



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM



Mémoire

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

Mr BENBEKEDA Mouhamed El-Amine

Sur le thème

Elaboration et caractérisation thermique du composite Chitosane/Cristal liquide

Soutenu publiquement le 25 Juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

M^{me} BENMOUNA Farida

M^{me} BEDJAOUI-ALACHAHER Lamia

M^{me} KARA SLIMANE Soufia

Professeure

Professeure

Professeure

Université de Tlemcen

Université de Tlemcen

Université de Tlemcen

Président

Encadreur

Examinateur

Remerciements

*Ce travail de mémoire de master a été réalisé au laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM), de la faculté des sciences à l'université de Tlemcen, sous la direction du professeur **BERRAYAH Abdelkader**.*

*Ma plus grande gratitude va à mon encadrante le professeur **BEDJAOUI-ALACHAHER Lamia**, pour sa patience, sa disponibilité et la confiance qu'elle m'a accordée. Je la remercie aussi pour ses précieux conseils dont j'ai pu bénéficier et qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*J'exprime toute ma gratitude à Madame **BENMOUNA Farida**, professeure à l'université de Tlemcen, pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce travail et honorer de sa participation cette soutenance, je l'en remercie vivement.*

*Que Madame **KARA SLIMANE Sofia**, professeure à l'université de Tlemcen, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements, pour avoir bien voulu juger ce travail en tant qu'examinatrice.*

*Mes sincères remerciements et ma gratitude vont aussi à Monsieur **BOUCHAOUR Toufik**, professeur à l'université de Tlemcen et Madame **ABDOUNE Fatima-Zohra**, maître de conférences « A » à l'université de Tlemcen, pour leurs précieux conseils tout le long de ma formation en master, je leur adresse mes sentiments les plus respectueux.*

*Je remercie les membres du laboratoire (LRM), plus particulièrement Monsieur **BENDIABDELLAH Sid Ahmed**, attaché de la recherche, pour son appui et ses conseils et à Mademoiselle **BOUCHIKHI Nouria**, maître de recherche « B », pour sa gentillesse, sa tolérance et surtout pour le temps qu'elle m'a accordé. Merci d'avoir toujours répondu présente.*

*Un grand merci pour Mademoiselle **BOURICHE Amina** et Mademoiselle **MERAH Dounya** concernant le diagramme de phases expérimental, elles ont grandement facilité mon travail. J'en suis très reconnaissant.*

Je ne saurais pas terminer sans souligner le soutien amical et chaleureux des amis de tous les jours, Yassine, Nadir, Nesro, Samad et Chahida, que je remercie vivement.

Enfin, je termine par ma famille, mes parents et mon petit frère Abdel-illah, qui ont fait que ce mémoire de master a pu se passer dans les meilleures conditions.

Merci à toutes et à tous.

Liste des abréviations

2-EHA	2-Ethyl Hexyl acrylate
5CB	4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle
ATG	Analyse thermogravimétrie
Chi/5CB	Chitosane/4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle
CL	Cristal liquide
DSC	Analyse Enthalpique Différentielle (Differential Scanning Calorimetry)
FTIR	Infra-Rouge à Transformé de Fourier
MOP	Microscopie Optique à lumière Polarivée
p-2EHA	poly (2-Ethyl Hexyl acrylate)
PDLC	Cristal liquide dispersé dans une matrice polymère
PDMS	Poly (diméthylphénylsiloxane)
PMPS	Poly (méthylphényle siloxane)
PIPS	Séparation de phase induite par polymérisation
SIPS	Séparation de phase induite par évaporation du solvant
T_{Cr}	Température de cristallisation
T_g	Température de transition vitreuse
T_{II}	Température de transition Isotrope-Isotrope
TIPS	Séparation de phase induite thermiquement
T_{NI}	Température de transition Nématique-Isotrope

Liste des symboles

S	Paramètre d'ordre
θ	Angle entre le directeur et le grand axe de chaque molécule
n_e	Indices de réfraction extraordinaire
n_o	Indices de réfraction ordinaire
$e_{//}$	Constantes diélectriques mesurées parallèlement
e_{\perp}	Constantes diélectriques mesurées perpendiculairement
Δe	Anisotropie diélectrique

Liste des figures

Figure I.1 : Organisation des CLs dans les principales mésophases.

Figure I.2 : Une mésophase nématique.

Figure I.3 : Une mésophase Cholestérique.

Figure I.4 : Une mésophase smectique.

Figure I.5 : Colonnaire typique : Le 2, 3, 6, 7, 10,11-hexakishexyloxytriphenylène
(Dérivé de triphenylène) à des mésophases cristallines, colonnaires (70-1000
C) et isotropes.

Figure I.6 : Des mésophases colonnaires.

Figure I.7 : Description de l'indice de réfraction moyen n d'une gouttelette de cristal
liquide.

Figure I.8 : structure chimique du chitosane et chitine.

Figure II.9 : Production de la chitine et du chitosane.

Figure II.10 : Schéma représentatif des différentes méthodes d'élaboration des PDLC.

Figure I.11 : Configurations pour une gouttelette sphérique de cristal liquide

Figure II.1 : Structure chimique du chitosane.

Figure II.2 : a) Structure chimique du 5CB, b) Structure géométrique en 3D du 5CB,
c) Echantillon de 5CB à l'état nématique

Figure II.3 : Appareillage FTIR utilisé (AGILENT technologies).

Figure II.4 : Spectre infra-rouge du Chitosane

Figure II.5 : Spectre infra-rouge du 5CB pur.

Figure II.6 : Illustration de l'appareillage utilisé.

Figure II.7 : Schéma représentatif du cycle de chauffage.

Figure II-8 : Thermogrammes du deuxième chauffage et du deuxième refroidissement de 5CB.

Figure II.9 : Illustration de l'appareillage ATG.

Figure II.10 : Evolution de la perte de masse et de la dérivée du 5CB pur.

Figure II.11 : Evolution de la perte de masse et de la dérivée du chitosane dilué.

Figure II.12 : Représentation du fonctionnement d'une analyse en MOP.

Figure II.13 : Illustration de l'appareillage MOP utilisé

Figure II.14 : Cycle de chauffage et de refroidissement utilisé pour l'analyse MOP.

Figure II. 15 : Textures de 5CB pur à différentes températures avec un agrandissement 10X.

Figure III.1 : Spectres FTIR chitosane poudre et chitosane dilué.

Figure III.2 : Résultat FTIR des différents composites et le 5CB pur.

Figure III.3 agrandissement de la bande 2225 cm^{-1} (CN)

Figure III.4 : Thermogrammes chitosane liquide/chitosane solide et la dérivée du signal

Figure III.5 : Thermogrammes ATG des deux composites 10% et 40% en solution de 5CB en comparant avec le 5CB pur et le chitosane dilué.

Figure III.6 : Thermogramme des systèmes Chi/5CB à différentes proportions en volume de CL lors du deuxième chauffage.

Figure III.7 : Agrandissement de la zone autour de la température de transition nématique-isotrope T_{NI} .

Figure III.8 : Texture des échantillons de chitosane/5CB à différentes concentrations à 20°C (10X).

Figure III.9 : Texture des échantillons de chitosane/5CB à différentes concentrations à 38°C (10X).

Figure III.10 : Morphologie des échantillons observés par MOP, pour le système 30% solution de 5CB / 70% chitosane à plusieurs températures (grossissement 10X).

Figure III.11 : Morphologie du système Chi/5CB (70/30) observés avec P/A croisés à 37°C . (grossissement 10X).

Figure III.12 : Texture de Schlieren du 5CB pur a $T = 35.4^{\circ}\text{C}$, observée avec P/A croisés.

Figure III.13 : Configuration radiale des gouttelettes 5CB du système Chit/5CB (60/40) observée avec P/A croisés à 25°C , (grossissement 10X).

Figure III.14 : Evolution de la transition (N+I) vers (I+I) du mélange chitosane/5CB déterminée lors de refroidissement et de chauffage.

Figure III.15 : Diagramme de phases de chitosane/5CB.

Liste des tableaux :

Tableau II-1 : Pourcentages en volume utilisés dans la préparation des composites.

Tableau II-2 : Principales bandes d'absorption pour le chitosane et le 5CB.

Tableau III-1 Résultats obtenus par ATG.

Table des matières

Remerciements	
Liste des abréviations	
Table des figures	
Table des matières	
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités	4
I- Les cristaux liquides	5
I-1 Introduction	5
I-2 Définition	5
I-3 Caractérisations des cristaux liquides	7
• Ordre d'orientation	7
• Ordre positionnel	7
I-4 Phase des cristaux liquides	7
I-4-a Nématique	7
I-4-b Choléstérique	8
I-4-c Smectique	9
I-4-d Colonaire	10
I-5 Propriétés des cristaux liquides	11
I-5-a Propriétés chimiques	11
• Transitions thermotropes	11
• Transitions lyotropes	11
I-5-b Propriétés physiques	11
• La biréfringence (anisotropie des indices de réfraction)	11
• L'anisotropie diélectrique	12
II- Le chitosane	13
II-1 Description	13
II-2 Découverte	14
II-3 Propriétés	14
II-3-a Masse molaire	14
II-3-b Cristallinité	15
II-3-c Solubilité du Chitosane	15
II-3-d Degré d'acétylation	15
II-3-e Viscosité des solutions de Chitosane	16
II-3-f Formation des films	16
II-4 Production de la Chitine et du Chitosane	17
III- Cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC)	18
III-1 Description	18
III-2 Méthodes de préparation	18
III-2-a Emulsification (Micro-encapsulation)	18
III-2-b La séparation de phases induite	19
• Séparation de phases induite par polymérisation (PIPS)	19
• Séparation de phases induite par évaporation de solvant (SIPS)	19
• Séparation de phases induite par refroidissement (TIPS)	20
III-3 Ancrage et configuration des gouttelettes	20
IV Conclusions	21
Chapitre II : Préparation des composites et aperçu sur les techniques d'analyses	22
I- Présentation des produits	23
I-1 Le polymère	23

I-2 Le cristal liquide	24
II Préparation des mélanges	24
III- Méthodes d'analyse.....	25
III-1 Analyse spectroscopique (FTIR)	25
III-1-1 Dispositif	25
III-1-2 Principe de fonctionnement	25
III-1-3 Caractérisation du polymère et du cristal liquide	26
III-2 Analyse enthalpique différentielle (DSC)	28
III-2-1 Dispositif	28
III-2-2 Principe de fonctionnement	28
III-2-3 Caractérisation des matériaux	29
III-3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	30
III-3-1 Dispositif et Principe de fonctionnement	30
III-3-2 Thermogrammes	31
III-4 Analyse thermo-optique : Microscopie Optique à lumière Polarisée (MOP)	32
III-4-1 Dispositif et Principe	32
III-4-2 Mesure et morphologie	33
IV- Conclusions	35
 Chapitre III : Résultats et discussion	36
I-1 Analyse infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)	37
I-1-1 Comparaison entre chitosane poudre/chitosane dilué	37
I-1-2 Les mélanges	38
II-2 Etude thermogravimétrique (ATG)	40
III-3 Analyse enthalpique différentielle (DSC)	42
IV-4 Analyse morphologique par microscopie optique à lumière polarisée (MOP)	44
IV-4-1 Changement de morphologie en fonction de la composition	44
IV-4-2 Changement de la morphologie en fonction de la température	46
IV-4-3 Effet d'ancrage et influence de la matrice	48
IV-4-4 Diagramme de phases par MOP	50
V- Conclusions	53
 Conclusion générale	54
 Références	56
 Résumé	59

Introduction Générale

Introduction générale

Les cristaux liquides dans une matrice polymère (PDLC) font l'objet d'intenses recherches ces dernières années. Ils trouvent leurs applications dans des domaines tels que les écrans de projection [1], les fenêtres commutables [2], ou les systèmes holographiques [3]. En plus d'autres études sur ces systèmes PDLC se développent et se dirigent vers leur utilisation dans des bio-applications, par exemple l'emballage alimentaire intelligent [4] ou l'iris artificiel réglable modulant l'intensité de la lumière à travers les yeux de l'homme, pour aider les patients atteints d'aniridie [5]. L'application des systèmes PDLC comme de nouveaux biomatériaux pour la biotechnologie et la médecine nécessite le développement des matériaux composites mous à base de polymères biocompatibles. Un bref aperçu de la littérature montre que diverses matrices polymères synthétiques ont été fortement utilisées pour l'obtention des films PDLC comme le polystyrène [6], le polyméthacrylate de méthyle [7], le poly diméthylsiloxane [8], le poly acrylate et le polyacrylate ramifié [9], les polymères de thiol-ène [9], résine réticulable aux UV NOA65 (Norland Products) [10], le polysulfone[11], le polyvinylalcool ,.....

Ce travail est axé particulièrement, sur l'obtention de nouveaux systèmes PDLC à base de chitosane en tant que matrice polymère. Le chitosane, (1-4) -2-amino-2- désoxy-béta-d-glucane linéaire, partiellement acétylé et isolé de la chitine marine [12] est un candidat prometteur pour les systèmes bio-PDLC en raison de ses exceptionnelles propriétés biologiques intrinsèques : il est biocompatible, fongistatique, immunoadjuvant et il a la capacité d'améliorer la cicatrisation et la coagulation du sang [13]. En outre, le chitosane répond aux principales exigences de polymères en tant que composants de mélanges ou de composites avec un cristal liquide en raison de sa capacité de formation de film, sa transparence, son inertie et son immiscibilité avec un cristal liquide [14]. De plus, le chitosane peut être réticulé avec une grande variété d'agents réticulants [15], ce qui peut augmenter son potentiel d'être utilisé comme matrice pour le confinement de gouttelettes de cristaux liquides. Pour toutes ces raisons, nous avons entrepris d'obtenir de nouveaux systèmes PDLC en utilisant du chitosane comme matrice polymère et le 4-cyano-4'-pentylbiphényle (5CB) comme cristal liquide, un exemple classique d'une petite molécule cristal liquide nématique généralement impliquée pour obtenir des systèmes PDLC en raison de son importance technologique [16]. L'obtention des systèmes de cristaux liquides dispersés dans des biopolymères (bio-PDLC) basés sur une matrice de polymère de chitosane a été décrite pour la première fois par (Luminita Marin, et all, 2013) [43], ce qui a constitué un article de base et une référence très importante pour ce mémoire.

Introduction générale

Ce travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des systèmes de cristaux liquides dispersés dans des bio-polymères (bio-PDLC) à base de chitosane, par la méthode de micro-encapsulation. Nous avons étudié le comportement thermique en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse enthalpique différentielle (DSC). Le comportement thermo-physique a été suivi en déterminant les diagrammes de phases par microscopie optique à lumière polarisée (MOP).

Nous avons consacré trois chapitres pour ce travail :

- Le premier chapitre est tout d'abord consacré à la présentation des cristaux liquides, le polysaccharide et les composites polymère/cristaux liquides en exposant leurs différentes propriétés et caractéristiques.
- Le deuxième chapitre décrit les matériaux de départ utilisés et la méthode d'élaboration des mélanges. Par ailleurs les dispositifs expérimentaux permettant la caractérisation thermique et morphologiques sont détaillés.
- Le troisième chapitre expose et discute les différents résultats obtenus expérimentalement. Ce chapitre est divisé en deux parties, la première englobe les caractérisations des mélanges par Infra Rouge à Transformée de Fourier et une étude thermogravimétrique suivie d'une étude enthalpique différentielle afin de comprendre le comportement thermique des mélanges et d'identifier les différentes transitions. La seconde partie sera consacrée à l'étude morphologique des mélanges et à la construction d'un diagramme de phases.

Ce travail s'achève naturellement par la présentation d'une conclusion générale qui récapitule succinctement les différents travaux entrepris dans ce mémoire. Elle met en valeur les principaux résultats obtenus et les perspectives des travaux futurs.

Chapitre I

Généralités

Le chapitre présent a pour but de traiter les différents concepts rattachés aux cristaux liquides et de rappeler les caractéristiques du bio-polymère (Chitosane) et des composites polymères/cristaux liquides. Dans un premier temps, nous présentons de façon générale les différentes phases et mésogènes des cristaux liquides ainsi que leurs propriétés physico-chimiques. Par la suite, nous exposons les multiples caractéristiques et propriétés du polysaccharide (Chitosane) et à la fin, nous mettons l'accent sur les différentes méthodes de préparation des films à base de cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC).

I-Les cristaux liquides :

I-1 Introduction :

L'étude des cristaux liquides a commencé en 1888 quand un botaniste autrichien nommé Friedrich Reinitzer a observé qu'un matériau connu sous le nom de benzoate de cholestérol avait deux points de fusion distincts. Dans ses expériences, Reinitzer a augmenté la température d'un échantillon solide et a vu le cristal se transformer en un liquide brumeux. Au fur et à mesure qu'il augmentait la température, le matériau changeait à nouveau en un liquide clair et transparent. En raison de ce travail précoce, Reinitzer est souvent crédité de découvrir une nouvelle phase de la matière - la phase des cristaux liquides. Un cristal liquide est une phase stable thermodynamique caractérisée par une anisotropie de propriétés sans l'existence d'un réseau cristallin tridimensionnel, généralement situé dans une gamme de température entre la phase liquide solide et isotrope, d'où le terme mésophase. Les matériaux à cristaux liquides sont uniques dans leurs propriétés et utilisations. Alors que les recherches dans ce domaine se poursuivent et que de nouvelles applications sont développées, les cristaux liquides joueront un rôle important dans la technologie moderne. [17,18]

I-2 Définition :

Les matériaux à cristaux liquides ont généralement plusieurs caractéristiques communes parmi lesquelles il y a ceux qui ont une structure moléculaire en forme de bâtonnet et d'autres en forme colonnaire. Pour la première structure, les CLs possèdent un axe long et rigide, et un dipôle fort facilement polarisable alors que la seconde, elle est constituée d'un cœur rigide sur lequel sont greffées des chaînes flexibles. La caractéristique distinctive de l'état cristal liquide est la tendance des molécules (mésogènes) à s'orienter le long d'un axe commun ou selon un plan. En revanche, les molécules dans la phase liquide n'ont pas d'ordre intrinsèque alors qu'à l'état

solide, les molécules sont hautement ordonnées et ont peu de liberté de translation, comme l'illustre la Figure I.1.

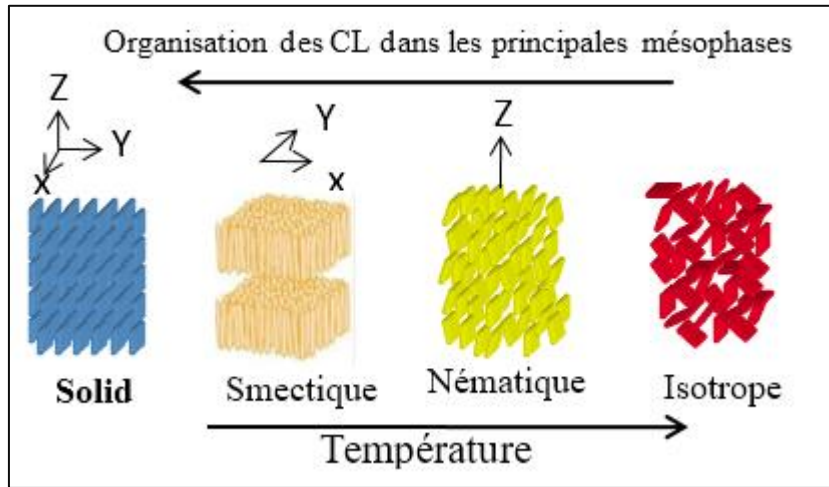


Figure I.1 : Organisation des CLs dans les principales mésophases.

Pour quantifier la quantité d'ordre présente dans un matériau, un paramètre d'ordre (S) est défini. S décrit l'ordre d'orientation du CL, permettant à la molécule une déviation orientationnelle des molécules du directeur. En règle générale, S varie de 0,3 à 0,9, en fonction de la température, Pour un ordre parfait, la valeur de S est de 1. En général, S Le paramètre d'ordre est donné dans l'équation (I.1). Où θ est l'angle entre le directeur et le grand axe de chaque molécule et les parenthèses indiquent une moyenne sur toutes les molécules de l'échantillon. Dans un liquide isotrope, la moyenne des termes cosinus est nulle, et donc le paramètre d'ordre est nul.

$$S = \left(\frac{1}{2} \right) \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (\text{I.1})$$

I-3 Caractérisation des cristaux liquides :

Les paramètres suivants décrivent la structure cristalline liquide :

- **Ordre d'orientation** : Mesure de la tendance des molécules à s'aligner le long du directeur à longue distance.
- **Ordre positionnel** : Mesure dans laquelle la position d'une molécule moyenne ou d'un groupe de molécules présente une symétrie de translation.

Chacun de ces paramètres décrit la mesure dans laquelle l'échantillon de cristaux liquides est commandé. Le terme mésophase est utilisé pour décrire les "sous-phases" des CLs. Les mésophases sont formées en changeant la quantité d'ordre dans l'échantillon, soit en imposant l'ordre dans seulement une ou deux dimensions, ou en permettant aux molécules d'avoir un degré de mouvement de translation. La section suivante décrit les mésophases de cristaux liquides plus en détail.

I-4 Phases des cristaux liquides :

L'état cristal liquide est une phase distincte de la matière observée entre l'état cristallin (solide) et l'état isotrope (liquide). Il existe plusieurs types de cristaux liquides, en fonction de la quantité d'ordre dans le matériau. Cette section explique le comportement de phase des CLs [19].

I-4-a Nématique :

Dans une mésophase nématique, les molécules possèdent un ordre d'orientation à longue portée avec de longs axes moléculaires alignés selon une direction préférée, il n'y a pas d'ordre à longue distance dans les positions des centres de masse des molécules. Cette direction est représentée par un vecteur unitaire, $n(r)$ (Figure I.2 (a)). Par conséquent, le signe du directeur n'a aucune signification physique, et le nématique se comporte optiquement comme un matériau uniaxial avec un centre de symétrie. La phase nématique est un état dans lequel les molécules sont orientées suivant la direction de l'axe moléculaire long, mais les centres de gravité moléculaire sont situés au hasard comme un liquide isotrope (Figure I.2 (b)) [20].

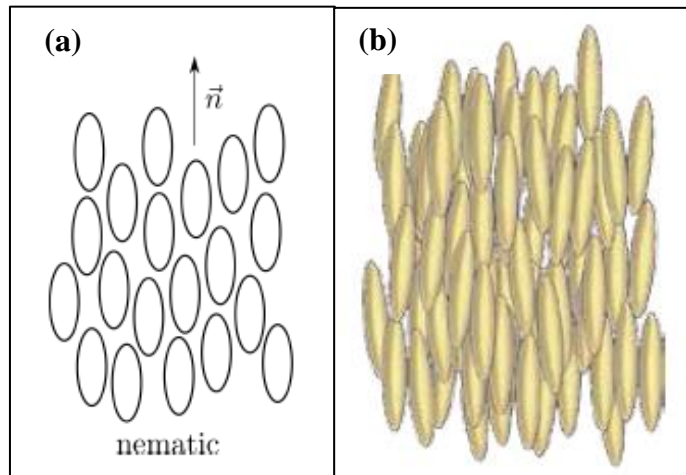


Figure I.2 : Une mésophase nématique.

I-4-b Cholestérique :

La mésophase cholestérique est similaire au nématique : elle a un ordre d'orientation à longue portée, mais pas d'ordre positionnel à longue distance des centres de masse des molécules. Il diffère de la mésophase nématique en ce sens que le directeur varie régulièrement dans tout le milieu même dans un état non contraint et la distribution du directeur est précisément ce qui serait obtenu en tordant un nématique aligné le long de l'axe y autour de l'axe x , comme illustré sur la (Figure I.3 (a)). Grâce à la réflexion de Bragg, l'arrangement spiral périodique est responsable des couleurs caractéristiques des cholestériques en réflexion et de leur très grand pouvoir rotatoire. Sur la base de la chiralité des molécules, la phase démontre des arrangements moléculaires tordus, résultant en des structures hélicoïdales avec une certaine périodicité. La phase peut être catégorisée en phases nématiques et appelée phase nématique chirale (Figure I.3 (b)) [21].

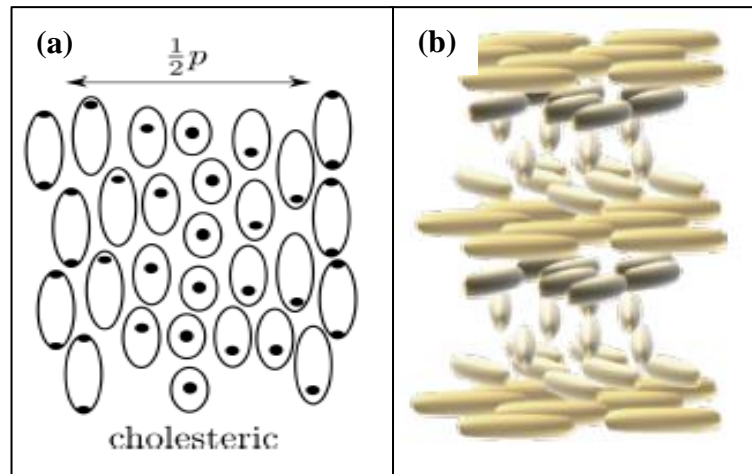


Figure I.3 : Une mésophase Cholestérique.

I-4-c Smectique :

La caractéristique importante d'une mésophase smectique, qui la distingue d'une mésophase nématique ou cholestérique, est sa stratification. Les molécules sont disposées en couches et présentent des corrélations dans leurs positions en plus de l'ordre d'orientation. Selon l'ordre moléculaire dans les couches, un certain nombre de différents types de smectiques ont été observés. Pour préserver leur épaisseur, les couches se déforment et peuvent glisser l'une sur l'autre pour recevoir les substrats. Les mésophases smectiques se produisent dans l'ordre suivant : A \rightarrow C \rightarrow B lorsque la température diminue (Figure I.4) [22].

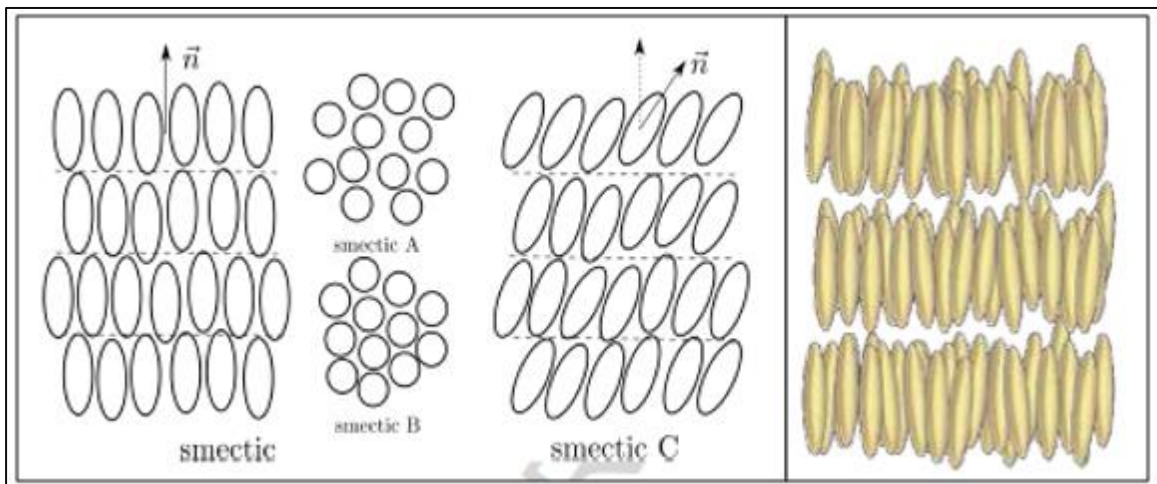


Figure I.4 : Une mésophase smectique.

I-4-d Colonnaire :

La mésophase colonnaire est une classe de phases cristal liquides dans laquelle les molécules se transforment en structures cylindriques. A l'origine, ces cristaux liquides sont appelés cristaux liquides discotiques car les structures colonnaires sont composées de molécules discotiques empilées de forme plate, telles que les dérivés de triphénylène représentés sur la (Figure I.5) [19].

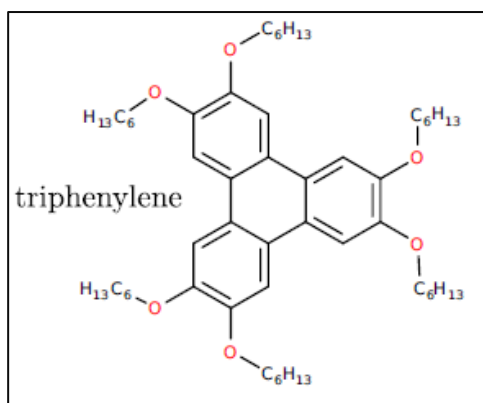


Figure I.5 : Colonnaire typique : Le 2, 3, 6, 7, 10,11-hexakis(6-hydroxyhexyloxy)triphénylène (Dérivé de triphénylène) à des mésophases cristallines, colonnaires (70-1000 C) et isotropes.

Dans les nématiques en colonnes, les molécules ne forment pas d'assemblages colonnaires mais seulement flottent avec leurs petits axes parallèles les uns aux autres. Dans d'autres cristaux liquides colonnaires, les colonnes sont disposées en treillis bidimensionnels : hexagonaux, quadratiques, rectangulaires et à chevrons, comme le montre la (Figure I.6) [19].

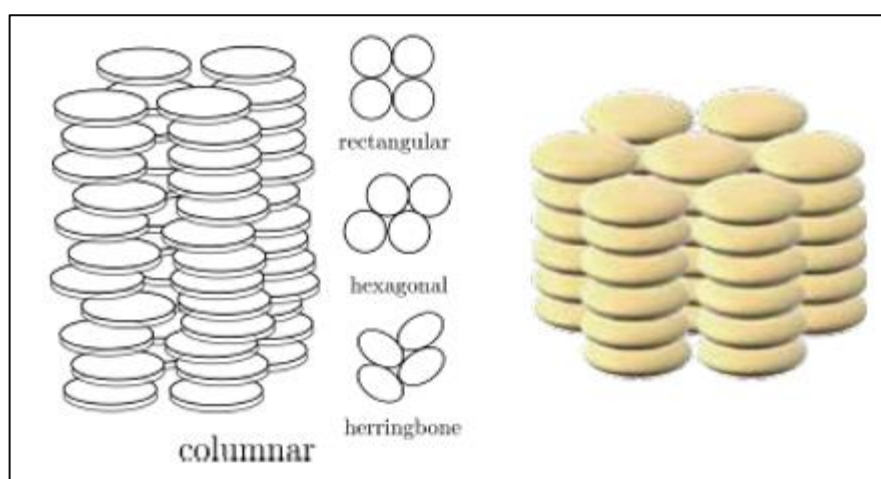


Figure I.6 : Des mésophases colonnaires.

I-5 Propriétés des cristaux liquides :

I-5-a Propriétés chimiques :

Les cristaux liquides peuvent être classés en deux catégories principales : les cristaux liquides thermotropes et les cristaux liquides lyotropes. Ces deux types de cristaux liquides se distinguent par les mécanismes qui déterminent leur auto-organisation, mais ils sont également similaires à bien des égards [22].

- **Les transitions thermotropes** se produisent dans la plupart des cristaux liquides, et elles sont définies par le fait que les transitions à l'état cristal liquide sont induites thermiquement. C'est-à-dire que l'on peut arriver à ce dernier état en élevant la température et / ou en abaissant la température. Les cristaux liquides thermotropes peuvent être classés en deux types : les cristaux liquides énantiotropes, qui peuvent être changés en cristaux liquides, soit en abaissant la température ou en élevant la température, et en cristaux liquides monotropes, qui ne peuvent être changés dans l'état de cristal liquide soit à partir d'une augmentation de la température soit d'une diminution de la, mais pas des deux [23].
- **Les transitions lyotropes** se produisent sous l'influence des solvants, et non par un changement de température. Les mésophases lyotropes résultent de l'agrégation induite par le solvant des mésogènes constitutifs dans les structures micellaires. Les mésogènes lyotropes sont typiquement amphiphiles, ce qui signifie qu'ils sont composés à la fois de parties lyophiles (dissolvant par solvant) et lyophobes (dissolvant le solvant) [24].

I-5-b Propriétés physiques :

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 anisotropique des cristaux liquides est responsable de la propriété optique exploitée dans différentes applications.

- **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 réfraction. On définit la biréfringence 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 définis sur la Figure I.7. Δn peut être positif ou négatif. L'indice de réfraction d'une gouttelette de cristal liquide

nématique suivant un angle Θ par rapport à une direction moyenne \vec{n} du nématique est donné par l'équation (I.2) [25].

$$\mathbf{n}_\theta = \frac{(\mathbf{n}_e \times \mathbf{n}_o)}{(n_e^2 \sin^2 \theta + n_o^2 \cos^2 \theta)^{1/2}} \quad (\text{I.2})$$

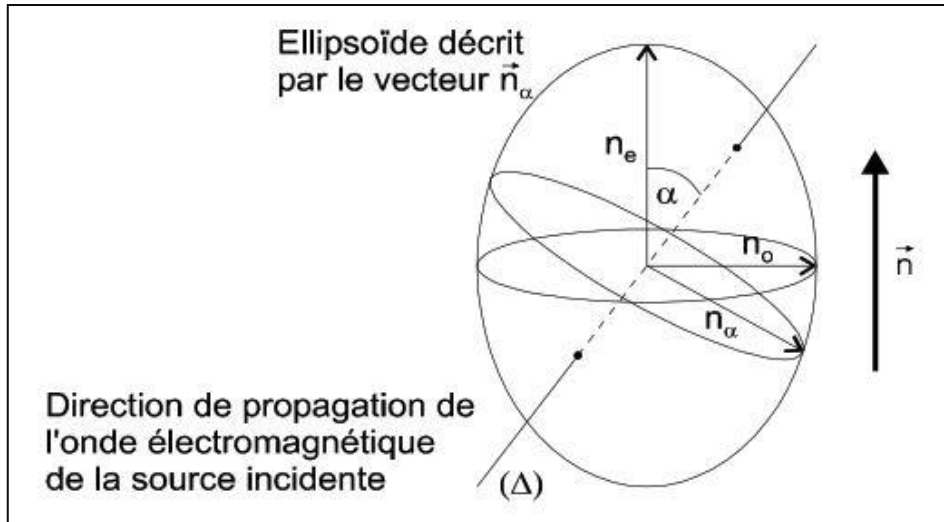


Figure I.7 : Description de l'indice de réfraction moyen \mathbf{n} d'une gouttelette de cristal liquide.

- **L'anisotropie diélectrique :**

L'anisotropie diélectrique caractérise la propriété intrinsèque d'une molécule en lui permettant de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique. On la note $\Delta \mathbf{e} = \mathbf{e}_{//} - \mathbf{e}_{\perp}$ où $\mathbf{e}_{//}$ et \mathbf{e}_{\perp} sont les constantes diélectriques mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe principal du cristal liquide nématique. Quand $\Delta \mathbf{e}$ est positive, les molécules s'orientent parallèlement à la direction du champ appliqué et, quand elle est négative, elles s'orientent de façon perpendiculaire à la direction du champ. En général \mathbf{e}_{\perp} est indépendant de la fréquence du champ électrique alors que $\mathbf{e}_{//}$ dépend de la fréquence. Ce type de comportement peut en particulier être utilisé dans des applications spécifiques aux composites polymères - cristaux liquides [26].

II-Le chitosane :

II-1-Description :

Le chitosane est un polysaccharide semi-cristallin, obtenu par la désacétylation de la chitine, qui est en elle-même le deuxième polysaccharide le plus abondant dans le monde après la cellulose. Cette dernière est la composante principale d'exosquelette des arthropodes (crustacés) ou de l'endosquelette ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamard, poulpe ...), des cuticules des insectes,... Ce polymère se trouve également dans la paroi de la plupart des champignons et dans certaines algues chlorophycées, levures et bactéries [27].

Il s'agit d'un copolymère linéaire composé de D-glucosamine (ou 2-amino-2-désoxy-D-glucopyranose) et de *N*-acétyl-D-glucosamine (ou 2-acétamido-2-désoxy-D-glucopyranose)

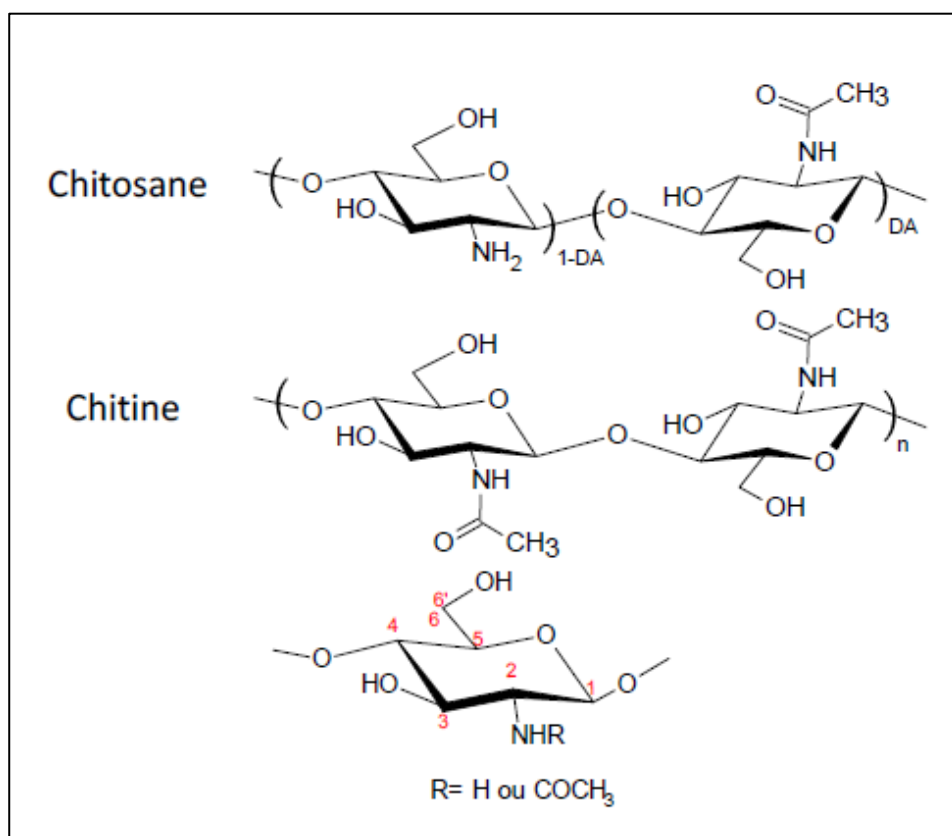


Figure I.8 : structure chimique du chitosane et chitine.

reliées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1 \rightarrow 4), différant par rapport à l'état naturel qu'est la chitine constituée d'unités de *N*-acétyl-D-glucosamine représentés dans la Figure I.8 [28].

II-2 Découverte :

La chitine a été extraite pour la première fois d'un champignon en 1811 par le professeur français, Henri Braconnot, pensant qu'il s'agissait de la cellulose. En 1823, un deuxième français, A. Odier, l'extrait de l'élytre de scarabées et lui donne son nom actuel, chitine venant du grec $\chi\tau\omicron\nu\nu$ signifiant « tunique ». Ce n'est que plus tard, en 1843, que J. L. Lassaigne montre que la chitine contient de l'azote prouvant ainsi qu'il ne s'agit pas de la cellulose. En 1878, la structure de la chitine est déterminée par G. Ledderhose qui, par une réaction d'hydrolyse, identifie du glucosamine et de l'acide acétique. Cette observation est confirmée par E. Gislon en 1894 avant que la structure polymérique ne soit comprise bien plus tard. En 1859, le chitosane est découvert et préparé pour la première fois par C. Rouget en dissolvant à chaud et en milieu alcalin de la chitine. Il a alors obtenu un produit soluble en solvant organique acide, et c'est en 1894 que F. Hoppe-Seiler confirme que la chitine est désacétylée et donne son nom au chitosane.

II-3 Propriétés :

Dans cette partie, nous nous intéressons aux propriétés générales du chitosane qui en font un biopolymère déjà très utilisé notamment en agroalimentaire et en santé.

II-3-a Masse molaire :

Le chitosane est un polymère poly-disperse notamment après les procédés d'extraction et de désacétylation.

Les milieux acides et basiques pouvant rompre la liaison glycosidique par des réactions d'hydrolyse. Il est alors caractérisé par sa masse molaire moyenne en nombre M_n et sa masse molaire moyenne en masse M_w . Elles sont définies comme la somme de toutes les masses molaires M_i des i familles d'espèces présentes dans le système, chacune pondérée par sa proportion en nombre (M_n , équation II.3) ou en masse (M_w , équation II.4). La dispersité D , évalue la différence entre ces deux masses (équation II.5). Une dispersité de 1 signifie que toutes les chaînes de l'échantillon de polymère étudié ont la même taille. Dans ces équations, N_i et m_i correspondent respectivement au nombre et à la masse des chaînes des i familles de masse molaire M_i [29].

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (\text{II.3}) \quad M_w = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} \quad (\text{II.4}) \quad D = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{II.5})$$

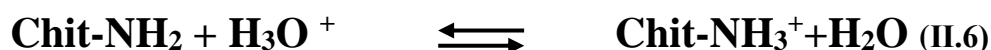
II-3-b Cristallinité :

A l'état solide, le chitosane est un polymère semi-cristallin. Il cristallise dans une maille orthorhombique constituée par deux chaînes de chitosane antiparallèles et sans molécules d'eau. Le degré de cristallinité du chitosane est fonction du DA. En effet, le chitosane de DA 0 % et la chitine de DA 100 % constituent deux maxima de degré de cristallinité. Entre ces deux DA, la cristallinité diminue [30].

II-3-c Solubilité du chitosane :

Le chitosane est insoluble dans les solvants organiques mais soluble en milieu acide, que ce soit des acides organiques (acides formique, acétique, lactique, pyruvique ...) ou minéraux (acides chlorhydrique et nitrique) [31].

Ceci provient du fait qu'en milieu acide, il est possible de protoner les groupements amines NH_2 faisant du chitosane un poly-électrolyte. Sa solubilité dépend donc en grande partie du pH du milieu. L'équilibre suivant décrit l'état d'ionisation du polyélectrolyte en solution :



Le chitosane a un pKa de 6 ± 1 en fonction du DA [16]. Il est généralement pris de 6.3 à 6,5 [32].

Le chitosane est ainsi soluble en solution aqueuse dont le pH est inférieur à 6. Elle dépend aussi d'autres paramètres qui sont la masse molaire, la force ionique du milieu, la nature de l'acide utilisé, les conditions d'isolation et de séchage du chitosane.

II-3-d Degré d'acétylation :

Le degré d'acétylation correspond au nombre de groupement acétamide présent le long d'une chaîne. Des techniques de spectroscopie (IR, RMN, UV-visible) et de titration permettent de le mesurer. A la fin des procédés d'extraction, de déprotéinisation et de désacétylation de la chitine, le chitosane produit a un DA compris entre 5 % et 30 %. Il est nécessaire, dans ce cas-là, de faire la distinction entre chitosane et chitine. Il est généralement accepté que le nom de chitosane est attribué dès que le polymère correspondant est soluble en milieu aqueux acide. Ceci a lieu pour un degré d'acétylation vers 50 %. De 0 à 50 %, nous parlons plutôt de chitosane et de 50 à 100 % de chitine même si la frontière du DA n'est pas aussi clairement établie [33].

II-3-d Viscosité des solutions de chitosane :

La viscosité, (la viscosité dynamique), des solutions de chitosane dépend de la masse molaire, de la conformation et de la solvatation de la chaîne dans le solvant et donc des paramètres de solubilité du chitosane ainsi que de la concentration en polymère. Pour les polymères en solution, au lieu de la viscosité dynamique liant viscosité et le temps d'écoulement, c'est la comparaison entre la viscosité propre du polymère η à la viscosité du solvant η_s qui est intéressante à connaître. Plusieurs viscosités sont ainsi définies (équations II.7 à II.10): la viscosité relative η_r et la viscosité spécifique η_{sp} donnant l'augmentation de viscosité provoquée par le polymère, la viscosité réduite η_{red} dépendant de la concentration C en polymère (g.mL^{-1}) mesurant la capacité propre au polymère d'augmenter la viscosité relative et la viscosité intrinsèque notée $[\eta]$ [34].

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} \quad (\text{II.7})$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (\text{II.8})$$

$$\eta_r = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{II.9})$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{II.10})$$

II-3-e Formation de films :

Le chitosane est un polymère filmifiable. La filmification peut intervenir de deux façons :

- D'une part, des liaisons hydrogène (liaisons H) peuvent s'établir entre les chaînes de chitosane notamment entre les groupements hydroxyles et entre les groupements hydroxyles et l'oxygène des groupements acétamides [35]. Cette propriété est largement utilisée pour faire des films comestibles en agroalimentaire et des membranes [32].
- D'autre part, la filmification peut s'établir grâce à des interactions ioniques entre les chaînes et leurs contre-ions lorsque le chitosane est sous sa forme polyélectrolyte. Cette seconde possibilité est utilisée dans le cas de la formation de film par le procédé **LbL** (layer-by-layer) où des couches de chitosane poly-cationique et de polymères anioniques (héparine, chitosane modifié, poly (sulfonate de styrène), soie ...) sont alternées [37].

Les films ainsi préparés ont des épaisseurs variables suivant le nombre de couches déposées entre 20 nm et 1000 nm.

II-4 Production de la chitine et de chitosane :

Le chitosane est le produit de la désacétylation (enlèvement groupements acétyles) chimique en milieu alcalin ou enzymatique de la chitine. Cette dernière subit au préalable une déminéralisation à l'acide chlorhydrique, une déprotéinisation par la soude ou la potasse, et enfin un blanchiment par la présence d'un agent oxydant (Figure II.9). En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur la température, il est possible d'obtenir différents chitosane à partir d'une même chitine.

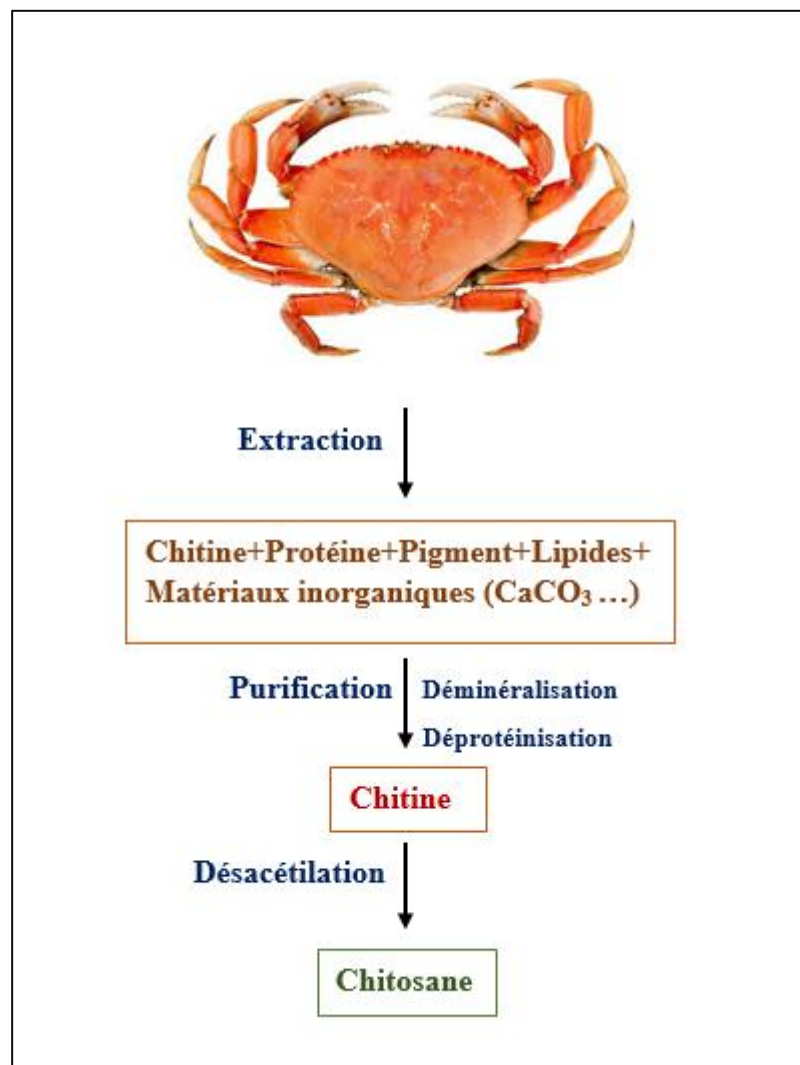


Figure II.9 : Production de la chitine et du chitosane.

III- Cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC)

III-1 Description :

Les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère sont une nouvelle classe de matériaux qui font l'objet d'intenses recherches durant ces dernières années. Cet intérêt provient des diverses propriétés que peuvent présenter ces derniers, notamment pour les applications électro-optiques, vitrage à opacité variables, commutateur optique [38]. La réalisation des PDLC a pour but l'obtention d'un système chimiquement hétérogène (séparation de phases) appelé **démixtion**, du mélange d'un composé de haut poids moléculaire (polymère), avec un composé de bas poids moléculaire (cristaux liquides). Les gouttelettes dispersées dans la matrice polymère plus ou moins flexible, ayant un rapport surface/volume très important, capable de s'orienter les unes par rapport aux autres, ce qui leur confère des propriétés uniques pouvant satisfaire des applications très contraignantes.

III-2 Méthodes de préparation :

Il existe deux méthodes fondamentales d'élaboration des **PDLC**, **l'émulsification (microencapsulation) et la séparation de phases**. Deux méthodes totalement différentes qui donnent des particularités spéciales avec des avantages et des inconvénients. Pour la première méthode, on utilise un polymère hydrosoluble déjà formé au départ et le système reste toujours séparer en phases, alors que dans l'autre on peut soit partir du polymère soit du/des monomères, et le système passe d'un état monophasique à un système polyphasique [38].

III-2-a Emulsification (micro-encapsulation) (EM) :

Il s'agit de la méthode la plus ancienne et la plus simple pour la préparation des **PDLC**. Le procédé consiste à mélanger chimiquement un polymère hydrosoluble avec un cristal liquide hydrophobe jusqu'à l'obtention d'une émulsion de dispersion importante. Cette dernière est appliquée sous forme de films formés par spin-coating ou tout simplement par déposition d'une quantité appropriée sur des lames en verre, et mis à sécher. Après l'évaporation de l'eau le film obtenu présente une polydispersité assez importante au niveau de la taille et des inclusions des gouttelettes de cristal liquide, ce qui réduit de manière significative les performances électro-optiques du composite, d'où vient la nécessité de faire appel à d'autres méthodes pouvant palier ce handicap.

L'avantage majeur de cette méthode est la faible dissolution du cristal liquide dans la matrice

polymère permettant une bonne application à la visualisation sur de grandes surfaces, actuellement, c'est une méthode industrielle utilisée pour la fabrication de vitrage à opacité contrôlé.

III-2-b La séparation de phases induites

La séparation de phases peut être induite par trois techniques différentes :

Polymérisation (**PIPS**), refroidissement (**TIPS**) ou par évaporation du solvant (**SIPS**) [39].

- **Séparation de phases induite par polymérisation (PIPS) :**

Selon des études antérieures, c'est la méthode la plus répandue pour la préparation des **PDLC**. Le procédé consiste à tout d'abord, dissoudre le cristal liquide dans une solution de monomères et/ou polymère. L'amorçage de la polymérisation se fait soit thermiquement, soit par voie photochimique ou par bombardement électronique. L'avancement de la réaction et l'allongement des chaînes de polymère provoquent une diminution de la solubilité, entre cristal liquide et matrice polymère jusqu'à atteindre la barrière de miscibilité, conduisant à la formation de microgouttelettes résultant d'une séparation de phases [40].

La taille et la densité des microgouttelettes sont influencées par :

- La nature et la concentration des différents composants du mélange.
- Les conditions expérimentales, la température et son impact sur la cinétique de la réaction.
- La viscosité et la diffusion moléculaire.

- **Séparation de phase induite par évaporation du solvant (SIPS) :**

Cette méthode est utilisée pour les thermoplastiques dont la température de décomposition est inférieure à la température de fusion. Elle exige que le polymère et le cristal liquide soient solubles dans le même solvant organique. L'évaporation de ce dernier induit une séparation de phases provoquant la démixtion du cristal liquide. La taille des gouttelettes obtenues est imposée par le taux d'évaporation du solvant de sorte qu'ils soient inversement proportionnels [41].

- **Séparation de phases induite par refroidissement (TIPS) :**

C'est une méthode utilisée dans le cas des réseaux polymériques ayant une température de fusion au-dessous de sa température de décomposition, et des cristaux liquides qui sont miscibles avec des thermoplastiques uniquement à haute température. Le mélange isotrope est obtenu par chauffage, une fois atteint, la séparation de phases est obtenue par refroidissement du mélange homogène. Des gouttelettes de cristal liquide continuent à se développer au fur et à mesure que la température diminue. Les paramètres affectants ce processus sont principalement les proportions des composants mis en œuvre et la cinétique du refroidissement du mélange [42].

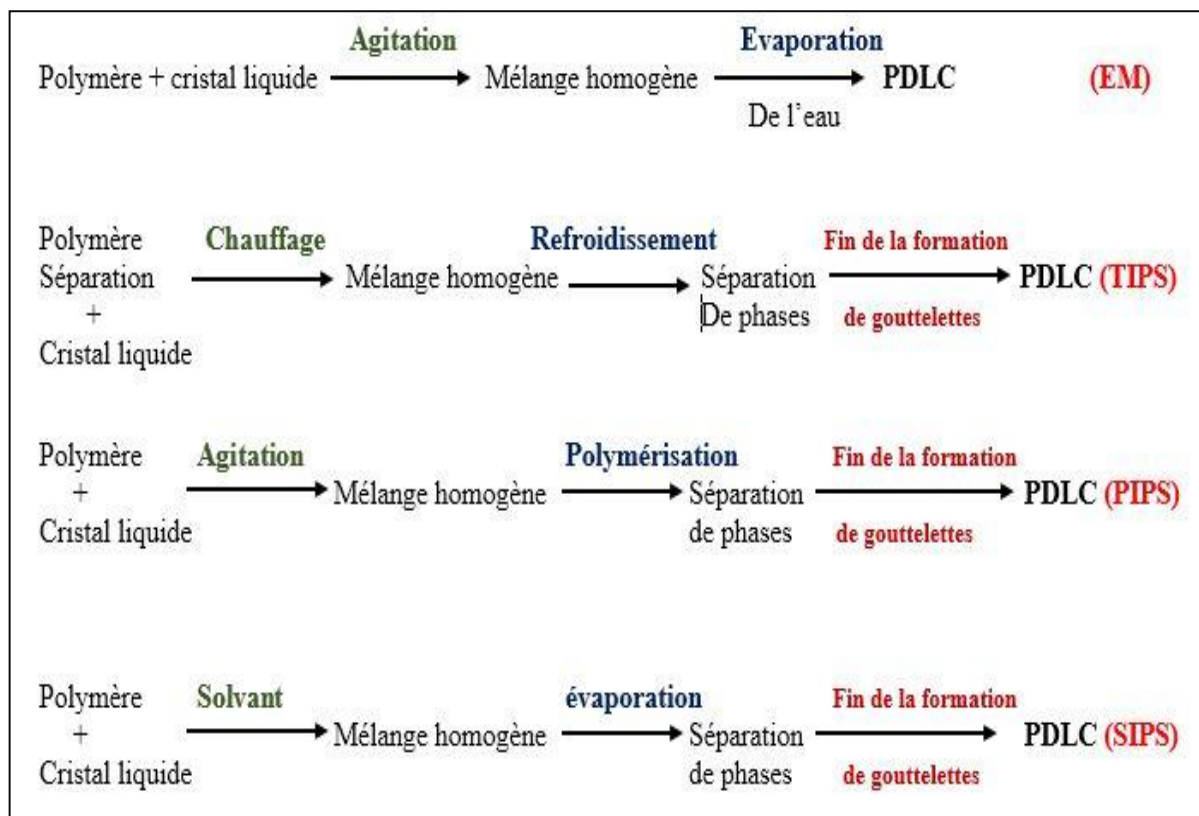


Figure II.10 : Schéma représentatif des différentes méthodes d'élaboration des PDLC.

III-3 Ancrage et configuration des gouttelettes :

Le comportement et la taille des domaines CL diffèrent selon le milieu où ils sont mis. A l'état pur, le directeur est susceptible de pointer dans toutes les directions de l'espace, résultant de l'absence de contraintes extérieures. Le confinement du cristal liquide dans une matrice polymère

limite ce pointage et impose une certaine direction au directeur, où les gouttelettes s'adsorbent avec une orientation à l'interface avec la matrice polymère qui exerce des forces de rappel. L'énergie nécessaire pour réorienter le directeur est appelée, l'énergie d'ancrage.

Deux types d'ancrage représentés sur la **figure I.11** sont définis :

- **Ancrage homéotrope** : où l'axe de molécules de CL ancrées est perpendiculaire à la surface de la goutte.
- **L'ancrage planaire** : les molécules à l'interface sont parallèles à la surface de la goutte.

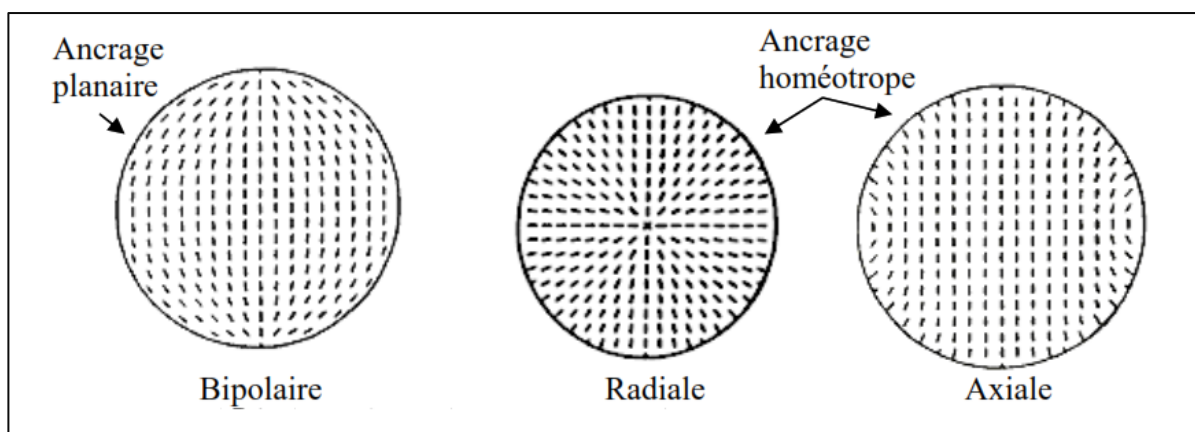


Figure I.11 : Configurations pour une gouttelette sphérique de cristal liquide

IV- Conclusions :

Ce premier chapitre a été consacré pour la partie bibliographique, où nous avons décrit les cristaux liquides, le chitosane ainsi que les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère. Au début nous nous sommes intéressés à décrire les cristaux liquides, leurs historique ainsi que leurs différentes phases et propriétés. Par la suite le chitosane, qui va servir de matrice pour les films PDLC qui vont être élaborés par la suite. Dans cette partie, nous avons décrit en détails le polysaccharide en mettant en évidence sa structure chimique, son origine et ses différentes propriétés. A la fin de ce premier chapitre, nous avons présenté les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère PDLC, ainsi que leurs différentes méthodes d'élaboration. Le chapitre suivant sera consacré à la présentation des différents matériaux utilisés, la méthode de leur élaboration et leur caractérisation en utilisant les différentes méthodes et techniques d'analyses.

***Chapitre II
Préparation des
composites et aperçu
sur les techniques
d'analyse.***

Dans ce deuxième chapitre, nous présentons la méthode de préparation des échantillons ainsi que les différentes méthodes de caractérisation utilisées au cours de cette étude. Nous avons commencé par présenter les produits chimiques utilisés et le mode opératoire de l'élaboration des composites. Ensuite nous exposons les méthodes de caractérisation en commençant par la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), ensuite les méthodes thermiques telle que l'analyse enthalpique différentielle (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermo-optique, la microscopie optique à lumière polarisée (MOP).

I-Présentation des produits :

I-1 Le polymère : Dans cette étude, nous avons utilisé le copolymère linéaire composé d'unités monomériques de D-glucosamine (ou 2-amino-2-désoxy-D-glucopyranose) et de N-acétyl-D-glucosamine (ou 2-acétamido-2-désoxy-D-glucopyranose). Il s'agit du bio-polymère Chitosane, issu de la désacétylation de la chitine de crabe et fourni par Sigma Aldrich. Son poids moléculaire M_w est de 315 kDa et sa viscosité 200-800 cp et son degré de désacétylation DDA est de 75-85 %. Sa structure est illustrée dans la (Figure II.1).

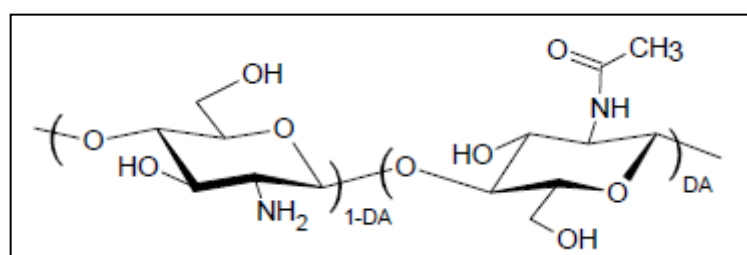


Figure II.1 : Structure chimique du chitosane.

I-2-Le Cristal liquide : Nous avons utilisé dans cette étude 4-cyano-4'-pentylbiphényle connu sous le nom de 5CB, obtenu auprès de Synthon Chemicals, de formule brute $C_{18}H_{19}N$ et de masse molaire $249.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il est nématique à température ambiante et possède une température de transition crystal-nématique T_{CN} à 21°C et une température de transition nématique-isotrope T_{NI} à 35.5°C . Sa structure chimique, sa structure géométrique en 3D et un échantillon de 5CB à l'état nématique sont illustrés dans la (Figure II.2).

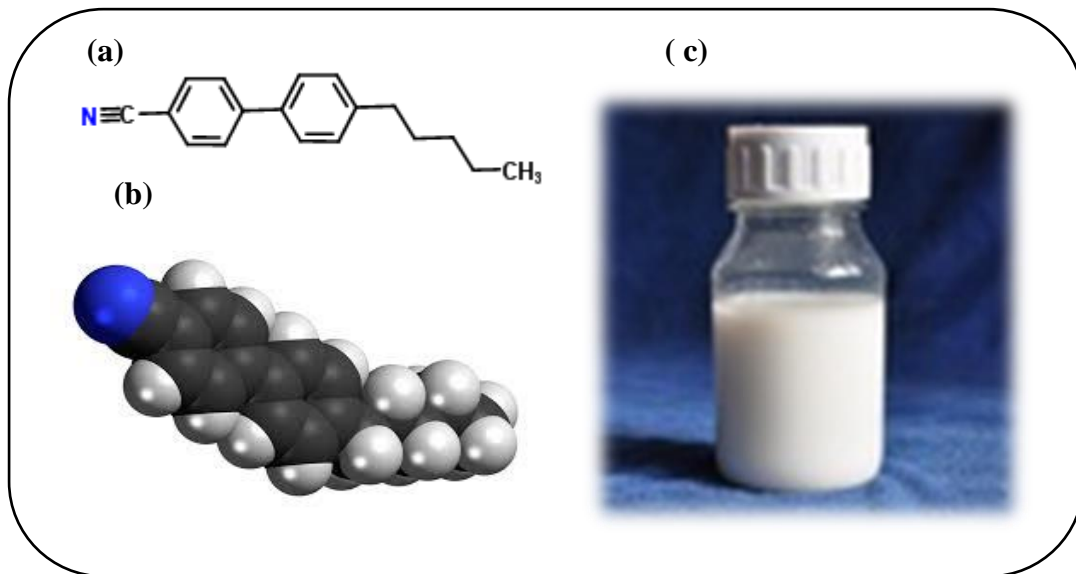


Figure II.2 : a) Structure chimique du 5CB, b) Structure géométrique en 3D du 5CB, c) Echantillon de 5CB à l'état nématique

II-Préparation des mélanges :

La préparation des composites est basée sur la technique de micro-encapsulation, dite émulsification (EM), décrite au chapitre I, où le système est hétérogène pendant le processus complet. Le chitosane est dissous à 2% (m/v) dans l'acide acétique à 0.7% (v/v) dans l'eau. La solution obtenue est agitée magnétiquement pendant 4h à température ambiante. Ensuite une solution de cristal liquid est préparé en dissolvant le 5CB à 10% dans le chloroforme.

Une quantité de la solution de 5CB est ajoutée lentement (goutte à goutte), à la solution du chitosane mise préalablement dans des piluliers à des quantités bien définies. Le mélange est ainsi agité magnétiquement pendant 3h avec une vitesse de 750rot/min à 50°C. Pendant la préparation les différents mélanges Chitosane/5CB (Chi/5CB) montrent un changement de couleur et de texture. En effet les mélanges passent d'un aspect transparent à un aspect laiteux. Le tableau II.1 rassemble les différentes proportions du mélange Chi/5CB préparés lors de ce travail.

Mélanges	M1	M2	M3	M4	M5
% solution de 5CB	10	20	30	40	50
% solution de Chitosane	90	80	70	60	50

Tableau II-1 : Pourcentages en volume utilisés dans la préparation des composites.

III- Méthodes d'analyse

III-1 Analyse spectroscopique (FTIR) :

III-1-1 Dispositif : Un AGILENT technologies CARY 640 qui dispose d'une ATR (Attenuated Total Reflectance) et d'une Cellule NaCl pour une étude cinétique, a été utilisé pour enregistrer les specters infrarouges. Ces derniers sont recueillis avec une résolution de 4cm^{-1} en faisant 16 balayages dans une gamme de nombres d'onde de $650\text{-}4000\text{cm}^{-1}$.



Figure II.3 : Appareillage FTIR utilisé (AGILENT technologies).

III-1-2 Principe de fonctionnement :

La spectroscopie infra rouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise est alors enregistrée. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} ($2.5 - 25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption ; celle-ci dépendra également de la géométrie de la molécule et de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption

caractéristiques permettant d'identifier le matériau. Elle s'avère très pratiquée pour la caractérisation des macromolécules et des matériaux composites de type PDLC.

III-1-3 Caractérisation du polymère et du cristal liquide :

L'analyse spectroscopique nous a permis d'identifier et de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans le chitosane et le 5CB et de caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions. Les Figures II.4 et II.5 montrent les spectres infrarouges du chitosane et du 5CB pour lesquels nous avons attribué la valeur des principales bandes d'absorption en se basant sur le tableau II-2.

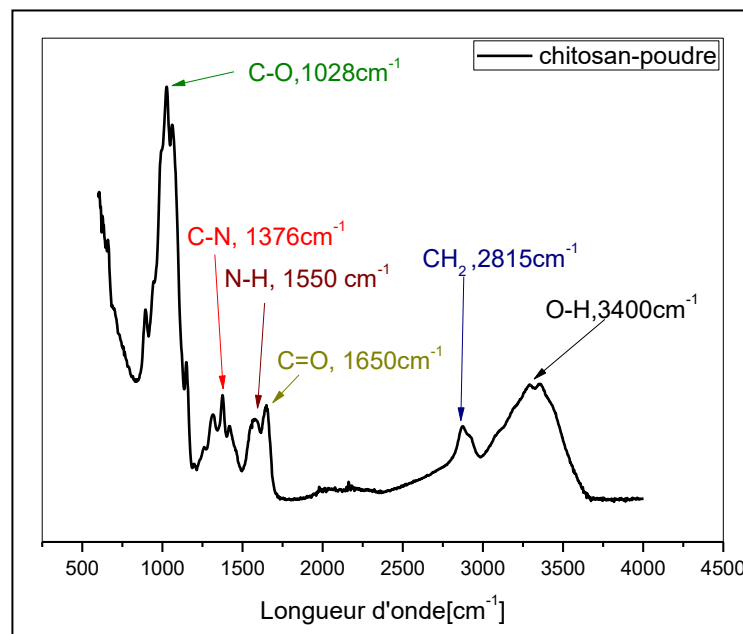
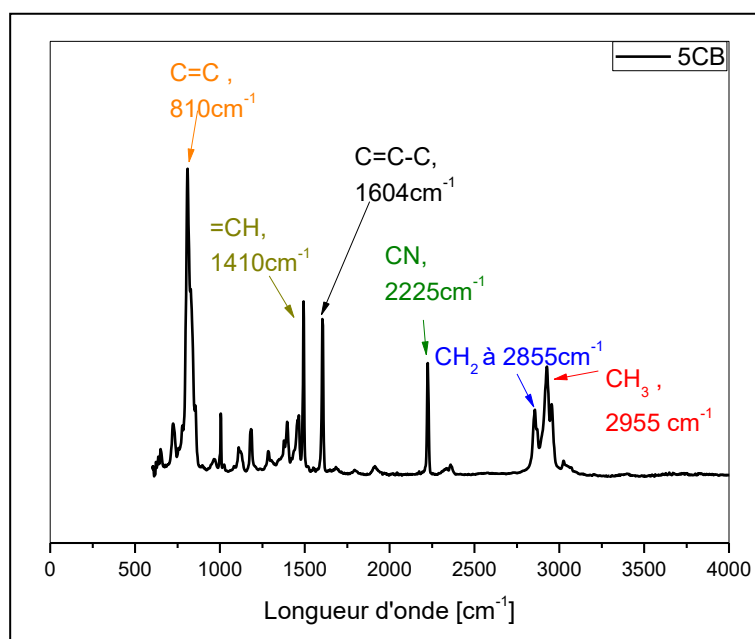


Figure II.4 : Spectre infra-rouge du Chitosane


Figure II.5 : Spectre infra-rouge du 5CB pur.

ν (cm^{-1})	Nom	Description des vibrations
3400	ν OH	Elongation O-H
2955	ν asym CH_3	Elongation asymétrique du CH_3
2855	ν sym CH_2	Elongation symétrique du CH_2
2815	ν asym CH_2	Elongation asymétrique du CH_2
2225	ν $\text{C}\equiv\text{N}$	Elongation du $\text{C}\equiv\text{N}$
1650	ν $\text{C}=\text{O}$	Elongation du groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ de l'amide
1604	$\text{C}=\text{C}-\text{C}$	Elongation de $=\text{CH}$ du phényle
1550	ν N-H	Flexion N-H de l'amide II
1410	d asym $=\text{C}-\text{H}$	Déformation dans le plan de vinyle
1376	ν $\text{C}-\text{N}$	Elongation $\text{C}-\text{N}$
1028	ν $\text{C}-\text{O}$	Elongation $\text{C}-\text{O}$
810	ν $\text{C}=\text{C}$	Elongation $\text{C}=\text{C}$

Tableau II-2 : Principales bandes d'absorption pour le chitosane et le 5CB.

III-2 Analyse enthalpique différentielle (DSC):

III-2-1 Dispositif : TA instrument DSC Q2000 est un appareil de Recherche- Développement qui permet de mesurer les phénomènes thermiques tels que le changement de phase, la fusion, la décomposition, la pureté, la mesure de capacité calorifique avec une très grande sensibilité. La DSC modulée (MDSC) mesure la différence de flux thermique entre un échantillon et une référence inerte en fonction du temps et de la température avec un profil sinusoidal de chauffage. L'instrument qui est couplé à un logiciel d'acquisition TA instrument, possède un système de refroidissement (Refrigerated Cooling Systems RCS90) opérant de -90 à 400°C et un générateur d'azote. La figure II-6 présente le dispositif DSC utilisé pour l'analyse enthalpique différentielle.

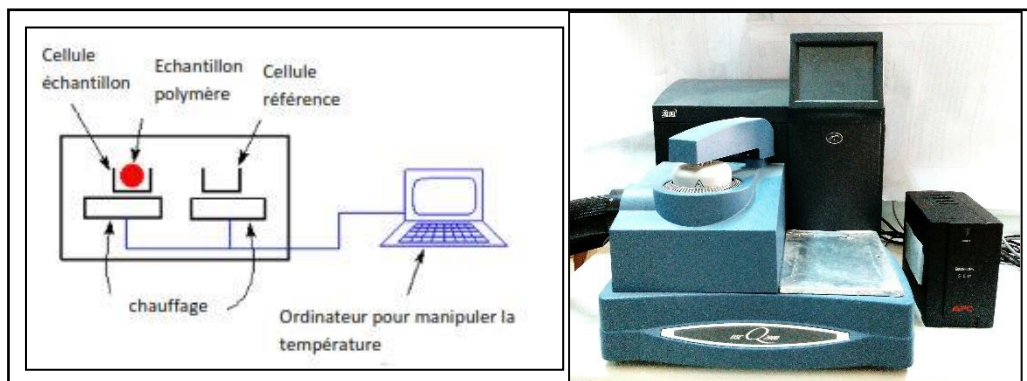


Figure II.6 : Illustration de l'appareillage utilisé.

III-2-2 Principe de fonctionnement: Une cellule de mesure DSC se compose d'un four et d'un capteur intégré avec des positions définies pour les creusets échantillon et référence. Les surfaces du capteur sont connectées à des thermocouples ou peuvent faire partie du thermocouple. Cela permet d'enregistrer aussi bien la différence de température entre l'échantillon et la référence (signal DSC) et la température absolue de l'échantillon ou de la référence. C'est l'une des techniques d'analyse thermique largement utilisée dans l'analyse des matériaux PDLCs et pour étudier les propriétés thermo-physiques du polymère. En d'autres termes, cette analyse nous renseigne sur les transitions thermiques (cristalline, fusion, vitreuse...) qui interviennent dans un polymère quand il est chauffé. Les transitions de cristallisation et de fusion sont des transitions du premier ordre qui impliquent respectivement un dégagement ou une absorption de chaleur. Dans le cas de la transition vitreuse, il n'y a aucune chaleur latente impliquée mais seulement un changement de la capacité calorifique. Cette transition est du second ordre. Pour un cristal liquide, elle permet la détermination des températures de transition de phases (passage de l'état nématique à l'état

isotrope). Elle se traduit dans le thermogramme par un pic endothermique (fusion) ou exothermique (cristallisation). La transition vitreuse se traduit par un décrochement de la ligne de base correspondant à un saut de la capacité calorifique du matériau.

III-2-3 Caractérisation des matériaux :

Les échantillons ont été mis dans des creusets en aluminium, avec des masses variant de 5 à 13 mg. L'appareil fonctionne de -90°C à 400°C . Lors de cette étude, un programme de température DSC optimal a été choisi. Ce cycle est représenté sur la figure II-7. Ce taux de refroidissement / chauffage a permis une cristallisation complète du cristal liquide et une plage de stabilité à la température suffisamment élevée de la mésophase nématique.

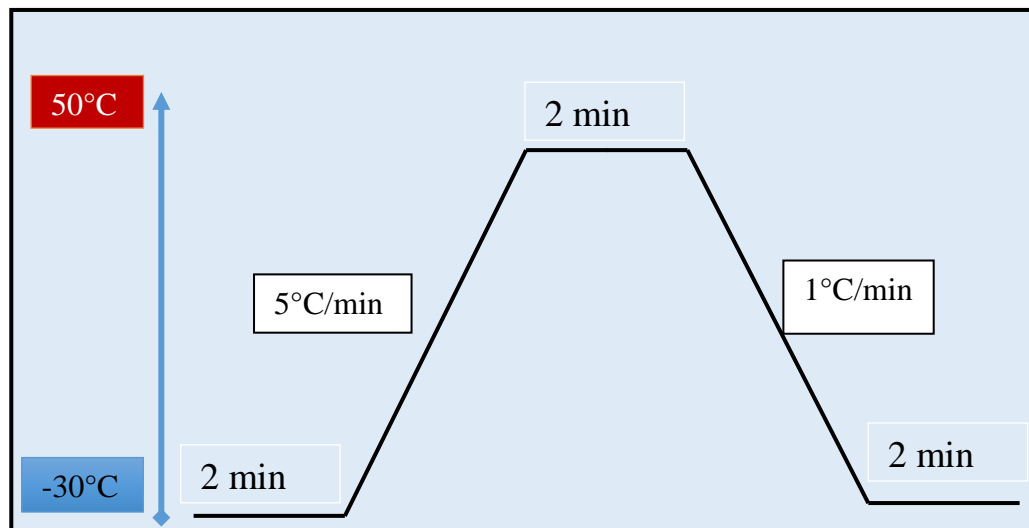


Figure II.7 : Schéma représentatif du cycle de chauffage.

L'analyse enthalpique différentielle de 5CB, nous a permis de voir ses différentes transitions de phases caractéristique. Deux cycles de chauffage et de refroidissement ont été réalisés pour assurer une reproductibilité. Seuls les résultats du deuxième cycle ont été pris en considération.

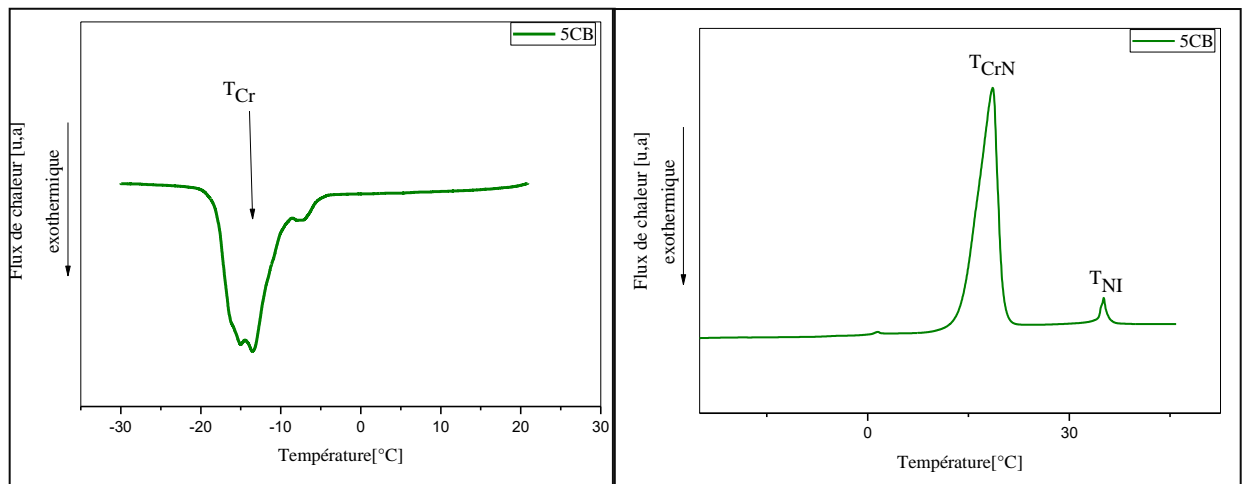


Figure II-8 : Thermogrammes du deuxième chauffage et du deuxième refroidissement de 5CB.

Lors du deuxième chauffage nous avons pu voir un pic endothermique intense à $T_{CrN}=17.8^{\circ}\text{C}$ qui représente la température de transition de la phase cristalline vers la phase nématique; et un autre pic endothermique à $T_{NI}=35.07^{\circ}\text{C}$ qui correspond la température de la transition nématique vers l'isotrope. Le deuxième refroidissement a révélé l'existence d'un pic exothermique très large entre -4.53°C et -20.25°C , caractéristique de la plage de la température de cristallisation à froid du 5CB comme le montre la Figure II.8.

III-3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

III-3-1 Dispositif et principe : l'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. Pour cela, l'appareil dispose d'une balance de grande précision. L'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure. La canne est placée dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.). L'ATG permet d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc. L'ATG permet aussi de qualifier la stabilité thermique de composés. Elle permet également de déterminer les températures auxquelles ont lieu des réactions chimiques. Elle permet aussi de doser certains composés volatils dans un échantillon solide. Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide de l'appareil pyris1 Perkin Elmer TGA avec une microbalance TG209F3T arsus d'une résolution de $0.1\mu\text{g}$ et une plage de température de fonctionnement entre l'ambient et 1000°C et des vitesses de chauffage ajustables entre 0.1 à $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

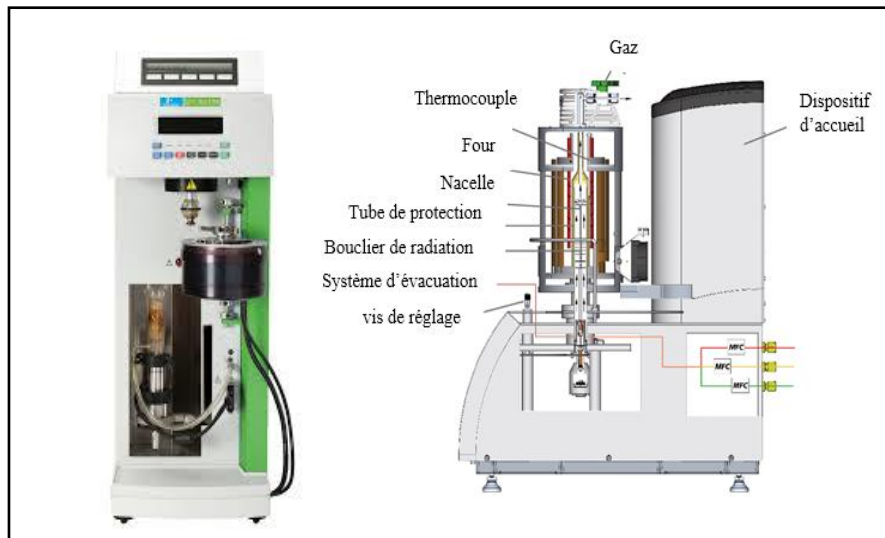


Figure II.9 : Illustration de l'appareillage ATG.

III- 3-2 Thermogrammes :

Le comportement thermique des produits de départ a été enregistré par un chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 20 et 900°C sous atmosphère inerte. Les thermogrammes obtenus ont permis de déterminer la température de dégradation de chacun des composés. Pour le 5CB, la dégradation commence à 121°C et se termine à 325°C (0.9% de masse restante), et d'après la dérivée de la perte de masse la dégradation se fait à une température de $T=227^{\circ}\text{C}$; le chitosane dilué dans de l'acide acétique 0.7% a montré une seule température de dégradation

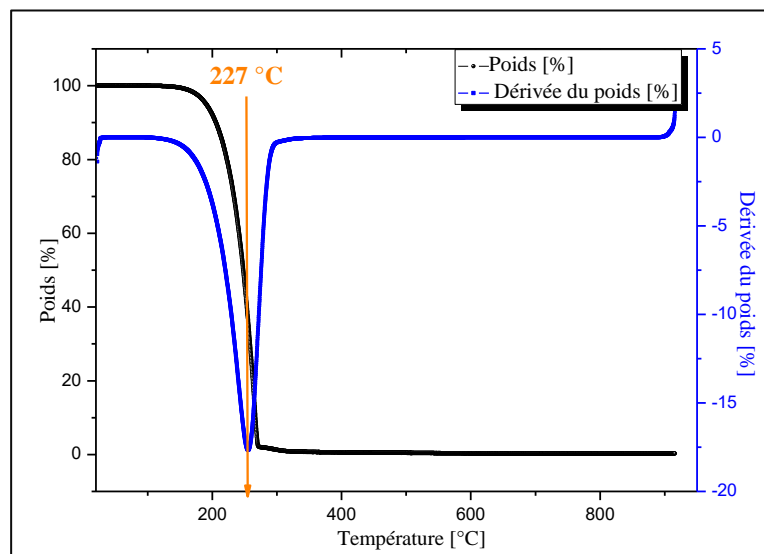


Figure II.10 : Evolution de la perte de masse et de la dérivée du 5CB pur.

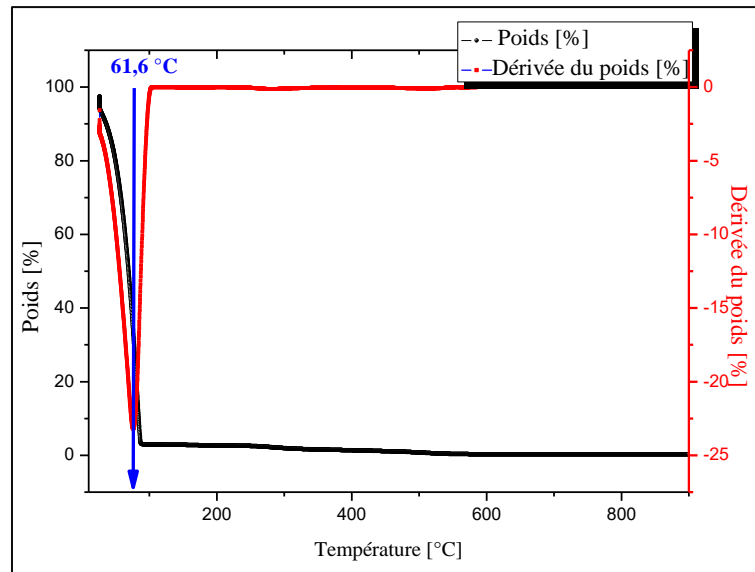


Figure II.11 : Evolution de la perte de masse et de la dérivée du chitosane dilué.

à $T=60.6^{\circ}\text{C}$ attribuée à une décomposition totale des chaînes du polymère comme en témoignent les thermogrammes dans la Figure II.10 et la Figure II.11.

III-4 Analyse thermo-optique: Microscopie Optique à lumière Polarisée (MOP):

III-4-1 Dispositif et principe: le MOP est un outil très répandu pour se renseigner sur la morphologie et les transitions de phases des matériaux, tels que les PDLC, qui ont une taille de structure de l'ordre du micromètre. Ces composites sont dotés d'une caractéristique optique majeure où la lumière se propage d'une manière anisotrope dite biréfringente (détail dans le chapitre I), le MOP exploite cette propriété pour l'étude des mésophases et aide à identifier leur nature en observant les défauts au sein du composite. Les informations fournies par le MOP permettent d'établir un diagramme de phases expérimental.

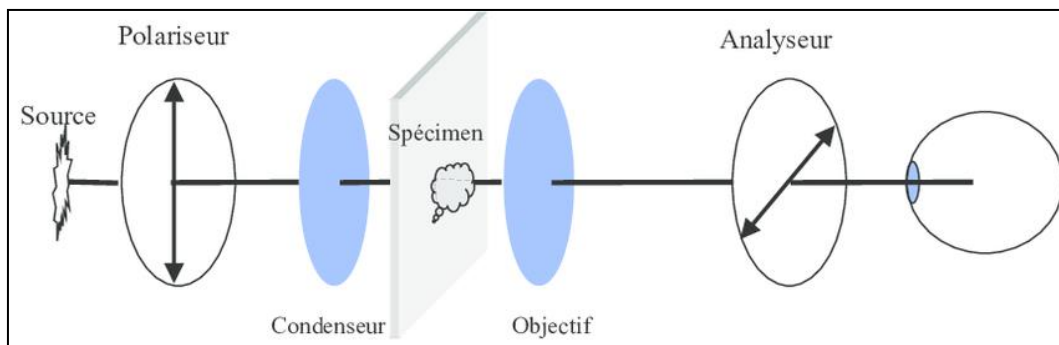


Figure II.12 : Représentation du fonctionnement d'une analyse en MOP.

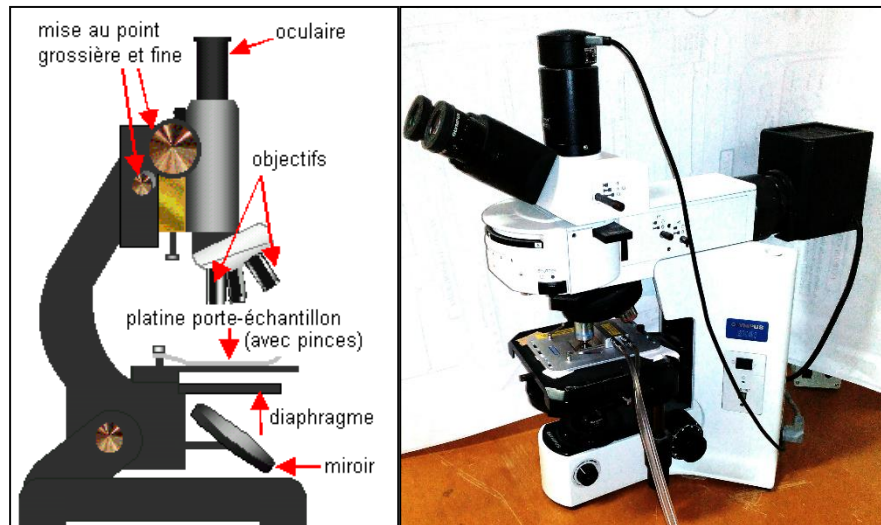


Figure II.13 : Illustration de l'appareillage MOP utilisé

Le principe de fonctionnement de cet appareil est illustré dans la Figure II.12 où, une lumière passe par un polariseur pour atteindre l'échantillon (PDLC), ce qui en résulte deux composants (biréfringence) qui passent par un analyseur polarisant. L'appareil utilisé dans cette étude, est un OLYMPUS BX41 doté d'une platine chauffante Pe120 contrôleur pe 95, un système de contrôle de température LINCAM, et un système vidéo pour la prise des photos. La Figure II.13 représente le MOP et ses différents constituants.

III-4-2 Mesure et morphologie:

La préparation des échantillons consiste à déposer une faible quantité sur une lamelle de verre, une deuxième lame est alors déposée sur l'échantillon fondu. Les deux lames de verre sont ensuite mises l'une contre l'autre afin d'obtenir un film mince et homogène de l'échantillon à analyser. Ce dernier subit plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement selon le schéma de la Figure II.14.

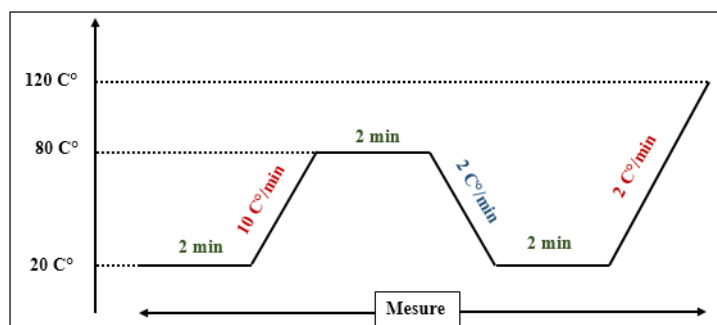


Figure II.14 : Cycle de chauffage et de refroidissement utilisé pour l'analyse MOP.

La figure II. 15 représente les images prises sous MOP pour le cristal liquide 5CB avec polariseur et analyseur parallèles et croisés avec un agrandissement 10X. Nous remarquons la présence de plusieurs couleurs dues au caractère biréfringent du 5CB, Nous observons une texture nématique à 35°C, au-delà de laquelle le cristal liquide devient isotrope.

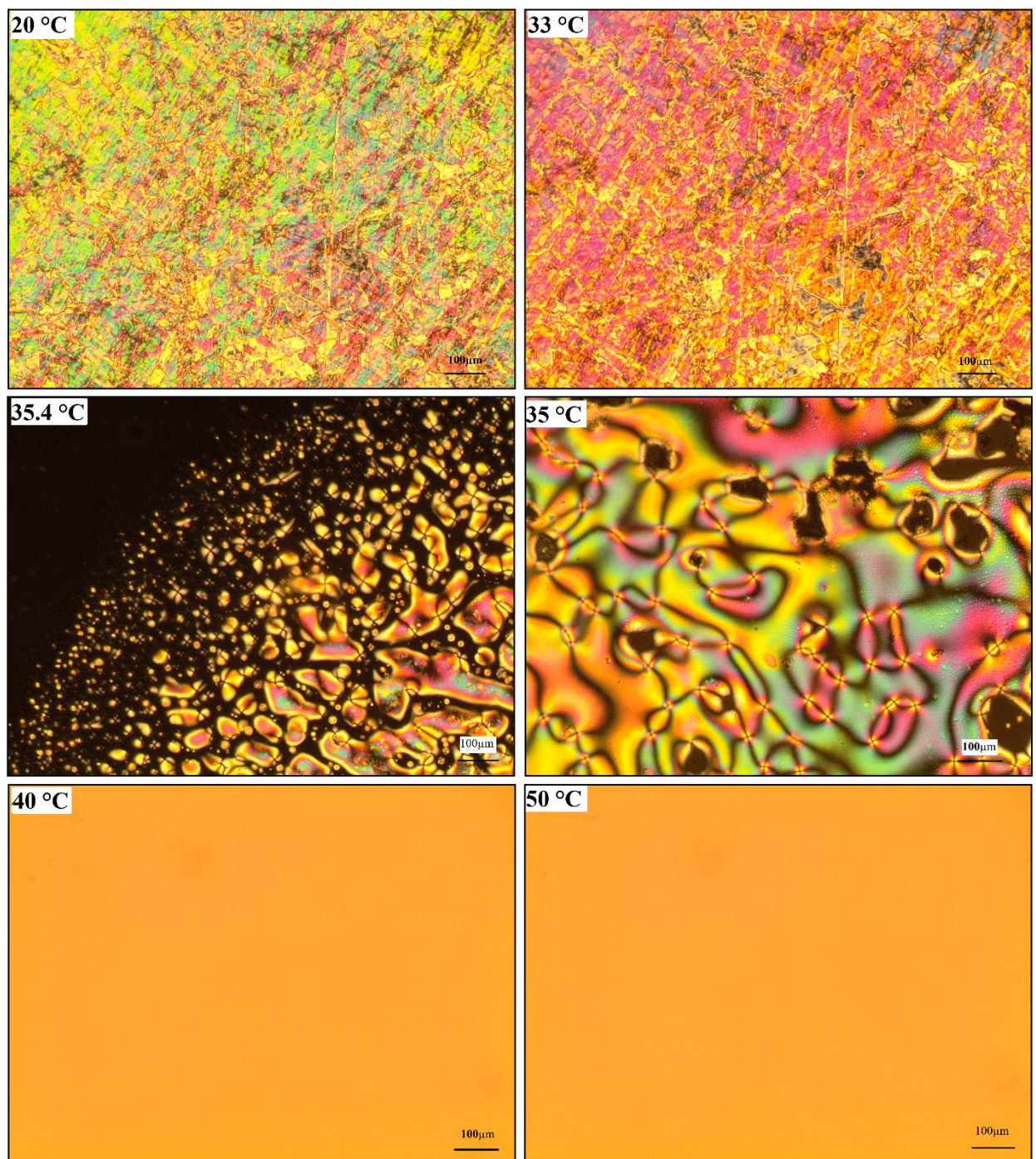


Figure II. 15 : Textures de 5CB pur à différentes températures avec un agrandissement 10X.

IV-Conclusions:

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents matériaux utilisés, la préparation des composites et les différentes méthodes d'analyses nécessaires à l'étude du comportement physico-chimique de nos produit de départ. Nous avons utilisé le FTIR, dans le but d'identifier les différentes bandes caractéristiques de nos produits, ensuite des analyses thermiques ont été faites comme la thermogravimétrie pour connaitre la stabilité thermique des composites étudiés, et enfin les analyses enthalpique différentielle et thermo-optique pour voir les transitions de phases et établir un diagramme de phases. Le chapitre suivant va englober les résultats expérimentaux et leurs interprétations ainsi que La construction d'un diagramme de phases pour le système Chi/5CB.

Chapitre III
Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous exposons les différents résultats obtenus par les techniques d'analyse et les méthodes de caractérisation des composites élaborés par micro-encapsulation à différentes concentrations de solutions en cristal liquide 5CB. Nous présentons par la suite les résultats de la morphologie observée par MOP, ainsi que la construction du diagramme de phases, conçu par le suivi thermo-optique de la transition nématique/isotrope des composites à différentes concentrations en cristal liquide 5CB.

I-1 Analyse infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Dans le but de comprendre les interactions entre la solution d'acide acétique et la solution de cristal liquide 5CB avec le chitosane, des tests de spectroscopie FTIR sur le chitosane en poudre, le chitosane en solution et sur les systèmes Chi/5CB à différentes compositions ont été faits.

I-1-1 Comparaison entre chitosane poudre/chitosane dilué :

Pour mieux comprendre les interactions issues de la dilution du chitosane poudre dans un milieu acide 0.7% acide acétique, une comparaison de bandes caractéristiques à l'aide de la spectroscopie FTIR a été faite.

La Figure III.1 représente deux spectres infrarouges qui ont pratiquement les mêmes bandes avec une intensité plus élevée d'absorption pour le chitosane dilué.

Les pics à 1650 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} apparaissent dans le chitosane en solution caractéristique du (C=O) de l'amide et (O-H) respectivement. D'autres pics présents dans le chitosane poudre disparaissent 2875 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} et 1028 cm^{-1} , caractéristiques des bandes (CH₂), (C-N) de l'amide II, et (C-O) respectivement. Cependant la bande à 1550 cm^{-1} caractéristique du (N-H) de l'amide II et celle de (CH₂) à 2875 cm^{-1} ont été probablement recouvertes par les bandes d'absorption (C=O) et (O-H) respectivement. Par contre la disparition des bandes C-O ne s'est pas présentée auparavant, en considérant les mêmes conditions de préparation que la littérature [43]. D'autres analyses sont nécessaires pour comprendre la nouvelle structure du chitosane dilué.

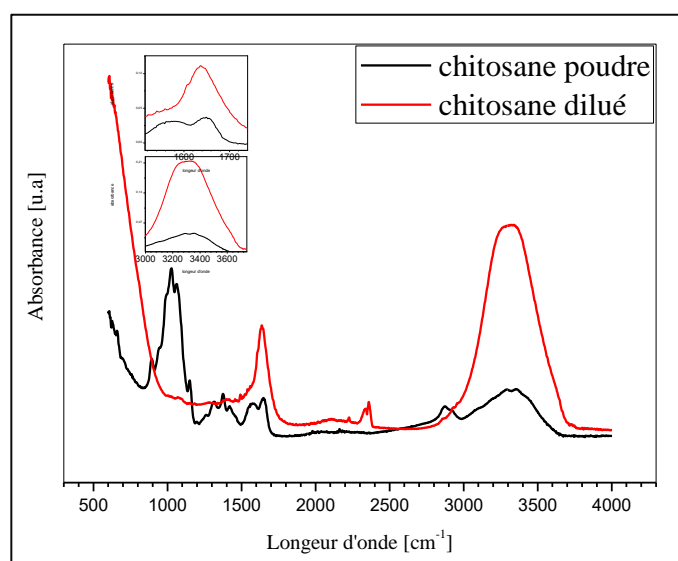


Figure III.1 : Spectres FTIR chitosane poudre et chitosane dilué.

I-1-2 Les mélanges :

Pour vérifier l'incorporation des Cls dans la matrice du chitosane, des tests FTIR ont été faits, à différentes concentrations de solutions en 5CB, comme le montre la Figure III.2.

Nous remarquons la présence de plusieurs pics caractéristiques du chitosane, la bande à 3400 cm^{-1} de la liaison (O-H), et la bande à 1650 cm^{-1} de la liaison (C-O), et même l'apparition d'une bande à 2225 cm^{-1} caractéristique de la fonction cyano ($\text{C}\equiv\text{N}$) du cristal liquide 5CB.

La très faible absorbance de cette bande, peut-être attribué à la très faible concentration en masse de cristal liquide 5CB. Comme le montre la Figure III.3.

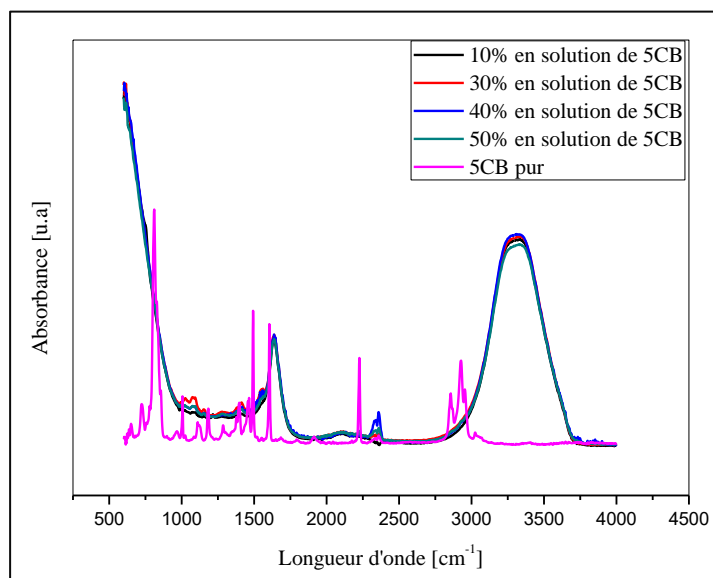


Figure III.2 : Résultat FTIR des différents composites et le 5CB pur.

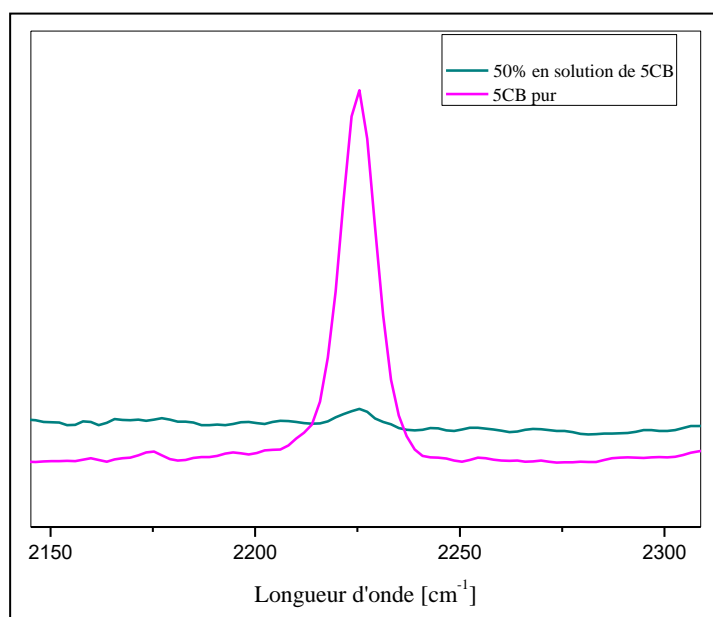


Figure III.3 agrandissement de la bande 2225 cm⁻¹ (CN)

II-2 Etude thermogravimétrique (ATG) :

Des tests thermogravimétriques ont été réalisés dans le but de voir l'influence de la dilution du chitosane et l'incorporation des CLs sur la stabilité thermique de la matrice chitosane, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-1.

	1 ^{ère} dégradation			2 ^{ème} dégradation			3 ^{ème} dégradation		
	d _{initial} (°C)	d _{final} (°C)	Moy (°C)	d _{initial} (°C)	d _{final} (°C)	Moy (°C)	d _{initial} (°C)	d _{final} (°C)	Moy (°C)
5CB pur	121	325	227						
Chitosane (poudre)	32	135	52	213	424	286	448	783	629
Chitosane (solution)	27	102	61						
40% solution de 5CB	28	135	53	141	296	221			
10% solution de 5CB	33	98	52						

Tableau III-1 Résultats obtenus par ATG.

La figure III.4 représente les thermogrammes de chitosane en poudre et de chitosane en solution. Le premier présente une perte de masse progressive en trois parties.

La première dégradation entre 32 °C et 135°C, relative à l'évaporation des molécules d'eau faiblement liées au chitosane, la seconde dégradation entre 213 °C et 425°C qui peut être attribuée à la coupure des liaisons de chaînes du polymère (C-C) (dépolymérisation), et à la (désacétylation) (C-O), et la troisième dégradation à partir de 448 °C, est une décomposition résiduelle. Les mêmes résultats ont été trouvés [44,45].

Par contre le chitosane dilué dans 0.7% d'acide acétique, a montré une très faible stabilité thermique puisqu'il a montré une dégradation à une température entre 27 °C et 102°C qui est confirmée par le traitement des courbes, pour lequel la dérivée montre une température à 61°C. Ce résultat est inhabituel puisque le chitosane dilué présente une dégradation en deux étapes, d'abord l'évaporation des molécules d'eau et l'acide acétique avant 200 °C, et après la dépolymérisation à 250 °C [46]. Néanmoins ce résultat confirme celui du FTIR qui a montré que le chitosane peut avoir une autre structure chimique.

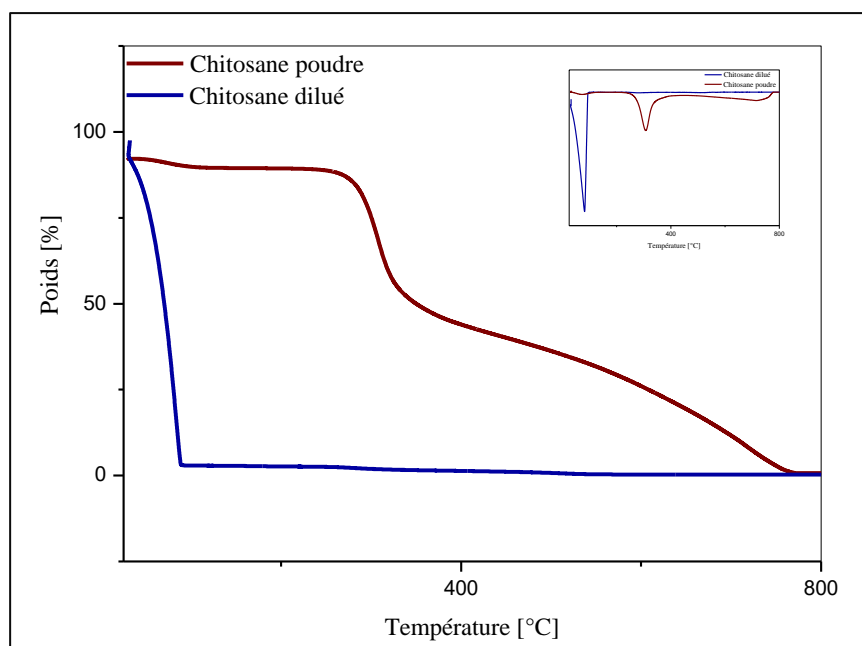


Figure III.4 : Thermogrammes chitosane liquide/chitosane solide et la dérivée du signal

En terme de comparaison de stabilité thermique en fonction de la concentration de solution en 5CB des composites, une analyse thermogravimétrique a été faite pour deux mélanges 10% et 40% en solution de 5CB.

La figure III. 5 nous montre que la dégradation se fait en une seule étape pour le mélange Chi/5CB (90/10) qui est très proche de la température de décomposition ($T=52^{\circ}\text{C}$) du chitosane dilué. Le mélange Chi/5CB (60/40) a montré une certaine stabilité thermique, avec une dégradation en deux étapes, comme l'indique la dérivée du signal de masse à $T = 53^{\circ}\text{C}$ attribuée à la dépolymérisation de la matrice, et une autre température de décomposition à $T=221^{\circ}\text{C}$ correspondant à la dégradation du cristal liquide 5CB.

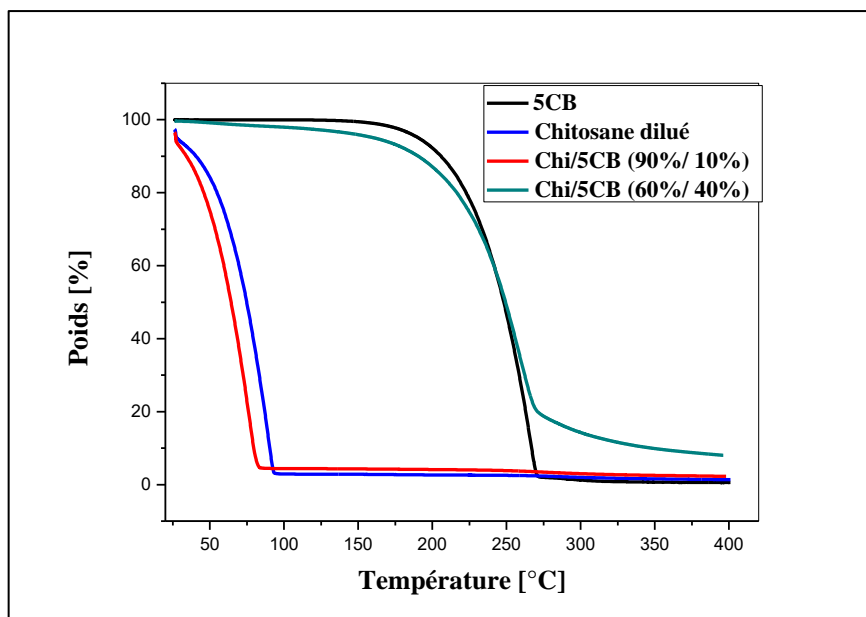


Figure III.5 : Thermogrammes ATG des deux composites 10% et 40% en solution de 5CB en comparant avec le 5CB pur et le chitosane dilué.

III-3 Analyse enthalpique différentielle (DSC) :

L'étude des systèmes PDLC dans une large gamme de température permet d'analyser la dépendance de leur propriétés thermodynamiques standards avec leur composition et leur structure et de mettre en évidence la température de transition et / ou les interactions entre les composants du mélange. Les thermogrammes de 5CB et des mélanges Chi/5CB enregistrés nous informe sur la séparation de phases, la formation des gouttelettes, la miscibilité et la stabilité morphologique [47]. Pour une bonne comparaison entre les systèmes étudiés, les mêmes paramètres de mesure ont été utilisés. La figure III.6 représente les thermogrammes DSC à différentes concentration en solution de 5CB variant de 20 à 100% en volume de CL. Lors du deuxième chauffage, un pic endothermique est noté, entre 15°C et 18°C pour les quatre thermogrammes. Il correspond à la température de transition cristalline -nématique (T_{CN}) du cristal liquide 5CB et son intensité augmente avec la quantité de 5CB dans le mélange. Un décalage de 3 °C est observé qui peut être expliqué par l'effet de confinement de la matrice. Un autre pic endothermique très intense a été enregistré entre 0 °C et 5 °C dans les mélanges Chi/5CB. Cette transition inattendue confirme le changement encore une fois la structure du chitosane dilué. Le pic relatif à la température de la transition nématique -isotrope du cristal liquide entre (34°C et 35°C) d'une intensité très faible

dans les mélanges a été enregistré et mis en évidence dans la Figure III.7. Cette faible intensité est due la faible quantité de CL confinée dans la matrice, la solution de 10% en volume de CL correspond à 1.2 % en poids de CL.

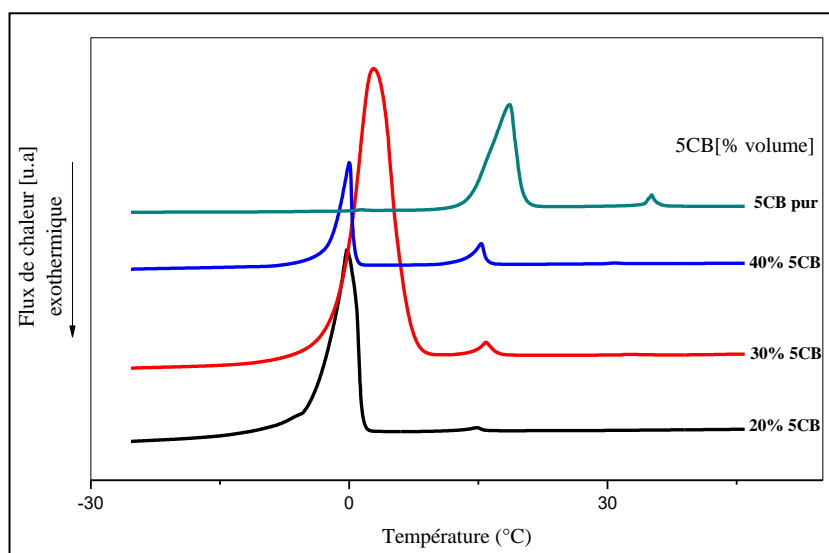


Figure III.6 : Thermogramme des systèmes Chi/5CB à différentes proportions en volume de CL lors du deuxième chauffage.

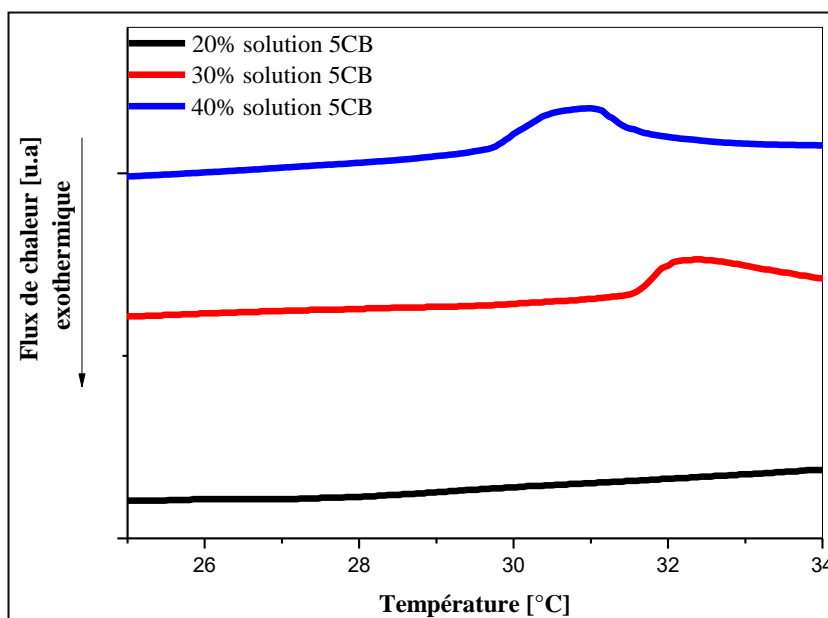


Figure III.7 : Agrandissement de la zone autour de la température de transition nématique-isotrope T_{NI} .

IV-4 Analyse morphologique par microscopie optique à lumière polarisée (MOP) :

L'analyse des systèmes Chi/5CB à différentes concentrations par MOP, a été réalisée dans le but d'identifier la nature et la structure des phases cristal liquide ainsi que de suivre leurs température de la transition nématique-isotrope (T_{NI}) et celle de la transition isotrope-isotrope (T_{II}). Ces températures ont été suivies en mettant chaque échantillon entre deux lames de verres, chauffé rapidement à 10°C/min jusqu'à 80°C à l'état isotrope, puis refroidi lentement à 2°C/min.

En termes de reproductibilité des résultats, les tests sont répétés trois fois pour établir un diagramme de phases par la suite.

IV-4-1 Changement de morphologie en fonction de la composition :

Les mélanges Chi/5CB préparés avec la méthode de micro-encapsulation (EM) à différentes concentrations de solution en 5CB ont été analysés par MOP. Les photos présentées dans la figure III.8 ont été prises lors d'une rampe de chauffage de 2°C/min à partir de 20 °C où les domaines CLs sont à l'état nématique. Dans ce cas avec le polariseur et l'analyseur (P/A) sont croisés.

Nous remarquons l'existence de gouttelettes cristal liquides pour tous les composites de faible et de forte teneur en CL, où une nette séparation des gouttelettes nématiques est observée. Ces derniers sont uniformément dispersés sur toute la surface et montrent une dispersion de taille étroite, ce qui peut être lié directement à la méthode d'élaboration (micro-encapsulation).

La taille des gouttelettes est très faible pour les mélanges en faible concentration de CL, et augmente progressivement pour les fortes concentrations. La même remarque peut être faite concernant la densité des gouttelettes qui augmente avec la teneur en 5CB. Les gouttelettes observées sont de l'ordre micrométrique, et la partie sombre non colorée correspond au polymère.

P/A

perpendiculaires
Phase nématique-isotrope

T= 20 °C

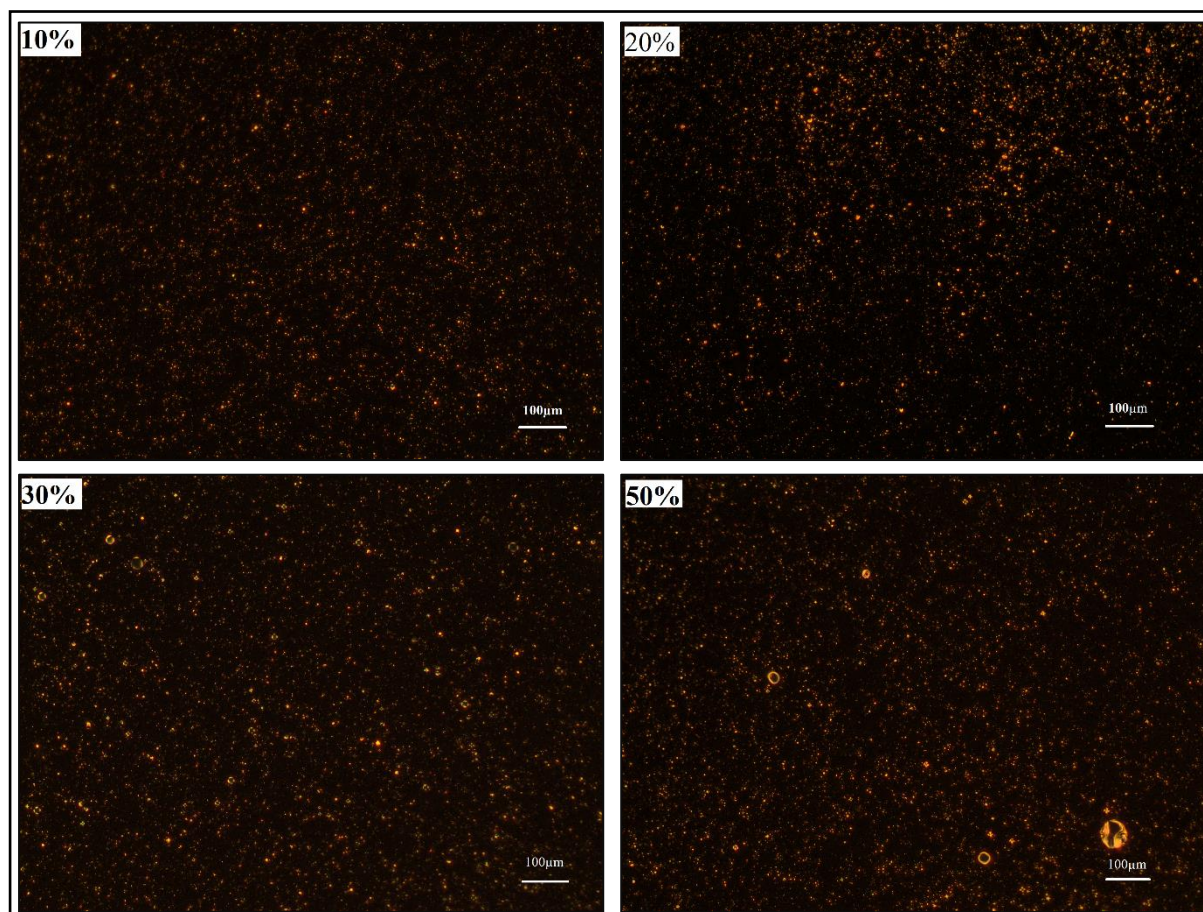


Figure III.8 : Texture des échantillons de chitosane/5CB à différentes concentrations à 20°C (10X).

La figure III.9, nous montre les morphologies enregistrées à la température de 38°C, avec polariseur et analyseur (P/A) parallèles à différentes concentrations en 5CB. A cette température les domaines CL sont à l'état isotrope, perdant ainsi leurs propriétés biréfringentes et deviennent transparents. Nous distinguons dans ce cas deux phases isotropes, l'une correspond au chitosane et l'autre au cristal liquide (5CB).

P/A parallèle
Phase isotrope-isotrope

T= 38°C

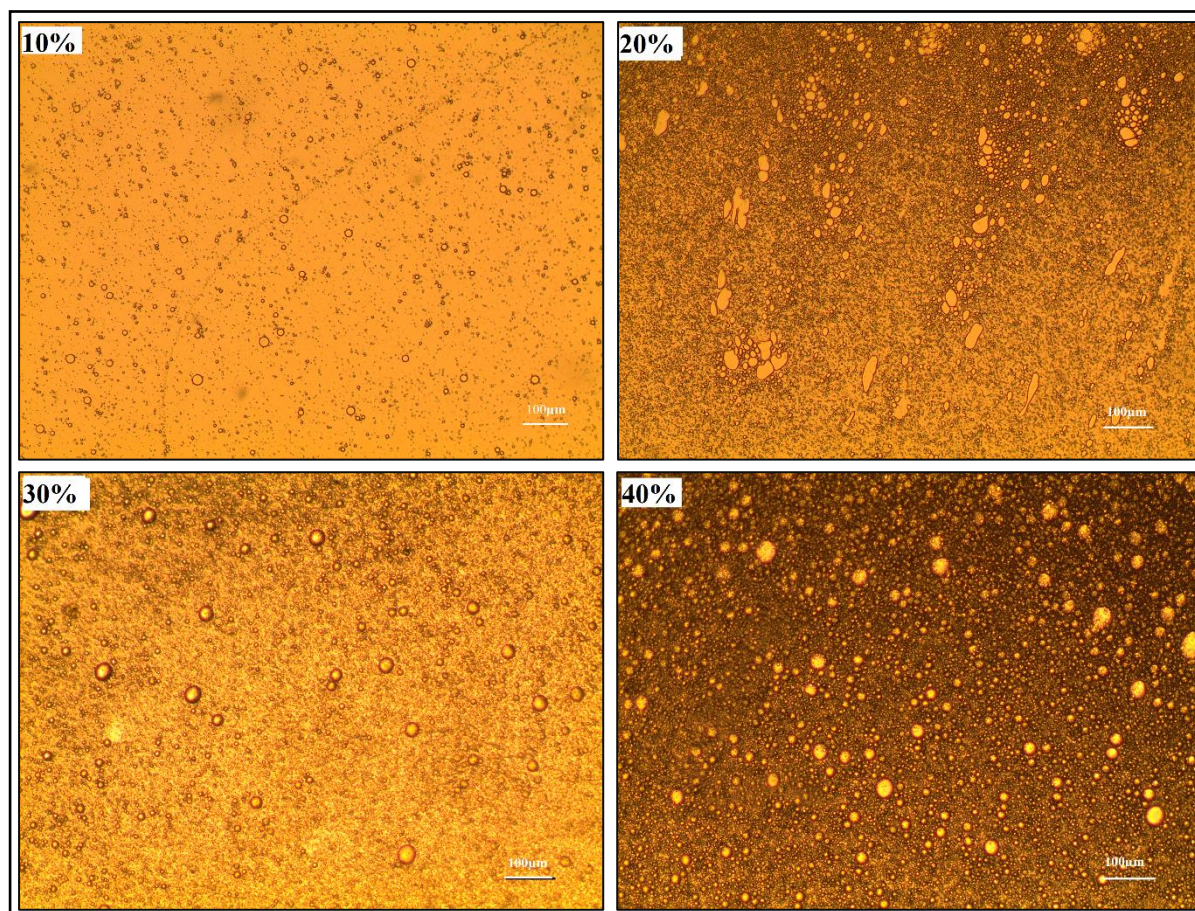


Figure III.9 : Texture des échantillons de chitosane/5CB à différentes concentrations à 38°C (10X).

IV-4-2 Changement de la morphologie en fonction de la température :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la température sur la morphologie des systèmes Chit/5CB, ainsi que sur la taille et le nombre des gouttelettes de 5CB dans le mélange. La figure III.10 illustre les textures du mélange Chit/5CB (70/30) à différentes températures lors d'un chauffage de 2 °C/min. La taille des gouttelettes de CL à 25 °C diminue au fur et à mesure que la température augmente ce qui peut être expliqué par le passage de l'état nématique à l'état isotrope. Au-delà de la T_{NI} , la phase isotrope-isotrope est observée en utilisant P/A parallèle jusqu'à atteindre une température de 116 °C où une déformation de la matrice est observée. Elle correspond probablement à une dépolymérisation à haute température. Ce résultat est en parfaite adéquation avec l'analyse thermogravimétrique qui montre que la dégradation du

chitosane dilué est à 61°C. La différence entre les deux températures est due à la différence des vitesses de chauffage utilisées par les deux techniques (ATG et MOP). L'étude du mélange Chit/5CB n'a pas montré une phase isotrope comme dans le cas des systèmes à base de polymères synthétiques PMPS/5CB [48], PDMS/5CB [49] et P2EHA/5CB [50].

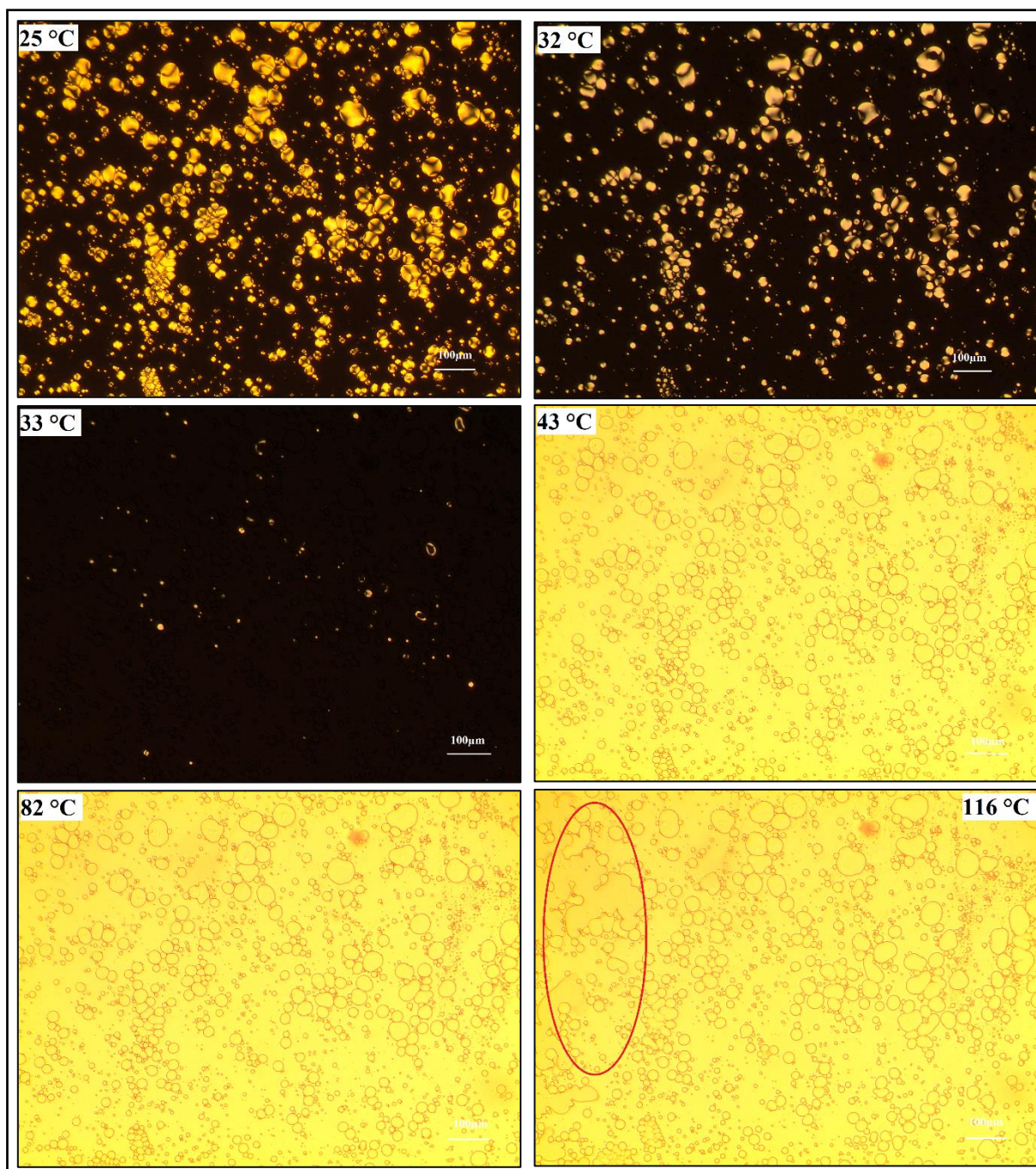


Figure III.10 : Morphologie des échantillons observés par MOP, pour le système 30% solution de 5CB / 70% chitosane à plusieurs températures (grossissement 10X).

IV-4-3 Effet d'ancrage et influence de la matrice :

En chauffant l'échantillon à 2 °C / min, le passage à l'isotropie des gouttelettes 5CB se produit progressivement. A partir de l'ambiant, les gouttelettes sont grandes et deviennent plus petites en se rapprochant de la transition nématique-isotrope. Les domaines sphériques du CL isotropes sont restés entourés d'une ombre plus légère Figure III.11, indiquant l'ordre de la matrice de chitosane autour des gouttelettes 5CB. Le comportement est réversible puisque lors du refroidissement la même texture est observée.

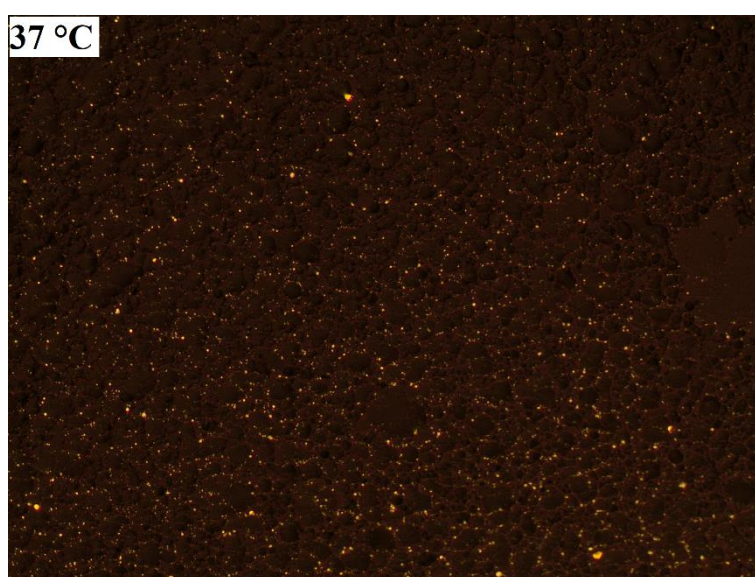


Figure III.11 : Morphologie du système Chi/5CB (70/30) observés avec P/A croisés à 37 °C. (grossissement 10X) une seule lame.

L'effet d'ancrage du chitosane sur le 5CB est clairement révélé par le changement de configuration des gouttelettes du cristal liquide pur lorsqu'il est incorporé dans la matrice polymère. Ainsi le 5CB présente des gouttelettes nématiques bipolaires avec deux défauts ponctuels en formant une texture de Schlieren comme l'illustre la Figure III.12.

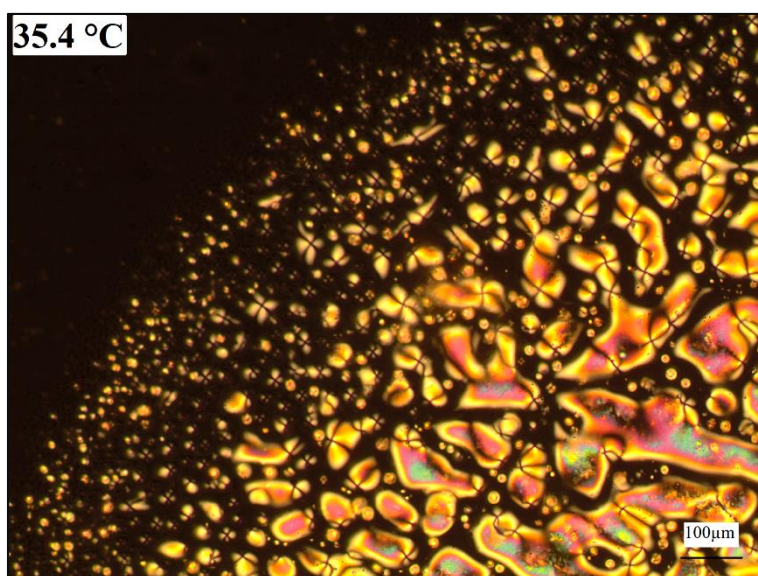


Figure III.12 : Texture de Schlieren du 5CB pur a $T = 35.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, observée avec P/A croisés.

Les gouttelettes de 5CB dans les mélanges ont des caractéristiques optiques indicatives d'une configuration radiale où le défaut de point est placé au centre comme le montre la Figure III.13. La configuration radiale indique que les molécules 5CB sont ancrées avec leurs axes longs perpendiculaires aux parois des gouttelettes (alignement homéotrope), très probablement en raison des fortes forces d'attraction entre les groupements terminaux cyano du 5CB et le chitosane protoné. Ces charges antagonistes des deux composants facilitent le couplage entre le 5CB et le chitosane ce qui permet de voir des ombres claires autour des gouttelettes CL lorsqu'il est à l'état isotrope, indiquant l'ordre des macromolécules de chitosane autour des gouttelettes CL.

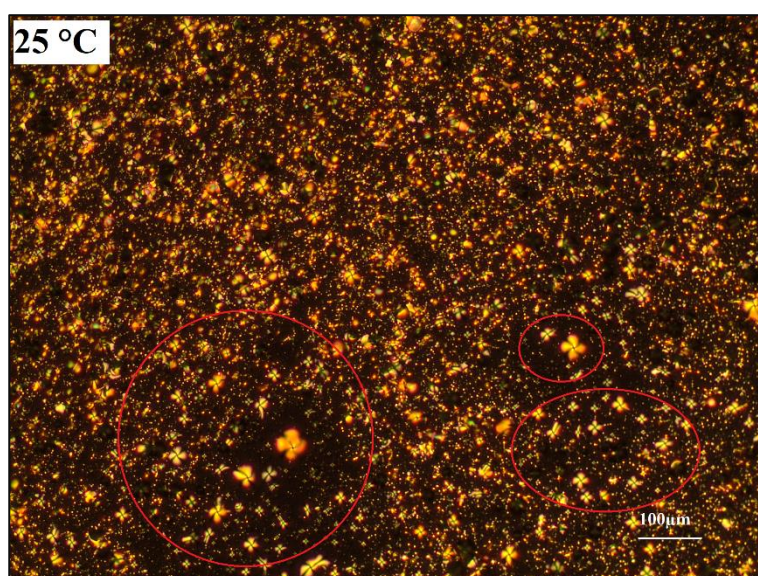


Figure III.13 : Configuration radiale des gouttelettes 5CB du système Chit/5CB (60/40) observée avec P/A croisés à 25°C, (grossissement 10X) une seule lame.

IV-4-4 Diagramme de phases par MOP

Les diagrammes de phases ont été établis en étudiant la morphologie par MOP, en variant la concentration de 5CB dans le mélange initial, allant de 1.2% jusqu'à 10.4% de cristal liquide.

L'identification des structures ainsi que les transitions des domaines CL nous ont permis de construire le diagramme de phases.

La biréfringence et l'orientation du directeur nématique des gouttelettes cristal liquides avec la lumière dépend de l'orientation du polariseur et de l'analyseur s'ils sont croisés ou parallèles.

Les clichés sont pris avec (P/A) croisés dans le domaine nématique-isotrope, et parallèles dans le domaine isotrope-isotrope.

Des échantillons à analyser du système chitosane/5CB à différentes concentrations ont été préparés en se basant sur la méthode de micro-encapsulation, après nous mettons de faibles quantités à l'état fondu sur une lame de verre en la recouvrant avec une autre lame, formant ainsi un « SANDWICH ». La même préparation a été répétée trois fois afin d'assurer la reproductibilité des résultats.

- **Transition (nématique +isotrope) (N+I) – (isotrope +isotrope) (I+I) :**

L'étude de la transition (nématique +isotrope) vers (isotrope +isotrope) (I+I) transition (1^{er} ordre), pour le système Chit/5CB à différentes concentrations a été réalisée. Son évolution est représentée dans la Figure III.14. Les points sont obtenus lors de trois chauffages et trois refroidissements.

Nous remarquons que la T_{NI} change en fonction de la concentration de 5CB, plus cette dernière augmente, plus la T_{NI} augmente. Nous remarquons aussi qu'il y a une légère différence entre le régime de chauffage et de refroidissement pour tous les mélanges analysés. Ceci peut être interprété par le fait que la matrice est un polymère linéaire où les gouttelettes de cristal liquide sont dispersées aléatoirement entre les chaînes et sur la surface.

L'intérêt de cette étude est que la séparation de phases a pu être obtenue en utilisant de faibles concentrations en CL (1%) tandis que les mélanges à base de polyacrylate et de polysiloxane ont toujours montré que la séparation de phases ne pouvait avoir lieu qu'à partir de 20% en CL [51,52].

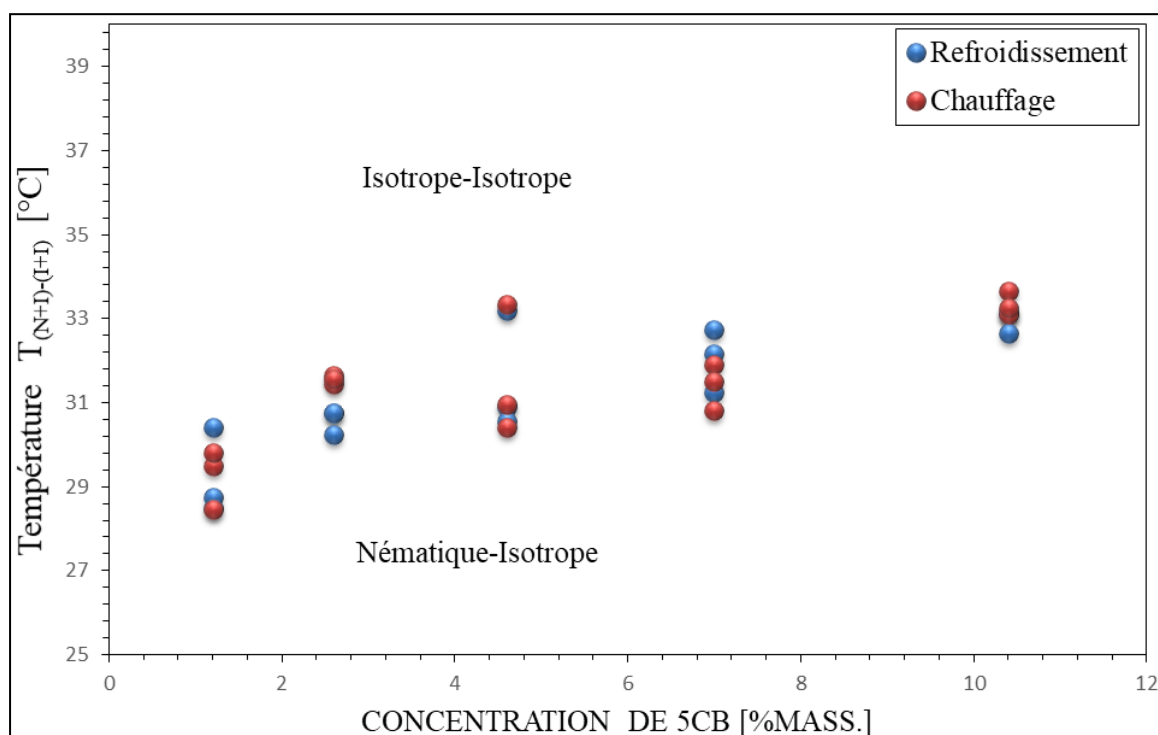


Figure III.14 : Evolution de la transition (N+I) vers (I+I) du mélange chitosane/5CB déterminée lors de refroidissement et de chauffage.

La figure III.15 montre le diagramme de phases donnant la température en fonction de la composition pour le système chitosane/5CB. Ce diagramme est obtenu en utilisant la moyenne de trois rampes lors du refroidissement. La température de transition nématique-isotrope est observée pour des pourcentages en poids de 5CB variant de 1.2% à 10.4% ce qui explique le système est fortement immiscible. Le diagramme de phase montre deux régions distinctes. Au-dessous de la température de transition nématique-isotrope (N+I) le mélange forme une phase hétérogène. Dans cette dernière, il existe deux phases en équilibre : une phase riche en polymère dans laquelle le CL est dissous, coexistant avec une phase nématique pratiquement pure du CL. Aux températures élevées, une région biphasiques (I+I) est observée, où le polymère et le cristal liquide sont tous les deux à l'état isotrope.

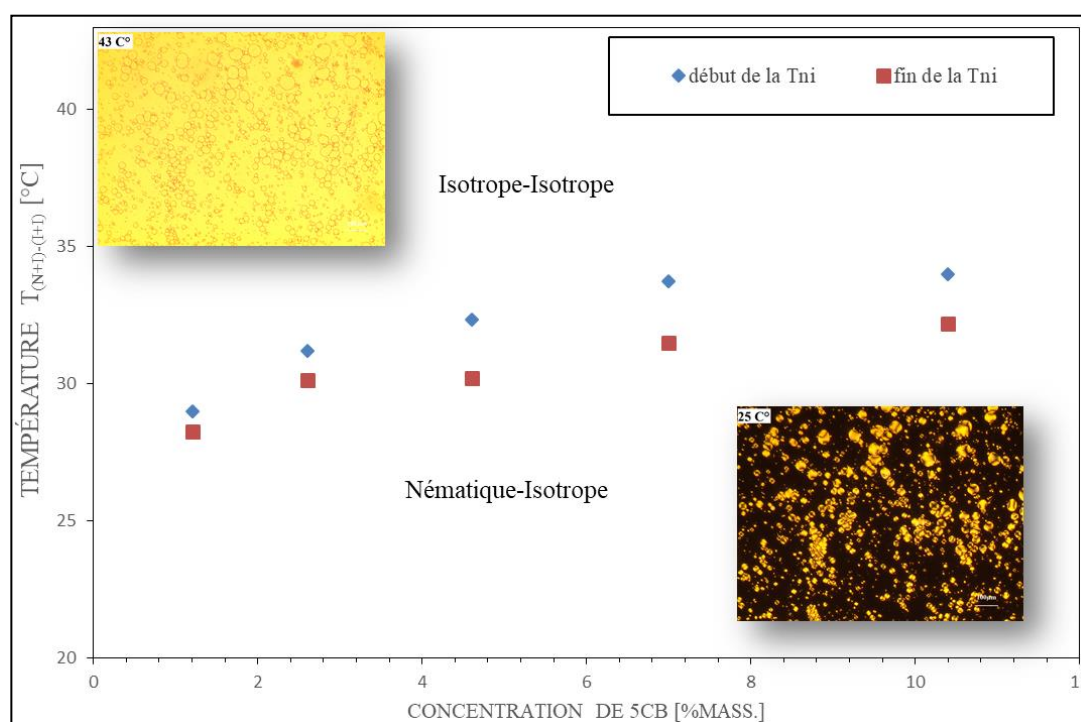


Figure III.15 : Diagramme de phases de chitosane/5CB.

V- Conclusions :

Dans ce chapitre, nous avons étudié le système chitosane/5CB pour différentes techniques et méthodes de caractérisations. Une analyse FTIR a été réalisée dans le but de comprendre les multiples interactions entre la solution acide et le CL avec le chitosane, nous avons confirmé la présence de 5CB dans la matrice polymère, malgré ça très petite quantité.

Par la suite l'étude thermogravimétrique, nous a révélé que l'incorporation du CL ainsi que la dilution du chitosane influent directement sur la stabilité thermique du chitosane.

L'étude de la DSC nous montre l'existence de plusieurs pics endothermiques caractéristique à la température de fusion de 5CB dans une plage de température entre 15°C et 18°C et avec des pics de très faible intensité interprétés par la température de transition nématique / isotrope .

L'étude morphologique par MOP a montrée l'existence de domaines microscopiques sphériques de CL qui augmente en taille et en nombre en fonction de la quantité de CL, et l'effet contraire en augmentant la température, jusqu'à atteindre la T_{NI} ou les gouttelettes deviennent transparentes. A de très haute température, la matrice de chitosane se fissure, dus très probablement a la capacité du chitosane a se dégradé avant de fondre. Cette propriété est la cause majeure pour laquelle nous n'avons pas pu voir une seule phase isotrope à haute température, du coup l'établissement du diagramme de phases pour la transition isotrope-isotrope $(I+I)$ vers isotrope (I) n'a pas été réalisé.

***Conclusion
Générale***

Conclusion générale

Le travail présent a porté sur l'étude des matériaux composites polymère / cristal liquide avec l'objectif principal, l'élaboration et la caractérisation thermique des PDLC (polymer dispersed liquid crystal). Ces derniers sont constitués d'une dispersion de microgouttelettes de CL confinées à l'état nématique, dans une matrice polymérique, permettant ainsi la création de systèmes possédant de nombreuses fonctionnalités. Afin de réaliser cette étude, nous avons utilisé un mélange initial hétérogène constitué de cristal liquide (5CB) et un bio-polymère (Chitosane) en considérant la micro-encapsulation comme méthode d'élaboration.

Ce mémoire présente une approche qui consiste à élaborer des bio-PDLC, de faible teneur en cristal liquide dispersé dans la matrice de chitosane.

L'analyse spectroscopique FTIR a confirmé l'incorporation de 5CB dans la matrice puisque la bande à 2225 cm^{-1} caractéristique de la fonction ($\text{C}\equiv\text{N}$) du CL, est apparue dans la majorité des composites, avec une intensité moindre que le CL pur en raison de la faible quantité de 5CB utilisée. Le comportement thermique des mélanges a été étudié par la thermogravimétrie (ATG) qui a révélé que la dilution fragilise le chitosane et diminue sa résistance thermique. La T_{NI} du CL 5CB pur et dans les mélanges a été identifiée par DSC à 35°C pendant le processus de chauffage, et presque à la même température pendant le processus de refroidissement, confirmant ainsi le comportement réversible du CL.

L'étude morphologique des composites suivie par MOP a montré l'obtention de microgouttelettes avec une distribution de taille et une densité uniforme même pour les faibles concentrations en CL. La matrice de chitosane génère un alignement homéotrope du CL en raison de son état protoné, ce qui a imposé aux domaines sphériques de CL une configuration radiale avec un défaut ponctuel au centre. Le diagramme de phases expérimental du système Chi/5CB a été établi en suivant les transitions de phases des mélanges à différentes compositions en fonction de la température où seuls deux domaines biphasiques sont présents : la phase nématique-isotrope et la phase isotrope-isotrope. La température de la transition nématique-isotrope T_{NI} vers la température de la transition isotrope-isotrope T_{II} augmente avec la concentration du CL.

Cette étude peut être étendue en considérant l'effet de la masse molaire et du degré de désacétylation du chitosane ainsi que l'effet de la nature du CL. Les premiers résultats obtenus sont probants pour améliorer et optimiser les propriétés électro-optiques en utilisant juste de faibles quantités de cristal liquide.

Références :

- [1] Kikuchi, H., Fujii, T., Kawakita, M., Fujikake, H., & Takizawa, K. Design and fabrication of a projection display using optically addressed polymer-dispersed liquid crystal light valves. *Optical Engineering*, 2000, 39, 656–669.
- [2] Liu, Y. J., Ding, X., Lin, S-C. S., Shi, J., Chiang, I-K., & Huang, T. J. . Surface acoustic wave driven light shutters using polymer-dispersed liquid crystals. *Advanced Materials*, 2011, 23, 1656–1659.
- [3] Su, Y-C., Chu, C-C., Chang, W-T., & Hsiao, V. K. S., Characterization of optically switchable holographic polymer-dispersed liquid crystal transmission gratings. *Optical Materials*, 2011, 34, 251–255.
- [4] Perju, E., Marin, L., Grigoras, V. C., & Bruma, M. . Thermotropic and optical behaviour of new PDLC systems based on a polysulfone matrix and a cyanoa- zomethine liquid crystal. *Liquid Crystals*, 2011, 38, 893–905.
- [5] Hsu, T-C., Lu, C-H., Huang, Y-T., & Shih, W-P., Concentric polymer-dispersed liquid crystal rings for light intensity modulation. *Sensors and Actuators A- Physics*, 2011, 169, 341–346.
- [6] Wang, J., Xia, J., Hong, S. W., Qiu, F., Yang, Y., & Lin, Z., Phase separation of polymer-dispersed liquid crystals on a chemically patterned substrate. *Lang-muir*, 2007, 23, 7411–7415.
- [7] Formentin, P., Palacios, R., Ferre-Berrull, J., Pallares, J., & Marsal, L.F. . Polymer Dispersed liquid crystal based on E7: Morphology and characterization. *Synthetic Metals*, 2008, 158, 1004–1008.
- [8] Zhou, J., Collard, D. M., Park, J. O., & Srinivasarao, M, Control of the anchoring behaviour of polymer-dispersed liquid crystal: Effect of branching in the side chains of polyacrylates. *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124, 9980–9981.
- [9] White, T. J., Natarajan, L. V., Tondiglia, V. P., Bunning, T. J., & Guymon, C. A., Polymerization kinetics and monomer functionality effects in thiol–ene polymer dispersed liquid crystals. *Macromolecules*, 2007, 40, 1112–1120.
- [10] Russed, G. M., Paterson, B. J. A., Imrie, C. T., & Heeks, S. K.. Thermal characteri- zation of polymer dispersed liquid crystals by differential scanning calorimetry. *Chemistry of Materials*, 1995, 7, 2185–2189.
- [11] Marin, L., & Perju, E., Polysulfone as polymer matrix for a novel polymer- dispersed liquid crystals system. *Phase Transition*, 2009, 82, 507–518.
- [12] Muzzarelli, R. A. A., Boudrant, J., Meyer, D., Manno, N., DeMarchis, M., & Paoletti, M. G. , Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin: A tribute to Henri Braconnot, precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87, 995–1012.
- [13] Ravi Kumar, M. N. V., Muzzarelli, R. A. A., Muzzarelli, C., Sashiwa, H., & Domb, A. J., Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives. *Chemical Reviews*, 2004, 104, 6017–6084.
- [14] Mucha, M., Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals. *Progress in Polymer Science*, 28, 2003, 837–873.
- [15] Berger, J., Reist, M., Mayer, J. M., Felt, O., Peppas, N. A., & Gurny, R., Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceu- tics*, 2004, 57, 19–34.
- [16] Zou, J., & Fang, J., Adhesive polymer-dispersed liquid crystal films. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21, 9149–9153.

- [17] P. G. de Gennes, J. Prost, and Robert Pelcovits, 2001 *Phys.Today* 48(5), 70.
- [18] H. Kelker History of Liquid Crystals, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1973, 21:1-2, 1-48, DOI: 10.1080/15421407308083312
- [19] P. Oswald, P. Pieranski, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*, CRC Press, 2005, google-Books-ID:4W3YXuUFAGMC.
- [20] Denis Andrienko, Introduction to liquid crystals, *Journal of Molecular Liquids*, 2018, MOLLIQ 8629, doi:10.1016/j.molliq.2018.01.175.
- [21] P. Oswald, P. Pieranski, *Smectic and Columnar Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*, CRC Press, 2005, google-Books-ID: f4Q1m9cLEaEC
- [22] Friedel, G., Les états mésomorphes de la matière *Ann. 1922, Phys.* 9 (18) 273-474, DOI:10.1051/anphys/192209180273
- [23] A. Hussain, A. S. Pina, A. C. A. Roque, Bio-recognition and detection using liquid crystals, *Biosens. Bioelectron.*, 2009, 25(1), 1-8.
- [24] A. M. F. Neto, S. R. A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*. OUP Oxford, 2005.
- [25] Y. Goto, T. Inukai, A. Fujita, D. Demus, « New Nematics with High Birefringence », *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, 260(1), 23-38.
- [26] GYSELINCK Frédéric. Thèse de Doctorat : ELABORATION DE COMPOSITES POLYMERES 1 CRISTAUX LIQUIDES: APPROCHE COMPARATIVE DE DEUX METHODES DE POLYMERISATION SOUS RAYONNEMENT. Chimie Organique et Macromoléculaire..LILLE : UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE. 2000, 167.
- [27] Tolaimate A., Desbrières J., Rhazi M., Alagui A., Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polym.*, 2003, 44: 7939-7952.
- [28] Caillaud Mathieu. THESE DE DOCTORAT : Nanotechnologie verte : des polymères de la biomasse comme résines éco-efficaces pour la lithographie. Micro et Nanoélectronique. Lyon : Ecole Centrale de Lyon. 197, 2017.
- [29] Brugnerotto, J. Desbrières, G. Roberts & M. Rinaudo Characterization of chitosan by steric exclusion chromatography. *Polymer*, 42, 2001, 9921-9927
- [30] Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M. & Chiellini, E. Chitosan - A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 981–1014.
- [31] Kurita, K. Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans. *Mar. Biotechnol.* 8, 203–226 .
- [32] Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 603–632 (2006).
- [33] Kumar, R. M. N. V, Muzzarelli, R. A. A., Sashiwa, H. & Domb, A. J. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspective. *Chem. Rev.* , 2004, 104, 6017–6084.
- [34] Vaquette, C. et al. Zeta-potential and morphology of electrospun nano- and microfibers from biopolymers and their blends used as scaffolds in tissue engineering. *Mendeleev Commun.*, 2008, 18, 38–41.
- [35] Younes, I. & Rinaudo, M. Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. *Mar. Drugs*, 2015, 13, 1133–1174 .
- [36] Nogueira, G. M., Swiston, A. J., Beppu, M. M. & Rubner, M. F. Layer-by-layer deposited chitosan/silk fibroin thin films with anisotropic nanofiber alignment. *Langmuir* , 2010, 26, 8953–8958.

- [37] Linda Payet. Viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane - Relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels. *Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]*. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2005. Français.
- [38] Y. Kim, D. Jung, S. Jeong, K. Kim, W. Choi, Y. Seo, « Optical properties and optimized conditions for polymer dispersed liquid crystal containing UV curable polymer and nematic liquid crystal », *Curr. Appl. Phys.*, , 2015, 15(3), 292-297.
- [39] K. Amundson, A. van Blaaderen, P. Wiltzius, « Morphology and electro-optic properties of polymer-dispersed liquid-crystal films », *Phys. Rev. E*, , 1997, 55(2), 1646-1654.
- [40] U. Maschke, X. Coqueret, et C. Loucheux, « Polymer-dispersed liquid crystal materials prepared by electron-beam-initiated polymerization », *J. Appl. Polym. Sci.*, , 1995, 56(12), 1547-1555.
- [41] J. L. West, *Polymer-Dispersed Liquid Crystals Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, 157, 427 .
- [42] D. Nwabunma, T. Kyu, Phase behavior, photopolymerization, and morphology development in mixtures of eutectic nematic liquid crystal and photocurable monomer, *Polymer*, 2001, 42, 801–806.
- [43] Luminita Marin, Maria-Cristina Popescu, Andrei Zabolica, *Carbohydrate Polymers : Chitosan As matrix for bio-polymer dispersed liquid crystal systems*, *Carbohydrate Polymers* 95(2013) 16–24.
- [44] Martino, V., Pollet, E., & Avérous, L. *Novative Biomaterials Based on Chitosan and Poly(ϵ -Caprolactone): Elaboration of Porous Structures*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, 19(4), 819-826.
- [45] Nunthanid, J., Puttipipatkachorn, S., Yamamoto, K. & Peck, G. E. Physical properties and molecular behavior of chitosan films. *Drug Dev. Ind. Pharm.* (2001), 27, 143–157 .
- [46] Douglas de Britto, Sergio Paulo Campana-Filho, *Kinetics of the thermal degradation of chitosan*, 2007, *Thermochimica Acta* 465 (2007) 73–82.
- [47] Russed, G. M., Paterson, B. J. A., Imrie, C. T., & Heeks, S. K.. *Thermal characterization of polymer dispersed liquid crystals by differential scanning calorimetry*. *Chemistry of Materials*, (1995), 7, 2185–2189.
- [48] Nicolas Gogibus, Zohra Boubberka, Lamia Bedjaoui, Laurent Leclercq, Frédéric Dubois, Kaloian Koynov, Ulrich Maschke, *Thermophysical and Structural Properties of Polymer/Liquid Crystal Systems Using Polysiloxanes*, 2016, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, DOI: 10.1002/9780470027318.a9541.
- [49] N. Gogibus, U. Maschke, F. Benmouna, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, ‘Phase Diagrams of Poly(Dimethylsiloxane) and 5CB Blends’, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2001, 39, 581–588.
- [50] Amina Bouriche, Lamia Bedjaoui Alachaher & Ulrich Maschke, *Liquid Crystals, Phase behaviour and electro-optical response of systems composed of nematic liquid crystals and poly (2-ethylhexylacrylate)* , 44, 1-10, 2017.
- [51] *Calorimetric and small angle x-ray scattering study of phase transitions in octylcyanobiphenyl-aerosil dispersions*, *Phys. Rev. E*, 1998, 58(5), 5966-5981.
- [52] F. Roussel, C. Canlet, et B. M. Fung, *Morphology and orientational order of nematic liquid crystal droplets confined in a polymer matrix* , *Phys. Rev. E*, 2002, 65(2), 021701.

Résumé :

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des systèmes de cristaux liquides dispersés dans des bio-polymères à base de Chitosane (Chi/5CB). Les composites ont été obtenus par micro-encapsulation de 4-cyano-4'-pentylbiphényl (5CB) en tant que cristal liquide de bas poids moléculaire dans la matrice de Chitosane de haut poids moléculaire ($M_w = 315$ kDa). Ces nouveaux matériaux ont été caractérisés par la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, suivie d'une analyse thermogravimétrique (ATG), et d'une analyse enthalpique différentielle (DSC). L'analyse morphologique des différentes compositions des mélanges a été menée par la microscopie optique à lumière polarisée (MOP) permettant le suivi des transitions de phases en fonction de la température, pour la construction du diagramme de phases du système Chi/5CB. Des microgouttelettes cristal liquides avec une distribution de taille et une densité uniformes ont été obtenues pour une faible teneur en CL.

Abstract :

This work focuses on the elaboration and characterisation of liquid crystal systems dispersed biopolymers based on Chitosan (Chi / 5CB). The composites were obtained by micro-encapsulation of 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) as a low molecular weight liquid crystal in the high molecular weight Chitosan matrix ($M_w = 315$ kDa). These new materials were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), followed by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The morphological analysis of the various compositions of the mixtures was carried out by polarized optical microscopy (MOP) allowing the follow up of phase transitions as a function of temperature, for the establishment of the phase diagram of Chi / 5CB system. Liquid crystalline microdroplets with uniform size distribution and density were obtained for low CL content.

ملخص:

هذا العمل مكرس لإعداد وتوصيف أنظمة الكريستال السائل المشتتة في البوليمرات الطبيعية التي تستند على التوازن الحيوي (Chi/5CB). لقد تم الحصول على المركبات عن طريق كبسلة 4-cyano-4'-pentylbiphényl (5CB) باعتباره كريستال سائل ذو وزن جزيئي منخفض في قالب الشيتوزان ووزن جزيئي عالي ($M_w=315$ kDa). لقد تم وصف هاته المواد الجديدة بالأشعة تحت الحمراء في تحويل (FTIR) , يليها الحليل الحراري الوزني (ATG) وتحليل المحتوى الحراري التفاضلي (DSC) . تم اجراء التحليل المرفلوجي للتركيبات المختلفة للخلائط بواسطة المجهر الضوئي الايوني المستقطب (MOP) الذي سمح بمراقبة تحولات الطور وفقا لدرجات الحرارة لبناء مخطط الطور للنظام (Chi/5CB). لقد تم الحصول على قطرات دقيقة (micro-gouttelettes) ذات توزيع وحجم منتظم مع محتوى منخفض من CL.