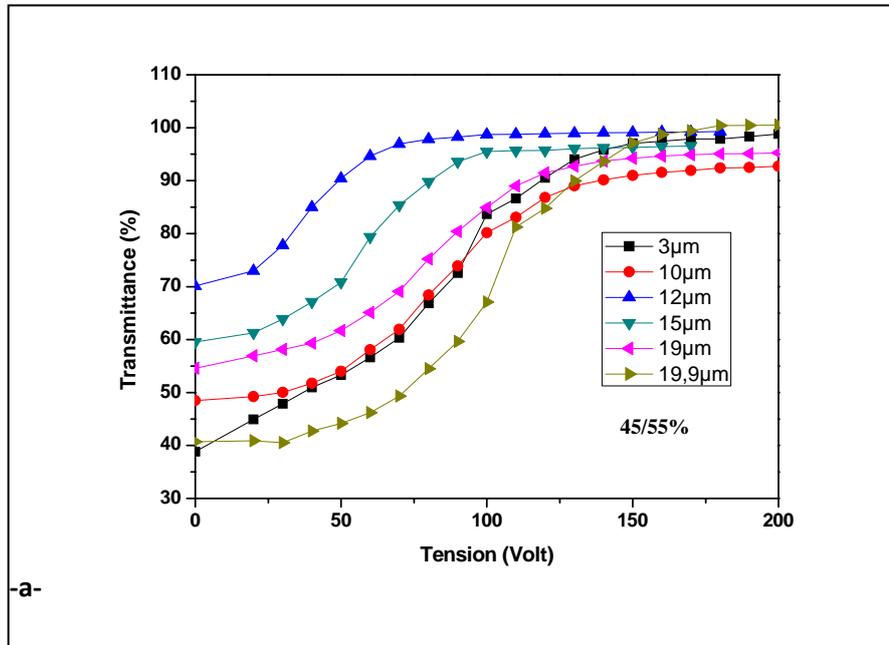
I.1. Effet de l'épaisseur

La caractérisation électro-optique consiste à faire un spectre UV-visible d'un échantillon PDLC alors qu'il est soumis à un champ électrique. Plusieurs échantillons TPGDA/E7 sont préparés en présence de 2% (en masse du monomère) en photo-amorceur Lucirin-TPO afin d'avoir un certain nombre de ces matériaux possédant une épaisseur proche et par conséquent de pouvoir effectuer une comparaison légitime. On commence, en premier lieu, de mesurer la transmission optique sans champ appliqué, ensuite on remesure la transmission pour chacune des tensions appliquées prises avec un pas de 10 volts dans le domaine 20 -320 volts jusqu'à l'obtention d'un plateau de saturation (état ON). La courbe électrooptique s'obtient en traçant les variations de la transmission en fonction du voltage appliqué à la longueur d'onde 632,8 nm. Pour chaque tension appliquée on laisse l'échantillon sous tension pendant une minute pour que les gouttelettes en CL puissent s'orienter suivant le champ appliqué. L'échantillon est aussi laissé pendant une minute entre chaque application de champ pour que le système revienne à son état d'équilibre (état OFF). Les mesures sont faites pour plusieurs échantillons, dont les épaisseurs sont mesurées au moyen d'un micromètre, aux endroits où le faisceau de la lumière du spectrophotomètre a traversé l'échantillon lors de la mesure électro-optique.

La fréquence de la tension sinusoïdale appliquée est fixée à 1427 Hz. Pour assurer une réponse électro optique de nos films, on fait au préalable des tests de conduction électrique sur la couche conductrice de chaque lame ITO utilisée dans nos échantillons.

Les mesures électro-optiques des systèmes (TPGDA/E7) sont montrées sur les figures suivantes traduisant les variations de la transmittance en fonction de la tension appliquée

des films obtenus pour plusieurs épaisseurs et pour quatre concentrations en cristal liquide. Les épaisseurs des films obtenus sont entre 3 à 21 μm .



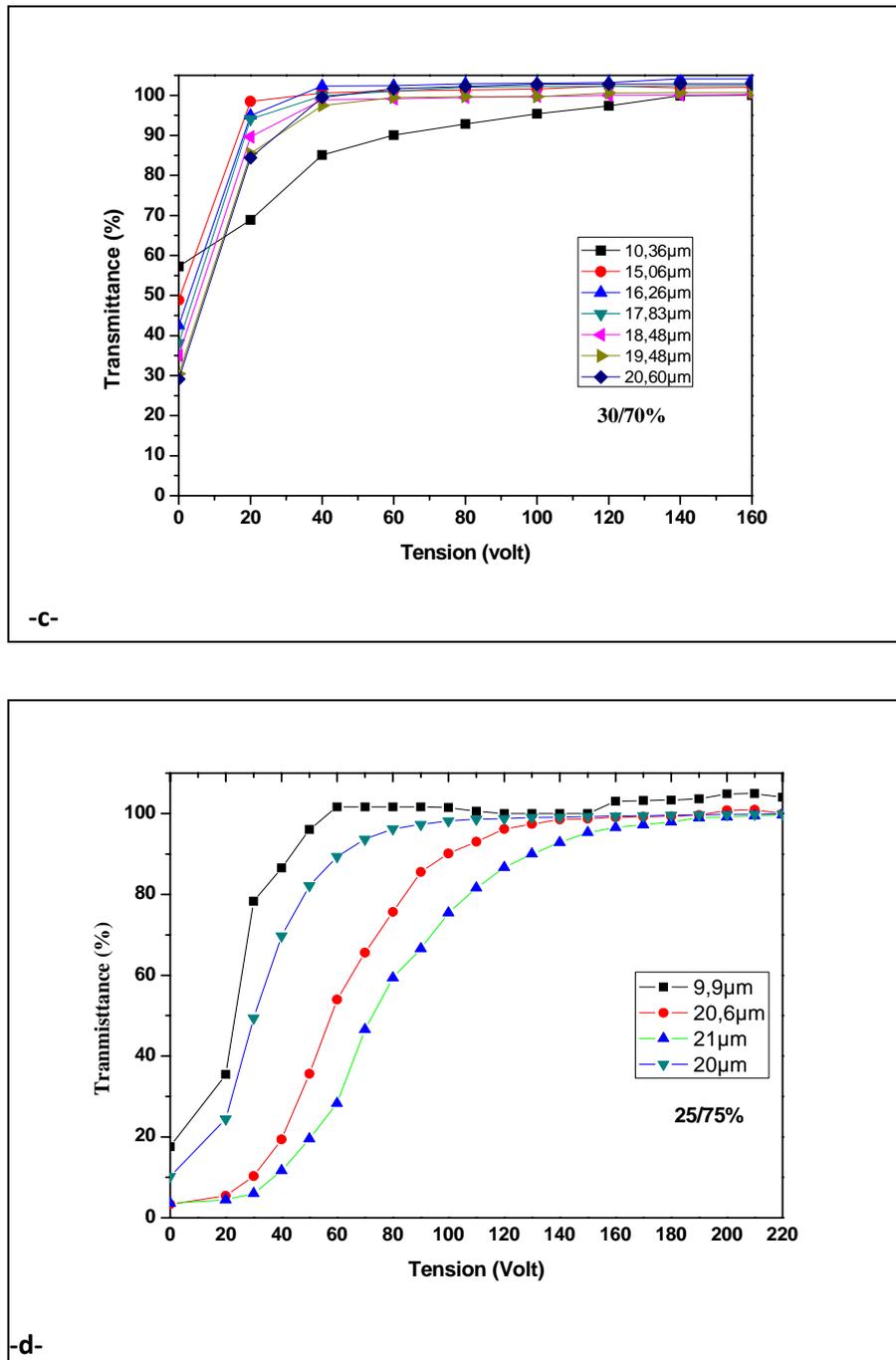


Figure III.1 : Réponses électrooptique des films TPGDA/E7 en fonction de l'épaisseur du film à différentes concentrations en CL :

-a- 45/55%, -b- 40/60%, -c- 30/70% et -d- 25/75%

La figure III.1.c montre que les échantillons de composition (30/70 Wt.%) possèdent une bonne réponse électrooptique et ceci pour toutes les épaisseurs entre 15 et 20 μm . En effet le matériau composite à 70% en CL, possède un voltage seuil relativement bas, de l'ordre de 20 volts et atteint la saturation (état ON) pour un voltage faible de l'ordre de 40 volts. En

revanche pour les autres concentrations en CL, en l'occurrence, 55% et 60% en CL, la saturation n'est atteinte qu'à partir de la tension de 200Volt et les tensions seuil sont plus élevées. Il en est de même pour le système à 75% en CL où on observe, aussi, une réponse électrooptique qui varie lentement quand le voltage varie. On déduit donc que le composite TPGDA/E7 à 70% en CL est le bon système qui possède les meilleures propriétés électrooptiques.

L'effet de l'épaisseur sur les transmittances T_{ON} et T_{OFF} pour les échantillons TPGDA/E7 à 70% en CL E7 sont montrés sur la figure III.2. Les courbes montrent que la transmittance à l'état ON est pratiquement invariable, ce qui est normal puisque à l'état ON toutes les gouttelettes sont pratiquement toutes alignées suivant le champ indépendamment de l'épaisseur du film. Par contre la transmittance à l'état OFF diminue en fonction de l'épaisseur du film, ce qui est expliqué par l'opacité du film ; plus le film est épais plus il est opaque.

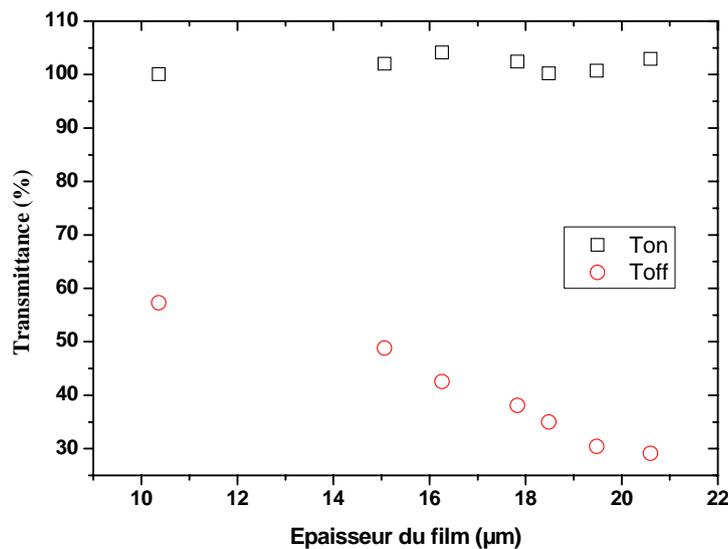


Figure III.2 : Effet de l'épaisseur du film sur T_{ON} et T_{OFF} des composites TPGDA/E7 (30/70Wt.%)

I.2. Effet de la concentration en CL

L'effet de la concentration en CL des mélanges polymère/cristal liquide sur la réponse électrooptique de ces matériaux est montré sur la figure III.3 qui illustre le comportement de la transmittance des échantillons de même épaisseur (20 μm) à différentes compositions.

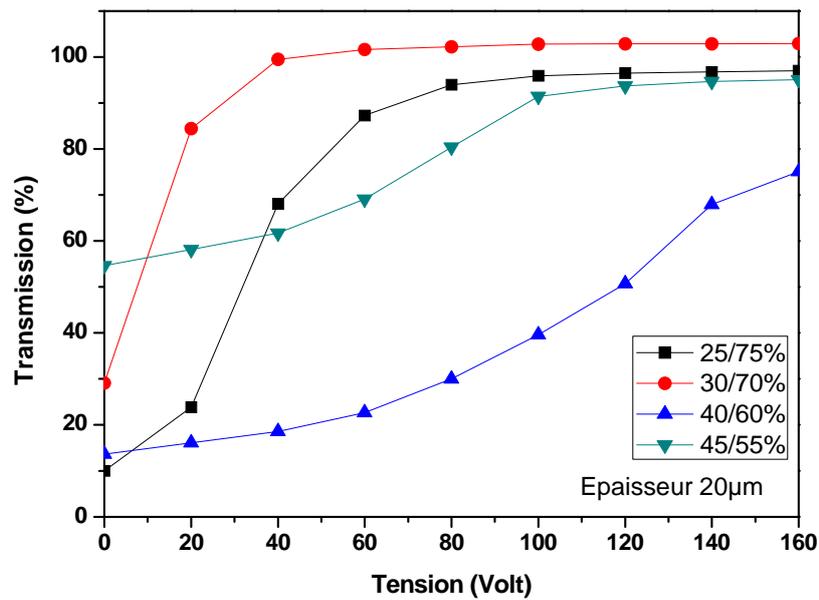


Figure III.3 : Effet de la concentration en CL sur la réponse électrooptique des composites TPGDA/E7

On observe clairement que la meilleure réponse électrooptique est obtenue pour la concentration à 70% en CL. Le composite à 75% en CL possède une tension de seuil plus élevée et atteint la saturation à une tension de 100 Volt plus grande que celle obtenue pour le composite à 70% en CL (40volt). Les mélanges à 55 et 60% en CL répondent lentement, en atteignant une T_{ON} (inférieure à 100%) pour des tensions plus élevées. Ceci est dû au fait que dans les composites de concentrations en CL 55% et 60% la taille des domaines de CL est plus petite; s'explique par un effet d'ancrage élevé et donc une réponse électrooptique difficile.

Dans les systèmes de concentrations 70 et 75% en CL, la taille des gouttelettes est plus grande d'où un effet d'ancrage faible, la mobilité des molécules de CL est accrue et dans ce cas elles s'orientent facilement suivant la direction du champ appliqué. La réponse électro optique est meilleure, ce qui nous donne un bon système PDLC.

La figure III.4 montre les variations des transmittances T_{ON} et T_{OFF} en fonction de la concentration en CL pour quelques échantillons de même épaisseur (20 μ m). La figure laisse voir que T_{ON} est très importante pour le système à 70% en CL, et que la transmittance T_{OFF} diminue en moyenne en fonction de la concentration. Ce qui est attendu puisque plus la concentration en CL est importante plus le film est opaque. On peut expliquer ce résultat par

le fait que le composite TPGDA/E7 à grand pourcentage en CL possède une dispersion des gouttelettes en CL homogène et de gouttelettes de tailles plus grandes.

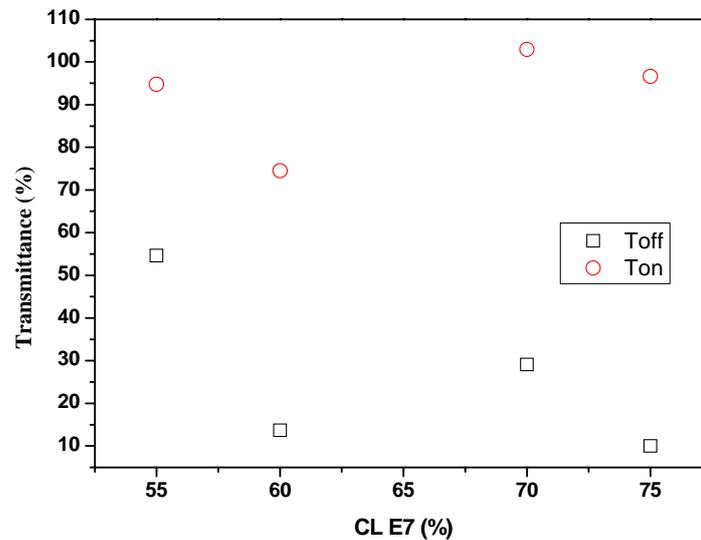


Figure III.4 : Effet de la concentration en CL sur T_{ON} et T_{OFF} pour des échantillons d'épaisseur $20\mu\text{m}$

II. Caractérisation par Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage (DSC)

La DSC est une technique largement utilisée pour caractériser les propriétés thermo-physiques des composites polymères/cristaux liquides. Généralement, le programme de température pour une analyse par DSC est conçu de telle sorte que la température du support d'échantillon augmente linéairement avec le temps. Cette étude va nous permettre, dans un premier temps de décrire puis d'exploiter les thermogrammes de système TPGDA/E7 par détermination des différentes températures de transitions. Le programme consiste à refroidir l'échantillon à une température de -80°C pendant 2 min pour que l'équilibre thermique soit atteint, ensuite la température va passer de -80°C à $+80^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et reste 5min à cette température, après l'échantillon est refroidi à -80°C à la même vitesse.

Les polymères caractérisés par une transition vitreuse T_g qui correspond à la température de passage de l'état solide à l'état solide non rigide ou caoutchoutique. La transition vitreuse du monomère TPGDA utilisé dans cette étude, est donné selon la littérature par -85°C et celle de la matrice (polymère TPGDA) est environ 11.13°C [1].

La figure III.5 montre un thermogramme d'un système TPGDA/E7 de composition 30/70 Wt.% en cristal liquide.

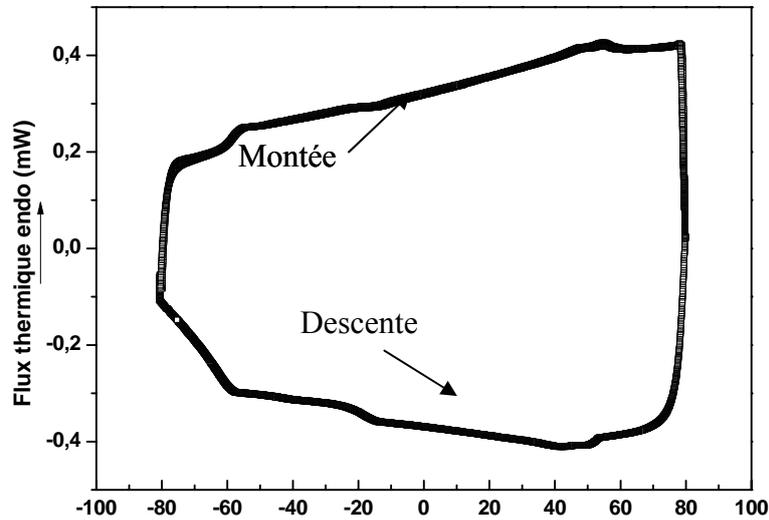


Figure III.5: Thermogramme d'un film PDLC TPGDA/E7

Les températures de transitions du cristal liquide E7 utilisé, ont été vérifiées expérimentalement au laboratoire : le premier cycle correspondant au premier chauffage et refroidissement est présenté sur la figure III.6, une T_g autour de -62°C et une T_{NI} autour de 61°C [2] (Figure III.6).

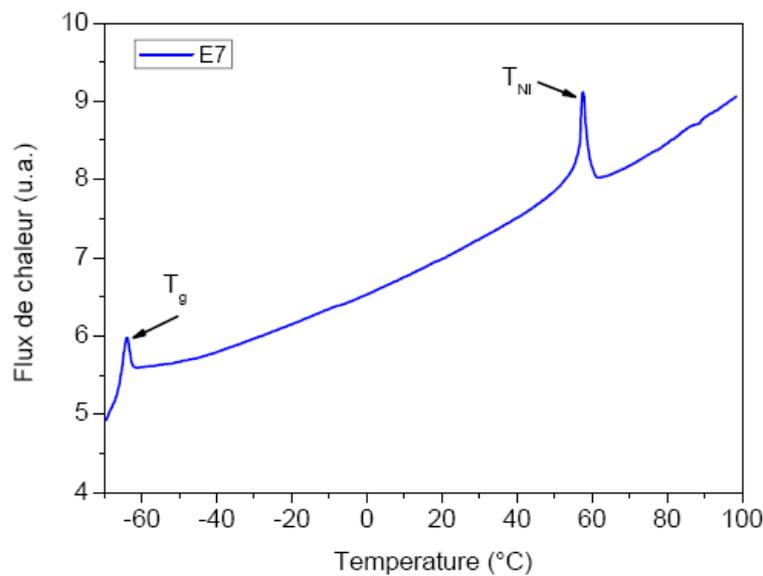


Figure III.6: Thermogramme de cristal liquide E7 ($m=8\text{mg}$)

On a effectué une étude sur l'effet de la composition des mélanges polymère/CL sur la transition vitreuse du système TPGDA/E7, quatre concentrations ont été étudiées. La figure III.7 montre une superposition des quatre thermogrammes pour les différentes compositions des matériaux composites TPGDA/E7 qui sont respectivement 55, 60, 70 et 75% en CL.

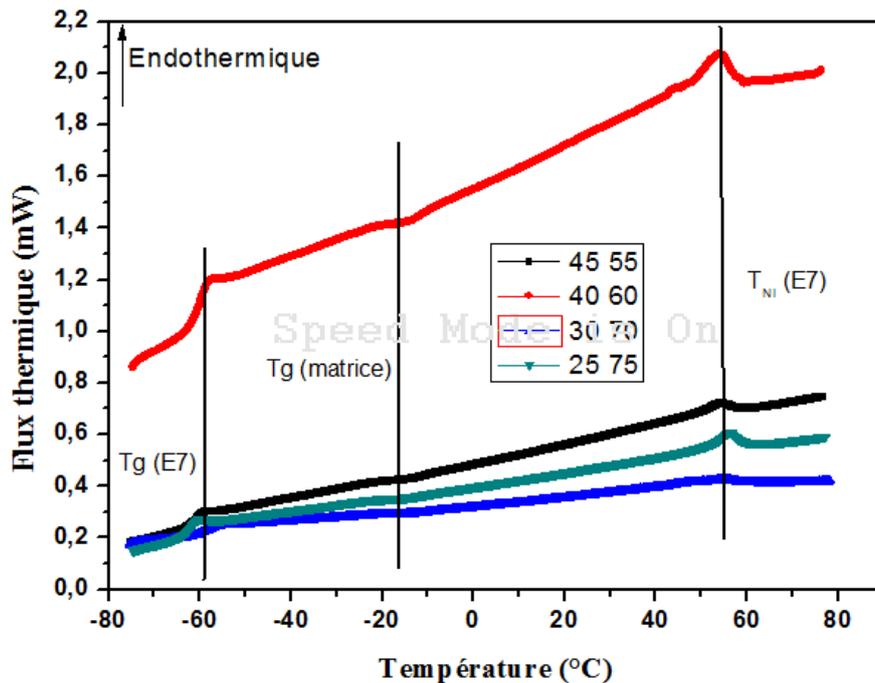


Figure III.7 : Thermogrammes des composites TPGDA/E7 pour quatre concentrations en CL

Le système TPGDA/E7 présente des difficultés dans l'exploitation des résultats obtenus par des mesures DSC à cause de la forte distribution de la température de transition vitreuse T_g de la matrice polymère et les températures T_g et T_{NI} des domaines en CL à faible concentration en CL E7 (55 et 60%W) observés dans les thermogrammes (figure III.7).

Les valeurs des T_g et T_{NI} ont été déterminées à partir des thermogrammes et ceci a été notamment effectué à l'aide d'un logiciel ATA instrument analyse. Les résultats de la mesure de T_g et T_{NI} par la DSC sont résumés dans le tableau III.1. Notons que les températures qu'on a pu mesurer par l'analyse DSC sont reproductibles pour ce système TPGDA/E7 pour les différents échantillons mesurés.

		T _g (E7)		T _g (matrice)		T _{NI} (E7)	
		1 ^{er} cycle	2 ^{eme} cycle	1 ^{er} cycle	2 ^{eme} cycle	1 ^{er} cycle	2 ^{eme} cycle
45/55 %	Echantillon 1	-60.50	-60.49	-6.16	-10.65	54.18	54.27
	Echantillon 2	-60.32	-60.07	-11.13	-10.31	54.40	54.49
40/60 %	Echantillon 1	-60.56	-60.48	-8.81	-9.26	54.00	54.02
	Echantillon 2	-59.81	-59.76	-8.82	-9.29	53.71	53.93
30/70 %	Echantillon 1	-58.80	-58.59	-9.98	-12.25	55.10	55.14
	Echantillon 2	-59.68	-59.58	-9.12	-7.18	47.19	47.20
25/75 %	Echantillon 1	-61.58	-61.04	-12.34	-9.98	56.21	57.51
	Echantillon 2	-61.53	-61.67	-9.68	-10.00	56.47	56.56

Tableau III.1 : Mesure des températures de transitions des mélanges polymère/CL

La moyenne (°C)	T _g (E7)	T _g (matrice)	T _{NI} (E7)
45/55	-60.31	-10.69	54.33
40/60	-60.15	-9.04	53.91
30/70	-59.16	-10.45	55.12
25/75	-61.45	-10.50	56.68

Tableau III.2 : Valeurs moyennes des températures de transitions des mélanges polymère/CL

Le tableau III.2 montre une température de transition vitreuse T_g de la matrice de polymère insensible à la concentration du CL E7.

Les thermogrammes présentés sur la figure III.7, montre que la T_g du cristal liquide E7 subit une légère variation en fonction de la composition. Il est observé une petite augmentation de cette température caractéristique quand la concentration passe de 55 à 70 % en CL suivie d'une diminution pour la concentration de 75% en CL. Ainsi une valeur critique est observée pour le mélange à 75% en CL où la T_g semble subir une brusque diminution. Une explication possible de cet effet est que le système est devenu un peu plus caoutchoutique et plus dense. Par contre la T_g de la matrice apparaît insensible à la variation de la concentration en CL, mais elle est plus faible que celle de la matrice en absence du CL où elle est de l'ordre de 11°C. Le cas pour les composites à 30/70% en CL correspond à un état vitreux. On observe aussi qu'il y a une relation de corrélation directe entre la concentration en CL et la température de transition T_{NI} c'est-à-dire un shift de passage d'un état nématique à l'état isotrope vers les températures les plus élevées. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la taille des domaines en CL lorsqu'on augmente la concentration en CL, donc le système persiste dans la phase nématique sur une plus large gamme de température. Ce résultat peut être confirmé par l'analyse MOP.

Le diagramme de phase expérimental du mélange TPGDA/E7 après polymérisation est montré sur la figure (III.8-b-).

Ce diagramme montre un régime où le CL est nématique (au-dessous de la T_{NI}) [3- 5]. La température T_{NI} augmente avec la concentration du CL (figure III.8). La T_g du CL (figure III.8-a-) semble présenter une légère augmentation avec la concentration du CL, en prenant le point pour la concentration 75% en CL comme point critique. Par contre la T_g pour la matrice polymère TPGDA reste invariable. Ces résultats nous permettent de dire que le système TPGDA/E7 devient plus plastifiant lorsqu'on augmente la concentration en CL à 70%Wt.

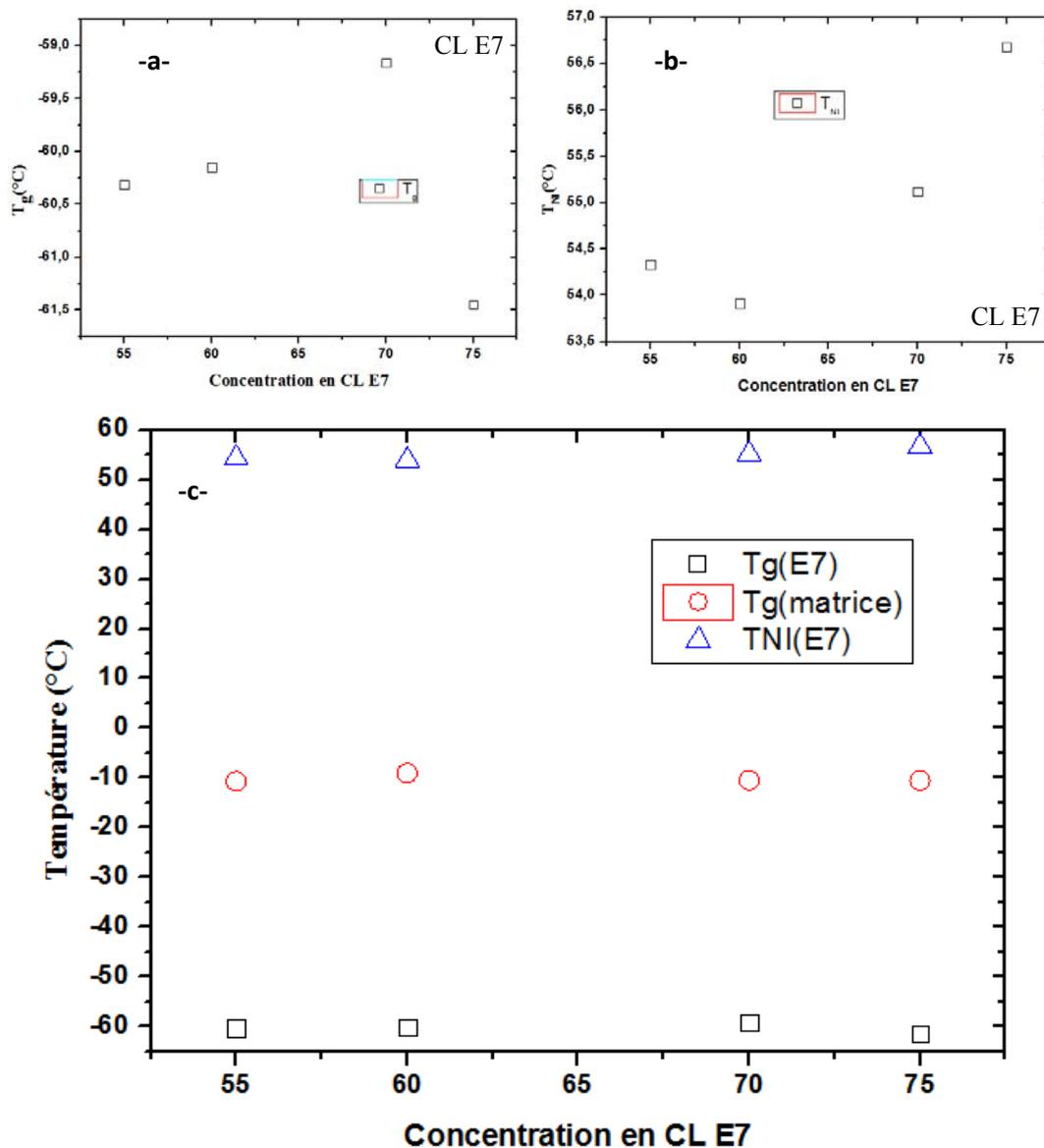


Figure III.8 : Variation des températures de transitions du composite TPGDA/E7 en fonction de la composition du mélange

III. Etude de la morphologie du PDLC par MOP

La connaissance des températures de transitions en fonction de la composition du PDLC permet alors de tracer le diagramme de phases correspondant. L'objectif de cette partie est d'argumenter est d'expliquer les résultats obtenus lors de l'étude de l'opacité de ces matériaux en fonction de la concentration du cristal liquide, établit précédemment. La préparation de ces échantillons pour cette technique est citée dans le chapitre II.

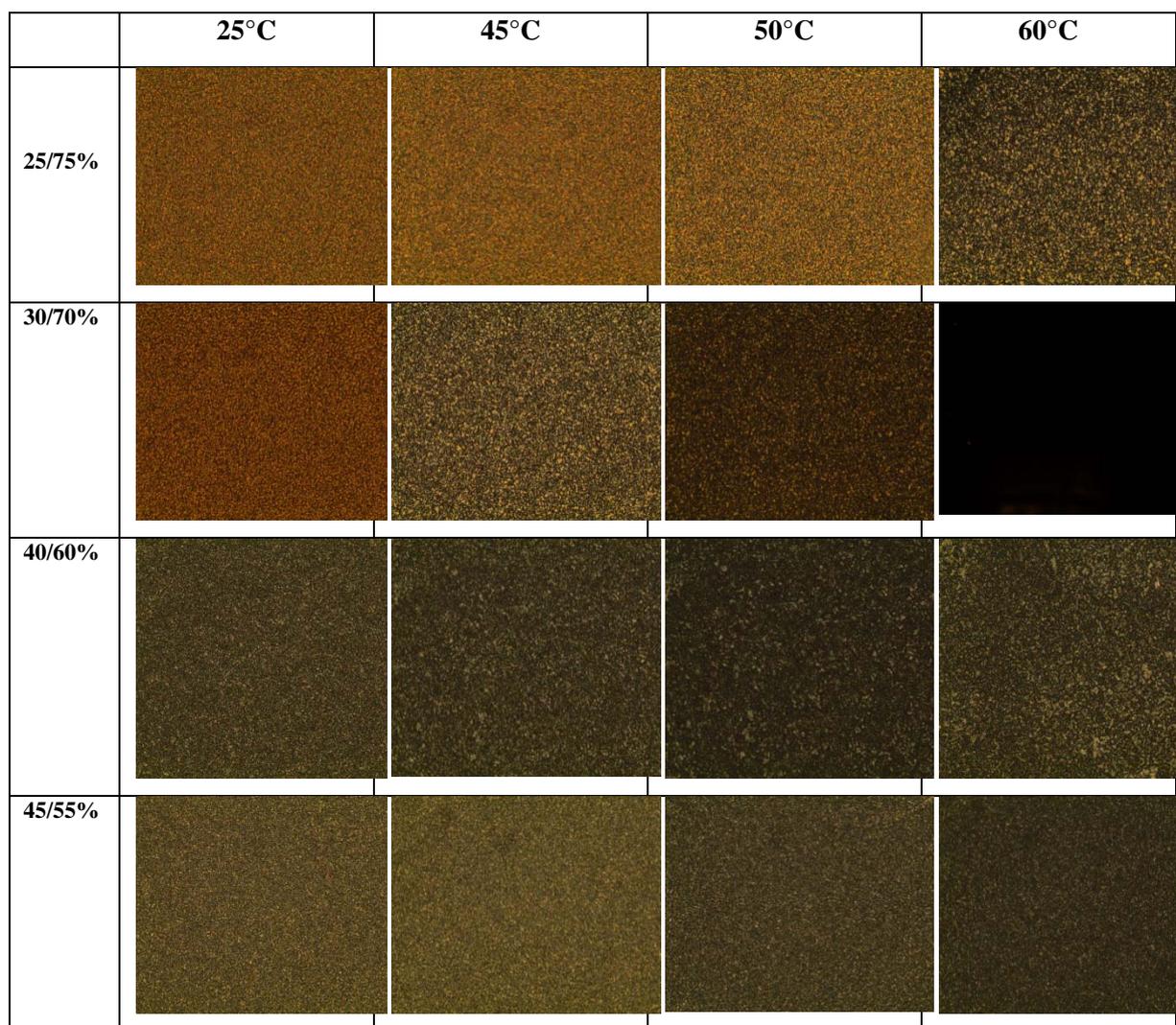


Figure III.9 : Photos MOP du composite TPGDA/E7 à différentes compositions dans une rampe de chauffage.

La figure III.9 montre l'évolution de la morphologie du système TPGDA/E7 en fonction de la température suivie par un microscope optique à lumière polarisée. Des échantillons possédant différentes concentrations en CL sont considérés. Les images montrent clairement

la température de transition du nématique vers l'isotrope dans les domaines du CL. La transition s'étale de la température 55°C à 68°C.

Les images sont prises dans une rampe de montée (chauffage) pour une vitesse de 1°C/min avec le mode polariseur/analyseur croisé. Notons que pour notre système on a pu difficilement suivre l'évolution de la morphologie avec la température.

Ces résultats (figure III.9) montre que les taille des gouttelettes est plus importante pour les composites PDLC de concentration élevée en CL. Ce qui confirme les résultats obtenus par l'étude électro optique pour les films où la concentration en CL est plus importante: Ces échantillons répondent facilement aux champs appliqués (tensions seuil et de saturation relativement bas). Ces photos confirment aussi les résultats de la DSC où on a observé une augmentation de la T_{NI} .

La figure III.10, représente la morphologie des composites TPGDA/E7 à différentes concentrations en CL et à une température ambiante de 25°C.

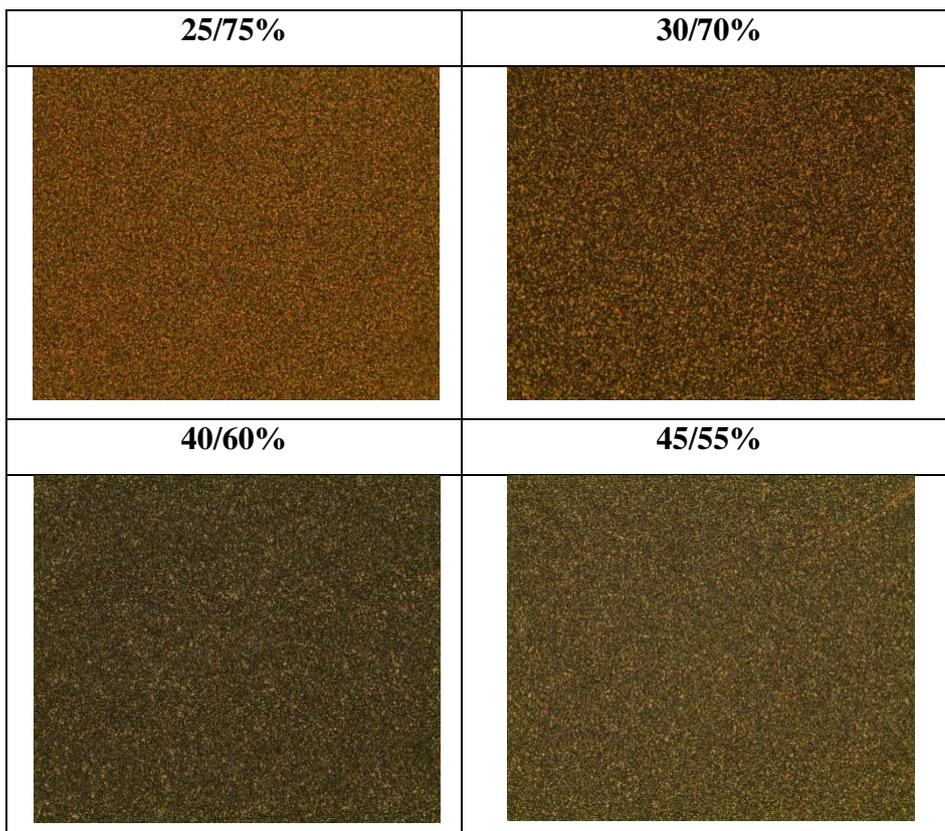


Figure III.10 : La morphologie du système TPGDA/E7 à la température ambiante pour différentes concentrations en CL

Cette figure montre les photos obtenues par microscopie optique des films TPGDA/E7 à différents pourcentages massique de cristal liquide E7 : 55%, 60%, 70% et 75% de CL, élaborés sous rayonnement UV. Pour la composition à 55%, on observe des objets de très petites tailles ce qui est en accord avec la valeur de transmission à l'état off : le film est moins opaque. Dans le cas de la concentration 70% en E7, le réseau est mieux formé, on observe une grande population de ces objets de grandes tailles. Cette composition a donné une bonne séparation de phase avec un T_{OFF} faible. A 75% en E7 les objets sont plus grands, et donc la T_{OFF} est plus basse.

Les résultats de la mesure de la T_{NI} par MOP sont résumés dans le tableau III.3. Notons que les températures présentées sur ce tableau correspondent aux deux rampes, de chauffage et de refroidissement, pour ce système TPGDA/E7 et cela pour les différents échantillons analysés.

		Chauffage		Refroidissement	
		T_{NI}	T_{NI} (moyenne)	T_{NI}	T_{NI} (moyenne)
45/55%	Echantillon 1	67.9°C	68.31°C	68.0°C	67.9°C
	Echantillon 2	67.55°C		68.1°C	
	Echantillon 3	69.50°C		67.6°C	
40/60%	Echantillon 1	63.9°C	65.05°C	65.9°C	64.61°C
	Echantillon 2	66.2°C		63.33°C	
30/70%	Echantillon 1	54.7°C	55.12°C	55.5°C	55.43°C
	Echantillon 2	55.7°C		55.93°C	
	Echantillon 3	54.96°C		54.86	
25/75%	Echantillon 1	67.00°C	68.61°C	66.86°C	68.52°C
	Echantillon 2	68.4°C		68.4°C	
	Echantillon 3	70.45°C		70.3°C	

Tableau III.3 : Mesure de la température de transition T_{NI} par MOP en fonction de la composition du composite.

Comme le montre le tableau III.3 il est quelque peu difficile de suivre l'évolution de la température de transition nématique isotrope pour notre système. Cela est probablement dû à la méthode expérimentale utilisée : méthode visuelle (vitesse de chauffage et de refroidissement); la T_{NI} est difficilement visualisée en particulier pour les faibles concentrations en CL (55 et 60% en CL) où les domaines de CL sont moins visibles.

Références bibliographique

- [1] Yazid. Derouiche, Thèse de doctorat Université de Lille1, (2010).
- [2] F.Z. Abdoune, Thèse de doctorat Université de Lille1, (2006).
- [3] U. Maschke, and al, *Macromolecules*, 32, 8866-8871, (1999).
- [4] F. Benmouna, L.Bedjaoui, U. Maschke, X. Coqueret, M.Benmouna, *Macromolecul. Theory simu.* 7.599-611, (1998).
- [5] C. J. F. Bottcher, *Rec.Trav. Chim*, 64, 47, (1945).

Conclusion générale

Le présent travail à travers ce manuscrit a pour but d'élaborer et de caractériser des matériaux composites de type PDLC obtenus par la méthode de séparation de phase induite par polymérisation sous rayonnement UV pour des applications électrooptique.

Afin de réaliser cette étude, nous avons utilisé un mélange initial homogène constitué d'un monomère acrylique TPGDA et un cristal liquide nématique E7. La dose d'irradiation par rayonnement UV des échantillons était fixée à 30 minutes, temps nécessaire pour la formation d'un réseau polymère doté de bonnes propriétés mécaniques.

Différentes techniques d'analyses ; telle que l'UV-visible, l'analyse calorimétrique à balayage DSC et la microscopie optique à lumière polarisée MOP ont été effectuées afin d'investir les propriétés électrooptique et thermo-physique des matériaux composites PDLC en fonction de sa composition initiale. Pour le système TPGDA/E7 élaboré par rayonnement UV sous une source statique, les résultats obtenus ont montrés que plus la concentration de cristal liquide est importante plus on a de meilleures propriétés électrooptique.

Les résultats obtenus par l'analyse UV-Visible montrent que le composite TPGDA/E7 de composition 30/70 W.t % en CL, sous un champ appliqué à différentes tensions, possède une tension de seuil et une transmittance T_{off} , faibles, et une transmittance à l'état ON élevée à des tensions faibles dans l'intervalle de 20 à 40Volt. Ce qui nous permet de déduire que la meilleure composition de ces matériaux pour avoir les meilleures propriétés électrooptiques est celle pour 70% en cristal liquide E7.

L'étude thermo-physique par analyse calorifique différentielles DSC nous a permis de déterminer l'évolution de la température de transition vitreuse « T_g » de la matrice polymérique TPGDA du composite, ainsi que les différentes températures caractéristiques du cristal liquide E7 (la température de transition vitreuse T_g et la température nématique-isotrope T_{NI}). Ces températures de transitions varient en augmentant la concentration en CL.

L'étude de la morphologie par MOP a permis de montrer l'évolution de la taille des gouttelettes ségréguées du cristal liquide E7 suivant la concentration en CL E7 ; ainsi plus cette dernière est importante, plus la taille des gouttelettes est importante avec une densité faible. La morphologie des PDLC dépend, entre autres de la concentration en cristal liquide dans le mélange initial. Il a été montré qu'une proportion plus élevée de cristal liquide conduisait à une taille de gouttelette plus grande. Pour les faibles concentrations en cristal liquide (55 et 60%), on obtient des matériaux PDLC avec des gouttelettes de CL de petites

tailles. Une augmentation de la concentration du cristal liquide au sein du mélange conduit généralement à la diminution des performances électro-optiques, comme les tensions de seuil et celle de saturation.

En perspectives on envisage :

- *Etude par un microscope électronique à balayage (MEB) pour déterminer la taille des gouttelettes en CL au sein de la matrice polymère de nos matériaux.*
- *Etude par la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier « FTIR » pour mesurer le taux de conversion de ces composites à différentes compositions.*
- *Etude électrooptique de ces composites TPGDA/E7 en fonction de la masse du photo-amorceur utilisé pour voir l'influence de ce dernier sur les propriétés électrooptique de ces systèmes.*
- *Modélisation des diagrammes de phases et de la réponse électrooptique de ces composites.*

Résumé : Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des mélanges TPGDA/E7 de type PDLCs. Ces composites (Polymer Dispersed Liquid Cristal) se présentent sous forme des films minces, constitués d'une dispersion de micro ou nano gouttelettes de cristal liquide dans une matrice de polymère. Les matériaux PDLC sont très utilisés dans le domaine d'affichage électronique. Ces systèmes sont élaborés par photopolymérisation sous rayonnement UV d'un mélange composé de monomère tripropylène glycol di-acrylate (TPGDA) et le cristal liquide E7, en présence du photo-amorceur Lucirin TPO. Une caractérisation électro-optique, thermique et optique est investie dans le but de comprendre l'effet de la concentration en CL sur les propriétés électro-optiques et thermo-physique de ces matériaux. Des études par microscopie optique (MOP) et par analyse différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées pour connaître les températures de transition de ces matériaux en fonction de la composition de ces systèmes. Les résultats obtenus montrent une légère variation de la T_{NI} du CL E7 et de la température de transition vitreuse T_g de la matrice polymérique TPGDA en fonction du pourcentage massique en CL E7. Une très bonne réponse électrooptique pour la composition 30/70 Wt.% en CL E7 a été obtenue.

Mots clés : Cristal liquide E7, PDLC, photo-amorceur, photopolymérisation, électro-optique.

Abstract: This work involves the elaboration and characterization of composites PDLC. These composites (polymer dispersed liquid crystal) are in the form of thin films consisting of a dispersion of micro or nano-droplets of liquid crystal in a polymer matrix. PDLC materials are widely used in the electronic display field. These systems are prepared by curing under UV radiation of a mixture composed of tripropylene glycol diacrylate monomer (TPGDA) and E7 liquid crystal, in the presence of the photoinitiator lucirin TPO. Electro-optical, thermal and optical characterizations are invested in order to understand the effect of the LC concentration on the electro-optical and thermo-physical properties of these materials. Optical microscopy (MOP) and differential scanning (DSC) studies were performed to determine the transition temperatures of these materials as a function of the composition of these systems. The results obtained show a slight variation in the T_{NI} of LC E7 and of glass transition temperature T_g of the polymer matrix TPGDA as a function of the mass percentage in LC E7. A very good electro-optical response for the composition 30/70 Wt% in LC E7 was obtained.

Key words: Liquid crystal E7, PDLC, photoinitiator, photopolymerization, electro-optical.

الملخص:

يشمل هذا العمل تطوير و توصيف المواد المركبة (PDLC) • هذه المركبات (تفرق الكريستال السائل في البوليمر) تتكون من تشتت المنتهية الصغر او النانو قطرات من الكريستال السائل في مصفوفة البوليمر. المواد المركبة كثيرة الاستخدام في مجال العروض الإلكترونية. هذه الأنظمة يتم تحضيرها بواسطة خليط مونومر وهو يتألف من ثلاثي بروبانجلايكول TPGDA و الكريستال السائل E7 بحضور photoinitiator Lucirin TPO. تستثمر توصيف الكهربائية الضوئية و الحرارية و الضوئية من أجل فهم تأثير التركيز لكريستال السائل على الخصائص الكهربائية الضوئية و الحرارية الفيزيائية لهذه المواد. أجريت دراسات بواسطة المجهر الضوئي MOP, المسح التفاضلي و المسح الضوئي (DSC) لمعرفة درجات الحرارة انتقال هذه المواد تبعاً لتكوين هذه الأنظمة. أظهرت النتائج وجود اختلاف طفيف في درجة حرارة (T_{NI}) للكريستال السائل و درجة حرارة التحول الزجاجي (T_g) لمصفوفة البوليمر (TPGDA) بالنسبة الى تغير كتلة الكريستال السائل (E7). تم الحصول على نتيجة جيدة جداً للخصائص الكهربائية الضوئية للمركب 30 / 70 % من الكريستال السائل (E7). مصطلحات علمية: الكريستال السائل, البلمرة الضوئية, الكهربائية الضوئية, PDLC, photoinitiator.