



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



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

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

Master en physique

OPTION: PHYSIQUE DES POLYMÈRES

Présenté par :

M^{elle} Benhazil Djawida

Sur le thème :

*Etude de la réponse électro-optique des
matériaux composites à base des polymères
acryliques*

Soutenue publiquement le 08 juillet 2019 devant le jury composé de :

| | | |
|---|--------------------------------------|-------------------|
| M ^{er} Lahcène MECHERNENE | Professeur à l'Université de Tlemcen | Président de jury |
| M ^{er} Boumédiène DALI -YOUCEF | Professeur à l'Université de Tlemcen | Examinateur |
| M ^{me} Zakia HADJOUBELAID | Docteur à l'Université de Tlemcen | Encadreur |
| M ^{me} Fatima-Zohra ABDOUNE | Professeur à l'Université de Tlemcen | Co-encadreur |

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements

J'aimerais bien remercier en premier lieu mon dieu Allah qui m'a donné la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, sous la direction de Mme AYYAT Née HADJOU BELAID ZAKIA Maître de Conférences classe A à l'Université de Tlemcen, je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude pour son suivi constant et ses orientations fructueuses.

De même, je remercie Monsieur LAHCENE MECHERNENE, professeur à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté la présidence de jury.

Je remercie aussi Monsieur BOUMEDIENE DALI YOUCEF, professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Mes remerciements les plus sincères sont adressés à Mme ABDOUNE Née BENKHALED FATIMA-ZOHRA, professeur à l'Université de Tlemcen, et Monsieur BEROGUIAA DEROUICHE pour leurs aide précieuses et leurs conseils.

Je remercie également Monsieur BENABDELLAH SID AHMED, Ingénieur de Laboratoire LRM pour son soutien et son aide précieuse.

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma mère et mon père qui se sont sacrifiés pour mon bonheur et ma réussite.

A

Mes grand-mères et mes grands-pères

A

Mes deux frères AMINE et ABDELKADER

A

Ma cousine AISHA

A

Tous les membres de ma famille

A

Mes amis (es)

A

Tous ceux qui me sont chères

SOMMAIRE

SOMMAIRE

| | |
|---|----------|
| Introduction Générale | 1 |
| Chapitre I : Concepts généraux | 4 |
| I. Les polymères | 5 |
| I.1. Introduction | 5 |
| I.2. Définition | 5 |
| I.3. Types des polymères | 5 |
| I.4. Synthèse des polymères | 6 |
| I.4.1. La polymérisation par étapes | 6 |
| I.4.2. La polymérisation en chaîne | 6 |
| II. Les cristaux liquides | 7 |
| II.1. Historique | 7 |
| II.2. Définition | 7 |
| II.3. Familles des cristaux liquides | 8 |
| II.4. Quelques phases du cristal liquide | 10 |
| II.5. Propriétés optiques des cristaux liquides | 12 |
| II.5.1. La biréfringence | 12 |
| II.5.2. L'anisotropie diélectrique | 13 |
| II.6. Applications des cristaux liquides | 13 |
| III. Matériaux composites PDLC | 15 |
| III.1. Introduction | 15 |
| III.2. Définition | 16 |
| III.3. Les méthodes de préparation des PDLC | 16 |
| III.3.1. Micro-encapsulation | 16 |

| | |
|--|-----------|
| III.3.2. La séparation de phases | 17 |
| III.4. Fonctionnement des PDLC | 18 |
| III.5. L'ancrage et la configuration des gouttelettes de cristaux liquides | 20 |
| III.5.1. L'ancrage | 20 |
| III.5.2. La configuration des gouttelettes | 20 |
| III.6. Réponse électrooptique des systèmes PDLC | 21 |
| III.7. Applications des PDLCs | 23 |
| III.7.1. Les vitrages à opacité contrôlée | 23 |
| III.7.2. Visualisation | 24 |
| IV. Conclusion | 24 |
| Références bibliographiques | 25 |
| Chapitre II : Méthodologie expérimentale | 28 |
| I. Matériaux utilisés | 29 |
| I.1. Le monomère | 29 |
| I.2. Le cristal liquide | 29 |
| I.3. Photo-amorceur | 30 |
| I.4. Agent réticulant | 31 |
| I.5. L'intérêt d'utiliser les acrylates dans l'élaboration des PDLC | 31 |
| II. Elaboration des matériaux utilisés | 32 |
| II.1. Préparation des mélanges | 32 |
| II.2. Agitation mécanique | 33 |
| II.3. Préparation des cellules pour l'étude électrooptique | 33 |
| II.4. La source d'irradiation UV | 34 |
| III. Techniques d'analyses expérimentales | 35 |
| III.1. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier « FTIR » | 35 |

| | |
|---|-----------|
| III.1.1. Définition | 35 |
| III.1.2. Principe | 36 |
| III.2. Etude électro-optique | 37 |
| III.2.1. Définition | 37 |
| III.2.2. Montage électro-optique | 37 |
| III.3. L'oscilloscope | 38 |
| III.3.1. Définition | 38 |
| III.3.2. Principe de fonctionnement | 38 |
| III.4. Microscopie à la lumière polarisée | 40 |
| III.4.1. Définition | 40 |
| III.4.2. Conditions d'observations au MOP | 40 |
| IV. Conclusion | 41 |
| Références bibliographiques | 42 |
| Chapitre III : Résultats et discussions | 43 |
| I. Etude de la cinétique de photopolymérisation | 44 |
| I.1. La cinétique de photopolymérisation de polymère | 44 |
| I.2. La cinétique de photopolymérisation des systèmes PDLC | 48 |
| I.3. Effet de la nature du mélange sur la cinétique de polymérisation | 51 |
| II. Etude électrooptique | 52 |
| II.1. Effet de l'épaisseur | 52 |
| II.2. Effet de la fréquence du signal | 58 |
| III. Etude morphologique | 60 |
| Références bibliographiques | 62 |
| Conclusion Générale | 63 |

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

| | | |
|----------------|--|----|
| Figure.I.1 : | Les trois types de polymères. | 6 |
| Figure.I.2 : | Représentation des différentes étapes de la photopolymérisation. | 7 |
| Figure.II.1 : | La phase solide, cristal liquide et liquide. | 8 |
| Figure.II.2 : | Structure d'un cristal liquide Iyotrope de type eau/huile/surfactant (1)- phase lamellaire (2)- micelle | 8 |
| Figure.II.3 : | Les thermotropes calamatiques. | 9 |
| Figure.II.4 : | Les thermotropes discotiques. | 9 |
| Figure.II.5 : | La phase nématique d'un cristal liquide. | 10 |
| Figure.II.6 : | La phase smectique A. | 11 |
| Figure.II.7 : | La phase smectique B. | 11 |
| Figure.II.8 : | La phase smectique C. | 11 |
| Figure.II.9 : | Orientation et positionnement des molécules dans la phase cholestérique. | 12 |
| Figure.II.10 : | Description de l'indice de réfraction moyen n_o d'une gouttelette de cristal liquide. | 13 |
| Figure.II.11 : | Caméra visuelle médicale d'otoscope d'USB digital d'endoscope OTO. | 14 |
| Figure.II.12 : | Film de cristaux liquides cholestriques appliqué sur une jambe. | 14 |
| Figure.II.13 : | L'afficheur à cristaux liquide. | 15 |
| Figure.III.1 : | Illustration d'une cellule de cristal liquide dispersé dans une matrice de polymère. | 16 |
| Figure.III.2 : | Schéma de la micro encapsulation. | 17 |
| Figure.III.3 : | Différents procédés d'élaborations des matériaux PDLC. | 18 |
| Figure.III.4 : | Fonctionnement des PDLCs. | 19 |
| Figure.III.5 : | (a) l'ancrage homogène (planaire) et (b) l'ancrage homéotrope. | 20 |
| Figure.III.6 : | Configuration pour une gouttelette sphérique de cristal liquide. | 21 |

Figure.III.7 : Courbe électrooptique « modèle » obtenue pour un film PDLC 22
fonctionnement en mode normal.

Figure.III.8 : Application des PDLC sur les vitrages à opacité contrôlée. 23

Chapitre II

Figure.I.1 : Structure chimique du monomère EGPEM. 29

Figure.I.2 : Structure chimique du cristal liquide 5CB. 30

Figure.I.3 : Structure chimique du 2-hydroxy-2méthyl-1phényl-propan-1-one 31
(Darocur 1173).

Figure.II.1 : La balance électrique utilisée pour la pesée des mélanges. 33

Figure.II.2 : Appareil d'agitation mécanique. 33

Figure.II.3 : Cellule électro-optique. 34

Figure.II.4 : Dispositif d'irradiation UV. 34

Figure.II.5 : Bande d'absorption (365 nm) de la lampe statique TL08. 35

Figure.II.6 : Exemple de film polymérisé durant 30 min. 35

Figure.III.1 : Photographique du dispositif FTIR. 36

Figure.III.2 : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange 36
EGPEM/PPGDA900/5CB avec 1% en photoamorceur

Figure.III.3 : Photographique du dispositif expérimental de l'analyse électro- 38
optique.

Figure.III.4 : Représentation schématique du fonctionnement de l'oscilloscope. 39

Figure.III.5 : Dispositif expérimental de l'oscilloscope. 39

Figure.III.6 : Dispositif expérimental de l'analyse microscopie optique. 40

Chapitre III

Figure.I.1 : Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du 44
mélange EGPEM/PPGDA900/avec 1% Darocur pour la bande 1637
cm⁻¹ avant et après polymérisation.

Figure.I.2 : Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du 45
mélange EGPEM/PPGDA900/avec 1.5% Darocur pour la bande 1637
cm⁻¹ avant et après polymérisation.

| | | |
|---------------|---|----|
| Figure.I.3 : | Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/avec 2% Darocur pour la bande 1637 cm^{-1} avant et après polymérisation. | 46 |
| Figure.I.4 : | Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/avec 2.5% Darocur pour la bande 1637 cm^{-1} avant et après polymérisation. | 46 |
| Figure.I.5 : | Le taux de conversion du système EGPEM/PPGDA900 en fonction du pourcentage en photo-amorceur. | 47 |
| Figure.I.6 : | Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/5CB avec 1% Darocur pour la bande 1637 cm^{-1} avant et après polymérisation. | 48 |
| Figure.I.7 : | Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/5CB avec 1.5% Darocur pour la bande 1637 cm^{-1} avant et après polymérisation. | 49 |
| Figure.I.8 : | Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/5CB avec 2% Darocur pour la bande 1637 cm^{-1} avant et après polymérisation. | 49 |
| Figure.I.9 : | Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/5CB avec 2.5% Darocur pour la bande 1637 cm^{-1} avant et après polymérisation. | 50 |
| Figure.I.10 : | Le taux de conversion du système EGPEM/PPGDA900/5CB en fonction du pourcentage en photo-amorceur. | 51 |
| Figure.I.11 : | Le taux de conversion du système EGPEM/PPGDA900 en présence et en absence du CL 5CB en fonction du temps d'irradiation. | 52 |
| Figure.II.1 : | L'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 1% en photo amorceur en fonction de la tension appliquée. | 53 |
| Figure.II.2 : | L'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 1.5% en photo amorceur en fonction de la tension appliquée. | 53 |
| Figure.II.3 : | L'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 2% en photo amorceur en fonction de la tension appliquée. | 54 |
| Figure.II.4 : | L'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 2.5% en photo amorceur en fonction de la tension appliquée. | 54 |

- Figure.II.5 : L'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en fonction de la tension appliquée pour les quatre compositions du mélange pour une épaisseur de 11 μ m. 55
- Figure.II.6 : L'évolution du temps de descente du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 1.5% en photo-amorceur en fonction de la tension appliquée. 56
- Figure.II.7 : La tension V90 du système EGPEM/PPGDA900/5CB en fonction de l'épaisseur du film pour les quatre compositions du mélange. 57
- Figure.II.8 : L'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 2% en photo-amorceur en fonction de la fréquence du signal appliqué. 58
- Figure.II.9 : L'évolution du temps de descente du système EGPEM/PPGDA/5CB en présence de 2% en photo-amorceur en fonction de la fréquence du signal appliqué. 59
- Figure.III.1 : Morphologie des systèmes EGPEM/PPGDA900/5CB en fonction de la teneur en Darocur observés par MOP (40x) P/A parallèles. 61

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|----------------|--|----|
| Tableau I.1 : | Les paramètres caractéristiques du monomère EGPEM. | 29 |
| Tableau I.2 : | Paramètres caractéristiques de cristal liquide 5CB. | 30 |
| Tableau I.3 : | Paramètres caractéristiques de monomère PPGDA900. | 31 |
| Tableau II.1 : | Composition des échantillons en fonction de la variation des concentrations du photo-amorceur pour le PDLC. | 32 |
| Tableau II.2 : | Composition des échantillons en fonction de la variation des concentrations du photo-amorceur pour la matrice. | 32 |

Introduction générale

Les films PDLC (Polymre-Disperd-Liquid-Crystal) sont des matériaux composites qui se présentent sous forme de films minces [1], constitués d'une dispersion de microgouttelettes de cristal liquide nématique dans une matrice de polymère isotrope plus ou moins flexible [2]. Leur intérêt tient à leurs intéressantes propriétés électrooptiques. Ces matériaux peuvent en effet commuter optiquement d'un état opaque (OFF) à un état transparent (ON) en présence d'un champ électrique ou magnétique appliqué. Ces films ont fait l'objet de plusieurs études intensives pour des applications dans les domaines de visualisation, des vitrages à opacité contrôlée des composants optiques et dans le domaine des télécommunications où ils peuvent être utilisés comme filtres optiques.

Ces matériaux peuvent être élaborés de différentes manières, tous basées sur la séparation de phases entre le cristal liquide et la matrice polymère. La technique utilisée pour cette étude est la séparation de phases induite par polymérisation (PIPS) [3].

L'objectif principale de ce travail est de réaliser une étude caractéristique de la réponse électro-optique des PDLCs, en mesurant plusieurs paramètres tels que le temps de réponse, le temps de descente et la tension de saturation notée V_{90} . De nombreuses études ont montrés que les propriétés électrooptiques de ces matériaux dépendent de nombreux facteurs, comme la morphologie (la taille et la forme des gouttelettes en CL), la méthode d'élaboration, la composition du mélange initiale ainsi que la nature du rayonnement utilisé [4, 9].

Pour cette raison, notre étude a été effectuée en variant le pourcentage en photo amorceur dans la masse globale de notre échantillon ainsi que l'épaisseur du film élaboré. Cette étude nous permet d'optimiser la réponse électro-optique et donc d'améliorer ses performances. Ce travail, qui est purement expérimental, a été effectué au sein du Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules LRM de l'Université de Tlemcen.

Ce mémoire est composé de trois chapitres.

- Le premier chapitre est consacré aux concepts généraux des propriétés physiques et chimiques des matériaux constituant les composites PDLCs : les polymères et les cristaux liquides. Le principe, les méthodes d'élaboration et les propriétés des matériaux PDLC sont ensuite exposés.
- Dans le second chapitre, on présente les différents matériaux utilisés pour élaborer les films PDLCs ainsi que leurs méthodes d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation expérimentale utilisée pour effectuer l'étude électrooptique de ces matériaux composites de type PDLC.

- La présentation et la discussion des résultats expérimentaux obtenus par la caractérisation des matériaux composites polymère/cristaux liquides, par différentes méthodes d'analyse, font l'objet du troisième chapitre.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats et les perspectives envisagées pour une poursuite potentielle de ce travail.

Chapitre I

Concepts généraux sur les matériaux composites PDLC et leurs constituants

Le but principal de ce chapitre est de donner des généralités sur les caractéristiques principales des composites polymères-cristaux liquides et de leurs constituants (cristaux liquides et polymères).

I. Les polymères

I.1. Introduction

Les polymères sont des matériaux qui se trouvent sous forme de macromolécules. Dans les années 1920, la notion de macromolécule a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. Herman Staudinger, professeur de chimie à l'école polytechnique fédérale de Zurich entre 1912 et 1926, ensuite professeur à Fribourg-en-Brisgau et notamment prix Nobel de chimie en 1953, a été l'un des principaux artisans [10]. Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides [11].

I.2. Définition

Le mot polymère vient du mot grec « polus » plusieurs et « méros » partie. Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique constitué d'un enchainement répété d'un motif de faible masse moléculaire appelé monomère (un mot grec monos : un seul ou une seule, et méros : partie) liés entre eux par des liaisons covalentes (liaisons fortes) [12].

I.3. Types des polymères

On distingue deux types de chaînes [13] :

- **Les polymères linéaires** : sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes, dans ce cas les motifs s'enchaînent d'une manière unidimensionnelle comme le montre la figure I.1 (a), ce cas est dit polymères thermoplastiques.
- **Les polymères ramifiés** : dans ce type de polymères, il existe des ramifications sur la chaîne de polymère, elles peuvent être courtes (polymère branché ou ramifié) ou longues

et reliées entre elles (polymères réticulés). Ces polymères sont en générale les élastomères et les thermodurcissables. Ils sont montrés sur la figure I.1 (b) et (c).

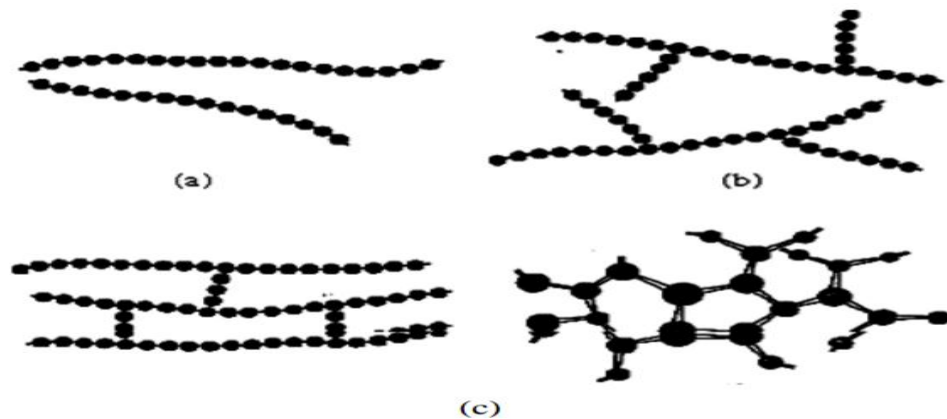


Figure.I.1 : Les trois types de polymères

I.4. Synthèse des polymères

La polymérisation c'est la synthèse pour l'élaboration des polymères. Il existe deux types de synthèse : la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

I.4.1. La polymérisation par étapes (polycondensation)

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes, la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. Elles s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules. Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau ou d'alcool, dans ce cas la chaîne augmente soit par addition de monomères, soit par addition d'oligomères [14].

I.4.2. La polymérisation en chaîne

Elle comporte généralement trois étapes :

- **Amorçage** : étape d'initiation créant le centre actif sur une molécule de monomère.
- **Propagation** : cette réaction se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la croissance.
- **Terminaison** : (étape d'arrêt) dans ce cas cette réaction arrête la croissance des chaînes macromoléculaires, les chaînes macromolécules sont ainsi formées [15].

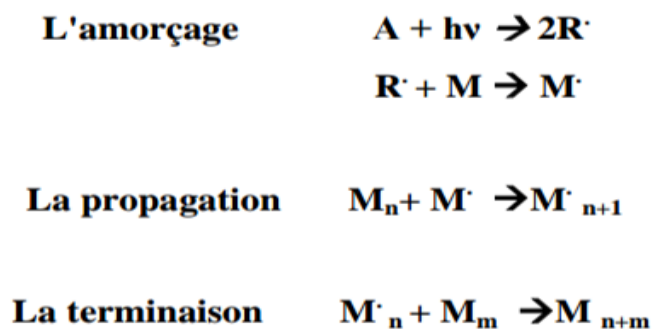


Figure.I.2 : Représentation des différentes étapes de la photo- polymérisation

II. Les cristaux liquides

II.1. Historique

Les cristaux liquides sont découverts depuis plus de 20 ans (1888) par le botaniste Autrichien nommé Friedrich Reinitzer [16]. Il a étudié le rôle du cholestérol dans les plantes en observant le comportement à la température de la matière organique et du benzoate de cholestérol. Il a remarqué deux points de fusion. Il a constaté qu'en chauffant son échantillon solide, il est tout d'abord transformé dans un liquide trouble (phase cristal liquide), puis s'il continuait d'augmenter la température, le liquide devient trouble transparent (phase liquide) [17]. Au même moment, la découverte du physicien allemand Ato Lehmann, qui a étudié le comportement des matériaux lors de la cristallisation a été l'un des premiers scientifiques à utiliser le microscope polaire à phase de chauffage, ce qui lui a permis d'étudier lui-même ce qu'il a appelé « cristaux liquides » [18]. En 1969, Meyer [19] proposa une structure de cristal liquide en gouttelettes dans lesquelles les molécules ont des orientations spécifiques.

II.2. Définition

Les cristaux liquides sont des liquides à l'état mésomorphe c'est-à-dire un état intermédiaire entre l'état amorphe et l'état cristallin ou bien un état de la matière qui combine des propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé [20].

Un cristal se caractérise par un ordre tridimensionnel d'orientation à longue distance des molécules et un ordre de position alors qu'il y a à la fois désordre d'orientation et de position dans un liquide.

L'orientation des molécules d'un cristal liquide est due au fait que les molécules ont un dipôle et/ou une alternative polarisée. Cette orientation, rendant les cristaux liquides hautement anisotropes, est une caractéristique qui donne des propriétés optiques très intéressantes aux cristaux liquides. Au-dessus de cela, la grande majorité des applications et des recherches sur les cristaux liquides sont dans le domaine de l'optique et de l'électro-optique [21].

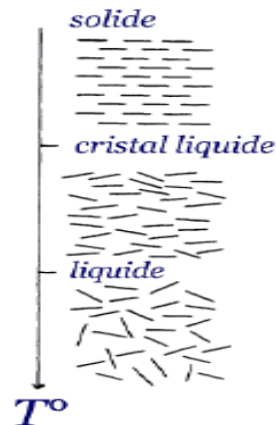


Figure.II.1 : La phase solide, cristal liquide et liquide

II.3. Familles des cristaux liquides

Depuis les travaux de Friedel, on classe les cristaux liquides en deux familles [22] :

- **Lyotropes** : les molécules possèdent une structure moléculaire de type amphiphile. Les composés lyotropes sont considérés comme un bon modèle de membrane cellulaire. Ces molécules peuvent former des mésophases en fonction de la concentration et la nature du solvant, ce type de mésophase est constitué de composés ne possédant pas intrinsèquement de propriétés mésogènes, mais qui dans certaines conditions de concentration et solvant possédant la capacité de s'organiser.

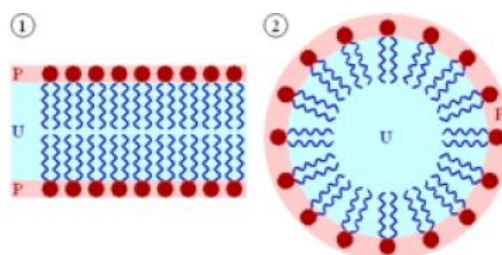


Figure.II.2 : Structure d'un cristal liquide lyotrope de type eau/huile/surfactant
(1)-Phase lamellaire (2)-micelle

- **Les thermotropes** : possédant une structure moléculaire du type anisotrope, c'est-à-dire, que les molécules présentent des propriétés différentes selon l'axe d'étude. Ces mésophases sont induites par un changement de la température. Ce type de cristal liquide est constitué de molécules organiques mésogènes dans une certaine gamme de température et possède une forte capacité d'orientation de toute molécule dissoute [21]. Les thermotropes sont classés en deux sous-catégories : les calamitiques que l'on trouve sous forme de bâtonnet et les discotiques qui sont sous forme de disque [23].

✓ **Les molécules calamitiques :**

Les molécules calamitiques peuvent être monomériques ou polymériques. Ces molécules ont une structure rigide allongée (figure II.4), prolongée par des chaînes hydrocarbonées souples et en forme de bâtonnets.

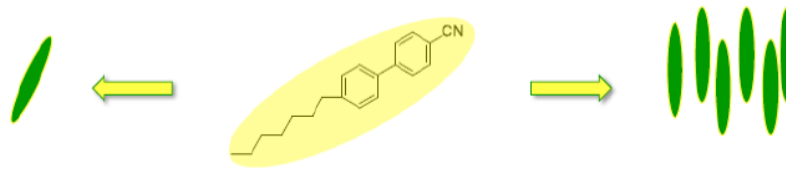


Figure.II.3 : Les thermotropes calamitiques

✓ **Les molécules discotiques :**

Ces molécules sont constituées de molécules en forme d'axe (axial) ou disque de (discotique) ou de forme colonnaire (Figure II.5). Le noyau central de ces molécules discotiques est entouré de chaînes latérales flexibles, de longueur variables, leur courbe rigide n'est pas forcément de grande symétrie et les chaînes peuvent être de longueurs différentes.

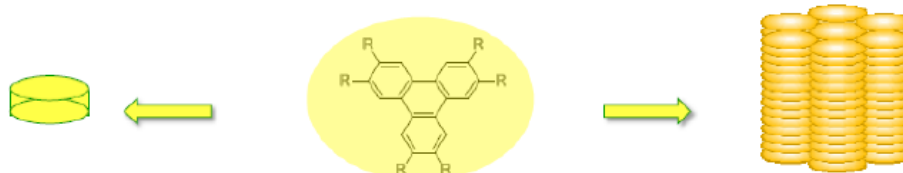


Figure.II.4 : Les thermotropes discotiques

II.4. Quelques phases du cristal liquide

On peut diviser les mésophases en trois classes : nématique, cholestérique, et smectique [24,25].

a. Phase nématique :

La phase nématique est la mésophase la plus proche du liquide isotrope, dans laquelle les molécules ne présentent pas d'ordre positionnel, c'est-à-dire que leurs centres de gravité sont placés de manière aléatoire dans l'espace et qu'elles peuvent « couler » librement les unes sur les autres comme dans une phase liquide, les molécules sont parallèles en moyenne à une direction donnée appelée le directeur (\vec{n}).

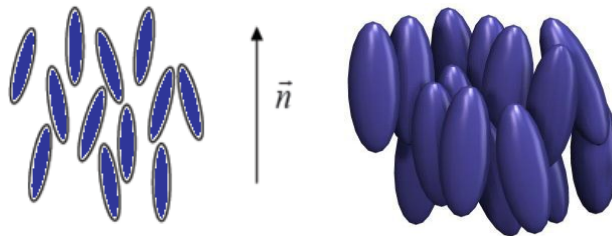


Figure.II.5 : La phase nématique d'un cristal liquide.

b. Phase smectique :

La phase smectique est une mésophase dans laquelle les molécules s'organisent sous forme des plans ou des couches et possèdent un ordre orientationnel à longue distance, comme au sein de la mésophase nématique mais possèdent également aux moins un ordre positionnel. Elles sont donc plus organisées que les phases nématiques et en cela plus proches de l'état solide. Suivant l'orientation des molécules par rapport à l'axe d'empilement des couches, on a plusieurs sortes de phases smectiques :

- **Phase smectique A :**

Les molécules au sein de cette phase sont stratifiées en couches où le directeur est perpendiculaire au plan smectique et il n'y a aucun ordre positionnel particulier dans la couche.

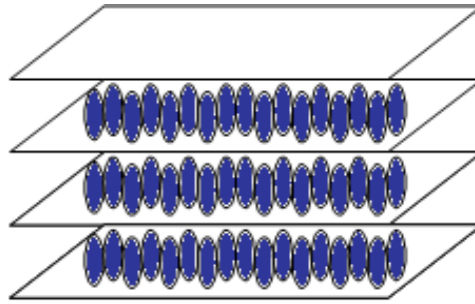


Figure.II.6 : La phase smectique A

- **Phase smectique B :**

Les molécules se placent dans des couches comme dans la phase smectique A, à l'intérieur des plans, elles possèdent une structure hexagonale.

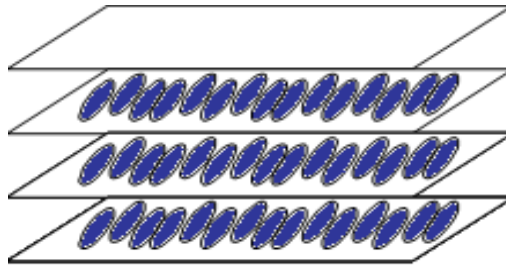


Figure.II.7 : La phase smectique B

- **Phase smectique C :**

Les molécules se trouvent désorganisées également au sein des couches dans laquelle le directeur (n) est incliné d'un angle (Θ) par rapport à la normale aux couches.



Figure.II.8 : La phase smectique C

c. Phase cholestérique :

Appelée phase nématique chirale avec une structure hélicoïdale naturelle : l'axe directeur tourne progressivement le long d'un axe perpendiculaire que l'on appelle l'axe hélicoïdal. Elle est caractérisée par le pas « cholestérique » c'est-à-dire la distance entre deux couches parallèles une fois que les molécules ont fait un tour complet sur elles-mêmes. Il est important de noter que les couches sont « virtuelles » car la rotation est continue le long du directeur [26]. Le pas de cette structure est typiquement de l'ordre du micromètre ce qui confère à la structure cholestérique des propriétés optiques utilisées dans diverses applications.

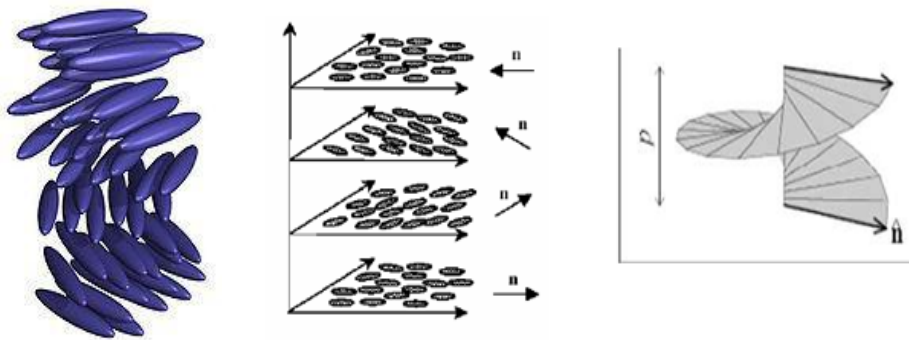


Figure.II.9 : Orientation et positionnement des molécules dans la phase cholestérique.

II.5. Propriétés optiques des cristaux liquides

Les différentes phases des cristaux liquides peuvent être distinguées par leurs propriétés optiques différentes comme la biréfringence et l'anisotropie diélectrique.

II.5.1. La biréfringence (anisotropie des indices de réfraction)

La biréfringence est définie par $\Delta n = n_e - n_o$ où n_e et n_o représentent respectivement les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire dans les mésophases. La biréfringence Δn peut être négative ($\Delta n < 0$) ou positive ($\Delta n > 0$). L'indice de réfraction d'une gouttelette de cristal liquide nématique suivant un angle α par rapport à une direction moyenne n du nématique est noté n_α , la valeur de n_α est donnée par [25] :

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

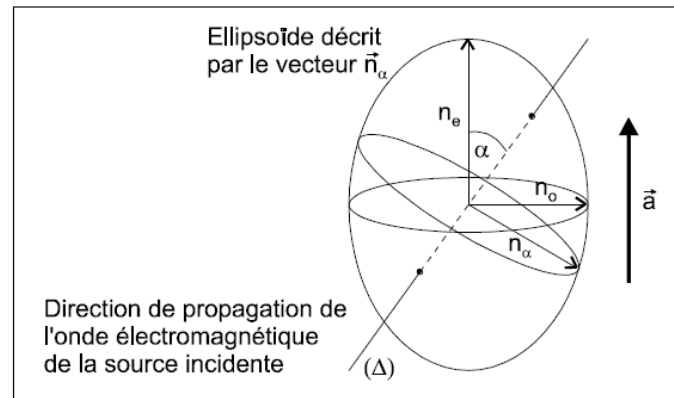


Figure.II.10 : Description de l'indice de réfraction moyen n_{α} d'une gouttelette de cristal liquide

II.5.2. L'anisotropie diélectrique

L'anisotropie diélectrique [27] est définie par $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ où $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} sont respectivement les constantes diélectriques mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe principal du cristal liquide nématique.

Le signe de $\Delta\epsilon$ dépend de la position relative des dipôles engendrés par la structure chimique de la molécule. Cette anisotropie diélectrique est à l'origine de l'orientation des molécules sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique.

- Si $\Delta\epsilon > 0$ les molécules s'orientent parallèlement au champ électrique.
- Si $\Delta\epsilon < 0$ les molécules s'orientent perpendiculairement au champ électrique [28].

II.6. Applications des cristaux liquides

Les cristaux liquides sont présents dans la vie de tous les jours et continuerons à être largement utilisées dans le futur. Nous n'en évoquons ici quelques exemples [29].

- **En médecine :**

Les cristaux liquides se révèlent très efficaces pour réaliser une vraie « carte de températures » du corps, en transformant les rayons infrarouges émis par la chaleur

corporelle en couleurs visibles. On peut ainsi détecter des tumeurs, qui ont une température élevée, ou de visualiser le parcours du sang lorsque l'organisme est soumis à des conditions extrêmes.



Figure.II.11 : Caméra visuelle médicale d'otoscope d'USB digital d'endoscope OTO. Rhino avec l'écran d'affichage à cristaux liquides.



Figure.II.12 : Film de cristaux liquides cholestriques appliqué sur une jambe. (Les variations de température à la surface de la peau provoquent le changement de couleur des cristaux liquides)

- **L'afficheur à cristaux liquides (ACL)**

L'application la plus connue des cristaux liquides est dans le domaine des afficheurs à cristaux liquides, aussi connu dans le commerce sous le sigle anglais « LCD » (Liquid Crystal Display). L'écran à cristaux liquides, LCD, est le principal composant des moniteurs plats pour l'informatique et la télévision. Dans cette application, on mélange généralement plusieurs produits dans les proportions eutectiques de manière à obtenir la phase voulue dans la gamme de température d'utilisation.

Certains cristaux liquides réfléchissent différentes longueurs d'onde de la lumière en fonction de l'orientation de leurs molécules qui dépend de la température [30].

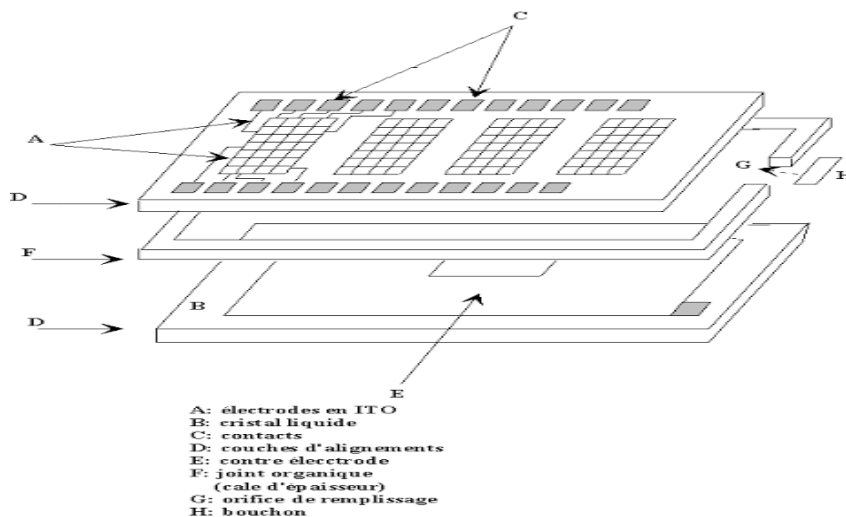


Figure.II.13 : L'afficheur à cristaux liquide.

Comme on peut avoir d'autres applications des cristaux liquides telle que, l'utilisation des cristaux cholestériques comme détecteurs de températures.

III. Matériaux composites PDLC

III.1. Introduction

Les cristaux liquides dispersés dans les polymères (PDLC) sont des matériaux présentant d'intéressantes propriétés. Ils sont des matériaux hétérogènes constitués d'une dispersion de microgouttelettes de cristal liquide nématique dans une matrice de polymère solide plus ou moins flexible [31]. Doane et al [32] proposèrent en 1985 une méthode de création de films PDLC utilisant le principe de séparation de phases. Une colle époxy à deux composants était mélangée au cristal liquide pour former un mélange isotrope. Lorsque la colle durcit, le cristal liquide se sépare de la phase solide polymérique grandissante pour former des gouttelettes suspendues dans la matrice de polymère. Les systèmes PDLC sont d'un grand intérêt en raison de leur potentiel dans les dispositifs électrooptiques. La performance de ces matériaux dépend fortement de la morphologie des domaines de CL dans la matrice polymère. Ces systèmes sont généralement élaborés par séparation de phases induite par polymérisation (PIPS) à partir d'un mélange homogène de polymère et de CL, pour obtenir après ce processus une dispersion de fines gouttelettes de CL à l'intérieur d'une matrice de polymère. Ces matériaux composites sont toujours étudiés pour maintes applications (valves optiques, affichage, fenêtre commutables, polariseurs, filtres optiques.....) comportent plusieurs avantages telles la facilité de fabrication, la facilité d'utilisation à la grande échelle, la stabilité.

III.2. Définition

Ce type de micro composite (PDLC) est formé par des domaines de cristal liquide de faible masse moléculaire dispersé dans une matrice de polymère solide plus ou moins flexible, et se présente sous forme de film mince [11]. Ils peuvent être différents à leurs structures et leurs propriétés en fonction de la nature des deux constituants, cristal liquide et polymère, ainsi que de la teneur en chacun de ces constituants

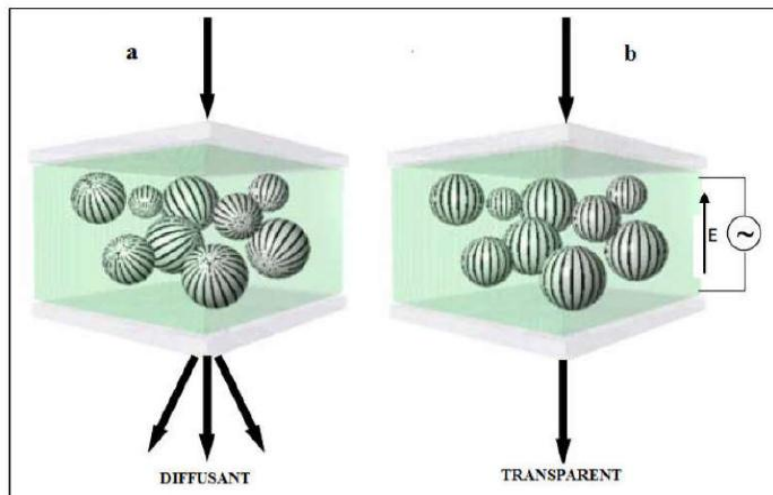


Figure.III.1 : Illustration d'une cellule de cristal liquide dispersé dans une matrice de polymère

III.3. Les méthodes de préparation des PDLC

La préparation des PDLC peut s'effectuer de deux méthodes : par l'émulsion ou micro-encapsulation et la séparation de phases.

III.3.1. Micro-encapsulation :

Appelée l'émulsion a été la première méthode utilisée pour l'élaboration des PDLCs [33]. Elle consiste à mélanger un cristal liquide avec un polymère dissous dans l'eau. Après, en laissant l'eau s'évaporer, les gouttelettes de cristal liquide restent prises dans la matrice de polymère dans laquelle elles sont insolubles. La structure de PDLC est formée. L'avantage de cette méthode est la dissolution faible du CL dans la matrice et son application simple aux grandes surfaces rigides.

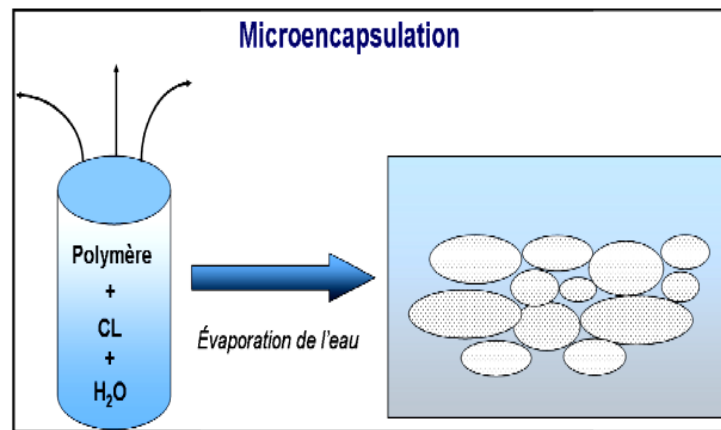


Figure.III.2 : Schéma de la micro encapsulation

III.3.2. La séparation de phases

Les méthodes de séparation de phases consistent dans un premier temps à préparer une solution homogène constituée d'un cristal liquide de faible poids moléculaire et d'un pré polymère ou d'un polymère [34]. La seconde étape consiste à induire un processus de démixtion qui conduira à la formation de gouttelettes de cristal liquide, soit par polymérisation (PIPS), soit par variation de température (TIPS), ou encore par évaporation d'un solvant (SIPS) [35].

✓ *La séparation de phases induite par la température TIPS*

La séparation de phases induite par la température est obtenue à partir d'un mélange homogène d'un polymère thermoplastique fondu et d'un cristal liquide à haute température. Le refroidissement du mélange jusqu'à température ambiante conduit à la démixtion du cristal liquide dans le polymère. Généralement, plus la vitesse de refroidissement est grande, plus la taille des gouttelettes est petite.

✓ *La séparation de phases induite par solvant SIPS*

La séparation de phases induite par évaporation d'un solvant est obtenue à partir d'un mélange homogène d'un cristal liquide, d'un polymère thermoplastique et d'un solvant. Cette méthode est utilisée dans le cas de polymères dont la température de décomposition est inférieure à la température de fusion et qui forment une solution hétérogène avec le cristal liquide. La séparation de phases dépend de la concentration initiale et de la cinétique d'évaporation. Plus cette dernière est élevée, plus les gouttelettes sont petites.

✓ *La séparation de phases induite par polymérisation PIPS*

Cette méthode consiste à induire la séparation de phases par polymérisation. On doit d'abord préparer une solution homogène entre le cristal liquide et un monomère, après on initie une réaction de polymérisation [36-13].

La polymérisation peut être amorcée par voie thermique ou photochimique (rayonnement ultra-violet) ou par bombardement électronique. Au cours de la réaction, les macromolécules s'allongent et la solubilité entre le cristal liquide et le polymère jusqu'au passage de la barrière de miscibilité qui correspond à la séparation de phases et à la formation de microgouttelettes de cristal liquide.

La taille des gouttelettes de cristal liquide dépend de la concentration des différents constituants et la vitesse de polymérisation. On remarque que plus le temps de polymérisation augmente plus la taille moyenne des gouttelettes diminue.

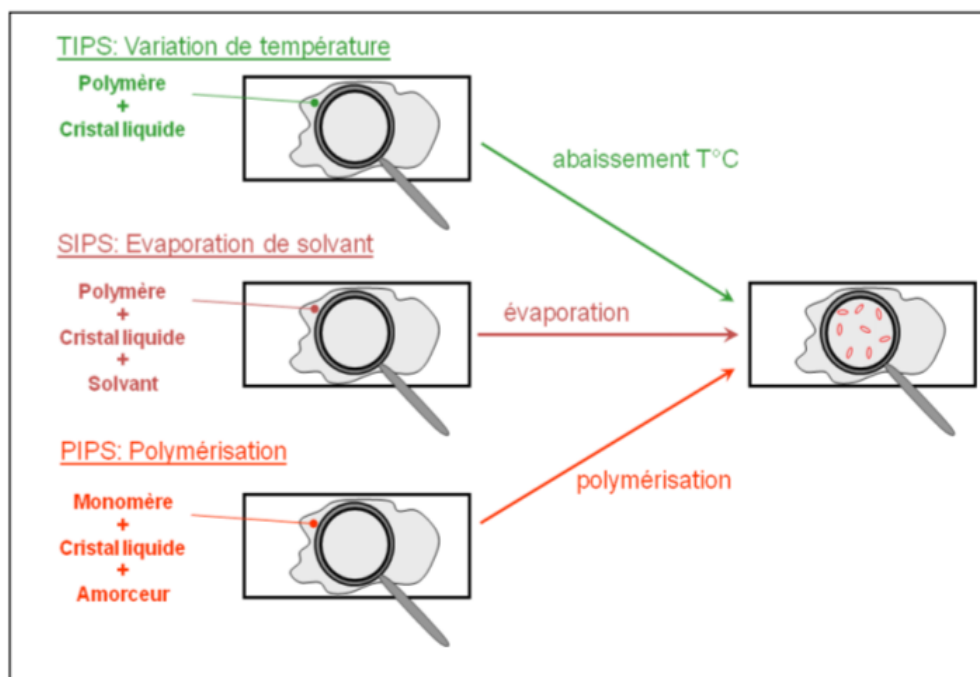


Figure.III.3 : Différents procédés d'élaboration des matériaux PDLC

III.4. Fonctionnement des PDLC :

Les matériaux composites de type PDLC présentent un intérêt considérable grâce à leurs propriétés électrooptiques. Ils peuvent en effet commuter entre un état opaque fortement

diffusif (état OFF) et un état transparent (état ON) après application d'un champ électrique ou magnétique [37].

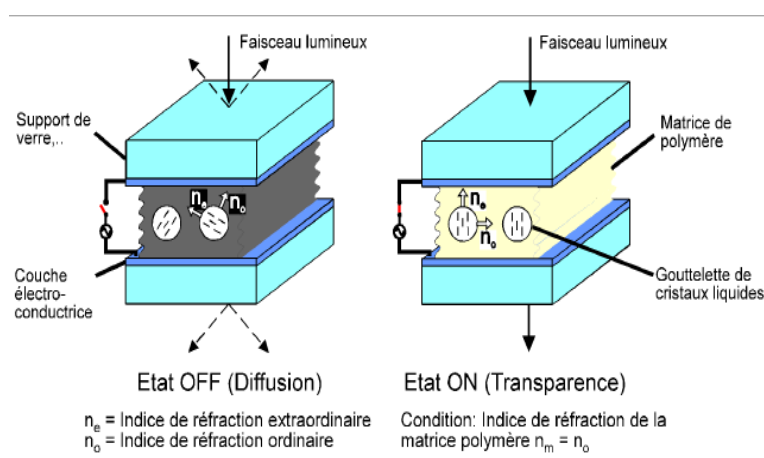


Figure.III.4 : Fonctionnement des PDLCs

- **Absence du champ appliqué « état OFF » :**

Sans champ électrique, dans cet état les molécules de cristaux liquides (microgouttelettes) sont désordonnées (orientation aléatoire). La différence d'indice de réfraction effectif des gouttelettes et de la matrice polymère conduit à un matériau d'aspect laiteux et opaque et qui va diffuser la lumière. Cet état est caractérisé par l'opacité de la cellule est appelé « état OFF » [38].

- **Application du champ électrique « état ON » :**

Lorsque le champ électrique est appliqué au film, les molécules de cristaux liquides sont forcées dans l'alignement et s'orientent selon la direction du champ électrique imposé. Un faisceau d'indice normal traverse les gouttelettes avec un indice de réfraction n_o (indice ordinaire moyen), si l'indice de réfraction de la matrice polymère et de cristal liquide sont très proches ($n_o \sim n_m$) (n_m est l'indice de réfraction de la matrice). Le film apparaît claire et transparent, cet état est caractérisé par une transparence de la cellule à la lumière incidente, et appelé « état ON ».

L'effet électrooptique des systèmes PDLCs repose sur la diffusion de lumière par les gouttelettes de cristal liquide inclus dans la matrice polymère. Les caractéristiques électrooptiques d'un composite PDLC différentes de celles du cristal liquide pur, elles dépendent principalement de la géométrie de composite (taille et forme des inclusions), de la proportion et les propriétés des constituants, ensuite le confinement du cristal liquide dans les gouttelettes a également une influence sur les propriétés électrooptique.

III.5. L'ancrage et la configuration des gouttelettes de cristaux liquides

III.5.1. L'ancrage

Lorsqu'on confine un cristal liquide entre deux lames de verre, l'état de surface des lames va influencer l'orientation du directeur. En traitant de manière appropriée les surfaces on peut favoriser près des surfaces une orientation privilégiée : on parle d'ancrage. On distingue deux types d'ancrage :

- **Ancrage planaire** : le directeur est parallèle au plan des lames.
- **Ancrage homéotrope** : le directeur est perpendiculaire au plan des lames.

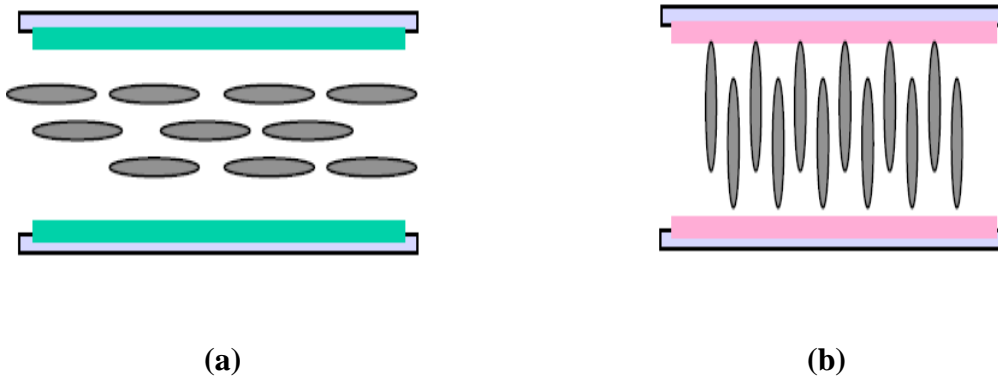


Figure.III.5 : (a) l'ancrage homogène (planaire) et (b) l'ancrage homéotrope.

Le type d'ancrage est déterminé par de nombreux facteurs : la composition des molécules de cristal liquide et leur forme, la composition de la paroi, la nature et la portée des interactions intermoléculaires et molécule-paroi etc.

III.5.2. La configuration des gouttelettes

Lorsqu'un PDLC est exposé à un faisceau laser, la photo polymérisation commence et des chaînes de polymère solides se forment. À mesure que ces chaînes se forment, elles repoussent le cristal liquide. Des microgouttelettes apparaissent et se combinent entre elles pour former des gouttelettes. La configuration des molécules dans les gouttelettes dépend de la phase du cristal liquide et de la condition d'ancrage entre le cristal liquide et le polymère. La condition d'ancrage détermine l'alignement des molécules en contact avec le polymère. En tenant compte de ces conditions, trois configurations de gouttelettes minimisant l'énergie sont obtenues : radiale, bipolaire et axiale (figure.III.6).

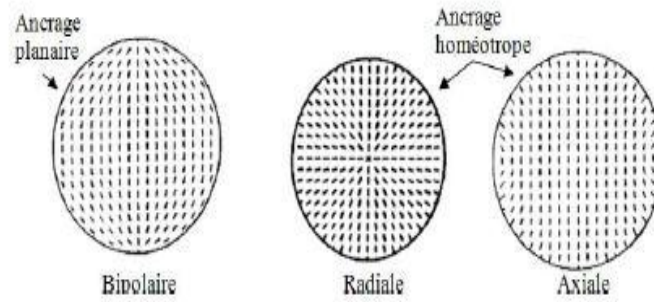


Figure.III.6 : Configuration pour une gouttelette sphérique de cristal liquide

III.6. Réponse électrooptique des systèmes PDLC

Les propriétés électrooptiques auxquelles s'intéressent les spécialistes sont nombreuses et certains paramètres électrooptiques sont prioritaires pour les diverses applications électrooptiques comme la tension de seuil, la tension de commande, le contraste de l'image et les temps de réponse.

La tension de commande ou tension de saturation est la tension qu'il faut fournir à l'écran pour assurer la communication de l'état non adressé (opaque dans le cas des PDLC) vers l'état adressé (transparent). Cette tension, qui dépend de la nature des deux constituants, du pourcentage relatif du mélange ainsi que de la méthode de séparation de phases utilisée, est recherchée à être minimale.

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

La figure III.7 montre un exemple typique de la réponse électrooptique d'un film PDLC qui donne le pourcentage de la lumière transmise en fonction de la tension appliquée à la cellule.

- Le T_{OFF} qui correspond à la transmission initiale de l'échantillon sans application de la tension (état OFF).
- Le T_{ON} qui correspond à la transmission maximale de l'échantillon (état ON).
- La tension de seuil V_{10} correspond à la tension à appliquer pour obtenir 10% de la transmission maximale de l'échantillon (T_{10}).
- La tension V_{90} est définie comme la tension correspondant à 90% de lumière totale transmise. Un autre paramètre crucial est la tension de seuil V_s , tension à partir de

laquelle les molécules de cristal liquide commencent à s'orienter, qui est recherchée à être la plus faible possible.

- L'hystérésis ΔV_{50} : lorsque la tension diminue, généralement le retour de l'échantillon dans son état opaque est retardé. Cette hystérésis correspond à la différence de tension obtenue par T_{50} entre la montée et la descente en tension.

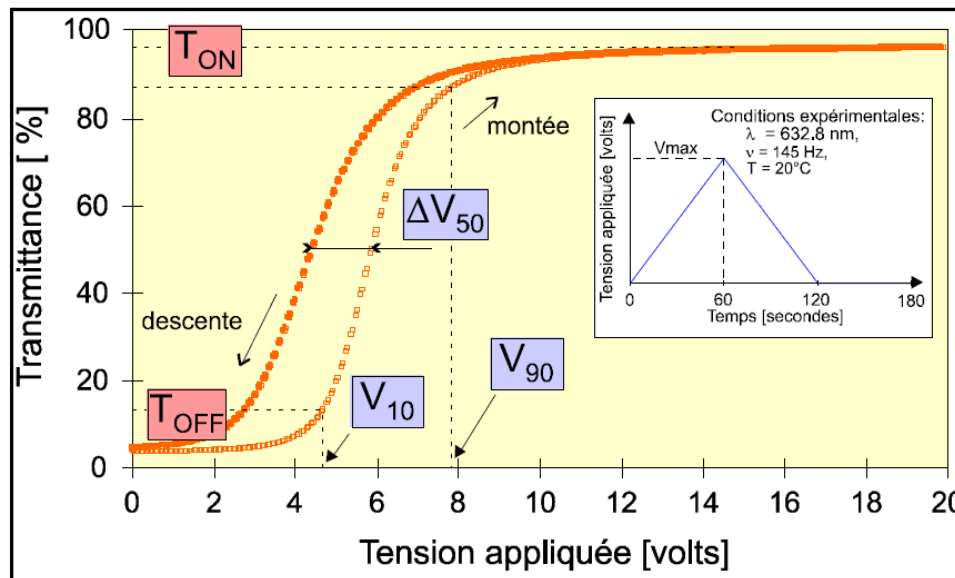


Figure.III.7 : Courbe électrooptique « modèle » obtenue pour un film PDLC fonctionnant en mode normal.

Notons qu'il existe un décalage entre les courbes électrooptiques évaluées en augmentant ou en diminuant la tension. Cet hystérésis qui est plus ou moins important selon le composite étudié, la méthode d'élaboration utilisée ainsi que les conditions de mesures, est dû à un effet de mémoire provenant d'une relaxation plus ou moins lente des molécules se trouvant près de l'interface [39].

- **Paramètres influençant sur les réponses électrooptiques**

Les propriétés électrooptiques performantes des films PDLC dépendent des conditions opératoires utilisées [28], telles que :

- L'épaisseur du film.
- La taille et la forme des gouttelettes en CL.
- La nature du polymère.
- La composition du mélange initial.

- L'indice de réfraction du polymère et du cristal liquide.
- La nature de la source d'irradiation (EB ou UV).
- La fréquence du signal appliqué.

III.7. Applications des PDLCs

Les systèmes PDLC présentent un intérêt considérable pour leurs nombreuses applications, telles que : les vitrages à opacité contrôlée et la visualisation [18].

III.7.1. Les vitrages à opacité contrôlée

Le principe de ce type d'application est basé sur le passage d'un état à un autre état par application d'un champ électrique.

Le mode de fonctionnement est choisi selon l'application souhaitée. Par exemple, dans le cas des bureaux et les fenêtres, les stores extérieurs on utilise le mode normal. Par application d'un champ électrique, la fenêtre passe d'un état opaque à un état transparent, tandis que le mode inverse est choisi pour les pare brises ou le PDLC est donc constitué d'un gel anisotrope en solution dans le CL [11].

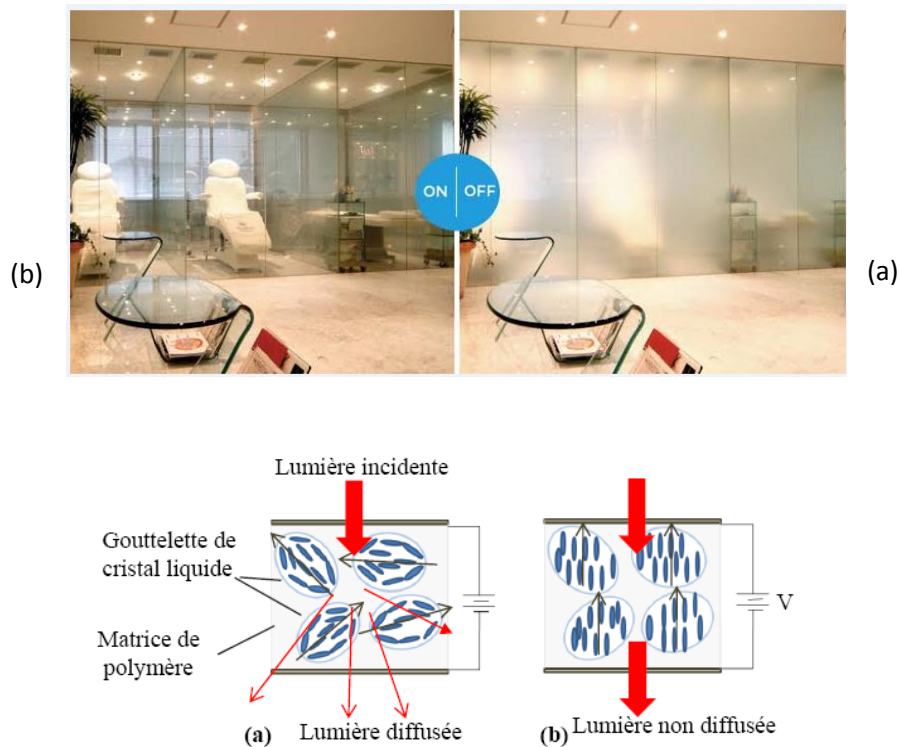


Figure.III.8 : Application des PDLC sur les vitrages à opacité contrôlée

Les contraintes électrooptiques sont différentes de celles imposés par la visualisation : la tension seuil et les temps de réponse, la simplicité de la mise en œuvre sur de très grandes surfaces et le coût des matériaux sont cruciaux [40].

III.7.2. Visualisation

Ce type d'écran nécessite l'application de la technologie des matrices actives grâce à leurs faibles tensions de commande et leurs temps de réponse compatibles avec la vidéo.

Les pixels de la cellule sont commutés ligne par ligne par transistors silicium qui ne permettent pas de délivrer des tensions supérieures à 10 voltes. Ainsi la tension d'adressage doit être très faible [41]. De plus, l'hystérésis doit être très faible, voire nulle, et les temps de réponses très courts (<50ms).

Les écrans de visualisation actuels utilisent les nématiques en hélice (cholestériques) qui nécessitent un traitement de la surface des électrodes et l'emploi de polariseurs. Ce qui n'est pas le cas dans les PDLC qui présentent l'avantage d'être une technologie plus simple [2].

IV. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons effectué une étude bibliographique sur les cristaux liquides, les polymères et les matériaux composites polymères/cristaux liquides. Ensuite nous avons présenté le mode de fonctionnement des PDLCs et les différentes méthodes de préparation (PIPS, TIPS, SIPS) pour lesquelles des mélanges de polymères et de cristaux liquides sont citées. On a également présenté les configurations possibles de la gouttelette des cristaux liquides, au sein de la matrice polymère. On a aussi mentionné l'intérêt considérable de nos matériaux dans de nombreuses applications électrooptiques comme la visualisation, les valves optiques, les fenêtres à opacité contrôlée et d'autres applications potentielles telles que les fibres optiques....etc.

Références bibliographiques

- [1] E. Prusinska-Kurstak, A. Kolakowska, S. J. Klosowicz, Elastic polymer-dispersed liquid crystal electrooptic transducers, *molecular liquids*, DOI : 10. 1016/j.molliq.03.087, (2018).
- [2] W. Boudjenane, master en physique, Université de Tlemcen, (2016).
- [3] J. Woo Lee, J. Ki Kim, F. Ahmad, M. Jamil, Y. Jae Jeon, properties of thiol-vinyl PDLC films without additional photoinitiator, *liquide Crystal*, 41: 8, DOI: 10. 1080/02678296.904013, (2014).
- [4] F. Lia, H. Cao, Q. Mao, P. Song et Huai. Yang, effects of monomer structure on the morphology of polymer networks and the electro-optical properties of polymer- dispersed liquid crystal films, *liquid crystals*, 39: 4, 419-424, DOI: 10. 1080/02678292. 655257, (2012).
- [5] P. Song, Y. Gao. F. Wang, L. Zhang, H. Xie, Z. Yang, H. Yang, studies on the electro-optical and the light-scattering properties of PDLC films with the size gradient of the LC droplets, *liquid crystals*, 42 : 3, 390-396, DOI : 10.1080/02678292.992376, (2014).
- [6] F. Ahmad, M. Jamil, Y. Jae Jeon, L. Jin Woo, J. Eun Jung, Gae Hwany Lee, J. Park, comparative study on the electro optical properties of polymer-Dispersed liquid crystal films with different mixtures of monomers and liquids crystals, *Applied polymer science*, 121, DOI : 10. 1002/app.33641, (2010).
- [7] M. Aleksander, Stanislaw J. Klosowicz, effet of preparation method on PDLC morphology and properties, *liquid crystals*, 5565, DOI : 10. 1117/12.581217, (2004).
- [8] R. R. Deshmukh, M.K. Malik, Effects of the composition and nematic-isotropic phase transition on the electro-optical responses of unaligned polymer-dispersed liquid crystals. I. composites of poly (methyl methacrylate) and EB, *polymer science*, 108, Doi:10.1002/app.27906, (2008).
- [9] S.R. Challa, S.Wang, J.L, Koenig. *Appl. Spectroscopie*. 49, 272 (1995).
- [10] B. Oudet « polymères, structure et propriétés », Edd Masson (1994).
- [11] Z. Hadjou Belaid, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2013).

-
- [12] W. Kurz, J.P.Mercier, Zambelli « Traité des matériaux. Voll : Introduction à la science des matériaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [13] D. Merah, Master en chimie, Université de Tlemcen, (2014).
- [14] N. Guemaz., Mémoire de magister, Université de Tlemcen, (2012).
- [15] C. Decker, chapitre, Polymérisation sous rayonnement UV, Doc. Am 3044.
- [16] S. Norvez, les cristaux liquides d'un état insoupçonné de la matière aux écrans plats, le cristal réel, 29.p.152, (2014).
- [17] P. J. Collings, *Liq. Cryst.* 222 (1990).
- [18] G. Fridel, les états mésomorphes de la matière, *Annales de physique*, 18,273 (1922).
- [19] R.B. Meyer, *phys. Rev. Lett.*, 22, 918-921, (1969).
- [20] M. Mucha, *Progr. Polym. Sci.* 28, 837, (2003).
- [21] A. Bourriche, Mémoire de magister, Université de Tlemcen, (2012).
- [22] L. Lamouline, Thèse de doctorat, Université de SHERBROOKE, (2011).
- [23] M. Zaouche chouaieb, Mémoire de Magister, université de Djelfa, (2015).
- [24] J. Piard, V. Génot, C. Bon, Y. Cheref et A. Brosseau, synthèse et étude d'un cristal liquide cholestérique: fabrication d'un thermomètre, « *Liquids Crystals* », 109, 09840661, (2016).
- [25] D. Coates, *J.Mater. Chem.*5, 2063, (1995).
- [26] Alya A. Dawood, Martin C. Grossel, Geoffrey R. Luckhurst, Robert M. Richardson, Bakir A. Tinrimi, Neil J- Welles et Yousif Z. Yousif (2016), on the wist bend nematic phase formed directly from the isotropic phase, liquid crystals, DOI: 10.1080/02678292.2015.1114158, (2016).
- [27] M. Boussoualem et F. Roussel, M. Tsmaili, thermophysical, dielectric, and electro-optic confined to a thermoplastic polymer matrix, *physical society*, DOI: 10.1103/phys RevE. 69. 031702, (2004).
- [28] M. A. Medjdoub, Master en chimie, l'Université de Tlemcen (2014).
- [29] D. Beroguaiaa, Master en chimie, Université de Tlemcen(2016).
- [30] I.A. Ganem, Mémoire de Magister, Univ. Damas, Syrie, (2010).
- [32] S. Tlemçani, Mémoire de magister, Université de Tlemcen, (2010).

-
- [33] M. Bouchakour, Y. Derouiche, Z. Boubarka, CH. Beyens, L. Mechernene, F. Riahi, U. Maschke, optical properties of electron beam and UV cured polypropylene glycoldiacrylate/ liquid crystal E7 systems, liquid crystals, DOI: 10.1080/02678292.2015.1044579, (2015).
- [34] M. Aleksander, Stanislaw J. Klosowicz, effet of preparation method on PDLC morphology and properties, liquid crystals, 5565, DOI : 10. 1117/12.581217, (2004).
- [35] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, J. Appl. Polym. Sci.56, 12,1547-1555, (1995).
- [36] S. Bouadjela, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2018).
- [37] J. L. Fergason, US Patent, 4, 435, 047 (1984).
- [38] F. Z. Benkhaled, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, (2006).
- [39] K. Beneddine, master en physique, Université de Tlemcen, (2017)
- [40] U. Maschke, X Coqueret, M Benmouna, Macromol. Rapid Commune. 23, 3. (2002).
- [41] L. Benkhaled, A Traismel, X Coqueret, U. Maschke, F.Z Abdoune, L Mechernene, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 422, 153 (2004).

Chapitre II

Méthodologie expérimentale

Dans ce chapitre nous allons citer les différents produits utilisés pour l'élaboration de nos matériaux composites de type PDLC, ainsi que les différentes techniques d'analyses que nous avons utilisé pour réaliser notre étude.

I. Matériaux utilisés

I.1. Le monomère

Le monomère principal utilisé dans nos mélanges est l'Ethylene Glycol Phenyl Ether Methacrylate (EGPEM) « C₁₂ H₁₄ O₃ ». Le schéma de la molécule est présenté sur la figure.I.1.

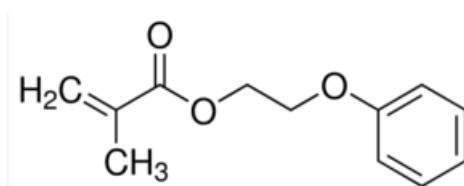


Figure.I.1 : Structure chimique du monomère EGPEM

L'Ethylene Glycol Phenyl Ether Methacrylate est un monomère monofonctionnel et son indice de réfraction est de 1.513 [1]. Les paramètres principaux de notre monomère, sont représentés dans le tableau suivant :

| Monomère | EGPEM |
|--|------------------|
| La masse molaire | 206.24 g/mol |
| La densité | 1.08 g/ml à 25°C |
| La température d'ébullition | 183°C |
| La température de transition vitreuse Tg | 40.5°C |

Tableau. I.1 : Les paramètres caractéristiques du monomère EGPEM

I.2. Le cristal liquide

Le cristal liquide que nous avons utilisé dans cette étude est le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle appelé **5CB** représenté sur la figure I.2. Fourni par **SYNTHON** chemicals GmbH KG [2]. Ce cristal liquide possède une température de cristallisation T_{CR} = 21°C et une température de transition nématique isotrope de T_{NI} = 35.5°C. Entre ces deux températures le CL est nématique.

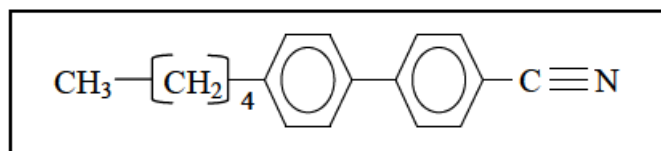


Figure.I.2 : Structure chimique du cristal liquide 5CB

Les indices de réfraction extraordinaires et ordinaires (n_e et n_o) sont respectivement 1.6812 et 1.5540 mesuré à une longueur d'onde $\lambda = 546.1$ nm. Ces différents paramètres de cristal liquide utilisé sont résumés respectivement dans le tableau. I.2.

| Cristal liquide | 5CB |
|---------------------------------------|------------|
| T_{NI} | +35.3°C |
| T_g | -64°C |
| Δn (33.3°C) | 0.143 |

Tableau.I.2 : paramètres caractéristiques de cristal liquide 5CB

Le choix du cristal liquide joue un rôle très important dans la performance des cellules électrooptiques. Presque toutes les publications se rapportent sur l'utilisation du cristal liquide avec une anisotropie diélectrique positive ($\Delta\epsilon > 0$). Des valeurs élevées de la biréfringence optique $\Delta n = 0.1272$ et de l'anisotropie électrique $\Delta\epsilon$ sont des paramètres importants dans le choix du cristal liquide car ils donnent une diminution des champs de commutation [3].

I.3. Photo-amorceur

L'utilisation d'un photo-amorceur est nécessaire pour déclencher la réaction radicalaire. Le photo-amorceur employé dans cette étude est le « 2-hydroxy-2méthyl-1-phényl-propan-1-one » qui est un photo-amorceur radicalaire connu sous le nom commercial « Darocur 1173 », couramment utilisé en photo-polymérisation UV. Le Darocur 1173 est commercialisé par CIBA-GEICY (suisse) qui se présente sous forme d'un liquide incolore (figure II.3). Sa longueur d'onde est $\lambda = 302$ nm [4].

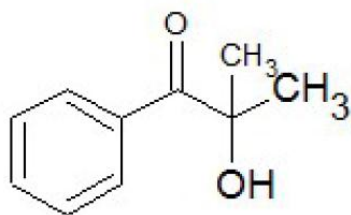


Figure.I.3 : Structure chimique du 2-hydroxy-2-méthyl-1phényl-propan-1-one (Darocur 1173)

I.4. Agent réticulant

Les monomères PPGDA sont des monomères acryliques de fonctionnalités différentes par la taille de leur motif de répétition et plus précisément par la distance des points de réticulation des polymères formés. L'agent réticulant employé dans cette étude est le monomère PPGDA 900, le nombre de répétition « n » est égal à « 12 » [5]. Les paramètres principaux de notre monomère, sont représentés dans le tableau suivant :

| | |
|---|------------------|
| Le monomère | PPGDA 900 |
| Densité | 1.01 g/ml |
| Masse molaire moyenne en nombre M_n | 850 g/mol |
| Masse molaire moyenne en poids M_w | 1120 g/mol |
| Polydispersité (M_w/M_n) | 1.31 |

Tableau.I.3 : paramètres caractéristiques de monomère PPGDA 900

I.5. L'intérêt d'utiliser les acrylates dans l'élaboration des PDLC

La fabrication des cristaux liquides dispersés dans les polymères (PDLC) à base des monomères photopolymérisables avec différentes longueurs de chaînes ayant des mailles différentes, entraîne une forte corrélation entre les longueurs de chaînes flexibles entre deux groupes acryliques et les propriétés optiques et électroniques. Peu à peu et à mesure que la taille du maillage devenait plus grande, ces matériaux composites présentent des propriétés électro-optiques différentes [6]. La masse des monomères photopolymérisables influe sur la tension de seuil, la tension de saturation, les temps de réponse (transparent) ainsi le rapport de contraste et la transmittance à l'état ON [1, 10].

II. Elaboration des matériaux utilisés :

II.1. Préparation des mélanges :

Sur le plan expérimental, [1] la manipulation sur la préparation du mélange se fait dans une salle de très faible luminosité car le photo amorceur (Darocur 1173) est sensible à la lumière du visible, ainsi pour limiter le risque de dégradation des fonctions acryliques à l'issue de la pesée à l'aide d'une balance analytique. Les différents composants ont été mis dans des piluliers enrobés de papier aluminium pour les protéger de la lumière. Les mélanges monomères/CL, de masse 100 mg, contenant des quantités 75% de CL et 25% de monomère, et 5% de l'agent réticulant en poids du monomère. La masse du photo amorceur a été variée entre 1 et 2.5 % comme nous montre le tableau suivant :

| Darocur (%) | Masse (mg) | PPGDA900 (%) | Masse (mg) | EGPEM (%) | Masse (mg) | 5CB (%) | Masse (mg) |
|-------------|------------|--------------|------------|-----------|------------|---------|------------|
| 1 | 0.25 | 5 | 1.25 | 25 | 23.5 | 75 | 75 |
| 1.5 | 0.37 | 5 | 1.25 | 25 | 23.38 | 75 | 75 |
| 2 | 0.5 | 5 | 1.25 | 25 | 23.25 | 75 | 75 |
| 2.5 | 0.62 | 5 | 1.25 | 25 | 23.13 | 75 | 75 |

Tableau.II.1 : Composition des échantillons en fonction de la variation des concentrations de photo amorceur pour le PDLC

Pour réaliser l'analyse de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier « FTIR » pour la matrice (EGPEM/ PPGDA900/Darocur), on a utilisé des mélanges donnés dans ce tableau.

| Darocur (%) | Masse (mg) | PPGDA900 (%) | Masse (mg) | EGPEM (%) | Masse (mg) |
|-------------|------------|--------------|------------|-----------|------------|
| 1 | 1 | 5 | 5 | 94 | 94 |
| 1.5 | 1.5 | 5 | 5 | 93.5 | 93.5 |
| 2 | 2 | 5 | 5 | 93 | 93 |
| 2.5 | 2.5 | 5 | 5 | 92.5 | 92.5 |

Tableau II.2 : Composition des échantillons en fonction de la variation des concentrations de photo amorceur pour la matrice



Figure.II.1 : La balance électrique utilisée pour la pesée des mélanges

II.2. Agitation mécanique

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



Figure.II.2 : Appareil d'agitation mécanique

II.3. Préparation des cellules pour l'étude électrooptique

Les cellules à analyser sont préparées selon les techniques d'analyse utilisées, par le dépôt d'une goutte du mélange précurseur en sandwich entre deux lames de verre. Ces cellules utilisées pour l'étude des matériaux sont constituées de deux lames en verre recouvertes d'une couche conductrice et transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO).

On a vérifié à chaque préparation que les deux faces électro-conductrices des deux lames utilisées soient confondues et permettent ainsi l'application d'une tension aux bornes de l'échantillon.

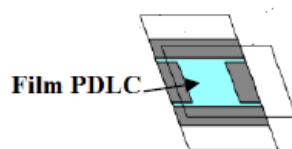


Figure.II.3 : Cellule électro-optique

On peut contrôler l'épaisseur entre les deux lames à l'aide d'un micromètre électronique OUTSIDE 0-25mm avec précision de 0.001mm.

II.4. La source d'irradiation UV

Les matériaux composites de type PDLC sont préparés par séparation de phases induite par photo polymérisation sous rayonnements UV. Dans cette étude on a utilisé une source d'irradiation UV constituée de deux lampes fluorescentes (Philips TL08) représentée sur la figure II.4. Elle a été utilisée dont la longueur d'onde est de $\lambda = 365 \text{ nm}$ (figure II.5). L'échantillon à polymériser est exposé à une source d'irradiation Ultra-Violet, la durée d'exposition est différente selon la composition de l'échantillon. Lors de la réaction de photopolymérisation, les macromolécules se forment et la solubilité entre le cristal liquide et le polymère diminue jusqu'au passage à la barrière de miscibilité qui correspond à la séparation de phases et à la formation de domaines de cristaux liquide à l'intérieure de la matrice polymère. Après polymérisation et séparation de phases sous rayonnement UV, le composite apparaît opaque et l'opacité ne change pas après la sortie de l'UV. Les processus de polymérisation et séparation de phase sont compétitifs.

Le dispositif permet de garder l'intensité de rayonnement constante après une stabilisation thermique environ 30 min pour une valeur de 0.7 mW/cm^2 . La température reste quasi constante varie entre 20 et 24°C , indépendamment de la durée d'irradiation [1-12].



Figure.II.4 : Dispositif d'irradiation UV

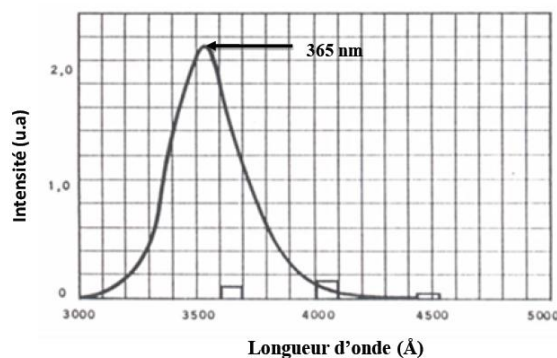


Figure.II.5 : Bande d'absorption (365 nm) de la lampe statique TL08



Figure.II.6 : Exemple de film polymérisé durant 30 min

III. Techniques d'analyses expérimentales

III.1. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier « FTIR »

III.1.1. Définition

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier [8] est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des polymères. Elle permet notamment de mesurer le degré d'avancement d'une polymérisation ou encore les modifications chimiques des systèmes polymères et la détermination des bandes caractéristiques.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde (que les matériaux absorbent) et les intensités de l'absorption.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- ✓ Informations qualitatives : les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques.
- ✓ Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption.

III.1.2. Principe

Le signal détecté apparaît comme un interférogramme qui sera ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Lorsqu'on applique une dose D , sa disparition peut être évaluée par le taux de conversion.

En général, le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.



Figure.III.1 : Photographique du Dispositif FTIR

Comme nous montre la figure III.1, les spectres fournis dans notre étude proviennent d'un appareil FTIR-ATR modèle Cary 650 (Agilent Technologies), utilisé en transmission et également sur un Perkin Elmer 2000.

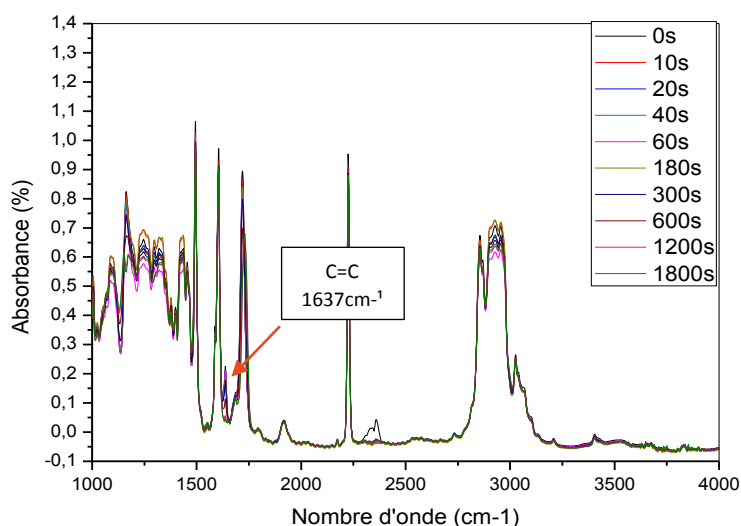


Figure III.2 : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/5CB avec 1% en photoamorceur

La figure III.2 montre une cinétique de la photopolymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 1% en photoamorceur Darocur, élaboré sous irradiation par rayonnement UV.

La cinétique de polymérisation des monomères acryliques a été suivie grâce à la bande caractéristique C=C (810 et 1637) et le taux de conversion a été calculé comme suit :

$$C(\%) = ((H_0 - H_t) / H_0) * 100 \dots \dots \dots (2)$$

H₀ : la hauteur du pic à l'instant t=0.

H_t : la hauteur du pic à l'instant t.

III.2. Etude électro-optique

III.2.1. Définition

La méthode principale utilisée pour la caractérisation de la réponse électro-optique d'un film PDLC est la mesure de l'intensité de la lumière transmise par celui-ci lorsqu'un champ électrique externe est appliqué. De nombreuses conditions expérimentales peuvent être utilisées lors de telles études suivant que l'on modifie la fréquence et le type de tension appliqués, la forme du signal, la longueur d'onde de la source, une source statique ou dynamique, la distance entre la photodiode et l'échantillon.

De manière générale, l'échantillon à étudier est placé sur un support horizontal ou vertical. La lumière incidente traverse l'échantillon perpendiculairement à sa surface, soit directement, soit après réflexion sur un miroir et une photodiode recueille l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon à l'angle nul [7,11].

III.2.2. Montage électro-optique

L'étude électro-optique est généralement réalisée par un montage « Banc électro-optique » représenté schématiquement par la Figure III.5. L'échantillon à caractériser est placé sur un support disposé verticalement. Le faisceau lumineux provenant d'un laser He-Ne monochromatique rouge ($\lambda = 632.8$ nm) traverse l'échantillon perpendiculairement à sa surface et l'intensité lumineuse transmise à l'angle zéro (angle de collection de $\pm 1^\circ$) est recueillie par photodiode. Une tension sinusoïdale de fréquence 1 KHz est appliquée aux bornes de l'échantillon à l'aide d'un logiciel dédié à ce type d'étude (Viewdac 2.2 de Keithley). La fréquence de travail a été fixée à 1 KHz afin de pouvoir réaliser des comparaisons avec les nombreuses études antérieures menées au laboratoire à cette même fréquence [1-3].

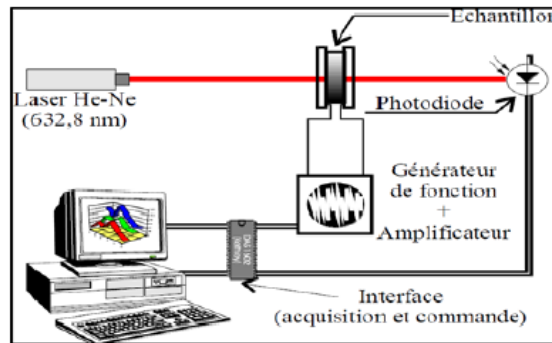


Figure.III.3 : Photographique du dispositif expérimental de l'analyse électro-optique

Pour la première fois, on a décidé de créer un montage couplé entre le banc électro-optique et un Oscilloscope électronique. Ce montage est composé d'un amplificateur, un générateur de tension et un multimètre pour fixer les tensions à appliquer. Ce nouveau montage nous permet d'avoir le temps de relaxation et le temps de réponse de ces systèmes composites sous champ électrique appliqué.

III.3. L'oscilloscope

III.3.1. Définition

Un oscilloscope ou oscillographe est un instrument de mesure destiné à visualiser un signal électrique, généralement variable dans le temps. Il permet de faire des mesures d'amplitude, de durées caractéristiques (période, retard, temps de montée, ...), est donc de fréquence, de déphasage, ... Il présente également l'avantage par rapport aux multimètres de visualiser la forme des signaux. L'oscilloscope utilisé dans ce travail est de type Tektronix 4000 Series, Digital Phosphor Oscilloscopes, Programmer Manual.

III.3.2. Principe de fonctionnement

Dans l'appareil, un canon à électrons envoie un faisceau d'électrons entre deux plaques horizontales. Chacune de ces plaques est reliée par un métal conducteur à deux entrées qui peuvent être connectées, par des fils terminées par des électrodes, aux points sur lesquels on veut pratiquer des mesures.

S'il existe une différence de tension (d.d.p) entre ces points celle-ci se retrouvera au niveau des plaques horizontales (plus ou moins amplifiée) et fera dévier le faisceau d'électrons vers la plaque la plus électropositive. D'autre part un système de plaques verticales relié à un dispositif électronique adéquat va permettre d'obtenir un balayage du faisceau à vitesse réglable de gauche à droite de l'écran de l'oscilloscope. Donc l'écran de l'oscilloscope pourra être étalonné verticalement en unités de tension ou d'intensité et horizontalement en unité de temps [9].

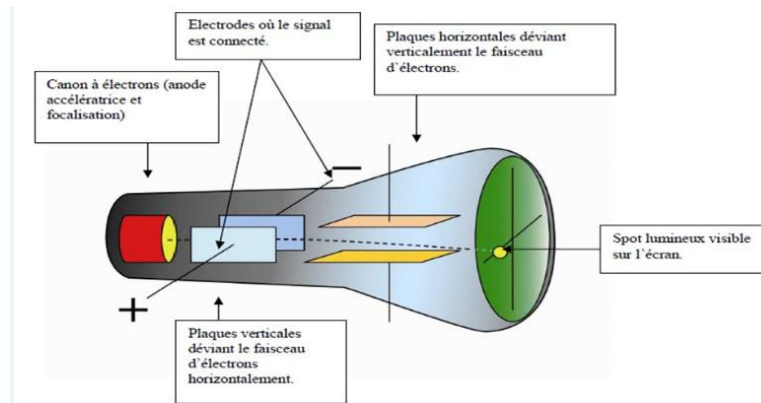


Figure.III.4 : Représentation schématique du fonctionnement de l'oscilloscope

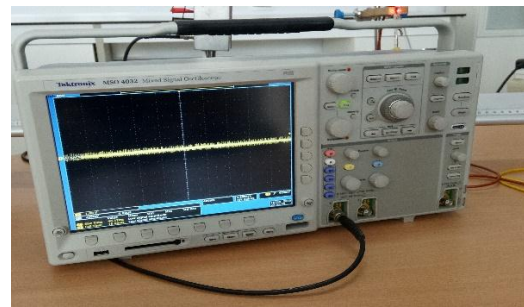


Figure.III.5 : Dispositif expérimental de l'oscilloscope

Le but principal d'utiliser l'oscilloscope est de mesurer le temps de réponse des systèmes PDLC élaborés dans notre labo en présence du champ appliqué sur la cellule par deux pinces (voir figure.III.5). L'oscilloscope est branché avec un générateur de courant (pour assurer le champ électrique), un amplificateur et d'un multimètre pour varier la tension appliquée. Comme on peut mesurer par ce montage expérimental le temps de descente des films PDLC après la coupure du champ électrique appliqué.

III.4. Microscopie à la lumière polarisée

III.4.1. Définition

La microscopie à la lumière polarisée est une technique couramment utilisée, pour étudier la morphologie et les transitions de phases (exemple de passage de l'état nématique à l'état isotropique) pour les composites polymère/cristaux liquides [12]. Cette technique permet de distinguer les domaines mésophases par rapport aux structures isotropes. Le suivi du changement de la morphologie de ces composites a été mené pour différentes concentrations en photo amorceur allant de 1% à 2.5% dans le mélange EGPEM/PPGDA900/5CB. Le microscope optique à lumière polarisée utilisé dans ce travail est Olympus BX-41 connecté à un appareil photo numérique et un ordinateur capable de stocker des images en haute résolution (voir figure.III.6).

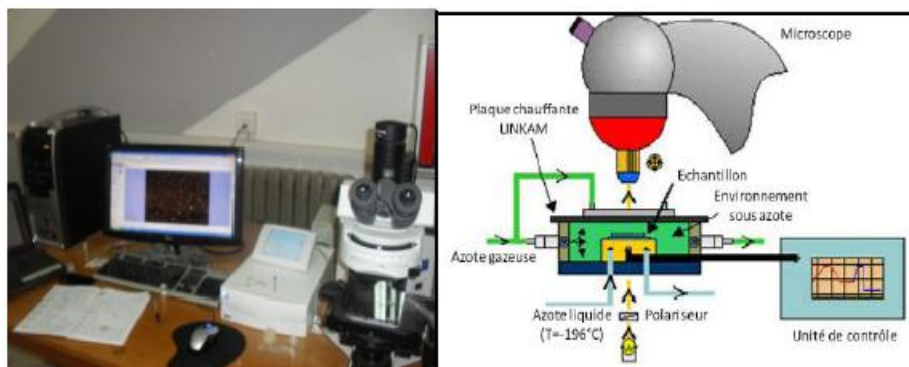


Figure.III.6 : Dispositif expérimental de l'analyse microscopie optique

III.4.2. Conditions d'observation au MOP

Afin d'obtenir des résultats reproductibles et comparables, il faut tout d'abord chercher les conditions d'observation optimales qui conviennent à l'ensemble des échantillons, puis les retenir pour l'ensemble de l'étude [7].

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

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les différents types de matériaux utilisés : le monomère-EGEPM, le cristal liquide-5CB, l'agent réticulant-PPGDA900 et le photoamorceur- Darocur 1173 ; et leurs caractéristiques, qui sont nécessaires dans l'élaboration de nos matériaux composites polymères/cristaux liquides à différentes concentrations en photo amorceur. Ensuite on a donné des généralités sur les différentes techniques d'analyse expérimentales utilisées pour caractériser nos matériaux élaborés et pour réaliser notre étude, tels que l'analyse spectroscopie FTIR, le MOP et l'oscilloscope.

Références Bibliographiques

- [1] D. Beroguaa, Master en chimie, Université de Tlemcen, (2016).
- [2] D. Merah, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2014).
- [3] A. Bouriche, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2012).
- [4] M. Zaouche chouaieb, Mémoire de Magister, université de Djelfa, (2015).
- [5] Z. Hadjou Bélaid, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2013).
- [6] W. Hamadouche, Master en chimie, Université de Tlemcen, (2018).
- [7] K. Beneddine, Master en physique, Université de Tlemcen, (2017).
- [8] A. Bendahou, Z. khouba, T. ben Abdallah, U. Maschke, Mésophase study of pure and doped cyanobiphenyl liquid crystals with salen-type systemes, liquid crystals, DOI: 10. 1080/02678292.1435827, (2018).
- [9] T. Benattous et A. Redjai, master en électrique, Université de Ouargla, (2012).
- [10] S. Bouadjela, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2018).
- [11] W. Li, Y. Cao, H. Cao, M. Kashima, L. Kong, H. Yang, Effets of the electro-optical properties of UV cured polymer dispersed liquid crystal films, polymer science, vol. 46,DOI : 10.1002/polb. 21471, (2008).
- [12] E. Prusinska-Kurstak, A. Kolakowska, S. J Klosowicz, Elastic polymer-dispersed liquid crystal electro optic transducers, molecular liquids, DOI : 10. 1016/j.molliq.03.087, (2018).

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons étudier la cinétique de photo-polymérisation sous rayonnement (UV) des systèmes de copolymère acryliques et des systèmes PDLC en effectuant un suivi par spectroscopie infrarouge. Une étude des propriétés électro-optiques des matériaux composites polymères/cristaux liquides (EGPEM/PPGDA900/5CB) sera présentée dans ce chapitre. L'étude de la morphologie de ces matériaux composites a été effectuée en utilisant un microscope optique à lumière polarisée MOP.

I. Etude de la cinétique de photo-polymérisation

I.1 La cinétique de photo-polymérisation de polymère

Les spectres des mélanges EGPEM/PPGDA/Darocur avant irradiation et après irradiation, montrent la présence des bandes caractéristiques sont celles des doubles liaisons acryliques, elles apparaissent à 1637 et 810 cm^{-1} . En présence du CL, cette dernière ne sera pas visible. La seule bande d'absorption qui sera suivie lors de la polymérisation est à 1637 cm^{-1} .

I.1.1 Mélange pour 1% en photo-amorceur

La figure I.1 montre la cinétique de photo-polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA en présence de 1% en poids du monomère, de Darocur pour laquelle nous avons superposé les spectres à différents temps d'irradiation. Après polymérisation, on observe une diminution de l'intensité pour la bande d'absorption à 1637 cm^{-1} pour disparaître au bout de 30 minutes.

L'analyse par spectroscopie FTIR nous confirme la conversion totale des liaisons acryliques après polymérisation.

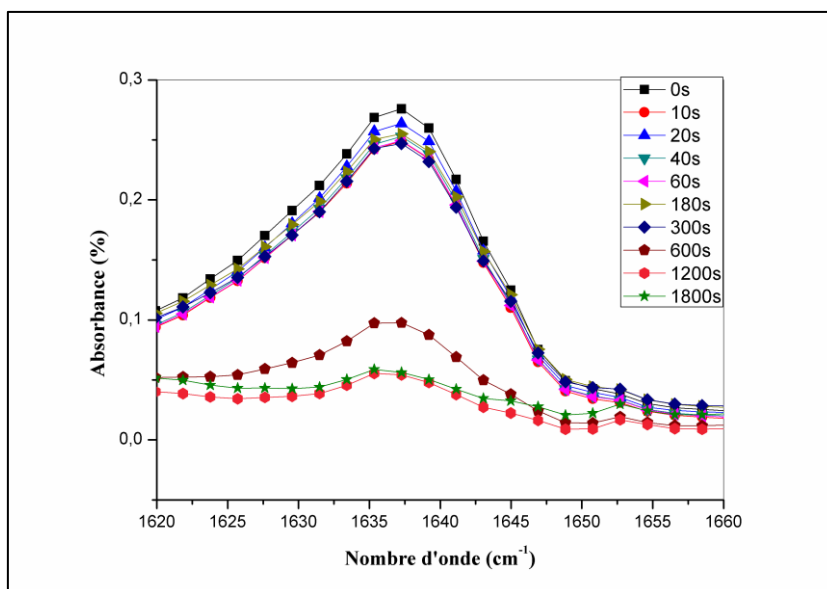


Figure.I.1 : Zoom du Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/avec 1% Darocur pour la bande 1637 cm^{-1} avant et après polymérisation.

I.1.2 Mélange pour 1.5% en photo-amorceur

La figure I. 2 montre la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA/1.5% de Darocur pour laquelle nous avons superposé les spectres à différents temps d'irradiation pour la bande à 1637 cm^{-1} . Ce résultat confirme que la polymérisation est quasi-complète et atteinte au bout de 10 min.

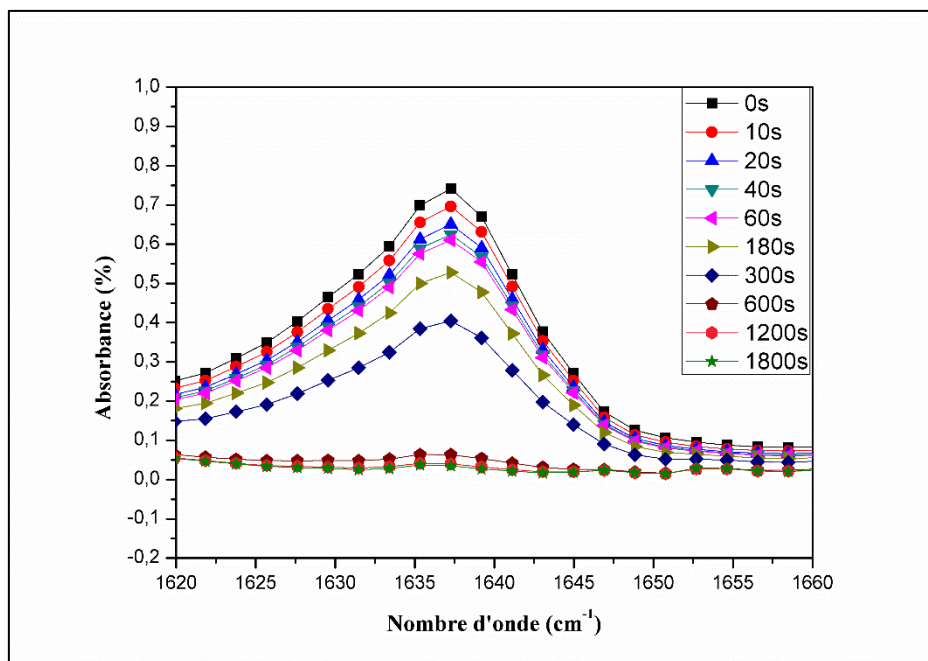


Figure.I.2 : Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/ avec 1.5% Darocur pour la bande 1637 cm^{-1} avant et après polymérisation.

I.1.3 Mélange pour 2% en photo-amorceur

La cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA/2% de Darocur pour laquelle nous avons superposé les spectres à différents temps d'irradiation pour la bande 1637 cm^{-1} est donnée sur la figure.I.3. Dans ce cas-là, on observe que la polymérisation quasi-complète est atteinte au bout de 10 min, nous remarquons que la bande acrylique disparaît complètement.

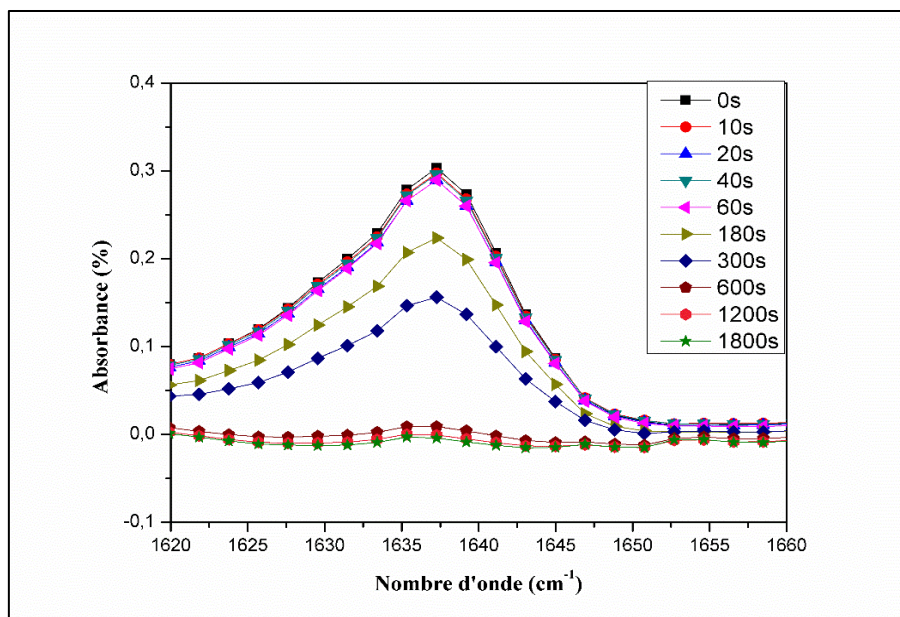


Figure.I.3 : Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/ avec 2% Darocur dans la bande 1637 cm^{-1} avant et après polymérisation.

I.1.4 Mélange pour 2.5% en photo-amorceur

De la même manière, la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA/2.5% de Darocur est représentée sur la figure I.4. On remarque qu'au bout de 5 minutes la bande acrylique disparaît complètement. Ce résultat confirme la conversion totale des liaisons acrylique après 5min de polymérisation.

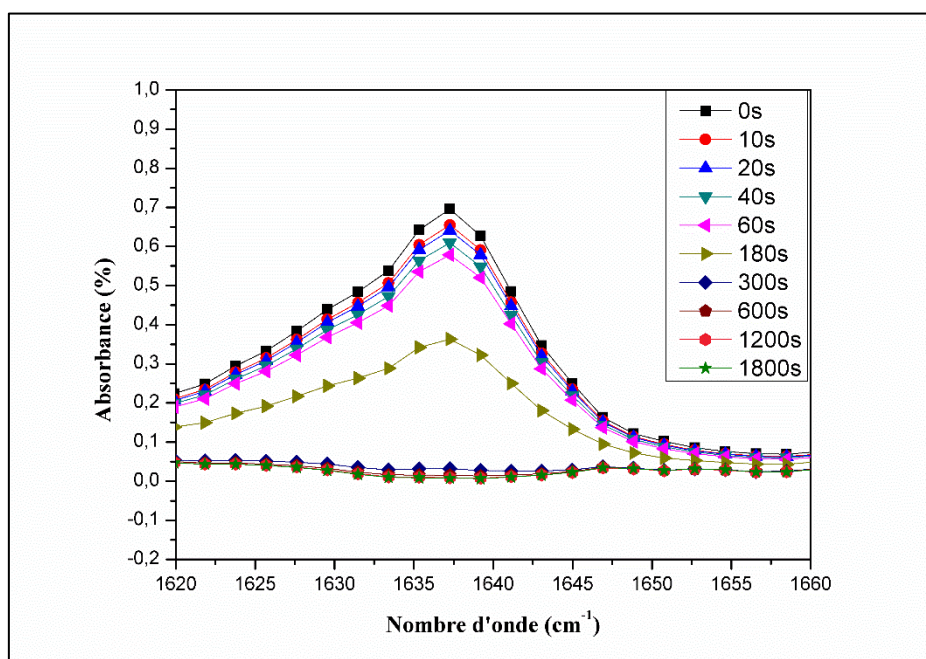


Figure.I.4 : Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/2.5% Darocur dans la bande 1637 cm^{-1} avant et après polymérisation.

I.1.5 Effet du pourcentage en photo-amorceur sur la cinétique de photo-polymérisation

Pour cette étude nous n'avons considéré que l'EGPEM comme monomère mélangé avec le PPGDA900 et le photo-amorceur à différentes concentrations (% en masse). La figure.I.5 représente le taux de conversion de la photo-polymérisation du système EGPEM/PPGDA900 en fonction du temps d'irradiation pour quatre concentrations en photo-amorceur de 1%, 1.5%, 2% et 2.5%. Nous remarquons que la polymérisation est très rapide, après une minute ensuite elle devient lente pour atteindre un plateau au bout de 600s pour les systèmes 2% et 2.5% en Darocur. Pour le mélange avec 2.5% en Darocur, le taux de conversion atteint de 99.38%. Par ailleurs, pour le pourcentage de 2% et 1.5% il est entre de 98% et 94.03% et pour le mélange de 1% en Darocur on observe un taux de conversion plus faible de 75%.

L'augmentation de la concentration en photo-amorceur entraîne une augmentation de la vitesse de polymérisation, ainsi nous concluons que plus la concentration en photo-amorceur est élevée plus le taux de conversion est important. On peut conclure que le réseau en présence de 2.5% en photoamorceur est bien réticulé et stable car on a une consommation totale des bandes acryliques et une vitesse de polymérisation très rapide.

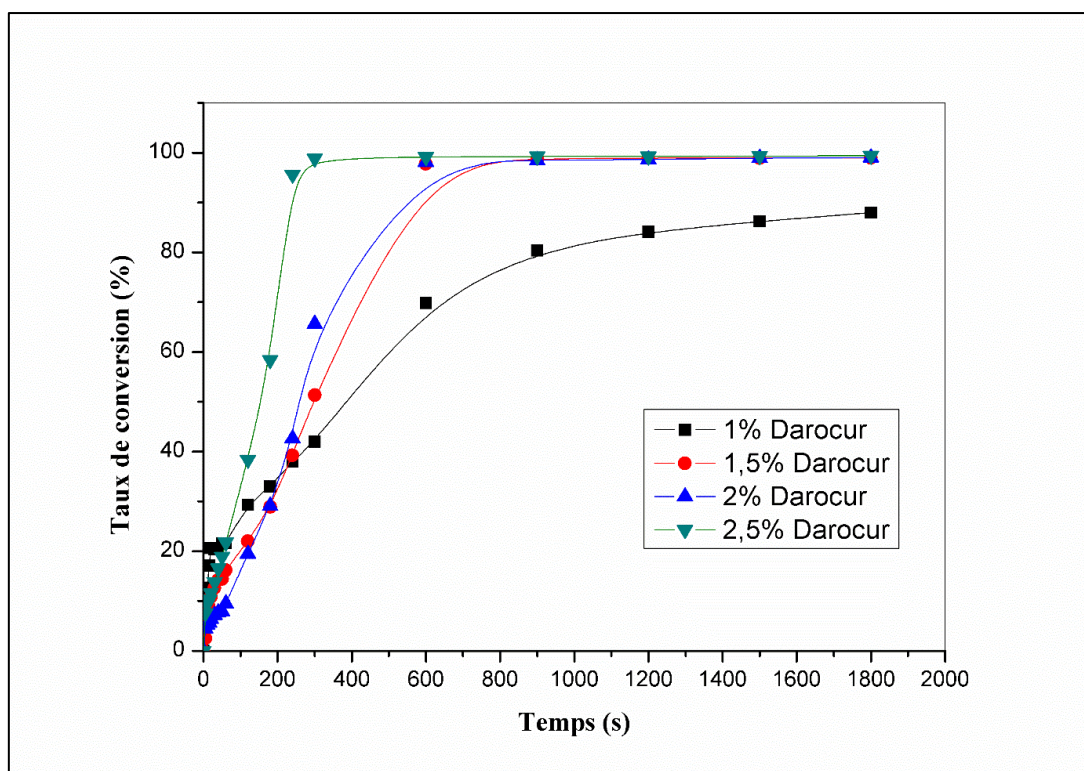


Figure.I.5 : Le taux de conversion du système EGPEM/PPGDA900 en fonction du pourcentage en photo-amorceur

I.2 La cinétique de photo-polymérisation des systèmes PDLC

Les figures I.6, I.7, I.8 et I.9 présentent des superpositions des spectres infrarouges des matériaux élaborés avant et après polymérisation du mélange d'EGPEM/PPGDA900/5CB à différents pourcentages en photo-amorceur. Pour cela, nous avons considéré la bande C=C à 1637 cm^{-1} pour suivre le taux de conversion de cette polymérisation en présence du CL. Entre 1% et 1.5% en photo-amorceur la bande acrylique ne disparaît pas même après 30 minutes, et pour les compositions allant de 2% à 2.5% en photo-amorceur, nous observons que la consommation des bandes C=C, atteignent des valeurs importantes à partir de 20 min d'irradiation.

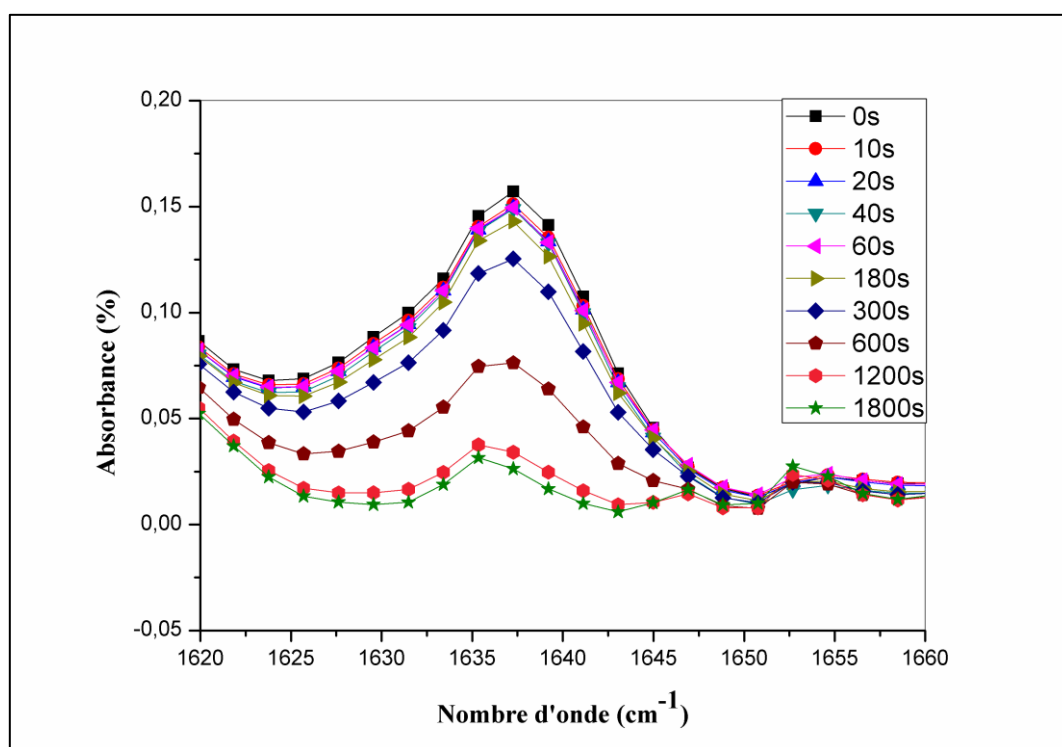


Figure.I.6 : Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/5CB/avec 1% Darocur dans la bande 1637 cm^{-1} avant et après polymérisation

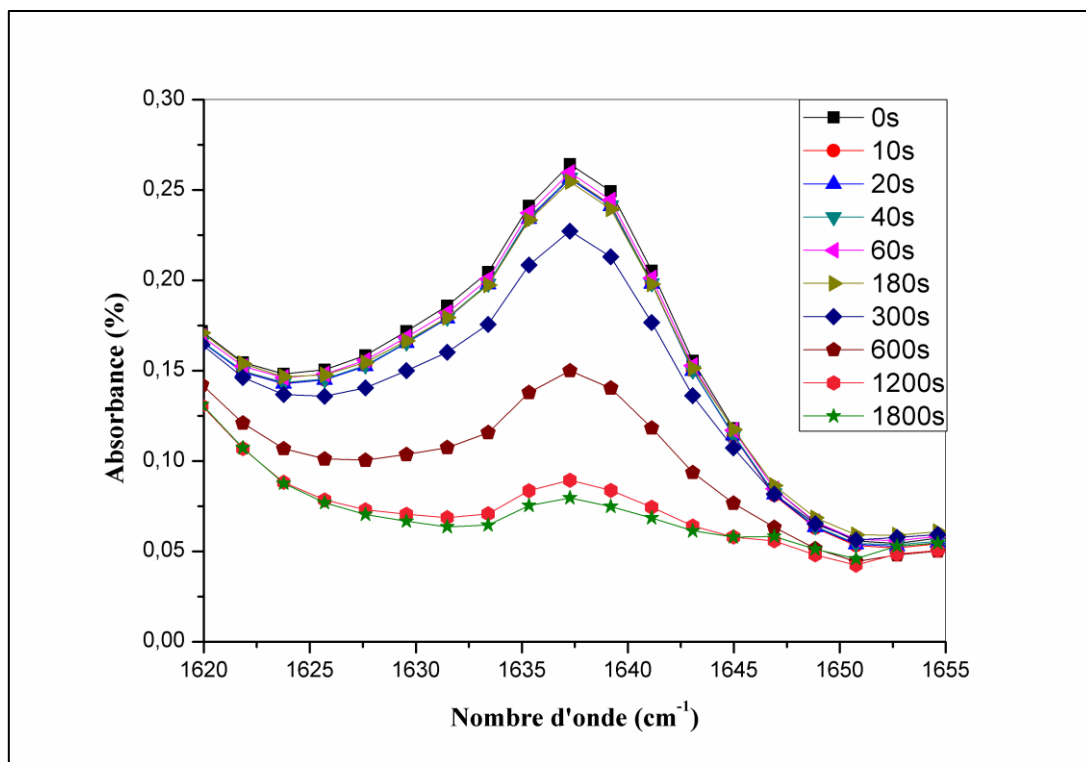


Figure.I.7 : Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/5CB/avec 1.5% Darocur dans la bande 1637 cm⁻¹ avant et après polymérisation.

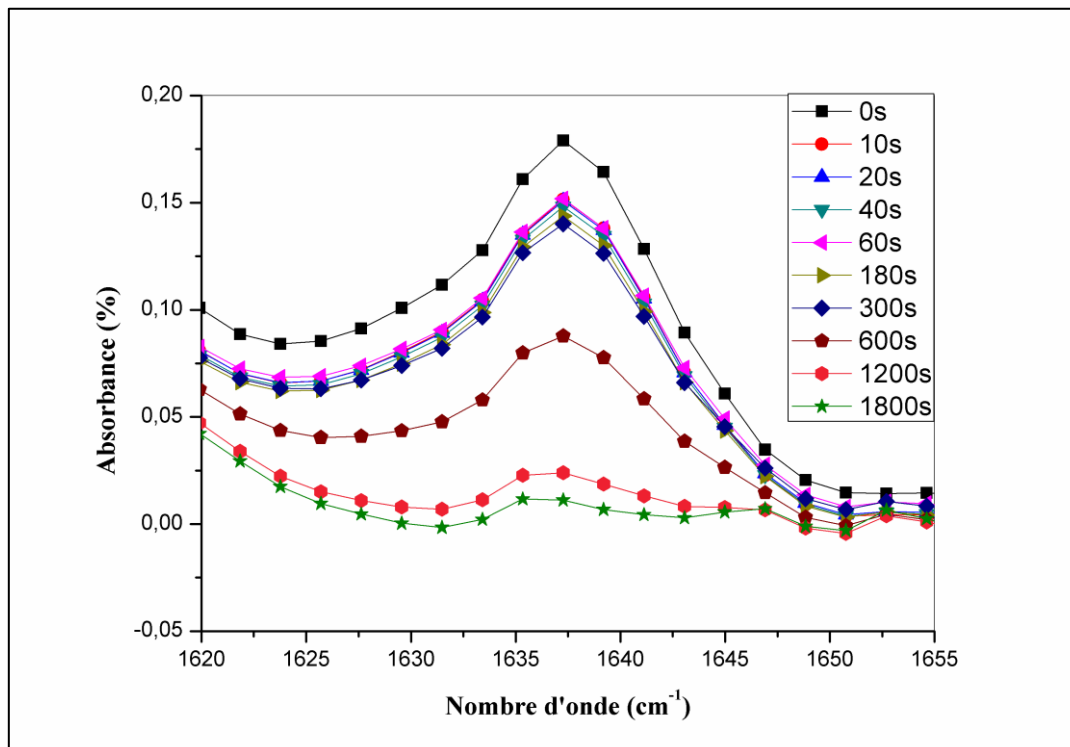


Figure.I.8 : Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/5CB/avec 2% Darocur dans la bande 1637 cm⁻¹ avant et après polymérisation.

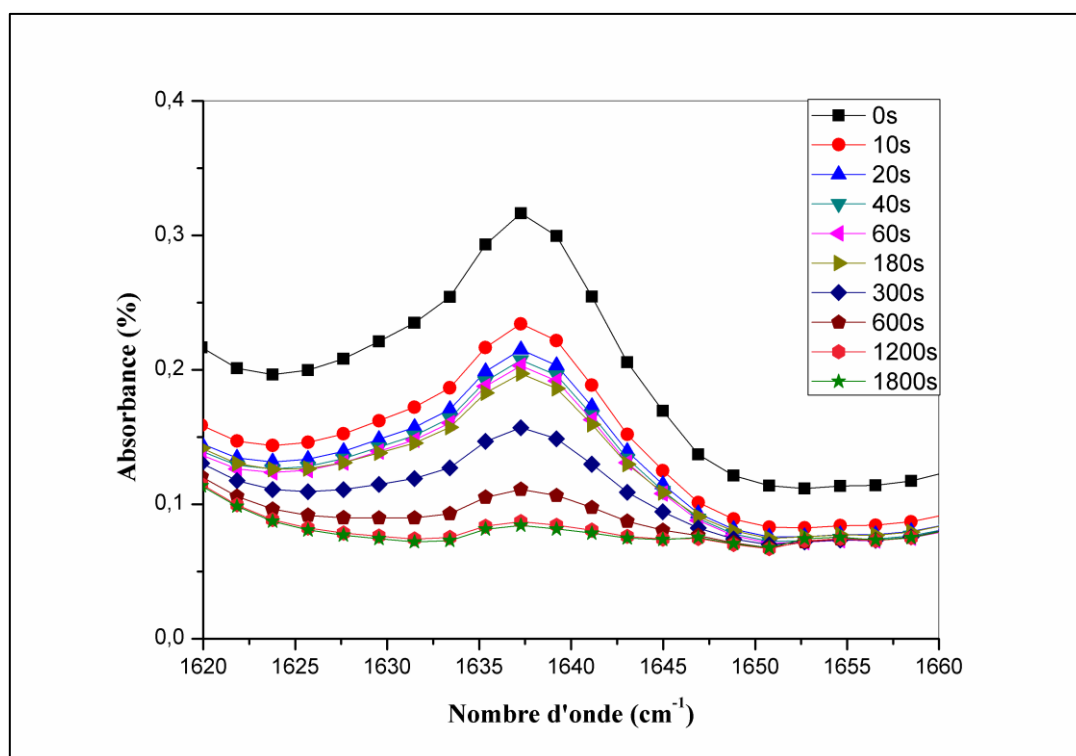


Figure.I.9 : Zoom du spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange EGPEM/PPGDA900/5CB/avec 2.5% Darocur dans la bande 1637 cm^{-1} avant et après polymérisation.

La figure.I.10 nous montre d'une façon plus explicite la dépendance entre le taux de conversion et la concentration en photo-amorceur pour les matériaux composites EGPEM/PPGDA900/ 5CB. On peut conclure que plus la concentration en photo-amorceur est importante plus le taux de conversion est élevé, par contre, nous obtenons de faible taux de conversion pour les concentrations plus faible. Ceci est évident car plus la masse en photo-amorceur est importante plus la vitesse du consommation des bandes acrylique de doubles liaisons est importante.

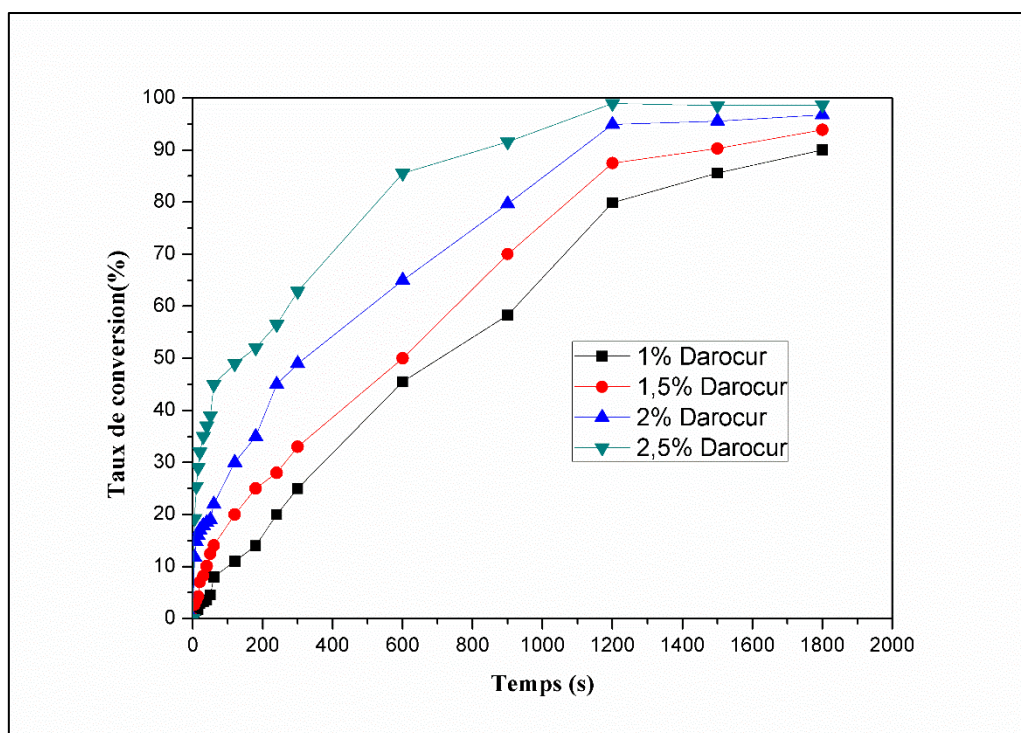


Figure.I.10 : Le taux de conversion du système EGPEM/PPGDA900/5CB en fonction du pourcentage en photo-amorceur

I.3 Effet de la nature du mélange sur la cinétique de polymérisation

Si on regroupe les résultats trouvés auparavant, on peut tirer l'influence de la présence du CL dans le mélange monomère EPGEM/ PPGDA900/ Darocur, sur la cinétique de la réaction de photo-polymérisation.

La figure I.11 montre l'évolution du taux de conversion du mélange EPGEM/ PPGDA900/ Darocur avec et sans CL 5CB en fonction du temps de polymérisation. On remarque que la réaction de photo-polymérisation est plus rapide dans les premières minutes (jusqu'au 3min) pour le composite PDLC que pour la matrice. Ceci nous permet de dire que le CL joue le rôle d'un plastifiant (diluante) et il accélère la réaction dans les premières minutes. On observe qu'entre 3 et 20 min la cinétique est plus rapide pour la matrice et le taux de conversion atteint les 100% au bout de 5min, par contre pour les PDLC on a un taux de 100% après 20min d'irradiation. On peut expliquer cette diminution de la vitesse pour les PDLC par le phénomène de séparation de phase où on a la formation des gouttelettes en CL ce qui diminue la mobilité des monomères pour terminer la formation des chaînes polymériques.

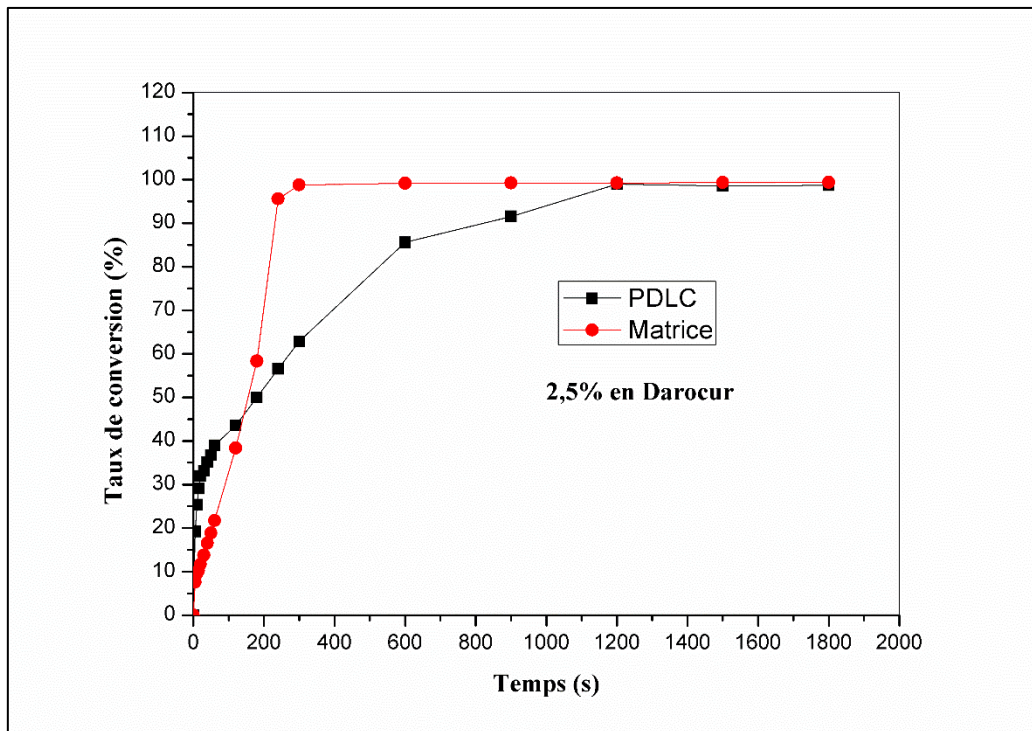


Figure.I.11 : Le taux de conversion du système EGPEM/PPGDA900 en présence et en absence du CL 5CB en fonction du temps d'irradiation

II. Etude électro-optique

II.1. Effet de l'épaisseur

Cette étude a été réalisée pour le système EGPEM/PPGDA900/5CB à différents pourcentages en photo-amorceur, élaborés sous rayonnement UV par la méthode PIPS. Les mesures des épaisseurs des échantillons ont été faites à l'aide d'un micromètre. La mesure se fait dans un endroit où le faisceau de la lumière du Laser traverse l'échantillon lors de l'étude électro-optique [1].

La fréquence de la tension sinusoïdale appliquée est fixée à 1425 Hz. Pour assurer une réponse électro-optique de nos films, on a fait au préalable des tests de conduction électrique sur la couche conductrice de chaque lame ITO utilisée dans nos échantillons. L'effet de l'épaisseur sur la réponse optique est montré sur les figures traduisant l'évolution du temps de réponse d'un film PDLC en fonction de la tension appliquée pour différentes épaisseurs du film et pour quatre concentrations en photo-amorceur. On observe lorsque l'épaisseur du film augmente le temps de réponse est important. Ceci est évident car un film épais demande plus du temps pour que toutes les gouttelettes puissent s'orienter.

Un film d'épaisseur faible répond rapidement que celui de grande épaisseur, pour les quatre pourcentages en photo-amorceur (1%), (1.5%), (2%) et (2.5%) comme nous montre les quatre figures (II.1, II.2, II.3 et II.4) [2]. Ces figures nous montrent aussi que les différents mélanges atteignent un temps de réponse très réduit pour un voltage autour de 40 Volts. Cette tension qui s'appelle tension de saturation est très faible pour le mélange à 2.5% en photo-amorceur elle est de l'ordre de 20 Volt ce qui conduit à un bon matériau PDLC élaboré.

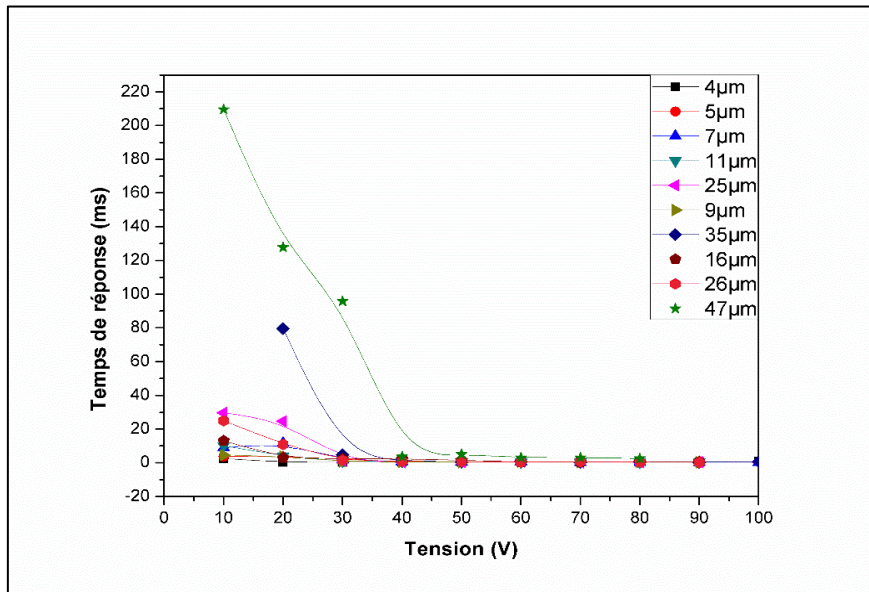


Figure.II.1 : l'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 1% en photo-amorceur en fonction de la tension appliquée

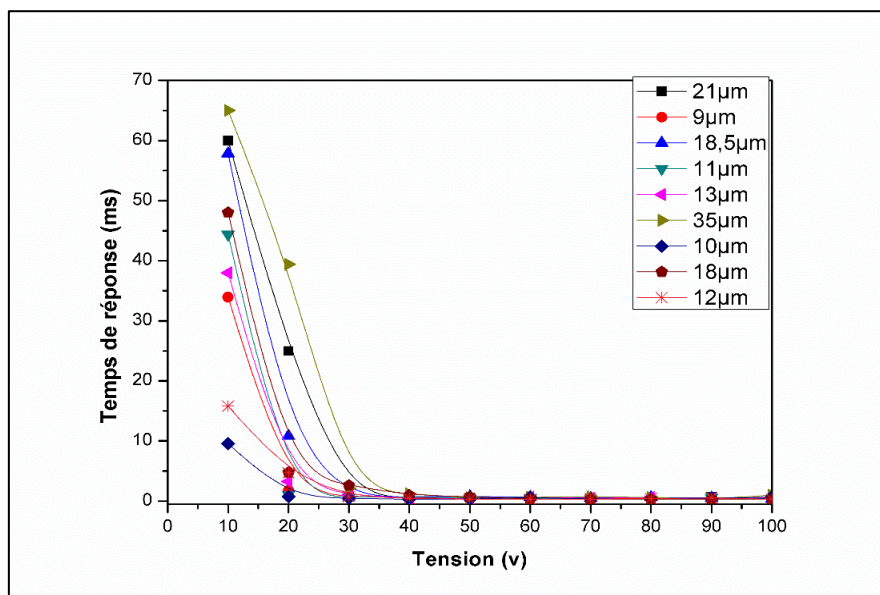


Figure.II.2 : l'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 1.5% en photo amorceur en fonction de la tension appliquée

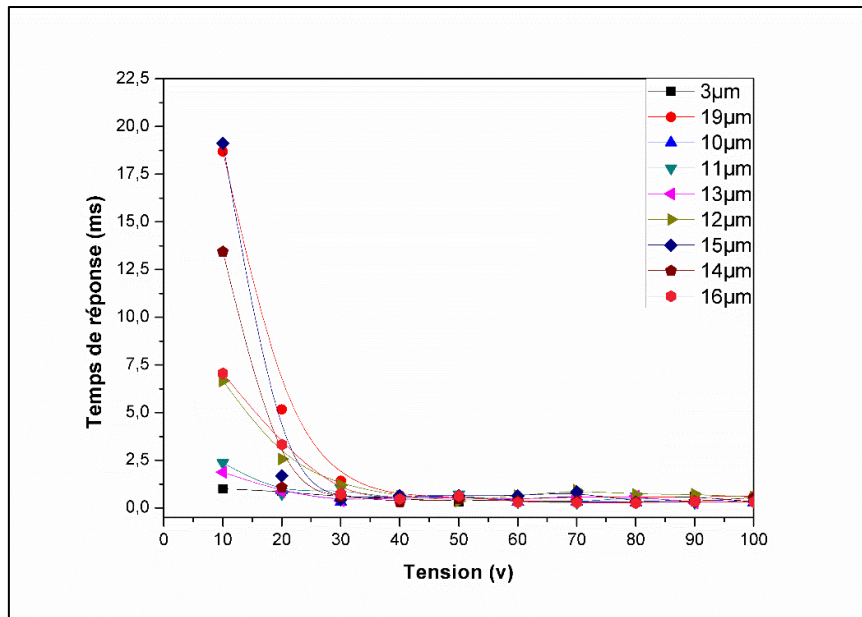


Figure.II.3 : l'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 2% en photo-amorceur en fonction de la tension appliquée

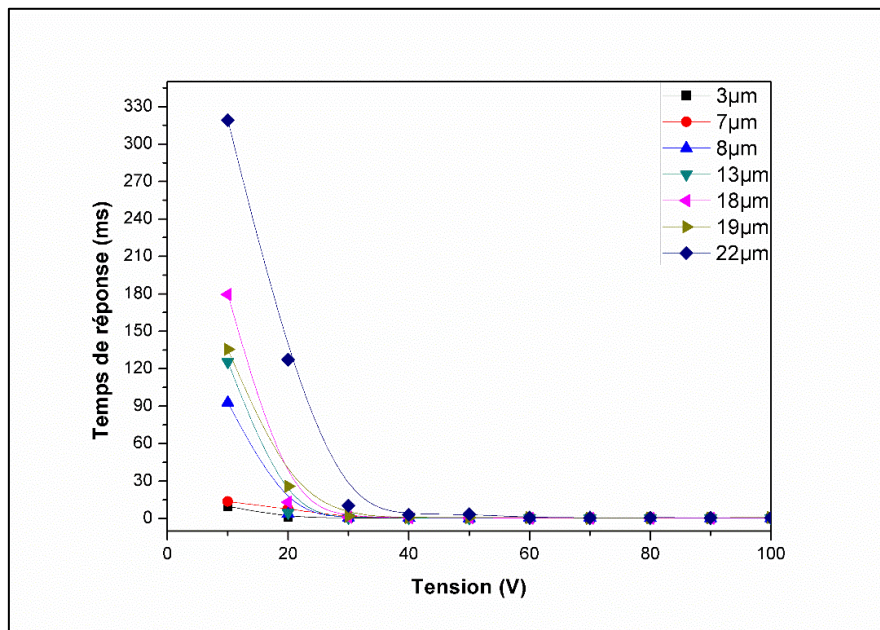


Figure.II.4 : l'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 2.5% en photo-amorceur en fonction de la tension appliquée.

La figure.II.5 montre l'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en fonction de la tension appliquée pour les quatre compositions du mélange pour une épaisseur de 11µm. On observe que le temps de réponse diminue légèrement pour les faibles voltages, lorsque le pourcentage en photo-amorceur augmente. Mais tous les mélanges ont un temps de réponse de l'ordre de 1ms à partir d'un voltage de 20 Volts. Ceci est expliqué par le

fait que le système à 2% en Darocur possède un réseau polymère un peu large (effet d'encrage faible) et plus stable car la réaction de photo-polymérisation est plus rapide dans ce cas. Pour cette raison on a une bonne réponse électrooptique (temps de réponse faible) pour les composites en présence d'un pourcentage en Darocur $\geq 2\%$. On peut dire aussi que lorsqu'on augmente la concentration en Darocur à 2.5% le degré de polymérisation sera faible et le nombre de réticulation est important, pour cela ce film ne répond pas à une tension de 10Volts, il répond à 20volts avec un temps de réponse faible de l'ordre de 4.75ms.

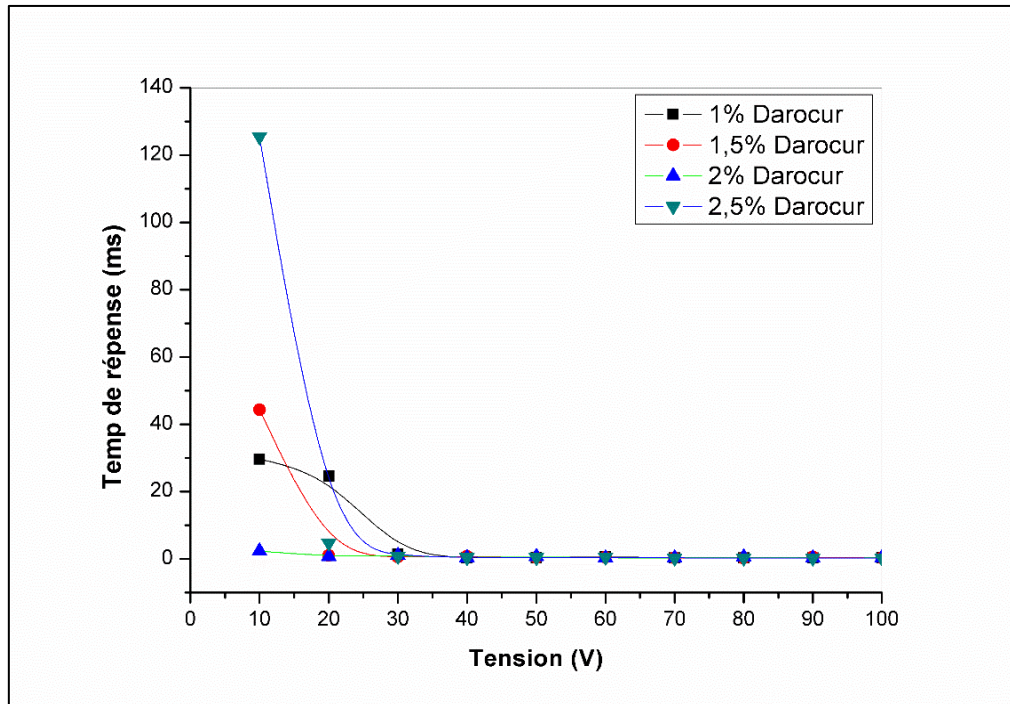


Figure.II.5 : l'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en fonction de la tension appliquée pour les quatre compositions du mélange pour une épaisseur de $11\mu\text{m}$

La figure.II.6 montre l'évolution du temps de descente du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 1.5% en photo-amorceur en fonction de la tension appliquée. On observe que le temps de descente d'un film d'épaisseur plus élevée est faible par rapport au temps de descente d'un film d'épaisseur plus petite. Ceci est due au fait qu'un échantillon de faible épaisseur répond rapidement ; par conséquent il relaxe lentement, par contre un échantillon épais répond lentement et il relaxe rapidement. On remarque aussi que le temps de descente augmente légèrement en fonction du champ appliqué. On explique cela par l'effet de confinement au niveau de paroi du film pour l'échantillon de faible épaisseur qui empêche les gouttelettes en CL de s'orienter vers leurs états d'équilibre en absence du champ appliqué. Par

contre pour un film épais le nombre de gouttelettes est plus important et le contact entre les domaines en CL avec les lames est plus faible, c'est pour cette raison qu'il relaxe rapidement.

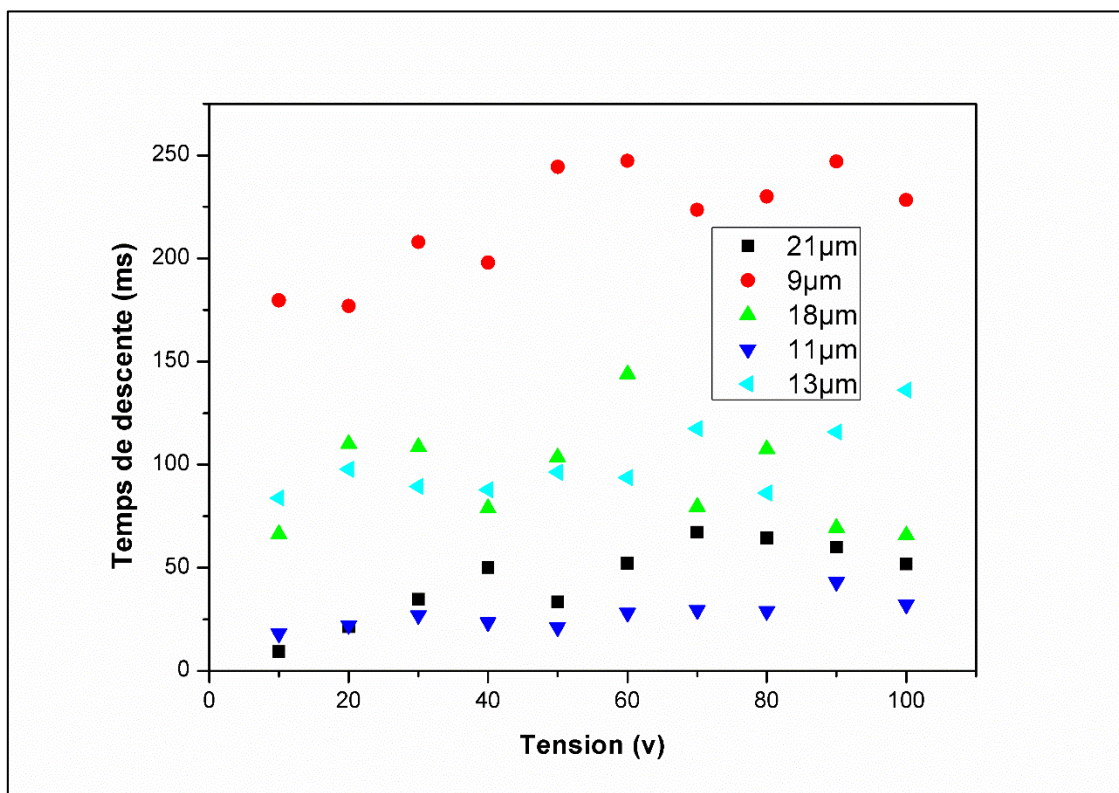


Figure.II.6 : l'évolution du temps de descente du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 1.5% en photo-amorceur en fonction de la tension appliquée.

La figure.II.7 montre l'évolution de la tension V_{90} du système EGPEM/PPGDA900/5CB en fonction de l'épaisseur du film pour les quatre compositions du mélange. La littérature montre que plus la V_{90} est faible plus on a une meilleure réponse électro-optique et un bon matériau PDLC qui commute rapidement à des faibles tensions. On observe clairement que la meilleure réponse électro-optique pour notre système est obtenue pour le composite EGPEM/PPGDA900/5CB à 2.5% en photo-amorceur.

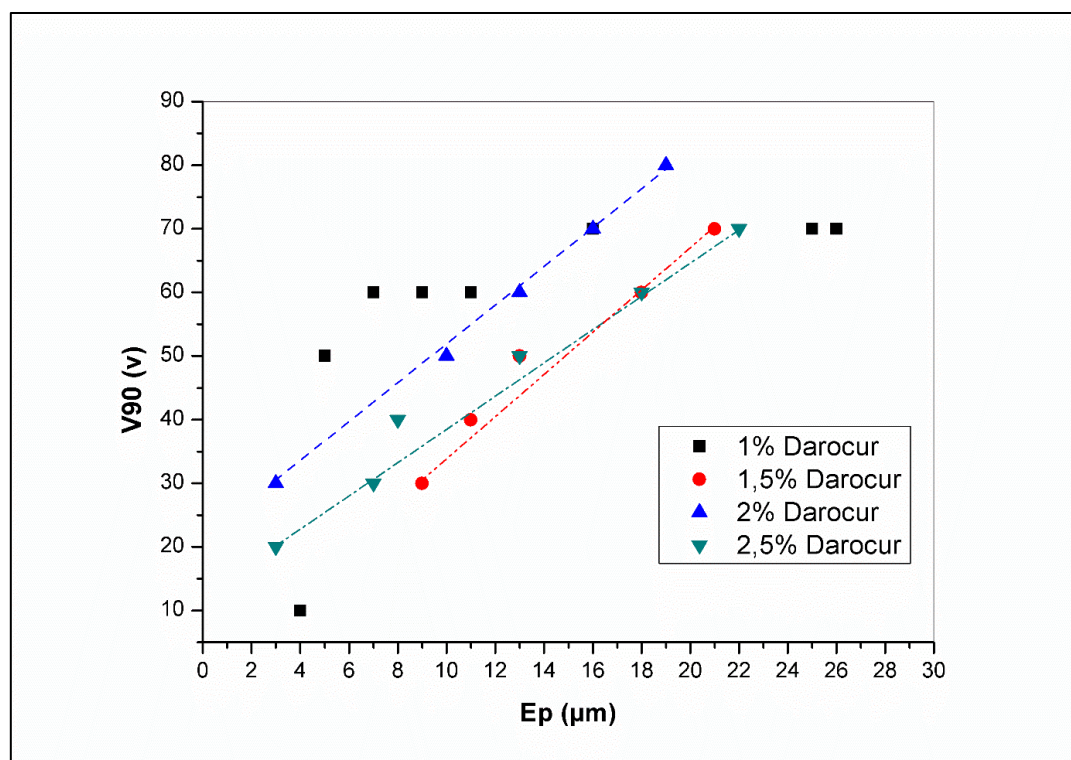


Figure.II.7 : La tension V_{90} du système EGPEM/PPGDA900/5CB en fonction de l'épaisseur du film pour les quatre compositions du mélange.

II.2. Effet de la fréquence du signal

On a réalisé une étude complémentaire en fonction de la fréquence du signal pour avoir l'influence de cette dernière sur la réponse électro-optique de nos mélanges. La figure II.8 représente l'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 2% en photo-amorceur en fonction de la fréquence du signal pour une tension de 40 Volts (la tension de saturation). Nous remarquons que plus la fréquence est importante, plus le temps de réponse pour une telle épaisseur est faible. On observe aussi que lorsque l'épaisseur d'un film est importante on a un temps de réponse élevé, car un film épais demande plus d'énergie pour orienter toute les molécules en CL [3].

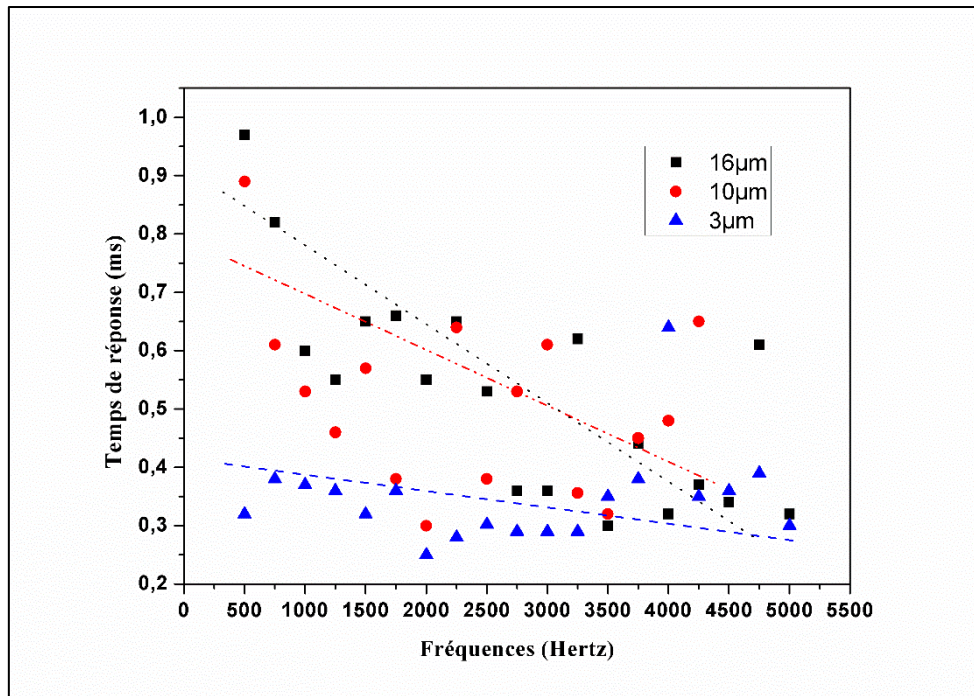


Figure.II.8 : l'évolution du temps de réponse du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 2% en photo-amorceur en fonction de la fréquence du signal appliqué

La figure.II.9 nous donne l'évolution du temps de descente du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 2% en photo-amorceur en fonction de la fréquence du signal pour une tension de 40 Volts. On constate que la fréquence est inversement proportionnelle au temps de descente de ces systèmes. On observe aussi qu'en moyenne, pour une telle tension appliquée, un film d'épaisseur importante relaxe rapidement (le temps de descente diminue) que celles d'un film de faible épaisseur.

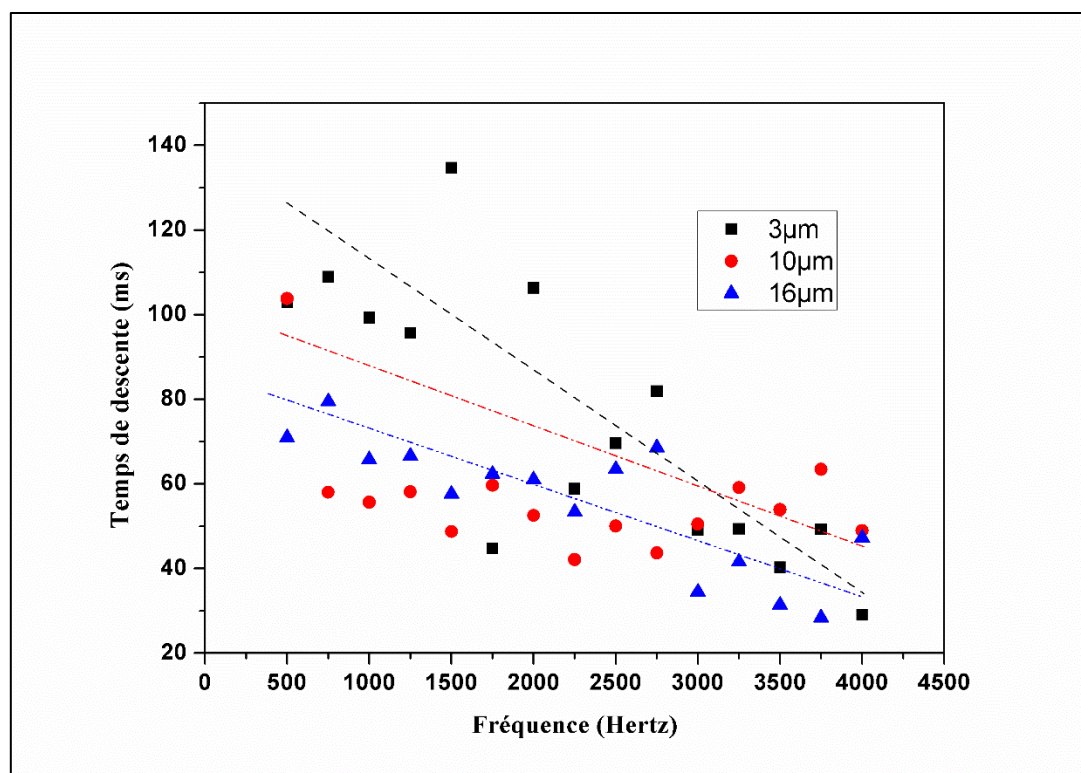
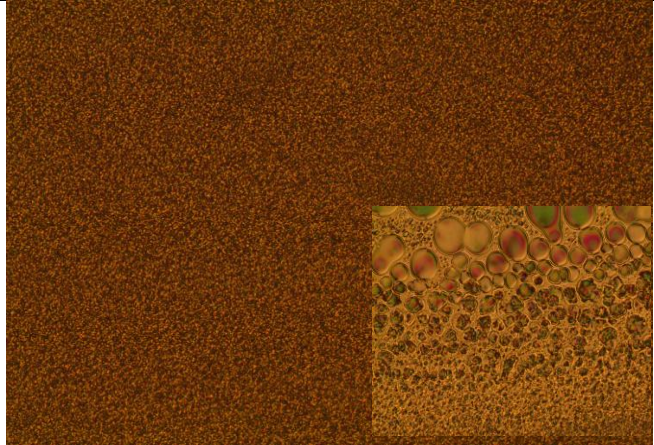
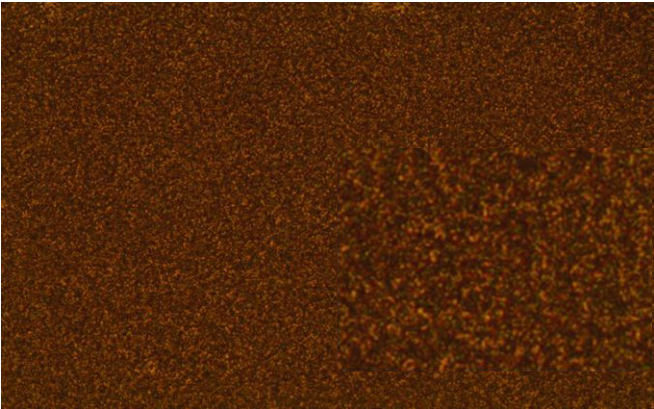
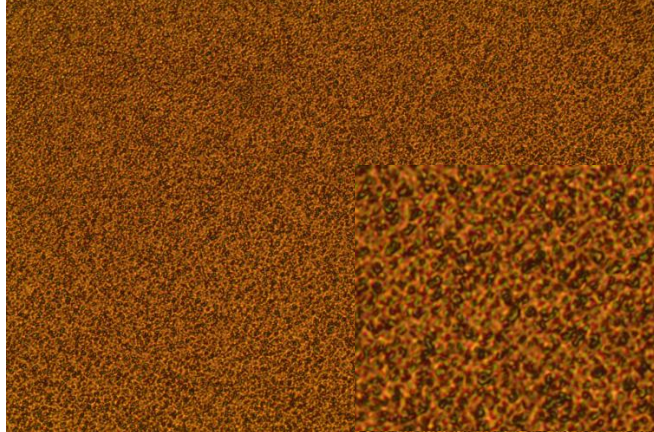


Figure.II.9 : l'évolution du temps de descente du système EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 2% en photo-amorceur en fonction de la fréquence appliquée

III. Etude morphologique

Cette caractérisation a pour but la confirmation des résultats trouvés. Les photographies ci-dessous représentent la morphologie de ce système à différentes concentrations en photo-amorceur à température ambiante de 20°C. Les mélanges sont irradiés sous rayonnement UV pendant 30 min. La figure III.1 nous permet de dire que la morphologie des mélanges en présence de 1% et 1.5% en Darocur n'est pas vraiment nette ; on a une dispersion des gouttelettes en CL non homogène (formation des gouttelettes de différentes tailles) [4] ; car on a un réseau qui n'est pas vraiment dense et instable. Par contre pour les compositions allant de 2% à 2.5% en photo-amorceur, nous observons que le réseau est plus dense et on a une dispersion des gouttelettes en CL bien homogène.

Cela confirme les résultats trouvés par l'étude électro-optique et FTIR, où on a trouvé un temps de réponse réduit pour des pourcentages en photo-amorceur élevés (figure.II.5). On a trouvé aussi que le taux de conversion atteint les 100%, avec une vitesse de polymérisation importante, pour la composition en présence de 2.5% en Darocur (figure.I.10).

| EGPEM/5CB/PPGDA900 | |
|----------------------------------|--|
| 1% en photoamorceur |  |
| 1.5% en photoamorceur |  |
| 2% en photoamorceur |  |

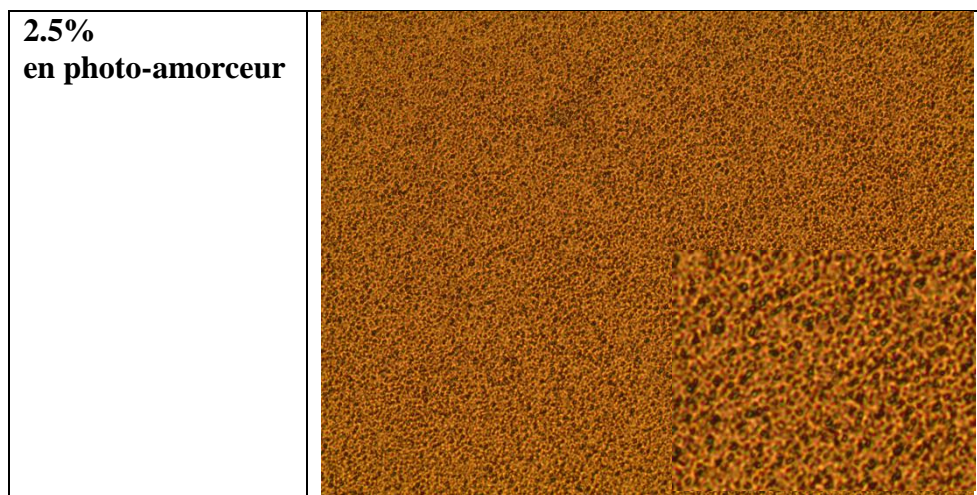


Figure.III.1 : Morphologies des systèmes EGPEM / PPGDA900 / 5CB en fonction de la teneur en Darocur observés par MOP (40 x) P/A parallèles.

Références bibliographique

- [1] S. Tlemçani, mémoire de magister, Université de Tlemcen, (2010).
- [2] R. R. Deshmukh, M.K. Malik, Effects of the composition and nematic-isotropic phase transition on the electro-optical responses of unaligned polymer-dispersed liquid crystals. I. composites of poly (methyl methacrylate) and EB, polymer science, vol. 108, Doi:10.1002/app.27906, (2008).
- [3] J. -W. Han, Temperature dependence of electro-optical characteristics of polymer dispersed liquid crystal films, liquid crystals, 28:10, 1487-1493, DOI: 10. 1080/02678290110067524, (2010).
- [4] J. Woo lee, J. Ki Kim, F. Ahmad, M. Jamil, Y. Jae Jeon, properties of thiol-vinyl PDLC films without additional photo initiator, liquid crystals, 41:8,1109-115, Doi: 10.1080/02678292.904013, (2014).

Conclusion générale

Ce travail avait comme objectif l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites de type PDLC obtenus par séparation de phase induite par polymérisation (PIPS) sous rayonnement UV pour des applications électro-optiques.

Afin de réaliser cette étude, nous avons utilisé un mélange initial homogène constitué d'un cristal liquide nématique 5CB, un monomère acrylique EGPEM un agent réticulant de type PPGDA900 et un photo-amorceur Darocur 1173. Le temps d'irradiation par les rayonnements UV des échantillons était de 30 min, pour la formation d'un réseau polymère doté de bonnes propriétés mécaniques.

Pour réaliser notre étude expérimentale on a décidé d'utiliser plusieurs techniques d'analyse disponibles dans notre laboratoire LRM, tels que l'oscilloscope, la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et le Microscope Optique à lumière Polarisée (MOP). Pour le système EGPEM/5CB/PPGDA900 à différentes concentrations en photoamorceur élaboré sous rayonnement UV, les résultats obtenus ont montré que plus la concentration de photo amorceur est importante plus on a de meilleures propriétés électro-optiques.

L'étude par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier « FTIR » présente deux étapes. La première consiste à déterminer le taux de conversion de polymérisation du monomère acrylique à différents pourcentages en photoamorceur élaborée en absence du cristal liquide. La deuxième étape est l'élaboration d'un système (EGPEM/PPGDA900/5CB) irradié sous rayonnements UV pour lequel la cinétique de polymérisation a été suivie en variant la masse du photoamorceur. Les résultats nous permettent de déduire que la polymérisation est rapide pour le monomère acrylique en absence du cristal liquide par contre, la présence du cristal liquide freine cette polymérisation, ainsi plus cette dernière est importante plus le taux de conversion est élevé. Et plus la concentration en photoamorceur est élevée plus le taux de conversion est important.

Les résultats obtenus par l'étude électro-optique montrent que le composite EGPEM/5CB/PPGDA900 en présence de 2.5% en photo amorceur, à différentes épaisseurs du film, possède une meilleure réponse électro-optique ; un temps de réponse et la tension V90 faible. Pour les autres systèmes, sous un champ appliqué à différentes tensions, on a trouvé que le temps de réponse diminue lorsque la concentration en photoamorceur augmente.

L'étude de la morphologie par MOP du système (EGPEM/5CB/PPGDA900) a permis d'avoir l'évolution de la dispersion des gouttelettes ségréguées en cristal liquide 5CB suivant la concentration en photoamorceur (Darocur 1173), ainsi plus la teneur en Darocur est importante, plus la dispersion des domaines en CL est homogène et on a un réseau réticulé dense et stable. L'augmentation de la concentration en photoamorceur conduit généralement à la diminution des performances électro-optiques comme le temps de réponse, la tension V_{90} et la tension de la saturation.

Comme perspective de ce travail, nous envisageons une étude sur :

- Effet de la concentration et la nature du cristal liquide sur la cinétique de photopolymérisation, en tenant compte l'effet de la température.
- Etude par UV-Visible et par microscopie électronique à balayage (MEB) sont très importantes pour confirmer les résultats obtenus par oscilloscope et par MOP pour voir, d'une manière détaillée, la structure des systèmes formés.

Résumé : Les matériaux composites de type PDLC (polymer Dispersed Liquid Crystals), consistent à une dispersion des micros ou nano-gouttelettes de cristal liquide dans une matrice de polymère. Ces composites présentent un intérêt considérable pour leurs nombreuses applications telles que les vitrages à opacité contrôlée, les écrans de visualisation et les cartes de température en médecine. Dans ce travail ces systèmes sont élaborés à partir de la méthode de séparation de phase induite par polymérisation (PIPS) sous rayonnement UV. Les mélanges initiaux composés du monomère Ethylène Glycol Phényle Ether Méthacrylate (EGPEM) et le cristal liquide nématique 5CB, en présence du photo-amorceur Darocur 1173 à différentes concentrations. La caractérisation par les techniques de la spectroscopie infra-rouge (FTIR), l'oscilloscope et le MOP, a permis de vérifier et de confirmer que la meilleure réponse électro-optique et le bon matériau PDLC est obtenu pour le composites EGPEM/PPGDA900/5CB en présence de 2.5% en photo-amorceur.

Mots clés : Matériaux composites PDLC, cristal liquide 5CB, polymérisation, acryliques, électro-optique.

Abstract: PDLC composite materials (Polymer Dispersed Liquid Crystals), consist of a dispersion of micro or nano-droplets of liquid crystal in a polymer matrix. These composites are of considerable interest for their many applications such as opacity-controlled glazing, visual displays and temperature maps in medicine. In this work, these systems are developed from the method of phase separation induced by polymerization (PIPS) under UV radiation. Initial mixtures composed of the monomer ethylene glycol phenyl ether methacrylate monomer (EGPEM) and 5CB nematic liquid crystal, in the presence of photoinitiator Darocur 1173 at different concentrations. The characterization by the techniques of infrared spectroscopy (FTIR), the oscilloscope and the MOP, made it possible to verify and confirm that the best electro-optical response and the right PDLC material is obtained for the composites EGPEM/5CB/PPGDA900 in the presence of 2.5% in photoinitiator.

Key words: composite materials of the PDLC, liquid crystal 5CB, polymerization, acrylics, electro-optical.

الملخص:

تتكون المواد المركبة من نوع PDLC (تفرق الكريستال السائل في البوليمر)، تتكون من تشتت المتناهية الصغر او النانو قطرات من الكريستال السائل في مصفوفة البوليمر. هذه المركبات هي ذات أهمية كبيرة للعديد من التطبيقات الخاصة بهم مثل زجاج التعقيم، شاشات العرض والرسوم البيانية لدرجة الحرارة في الطب. في هذا العمل، يتم تحضير هذه الأنظمة بطريقة فصل الطور الناتج عن البلمرة (PIPS) تحت اشعاع فوق البنفسجية لمزيج من مونمر الاثيلين جليكول فينيل اثيل ميثاكريلات (EGPEM) والكريستال السائل 5CB في ظل وجود مفعول ضوئي (Darocur 1173) الى تراكيز مختلفة. تقنيات توصيف التحليل الطيفي بالأشعة الحمراء (FTIR)، مرسمة الذبذبات (اوسليسكوب) وضوء الاستقطاب المجهرى (MOP)، يسمح بالتحقق والتأكد ان أفضل إجابة كهربائية بصرية هي للمركب المواد PDCL EPGEM/5CB/PPGDA900 في وجود 2,5% من المفعول الضوئي.

مصطلحات علمية : المواد المركبة PDLC, الكريستال السائل, البلمرة الضوئية, الاكريليك, الكهربائبة الضوئية.