



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID-TLEMEN**  
**FACULTE DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**LABORATOIRE DE RECHERCHE SUR  
LES MACROMOLECULES (LRM)**

## THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTEUR EN PHYSIQUE**  
Spécialité: Physique des polymères

Par

**Mme BOUADJELA SALIMA ep. HOUARI**

Sur le thème

---

### **Insertion des nanoparticules dans les systèmes PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal)**

---

Soutenue publiquement le 27 février 2018 à Tlemcen devant le jury composé de:

Professeur CHABANE SARI. Nasreddine	Université de Tlemcen	Président
Maitre de conférences ABDOUNE Fatima Zohra	Université de Tlemcen	Directrice de Thèse
Professeur MECHERNENE Lahecen	Université de Tlemcen	Co- directeur de Thèse
Professeur DRAOUI Belkacem	Université de Bechar	Examineur
Maitre de conférences HARRATS Charef	Université de Mostaganem	Examineur
Professeur BEDJAOUI Lamia	Université de Tlemcen	Examinatrice
Professeur ULRICH Maschke	Université de Lille 1	Invité

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, Pôle Chetouane*

## *DÉDICACES*

*Je dédie ce succès : A mon cher père et ma chère mère qui m'ont permis de découvrir cet univers, pour leur soutien sans faille; avec la patience et la confiance que vous avez toujours placée en moi, vous m'avez permis d'avancer en toute quiétude. J'espère qu'ils trouveront en ce modeste travail une récompense de ce qu'ils ont fait et je leurs demande pardon pour tous les moments de tension que j'ai causé à la maison.*

*A Mon beau père, ne pouvant le remercier de vive voix, je lui adresse ici une pensée particulière...*

*A ma belle-mère, pour sa patience et sa tolérance.*

*Le  $TiO_2$  est mon sujet de thèse, par contre le  $O_2$  est pour l'homme de ma vie ; pour toi chère mari Bachir, car je ne peux pas respirer sans ta présence.*

*A tous mes proches, mes ami(e)s et à ma famille auxquels je souhaite tout le succès et le bonheur.*

*Je tiens à dédier particulièrement ce travail à mes chers et la lumière de ma vie, mes enfants : Khèira Yasmine, Mohamed Sâad et Amîna Khawla.*

*Selma*

## **REMERCIEMENTS**

*Avant de présenter les travaux de recherches effectués, je tiens à exprimer ma gratitude auprès de tous ceux grâce à qui cette thèse a abouti.*

*Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés au laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, dirigé successivement par Mme BEDJAOUI Lamia puis par Mr BERRAYAH Abdelkader. Je tiens à les remercier tous les deux de m'avoir accueilli au laboratoire. Cette étude a été effectuée dans le cadre de la collaboration qui existe entre ce laboratoire et L'Unité des Matériaux et de Transformations (UMET) de l'Université de Lille1, France.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Madame ABDOUNE FATIMA ZOHRA, ma directrice de thèse, qui a accepté de m'encadrer tout au long de mon travail. Tout d'abord, merci de m'avoir fait confiance sur ce projet qui vous tenait à cœur, qui m'a permis, avec votre appui et vos compétences scientifiques de mener à bien ces travaux. Merci Madame pour votre disponibilité quotidienne, malgré un emploi du temps chargé, pour toutes les discussions professionnelles et personnelles que nous avons eues, pour toutes les heures que vous avez passées à corriger le manuscrit, mes rapports, mes lettres et en m'aidant à préparer mes présentations orales. Merci beaucoup pour votre soutien et patience, votre bonne humeur et gentillesse, et surtout pour votre amitié !!*

*Je souhaite également remercier Monsieur MECHERNENE LAHCENE, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, co-directeur de thèse. Merci pour tout ce que vous m'avez apporté et appris pendant ma thèse.*

*Je remercie vivement Monsieur BOUSAID ABDELHAK, Professeur à l'Université de Tlemcen, de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire et surtout pour ses conseils judicieux et pour sa gentillesse particulière.*

*J'exprime toute ma reconnaissance envers Monsieur CHABANE SARI NASR-EDDINE, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen d'avoir accepté de présider ce jury de thèse avec le professionnalisme et la gentillesse qui le caractérisent.*

*Je remercie profondément Madame BEDJAOUI LAMIA, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, d'avoir examiné ce modeste travail. Et surtout pour ses encouragements continus ; « **Chaque enfant devrait avoir un adulte bienveillant dans leur vie. Ce n'est pas***

## Listes des abréviations et notations

---

CL	Cristal liquide
PDLC	Cristal liquide dispersé dans une matrice polymère (Polymer Dispersed Liquid Crystal)
PSLC	Polymer Stabilized Liquid Crystal
PNLC	Polymer Network Liquid Crystal
UV	Ultra Violet
PIPS	Séparation de phase induite par polymérisation (Polymerization Induced Phase Separation)
TIPS	Séparation de phase induite thermiquement (Thermally Induced Phase Separation)
SIPS	Séparation de phase induite par évaporation du solvant (Solvent Induced Phase Separation)
PVA	PolyVinyle Alcool
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
PS	Polystyrène
TPGDA	Monomère fonctionnel tripropylène glycol di-acrylate
TPO	Photoamorceur Lucirin
NP	Nanoparticules
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane
ITO	Oxyde d'indium et d'étain
IR-ATR	Infra-Rouge à Reflexion Totale Atténuée
FTIR	Infra-rouge à transformée de fourier
DRX	Résonance magnétique nucléaire
MOP	microscopie optique à lumière polarisée
DSC	Analyse Enthalpique Différentielle (Differential Scanning Calorimetry)
ATG	analyse thermogravimétrie
E7	un mélange eutectique de Cristaux liquides
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse (°C)
T <sub>NI</sub>	Température de transition Nématique-Isotrope (°C)

## Listes des abréviations et notations

---

$\Delta\epsilon$	anisotropie diélectrique
$n$	Directeur
$\vec{n}$	Vecteur directeur
$n_e$	indice de réfraction extraordinaire
$n_o$	indice de réfraction ordinaire
$\Delta n$	La biréfringence

<b>Tableau II.1:</b> Propriétés du cristal liquide E7	<b>55</b>
<b>Tableau II.2:</b> Propriétés du monomère TPGDA	<b>56</b>
<b>Tableau II.3:</b> L'attribution des bandes observées pour le TPGDA pur	<b>57</b>
<b>Tableau II.4:</b> Valeurs de facteur de forme et de la surface spécifique du TiO <sub>2</sub>	<b>60</b>
<b>Tableau II.5:</b> Les caractéristiques du TiO <sub>2</sub> à l'état macroscopique	<b>61</b>
<b>Tableau III.1</b> Analyse des diffractogrammes obtenus pour le poly(TPGDA) pur, poly(TPGDA/0.1% TiO <sub>2</sub> ) et poly (TPGDA/ 1% TiO <sub>2</sub> ).	<b>75</b>
<b>Tableau III.2:</b> Les contributions des groupements constituant le TPGDA en énergie cohésive et en volume molaire	<b>85</b>
<b>Tableau III.3:</b> Les contributions des groupements constituant le photo amorceur TPO en énergie cohésive et en volume molaire	<b>86</b>
<b>Tableau III.4:</b> Les paramètres de solubilité des différents constituants	<b>86</b>
<b>Tableau III.5:</b> Les paramètres de solubilité des différents composants de mélange de solvants	<b>86</b>
<b>Tableau III.6:</b> Les valeurs de solubilité du réseau TPGDA dans les différents composants de mélange de solvants	<b>87</b>
<b>Tableau III.7:</b> Valeurs de coefficient de diffusion des différents réseaux polymères	<b>92</b>
<b>Tableau III.8:</b> Valeurs de la porosité du réseau TPGDA en l'absence et en présence de nanoparticules de TiO <sub>2</sub>	<b>94</b>
<b>Tableau IV.1:</b> Evolution du film PDLC (TPGDA/E7) (40/60) lors du refroidissement en fonction de la température	<b>103</b>
<b>Tableau IV.2:</b> Evolution du film PDLC dopé (TPGDA/ E7/ TiO <sub>2</sub> ) (39.9/60/0.1) lors du refroidissement en fonction de la température	<b>104</b>

---

<b>Figure II.5:</b> Photographie du diffractomètre Rigaku Mini Flex 600	<b>48</b>
<b>Figure II.6:</b> Schéma représente l'application de la loi de Bragg	<b>49</b>
<b>Figure II.7:</b> Exemples de textures caractéristiques de mésophase: N-nématique	<b>49</b>
<b>Figure II.8:</b> Appareillage de MOP	<b>50</b>
<b>Figure II.9:</b> Présentation de l'appareillage DSC	<b>52</b>
<b>Figure II.10:</b> Le cycle de température du programme appliqué en DSC	<b>52</b>
<b>Figure II.11:</b> Présentation de l'appareillage ATG.	<b>53</b>
<b>Figure II.12:</b> Structures moléculaires des quatre constituants du CL E7	<b>54</b>
<b>Figure II.13:</b> Thermogrammes obtenus pour le cristal liquide E7	<b>55</b>
<b>Figure II.14:</b> Structure chimique de monomère TPGDA	<b>56</b>
<b>Figure II.15:</b> Spectre infrarouge du monomère TPGDA	<b>57</b>
<b>Figure II.16:</b> Thermogramme obtenus pour le monomère TPGDA	<b>58</b>
<b>Figure II.17:</b> Présentation chimique de la polymérisation	<b>58</b>
<b>Figure II.18 :</b> Structure chimique de photo-amorceur Lucirin TPO	<b>59</b>
<b>Figure II.19:</b> Spectre d'absorption du TPO	<b>59</b>
<b>Figure II.20:</b> Pesée des mélanges précurseurs	<b>62</b>
<b>Figures II.21:</b> appareils d'agitation utilisés	<b>62</b>
<b>Figure II.22:</b> Dispositif d'irradiation UV	<b>63</b>
<b>Figure II.23:</b> Exemple de film polymérisé après 30minutes	<b>64</b>
<b>Figure III.1:</b> courbe UV visible des systèmes poly(TPGDA) et poly(TPGDA/0.1% )TiO <sub>2</sub> élaboré par rayonnement Ultraviolet	<b>67</b>
<b>Figure III.2:</b> Elargissement de la bande caractéristique du TiO <sub>2</sub>	<b>67</b>
<b>Figure III.3:</b> Spectre FTIR-ATR du système TPGDA avant et après polymérisation	<b>68</b>
<b>Figure III.4:</b> Spectre FTIR-ATR du TPGDA/0.1% TiO <sub>2</sub> avant et après polymérisation	<b>69</b>
<b>Figure III.5:</b> Spectre FTIR-ATR du poly(TPGDA) pur et dopé avec différentes concentrations de nanoparticules (0.1, 0.3, 0.5, 0.8, et 1% TiO <sub>2</sub> )	<b>70</b>
<b>Figure III.6:</b> Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange initial TPGDA	<b>71</b>
<b>Figure III.7:</b> suivi de la cinétique de polymérisation du pré-polymère TPGDA dans la bande 1600-1700 cm <sup>-1</sup>	<b>71</b>

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1: Concepts généraux sur les matériaux composites</b>	
<b>I Nanocomposite matrice/nanocharge</b>	<b>4</b>
<b>I.1 Les charges</b>	<b>4</b>
<b>I.2 Les nanocharges</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Matériau nanocomposite</b>	<b>6</b>
<b>I.4 Elaboration des nanocomposites</b>	<b>6</b>
<b>I.5 Nanocharge de dioxyde de Titane</b>	<b>7</b>
<b>I.6 Principales caractéristiques de TiO<sub>2</sub></b>	<b>9</b>
<b>I.7 nanocomposite polymère / TiO<sub>2</sub></b>	<b>10</b>
<b>I.8 La photopolymérisation</b>	<b>11</b>
<b>I.8.1 Composition et choix de la formulation</b>	<b>13</b>
<b>I.8.2 Formation des réseaux par polymérisation radicalaire</b>	<b>14</b>
<b>II Les matériaux composites</b>	<b>16</b>
<b>II.1 Les cristaux liquides</b>	<b>17</b>
<b>II.1.1 La phase nématique</b>	<b>20</b>
<b>II.1.2 La phase smectique</b>	<b>20</b>
<b>II.2 Les caractéristiques physiques des mésophases</b>	<b>22</b>
<b>II.2.1 Le paramètre d'ordre</b>	<b>22</b>
<b>II.2.2 Élasticité des cristaux liquides nématiques</b>	<b>23</b>
<b>II.2.3 Energie d'ancrage</b>	<b>23</b>
<b>II.2.4 Effets d'un champ externe sur les cristaux liquides</b>	<b>24</b>
<b>II.2.5 Anisotropie optique : (Biréfringence)</b>	<b>25</b>
<b>II.3 Application des cristaux liquides</b>	<b>26</b>
<b>II.3.1 Description d'une cellule à CL permettant l'affichage digital</b>	<b>26</b>
<b>II.3.2 Principe de fonctionnement des afficheurs à cristaux liquides</b>	<b>27</b>
<b>II.4 Composites polymères/cristaux liquides (PDLC)</b>	<b>27</b>
<b>II.4.1 Méthodes d'élaboration des PDLCs</b>	<b>27</b>
<b>II.4.2 Séparation de phase induite par photopolymérisation</b>	<b>28</b>
<b>II.4.3 Propriétés électro-optiques (polymère-cristal liquide)</b>	<b>29</b>
<b>II.4.4 Courbe de transmission PDLC</b>	<b>30</b>
<b>II.4.5 Applications des PDLC</b>	<b>31</b>

<b>II.5 Composites PDLC dopés</b>	<b>32</b>
<b>III Les gels de polymères</b>	<b>34</b>
<b>III.1 Gonflement d'un réseau polymère</b>	<b>35</b>
<b>III.2 Thermodynamique du gonflement</b>	<b>36</b>
<b>III.3 Gels thermosensibles (gels "intelligents")</b>	<b>37</b>
<b>Conclusion</b>	<b>37</b>
<b>Références</b>	<b>39</b>
<b>Chapitre 2: Techniques expérimentales et caractérisation</b>	
<b>II.1 Présentation des techniques utilisées</b>	<b>44</b>
<b>II.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge</b>	<b>44</b>
	<b>46</b>
<b>II.1.2 Caractérisation par spectroscopie UV-visible</b>	
<b>II.1.3 Caractérisation par diffractions des rayons X</b>	<b>48</b>
<b>II.1.4 La technique d'analyse par microscopie optique en lumière polarisée</b>	<b>49</b>
<b>II.1.5 Differential Scanning Calorimetry (DSC)</b>	<b>51</b>
<b>II.1.6 Analyse thermogravimétrie (ATG)</b>	<b>53</b>
<b>II.2 Matériaux</b>	<b>53</b>
<b>II.2.1 Cristal liquide</b>	<b>54</b>
<b>II.2.2 Monomère TPGDA</b>	<b>55</b>
<b>II.2.3 Photo amorceur</b>	<b>58</b>
<b>II.2.4 Le Dioxyde de Titane</b>	<b>60</b>
<b>II.3 Préparation des mélanges</b>	<b>61</b>
<b>II.3.1 Elaboration des systèmes polymères</b>	<b>61</b>
<b>II.3.2 Elaboration des systèmes polymères /cristaux liquides</b>	<b>63</b>
<b>Références</b>	<b>65</b>
<b>Chapitre 3: Effet du dopage TiO<sub>2</sub> sur les propriétés de la matrice TPGDA</b>	
<b>III.1 Introduction</b>	<b>66</b>
<b>III.2 Caractérisation par spectroscopie UV-visible</b>	<b>66</b>
<b>III.3 Etude des systèmes par spectroscopie Infra-rouge</b>	<b>68</b>
<b>III.4 Analyse DRX</b>	<b>73</b>
<b>III.5 Morphologie des systèmes polymérisés TPGDA et TPGDA/TiO<sub>2</sub></b>	<b>75</b>
<b>III.6 Analyse par DSC</b>	<b>76</b>
<b>III.7 Analyse thermogravimétrie</b>	<b>78</b>

<b>III.8 Effet de l'addition de TiO<sub>2</sub> sur le taux de gonflement du réseau TPGDA</b>	<b>80</b>
<b>III.8.1 Equilibre de gonflement dans les solvants isotropes</b>	<b>80</b>
<b>III.8.2 Choix du solvant</b>	<b>82</b>
<b>III.8.2.1 Calcul du paramètre de solubilité</b>	<b>84</b>
<b>III.8.2.2 calcul de la solubilité</b>	<b>87</b>
<b>III.8.2.3 Interprétation des résultats théoriques</b>	<b>87</b>
<b>III.8.3 L'effet de photo amorceur</b>	<b>88</b>
<b>III.8.4 L'effet de la concentration de nanoparticules</b>	<b>89</b>
<b>III.8.5 Calcul du coefficient de diffusion</b>	<b>90</b>
<b>III.8.6 Mesure de la porosité</b>	<b>93</b>
<b>Références</b>	<b>95</b>
<b>Chapitre 4: Effet du dopage TiO<sub>2</sub> sur les propriétés des films PDLC</b>	
<b>IV.1 Introduction</b>	<b>97</b>
<b>IV.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge</b>	<b>97</b>
<b>IV.3 La technique d'analyse par microscopie optique en lumière polarisée</b>	<b>100</b>
<b>IV.3.1 Evolution du film PDLC (TPGDA/E7) en fonction de température</b>	<b>102</b>
<b>IV.3.2 Evolution du PDLC dopé (TPGDA/E7/TiO<sub>2</sub>) en fonction de température</b>	<b>103</b>
<b>IV.3.3 Diagramme de phases des films PDLCs TPGDA/E7 et TPGDA/ E7/ TiO<sub>2</sub></b>	<b>104</b>
<b>IV.4 Analyse enthalpique différentielle (DSC)</b>	<b>105</b>
<b>IV.5 Analyse thermogravimétrie (ATG)</b>	<b>106</b>
<b>IV.7 Conclusion</b>	<b>107</b>
<b>Chapitre 5: Etude électro-optique des systèmes dopés et non dopés</b>	
<b>V.1 Introduction</b>	<b>108</b>
<b>V.2 Description d'une réponse électro-optique</b>	<b>108</b>
<b>V.3 Paramètres influençant sur les réponses électro-optiques</b>	<b>111</b>
<b>V.4 Préparation des échantillons</b>	<b>113</b>
<b>V.4 Manipulation</b>	<b>114</b>
<b>V.5 Résultats et discussions</b>	<b>114</b>
<b>V.5.1 Réponse électro-optique pour le film PDLC; TPGDA/E7 (40/60)</b>	<b>114</b>
<b>V.5.2 Effet de l'insertion de TiO<sub>2</sub> sur la réponse électro-optique</b>	<b>117</b>
a) Etude comparative des transmissions à l'état OFF et ON	121
b) Variation des tensions de seuil et de saturation	122

## Sommaire

---

c) Etude de l'Hystérésis	124
d) Détermination du contraste CR	124
<b>V.5.3 Effet du taux du Dopant sur la réponse électrooptique</b>	<b>125</b>
<b>V.6 Conclusion</b>	<b>129</b>
<b>Références</b>	<b>130</b>
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>131</b>
<b>Publications et communications</b>	<b>134</b>

**Introduction**

**Générale**

Les nanosciences et nanotechnologies ont connu un essor économique très important ces dernières années. Cette nouvelle science a permis l'apparition de propriétés nouvelles très intéressantes dues à la réduction des dimensions des objets jusqu'à l'échelle nanométrique.

Dans ce contexte, un nouveau travail de recherche dans le domaine de la nanotechnologie est mis en œuvre. Cette recherche consiste à développer de nouveaux matériaux de type PDLC ((Polymer Dispersed Liquid Crystals) ayant des propriétés performantes répondant aux exigences des industriels dans des secteurs variés comme les écrans d'affichage, les capteurs, les activateurs mécaniques et électriques et les vitrages à opacité contrôlée.

Ces films PDLC, consistent en une dispersion de micro ou nano gouttelettes de cristal liquide, de bas poids moléculaire, dans une matrice polymère. Leur intérêt tient à leurs intéressantes propriétés électro-optiques qui se caractérisent par le passage d'un état opaque (OFF) à un état transparent (ON) sous l'application d'un champ électrique.

Nous nous sommes intéressés de près au dopage de ces matériaux par des nano charges inorganiques; l'incorporation de ces nano-charges dans une matrice polymère est devenue une pratique industrielle courante. Ces composés sont souvent indispensables afin de conférer au matériau des propriétés optiques, mécaniques ou encore thermiques améliorées. Cependant, la plupart de ces charges ne sont pas compatibles avec les polymères, ce qui requiert en général des opérations de mise en œuvre coûteuse en énergie et parfois préjudiciable aux propriétés finales du matériau composite, telles que l'augmentation de la densité, la fragilité et l'opacité.

L'objectif de notre travail est d'obtenir des matériaux nanocomposites PDLC assez résistants, thermiquement stable et dotés de propriétés électro-optiques performantes. Dans ce but, nous avons élaboré ces matériaux par le procédé PIPS par injection et dispersion de nano-charges de  $\text{TiO}_2$  dans des mélanges précurseurs :

- Monomère TPGDA
- Mélange de monomère/cristal liquide.

Ce travail de recherche apporte une contribution aux travaux de recherches antérieurs, par le dopage de faible concentration de nanoparticules et ce par l'utilisation de dioxyde de titane, qui présente des propriétés particulières telles que la surface spécifique élevée, les propriétés thermiques exceptionnelles qui le rendent un agent de renforcement prometteur.

Ce travail a été développé et expérimenté au sein de l'équipe de recherche « Matériaux Composites » du laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM). L'essentiel du travail est présenté dans ce manuscrit en cinq chapitres.

Le premier chapitre aborde l'étude bibliographique sur les nanocomposites matrice/nanocharge, les composites polymères/cristaux liquides (PDLC) et les PDLC dopés.

Dans le deuxième chapitre, nous détaillons la partie expérimentale concernant la description des techniques de caractérisation, le choix des matériaux, ainsi que la stratégie de préparation et de mise en œuvre des matériaux dopés.

La première partie du chapitre trois décrit les différentes techniques de caractérisations utilisées ; à savoir :

- L'étude de la morphologie fournie par le Microscope optique à lumière polarisée (MOP).
- La conversion du monomère et du mélange TPGDA/TiO<sub>2</sub> par une analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier.
- L'étude par la diffraction des rayons X (DRX) pour la déterminer de la taille nanométrique et la cristallinité.

Cette partie introduit aussi une analyse du comportement thermique des matériaux en présence du dopant. Quand un matériau est chauffé ou refroidi, la composition de la structure cristalline et chimique peut avoir des changements plus ou moins importants (fusion, amorphisation, transition de phase, décomposition, etc.). La plupart de ces modifications ont été étudiées en mesurant la variation de différentes propriétés d'un échantillon en fonction de la température dans des conditions

données. Dans cette analyse thermique, nous avons étudié le changement de masse par thermogravimétrie (ATG) tout en mesurant les changements de transition de phases à l'aide du microscope optique polarisant ou sur la base de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).

La deuxième partie de ce chapitre traite la caractérisation physique par masse des réseaux de polymères élaborés. La cinétique de gonflement des réseaux dopés et non dopés est analysée en fonction de la nature du solvant et de la composition du mélange précurseur.

Dans le chapitre quatre, on adopte le même protocole expérimental présenté que celui dans la première partie du chapitre 3, en considérant le système PDLC dopé, constitué d'un mélange de 40% en poids de monomère TPGDA et 60% en poids de cristal liquide E7 en présence de 0.1% et 0.5% des nanocharges  $\text{TiO}_2$ .

Le chapitre cinq est consacré à une étude comparative sur la réponse électro-optique des films PDLC et PDLC dopés en fonction de la teneur en nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ .

Enfin, nous concluons ce manuscrit en résumant les résultats obtenus, et en ouvrant quelques perspectives à nos travaux.



*CHAPITRE I*

**Concepts  
généraux sur  
les matériaux  
composites**

## **I Nanocomposite matrice/nanocharge**

Depuis le début des années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un développement important et amplifiant. A l'aide de méthodes de synthèse variées, il est possible, actuellement, de réaliser diverses architectures présentant au moins une dimension nanométrique et sous différentes formes [1,2].

L'incorporation des charges inorganiques dans une matrice polymère est une pratique industrielle courante. Ces composés sont souvent indispensables afin de conférer aux matériaux des propriétés optiques, mécaniques ou encore thermiques améliorées. Cependant, la plupart de ces charges ne sont pas compatibles avec les polymères, ce qui requiert en général des opérations de mise en œuvre coûteuses en énergie et parfois préjudiciables aux propriétés finales du matériau composite, telles que l'augmentation de la densité, la fragilité et l'opacité [3]. C'est ainsi que, le développement des nanocomposites à matrice polymère peut être considéré comme un avancement technologique significatif dans l'industrie des plastiques au cours de ces dernières années.

### **I.1 Les charges**

Les charges sont généralement des substances solides, inorganiques ou organiques, qui sont dispersées dans une matrice polymère sous forme de poudres ou fibres, destinées à modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, améliorer l'aspect de surface, et éventuellement, diminuer le prix de revient du produit final.

Elles varient beaucoup selon leur composition et leurs caractéristiques chimiques et physiques. Alors que pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé par l'application de produit fini, les substances utilisées comme charges pour les matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences :

- La mouillabilité : bonne répartition des poudres dans la matrice polymérique ou adhérence des fibres à la résine de base.
- La compatibilité avec la résine de base: non-toxicité, absence d'impuretés gênantes ou de coloration, neutralité et inertie chimiques, stabilité à la lumière et à la chaleur, faible absorption d'eau, aucune influence sur la stabilité du polymère ou sa couleur.
- La facilité de manipulation et la stabilité thermique [4].
- L'uniformité de granulométrie et de qualité et le bas prix de revient.

Les charges se distinguent des autres adjuvants par un taux d'incorporation beaucoup plus élevé et par un mode d'action plutôt physico-mécanique que chimique au sein de la matrice. Ces charges existent sous deux formes: Les charges organiques, qui sont naturelles végétales [5] et les charges minérales (inorganiques). Ces charges modifient favorablement certaines propriétés telles que la rigidité et la transformabilité.

Les principaux avantages des charges inorganiques par rapport aux charges organiques résident en ce qu'elles confèrent une plus grande résistance à la chaleur, à l'eau et à l'électricité. Elles possèdent également une meilleure stabilité dimensionnelle et d'autres avantages selon le type de la charge utilisée et l'application choisie [4].

Et selon les applications et le renforcement souhaités, on peut citer deux différents types de charges: Les charges inertes ou faiblement renforçantes et les charges renforçantes [6]. Elles peuvent être utilisées pour modifier les propriétés électriques ou également diminuer la perméabilité aux gaz et aux liquides [7]. Parmi les paramètres caractéristiques des charges, on cite la structure, la surface spécifique [8] et l'activité chimique de la surface [9].

## 1.2 Les nanocharges

Une nanocharge ne se définit pas seulement par sa taille, mais également par d'autres paramètres physicochimiques tels que sa forme, sa réactivité de surface, sa composition chimique... Ces paramètres sont susceptibles, eux aussi, de modifier les propriétés de la nano-charge. La première définition donnée aux nano-charges concernait exclusivement leur taille. On caractérisait les nano-charges par au moins l'une de leurs dimensions inférieures à 100 nm, sans précision quant à la composition chimique, la forme ou la réactivité de l'objet. Les propriétés physiques et chimiques des matériaux peuvent changer avec leur taille, mais il n'existe pas de taille minimale ou maximale qui peut être associée à ces changements pour toutes les nano-charges. La taille est le meilleur moyen de définir tous les nano-objets.

Un nano-objet est appelé un **nanofeuillet** s'il dispose d'une dimension nanométrique, un **nanotube** si deux de ses dimensions sont nanométriques et une **nanoparticule** (NP) si ses trois dimensions sont nanométriques (exemple : nanoparticule de TiO<sub>2</sub>).

Il y a différents types de nanocharges: les nanoargiles [10], les nanotubes de carbone [11] et les nanoparticules inorganiques. Le choix des nanoparticules dépend des propriétés thermiques, mécaniques, électriques et de l'application désirée des nanocomposites [10].

### **I.3 Matériau nanocomposite**

Un nanocomposite est un système hétéro-phase constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul, dont le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre [12].

L'objectif d'incorporation d'un nano-objet dans un polymère est relatif aux propriétés intrinsèques d'un objet (nanométrique ou micrométrique) qui peuvent permettre de conférer au matériau des propriétés spécifiques telles que électriques ou magnétiques et/ou de modifier ses propriétés mécaniques, optiques ou thermiques. Il existe deux raisons essentielles pour l'introduction d'un objet de dimension nanométrique plutôt qu'un objet de dimension micrométrique :

- L'interface polymère/charge est décuplée grâce à la taille nanométrique de l'objet par rapport à un objet micrométrique.
- Le nano-objet peut se structurer à plusieurs échelles au sein du matériau [12].

Les polymères sont des matériaux moléculaires, c'est-à-dire que chaque chaîne de polymère est une entité individuelle et son interaction avec les autres chaînes est généralement faible. Les chaînes de polymère peuvent prendre différentes conformations et peuvent s'orienter sous contrainte mécanique. Les polymères sont caractérisés non par un poids moléculaire unique mais par un poids moléculaire moyen caractéristique de la distribution et de la moyenne du poids des chaînes.

### **I.4 Elaboration des nanocomposites**

La synthèse des nanocomposites à matrice polymère est un aspect intégral de nanotechnologie des polymères.

Il existe trois grandes voies pour l'élaboration des nanocomposites à matrice polymère : Mélange en solution [13], Mélange à l'état fondu et la Polymérisation in situ. Dans notre travail, on s'intéresse à ce dernier type d'élaboration des nanocomposites où les phases organiques et inorganiques sont mélangées sous forme de monomère polymérisable. La synthèse des deux phases se fait alors simultanément et provoque une réaction de polymérisation in situ. La réaction de polymérisation peut aussi être déclenchée par chauffage ou par rayonnement [14].

Pour la production de nanocomposites sans une bonne dispersion et distribution des nano renforts au sein de la matrice polymère, on perd non seulement l'avantage de l'importance

de la surface de contact due à l'échelle nanométrique, mais aussi l'augmentation du risque d'agrégats créant des défauts et limitant ainsi les propriétés des matériaux.

La dispersion traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène des nano-renforts [15].

Chacune de ces méthodes à ses propres avantages et limitations. La direction synthétique est probablement préférable s'il est nécessaire de produire les nanocomposites peu coûteux. Quoique, les méthodes de mélanges semblent parfois être souhaitables pour des raisons technologiques de production [14], les méthodes les plus employées sont: La voie fondue (mélange à l'état fondu) et la voie de solvatisation (mélange en solution) [16].

### **I.5 Nanocharge de dioxyde de Titane**

Les trois nanomatériaux les plus produits au niveau mondial sont à base d'argent, de carbone et de titane.

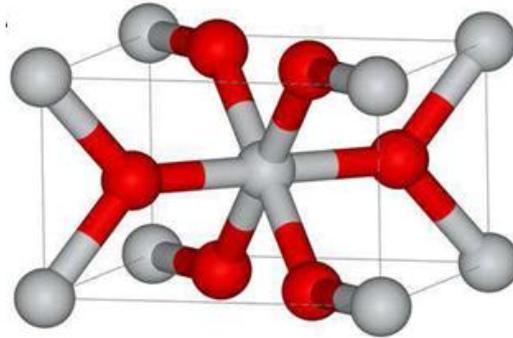
Dans ce travail, on a opté pour le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) pour des propriétés intéressantes [20]. Après avoir longtemps été utilisé en tant que particule de taille micrométrique pour ses propriétés optiques et d'adsorption des rayons ultraviolets, il est de plus en plus synthétisé en tant que nanoparticule ou nanotube [17-19].

Le  $\text{TiO}_2$  est un semi-conducteur qui se présente sous différentes formes allotropiques « Produit sigma-Aldrich », il se compose de 30% rutile et 70% anatase [21], et sa taille est de **30 nm**. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'effet du renforcement de la matrice acrylique par l'introduction d'une charge telle que  $\text{TiO}_2$  [22].

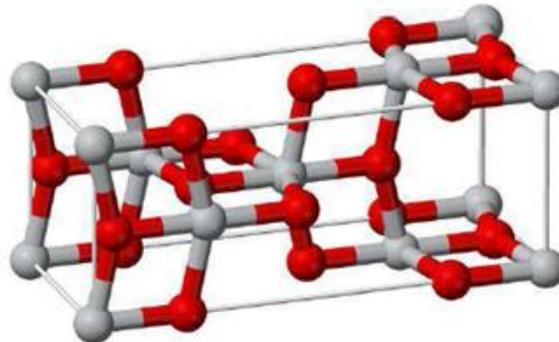
On se focalise sur l'étude de la morphologie avant et après dispersion de cette charge, ainsi que la réponse électro-optique des matériaux PDLC (polymer dispersed liquid crystal) dopés.

Le  $\text{TiO}_2$  est un oxyde métallique naturel et le 9ème composant le plus florissant dans la croûte terrestre. Il est présent sous forme amorphe ainsi que sous trois principales formes tétraogonales de paramètres de maille différents : le rutile (le plus présent sur Terre, Figure I.2), l'anatase (Figure I.3) et le brookite. On trouve le  $\text{TiO}_2$  dans la nature sous forme de rutile pur (95%), ou bien d'illénite, un mélange de  $\text{FeTiO}_3$  et de  $\text{TiO}_2$  [23]. On peut également retrouver du  $\text{TiO}_2$  presque pur dans les déchets d'illénite (illénite dont on a extrait le fer).

Le  $\text{TiO}_2$  a été remarqué en 1791 en Angleterre, mais sa production commerciale en tant que composé pur n'a débuté qu'en 1913. A l'époque, la purification du  $\text{TiO}_2$  micrométrique se faisait par fusion. Mais en 1918, cette méthode fut remplacée par le « procédé au sulfate », une digestion par l'acide sulfurique à chaud. En 1958, un procédé supplémentaire, appelé « procédé au chlore », fut introduit, dans lequel le  $\text{TiO}_2$  était extrait à l'aide de dichlore, à chaud [24]



**Figure I.1:** cristallographie du rutile Structure cristalline (en gris  $\text{Ti}^{4+}$ , en rouge  $\text{O}^{2-}$ ).



**Figure I.2 :** Cristallographie d'anatase Structure cristalline (en gris  $\text{Ti}^{4+}$ , en rouge  $\text{O}^{2-}$ )

Il existe différents procédés permettant de synthétiser du  $\text{TiO}_2$  nanométrique, comme par exemple le procédé sol-gel, qui consiste en une suite de polymérisations / hydrolyses à partir d'un précurseur inorganique. On peut également citer le procédé sol, qui consiste en une série de réactions non hydrolytiques entre un précurseur de chlorure de titane et des molécules donneuses d'oxygène, ou encore un procédé par oxydation directe de titane pur. Le choix du procédé de fabrication ainsi que les conditions de production comme la nature du précurseur ou les conditions de température peuvent donner lieu à du  $\text{TiO}_2$  de caractéristiques physicochimiques différentes [25].

## I.6 Principales caractéristiques de TiO<sub>2</sub>

Une des caractéristiques intéressantes pour les industriels du TiO<sub>2</sub> est sa couleur. Cette couleur dépend de la taille du TiO<sub>2</sub>: à l'état massif, il est incolore, et blanc à l'échelle micrométrique. La raison est que le TiO<sub>2</sub> n'absorbe presque pas de lumière incidente dans la région visible du spectre. Cette lumière est soit transmise soit réfractée. S'il y a, dans un cristal massif de TiO<sub>2</sub>, assez de lumière transmise celui-ci apparaît transparent, en revanche, à l'échelle micrométrique, presque toute la lumière est réfléchi par les interfaces entre cristaux, ce qui donne à la poudre sa couleur blanche.

Une autre caractéristique intéressante du TiO<sub>2</sub> est son fort indice de réfraction. Pour une longueur d'onde de 590 nm, l'indice de réfraction du rutile est de 2.7, celui de l'anatase est de 2.55 (par comparaison, celui du diamant est de 2.45). Cet indice fait du TiO<sub>2</sub> le pigment blanc le plus opaque parmi ceux disponibles. Enfin, il a la propriété d'adsorber les rayons UV. Du fait de ces propriétés, on peut trouver différents champs d'applications pour le TiO<sub>2</sub>, micrométrique tout d'abord puis nanométrique à présent :

- Comme **pigment** : un peu moins de 4 millions de tonnes de TiO<sub>2</sub> sont consommés dans le monde chaque année. Son indice de réfraction et sa blancheur font qu'il est utilisé dans les peintures, revêtements, plastiques, encres... comme pigment [26]. Il entre également, pour la même raison, dans la composition de médicaments et dentifrices. Enfin, le TiO<sub>2</sub> est un colorant alimentaire, le E171.

- Dans les **écrans solaires** : le TiO<sub>2</sub> est beaucoup utilisé dans l'industrie cosmétique comme pigment mais aussi comme écran solaire, du fait de son indice de réfraction et de ses propriétés d'absorption d'UV. Le TiO<sub>2</sub> est, à l'heure actuelle, utilisé dans presque toutes les crèmes solaires, car les absorbeurs d'UV minéraux (à base de TiO<sub>2</sub> ou d'oxyde de zinc) entraînent moins de problèmes de photoallergie que les absorbeurs d'UV chimiques. De plus, le TiO<sub>2</sub> nanométrique est plus intéressant que le TiO<sub>2</sub> micrométrique pour les crèmes solaires car il laisse moins de traces sur la peau [27].

- Dans les **implants biologiques**: le TiO<sub>2</sub> micrométrique a longtemps été considéré comme un matériau inerte, ce qui en faisait un bon composant des implants biologiques [28]. De plus, la présence de TiO<sub>2</sub> nanométrique dans les implants biologiques permet d'augmenter la prolifération et la différenciation cellulaire, ce qui augmente la biocompatibilité de l'implant comparé aux implants contenant du TiO<sub>2</sub> micrométrique [28].

### **I.7 nanocomposite polymère TiO<sub>2</sub>**

Un nanomatériau complexe de TiO<sub>2</sub> / polymère a été synthétisé par Bitao Su et al (2003) [29] et caractérisé par les méthodes de TEM, XRD, UV-Vis, IR. Les résultats ont montré que les particules du composite TiO<sub>2</sub>/Polymère étaient de taille nanométrique et que la taille moyenne était d'environ 30 nm. Traités à la même température, l'anatase de TiO<sub>2</sub> était cristallin tandis que le polymère pur était amorphe et conjugué avec des groupes actifs liés avec TiO<sub>2</sub> par une liaison Ti-O-C.

L'incorporation de nanoparticules TiO<sub>2</sub> dans des copolymères d'emballage alimentaire à base d'éthylène-alcool vinylique permet de synthétiser des matériaux nanocomposites à base de polymères dotés de propriétés photodégradables nouvelles et puissantes, aboutissant à la production d'un système avancé et respectueux de l'environnement [30].

En 2012, Shoubin et al [31] ont constaté que l'oxydation du polymère sur la surface des composites polymère/TiO<sub>2</sub> conjugués est inévitable lors de la réaction photocatalytique. Il est donc nécessaire de rechercher l'influence du degré d'oxydation du polymère conjugué sur l'activité photo catalytique des composites polymère/TiO<sub>2</sub> conjugués. Du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) avec un degré d'oxydation différent a été préparé, les spectres UV-vis indiquent que ces composites sont responsables de la lumière visible. Selon les constantes de vitesse apparentes de la réaction photo catalytique, un degré d'oxydation modéré de P3HT est bénéfique pour l'activité photo catalytique des composites P3HT/TiO<sub>2</sub>, tandis que l'oxydation excessive de P3HT diminuerait leur activité photo catalytique.

En 2015, Lu Jin et al [32] ont développé une procédure de préparation de nanosphères hybrides TiO<sub>2</sub>/polystyrène (PS), où les nanoparticules primaires de TiO<sub>2</sub> de ~ 5 nm sont regroupées et distribuées de manière homogène dans la matrice PS, synthétisée par la polymérisation in situ. Cette méthode conduit à une taille contrôlable, une distribution étroite et de grandes fractions de TiO<sub>2</sub> incorporées des nanosphères hybrides. Les nanosphères hybrides TiO<sub>2</sub>/PS obtenues peuvent trouver diverses applications dans les semi-conducteurs organiques, les revêtements autonettoyants et les dispositifs électroniques.

Plus récemment, Shehap et al [33] ont étudié les propriétés optiques et structurelles des différents composites nanoparticules de PVA/TiO<sub>2</sub>. Ils ont préparé des films polymères à

base d'alcool polyvinylique (PVA) dopés avec des nanoparticules de dioxyde de titane à différents pourcentages en poids en utilisant les techniques de sonification.

Les propriétés structurelles de ces échantillons ont été examinées par DRX, FTIR et UV-Visible. La DRX a révélé que le domaine amorphe dans la matrice polymère PVA a augmenté avec l'augmentation de la concentration en  $\text{TiO}_2$ . Les spectres d'absorption de la lumière UV-visible ont montré des changements irréguliers de l'absorption pour les échantillons à fort dopage dans la gamme UV. Les spectres d'absorbance, de transmittance, et de réflectance ont été utilisés pour la détermination des constantes optiques. Les résultats indiquent que la bande optique diminue avec l'augmentation de la concentration en  $\text{TiO}_2$ , tandis que l'indice de réfraction augmente jusqu'à atteindre une valeur élevée pour les composites à fort dopant.

### **I.8 La photo-polymérisation**

La réticulation sous rayonnement UV de mélanges liquides de monomères se développe de plus en plus dans l'industrie car cette technique présente de nombreux atouts. La photo-polymérisation peut être radicalaire, mais aussi cationique. Toutefois, si cette dernière présente les avantages d'être vivante, de ne pas être sensible à l'oxygène, de limiter le retrait, et de mettre en œuvre des monomères moins irritants qu'en radicalaire, elle exige une pureté extrême du milieu, c'est pourquoi la polymérisation radicalaire est plus couramment mise en œuvre [34].

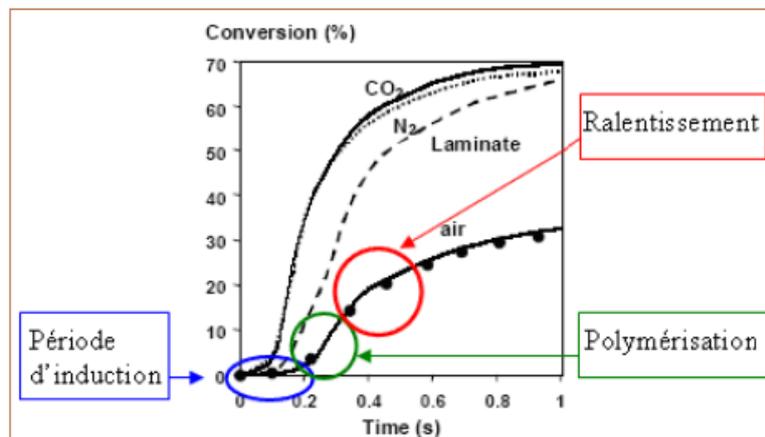
Le principe de la photo-polymérisation est de déclencher la polymérisation de monomères et/ou d'oligomères. Le rayonnement, défini par sa gamme de longueurs d'onde, interagit avec un composé spécifique contenu dans la formulation photo-réticulable: le photoamorceur. Celui-ci se décompose alors pour former des espèces qui vont amorcer la polymérisation en chaîne.

La photo-polymérisation est liée aux nombreux avantages de cette technique par rapport à la polymérisation thermique : Sa rapidité (l'obtention d'un matériau sec en un seul passage sous une lampe UV), la possibilité de travailler à température ambiante, sa sélectivité (seules les surfaces irradiées polymérisent), la possibilité de travailler sans solvant et la possibilité d'obtenir un matériau possédant les propriétés désirées.

La photo polymérisation UV présente l'inhibition de la polymérisation radicalaire par le dioxygène ( $\text{O}_2$ ) comme un inconvénient majeur.

Les travaux de Studer et al [35], ont montré que les réactions avec le dioxygène ont une incidence sur la cinétique de polymérisation. Ces auteurs ont comparé la photopolymérisation d'une résine uréthane acrylate sous différentes atmosphères ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ , recouvert d'un film de polypropylène); sous  $O_2$ , trois phases distinctes sont observées (figure I.3); Tout d'abord une période d'induction, correspondant à l'inhibition de la polymérisation puisque les radicaux sont consommés par le dioxygène, puis la polymérisation, qui se déroule à vitesse plus lente que sous atmosphère inerte, et enfin, un ralentissement de la polymérisation, dû à la diffusion continue du dioxygène.

A noter par ailleurs que le dioxygène inhibant la polymérisation de la résine acrylate, l'exothermie et donc l'élévation de température sont moins importantes; cela explique aussi la plus faible vitesse de polymérisation observée.



**Figure I.3:** Cinétique de photo-polymérisation d'une résine uréthane acrylate sous différentes atmosphères [35]

En plus de l'inhibition due au dioxygène, la photo-polymérisation présente des inconvénients de type technologique. En effet, elle se limite à des systèmes de faible épaisseur.

On peut noter également que la photo-polymérisation n'est pas adaptée à tout type de systèmes chargés. Ces effets dépendent de la nature, de la couleur, de la forme et de la taille des charges [36].

L'irradiation UV est caractérisée par plusieurs paramètres, qui ont une très grande influence sur la polymérisation: Le spectre d'émission de la lampe; Le pic d'irradiance (en  $mW.cm^{-2}$ ), qui dépend de la distance entre l'échantillon et la lampe et caractérise la capacité du rayonnement à pénétrer dans l'échantillon, et la dose UV reçue (en  $mJ.cm^{-2}$ ).

### **I.8.1 Composition et choix de la formulation**

De façon générale, une formulation photo-polymérisable est composée d'un ou plusieurs oligomère(s), monomère(s), photo-amorceur(s), ou additif(s).

#### **a) Le photo amorceur**

Le photo-amorceur est une molécule organique qui se décompose, après absorption d'un photon, en une ou plusieurs espèces réactives qui vont amorcer la polymérisation. Il existe deux mécanismes de décomposition, définissant deux types de systèmes amorceurs [37, 38]:

-La photo-fragmentation directe, qui consiste en la rupture d'une liaison intramoléculaire conduisant à la formation d'une paire de radicaux.

-L'arrachement d'un atome d'hydrogène sur un précurseur de radicaux ayant une liaison covalente faible [37].

Le choix du ou des photo-amorceur(s) est lié à la lampe UV utilisée, puisque leurs spectres d'absorption et d'émission respectifs doivent coïncider le mieux possible [38].

Par ailleurs, les photo-amorceurs utilisés ne doivent pas être toxiques, ni induire d'effets négatifs à long terme tels que la coloration du matériau ou sa photo-dégradation.

La quantité de photo-amorceur introduite dans la formulation est en général faible afin d'éviter tout effet plastifiant ainsi que la migration éventuelle de ces molécules au cours de la vie du matériau. Toutefois, le taux de photo-amorceur doit être suffisant pour que la photo-polymérisation se déroule correctement dans toute l'épaisseur du matériau ainsi que pour faire face à l'inhibition due au dioxygène.

#### **b) Le monomère**

Concernant le choix des monomères et oligomères : l'oligomère est un polymère de courte chaîne multifonctionnel; s'il est majoritaire, il confère au mélanges ses propriétés mécaniques. Les monomères sont quant à eux appelés « diluants réactifs », car ils permettent de contrôler la viscosité de la formulation tout en prenant part à la polymérisation, et donc de travailler sans solvant. Bien entendu, ils ont une influence sur la structure et les propriétés finales du matériau.

Bien qu'il soit possible de photo-polymériser des espèces vinyliques ou des méthacrylates, ce sont les acrylates qui sont les plus utilisés à cause de leur très grande réactivité [39].

Ainsi, les matériaux polyacrylate présentent généralement une bonne résistance à l'abrasion [40], des propriétés optiques supérieures ainsi qu'une bonne résistance chimique et au vieillissement [41]. Les résines polyuréthane acrylate sont très utilisées car elles peuvent procurer une grande dureté, une bonne adhérence sur de nombreux substrats ainsi que d'excellentes propriétés physiques et mécaniques, notamment une grande flexibilité ou encore une excellente résistance à l'impact [42].

### **I.8.2 Formation des réseaux par polymérisation radicalaire**

La photo-polymérisation radicalaire de monomères multifonctionnels conduit à la formation de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes: il s'agit d'un réseau polymère.

Il existe plusieurs techniques permettant de suivre la cinétique de polymérisation (amorcée thermiquement ou par un rayonnement) d'un système radicalaire: l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en temps réel, permet de suivre l'évolution de la conversion ou des propriétés du système en fonction de la durée de polymérisation.

#### **a) La formation du réseau**

Un réseau est formé par polymérisation de monomères et oligomères multifonctionnels. Dans un premier temps, une stimulation extérieure (température ou rayonnement) provoque la dissociation de l'amorceur en un ou plusieurs radicaux.

Ces radicaux vont alors pouvoir réagir avec un monomère pour former une chaîne en croissance. Ensuite, la propagation peut se dérouler de plusieurs manières [37], selon plusieurs voies :

- voie a : incorporation d'un monomère à la chaîne en croissance;
- voie b : réaction intramoléculaire ; cette voie correspond à une réaction de cyclisation. Ce type de réaction ne peut avoir lieu que si la chaîne est suffisamment flexible ou si l'espacement entre deux doubles liaisons n'est pas trop important.
- voie c : réaction intermoléculaire ; cette voie favorise la formation du réseau.

Au début de la polymérisation, la réactivité apparente des doubles liaisons pendantes portées par la chaîne en croissance est plus grande que celle des monomères, à cause de leur plus grande concentration dans le voisinage des radicaux. Cela favorise la cyclisation (voie b) et conduit à la formation de microgels. Dans ces derniers se retrouvent piégées de nombreuses doubles liaisons n'ayant pas réagi ainsi que des radicaux; la réactivité de ces

espèces s'en trouve diminuée. La poursuite de la polymérisation conduit les microgels à se rejoindre; cette macro-gélification est appelée « point de gel » [37]. Ces phénomènes de micro- et de macro-gélification sont à l'origine de la grande hétérogénéité des réseaux obtenus par polymérisation radicalaire de monomères multifonctionnels [43].

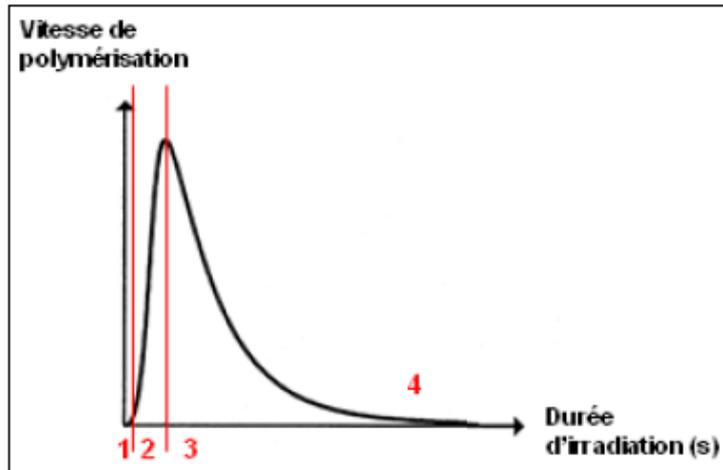
Au cours de la polymérisation, la viscosité du milieu augmente, de même que la température de transition vitreuse du réseau formé. Lorsque cette dernière s'approche de la température de polymérisation, la cinétique est très fortement ralentie, jusqu'à s'arrêter; ce phénomène est appelé « vitrification ». La conversion maximale dépend donc de la température à laquelle est effectuée la polymérisation; précisons par ailleurs que le piégeage de sites réactifs (monomères et radicaux) au sein des microgels rend impossible la conversion absolument totale du système.

### **b) Caractéristiques cinétiques de la polymérisation radicalaire**

Le suivi cinétique de la polymérisation radicalaire de monomères multi-acrylate conduit à une courbe pouvant être divisée en 4 étapes :

- 1) Début de la formation du réseau ; la concentration en monomères diminue régulièrement et l'état quasi-stationnaire est respecté.
- 2) Auto-accélération, aussi appelée « effet de gel »: la vitesse de polymérisation augmente brutalement, alors que la concentration en monomères diminue. Ce phénomène, qui a lieu à faible conversion, est dû au développement du réseau polymère avec l'avancement de la polymérisation : le nombre de ses nœuds de réticulation augmente (macroscopiquement, la viscosité augmente), ce qui empêche les radicaux portés par les chaînes en croissance de diffuser et diminue donc la vitesse de la terminaison [44].
- 3) Auto-décélération: la polymérisation ralentit à cause de la diminution de la concentration en monomères, de la perte de mobilité de ceux-ci ainsi que des doubles liaisons n'ayant pas réagi, et de la diminution de l'efficacité de dissociation du photo-amorceur dans le milieu visqueux [45].
- 4) La réaction ralentit très fortement puis s'arrête, soit à cause de la vitrification, soit parce que les espèces réactives présentes dans le milieu ne peuvent plus réagir, car elles sont piégées.

La Figure ci-dessous illustre ces 4 étapes dans le cas où le stimulus extérieur déclencheur de la polymérisation est un rayonnement UV.



**Figure I.4:** Evolution de la vitesse de polymérisation radicalaire avec la durée d'irradiation [44].

La vitesse de polymérisation présente donc un maximum qui marque la fin de la période d'auto-accélération et de la grande mobilité des monomères. L'effet de gel de différents systèmes peut être comparé grâce à la position temporelle et en termes de pourcentage de conversion du maximum du pic de vitesse ; plus ce dernier est décalé vers des conversions élevées, plus la mobilité des doubles liaisons dans l'échantillon est grande [44].

## II Les matériaux composites

Une nouvelle gamme de matériaux composites à base de cristaux liquides a été découverte et est destinée aux applications optiques et électro-optiques. On peut distinguer deux groupes de matériaux polymères cristaux-liquides si l'on se base sur les proportions de cristal liquide dans le mélange:

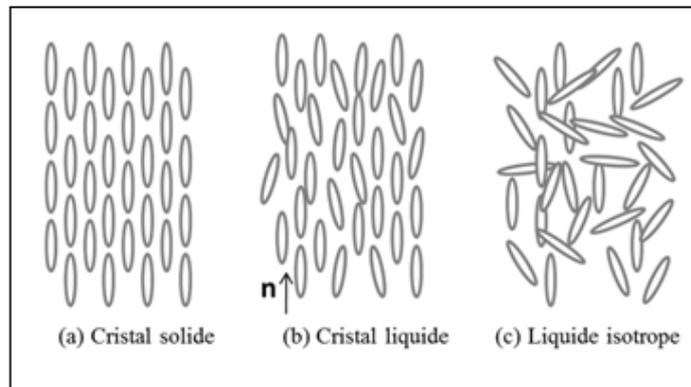
- Les polymères stabilisés par cristaux liquides, c'est-à-dire les PSLCs (polymerstabilized liquid crystals) et les PNLC (Polymer Network Liquid Crystal): pour la forte concentration du cristal liquide. Le polymère peut être sous forme d'une structure fibreuse ou poreuse de type réseau réticulé dans une phase de cristal liquide. Pour stabiliser les particules de polymère, on les a dispersés dans une phase de cristal liquide.

- Les cristaux liquides dispersés dans du polymère ou PDLCs où le cristal liquide existe sous la forme de gouttelettes dispersées dans une matrice de polymère [46].

La taille des gouttelettes est de l'ordre du micron pour les faibles concentrations du cristal liquide.

## II.1 Les cristaux liquides

Les cristaux liquides (CLs) ont révolutionné la science et la technologie des matériaux au cours de la deuxième moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, mais les premières références remontent au 19<sup>ème</sup> siècle. En 1877, Otto Lehmann, utilisant le tout récent microscope à lumière polarisée, constata que certaines substances passaient par un état intermédiaire, optiquement anisotrope, lors du refroidissement de l'état liquide vers le solide. Une décennie plus tard, en 1888, les botanistes autrichiens Friedrich Reinitzer et Rudolf Virchow, en répétant les expériences de Lehmann sur le cholesteryl benzoate, identifièrent ce phénomène comme une nouvelle phase, intermédiaire entre le liquide et le solide (figure I.5), phase qu'Otto Lehmann désignera sous le nom de « cristal liquide » [47]. En 1908, environ 250 molécules « cristal liquide » ont été répertoriées dans l'étude de Vorlaender [48]. Pendant de nombreuses années, des chercheurs travaillent sur les CLs, fondent les bases théoriques, élaborent des éléments pratiques mais ne trouvent pas d'application directe. Il faudra attendre 1968 pour que George H. Heilmeier, un chercheur de la RCA (Reduced Instruction Set Computer), mette au point le premier dispositif d'affichage à base de CLs et encore cinq années pour que la mise au point d'une technologie fiable, le "Twisted nematic" [49] permette la commercialisation du premier dispositif pour grand public, une montre par Seiko.



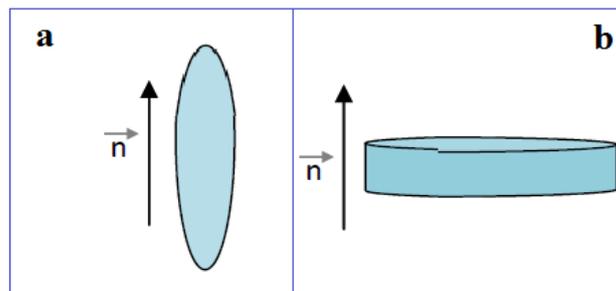
**Figure I.5:** Schéma de principe d'ordre moléculaire dans le solide cristallin, la phase nématique et le liquide isotrope : (a) ordre positionnel et orientationnel ; (b) ordre orientationnel seulement,  $\mathbf{n}$  est le directeur ; (c) pas d'ordre.

L'état mésomorphe possède des propriétés intermédiaires entre celles d'un cristal solide, constitué d'atome ou de molécules rangées avec un ordre de position et d'orientation et celles d'un liquide, où aucun ordre de position n'existe. Les cristaux liquides présentent un

grand nombre de mésophases de symétries différentes. Pour préciser la nature du matériau mésogène, une distinction s'impose entre cristaux liquides thermotropes, lyotropes, polymériques et colloïdaux.

### a) Les thermotropes

Les phases de cristal liquide apparaissent par variation de la température. On peut ainsi passer d'un état solide à un état liquide induit thermiquement en rencontrant plusieurs mésophases. Ces cristaux liquides peuvent être séparés en deux types, soit les cristaux liquides énantiotropiques et les cristaux liquides monotropiques. Les cristaux liquides énantiotropiques peuvent atteindre leur phase cristal liquide en augmentant ou en diminuant la température (les deux façons sont possibles) tandis que les cristaux liquides monotropiques peuvent atteindre leur phase d'une seule façon, soit en chauffant, soit en refroidissant, mais pas les deux. Chimiquement, il y a deux types de cristaux liquides thermotropes. Il y a d'abord ceux dont les molécules ont une forme de bâtonnets (partie centrale rigide) et qui ont une géométrie anisotrope (figure I.6.a), et il y a ceux en forme de disque (figure I.6.b) qui consiste en un corps aromatique (plusieurs cycles aromatiques adjacents), les discotiques. Les mésophases thermotropes sont causées par les forces de dispersion anisotropes entre les molécules.



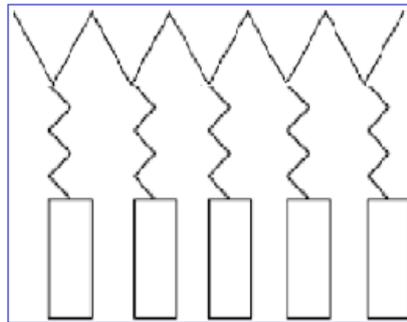
**Figure I.6:** Forme bâtonnet (a) et discotique (b) d'un cristal liquide thermotrope et de son vecteur directeur  $\vec{n}$ .

A côté de ces molécules de faible masse molaire, on rencontre aussi une seconde grande famille de cristal liquide : les polymères cristaux liquides. Ils sont définis par l'association d'une chaîne de polymère avec des molécules mésogènes et présentent des propriétés thermotropes lorsqu'ils sont étudiés en fondu. Ces matériaux allient les propriétés mésomorphes du motif mésogène aux propriétés viscoélastiques du squelette polymère. Il

existe différents types de polymère cristal liquide. Ceux dit linéaires (ou en chaîne) dans lesquels les mésogènes rigides sont attachés l'un à l'autre par une chaîne flexible de polymère (figure I.7) et les polymères cristaux liquides en peigne, constitués d'une chaîne de polymère sur laquelle sont greffés latéralement les mésogènes via des espaceurs (figure I.8).



**Figure I.7 :** Représentation d'un polymère cristal liquide linéaire.



**Figure I.8:** Représentation d'un polymère cristal liquide en peigne.

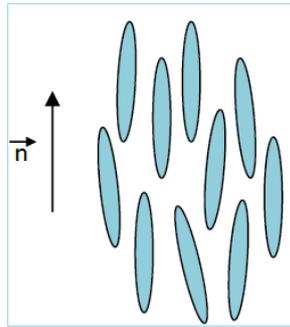
### b) Les lyotropes

Les cristaux liquides lyotropes atteignent leur phase cristal liquide par interactions avec un solvant (et non par changement de température). Les mésogènes lyotropes sont amphophiles, c'est-à-dire qu'ils sont composés d'une partie lyophile (attirée par le solvant) et d'une partie lyotrope (repoussée par le solvant). Ceci crée la formation de micelles où les parties lyophobes se regroupent ensemble et les parties lyophiles s'étendent dans le solvant en protégeant les parties lyophobes.

On a vu qu'outre les trois phases « ordinaires » - solide, liquide, gaz - il existe une autre phase moins connue, soit la phase cristal liquide. Or, cette phase peut se subdiviser en plusieurs autres phases ayant toutes des degrés d'ordre différent. Évidemment, toutes ces phases ne sont pas présentes chez tous les cristaux liquides.

### II.1.1 La phase nématique

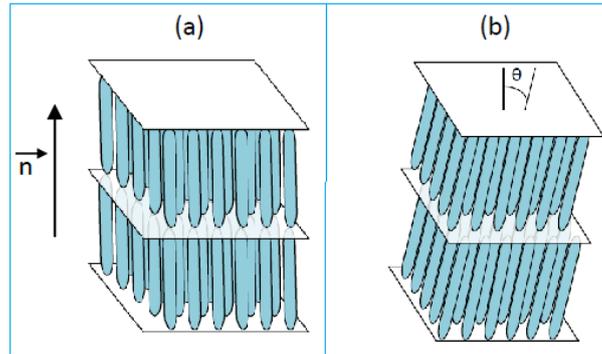
La première phase que l'on peut observer lorsqu'on part de la phase liquide et que l'on diminue la température est la phase nématique. Cette phase est la plus connue, la plus simple et aussi celle que l'on retrouve le plus souvent dans les cristaux liquides. Les molécules de cette phase sont toutes alignées dans la même direction mais elles n'ont cependant pas d'ordre positionnel (figure I.9).



**Figure I.9:** Illustration de la phase nématique.

### II.1.2 La phase smectique

La phase smectique est semblable à la phase nématique en ce sens que dans les deux cas les molécules sont alignées suivant un même axe directionnel. Par contre, dans la phase smectique, il y a un certain niveau d'ordre translationnel qui est absent de la phase nématique. Les molécules tendent à former des plans ou des couches, ce qui crée un ordre positionnel (ou translationnel). Il existe plusieurs variantes de cette phase smectique. Sans toutes les mentionner et les décrire, disons que les deux plus connues sont la phase smectique A (SA) et la phase smectique C (SC). Dans la mésophase smectique A, l'axe directeur est perpendiculaire aux plans tandis que dans la mésophase smectique C, il forme un angle avec les plans (figure I.10).



**Figure I.10:** Illustration de la phase smectique A (a) et smectique C (b)

Lorsque les molécules mésogènes comportent un carbone asymétrique, elles sont dites chirales (non superposables à leur image dans un miroir). Une torsion hélicoïdale apparaît alors dans les structures des mésophases présentées précédemment; on parle alors des phases cholestérique  $N^*$  et smectique torsadée  $SC^*$ .

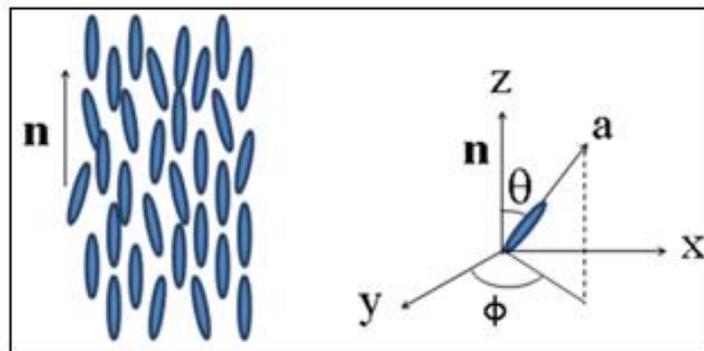
Un avantage d'aligner les CLs par un champ magnétique plutôt que par un champ électrique est qu'aucun processus d'oxydoréduction n'est induit lorsque l'échantillon contient un métal. Le seuil du champ magnétique nécessaire à l'alignement des CLs dépend de la viscosité de l'échantillon et de l'anisotropie magnétique des molécules CLs. Une phase nématique (moins visqueuse) est plus facile à aligner qu'une phase smectique (plus visqueuse). Donc, la plupart des études sur l'alignement d'une mésophase dans un champ magnétique ont été réalisées dans des CLs nématiques [50]. Des CLs paramagnétiques peuvent être obtenus par l'incorporation d'un radical stable [51], ou d'un centre métallique paramagnétique dans la molécule CL. Des exemples de CL contenant des métaux paramagnétiques sont obtenus avec des complexes de cuivre (II) [52], Vanadium [53], ou des ions trivalent des terre-rares [54]. Plus récemment, des particules sphériques inorganiques de silice (Aerosil), de petit diamètre ( $< 20$  nm), ont été introduites pour la création d'afficheurs CLs (LCD) [55,56].

Dans les sections qui suivent, nous présenterons quelques notions de base qui aideront à décrire les phases ordonnées et désordonnées de cristaux liquides de même que l'interaction avec un champ électrique.

## II.2 Les caractéristiques physiques des mésophases

### II.2.1 Le paramètre d'ordre

Les phases nématiques et smectiques sont caractérisées par un certain type d'ordre à longue distance. Dans l'élément de volume du cristal liquide nématique, illustré sur la figure I.11, les molécules sont en moyenne alignées le long d'une direction commune symbolisée par le vecteur unitaire  $\mathbf{n}$ . On peut remarquer une certaine symétrie tout en notant l'absence de polarité physique, ce qui permet d'affirmer que  $\mathbf{n}$  et  $-\mathbf{n}$  sont équivalents. Cet axe directeur coïncide aussi avec l'axe optique.



**Figure I.11:** Ordre dans un élément de volume d'une phase nématique : Le directeur  $\mathbf{n}$  représente l'orientation moyenne des molécules dans un élément de volume, chaque molécule est affectée d'un vecteur unitaire  $\mathbf{a}$ , ses angles d'inclinaison  $\theta$  et azimutal  $\phi$  repérés par rapport au directeur parallèle à l'axe Z.

Le paramètre d'ordre va permettre de bien décrire le degré d'alignement des différentes molécules par rapport au vecteur  $\mathbf{n}$  [57].

Le paramètre d'ordre  $S$  rend bien compte des changements d'état et de la brisure de symétrie dans la phase nématique.  $S$  varie en fonction de la température. Si l'alignement des molécules est complètement aléatoire comme en phase isotrope,  $S=0$ . Si toutes les molécules sont parfaitement alignées par rapport à l'axe directeur, alors  $S=1$  (cas d'un cristal parfait). Pour un échantillon de cristal liquide typique,  $S$  est généralement comprise entre 0.3 et 0.9.

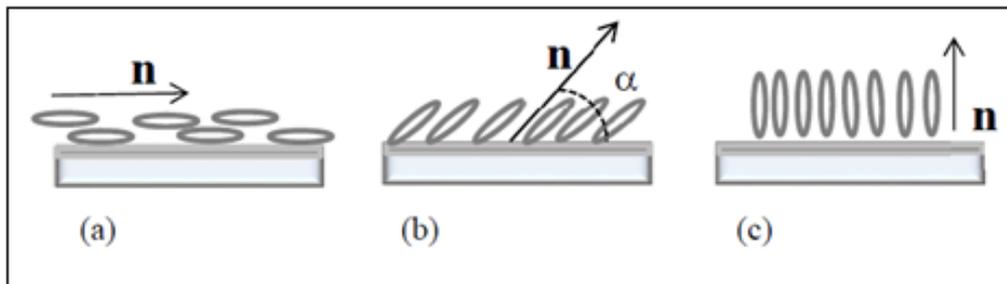
Le paramètre d'ordre est le facteur qui intervient le plus souvent dans l'ensemble des propriétés physiques des cristaux liquides; il permet de caractériser leur état au cours des transitions de phase.

## II.2.2 Élasticité des cristaux liquides nématiques

Considérons un volume défini de cristal liquide nématique ; dans le cas d'une conformation idéale, l'axe directeur reste le même en tout point de ce volume. Cependant dans différents usages, le cristal liquide est confiné dans un contenant ou entre deux surfaces. De ce fait, la conformation idéale dans tout le volume ne correspond pas à la réalité imposée par la forme et le profil de surface des parois du contenant. Les surfaces imposent localement certaines contraintes, en orientant l'axe directeur  $\mathbf{n}$  (condition d'ancrage), entraînant ainsi une distorsion de  $n$ . Un champ électrique ou magnétique externe peut aussi imposer des contraintes à l'axe directeur. Ces contraintes font apparaître quelques modifications locales du directeur  $n$  et du paramètre d'ordre  $S$ . L'axe directeur  $\mathbf{n}$  présente ainsi des distorsions spontanées ou induites.

## II.2.3 Energie d'ancrage

Deux cas limites de types d'ancrage sur une surface sont généralement utilisés dans les systèmes à cristaux liquides. Il s'agit de l'ancrage dit plan où l'axe directeur  $\mathbf{n}$  est parallèle (ou presque parallèle) à la surface et l'ancrage dit homéotrope où  $\mathbf{n}$  est perpendiculaire à la surface. Une variante de l'ancrage plan est l'ancrage plan incliné (alignement faisant un angle avec la surface).



**Figure I.12:** Types d'alignement sur une surface : (a) alignement plan (b) alignement incliné et (c) alignement homéotrope

L'alignement plan est principalement obtenu par frottement sur un film mince de polymère préalablement déposé sur un substrat. La direction d'alignement des molécules correspond au sens du frottement. Un ancrage plan peut être obtenu sur un film de polymère non frotté peu dense, mais également de façon spontanée sur du verre très propre. D'autres techniques d'alignement existent comme le photo alignement [58-60], la déposition inclinée de  $\text{SiO}_2$ , etc., [61-64]. Dans tous les cas, le procédé utilisé l'est dans le but d'imposer une direction

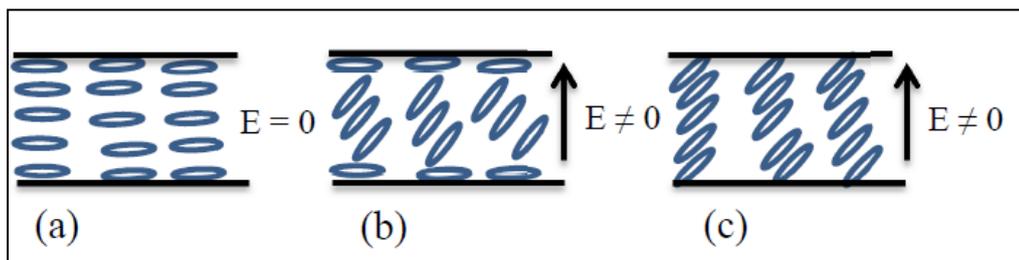
d'alignement préférentielle aux molécules de cristaux liquides en contact avec la surface. La qualité de l'alignement dépend notamment de la couche d'alignement, de la méthode utilisée pour profiler la surface, mais aussi du cristal liquide et de son adhérence à la surface. La force d'ancrage du cristal liquide à la surface peut être définie par une énergie dite d'ancrage par unité de surface. L'énergie nécessaire pour dévier l'alignement du directeur d'un angle  $\delta\theta$  est écrite comme suit :

$$f_{\text{ancrage}} = \frac{1}{2} C (\delta\theta)^2 \quad \text{I.1}$$

Cette force est basée sur l'angle de contact entre le cristal liquide et la surface. Dans l'expression I.1,  $C$  est une constante d'énergie par unité de surface [59].

- L'ancrage fort : les molécules de cristaux liquides, qui sont en contact avec la surface, ne répondent presque pas au champ externe appliqué. L'énergie de surface est très supérieure à l'énergie des champs. Seules les molécules en volume vont répondre.

-L'ancrage faible : un champ externe va perturber plus facilement l'alignement incluant la surface. En cas d'ancrage fort, l'équation décrivant l'évolution dynamique des effets induits par un champ externe sur les cristaux liquides doit tenir compte de ces termes d'énergie de surface. La figure ci-dessous représente la réponse des molécules au champ externe selon un ancrage fort ou faible.



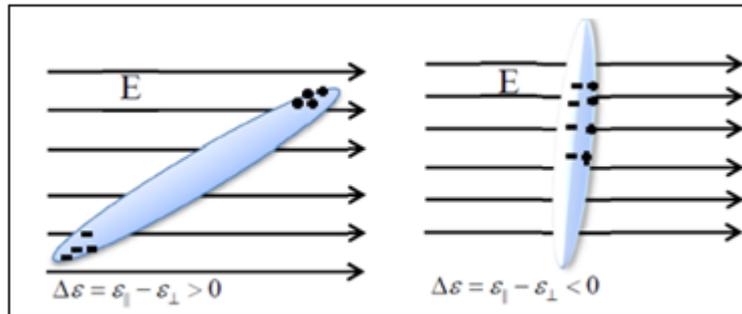
**Figure I.13:** (a) Sans champ externe appliqué (b) Ancrage fort à la surface avec champ externe appliqué (c) Ancrage faible à la surface avec un champ externe appliqué.

## II.2.4 Effets d'un champ externe sur les cristaux liquides

Les molécules des cristaux liquides s'orientent sous l'action d'un champ magnétique ou électrique externe. La plupart des molécules des cristaux liquides usuels sont composés de groupes conjugués comportant un système insaturé (par exemple : des noyaux benzéniques). Les noyaux benzéniques ont une géométrie cyclique plane, avec des électrons

d'orbitales  $\pi$  délocalisés de part et d'autre du plan contenant le cycle. Placés sous un champ magnétique, les électrons ont tendance à circuler autour du cycle aromatique produisant ainsi un courant électronique. L'existence de charges délocalisées ou l'application d'un champ électrique externe vont créer un moment dipolaire induit.

L'anisotropie diélectrique positive ( $\Delta\epsilon > 0$ ) favorise une orientation parallèle à E et négative ( $\Delta\epsilon < 0$ ) favorise une orientation perpendiculaire à E comme illustré ci-dessous [65].



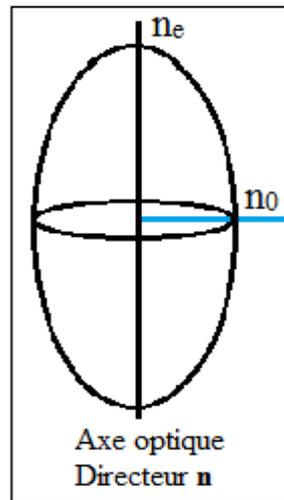
**Figure I.14:** Orientations préférentielles en fonction de  $\Delta\epsilon$  des molécules de cristal liquide par rapport au champ électrique appliqué.

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

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

### II.2.5 Anisotropie optique: (Biréfringence)

La réponse d'un cristal liquide à un champ électrique se traduit par la rotation de ses molécules pour s'aligner par rapport au champ. Cette rotation moléculaire s'accompagne d'une modification de l'indice de réfraction du milieu  $n$ , telle que  $\left(n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}}\right)$ . L'axe optique est parallèle à l'axe directeur  $\mathbf{n}$ . La biréfringence est définie par  $\Delta n = n_e - n_o$  où l'indice de réfraction extraordinaire,  $n_e$  est défini pour la valeur mesurée dans la direction de l'axe de symétrie de la gouttelette et l'indice de réfraction ordinaire  $n_o$ , mesuré dans toutes les directions perpendiculaires à l'axe de symétrie. Pour des cristaux liquides,  $n_o$  est proche de l'ordre de 1.5 et la différence,  $\Delta n$  est dans l'intervalle entre 0.05 et 0.5.



**Figure I.15:** Ellipsoïde des indices de réfraction d'un milieu nématique uniaxial  $\Delta n = n_e - n_o > 0$

Ainsi il est possible de contrôler la biréfringence du milieu et la propagation d'une onde électromagnétique de vecteur d'onde  $k$  dans ce milieu. L'indice de réfraction effectif  $n(\theta)$  suivant un angle  $\theta$  (du vecteur d'onde  $k$  par rapport à l'axe optique du milieu) peut

s'écrire :

$$n(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} \quad \text{I.2}$$

### II.3 Application des cristaux liquides

Les cristaux liquides sont utilisés dans le domaine de l'affichage (montres, calculatrices, écrans de télévision etc...). Ces dernières années on les retrouve également dans certains thermomètres changeant de couleur en fonction de la température, ainsi qu'en holographie (stockage des données) [66]. Des chercheurs ont en effet montré qu'il est possible de différencier deux énantiomères d'un composé par RMN en plaçant simplement celui-ci en solution dans un CL [67].

#### II.3.1 Description d'une cellule à cristal liquide permettant l'affichage digital

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

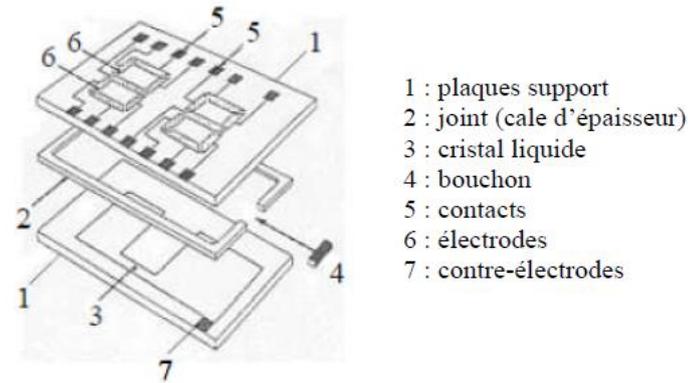


Figure I.16: Schéma général d'une cellule à cristal liquide

### II.3.2 Principe de fonctionnement des afficheurs à cristaux liquides

Il existe deux méthodes d'adressage des afficheurs à cristaux liquides :

L'adressage direct qui ne concerne que les écrans ne comportant qu'un nombre réduit de pixels, tels que ceux utilisés dans les calculatrices ou les montres, et l'adressage matriciel qui permet d'en commander un plus grand nombre et de réaliser ainsi des afficheurs beaucoup plus complexes tels que les écrans LCD.

- En médecine ; Les cristaux liquides se révèlent très efficaces pour réaliser une vraie carte de températures du corps et détecter ainsi des tumeurs.

- Dans l'industrie ; Les cristaux liquides sont largement utilisés, parce qu'ils peuvent aisément être mis sous forme de films très fins et très efficaces pour des températures élevées, car les influences extérieures sont alors négligeables. Appliqués sur un circuit électronique ou sur métal, il permet de visualiser les défauts points chauds pour les circuits électroniques ou défaut de conductivité thermique pour un métal.

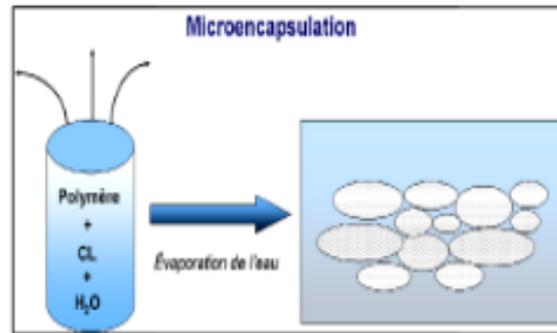
### II.4 Composites polymères/cristaux liquides (PDLC)

Le progrès technique a engendré un essor économique et social à l'échelle mondiale et a poussé les scientifiques à développer de nouveaux matériaux pour répondre aux besoins de la nouvelle technologie.

#### II.4.1 Méthodes d'élaboration des PDLCs

La dispersion de cristaux liquides dans une matrice de polymère peut être obtenue de différentes manières [68,69]. Deux méthodes sont généralement utilisées : la micro-encapsulation (figure I.17) et la séparation de phase induite. On se limitera aux méthodes induisant une séparation de phase induite. Elles restent les principales méthodes de

fabrication des PDLCs car on a de meilleurs résultats à travers une meilleure dispersion des gouttelettes.



**Figure I.17** : Schéma de la micro-encapsulation.

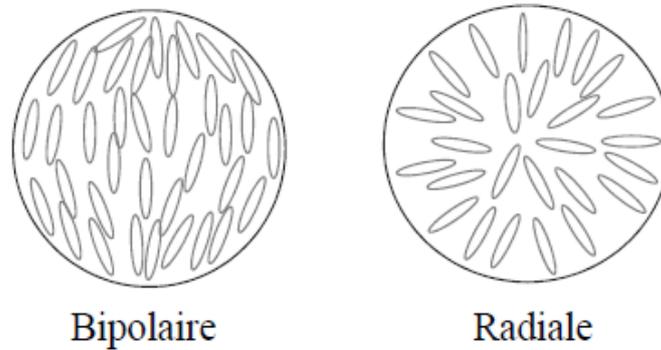
La séparation de phase peut se réaliser de trois façons différentes selon les caractéristiques du polymère : soit par polymérisation (PIPS: Polymerization Induced Phase Separation), soit par évaporation d'un solvant (SIPS: Solvant Induced Phase Separation), ou encore par variation de température (TIPS: Thermally Induced Phase Separation). On a principalement utilisé la séparation de phase par photo polymérisation décrite ci-dessous car la caractérisation électro-optique est meilleure.

#### II.4.2 Séparation de phase induite par photopolymérisation

Le cristal liquide est mélangé de façon homogène avec une solution contenant le monomère. La polymérisation est ensuite amorcée dans le mélange par voie thermique ou photochimique (UV par exemple) ou par bombardement électronique. La progression de la polymérisation entraîne la formation de macromolécules ou chaînes de polymères qui conduit à la séparation de phase entre le cristal liquide et le polymère. La densification et l'interconnexion des différentes chaînes de polymères isolent progressivement les molécules de cristaux liquides qui se trouvent ainsi piégées sous forme de gouttelettes de polymère. La taille des gouttelettes va dépendre des proportions des constituants du mélange et de la vitesse de polymérisation. Cette vitesse dépendra de la température de cuisson dans le cas de polymérisation par voie thermique alors qu'elle dépendra de l'intensité du faisceau dans le cas de polymérisation photochimique.

Outre la taille, les autres paramètres des gouttelettes sont leur forme et la configuration de leurs axes directeurs. Les gouttelettes n'ont pas nécessairement une forme sphérique, elles

peuvent aussi être ovales. Leur structure interne dépend de la configuration des axes directeurs qui, à l'intérieur des gouttelettes, peut être radiale, bipolaire, axiale, etc. (figure I.18).

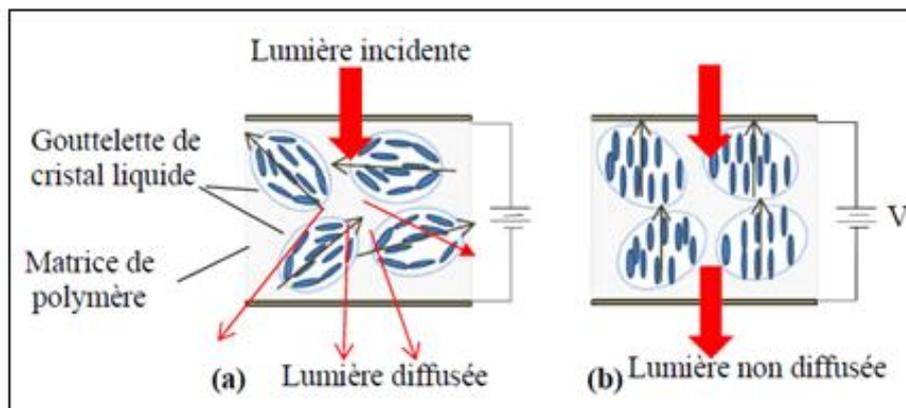


**Figure I.18:** Exemples de configurations d'une gouttelette de cristal liquide dans une matrice de polymère.

Les propriétés électro-optiques vont dépendre principalement de la taille, de la forme des gouttelettes, du confinement du cristal liquide dans le polymère et de l'orientation des axes directeurs.

#### II.4.3 Propriétés électro-optiques (polymère-cristal liquide)

Les microgouttelettes sont principalement responsables du comportement électro-optique du matériau. En effet, en changeant l'orientation des molécules de cristaux liquides à l'aide d'un champ électrique, il est possible de faire varier l'anisotropie optique du matériau pour moduler la transmission d'un faisceau de lumière incident. Le principe de fonctionnement d'un PDLC est illustré dans la figure I.19



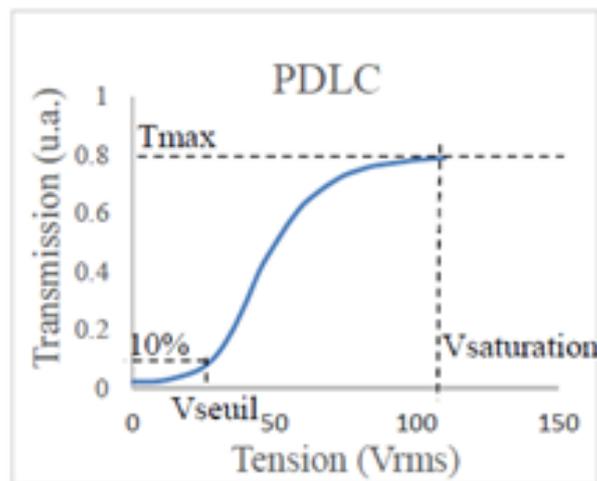
**Figure I.19:** Propriétés électro-optiques des gouttelettes de cristal liquide dispersées dans une matrice de polymère placée entre deux électrodes.

(a) Dans ce modèle, en l'absence de champ électrique externe, les directeurs des gouttelettes sont orientés au hasard diffusant la lumière.

(b) Lorsqu'une tension suffisante est appliquée, les molécules du cristal liquide se réorientent en s'alignant avec le champ électrique pour laisser passer la lumière.

#### II.4.4 Courbe de transmission PDLC

Dans un dispositif classique, l'échantillon de cristal liquide nématique d'alignement plan est placé entre deux polariseurs croisés. Un laser est utilisé comme sonde en incidence normale. Les dispositifs standards utilisant uniquement des cristaux liquides requièrent souvent l'utilisation de polariseurs qui réduisent très fortement la lumière à cause des pertes ainsi introduites. Avec les PDLCs, le contrôle se fait essentiellement par diffusion de la lumière et ne nécessite pas l'utilisation de polariseurs. La figure ci-dessous présente la courbe de transmission obtenue d'une cellule classique d'un PDLC.



**Figure I.20:** Courbe de transmission d'un dispositif classique d'un PDLC.

Dans le dispositif classique du PDLC, la transmission augmente graduellement, une transmission maximale est obtenue dans l'état dit « **On** » et une diffusion maximale dans l'état dit « **Off** ».

Dans la courbe ci-dessus, on observe que les tensions nécessaires pour moduler la transmission d'un PDLC sont élevées. La force et l'énergie électrique nécessaire à la réorientation des cristaux liquides dépendent de la résistance des forces d'interaction de surface entre le cristal liquide et le milieu qui le confine. Plus la taille d'une gouttelette est petite, plus la tension nécessaire à sa réorientation est élevée.

Dans les processus suscités, les chaînes macromoléculaires entourent les inclusions, puis les figent dans une morphologie donnée [70].

Les films PDLC minces contenant des gouttelettes en cristal liquide dispersées dans la matrice polymère peuvent commuter d'un état opaque non transparent vers un état transparent en appliquant une tension à travers le film.

Les principales perspectives d'application pour les composites polymères/cristaux liquides sont basées sur leur fonctionnalité électro-optique. Elle consiste à contrôler à l'aide d'un champ électrique ou magnétique, l'opacité de films réalisés à partir de ces matériaux biphasiques.

La découverte des films PDLC a donné naissance à une nouvelle technologie des vitres. Ces produits ont des applications très variées dans les domaines optiques, dans les vitrages à opacité contrôlée et dans les écrans de visualisation qui sont toujours les plus étudiés.

#### **II.4.5 Applications des PDLC**

##### ➤ Les vitrages à opacité contrôlée

Cette application est basée sur le basculement entre les deux états optiques (opaque, transparent) par application d'un champ électrique [70]. Le mode de fonctionnement est choisi selon l'application souhaitée. Le mode normal est utilisé pour les partitions des bureaux et les stores extérieurs, tandis que le mode inverse est choisi pour les pare brises où le PDLC est constitué d'un gel anisotrope en solution dans le CL.

##### ➤ Les écrans de visualisation

Ce type d'écran [71,72] nécessite l'application de la technologie des matrices actives. Les pixels de la cellule sont commutés ligne par ligne par des transistors silicium qui ne permettent pas de délivrer des tensions supérieures à 10 volts. Ainsi, la tension d'adressage doit être très faible.

##### ➤ Les afficheurs à cristaux liquides

Les afficheurs à cristaux liquides « ordinaires » nécessitent une mise en œuvre délicate avec l'utilisation de cellules électro-conductrices équipées de polariseurs. Les polymères mésomorphes ne sont pas pleinement satisfaisants pour les applications électro-optiques en

raison de leur long temps de réponse [73, 74]. Pour pallier à ces inconvénients, l'idée est venue de réaliser des composites polymère/cristal liquide où chaque élément est indépendant. Les afficheurs à cristaux liquides sont des modules compacts intelligents et nécessitent peu de composants externes pour un bon fonctionnement. Ils sont relativement bon marché et s'utilisent avec beaucoup de facilité.

On utilise pour l'affichage, des cristaux liquides purs ou en mélange possédant des propriétés électro-optiques et thermophysiques favorables :

- une large plage de température de fonctionnement,
- une bonne aptitude à être orientés par un champ électrique,
- une forte différence entre les deux indices de réfraction quand la phase est biréfringente.

### **II.5 Composites PDLC dopés**

Les nanotechnologies couvrent un large domaine multidisciplinaire où les activités de recherche et d'implantation industrielle se sont développées extrêmement au niveau mondial au cours de la dernière décennie [75].

Les nanoparticules peuvent être produites par toute une série de procédés chimiques, physiques ou biologiques parmi lesquels certains sont totalement nouveaux et innovateurs alors que d'autres existent depuis fort longtemps.

Il est intéressant d'étudier l'effet d'incorporation des nanoparticules (NPs) dans un matériau PDLC et affecter leurs propriétés électro-optiques [76]. L'incorporation des nanoparticules du métal dans une microstructure est particulièrement importante en raison de la possibilité d'excitation extérieure du plasma à l'interface du NPs-polymère et leur influence sur les propriétés électro-optiques des PDLC.

Une addition des nanoparticules inorganique dotées de propriétés électrique et magnétique élevées au PDLC peut conduire à une modification des propriétés électro-optique de ces matériaux classiques [77].

En 2010, Alfonso Hinojosa et ses collaborateurs [78] ont présenté un travail où ils étudient les effets apportés par des nanoparticules d'or sur les propriétés électro-optiques d'un système PDLC. Ils observent en effet, des changements relativement importants dans ces propriétés pour les mêmes systèmes contenant des concentrations relativement faibles de nanoparticules d'or de 14nm de diamètre. Ils observent aussi que l'addition de ces

nanoparticules abaisse la tension de seuil de près de 50% et augmente la transmission d'une manière qui dépend de la concentration des nanoparticules et du champ appliqué.

En 2011 M. Jamil et al [79], ont donné un aperçu des diverses approches récentes des techniques comportant des PDLC dopées avec des nanoparticules qui conviennent à la faible tension de fonctionnement du PDLC, l'amélioration de la brume en dehors de l'axe de PDLC, leur temps de réponse rapide, l'alignement des cristaux liquides avec des polymères à PDLC ainsi que l'augmentation de l'indice de réfraction.

Dans le travail présenté par V. Yaroshchuk et ces collaborateurs [80], qui parle des particularités structurales et électro-optiques des composites PDLC/Nanoparticules, les auteurs classifient ces matériaux en deux types selon la morphologie du polymère. Le premier groupe, correspondant à la petite concentration en polymère, comporte les CLs remplis de NPs stabilisés avec un réseau de polymère. Dans ce cas, en plus de la dispersion de la lumière causée par les défauts d'orientation de CL, la disparité d'indice de réfraction entre le CL et les agrégats des NPs peuvent affecter de manière significative le contraste électro-optique et ses caractéristiques angulaires. Le second groupe contient des PDLCs remplis des NPs. Ils constatent qu'en cours de la PIPS du mélange CL-NP-prépolymère, les nanoparticules sont principalement incluses au polymère. Quand le taux d'agrégation des NPs est élevé ou leur taille est grande, les NPs augmentent la dispersion de la lumière dans le polymère. Pour un faible taux d'agrégation, les NPs modifient l'indice de réfraction efficace et/ou le coefficient d'absorption de la phase polymère sans produire d'inhomogénéité optique apparente. En plus, ils ont constaté que les NPs de  $\text{TiO}_2$  peuvent causer un effet photochromique, qui se manifeste dans des changements de couleur au cours de la PIPS. Pour des PDLCs avec des matrices de polymère optiquement transparentes et modifiées par des NPs, Il est montré que le dopage avec les NPs peut être employé pour le contrôle du taux de l'indice de réfraction du CL et du polymère, et ainsi modifier la réponse et réduire la brume en dehors du PDLC.

Dans la même année M. Elouali et al [81], ont présenté un travail dont lequel ils ont ajouté des nanoparticules de diamant (NPD) en petites quantités à des cristaux liquides (CL). Ces particules ont été également combinées avec des monomères et ont traité des mélanges de monomère/CL pour élaborer les dispersions polymère-CL-NP. Ils ont étudié l'influence de la composition de l'échantillon et des conditions d'irradiation par plusieurs techniques expérimentales et en particulier par l'analyse de la réponse électro-optique, la microscopie optique à lumière polarisée, et l'analyse enthalpique différentielle. Ils ont observé des

modifications morphologiques importantes lors du dopage de nanoparticules aux systèmes CL et PDLC. En particulier, la présence de NPD conduit à un changement de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de transition nématique- isotrope ( $T_{NI}$ ). Ils ont conclu que la réponse électro-optique de films PDLC avec et sans NPD a révélé des différences étonnantes et le dopage des nanoparticules de diamant dans les systèmes PDLC présent des tensions plus élevées ainsi que de bas plateau de transmission à l'état ON, par rapport au film sans nanoparticules.

Un travail présenté par KG.Mishra en 2011 [82], où il a synthétisé un système de polymère avec des CLs dopés des nanoparticules CuO/Zn par la méthode de séparation de phases induite par évaporation de solvant (SIPS). Il a effectué une étude de caractérisation optique, électrique et structurale. La présence du cristal liquide et de nanoparticules été similaire dans la matrice polymère et il a expliqué que le changement des propriétés du PDLC est causé par l'insertion des nanoparticules par les résultats de FTIR, SEM, UV, TG/DTA, par la mesure diélectrique, et la mesure de la conductivité. L'incorporation des nanoparticules modifie la structure des PDLC et augmente cependant la quantité des gouttelettes et diminue leur taille. La conductivité électrique est ainsi améliorée.

Les cristaux liquides attirent une grande attention pour les écrans d'informations et d'autres applications électro-optiques. Une amélioration considérable est obtenue par la combinaison des systèmes cristaux liquides-polymères avec les nanoparticules. D'une part, un réseau chimique de polymère pourra stabiliser des dispersions des nanoparticules dans les cristaux liquides. D'autre part, l'insertion de nanoparticules dans les composites de type PDLC peut améliorer leur réponse électro-optique, la morphologie et les caractéristiques de l'angle de vue.

### **III Les gels de polymères**

Un gel dans son sens général est constitué de deux composants. Premièrement un réseau, c'est-à-dire, un ensemble de chaînes polymères reliées les unes aux autres par des points de réticulation qui sont des liaisons covalentes. Ce réseau constitue le squelette du gel. Deuxièmement, il faut un composant qui fait gonfler ce réseau: le solvant. Le réseau de polymère absorbe le solvant sans être dissout.

Les applications des gels obtenus à partir des polymères naturels ou synthétiques, concernent plusieurs domaines telles que les nouvelles techniques d'administration de médicaments, les organes synthétiques, la nourriture, les matériaux d'affichage, ...etc. Les

propriétés mécaniques des gels sont similaires à celles des caoutchoucs. Ils possèdent une très grande capacité à se déformer tout en étant capable de revenir à l'état initial. Le processus de gonflement/dégonflement est donc réversible. Les chaînes de polymères peuvent alors soit se repousser et le système gonfle, soit se contracter et le système tout entier dégonfle.

### III.1 Gonflement d'un réseau polymère

Le gonflement est une des propriétés les plus fréquentes d'un gel. Un réseau immergé dans un bon solvant aura tendance à se disperser le plus loin possible afin de réduire son énergie libre, comme font les molécules non-réticulées. Or, les réseaux sont limités dans leur possibilité de se disperser à cause des liaisons permanentes entre les chaînes. Il va s'en suivre une compétition entre les forces tendant à disperser les chaînes et les forces tendant à ramener la conformation moyenne des chaînes dans leur état d'équilibre, c'est à dire sans étirage. Le degré de gonflement à l'équilibre dépend de l'architecture du réseau et de l'affinité du réseau pour le solvant.

Le polymère sec plongé dans un bon solvant se met à gonfler. Il absorbe le solvant jusqu'à atteindre un volume d'équilibre qui peut être plusieurs centaines de fois supérieur à son volume initial.

Le gonflement de gel est souvent introduit en termes de pression de gonflement, ce dernier se compose d'une partie osmotique  $\pi_{osm}$ , et une partie élastique  $\pi_{el}$  [83].

$$\pi = \pi_{osm} + \pi_{el} \quad \text{I.3}$$

En raison de la concentration élevée en polymère dans le réseau, une pression osmotique entre le solvant à l'extérieur et à l'intérieur du gel est produite. Cette pression osmotique entraîne les molécules du solvant à l'intérieure du réseau, ce qui conduit à l'augmentation de son volume.

L'état de gonflement est généralement caractérisé par le degré de gonflement  $Q$ . Celui-ci est défini comme le quotient du volume final (gonflé)  $V_f$  et initial (sec)  $V_i$ .

$$Q = V_f/V_i \quad \text{I.4}$$

Le degré de gonflement augmente d'autant plus que le solvant est absorbé par le gel. Cependant, l'absorption est limitée par un maximum, nommé degré d'équilibre de

gonflement  $Q_{eq}$ . Pour le gonflement libre,  $Q_{eq}$  est atteint quand la pression de gonflement égale zéro et dépend des caractéristiques de réseau et de l'interaction entre le solvant et le réseau.

Ce taux de gonflement peut être utilisé pour caractériser le nombre de monomères entre points de réticulation et évaluer ainsi la masse molaire entre ces points [84].

### III.2 Thermodynamique du gonflement

L'équilibre de gonflement est souvent abordé d'un point de vue thermo-dynamique. Le gonflement de gel peut être vu en tant que mélange d'un réseau et un solvant. La théorie de Flory pour le gonflement du réseau est basée sur ce postulat. Il a adapté la thermodynamique générale des solutions de polymère aux réseaux, en ajoutant une limite apparentée à l'énergie libre élastique pour expliquer les effets de réticulation. Pour qu'un réseau et un solvant se mélangent librement, une diminution de l'énergie libre  $G$  de Gibbs du système est nécessaire, en d'autres termes, la modification d'énergie libre  $\Delta G_{mix}$  composée d'une partie enthalpique  $\Delta H_{mix}$  et d'un terme entropique  $\Delta S_{mix}$ .

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T * \Delta S_{mix} \quad \text{I.5}$$

Les expressions pour les deux termes sont les suivantes :

$$\Delta H_{mix} = K_B T \chi_{sn} n_s \varphi_n \quad \text{I.6}$$

$$\Delta S_{mix} = -K_B [n_s \ln(1 - \varphi_n) + n_n \ln \varphi_n] \quad \text{I.7}$$

$K_B$  est le constant de Boltzman,  $T$  est la température absolue,  $\chi_{sn}$  est le paramètre de Flory Hugins, qui définit l'interaction entre les molécules de solvant et le polymère.  $n_s$ ,  $n_n$  sont les nombres de molécules du solvant et du polymère respectivement,  $\varphi_n$  est la fraction volumique du réseau. Les fractions volumiques sont exprimées en fonction du nombre de molécules et des volumes molaires comme suit :

$$\Phi_n = \frac{n_n v_n}{n_s v_s + n_n v_n} \quad \text{I.8}$$

$$\Phi_s = \frac{n_s v_s}{n_s v_s + n_n v_n} \quad \text{I.9}$$

$n_s$  et  $v_s$  représentent les volumes molaires du solvant et du polymère respectivement.

Dans le cas du réseau:  $n_n=1$ . Le réseau est considéré comme une seule molécule géante.

La chaleur du mélange peut être positive ou négatif selon l'affinité des composants.

La somme des deux termes détermine le signe de  $\Delta G_{mix}$  et précise si le réseau se mélange au solvant ou pas. Un  $\Delta G_{mix}$  négatif favorise le gonflement du réseau dans le solvant. Le résultat est une augmentation de l'entropie. Dans le cas particulier où  $\Delta G_{mix}=0$ , le système est à l'équilibre.

### III.3 Gels thermosensibles (gels "intelligents")

Les gels intelligents constituent une nouvelle classe de matériaux, largement étudiés les deux dernières décennies. Dans certains travaux [85-93], il a été reporté que, sous l'effet d'une très faible variation de la température, ou du pH, ou de la concentration du solvant, ou un autre paramètre de leur environnement (lumière, champ électrique), ces gels montrent un changement réversible de volume souvent appelé « transition de volume » ou « transition de phase volumique ».

Cette transition présente un intérêt scientifique particulier en vue de leurs applications technologiques. Elle est contrôlée par la compétition entre les interactions moléculaires attractives et répulsives entre les chaînes de polymère et peuvent être classées en quatre catégories : Van Der Waals, hydrophobe, ionique ou liaison hydrogène [94,86].

### Conclusion

Dans cette étude bibliographique, nous nous sommes attachés à décrire les polymères, les réseaux polymères, les cristaux liquides, les composites polymères/cristaux liquides (PDLC) et les nanoparticules/PDLC. Nous avons entamé par la suite l'intérêt considérable de nos matériaux dans de nombreuses applications potentielles. Dans le domaine des réseaux polymères nous avons analysé le phénomène de gonflement dans le cas général et dans le cas des nanoparticules/polymères. Nous avons ensuite poursuivi cette étude bibliographique en présentant les différents modèles décrivant les propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères et de CL. Nous avons fini ce premier

chapitre par une application courante des mélanges polymère/CL, où les différentes méthodes d'élaboration ont été présentées. Une étude de gonflement sur les réseaux polymères non dopé et dopé et aussi une étude électro-optique sur les composites polymère/CL dopé et non dopé de nanoparticules sera effectuée. Le chapitre suivant sera consacré aux différentes méthodes d'analyse utilisées pour caractériser ces composites.

**Références**

- [1] Kamigaito O. What can be improving by nanometer composites? Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **1991**, 38(3), p. 315-321.
- [2] Nihara K. New design concept of structural ceramics - ceramic nanocomposites, Journal of the Ceramic Society of Japan, **1991**, 99(Oct), p. 974-82.
- [3] M.C. Kuo, C. M. Tsai, J.C. Huang et al. "PEEK composites reinforced by nano-sized SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulates". Mater. Chemi. Phys, **2005**, (90), pp 185-195.
- [4] C. Naudin. "Les charges". Techniques de l'ingénieur, Paris, A (3) 220, **1996**, 11 p.
- [5] D.C. Miles. "Technologie des polymères". Paris, Dunod, **1968**, pp 342-347.
- [6] F. Zoukrami. Comportement rhéologique et propriétés thermophysiques, mécaniques et microscopiques des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des particules. Thèse de doctorat. Université. Sétif. Algérie, **2009**, 197 p.
- [7] F. Bénard. Thèse de doctorat. Université du Maine. France, **2004**, 233 p
- [8] J. Ramier. Thèse de doctorat. Lyon: INSA de Lyon, **2004**, 272 p.
- [9] N. Jouault. Thèse de doctorat. Université de Bretagne-sud, France, **2009**, 279 p.
- [10] R.V. Kurahatti, A.O. Surendranathan, S. A. Kori et al. "Defence applications of polymer nanocomposites". Def. Sci. J, Vol. 60, n°5, **2010**, pp 551-563.
- [11] D. M. Marquis, E. Guillaume, C. Chivas-Joly. "Properties of nano-fillers in polymer". J. Cuppoletti. "Nanocomposites and polymers with analytical methods". Rijeka, Croatia, InTech, **2011**, pp 261-284.
- [12] S. BIZET. Matériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation. Thèse de doctorat. Lyon, **2004**, 351 p.
- [13] S. Senani. Interaction Organosilanes/ Silice de précipitation. Thèse doctorat. Paris. Université de paris VI. **2004**, 209 p.
- [14] N. ANDRES PEREZ. Thèse de doctorat. Grenoble: INPG. France, **2008**, 199 p.
- [15] A. Illaïk. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal. France, **2008**, 167 p.
- [16] F. Peditto. Photopolymerized micro- and nano-Composites: Interface chemistry and its role on interfacial adhesion. Thèse doctorat. Lyon, **2004**, 161 p.
- [17] Site [http://debatpublic-nano.org/informer/bilan\\_debat.html](http://debatpublic-nano.org/informer/bilan_debat.html).
- [18] [http://www.legrenelle-environnement.fr/IMG/pdf/horsserie\\_loi\\_grenelle\\_1.pdf](http://www.legrenelle-environnement.fr/IMG/pdf/horsserie_loi_grenelle_1.pdf)
- [19] <http://www.legrenelle-environnement.fr/Presentation-de-la-loi-Grenelle-2.html>.
- [20] T. Eliades, Int J. Oral Maxillofac Implants, **1997**, 12, 621-627.
- [21] C. Pighini. Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée

Thèse doctorat, Ecole Doctorale Carnot, France. Novembre **2006**.

[22].PM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P, editors. Titanium in medicine: material science, surface science, biological responses and medical applications. Heidelberg, Berlin: Springer, **2001**, 172-230.

[23] Lucie Armand, Effet des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sur les métalloprotéases, influence des paramètres physicochimiques. Toxicologie. AgroParisTech, **2011**.

[24] Churg A, Stevens B, Wright JL: Comparison of the uptake of fine and ultrafine TiO<sub>2</sub> in a tracheal explant system. Am J Physiol **1998**, 274:L81-86.

[25] Kamata H, Tasaka S, Inoue K, Miyamoto K, Nakano Y, Shinoda H, Ishii M, Hasegawa N, et al: Carbon black nanoparticles enhance bleomycin-induced lung inflammatory and fibrotic changes in mice. Exp Biol Med (Maywood), 236:315-324.

[26] K, Takano H, Yanagisawa, T, Sadakane K, Yoshikawa T: Effects of nanoparticles on antigen-related airway inflammation in mice. Respir Res **2005**, 6:106.

[27] Mercer RR, Crapo JD: Structural changes in elastic fibers after pancreatic elastase administration in hamsters. J Appl Physiol **1992**, 72:1473-1479.

[28] Abboud RT, Pathogenesis of COPD. Part I. The role of protease anti-protease imbalance in emphysema. Int J Tuberc Lung Dis **2008**, 12:361-367.

[29] Bitao Su. "Preparation and characterization of the TiO<sub>2</sub>/polymer complex nanomaterial". Materials Science and Engineering: A (349), Issues 1–2, **2003**, 59-62.

[30] A. Kubacka. "High-Performance Dual-Action Polymer-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Films via Melting Processing". NANO LETTERS. **2007**. (7), No. 8. 2529-2534.

[31] Shoubin Xu. "The influence of the oxidation degree of on the photocatalytic activity of poly (3-hexylthiophene)/TiO<sub>2</sub>". Solar Energy Materials, **2012**, (96), 286-291.

[32] L. Jin, H. Wu, M. Morbidelli, "Synthesis of Water-Based Dispersions of Polymer/TiO<sub>2</sub> Hybrid Nanospheres". Nanomaterials. **2015**, 5, 1454-1468.

[33] A.M.Shehap. "Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles/PVA for different composites thin films" Int. J. Nanoelectronics, **2016**, 917-36

[34] V. Geiser. Low-Stress UV-Curable Hyperbranched Polymer Nanocomposites for High-Precision Devices. Thèse Science et Génie des Matériaux. Lausanne: Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, **2010**, 211p.

[35] K. Studer, et al. Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting: Part I. P.O. C, **2003**, (48), pp. 92-100.

- [36] J. Fouassier et al. "Efficiency of a Photopolymerization Reaction". Germany: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, **2012**, p. 112-113.
- [37] E. Andrzejewska. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science*, **2001**, vol. 26, pp.605-665.
- [38] J.G. Kloosterboer. Network formation by chain crosslinking photopolymerization. *Makromolekular Symposia*, **1989**, (24), 1, pp. 223-230.
- [39] F. Mauguière-Guyonnet. Photopolymerization of wood coatings under visible lights. *Progress in Organic Coatings*, **2006**, (57), pp. 23-32.
- [40] A. botella Sacco. Thèse Matériaux Macromoléculaires. INSA de Lyon, **2004**, 187 p.
- [41] D.Kim. Properties of UVbenkha-curable polyurethane acrylates for primary optical fiber coating. *Journal of Applied Polymer Science*, **1992**, (46), pp. 1339-1351.
- [42] R.S. Mishra. Synthesis and property study of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate/ZnO hybrid coatings. *E.P. Journal*, **2009**, vol. 45, pp. 960–966.
- [43] BARBEAU P. Thèse Matériaux. **2014**, pp. 1019-1026.
- [44] J.E. Dietz, PEPPAS N.A. Reaction kinetics and chemical changes during the polymerization of multifunctional (meth) acrylates for the production of highly crosslinked polymers. *Polymer*, **1997**, (38), 15, pp. 3767-3781. M et C. INSA de Lyon, **1998**, 292 p.
- [45] T.F. Scott. Photo-DSC cure kinetics of vinyl ester resins. I. Influence of temperature. *Polymer*, **2002**, (43), pp. 5839-5845.
- [46] D.W. Van Krevelen. *Properties of polymers*, Elsevier Ed., 4th ed., **2009**.
- [47] Laurent Elisabeth, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2008**.
- [48] D. Vorlaender, *Kristallinisch-flüssige Substanzen*, Stuttgart **1908**.
- [49] S. Oka, M. Kimura, T. Akahane, *Applied Physics Letters*, 80, 10, **2002**.
- [50] (a) M.Mitra, R.Paul, *Mol.Cryst.Liq.Cryst*, 148, 185-195,**1987**; (b) I.H.Ibrahim, W.Z.Haase, *Naturforsch.A*, 31, 1644-1650, **1976**.
- [51] (a) M.Y.Zheng, Z.W.An, *Chin.J.Chem.*, 24, 1754-1757, **2006**; (b) H.Ikemoto, H.Akutsu, J.Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 42, 6873-6875, **2001**; (c) S.Nakatsuji, M. Mizumoto, H. Ikemoto, H. Akutsu, J. Yamada, *J.Eur.J.Org.Chem.*, 1912-1918, **2002**.
- [52] (a) P. J.Alonso, J.I. Martinez, *Liq.Cryst.*, 21, 597-601, **1996**; (b) J. Barbera,A.M. levelut, M. Marcos, P. Romero, J.L. Serrano, *Liq.Cryst.*, 10, 126-199, **1991**.
- [53] J.L. Serrano, P. Romero, M. Marcos, *J.Chem.Soc.Chem.Comm*, 859-86, **1990**.
- [54].(a) K. Binnemans, R.Van Deun, W. Haase, D.W. Bruce, L. Malykhina, *Mater.Sci.Eng. C*, 18, 247-254, **2001**; (b) K.Binnemans, *Chem.Rev.*, 102, 2303-2346, **2002**; (c) O.A.

- Turanova, I.V. Ovchinnikov, Y.G. Galyametdinov, *Russ.J.Coord .Chem.*,31, 757-760, **2005**; (d) A. Turanov, I.O vchinnikov, D. Bruce, *Liq.Cryst.*, 28, 845- 850, **2001**.
- [55] L. Zadoina. Composites polymère mésomorphe/nanoparticules magnétiques: vers un matériau magnéto-stimulable. Thèse doctorat. Université de toulouse. **2010**.
- [56] H. Ayeb, et al. Linear Self-Assembly of Nps within LC. *Adv. M.* **2012**, 24, 1461–1465
- [57] P.G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of LC*, University Press, **1995**, 2nd Edition.
- [58] Chen, J., et al. "Model of liquid crystal alignment by exposure to linearly polarized ultraviolet light." *Physical Review E* 54.2, **1996**, 1599.133
- [59] Akiyama, Hidenari, et al. "Synthesis and properties of azo dye aligning layers for liquid crystal cells." *Liquid Crystals* 29.10, **2002**, 1321-1327.
- [60] Chigrinov, Vladimir, et al. "Photo-aligning by azo-dyes: Physics and applications." *Liquid Crystals Today* 14.4, **2005**, 1-15.
- [61] Ouchi, Yukio, et al. "Smectic layer structure of thin ferroelectric liquid crystal cells aligned by SiO." *Japanese Journal of Applied Physics* 27.11A, **1988**, L1993.
- [62] Uchida, Tatsuo, Masao Ohgawara, and Masanobu Wada. "Liquid crystal orientation on the surface of obliquely-evaporated silicon monoxide with homeotropic surface treatment." *Japanese Journal of Applied Physics* 19.11, **1980**, 2127.
- [63] Ertman, Sławomir, et al. "Patterned alignment of liquid crystal molecules in silica micro-capillaries." *Liquid Crystals* 40.1, **2013**, 1-6.
- [64] Van Horn, and H. Henning Winter. "Analysis of the conoscopic measurement for uniaxial liquid-crystal tilt angles." *Applied Optics* 40.13, **2001**, 2089-2094.
- [65] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore, **1995**.
- [66] L. Bouteiller, P. Le Barny, *Polymer-dispersed liquid crystals: Préparation, opération and application*, *Liquid Crystals*, (21), N°2, p 157-174, **1996**.
- [67] H. Nomura, S. Suzuki, Y. atrashi, *Electro-optical properties of polymer films containing Nematic Liquid crystal Microdroplets* .*Jpn.J .Appl. Phys*, **1990**, 29,5 22.
- [68] Bouteiller, L., and P. Le Barny. "Polymer-dispersed liquid crystals: Preparation, operation and application." *Liquid Crystals*, **1996**, 21.2, 157-174.
- [69] Paul S. Drzaic. *Liquid Crystal Dispersions*. World Scientific, **1995**.
- [70] Andersson, G., et al. "Device physics of the soft-mode electro-optic effect". *Journal of Applied Physics* 66.10, **1989**, 4983-4995.
- [71] U Maschke, X Coqueret, M Benmouna, *Macromol. Rapid Commun*, **2002**, 23, 3.
- [72] L. Benkhaled, U Maschke, FZ Abdoune, *Mol.Cryst. Liq. Cryst*, **2004**, 422, 153.

- [73] N. Gogibus, U. Maschke, M. Benmouna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **2002**, 375, 225-232.
- [74] H. S. Kitzrow, *Liq. Cryst.*, 16, **1994**.
- [75] L. Chetibi, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, **2014**.
- [76] T.Zhu, B.Tan, X. Pan, W.Tao, and J.Xu, *Proceeding of the symposium on Photonics and Optoelectronics, Wuhan, China New York*, 4, **2009**.
- [77] S.A. Jacota Popescu, Thèse de doctorat. Université de Toulouse, **2008**.
- [78].A. Hinojosa; S. C Sharma, *Effects of gold nanoparticles on electro-optical properties of a polymer-dispersed liquid crystal*, *Appl. Phys*, **2010**, 97, 081114.1-3
- [79]. M. Jamil, Farzana Ahmad, J. T. Rhee and J. Jeon, *Nanoparticle-doped polymer-dispersed liquid crystal display*, *Review article*, **2011**, 101, 12-25
- [80] V. Yaroshchuk, O. Dolgov. *Electro-optics and structural peculiarities of liquid crystal nanoparticle-polymer composites*, *Physical Review E*, **2005**, 72, 051715.
- [81] M. Elouali, C. Beyens, F. Z. Elouali, O. Yaroshchuk, B. Abbar, AND U. Maschke, *Dispersions of Diamond Nanoparticles in Nematic Liquid Crystal/Polymer Materials*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2011**, 545, 77–84.
- [82] Krishnakant G. Mishra and Suresh chandra J. Gupta, *Effects of CuO/Zn Nanoparticles in PDLCs*, *Advances in Applied Science Research*, **2011**, 2 (5), 212-220.
- [83] Y. Li, T. Tanaka., *Ann. Rev. Mater. Sci.* 22, 243, (1992).
- [84] K.Saalwachter, B.Herrero, *Macromolecules*, **2005**, 38, 9650-9660, 149.
- [85] Y. Hirokawa, T. Tanaka, E. S. Matsuo, *J. Chem. Phys*, **1984**, 81, 6379.
- [86] F. Ilmain, T. Tanaka, E. Kokufuta, *Nature. London*, **1991**, 349, 400.
- [87] S. Seelen meyer, I. Deike, S. Rosenfeldt, C. Norhausen, N. Dingenouts, M. Ballauff, T. Narayanan, P. Lindner, *J. Chem. Phys*, **2001**, 114, 10471.
- [88] X. Z. Zhang, *Langmuir*, **2001**, 17, 6094.
- [89] M. Annaka, T. Tanaka, *Nature ~London*, **1992**, 355, 430.
- [90] S. Kang, Y. H. Bae, *Macromolecules*, **2001**, 34, 8173.
- [91] K. Dusek, D. Patterson, *J. Polym. Sci.Part A-2*, **1968**, 6, 1209.
- [92] T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett*, **1978**, 40, 820.
- [93] T. Amiya, T. Tanaka, *J. Chem. Phys*, **1987**, 86, 2375.
- [94] M. Shibayama, T. Tanaka, *Adv. Polym. Sci*, **1993**, 109, 1.



*CHAPITRE II*

**Techniques  
expérimentales  
et  
caractérisation**

Dans ce chapitre, nous donnons une description assez détaillée des équipements et les techniques utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des matériaux étudiés.

## II.1 Présentation des techniques utilisées

Pour la caractérisation des produits, plusieurs techniques ont été utilisées à savoir l'infrarouge à transformée de fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à lumière polarisée (MOP), l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et l'analyse thermogravimétrie (ATG).

### II.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques utilisé dans la caractérisation des molécules comme les liaisons entre atomes et leur mode de vibration [1]. Elle permet d'identifier la présence de certains groupements fonctionnels dans une molécule et de nous informer sur la structure chimique des macromolécules, la composition du polymère, les interactions intra/intermoléculaires, la conformation des chaînes, la cristallinité du polymère et l'orientation des macromolécules [2]. Elle permet également d'expliquer les modifications de composition des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines [3].

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée, qui dépend des atomes, de la liaison, mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons entrent en résonance et l'énergie apportée est alors consommée par absorption par les molécules si bien que la transmission de la lumière diminue après avoir traversé le matériau. Les spectres IR peuvent nous fournir une analyse qualitative par la mesure du spectre d'absorption de l'échantillon ainsi qu'une analyse quantitative relative à la concentration du groupement chimique, reliée à l'intensité de la longueur d'onde d'absorption dans l'échantillon, par la relation exprimée par la loi de Beer-Lambert:

$$A = -\log \left[ \frac{I_t}{I_0} \right] = \varepsilon c L \quad \text{II.1}$$

Où **A** est l'absorbance, **I<sub>0</sub>** l'intensité incidente, **I<sub>t</sub>** l'intensité transmise par l'échantillon, **ε** le coefficient d'extinction molaire (mol<sup>-1</sup> l cm<sup>-1</sup>), **L** la longueur du trajet optique correspondant à l'épaisseur (cm) et **c** la concentration de l'espèce absorbante (mol / l).

Dans ce travail nous avons utilisé la Spectrophotométrie Infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR) au moyen d'un spectrophotomètre Agilent Technologie modèle Cary 640 (figure II.1). Les spectres FTIR ont été mesurés dans la région comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec 16 balayages.



**Figure II.1:** Dispositif expérimental FTIR –ATR modèle Cary 640.

Le but est de caractériser les produits de départ et de suivre la cinétique de polymérisation, à partir de la diminution de la bande acrylique à 1637  $\text{cm}^{-1}$ .

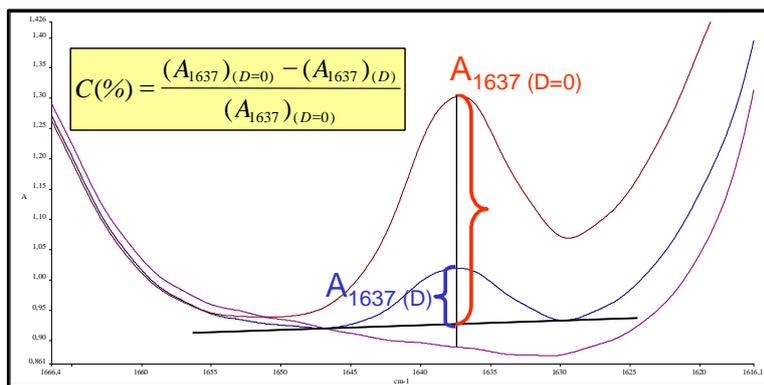
Le taux de conversion est calculé en utilisant la formule suivante [2] :

$$C(\%) = \frac{(A_{1637})_{(D=0)} - (A_{1637})_{(D)}}{(A_{1637})_{(D=0)}} \quad \text{II.2}$$

$(A_{1637})_{(D=0)}$  est la hauteur du pic à 1637  $\text{cm}^{-1}$  à une dose d'irradiation D nulle et  $(A_{1637})_{(D)}$  est le résultat correspondant pour le système exposé à une dose D.

La figure II.1 représente l'équipement de suivi cinétique de la polymérisation d'un mélange sous rayonnement UV.

L'étude est effectuée dans le domaine spectral dans la bande 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques et les liaisons cyanures qui caractérisent les cristaux liquides. Cette étude permet de confirmer la conversion totale des liaisons (C=C) acryliques polymérisables situées à 1637  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure II.2:** Exemple de calcul du taux de conversion d'un mélange, par observation de la disparition de la liaison C=C.

### II.1.2 Caractérisation par spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de contrôle et d'analyse de composés chimiques. Cette analyse est basée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par l'échantillon en fonction de la variation de la concentration de la solution.

L'absorption de la lumière dont la longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 800 nm conduit à une transition d'une orbitale de liaison à une autre [4].

Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité  $I$  de la lumière transmise est donc inférieure à  $I_0$ . On définit  $A_\lambda$  l'absorbance ou la densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$ . comme suit :

$$A_\lambda = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad \text{II.3}$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{c'est à dire que } A = -\log T \quad \text{II.4}$$

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

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

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda}lc \quad \text{II.5}$$

$A_{\lambda}$  est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ ,  $c$  (mol/l) est la concentration de l'espèce absorbante,  $l$  (cm) est la longueur du trajet optique.  $\varepsilon_{\lambda}$  ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde  $\lambda$ .

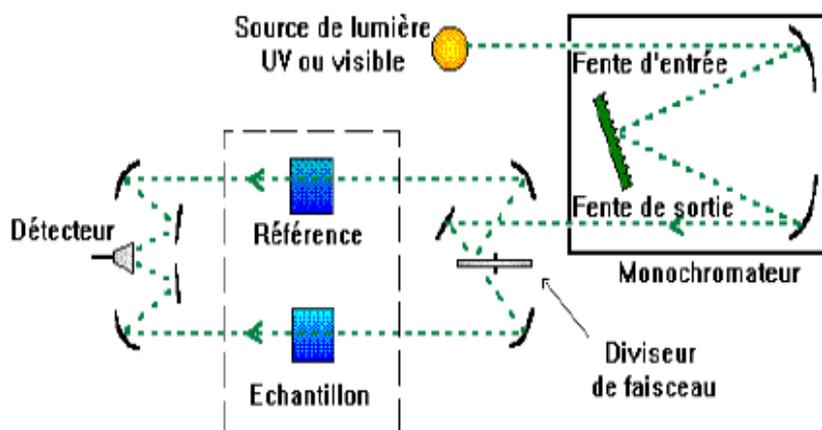


Figure II.3: Représentation schématique du spectrophotomètre.

L'appareil UV-Visible disponible dans notre laboratoire (Figure II.4) est équipé d'un logiciel qui nous permet de faire un balayage en longueurs d'onde et /ou de travailler à une longueur d'onde donnée. Comme il nous permet aussi de mesurer la transmittance ou l'absorbance de la lumière à travers l'échantillon.

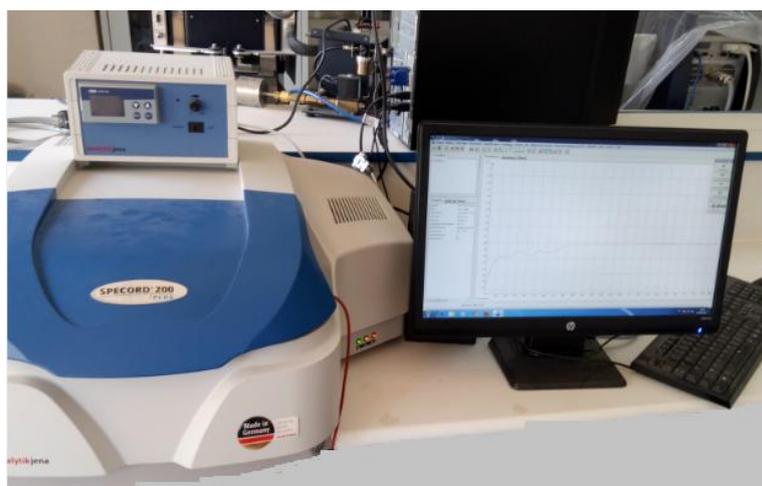


Figure II.4: Photographie du dispositif expérimental UV-visible.

### II.1.3 Caractérisation par diffractions des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX ou en anglais XRD pour X Ray Diffraction) détermine la structure des phases cristallines et calcule la taille des cristaux constituant. Cette technique physico-chimique permet de différencier des composés de la même composition chimique brute mais avec différentes formes cristallines. La mesure DRX est réalisée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Mini Flex600 (figure II.5). Les rayons-X sont produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , de longueur d'onde de  $1.542 \text{ \AA}$ , et d'une tension d'accélération de  $40\text{kV}$  avec un courant de  $30 \text{ mA}$ .

Le balayage est effectué entre  $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$ , avec un angle d'incidence  $\theta = 0.5^\circ$  et un pas de déplacement de  $0.02^\circ$  avec un temps de  $0.6\text{s}$ .

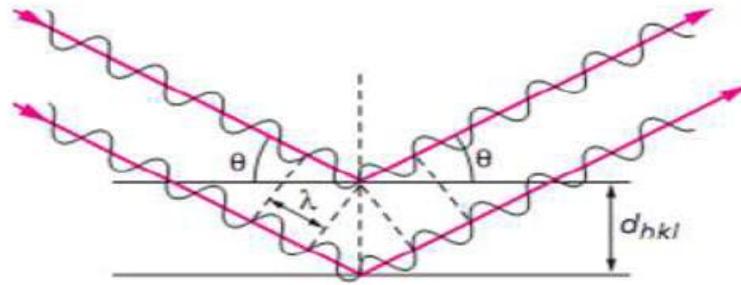
L'intensité du signal diffracté est mesurée à l'aide d'un capteur à scintillations, pour chaque angle d'incidence du faisceau X. La diffraction de faisceau, de longueur d'onde  $\lambda$ , se manifeste par un pic d'intensité correspondant à un angle  $\theta$  relié par la loi de Bragg [5].



**Figure II.5:** Photographie du diffractomètre modèle Rigaku Mini Flex600.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad \text{II.6}$$

Où  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde monochromatique du rayon X incident,  $d_{hkl}$  est la distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices hkl désignant la direction des plans considérés dans le cristal) et  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (Figure II.6).



**Figure II.6 :** Schéma représente l'application de la loi de Bragg.

Le test de DRX permet de tracer un spectre comportant des pics dont les positions en  $\theta$  correspondent directement à une distance cristalline. Ces pics ont une largeur (un étalement) qui dépend de l'ordre cristallin à grande distance, donc directement lié à la taille des cristaux.

#### II.1.4 La technique d'analyse par microscopie optique en lumière polarisée (MOP)

Les différentes phases mésomorphes peuvent être distinguées par leur aspect optique. Vus au microscope optique, entre polariseur et analyseur croisés, les CLs sans orientation macroscopique présentent une multitude de micro-domaines séparés par des discontinuités liées à des défauts. Chacun de ces domaines a son propre directeur et leurs frontières sont à l'origine des textures observées par microscopie. Certaines d'entre elles témoignent lisiblement de la présence de structures nématiques (apparition de fils), smectiques (formation d'éventails) ou cholestériques (dessin de labyrinthes) comme schématisés dans la figure II.7.

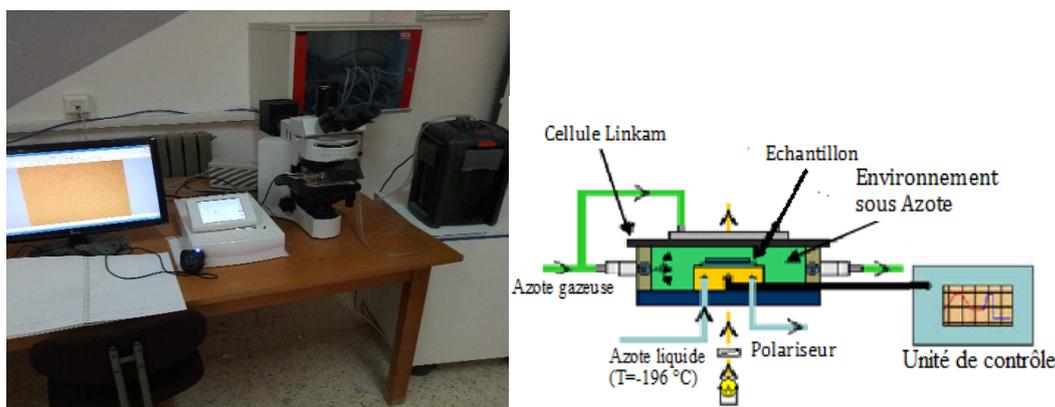


**Figure II.7:** Exemples de textures caractéristiques de mésophase: N-nématique.

La microscopie optique à lumière polarisée permet de s'informer sur la morphologie des matériaux. L'appareillage utilisé permet l'observation de structure dont la taille limite inférieure est de l'ordre du micron.

A l'aide de cette technique, on peut distinguer les domaines mésomorphes par rapport aux structures isotropes [6].

Le microscope optique Olympus BX41 de la figure II.8 relié à une caméra numérique et à un ordinateur qui enregistre des photos avec une grande résolution est l'appareil utilisé pour cette étude.



**Figure II.8:** Appareillage de Microscope Optique à lumière Polarisée.

Le MOP est fréquemment utilisé pour étudier la morphologie et les transitions de phases; le passage de l'état nématique à l'état isotrope pour les matériaux composites polymères /cristaux liquides et de tracer leurs diagrammes de phases des températures de transitions en fonction de la composition [7].

Les échantillons polymérisés sont placés entre deux lamelles fines en verre, et déposés à l'intérieur d'une platine de chauffage et de refroidissement du type Linkam THMS 600 dont la température est contrôlée par un programmeur de température Linkam TMS 92. Ce dispositif thermique a été calibré à partir de substances étalons, dont les températures de fusion recouvraient largement l'intervalle de température de notre étude, à savoir de 0°C à 100°C.

Les échantillons sont observés avec un microscope équipé d'un système vidéo (camera d'acquisition « live ») et est piloté par un logiciel adapté) pour la prise des photos.

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 [8].

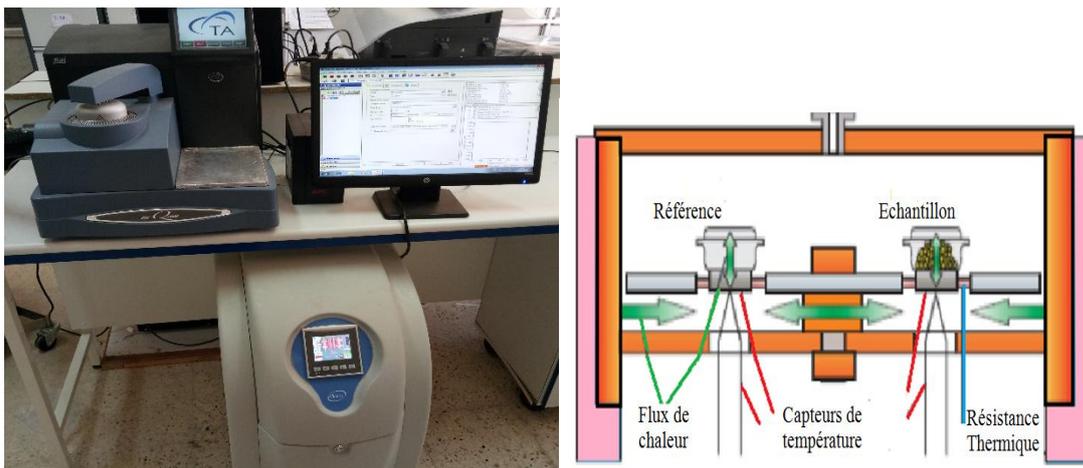
- Les meilleures observations ont été obtenues en travaillant en transmission et sous lumière polarisée.
- La mise au point est d'abord effectuée quand l'analyseur et le polariseur sont croisés car l'image est plus nette.
- Un cliché est alors enregistré, puis un second cliché est enregistré quand le polariseur et l'analyseur sont parallèles.
- Le choix de l'objectif est important en fonction de la nature et la composition du composite pour avoir les meilleurs images ou morphologies.

### II.1.5 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

L'Analyse calorimétrique différentielle en anglais (Differential Scanning Calorimetry (DSC)) est une technique conçue pour déterminer les enthalpies des phénomènes thermiques tels que les changements d'état physique ou les réactions chimiques en mesurant le flux de chaleur différentielle nécessaire pour maintenir l'échantillon de matériaux et une référence inerte à la même température.

La DSC se compose d'un four à l'intérieur duquel sont disposés deux cellules identiques placées sur un même support présentant une grande conductivité thermique. Deux thermocouples, placés respectivement sous chaque cellule, permettent de déterminer les flux de chaleur nécessaires pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Il est en général piloté par un ordinateur et équipé d'un système de refroidissement. L'enthalpie de changement d'état se traduit dans le thermogramme par un pic endothermique (fusion) ou exothermique (cristallisation). Cette méthode a été largement utilisée pour la caractérisation des matériaux polymères.

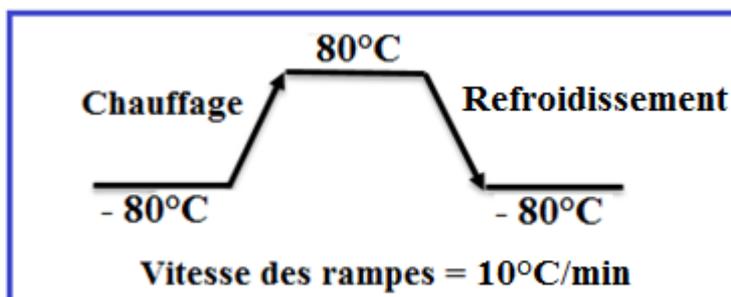
Les matériaux polymères utilisés dans ce travail ont été caractérisés à l'aide d'un calorimètre DSC TA Instruments Q 2000 (figure II.9), équipé d'un bloc de refroidissement (RCS). Nous pouvons alors opérer de  $-90^{\circ}\text{C}$  à  $400^{\circ}\text{C}$ . Dans cette étude la DSC a été utilisée pour déterminer les températures de transition vitreuse des polymères obtenus.



**Figure II.9:** Présentation de l'appareillage DSC.

De façon générale, l'analyse enthalpique différentielle fournit des informations sur les transitions de phases [8, 9]. Elle offre, en plus, des données quantitatives, ce que le MOP ne peut faire. Cette méthode peut permettre d'estimer le pourcentage de cristallinité dans un polymère semi-cristallin et est particulièrement utilisée dans les composites polymère/cristaux liquides pour quantifier la fraction massique du cristal liquide ségrégué entre le polymère et le cristal liquide [7], [10].

La vitesse de chauffage et de refroidissement adaptée est de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Le cycle de température du programme appliqué consiste d'abord à refroidir l'échantillon de la température ambiante à  $-80^{\circ}\text{C}$ , suivi de deux cycles de chauffage et de refroidissement qui ont été utilisés sur la plage de température de  $-80^{\circ}\text{C}$  à  $80^{\circ}\text{C}$  (figure II.10). Les thermogrammes présentés ici ont été obtenus à partir des premières rampes de chauffage. Dans chaque cas, au moins trois échantillons en double ayant la même composition et préparés indépendamment ont été utilisés pour vérifier la reproductibilité des résultats. La température de transition vitreuse du polymère a été déterminée à partir du point médian de la plage de transition des thermogrammes.



**Figure II.10:** Le cycle de température du programme appliqué en DSC.

### II.1.6 Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermique a pour objectif de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...).

Cette analyse très simple est réalisée à l'aide d'une balance de très haute sensibilité.

La thermo-balance est la partie la plus importante du système. Elle se compose d'un système de tare et d'un système de pesée.

Les analyses thermo-gravimétriques ont été effectuées à l'aide de l'appareil pyris1 TGA de 20 à 800 ° C (Figure II.11).

L'échantillon de petites quantités (environ 6-8 mg) est mis dans un récipient inerte sous azote (N<sub>2</sub>). Le récipient est fixé à une micro balance. Un thermocouple mesure la température. Le poids est mesuré en fonction de la température à une vitesse de chauffage de 10°C par minute. Les changements en poids donnent une idée du taux présent et la température donne une idée de la nature du produit.

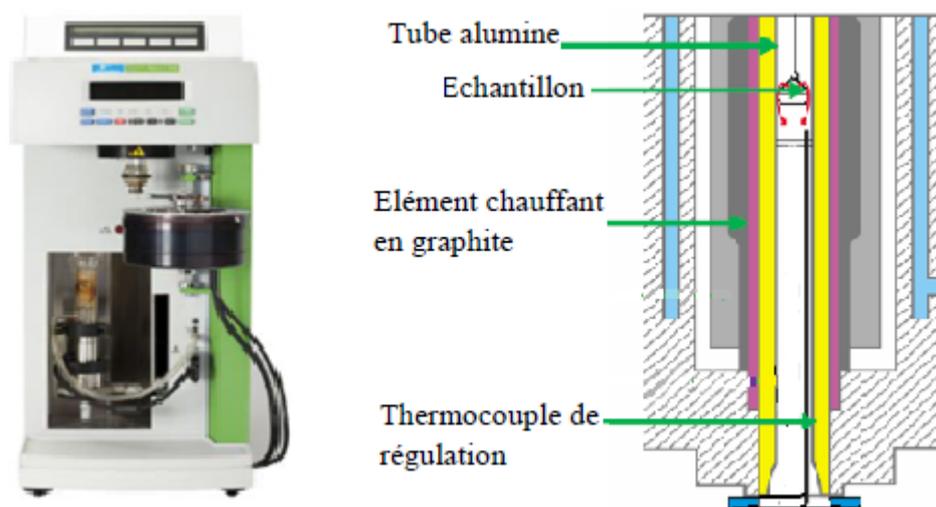


Figure II.11: Présentation de l'appareillage ATG.

## II.2 Matériaux

Le choix des matériaux et la compréhension détaillée de leurs propriétés représente une partie importante de ce travail.

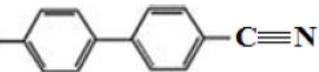
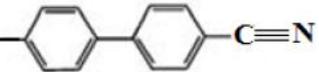
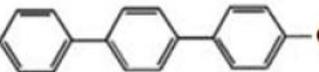
Cette compréhension est essentielle pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus.

### II.2.1 Cristal liquide

On a utilisé le cristal liquide nématique qui est mieux connu sous son nom commercial: E7. Il est couramment employé dans l'élaboration de dispositifs destinés à l'industrie des afficheurs. La plupart des cristaux liquides commerciales sont des mélanges composés de plusieurs mésogènes. Mises à part les techniques de synthèse, le mélange constitue un procédé généralement utilisé pour améliorer de façon considérable les performances des cristaux liquides [11-13]. Le procédé de mélange en question exige une recherche importante, et ce, afin de donner aux cristaux liquides certaines caractéristiques pour des applications définies. Par exemple, le mélange E7 est destinée aux afficheurs « Twisted nematic » [11] et le TL216 aux afficheurs PDLC. Il faut aussi mentionner que les applications techniques ne se limitent pas à ces suggestions. En effet, ces suggestions ne constituent qu'un guide pratique mais les caractéristiques des cristaux liquides offrent davantage d'applications potentielles.

Le cristal liquide E7 est un mélange eutectique composé de 4 mésogènes [12] dont les molécules sont allongées et parallèles entre elles. Il est constitué de molécules élémentaires présentant une partie souple et une partie rigide [14].

La figure II.12 illustre les molécules constituantes du mélange E7 (Merck). La création d'un mélange demande un ensemble de techniques et de règles pour harmoniser les effets collectifs des molécules mises en association.

Structures chimiques	% mass.	$T_{NI}$ (°C)
$C_5H_{11}$ -  - $C\equiv N$	51 %	35.5
$C_7H_{15}$ -  - $C\equiv N$	25 %	42.8
$OC_8H_{17}$ -  - $C\equiv N$	16 %	80.0
$C_5H_{11}$ -  - $C\equiv N$	8 %	240.0

**Figure II.12:** Structures moléculaires des quatre constituants du cristal liquide E7.

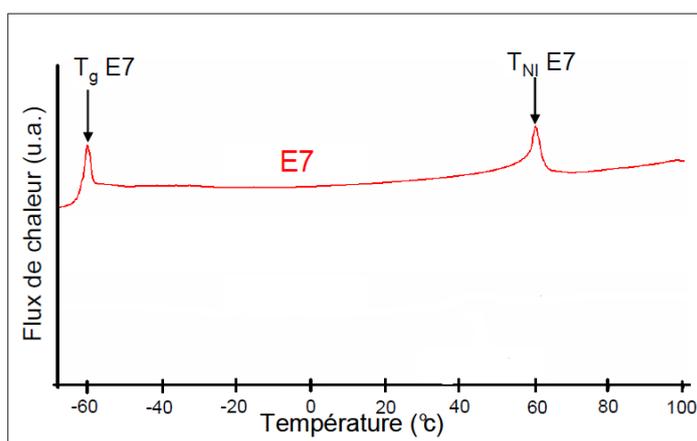
Les propriétés physiques et optiques sont présentées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau II.1:** Propriétés du cristal liquide E7.

Température de transition nématique-isotrope	61°C
$n_e$	1.7464
$n_o$	1.5211
Anisotropie optique $\Delta n$	0.2253
Anisotropie diélectrique $\Delta \epsilon$	+13.8

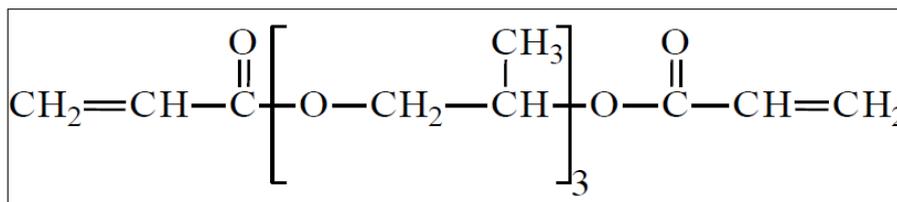
Au-delà de la température de transition nématique-isotrope (ou température critique), le cristal liquide devient liquide isotrope.

L'étude thermique par la technique DSC permet de connaître les différentes températures de transition du CL E7 [15] et a donné les thermogrammes présentés sur la figure II.13.

**Figure II.13:** Thermogrammes obtenus pour le cristal liquide E7.

## II.2.2 Monomère TPGDA

Ces dernières années, les acrylates ont suscité un très grand intérêt dans l'élaboration des matériaux PDLC. Notre choix s'est porté sur les acrylates pour leur fort caractère photo-polymérisable. Le but de cette étude est d'observer et comprendre le phénomène de dispersion des nanoparticules dans les films PDLC. Dans notre élaboration, on a choisi le tripropylène glycol di-acrylate (TPGDA) «  $C_{15}H_{24}O_6$  » à fonctionnalité «  $f=2$  » obtenu de CrayValley (France), de structure chimique représentée ci-dessous.



**Figure II.14:** Structure chimique de monomère (TPGDA).

Le TPGDA montre une bonne flexibilité. Il est miscible avec la plupart des solvants organiques [2]. Le tableau ci-dessous présente quelques propriétés du poly(TPGDA).

**Tableau II.2:** Propriétés du monomère TPGDA.

Transition vitreuse	-60 °C
Point d'ébullition	109 °C à 0.3 mbar
Température de transition vitreuse	62 °C
Densité à 25 °C	1.0355 g/c <sup>-1</sup> m <sup>3</sup>
Masse molaire moyenne en nombre M <sub>n</sub>	300(g/mol)
Masse molaire moyenne en poids M <sub>w</sub>	460(g/mol)
Polydispersité (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	1.16

Dans cette formulation, le TPGDA est utilisé comme diluant réactif afin de diminuer la viscosité du prépolymère et pour accorder l'indice de réfraction du réseau polymère formé à celui de l'indice ordinaire du cristal liquide.

La figure II.15 ci-après représente le spectre Infra-rouge du monomère TPGDA utilisé suivi de différentes bandes caractéristiques. Le tableau II.3 indique le mode de vibration pour chaque pic obtenu.

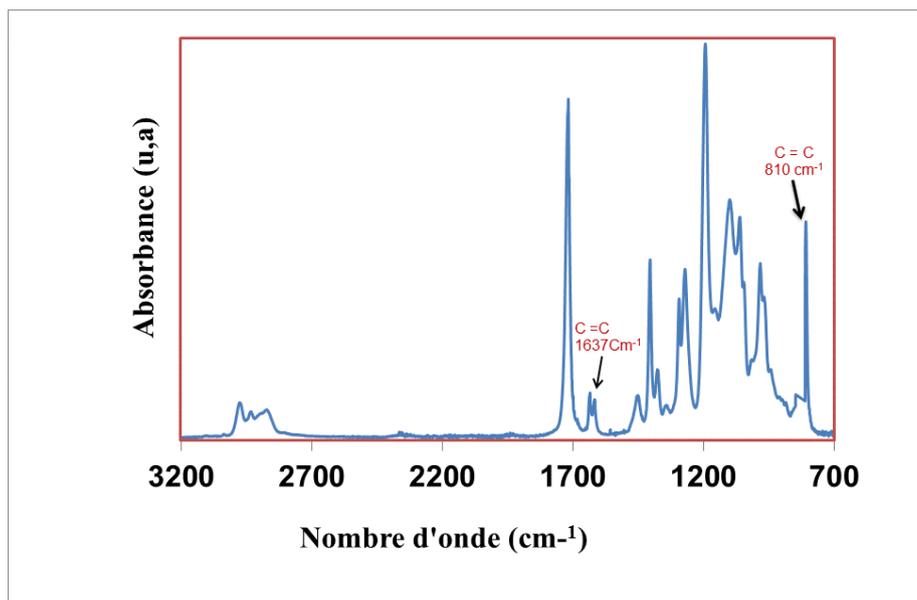


Figure II.15: Spectre infrarouge du monomère TPGDA.

Tableau II.3: L'attribution des bandes observées pour le TPGDA pur.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Nom	Description des vibrations
2974	$\nu_{\text{asym}} \text{CH}_3$	Elongation asymétrique
2938 2867	$\nu_{\text{asym}} \text{CH}_2$ $\nu_{\text{sym}} \text{CH}_2$	Elongation asymétrique Elongation symétrique
1718	$\nu \text{C=O}$	Aliphatique élongation
1637	$\nu \text{C=C}$	Elongation de l'acrylate
1452	$\text{CH}_2$	Déformation dans le plan
1455	$\text{CH}_3$	Déformation dans le plan asymétrique
1272	$\text{C-O}$	Elongation du CO
1196	$\nu \text{C-C}$	Elongation du squelette carboné
810	$\nu \text{C=C}$	Déformation de l'acrylate

La caractérisation DSC du monomère TPGDA a donné le thermogramme de la figure II.16.

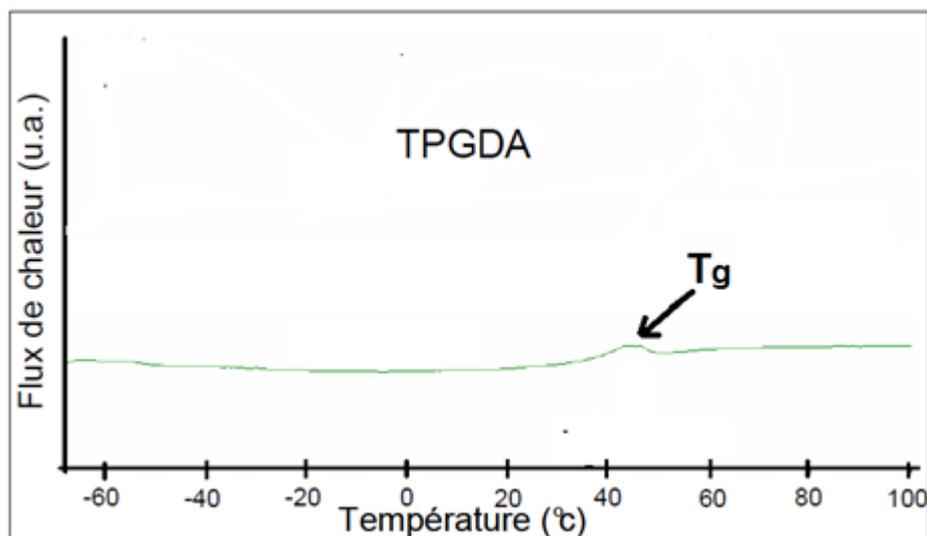


Figure II.16: Thermogramme obtenu pour le monomère TPGDA [15].

### II.2.3 Photo amorceur

Pour l'élaboration des réseaux de polymère acrylique sous rayonnement UV, il est nécessaire d'utiliser un Photoamorceur. Lorsque ce dernier attaque un monomère, il brise une liaison double carbone-carbone (C=C). Le monomère devient alors un radical libre; Comme la plupart des monomères ne produisent pas de radicaux amorceurs en quantité suffisante lorsqu'ils sont exposés au rayonnement UV, il est nécessaire d'ajouter un composé photosensible qui absorbe efficacement la lumière incidente et produit des espèces radicalaires ou ioniques avec un rendement quantique élevé (le rendement quantique d'une réaction photochimique est défini par le rapport du nombre de molécules transformées au nombre de photons absorbés). Une fois amorcée, la réaction en chaîne se développe comme dans une polymérisation classique. L'ensemble du processus peut être schématisé comme suit:

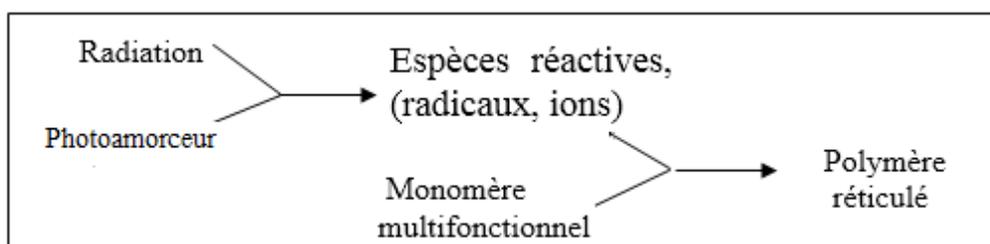
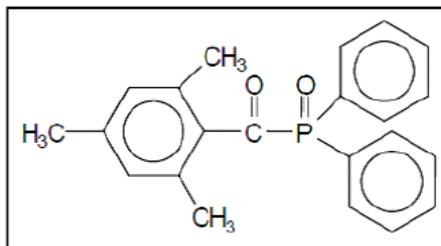


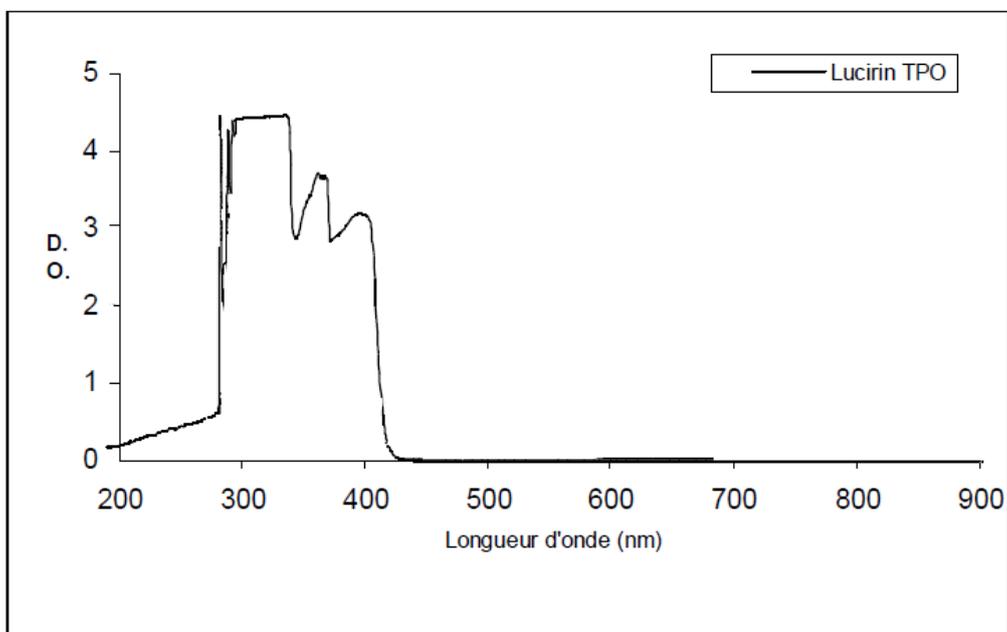
Figure II.17: Présentation chimique de la polymérisation.

Pour la préparation de nos mélanges polymère/cristal liquide sous rayonnement UV, on a utilisé Lucirin TPO comme photoamorceur, qui se présente sous forme de poudre, commercialisé par BASF (Canada). Il se caractérise par une faible odeur, une couleur légèrement jaune. Sa température de fusion se trouve entre 87 et 93 °C. Leur structure chimique est donnée par la figure II.18.



**Figure II.18:** Structure chimique de photo-amorceur Lucirin TPO.

Le photoamorceur TPO possède une gamme de sensibilité dans la gamme de la lumière ultraviolette, qui est un domaine assez large entre 280 et 420 nm, comme il est montré dans le spectre d'absorption donné par la figure II.19.



**Figure II.19:** Spectre d'absorption du photoamorceur Lucirin TPO [3].

### II.2.4 Le Dioxyde de Titane

Comme il est indiqué dans le chapitre précédant; Le dioxyde de titane a été choisi pour ses propriétés intéressantes: Il est semi-conducteur, se présente sous différentes formes allotropiques « Produit sigma-Aldrich » se compose de 30% rutile et 70% anatase. La taille de ces nanoparticules est de 30nm.

En plus de sa nature, la capacité d'une particule à s'organiser au sein d'une matrice polymère dépend de sa taille et surtout de sa géométrie. Celle-ci caractérise le facteur de forme qui est défini comme le rapport de la plus grande et la plus petite dimension de la charge. Le tableau II.3 représente l'exemple de valeurs de facteur de forme pour la nanoparticule TiO<sub>2</sub> [16].

**Tableau II.4:** Valeurs de facteur de forme et de la surface spécifique de nanoparticule TiO<sub>2</sub>.

Géométrie	Renforts	Dimensions caractéristique	Facteur de forme (L/ $\Phi$ , L/e)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Sphériques	TiO <sub>2</sub>	$\Phi = 8- 40 \text{ nm}$	1	7-160

Les différentes caractéristiques du TiO<sub>2</sub>, à l'état macroscopique, sont récapitulés dans le tableau II.4.

On étudie l'effet du renforcement de la matrice acrylique par l'introduction d'une nanocharge de TiO<sub>2</sub> [17]. On se focalise sur l'étude de la morphologie avant et après dispersion de cette charge au sein de la matrice de polymère. Les différentes transitions de phases de ces matériaux sont aussi investies.

**Tableau II.5:** Les caractéristiques du dioxyde de titane à l'état macroscopique.

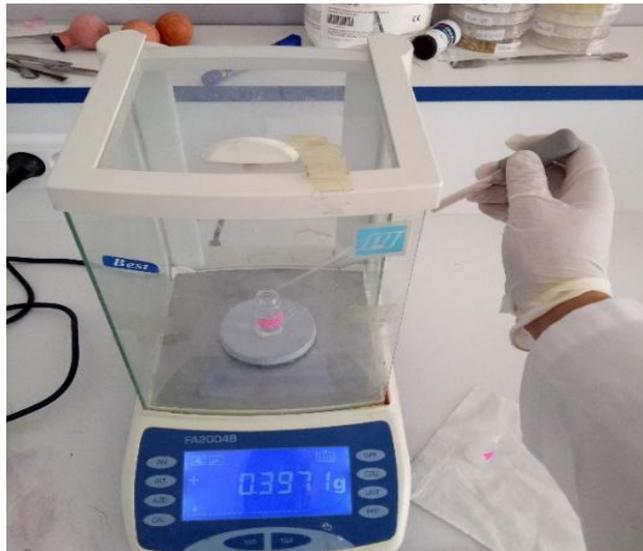
<b>Général</b>			
<b>Formule Chimique</b>	Dioxyde de titane		
<b>Apparence</b>	Solide (poudre) blanc, très lumineux		
<b>Odeur</b>	Inodore		
<b>Propriétés physico-chimiques</b>			
<b>Formule brute</b>	TiO <sub>2</sub>		
<b>Masse molaire g.mol<sup>-1</sup></b>	79,890 g.mol <sup>-1</sup>		
<b>Masse volumique</b>	3,9 à 4,3 g.cm <sup>3</sup>		
<b>Solubilité</b>	Insoluble dans l'eau /solvants organiques		
<b>T° de fusion</b>	1855°C		
<b>T° d'ébullition</b>	2755°C		
<b>Stabilité</b>	Très stable		
<b>Combustible</b>	Non combustible		
<b>Flammable</b>	Inflammable		
<b>Cristallographie</b>			
<b>Phase cristalline</b>	Rutile	Anatase	Brookite
<b>Système cristallin</b>	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
<b>Densité</b>	4,24	3,89	4,12
<b>Volume d'espace par unité TiO<sub>2</sub> (Å<sup>3</sup>)</b>	31,0	34,1	32,2

### II.3 Préparation des mélanges

La préparation des mélanges est basée sur la combinaison des différents constituants du matériau (cristal liquide, polymère, nanoparticule, etc...) en fonction de leurs concentrations massiques désirées. Ce dernier est hétérogène à l'échelle microscopique.

#### II.3.1 Elaboration des systèmes polymères

Dans des petits piluliers, des mélanges initiaux de 100 mg (figure II.20) contenant des monomères (TPGDA) et 2% de photoamorceur lucirin (TPO) sont laissés sous agitation mécanique, à température ambiante, pendant 24 heures.



**Figure II.20:** Pesée des mélanges précurseurs.

Dans les mélanges précurseurs du monomère, on a injecté des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  avec différents pourcentages en poids du monomère, 0%, 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.8% et 1%. Ces mélanges sont laissés sous agitation mécanique pendant 24 heures pour homogénéisation. Une agitation de 2 heures à l'ultrason s'est avérée nécessaire (figures II.21), pour briser les agrégats afin d'obtenir une distribution uniforme des nanoparticules dans le mélange.



**Ultrason pendant 2 heures**



**Agitation mécanique de 24 heures**

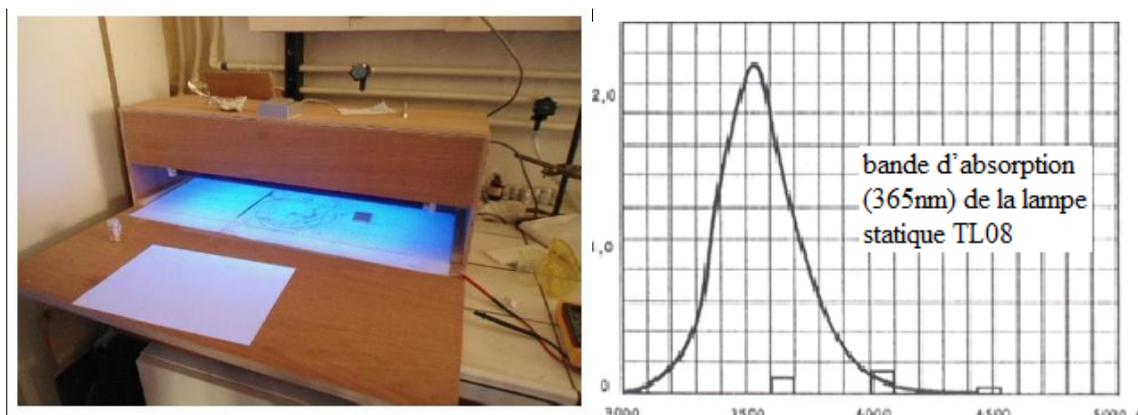
**Figures II.21:** appareils d'agitation utilisés

Avant toute utilisation pour la fabrication de cellule, il faut s'assurer que les mélanges restent homogènes à l'échelle macroscopique en répétant le procédé d'homogénéisation. Dans la section suivante, nous décrirons les étapes de fabrication des cellules.

### II.3.2 Elaboration des systèmes polymères/cristaux liquides

Les films à base de polymères et de cristaux liquides sont obtenus par une séparation de phases induite par une photopolymérisation sous rayonnement UV d'un mélange de monomère-cristal liquide et 2% de photoamorceur en poids du monomère. On a préparé des mélanges à différentes concentrations massiques en E7; 0 %, 10%, 30%, 40% 50% 60%, 70 %, 80%, 90 %, 100% avec le monomère TPGDA. Ces systèmes sont laissés sous agitation mécanique, à température ambiante, pendant 24 heures.

Dans l'obscurité totale, une goutte de ces mélanges réactifs monomères/cristal liquide, a été placée en sandwich entre deux lamelles en verre. L'épaisseur de ces lamelles est très faible, de 10 à 30 $\mu\text{m}$ . Finalement, le sandwich sera exposé au dispositif d'irradiation Ultra-Violet, constitué de deux lampes fluorescentes TL08 possédant une bande d'absorption à 365nm (figureII.22), à la température ambiante.



**Figure II.22:** Dispositif d'irradiation UV

L'échantillon reçoit une dose d'irradiation proportionnelle au temps d'application de l'irradiation. Après plusieurs tests effectués, on a constaté que la durée d'exposition de nos échantillons pour une polymérisation totale est de 30 minutes.

Les mélanges initiaux avant exposition UV montrent une apparence homogène. Après polymérisation et séparation de phase sous UV, les films apparaissent opaques et gardent leur opacité après leur sortie de l'appareil d'irradiation (figure II.23). Les processus de polymérisation et séparation de phase sont compétitifs.



**Figure II.23:** Exemple de film polymérisé après 30minutes

Ce dispositif permet de garder l'intensité du rayonnement constante après une stabilisation thermique d'environ 30mn. Des études ont montré que cette source statique ne présente pas d'effet thermique puisque la température à l'intérieur de cette lampe reste quasi-constante.

**Références**

- [1] Chabanel, liaison chimique et spectroscopie, édition Ellipses, **1991**
- [2] Technical Information, Coatings Raw Materiels, Acrylic acid ester for manufacturing polymers and as a feedstock for syntheses, TI/ED 1481 e August, **1996**.
- [3] FZ. Benkhaled, préparation et caractérisation de Matériaux Composite polymère et cristaux liquide, thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, **2006**.
- [4] Christian, G.D, Analytic Chemistry 6th edition, Editorial Staff, **2004**.
- [5] Jean Barraud, principe de radio cristallographie, Masson et Cie, Paris, **1960**.
- [6] T. Bouchaour et al., LiquidCryst, **2000**, 27, 3, 413-420.
- [7] U.Maschke, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, J. Thermal Anal, **1998**, 51, 737.
- [8] F. Roussel et al., Physical Review E, **2001**, 65, 11706.
- [9] F. Benmouna A. Daoudi, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, U. Maschke, J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys, **1999**, 37, 1841.
- [10] V. Allouchery, F. Roussel, J.M. Buisine, Mol. Cryst. Liq. Cryst, **1999**, 329, 227.
- [11] S. Chandrasekhar. "Liquid Crystals" 2nd ed. Cambridge University Press, **1992**.
- [12] Neto, Antônio M. Figueiredo. The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties. Oxford University Press, **2005**.
- [13] P. Gennes, J. Prost. The Physics of LCs, Oxford University Press, **1995**, 2nd Edition.
- [14] S. Kara Slimane, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, **2003**.
- [15] L, Benkhaled, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, **2004**.
- [16] E. Bugnicour. Thèse Ph. D. Université de Lyon, **2005**, 309p.
- [17] K. Zhu, T.B. Vinzant, N.R. Neale, A.J. Frank, removing structural disorder from oriented TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays: reducing the dimensionality of transport and recombination in dyesensitized solar cells, Nano Lett, **2007**, 7, 3739-3746.



*CHAPITRE III*

**Effet du dopant**

**TiO<sub>2</sub> sur les**

**propriétés de la**

**matrice TPGDA**

### III.1 Introduction

Le grand nombre de travaux de recherche consacrés à la synthèse et à la formulation des matériaux PDLC dopés ont montré que les propriétés physicochimiques et mécaniques du polymère ainsi que ceux du dopant influent directement sur les propriétés des films PDLC obtenus [1-4]. Dans ce contexte nous avons étudié le comportement de la matrice TPGDA en présence des nanoparticules inorganiques TiO<sub>2</sub>. L'investigation présentée dans ce chapitre est réalisée par l'utilisation de diverses techniques d'analyse: UV visible, IR, DRX, ATG, DSC, MOP.

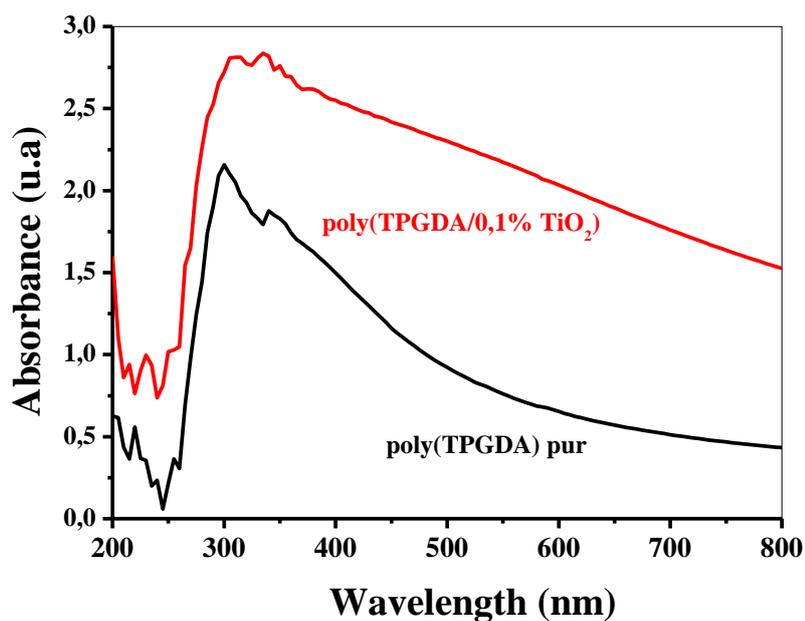
### III.2 Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager leur optimisation en vue d'applications, la technique UV-visible est la plus simple et la plus rapide. Cette méthode fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurales, et les caractéristiques optiques des matériaux. Elle permet également l'analyse de films minces destinés à des applications en optique ou en micro-électronique (diffusion ou absorption) et la détermination des diagrammes de phases des mélanges monomère /CL.

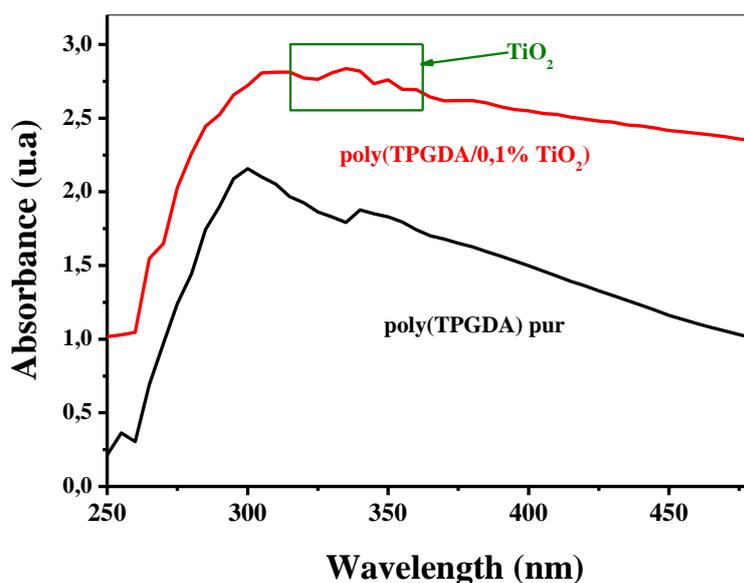
Le but de l'analyse par spectroscopie UV-visible est de vérifier l'existence des nanoparticules dans le réseau polymère TPGDA.

Les mesures d'absorptions s'effectuent en plaçant les lamelles sur le porte échantillon devant le faisceau de lumière. Les spectres UV d'absorption ont été enregistrés séparément, pour la lamelle de verre seule et les mélanges polymérisés.

Les spectres UV-visible des systèmes poly(TPGDA) et poly(TPGDA) dopés sont représentés sur la figure III.1 qui montre un déplacement en intensité de la courbe d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du système poly(TPGDA/0.1% TiO<sub>2</sub>) par rapport à la courbe de poly(TPGDA) seul dû à l'addition de nanoparticules.



**Figure III.1:** Spectre UV visible des systèmes poly (TPGDA) et poly (TPGDA/0.1%  $\text{TiO}_2$ ) élaborés par rayonnement Ultraviolet.



**Figure III.2:** Elargissement de la bande caractéristique du  $\text{TiO}_2$ .

L'agrandissement de la zone située entre 250 et 480 nm présentée sur la figure III.1, montre l'existence des deux bandes d'anatase et de rutile et une création d'une 3<sup>ème</sup> bande autour de 340 nm d'où l'élargissement de la bande du poly(TPGDA) dû à la présence de l'anatase du  $\text{TiO}_2$  (figure III.2).

Nous ne pouvons pas déterminer ce résultat avec l'analyse infrarouge, car la bande d'absorption du TiO<sub>2</sub> est à 400 nm en dehors du domaine spectral de l'appareil IR (600 - 4000 cm<sup>-1</sup>).

### III.3 Etude des systèmes par spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier

Le traitement de résultats de spectroscopie IR est effectué en deux parties:

- Analyse qualitative: les longueurs d'onde, absorbées par l'échantillon, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupements chimiques.
- Analyse quantitative: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption.

#### a) Caractérisation des spectres polymérisés TPGDA et TPGDA/0.1%TiO<sub>2</sub>

Les figures III.3 et III.4 illustrant les résultats de l'analyse qualitative par FTIR des systèmes polymérisés TPGDA et TPGDA/ 0.1% TiO<sub>2</sub> respectivement, montrent que le Tripropylène glycol diacrylate, présente des bandes intenses à 1272 et 1718 cm<sup>-1</sup> qui correspondent aux bandes d'élongation C-O et aliphatique C=O respectivement.

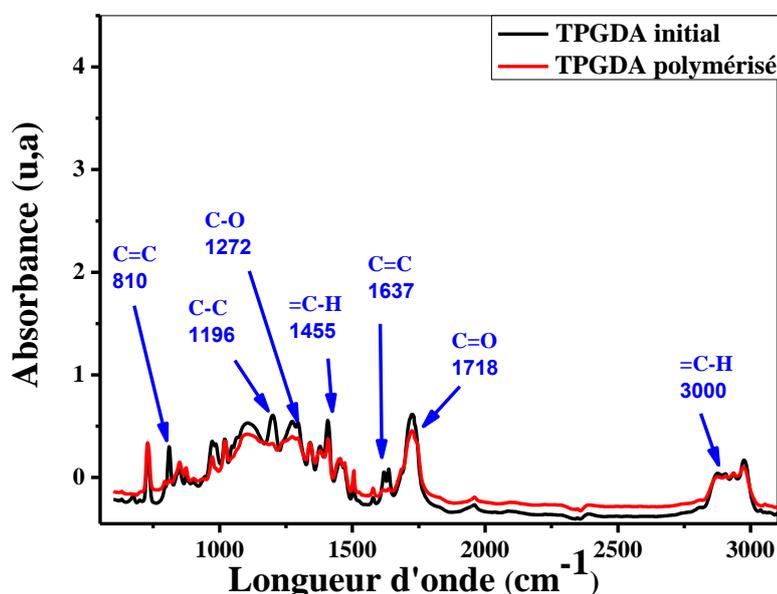
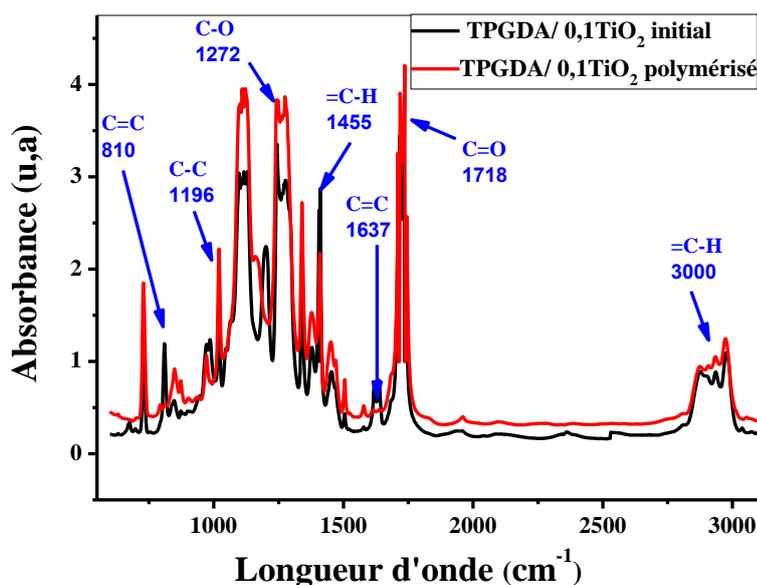


Figure III.3: Spectre FTIR-ATR du système TPGDA avant et après polymérisation.

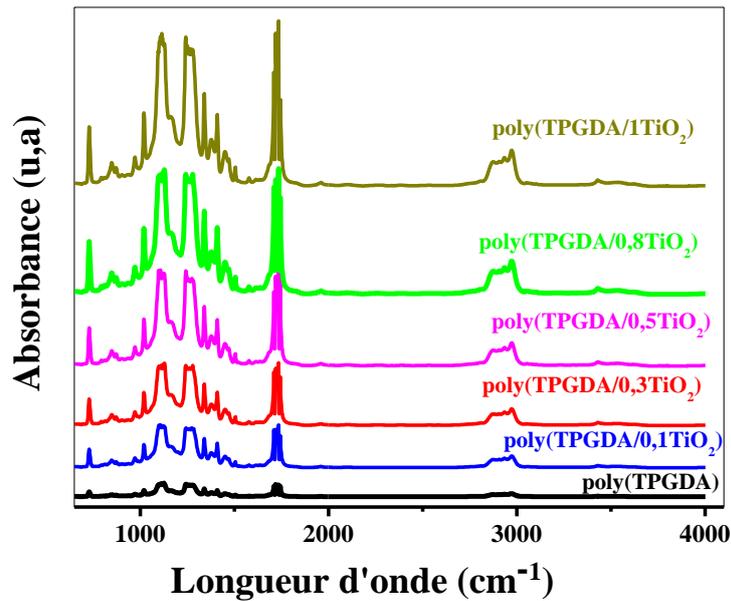


**Figure III.4:** Spectre FTIR-ATR du TPGDA/0.1%  $\text{TiO}_2$  avant et après polymérisation.

Les autres bandes d'élongations sont celles de l'acrylate correspondant à la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  à  $1637\text{ cm}^{-1}$ , du squelette carboné de la liaison  $\text{C}-\text{C}$  à  $1196\text{ cm}^{-1}$  et de l'élongation asymétrique situé à  $300\text{ cm}^{-1}$  associée à la liaison  $=\text{C}-\text{H}$ . Il y a aussi les bandes de déformation dans le plan asymétrique, à  $1455\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison  $=\text{C}-\text{H}$  et la déformation de l'acrylate à  $810\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ .

Le spectre infrarouge du poly(TPGDA) pur et dopé avec différentes concentrations de  $\text{TiO}_2$  est représenté sur la figure III.5 qui montre une augmentation de l'intensité de toutes les bandes d'absorption de la fonction acrylate, à  $1272\text{ cm}^{-1}$  (élongations  $\text{C}-\text{O}$ ), à  $1718\text{ cm}^{-1}$  (élongations aliphatiques  $\text{C}=\text{O}$ ) et à  $1455\text{ cm}^{-1}$  (déformation de  $\text{CH}_2$ ).

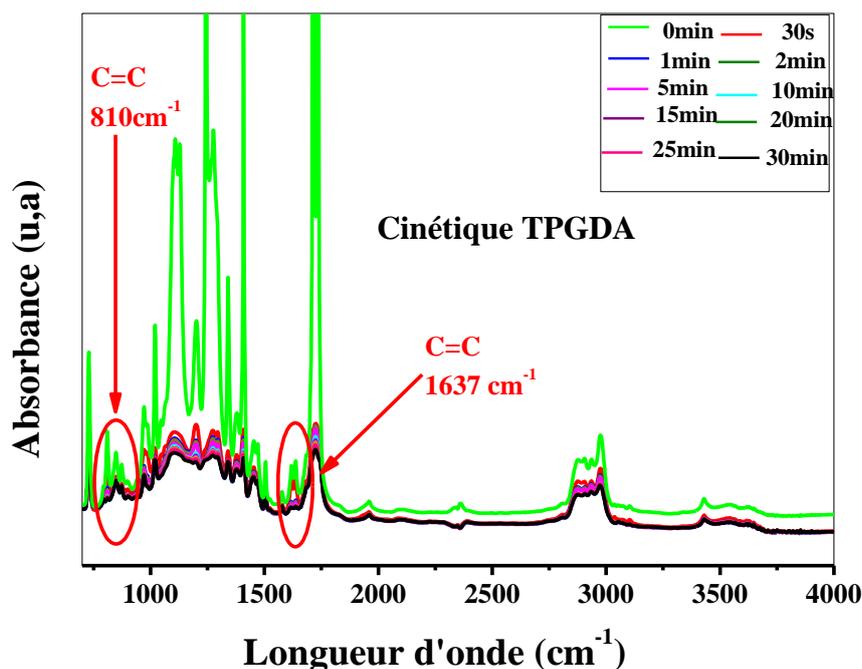
Les fortes bandes d'absorption de  $\text{CH}$  flexibles dans  $\text{CH}_3$  situées à  $3000\text{ cm}^{-1}$ , restent presque constantes après dopage par le  $\text{TiO}_2$ .



**Figure III.5:** Spectre FTIR-ATR du poly(TPGDA) pur et dopé avec différentes concentrations de nanoparticules (0.1, 0.3, 0.5, 0.8, et 1% TiO<sub>2</sub>).

### b) Cinétique de photo-polymérisation

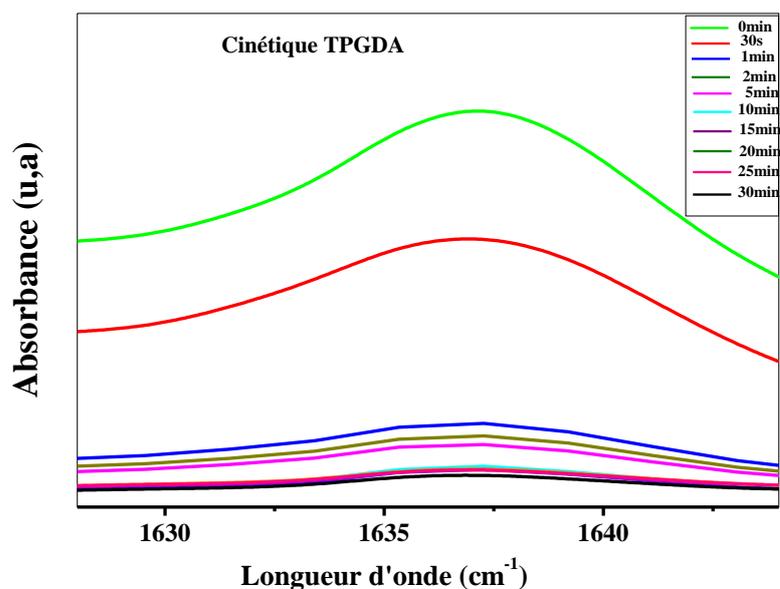
La figure III.6 représente le suivi de la cinétique de la photo-polymérisation sous rayonnement UV, en fonction de temps d'irradiation appliqué, du monomère TPGDA en présence de 2% de photoamorceur TPO. L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée à différents temps: 30 secondes puis toutes les minutes pendant 5 minutes et enfin toutes les 5 minutes durant la polymérisation pendant 30 minutes. La bande d'absorption du spectromètre infrarouge est comprise entre 700 et 4000 cm<sup>-1</sup>.



**Figure III.6:** Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange initial TPGDA.

En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on observe deux bandes d'absorption de la double liaison acrylique à  $810$  et  $1637 \text{ cm}^{-1}$ .

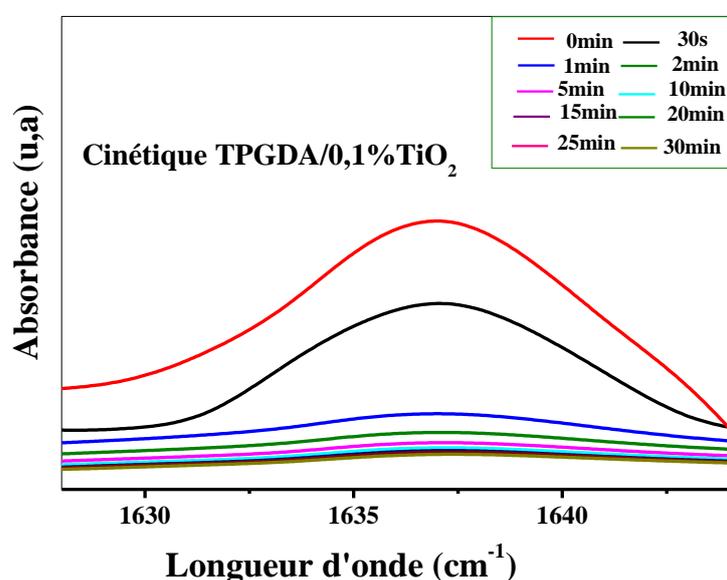
Nous nous sommes intéressés au spectre dans la zone  $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$  (figure III.7) afin de suivre la disparition de la double liaison acrylique  $\text{C}=\text{C}$  située à  $1637 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III.7:** Suivi de la cinétique de polymérisation du pré-polymère TPGDA dans la bande  $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ .

Un agrandissement du spectre dans la bande  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  montre le pic à  $1637\text{ cm}^{-1}$ , utilisé pour le calcul de la conversion en doubles liaisons acryliques. Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement UV, ce qui explique la progression de la conversion du système analysé en réseau au bout de 30 minutes. La faible amplitude du pic observé correspond à  $t = 30$  minutes, indiquant qu'il reste une quantité minimale de monomères et d'oligomères à l'état liquide.

La figure III.8 représente la diminution de la bande acrylique du système TPGDA /  $0.1\%$   $\text{TiO}_2$  à  $1637\text{ cm}^{-1}$  avant et après polymérisation.



**Figure III.8:** Suivi de la cinétique de polymérisation du pré-polymère TPGDA/ $\text{TiO}_2$  dans la bande  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ .

De même, il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement UV, ce qui explique la conversion totale du système analysé en réseau au bout de 30 minutes.

### c) calcul du taux de conversion

Le calcul de la conversion des monomères est effectué en considérant les hauteurs de pic de la bande d'absorption à  $1637\text{ cm}^{-1}$ . Le taux de conversion  $C$  est calculé en utilisant l'équation II.2 du chapitre deux.

L'exposition à la lumière ultraviolette, sous la lampe TL08, des échantillons TPGDA et TPGDA dopés à différentes concentrations en nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  (0.1, 0.3, 0.5, 0.8 et 1%) est représentée sur la figure III.9 qui montre l'évolution de la bande acrylique à  $1637\text{ cm}^{-1}$  de ces systèmes.

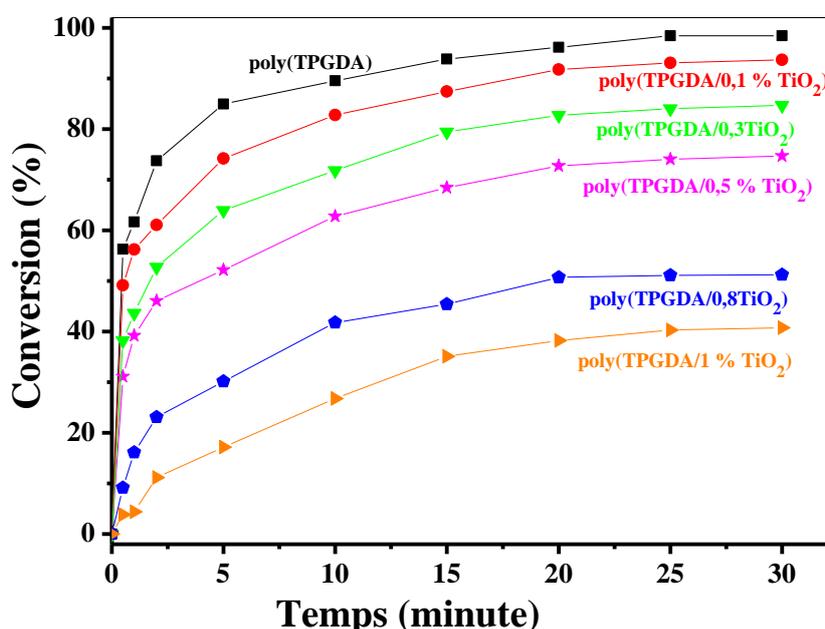


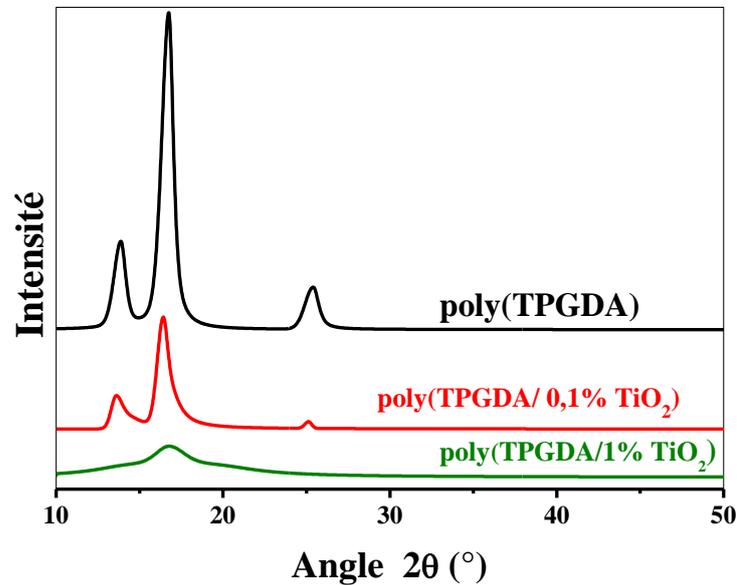
Figure III.9 : Evolution de la bande acrylique en  $1637\text{ cm}^{-1}$  des réseaux dopés et non dopé.

L'analyse montre un taux de conversion de 98% pour poly(TPGDA) pur, 92% pour poly(TPGDA/0,1%  $\text{TiO}_2$ ), 83% pour poly(TPGDA/0,3%  $\text{TiO}_2$ ), 74% pour poly(TPGDA/0,5%  $\text{TiO}_2$ ), 51% pour poly(TPGDA/0,8%  $\text{TiO}_2$ ) et 40% pour poly(TPGDA/1%  $\text{TiO}_2$ ). Ce comportement est dû à la probabilité de rencontre entre monomères qui diminue au fur et à mesure que la concentration de  $\text{TiO}_2$  augmente.

### III.4 Analyse DRX

La mesure de la diffraction des rayons X (DRX), a été réalisée dans le but d'avoir des informations sur la nanostructure et la cristallinité des nanocomposites de polymère TPGDA pur et de polymère TPGDA/ $\text{TiO}_2$  dopé. Les résultats obtenus, dans la gamme

d'angles ( $2\theta$ ) entre 10 et 50°C, pour le poly(TPGDA) Pur et dopé à 0.1 et à 1% de TiO<sub>2</sub>, sont donnés sur la Figure III.10 qui montre une diminution de l'intensité des spectres poly(TPGDA) après dopage s'expliquant par une augmentation du désordre (entropie). Cela peut provenir d'un changement d'organisation des chaînes latérales.



**Figure III.10:** Diffractogrammes des composites polymères : TPGDA Pure, TPGDA/0.1% TiO<sub>2</sub> et TPGDA/1% TiO<sub>2</sub>.

La région de DRX concernant l'état semi-cristallin du poly(TPGDA) a été modifiée en fonction du pourcentage de dopage par le TiO<sub>2</sub>. L'intensité du pic observé dans le poly(TPGDA) non dopé a fortement diminué dans les films dopés. Les systèmes dopés semblent montrer une légère augmentation dans la région amorphe du TPGDA. L'élargissement de la bande observée pour les systèmes dopés à 1% de TiO<sub>2</sub> est probablement due à la présence relativement importante des agrégats de TiO<sub>2</sub> au sein de la matrice de polymère. La taille des grains de TiO<sub>2</sub> dans les échantillons a été estimée à partir de l'analyse de rayons X par la formule de Scherer [5]

$$Dg = \frac{k\lambda_r}{\beta_d \cos\theta} \quad \text{III.1}$$

Où  $Dg$  est la taille des grains,  $k$  une constante dépendant de la direction du réseau et de la morphologie des cristallites (nous considérons que  $k = 0.9$  pour les polymères),  $\lambda_r$ , la longueur d'onde de la radiation,  $\theta$  la moitié de l'angle entre la radiation incidente et la radiation diffractée,  $\beta_d$  la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré.

Nous avons donc effectué des analyses de diffraction des rayons X (DRX) aux grands angles. Ces rayons sont produits à partir d'une source de radiation CuK $\alpha$ , de longueur d'onde 1.542 Å. Nous avons calculé la taille apparente des agglomérats à l'aide de l'équation de Scherrer (III.2), en négligeant la largeur instrumentale (Tableau III.1). Pour le poly(TPGDA/1%TiO<sub>2</sub>), seule une taille apparente est observée, alors que pour le poly(TPGDA/0.1%TiO<sub>2</sub>), la déconvolution nous permet d'en calculer trois tailles. Ce dernier résultat est dû probablement à la faible complexité de sa formulation par rapport à celui de 1% en TiO<sub>2</sub>.

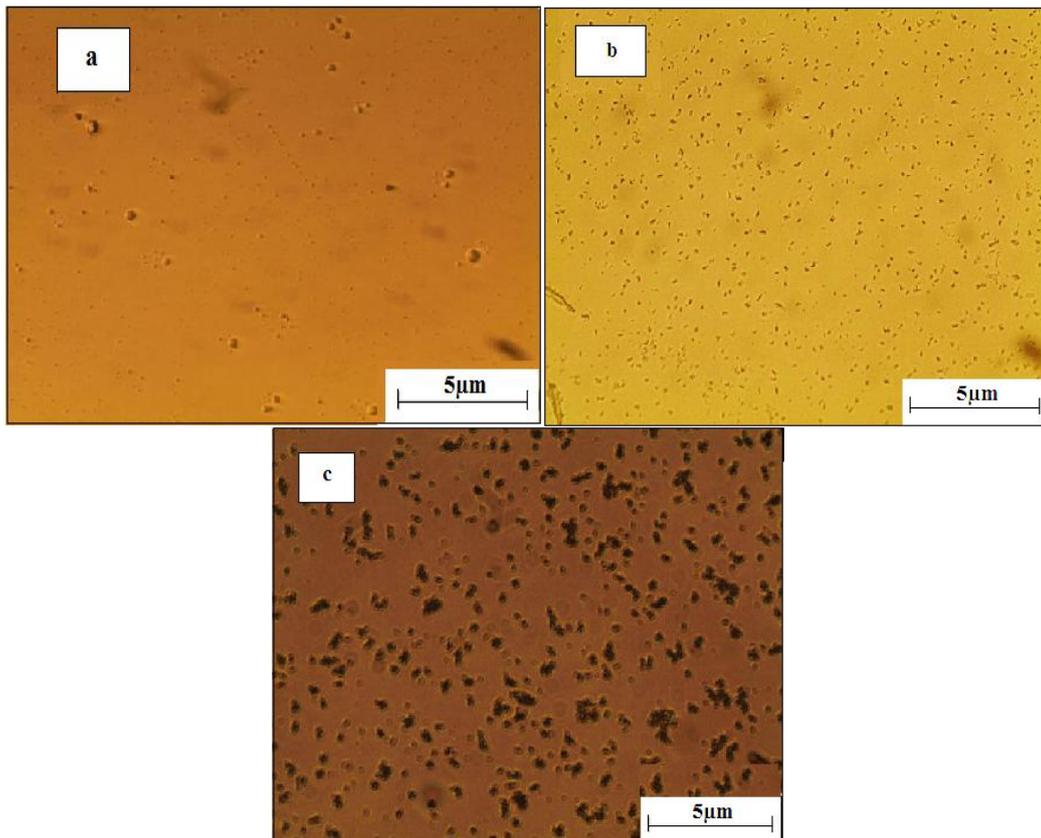
**Tableau III.1:** Analyse des diffractogrammes obtenus pour le poly(TPGDA) pur, poly(TPGDA/0.1%TiO<sub>2</sub>) et poly (TPGDA/ 1%TiO<sub>2</sub>).

		<b>Poly(TPGDA)</b>	<b>Poly(TPGDA/0.1%TiO<sub>2</sub>)</b>	<b>Poly(TPGDA/ 1%TiO<sub>2</sub>)</b>
<b>Pic n°1</b>	<b>Angle 2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>13.9</b>	<b>13.6</b>	-
	<b>Dg(nm)</b>	<b>4.75</b>	<b>3.52</b>	-
<b>Pic n°2</b>	<b>Angle 2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>16.8</b>	<b>16.5</b>	<b>16.8</b>
	<b>Dg(nm)</b>	<b>7.14</b>	<b>4.75</b>	<b>1.79</b>
<b>Pic n°3</b>	<b>Angle 2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>25.4</b>	<b>25.2</b>	-
	<b>Dg(nm)</b>	<b>3.79</b>	<b>7.56</b>	-

Le manque de littérature à ce sujet ne nous permet pas d'approfondir l'interprétation des résultats.

### III.5 Morphologie des systèmes polymères TPGDA et TPGDA/TiO<sub>2</sub>

Les images illustrées sur la figure III.11 montrent une différence dans les dispersions des nanoparticules dans la matrice TPGDA. Nous observons, en effet, une bonne dispersion pour 0,1% en poids de TiO<sub>2</sub> (figure III.11.b). Par contre il y a formation des petits agrégats de l'ordre du micron pour 0,5% en poids de TiO<sub>2</sub> (figure III.11.c). Au-delà de 0,5% en poids, des agrégats de TiO<sub>2</sub> sont formés. Le réseau polymère de la matrice sans nanoparticules est illustré sur la figure III.11.a

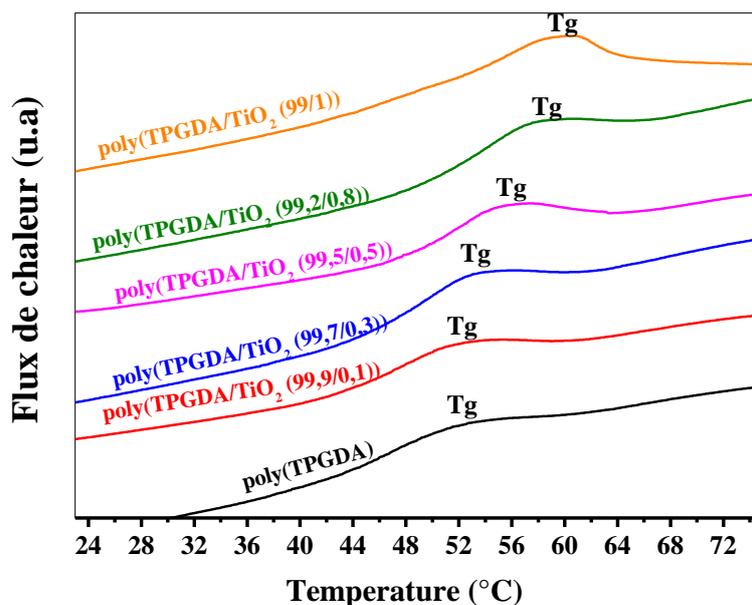


**Figure III.11:** Micrographes des échantillons obtenus par la microscopie optique polarisante. (a) poly(TPGDA), (b) poly(TPGDA/0.1% $\text{TiO}_2$ ), (c) poly(TPGDA/0.5% $\text{TiO}_2$ ).

### III.6 Analyse par DSC

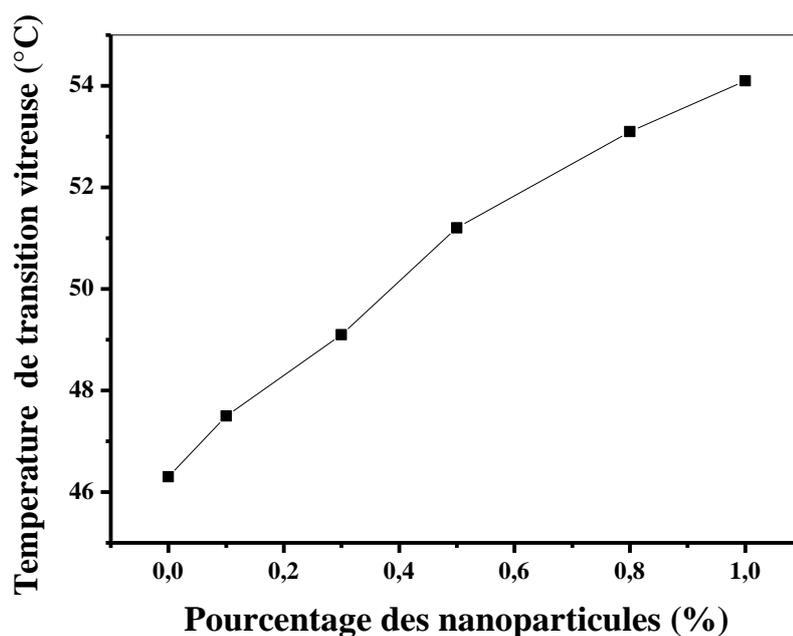
Les thermogrammes présentés ici ont été obtenus à partir des premières rampes de chauffage. Dans chaque cas, au moins trois échantillons identiques ayant la même composition et préparés indépendamment, ont été utilisés pour vérifier la reproductibilité des résultats. La température de transition vitreuse du polymère a été déterminée à partir du point médian de la plage de transition des thermogrammes.

L'analyse par calorimétrie différentielle a permis de déterminer l'effet du renfort par les nanoparticules de dioxyde de titane sur les propriétés mécaniques de la matrice TPGDA. La figure III.12 montre les thermogrammes du poly(TPGDA) non dopé et dopé de (0,1% à 1% en poids de nanoparticules  $\text{TiO}_2$ ).



**Figure III.12:** Evolutions de la température de transition vitreuse du poly(TPGDA) en fonction du dopant  $\text{TiO}_2$ .

Nous observons que les thermogrammes de tous les systèmes montrent un comportement similaire: une augmentation lente du flux thermique suivie d'une augmentation plus forte, provoquant un passage correspondant à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) qui croît avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules (figure III.13). A titre d'exemple, le décalage de  $T_g$  entre le poly(TPGDA) pur et poly(TPGDA/1%  $\text{TiO}_2$ ) est de  $10^\circ\text{C}$ . L'augmentation de la  $T_g$  avec la concentration des nanoparticules est en corrélation avec les résultats trouvés en DRX, à savoir que l'augmentation du désordre mène à une augmentation de la température vitreuse.

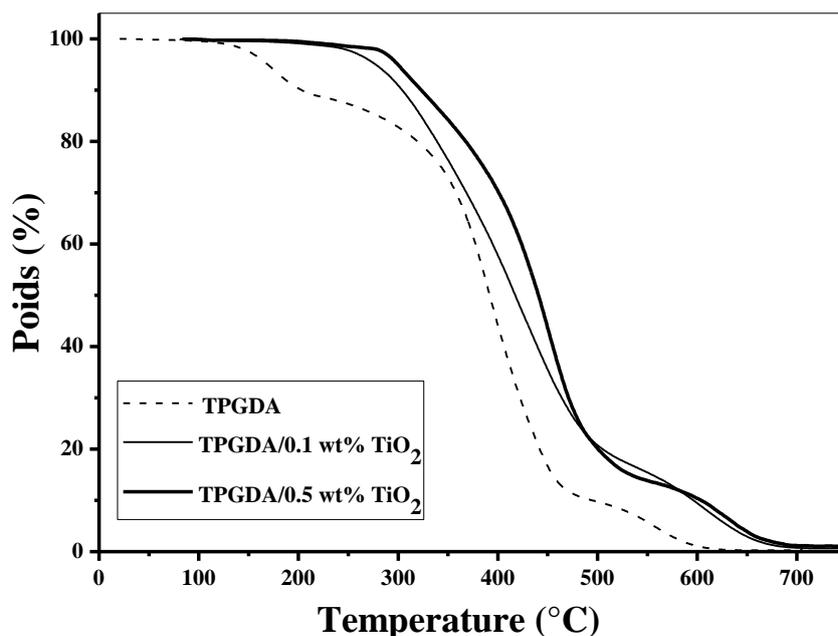


**Figure III.13 :** Valeurs de températures de transition vitreuse en fonction de la concentration des nanoparticules

### III.7 Analyse thermogravimétrique

L'objectif de cette caractérisation est d'étudier la stabilité thermique de nos systèmes. L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la perte de poids en fonction de la température ou du temps à une température donnée. Cette dégradation thermique peut se faire sous atmosphère inerte ou sous air. Les traitements thermiques sont effectués sur de petites quantités d'échantillon (environ 6-8 mg).

Les courbes ATG indiquées sur la figure III.14 montrent une perte de poids accrue après l'ajout de nanoparticules dans la matrice polymère.



**Figure III.14 :** Courbes d'analyse thermogravimétrique de la matrice TPGDA dopée avec les nanoparticules TiO<sub>2</sub> à différents taux.

Théoriquement la première perte correspond à celle des monomères qui ne sont pas liés. La perte de poids du polymère dopé a été calculée en comparant la différence de perte entre la matrice pure et la matrice dopée. Cette étude a montré que le film TPGDA non dopé se décomposait à 440 °C alors que le film dopé à 0,1% TiO<sub>2</sub> montre une dégradation à 600 °C et celui dopé à 0,5% TiO<sub>2</sub> à 620 °C. Nous observons une dégradation plus rapide du poly(TPGDA) par rapport au film dopé; il est stable jusqu'à 140 °C puis se dégrade et atteint 90% de son poids initial entre 450 et 600 °C. À T = 650 °C, le poly(TPGDA) est presque dégradé.

Nous remarquons, par ailleurs, une modification de la forme de la courbe pour le réseau dopé TPGDA/0,5% TiO<sub>2</sub> qui peut provenir d'une amélioration de l'interaction entre le polymère et les nanoparticules lorsque la concentration augmente.

Les réseaux de polyacrylates, dont l'élaboration est décrite au chapitre 2 précédent, sont caractérisés par gonflement dans des solvants isotropes. Par la suite, nous avons eu besoin de connaître les équilibres thermodynamiques des systèmes polymère/solvant. Le comportement du gonflement a été étudié en fonction de trois paramètres, à savoir, la nature du solvant, l'architecture du réseau et la concentration des nanoparticules.

### III.8 Effet de l'addition de TiO<sub>2</sub> sur le taux de gonflement du réseau TPGDA

#### III.8.1 Equilibre de gonflement dans les solvants isotropes

Comme cela a été indiqué dans l'introduction et la partie bibliographique, les gels constitués de réseaux polymériques isotropes, gonflés dans des solvants isotropes, ont fait l'objet de nombreux travaux [6,7].

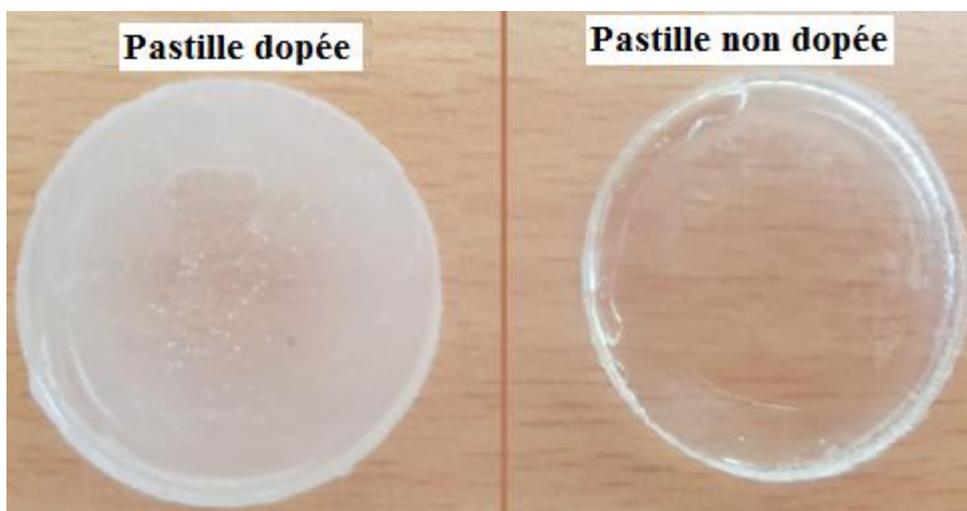
La présente recherche a étudié la stabilité mécanique et thermique de la matrice polymère Tripropylène glycol diacrylate en présence de nanoparticules de dioxyde de titane afin de développer des matériaux composites tels que les cristaux liquides dispersés dans la matrice polymère. Pour se faire, nous nous sommes intéressés à caractériser les polymères réticulés (réseaux) par une étude de gonflement dynamique dans les solvants (molécules de petite taille) en fonction du degré de réticulation [8]. Les résultats de gonflement nous ont permis d'avoir des informations sur les interactions Polymère / Solvant avec et sans nanoparticules [9, 10], c'est à dire de connaître la nature de l'effet des nanoparticules sur la matrice de polymère.

Nos échantillons sont préparés selon le protocole suivant: Les solutions sont agitées mécaniquement à température ambiante pendant 24 heures afin d'assurer une répartition uniforme du monomère sur le volume d'échantillon, puis soumises à un traitement par ultrasons pendant 2 heures pour des mélanges dopés afin de disperser les nanoparticules. Pour l'étude du comportement de gonflement du réseau polymère, le mélange de précurseurs est coulé dans un moule en téflon et placé à l'intérieur d'une chambre de réaction remplie d'azote (figure III.15). Les films sont ensuite soumis à l'irradiation ultraviolette à température ambiante pendant 30 minutes.



**Figure III.15:** Chambre de polymérisation

Les réseaux de polymères sont obtenus sous forme de pastilles transparentes pour les échantillons non dopés et opaques pour ceux dopés avec les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , avec un diamètre de 2,5 cm et une épaisseur de 1,5 mm (figure III.16).



**Figure III.16** : Pastilles obtenues après 30 minutes de polymérisation

La technique de gonflement utilisée consiste à peser une pastille du réseau choisi à sec, puis de l'immerger dans un bécher contenant du solvant en excès à la température ambiante. Immédiatement après, nous déclenchons un chronomètre pour suivre le comportement de la cinétique de gonflement de ce réseau réticulé en fonction du temps. A un instant donné, nous retirons du bécher la pastille ainsi gonflée par le solvant, puis nous essuyons rapidement les surfaces de cette dernière des gouttelettes de solvant, avec du papier sopalin, afin d'éviter le phénomène de dégonflement. Juste après le séchage de la pastille. Nous procédons à la pesée de cette dernière à l'aide d'une balance de précision de  $\pm 0.1$  mg (figure III.17). Ensuite, l'échantillon est remis dans le solvant pour continuer son processus de gonflement.

Les échantillons utilisés sont caractérisés par pesée à 1 g près à sec.

Dans cette expérience, nous avons utilisé une balance de précision pour peser les échantillons (différentes pastilles) et les divers solvants de nature différente.



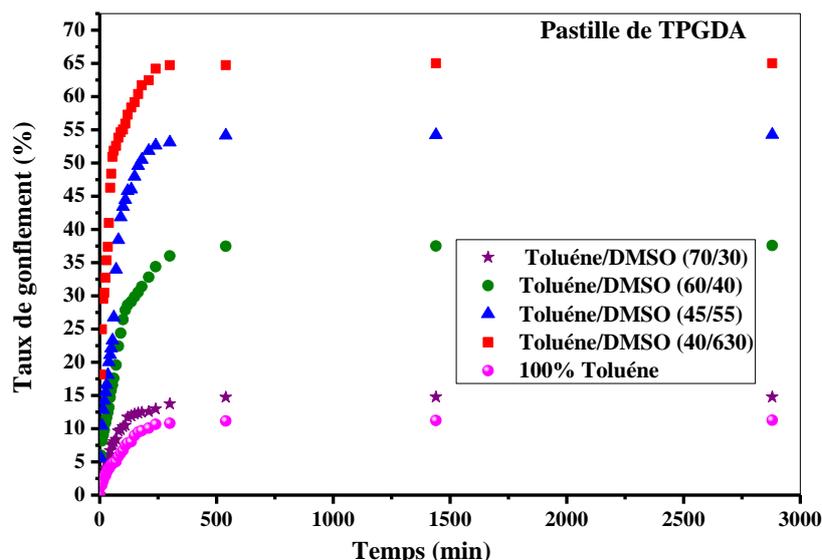
**Figure III.17** : Dispositif expérimental de gonflement

Nous avons commencé à étudier, en premier, le gonflement de la matrice TPGDA non dopée en fonction du temps dans les différents solvants dans lesquels ils sont immergés. Ensuite, nous avons varié la concentration du photoamorceur TPO; (0,1%, 0,2% et 2%) dans le mélange initial. Nous avons, ensuite, suivi leur comportement dans le bon solvant choisi. À la fin, nous avons gonflé les diverses pastilles dopées (TPGDA/0,1%  $\text{TiO}_2$  et TPGDA / 0,5%  $\text{TiO}_2$ ) dans le bon solvant noté.

### III.8.2 Choix du solvant

Des études précédentes ont été effectuées sur le système poly(TPGDA)/solvant. Pour un choix optimal du solvant, L. Zair et al [11] ont fait une étude de gonflement du poly(TPGDA) dans trois différents solvants isotropes tels que l'éthanol, le cyclohexane et le toluène, et ont constaté que ce dernier donne un meilleur taux de gonflement.

La figure III.18 donne les résultats de la cinétique de gonflement, effectuée sur les réseaux de TPGDA dans quatre mélanges de différentes compositions, toluène-DMSO: 40% toluène/60% DMSO, 45% toluène/55% DMSO, 60% toluène/40% DMSO et 70% toluène / 30% DMSO). Les résultats montrent clairement que le taux de gonflement est augmenté de façon significative en ajoutant du diméthyle sulfoxyde (DMSO) au solvant toluène.



**Figure III.18:** Cinétique de gonflement du poly(TPGDA) dans les différents mélanges de solvants (Toluène / DMSO).

Nous observons en effet que le réseau a des taux de gonflement importants de l'ordre de 65% dans le mélange 40% Toluène/60% DMSO, 55% dans le mélange (45% Toluène /55%DMSO) et 35% dans le mélange (60 % Toluène /40%DMSO).

L'Analyse qualitative des résultats de la cinétique de gonflement du réseau TPGDA dans les différents mélanges de solvants considérés, montre ainsi que le mélange, 40% Toluène /60%DMSO, présente un important taux de gonflement. Ce mélange est par conséquent un très bon mélange de solvants. Le mélange, 45% Toluène /55%DMSO, donne un taux de gonflement intermédiaire et le mélange, 70% Toluène /30%DMSO, montre un taux de gonflement très bas.

### III.8.2.1 Calcul du paramètre de solubilité

Le paramètre de solubilité [12] d'un liquide  $\delta$ , défini par la racine carrée de la densité d'énergie de cohésion est une quantité qui permet d'estimer plusieurs propriétés thermodynamiques des solutions. La densité d'énergie de cohésion elle-même est définie comme le rapport de l'énergie de la vaporisation  $\Delta E_v$ , au volume molaire rapporté tous les deux à la même température.

Le concept du paramètre de solubilité introduit par Scatchard [13] et développé par la suite par Hildebrand [14], avait comme origine la tentative de formuler une expression pour l'énergie molaire partielle du mélange de deux liquides.

La théorie a été particulièrement réussie en décrivant, au moins quantitativement, les propriétés thermodynamiques des solutions diluées et spécialement quand les composants des liquides sont non polaires.

En plus de son importance dans la théorie de solutions, le paramètre de solubilité ou la densité d'énergie de cohésion (étroitement liés), a été montré pour être relié à d'autres propriétés physiques telles que la tension superficielle et la mouillabilité [15-17], le rapport du coefficient de l'expansion thermique à la compressibilité, les points d'ébullition dans le cas des liquides non polaires, la résistance des matériaux, et la température de transition vitreuse des polymères [18,19] à titre d'exemples .

Les paramètres de solubilité, ont été calculés en faisant appel à la méthode de détermination de FEDORS. Le modèle de Fedors [12] qui est le plus utilisé, nécessite uniquement la connaissance de la structure chimique de la molécule. En effet, dans les autres modèles, seules les contributions atomiques ( $\Delta h_i$ ,  $\Delta f_i$ ) au terme énergétique relatif à la vaporisation sont prises en compte. Dans le cas de Fedors, en plus de ce type de contribution, dans notre cas à l'énergie de cohésion, notée  $\Delta e_i$ , le volume V du composé est considéré comme étant la somme des incréments volumiques molaires  $\Delta v_i$  de chaque atome ou groupe d'atomes d'où :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta e_i}{\Delta v_i}} \quad \text{III.2}$$

Grâce à la richesse du tableau de valeur des contributions du modèle de Fedors, il est possible de calculer la valeur du paramètre de solubilité pour de nombreuses molécules. Toutefois, il faut rappeler que pour les polymères dont la température de transition vitreuse Tg est supérieure à 25°C, il est nécessaire d'ajouter une correction sur la valeur du volume molaire, qui est proportionnelle à la taille de segment équivalent au motif de répétition. Dans la relation précédente,  $\Delta e_i$  est l'énergie de cohésion, et  $\Delta v_i$  est le volume du composé. Ainsi, la structure chimique du réseau TPGDA, du photoamorceur TPO et des solvants utilisés sont connues et les valeurs des contributions  $\Delta e_i$  et  $\Delta v_i$  des atomes et les groupements fonctionnels ont été reportées dans les tableaux ci-dessous:

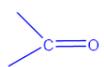
**TPGDA****Tableau III.2:** Les contributions des groupements constituant le TPGDA en énergie cohésive et en volume molaire.

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	$\Delta e_i$ (J/mol)	$\Delta v_i$ (Cm <sup>3</sup> /mol)
2		18000	18
3		3430	-1
2		3350	3.8
3	-CH <sub>3</sub>	4710	33.5
2	=CH-	4310	13.5
2	H <sub>2</sub> C=	4310	28.5
	<b>Total</b>	<b>99180</b>	<b>273.4</b>

Ce qui nous ramène à écrire :

$$\delta_{(\text{TPGDA})} = \sqrt{\frac{\Delta e_i}{\Delta v_i}} = 19.04 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}.$$

**TPO****Tableau III.3:** Les contributions des groupements constituant le photo amorceur TPO en énergie cohésive et en volume molaire

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	$\Delta e_i$ (J/mol)	$\Delta v_i$ (cm <sup>2</sup> /mol)
1	Phenyl (  ) tetrasubstitué	31940	14.4
1	-P-	9420	-1
1		17370	10.8
2	Phenyl (  )	31940	71.4
	<b>Total</b>	<b>122610</b>	<b>167</b>

$$\text{De même : } \delta_{(\text{TPO})} = \sqrt{\frac{\Delta \epsilon_i}{\Delta v_i}} = 27.09 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}.$$

Le paramètre de solubilité pour le réseau se calcule comme suit :

98% TPGDA+ 2% TPO, ce qui donne :

$$\delta_{(\text{polymèreTPGDA})} = 19.16 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}.$$

Le paramètre de solubilité du réseau Poly (TPGDA) a été calculé en faisant appel à la méthode de FEDORS. Les valeurs des paramètres de solubilité des solvants utilisés dans cette étude ont été prises de la littérature [12]. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau III.4:** Les paramètres de solubilité des différents constituants

Constituant	Toluène	Diméthyle Sulfoxyde (DMSO)	Poly(TPGDA)
$\delta \text{ (j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}\text{)}$	<b>18.25</b>	<b>26.6</b>	<b>19.16</b>

Dans notre cas, nous avons un mélange de solvants (40% Toluène /60% DMSO) :

D'après Van krevelin [12], si nous avons deux parts de toluène et trois parts de DMSO, le paramètre de solubilité de mélange des solvants se calcule comme suit :

$$\delta_{(\text{mélangedesolvants})} = 2/5 \text{ Toluène} + 3/5 \text{ DMSO, d'où}$$

$$\delta_{(\text{mélangedesolvants})} = 0.4 \times 18.25 + 0.6 \times 26.6$$

$$\delta_{(\text{mélangedesolvants})} = 23.26 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}.$$

Les paramètres de solubilité des autres différentes compositions des mélanges de solvants sont récapitulées dans le tableau suivant :

**Tableau III.5:** Les paramètres de solubilité des différents composants de mélange de solvants.

	Toluène/ Diméthyle Sulfoxyde (DMSO)			
Constituant	40/60	45/55	60/40	70/30
$\delta \text{ (j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}\text{)}$	<b>20.75</b>	<b>21.59</b>	<b>22.84</b>	<b>23.26</b>

### III.8.2.2 calcul de la solubilité :

Par définition, la solubilité S d'un polymère P (Linéaire ou réticulé) dans un solvant est donnée par [12]:

$$S \sim (\delta_p - \delta_s)^2 \quad \text{III.3}$$

où  $\delta_p$  est le paramètre de solubilité du polymère et  $\delta_s$  est le paramètre de solubilité du solvant donné.

En appliquant cette loi pour calculer la solubilité du réseau TPGDA, nous pourrions prédire le comportement du constituant dans un solvant choisi.

Dans notre cas :

$$S = \left( \delta_{poly(TPGDA)} - \delta_{(mélangedesolvants)} \right)^2$$

Les différentes valeurs de solubilités sont données dans le tableau suivant :

**Tableau III.6:** Les valeurs de solubilité du réseau TPGDA dans les différents composants de mélange de solvants.

	Poly(TPGDA) /(Toluène/ DMSO)			
Constituant	TPGDA/(40/60)	TPGDA/(45/55)	TPGDA/(60/40)	TPGDA/(70/30)
Solubilité S	2.52	3.96	13.54	16.81

### III.8.2.3 Interprétation des résultats théoriques

La quantité de solubilité joue un rôle important pour l'expression du paramètre d'interaction polymère-solvant  $\chi$  [12].

$$\chi \approx 0.34 + \frac{V_s}{RT} (\delta_p - \delta_s)^2 \quad \text{III.4}$$

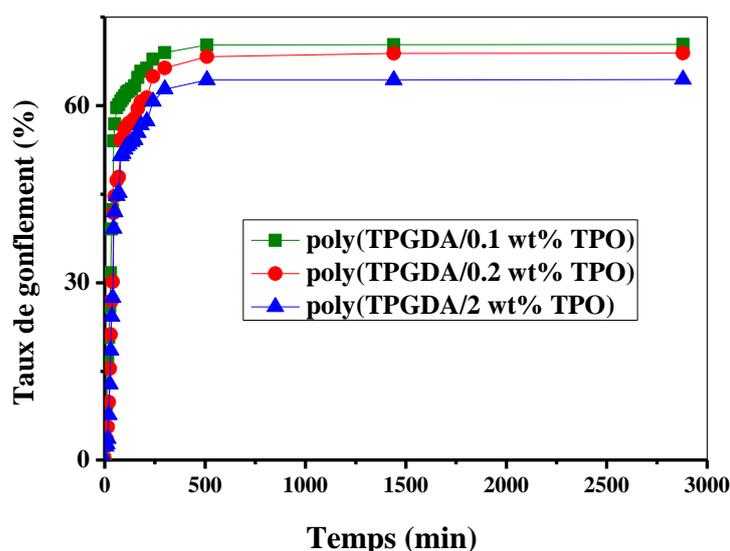
Pour qu'un polymère soit plus soluble dans un solvant, il faut que la différence entre les paramètres de solubilité des deux constituants soit faible, en absence des interactions thermodynamiques.

Dans le Toluène/DMSO (40/60), Les valeurs de la solubilité sont très petites et s'approchent du zéro d'où nous pouvons prévoir une bonne miscibilité entre le mélange de solvants et le réseau TPGDA.

Donc nous pouvons remarquer que la courbe expérimentale représentant la cinétique de gonflement du réseau TPGDA dans le 40% Toluène / 60% DMSO présente une pente plus grande par rapport aux autres compositions de mélanges de solvants; la très faible valeur de la solubilité correspond expérimentalement à un taux de gonflement très important et dont le plateau, où la valeur maximale de gonflement à l'équilibre, est atteinte rapidement; ce qui montre un bon accord des résultats expérimentaux avec la prédiction de la théorie de Fedors. Dans notre cas, le réseau polymère TPGDA est miscible dans le mélange du solvants (40% Toluène/ 60% DMSO).

### III.8.3 L'effet de photo amorceur

Nous avons varié le pourcentage du taux de réticulation (0,1%, 0,2% et 2% de TPO) dans la matrice TPGDA. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.19.



**Figure III.19:** Evolution du taux de gonflement du poly(TPGDA) pour les trois concentrations du TPO dans le mélange de solvant (40% toluène /60% DMSO).

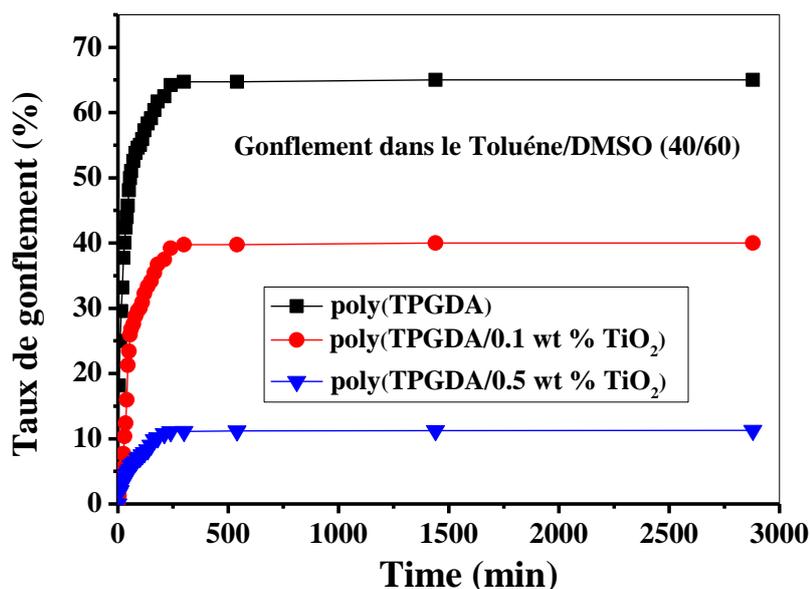
Nous remarquons clairement un gonflement important du système poly(TPGDA/0.1% TPO). C'est un réseau souple correspondant à 0.1% de photo amorceur, et qui permet un taux de gonflement maximum d'environ 70%.

Le réseau TPGDA/0.2% TPO est compact et rigide et son gonflement est réduit par rapport au premier réseau. Le taux de gonflement n'est que d'environ 65%. Pour le réseau avec la plus forte concentration 2% TPO, le taux de gonflement est de 60%. Il y a donc un ralentissement de ce dernier dû à la concentration élevée du photoamorceur qui a gêné la mobilité des chaînes polymériques, ce qui entraîne un faible taux de gonflement. Cela s'explique par l'augmentation de la densité et de la rigidité du réseau c-à-d le réseau est plus dense avec un nombre de nœuds de réticulation plus élevé [20].

Les résultats montrent que la modification de la quantité du photoamorceur dans les mélanges initiaux (les solutions photo réactives), influe fortement sur le comportement du gonflement du réseau TPGDA. En résumé, le taux de gonflement diminue lorsque nous augmentons le pourcentage du TPO.

#### **III.8.4 L'effet de la concentration de nanoparticules**

La figure III.20 traduit l'effet du dopage par les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sur la cinétique de gonflement à température ambiante des réseaux polymérisés en présence de 2% de photoamorceur TPO. Trois échantillons de réseaux polymères sont considérés: réseau TPGDA non dopé, réseau TPGDA dopé avec 0,1% de  $\text{TiO}_2$ , et réseau TPGDA dopé avec 0,5% de  $\text{TiO}_2$ .



**Figure III.20:** Taux de gonflement du poly(TPGDA) et poly(TPGDA/0.1% $\text{TiO}_2$ ), poly(TPGDA/0.5% $\text{TiO}_2$ ), dans le bon mélange de solvants choisi (40% Toluène / 60% DMSO).

Nous observons que la cinétique de gonflement est ralentie, avec des valeurs de taux de gonflement à l'équilibre plus faibles, lorsque la concentration de  $\text{TiO}_2$  augmente. A titre d'exemple, le gonflement à l'équilibre est de 65% pour poly(TPGDA) pur, 40% pour poly(TPGDA/0,1%  $\text{TiO}_2$ ) et 10% pour poly(TPGDA/0,5%  $\text{TiO}_2$ ). Après l'ajout des nanoparticules, le  $\text{TiO}_2$  joue le rôle du renfort, d'où le réseau devient moins souple, moins élastique et plus rigide ce qui empêche le gonflement. C'est un résultat souhaitable. Le cristal liquide doit se disperser de manière homogène et la matrice ne gonfle pas. Par ailleurs, nous avons une meilleure stabilité mécanique de l'échantillon.

Ces résultats sont compatibles avec les observations précédentes, obtenues par calorimétrie à balayage différentiel et analyse thermogravimétrique.

### III.8.5 Calcul du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est en fait un facteur de proportionnalité représentant la quantité de substance diffusante à travers une unité de surface et par unité de temps à travers un gradient de concentration unitaire.

Le coefficient de diffusion du solvant des réseaux gonflés a été déterminé par séchage progressif des réseaux gonflés à température ambiante et a été pesé après 15 min jusqu'à

obtention d'un poids constant. Les coefficients de diffusion du solvant des réseaux ont été calculés par la relation suivante [21]:

$$D = \pi \left( \frac{h \cdot \theta}{4 \cdot Q_{eq}} \right)^2 \quad \text{III.5}$$

Où D indique le coefficient de diffusion des réseaux,  $\theta$  la pente de la partie linéaire des courbes de gonflement et h l'épaisseur initiale de l'échantillon. Le poids moléculaire moyen entre deux réticulations adjacentes représente le degré de réticulation des réseaux.  $Q_{eq}$  représente le gonflement à l'équilibre du réseau.

Pour le calcul de ce dernier, nous calculons le rapport de gonflement de chaque échantillon à partir de l'équation suivante :

$$q = \frac{W_h}{W_d} \quad \text{III.6}$$

$W_h$  indique le poids du réseau gonflé au temps t, et  $W_d$  montre le poids initial à l'état sec. Après l'achèvement des études de cinétique de gonflement pendant quelques heures, les échantillons sont restés dans le même flacon contenant la solution de milieu tampon et utilisés pour des études de gonflement d'équilibre. Ceci est obtenue après 24 heures maximum et se traduit par un poids constant. Le rapport de gonflement d'équilibre a été calculé en utilisant l'équation suivante :

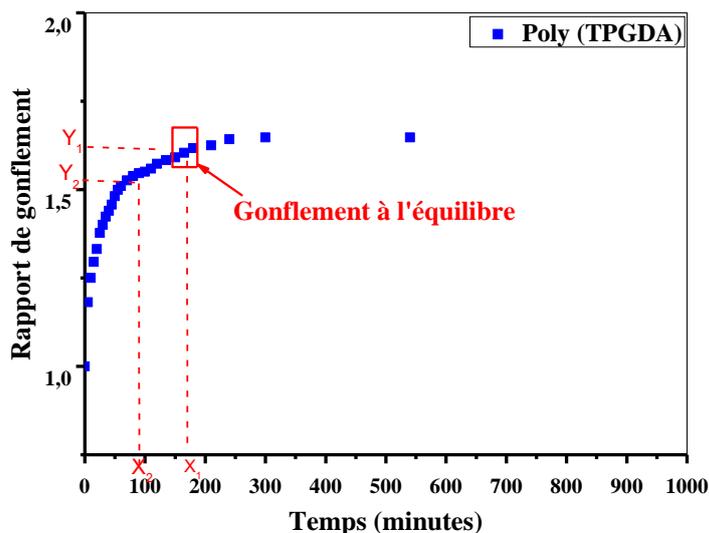
$$Q(eq) = \frac{W_h}{W_d} \quad \text{III.7}$$

A partir de la courbe de rapport de gonflement illustrée dans la figure III.21, nous pouvons déduire le gonflement à l'équilibre. Celui-ci est égal à 1.647.

De la courbe, nous déduisons la pente,  $\tan(\theta)$ , qui est égale à :

$$\tan(\theta) = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \Rightarrow \tan(\theta) = 0.03$$

L'épaisseur initiale de l'échantillon est  $h = 0.135\text{cm}$ , d'où on peut déduire  $D$ .



**Figure III.21 :** Rapport de gonflement du réseau TPGDA en fonction de temps.

Avec la même procédure, nous avons pu calculer les coefficients de diffusion des réseaux dopés poly(TPGDA/0.1% TiO<sub>2</sub>) et poly(TPGDA/0.5% TiO<sub>2</sub>).

Le tableau III.7 résume les valeurs du coefficient de diffusion du réseau TPGDA en absence et en présence de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>.

**Tableau III.7:** Valeurs de coefficient de diffusion des différents réseaux polymères.

	Poly(TPGDA)	Poly(TPGDA/0.1 % TiO <sub>2</sub> )	Poly(TPGDA/0.5 % TiO <sub>2</sub> )
Coef de diffusion (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$1.18 \times 10^{-4}$	$1.64 \times 10^{-5}$	$4.17 \times 10^{-7}$

La diffusion implique la migration du solvant dans des espaces préexistants ou thermodynamiquement formés entre les chaînes du polymère. Le coefficient de diffusion est appliqué indirectement pour déterminer la diffusion du solvant dans le réseau polymère. La loi de diffusion de Fick a été appliquée pendant la méthode de gonflement ou dégonflement. D'après le tableau III.7, il est observé que le coefficient de diffusion diminue après l'addition de nanoparticules et avec l'augmentation de sa concentration en TiO<sub>2</sub> car le gonflement du réseau polymère diminue à mesure que les concentrations de TiO<sub>2</sub> augmentent.

### III.8.6 Mesure de la porosité

La porosité est en fait une mesure de la fraction du volume du vide sur le volume total entre 0 et 1, ou en % entre 0 et 100%. La méthode de remplacement des solvants a été utilisée pour la mesure de la porosité. Les pastilles séchées du réseau polymère ont été placées dans de l'éthanol absolu pendant une nuit et pesées après avoir éliminé l'excès d'éthanol sur la surface avec du tissu de laboratoire. La porosité (%) a été calculée à partir de l'équation suivante [22]:

$$Porosité = \frac{(M_h - M_d)}{\rho V} \times 100 \quad \text{III.8}$$

Où  $M_d$  et  $M_h$  sont la masse du réseau polymère avant et après immersion dans l'éthanol,  $\rho$  est la densité de l'éthanol absolu et  $V$  le volume du réseau.

Pour le cas du réseau TPGDA,  $M_d$  et  $M_h$  sont les masses de la pastille avant et après immersion dans l'éthanol.

$\rho$  est la densité absolue de l'éthanol,  $789 \text{ J}^{1/2} \text{ Cm}^{-3/2}$  et  $V$  le volume de la pastille, obtenu selon :

$$V = \pi r^2 E p \quad \text{III.9}$$

où  $E p$  est l'épaisseur de la pastille, égale à  $1.35 \text{ mm} = 0.135 \text{ cm}$  et  $r$  son rayon, égal à  $r = 1.35 \text{ cm}$

Le tableau III.8 résume les valeurs de la porosité du réseau TPGDA en absence et en présence de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>.

**Tableau III.8:** Valeurs de la porosité du réseau TPGDA en l'absence et en présence de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>

	<b>Poly(TPGDA)</b>	<b>Poly(TPGDA/0.1 % TiO<sub>2</sub>)</b>	<b>Poly(TPGDA/0.5 % TiO<sub>2</sub>)</b>
<b>Porosité (%)</b>	<b><math>7.11 \times 10^{-3}</math></b>	<b><math>6.65 \times 10^{-3}</math></b>	<b><math>5.29 \times 10^{-3}</math></b>

La porosité de différentes compositions du réseau TPGDA/TiO<sub>2</sub> est donnée dans le tableau III.8. Il est à noter qu'à partir des résultats de ce tableau que la porosité du réseau polymère diminue à mesure que les concentrations de TiO<sub>2</sub> augmentent dans les compositions TPGDA/TiO<sub>2</sub>. Ceci est principalement dû au fait que les enchevêtrements moléculaires entre le TPGDA et le TiO<sub>2</sub> ont augmenté en raison de la densité réticulée accrue qui entraîne une réduction de la formation de pores dans les polymères et conduit finalement à une diminution de la porosité [22].

**Références**

- [1] B. Gabriel, J.Akbashev, M.Booher,M. Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Stabilized by Cationic Polynorbornenes and Their Catalytic Activity in 4-Nitrophenol Reduction. *Langmuir*.**2013**, 29 (13), pp 4225–4234.
- [2] Heo, K. Miesch,C. Emrick, T. Hayward, C. Thermally Reversible Aggregation of Gold Nanoparticles in Polymer Nanocomposites through Hydrogen Bonding. *Nano Lett.***2013**, 13 (11), pp 5297–5302.
- [3] Kanahara, M. Shimomura, M. Yabu, H. Fabrication of gold nanoparticle–polymer composite particles with raspberry, core–shell and amorphous morphologies at room temperature *via* electrostatic interaction and diffusion. *Soft Matter*, **2014**, **10**, 275-280.
- [4] Bleach, R. Prakash,S. Davis,T. Formation of Polymer–Gold Composite Nanoparticles with Tunable Morphologies. *ACS Macro Lett*, **2014**, 3 (7), pp 591–596.
- [5] Jing, X. Zhao, W. Lan, L. Mater, J.Sci. Lett, **2000**, 19, 377-379.
- [6] Bouknaitir, I. Aribou, N. Elhadj Kassim, S. Achour, M.E. Costa, L.C. Electrical Properties of Conducting Polymer Composites. *Experimental and Modeling Approaches. Spect. Lett* **2017**, <http://dx.doi.org/10.1080/00387010.2017.1282522>.
- [7] Zhao, F. et al. “Composites of Polymer Hydrogels and Nanoparticulate Systems for Biomedical and Pharmaceutical Applications. *Nanomaterials*”. **2015**, 5(4), 2054-2130.
- [8] Merino, S. Martín, C. Nanocomposite Hydrogels: 3D Polymer–Nanoparticle Synergies for On-Demand Drug Delivery. *ACS Nano*. **2015**, 9 (5), pp 4686–4697.
- [9] Lim, J. Han, Y. Wang, L. “fabrication of doxorubicin-containing silica-nanoparticle / polycaprolactone nanocomposite films”. *Nanoscale*, **2016**, 8, 2568-2574.
- [10] Ribeiro, T. Baleizão, C. Farinha, S. Functional Films from Silica/Polymer Nanoparticles. *Materials*. **2014**, 7(5), 3881-3900.
- [11] L. Zair. Matériaux composites à base de polymères et cristaux liquides: Corrélation entre les propriétés mécaniques, la séparation de phases et les effets électro-optiques. Thèse doctorat. Université de Tlemcen. **2013**.
- [12] R.F. Fedors, *Polymer Engineering and Science*, 14 2, **1974**, 147-154.
- [13] G.scatchard, *Chem .Revs*, **1931**,8 ,321.
- [14] J. H. Hildebrand; and R.L.Scott, “the Solubility of Non-Electrolytes”. Reinold publishing corporation New York, **1950**.
- [15] J.L Gardon, *J.phys. Chem*, **1963**, 67,193.

- [16] L.A. Girifalco and R.J. Good, *J. phys. Chem.*, 61, 904 (1957); R.J. Good, *advances Chem. Ser.*, **1964**, 43, 74 (1).
- [17] L.H. Lee, *J. Appl. polymer Sci.*, **1968**, 12, 719.
- [18] J.L. Gardon, "the variables and interpretation of some Destructive Cohesion and Adhesion Tests" in "Treatise on Adhesives and Adhesion," R.L. Patrick, ed, Marcel Dekker Inc., New York.
- [19] R.A. Hayes, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1961**, 5, 318.
- [20] D.M. Garcia et al., *Eur. Polym. J.*, **2004**, 40, 1637.
- [21] Solpan D, Duran S, Saraydin D. Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. *Radiat Phys Chem*, **2003**, 66:117–127
- [22] Yin L, Fei L, Cui F, Tang C. Superporous hydrogels containing poly(acrylic acid-coacrylamide)/O-carboxymethylchitosan interpenetrating polymer networks. *Biomaterials*, **2007**, 28:1258–1266



*CHAPITRE IV*

**Effet du dopant**

**TiO<sub>2</sub> sur les**

**propriétés des**

**films PDLC**

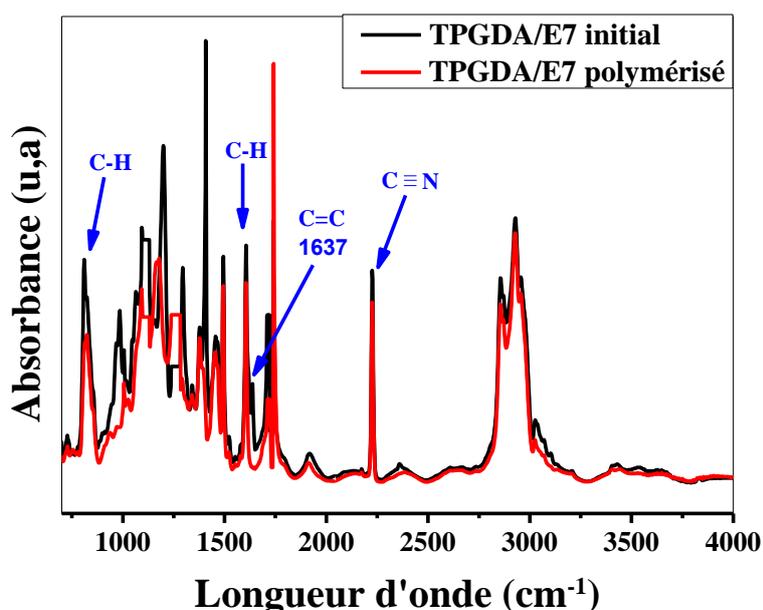
## IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés physiques et thermophysiques des matériaux PDLC, mélange de polymère TPGDA et de cristal liquide nématique E7, dopés par des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. La composition du mélange reste la même à savoir 40% de polymère, 60% de cristal liquide et 0.1% de TiO<sub>2</sub>. Cette étude va nous permettre de comprendre et de corrélérer les différents effets observés dans ces systèmes.

Les matériaux élaborés ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques complémentaires, telles que le FTIR, le MOP, la DSC, l'ATG.

## IV.2 Etude des systèmes par spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier

Les résultats de l'analyse qualitative par IR des systèmes TPGDA/E7 non dopés, avant et après polymérisation, sont illustrés sur la figure IV.1.

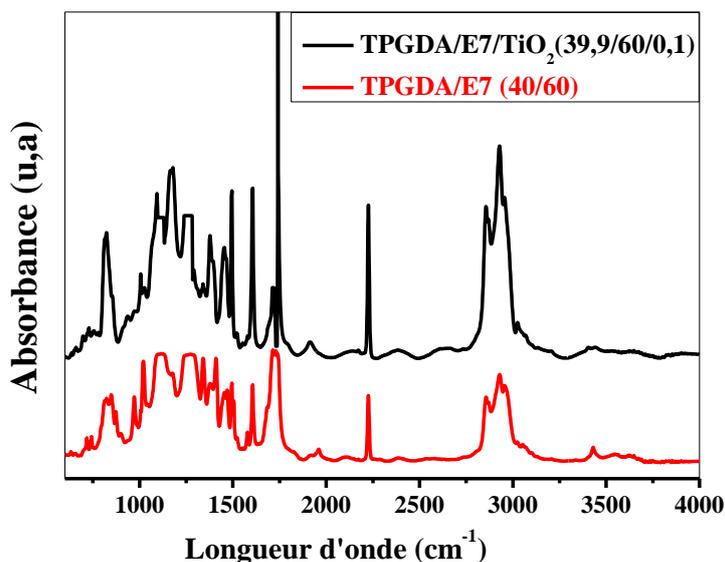


**Figure IV.1:** Spectre FTIR-ATR du système TPGDA/E7 (40/60) avant et après polymérisation

Le cristal liquide E7 étant un mélange eutectique de quatre molécules de cristaux liquides, il est difficile d'attribuer les bandes caractéristiques de l'ensemble des groupements. Nous pouvons se limiter à trois bandes importantes, celle de la fonction nitrile C≡N à 2227 cm<sup>-1</sup>, celle à 1607 cm<sup>-1</sup>, bande d'élongation du phényle, et un massif autour de 800-1000 cm<sup>-1</sup> correspondant à la déformation de la liaison C-H aromatiques. En général,

dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on utilise souvent deux bandes d'absorption des doubles liaisons acryliques à 810 et à 1637 cm<sup>-1</sup>. Dans le cas des mélanges, la première bande n'est pas visible parce qu'elle est cachée par le grand massif correspondant aux bandes d'absorption du cristal liquide.

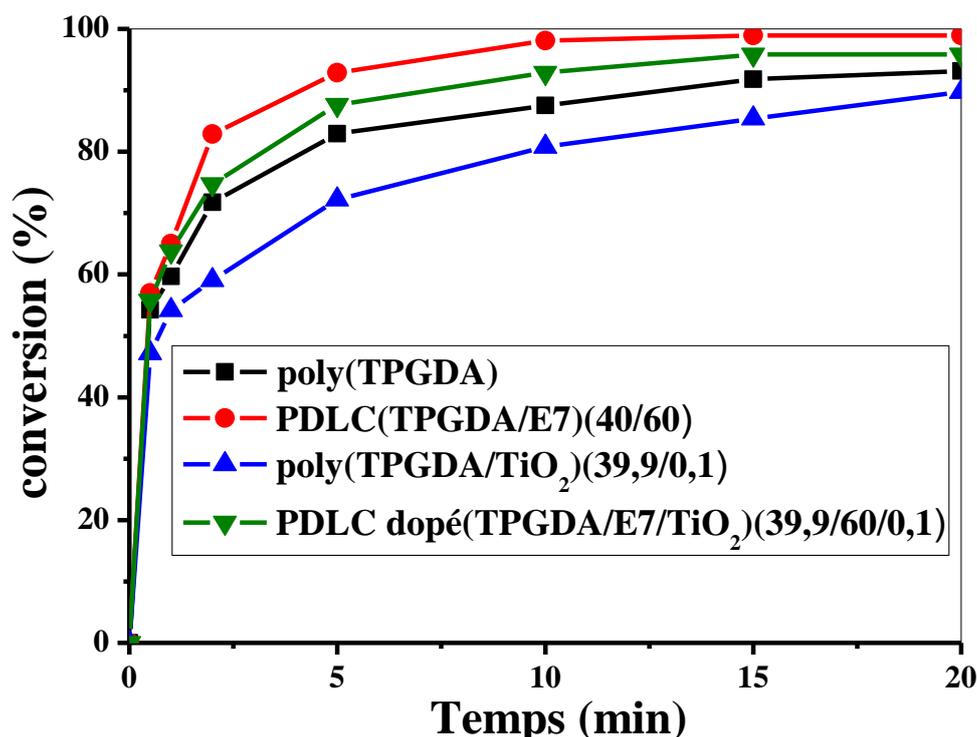
Le spectre de la figure IV.2 présente une superposition des spectres TPGDA/E7 non dopé et TPGDA/E7/TiO<sub>2</sub> dopé. Nous avons observé une augmentation de l'intensité de toutes les bandes d'absorption des fonctions acrylates après l'ajout du TiO<sub>2</sub> dans le mélange TPGDA/E7.



**Figure IV.2:** Superposition des Spectres infrarouge du PDLC (TPGDA/E7) et PDLC dopé (TPGDA/E7/TiO<sub>2</sub>) .

Le suivi de la cinétique est réalisé par la technique IR, de manière à établir une étude comparative sur les taux de conversion et assurer une bonne reproductibilité des résultats. On a travaillé dans les mêmes conditions opératoires (masse de l'échantillon, durée de la polymérisation, méthode de calcul...).

La figure IV.3 montre le calcul des taux de conversion par le suivi de la diminution ou disparition de la bande vinylique à 1637 cm<sup>-1</sup> des systèmes poly(TPGDA), poly(TPGDA /TiO<sub>2</sub>), PDLC (TPGDA / E7), et PDLC dopé(TPGDA/E7/TiO<sub>2</sub>) en fonction de temps.



**Figure IV.3:** Conversion de la double liaison du poly(TPGDA), poly(TPGDA/TiO<sub>2</sub>), PDLC (TPGDA/E7) et PDLC dopé (TPGDA/E7/TiO<sub>2</sub>) en fonction de temps

L'élaboration de ces matériaux par le procédé PIPS sous rayonnement UV implique que les deux processus: réticulation et séparation de phase se produisent en parallèle, ce qui rend la séparation de phase entre polymère et cristal liquide quelque peu complexe.

Les courbes de conversion montrent que l'ajout des nanoparticules ralentit la cinétique de polymérisation aussi bien dans le monomère TPGDA seul que dans le mélange monomère/CL/TiO<sub>2</sub>. Cependant la présence du cristal liquide au sein du système provoque un changement de cette cinétique de polymérisation. Le taux de conversion augmente et atteint les 100%. Après un temps d'irradiation de 5 mn, nous atteignons 90% pour le système PDLC (TPGDA/E7) et autour de 85% pour le même mélange en présence des NP. Le cristal liquide diffuse dans le polymère qui réticule et absorbe donc une certaine quantité du cristal liquide. Cette absorption fait augmenter la concentration du site réactionnel (les pelotes du polymère), ce qui se traduit par une augmentation de la vitesse de la photo polymérisation.

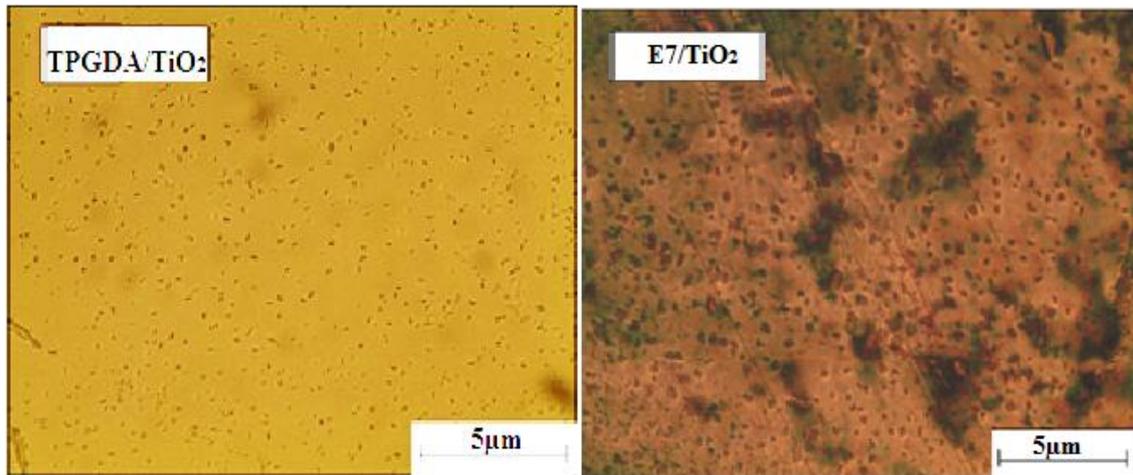
Au de-là de 5min, alors que la réticulation continue à se produire, et le mélange devient plus visqueux, empêchant le cristal liquide de diffuser et nous arrivons au bout de la solubilité limitée produisant une séparation de phase entre le polymère et le cristal liquide.

### **IV.3 La technique d'analyse par microscopie optique en lumière polarisée (MOP)**

Pour bien comprendre l'effet des nanoparticules sur les propriétés thermophysiques et électrooptiques des systèmes PDLC dopés, l'utilisation d'une méthode de caractérisation complémentaire s'impose: Les différents échantillons élaborés sont analysés par MOP dans le but d'essayer de trouver une corrélation entre la morphologie de ces systèmes et leur réponse électrooptique. Cette différence dans les propriétés des systèmes dopés et des systèmes non dopés doit être expliquée par une étude de dispersion et de l'interaction des particules de  $\text{TiO}_2$  avec les deux autres constituants du mélange (monomère et cristal liquide) de ces matériaux PDLC.

Cette partie du travail consiste ainsi en l'observation de la morphologie des échantillons à base du monomère tripropylène glycol di-acrylate TPGDA et du cristal liquide E7, avant et après polymérisation en présence du photoamorceur TPO.

La figure IV.4 de gauche montre la morphologie de la matrice TPGDA polymérisée, durant 30 mn, en présence de 0.1% de  $\text{TiO}_2$ . La morphologie du cristal liquide en présence de la même concentration de  $\text{TiO}_2$  est illustrée sur la droite de la figure IV.4. Ces photos montrent la présence des nanoparticules, qui apparaissent opaques et qui s'observent clairement malgré la faible concentration 0,1% de  $\text{TiO}_2$  utilisée. Ces nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  semblent se regrouper pour former des agrégats de différentes tailles dispersées de manière aléatoire dans la totalité de l'échantillon. Dans le cas du mélange TPGDA dopé, le phénomène de séparation de phases entre le polymère et les nanoparticules a également été observé. Un nombre plus important des nanoparticules a été trouvé par rapport au mélange E7/ $\text{TiO}_2$ .

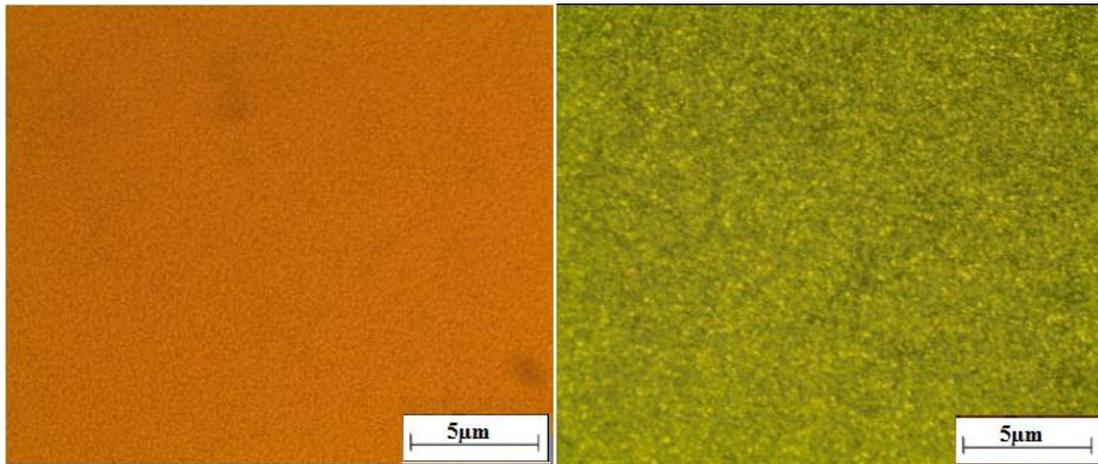


**Figure IV.4:** Matrice dopée (TPGDA/0.1%  $\text{TiO}_2$ ) et cristal liquide dopé (E7/0.1%  $\text{TiO}_2$ )

Ces observations permettent de conclure que le  $\text{TiO}_2$  est plus soluble dans le cristal liquide E7 que dans le monomère TPGDA.

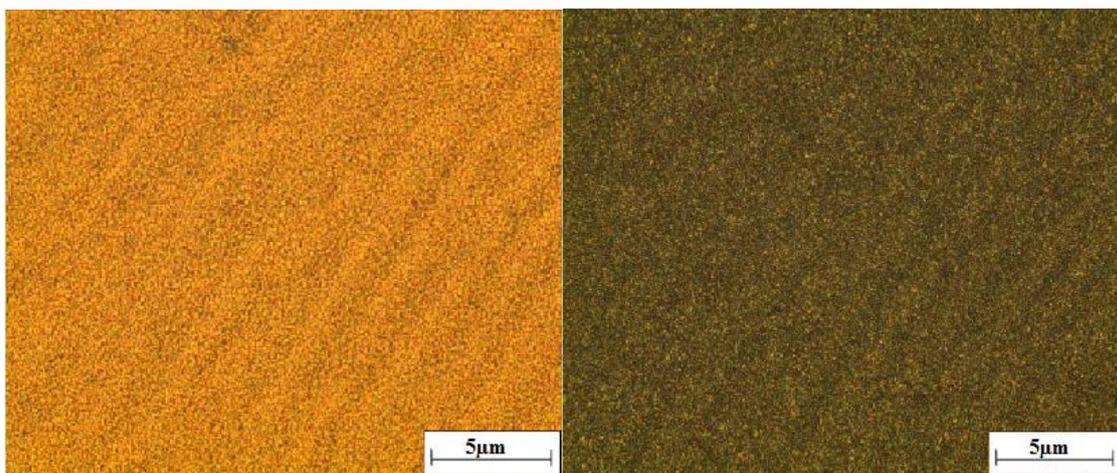
En outre la séparation de phase se produit de façon plus intense si le monomère est transformé en polymère diminuant ainsi encore la solubilité. En conséquence, un nombre croissant de nanoparticules a été trouvé dans la matrice de polymère.

Nous avons ajouté le cristal liquide au mélange de monomères pour obtenir un mélange de TPGDA/E7 (60/40). Ce mélange est soumis à une agitation mécanique pendant 24 h et polymérisé sous UV pendant 30 min. Les photos ont été prises dans la phase nématique du CL, à  $T = 25^\circ\text{C}$ . La figure IV.5 montre les morphologies du système polymérisé TPGDA/E7 (40/60), réalisés avec polariseur - analyseur parallèles et croisés. Il est très difficile de discerner les domaines de cristaux liquides dans la matrice, en passant de l'arrangement parallèle à l'arrangement croisé. En effet, puisque le cristal liquide est biréfringent, les directeurs nématiques des objets peuvent changer d'orientation avec la lumière dépendant de la façon dont le système polariseur-analyseur est disposé, c'est-à-dire parallèle ou croisé, quand les axes des deux polariseurs sont parallèles rien n'est observé. Par contre, quand ces derniers sont croisés, des objets qui s'illuminent sous la lumière du microscope apparaissent. Les domaines de CL sont indiqués en blanc et sont de forme sphérique, et semblent être dispersés de façon aléatoire dans la matrice de polymère indiquée en vert sans formation d'agrégats.



**Figure IV.5:** Morphologie du film PDLC TPGDA/E7 (60/40) parallèle et croisé

Ensuite, nous avons fait un mélange constitué de TPGDA/E7/ $\text{TiO}_2$  (39.9/60/0.1), qui est laissé sous agitation magnétique pendant 24h suivi de 2h ultrasonique afin de disperser les nanoparticules et enfin l'ensemble est polymérisé sous UV pendant 30 min. Le mélange initial obtenu est opaque. La figure IV.6 montre la dispersion des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dans le film TPGDA/E7. Le PDLC contenant les nanoparticules présente également un certain nombre de petits agrégats et provoque un noircissement de l'échantillon. Il est évident que de telles structures séparées de phase triple (NP-CL, NP-polymère, et CL-polymère) diffusent fortement la lumière et que la condition différente d'indice de réfraction entre le CL et la matrice de polymère ne sera pas remplie.

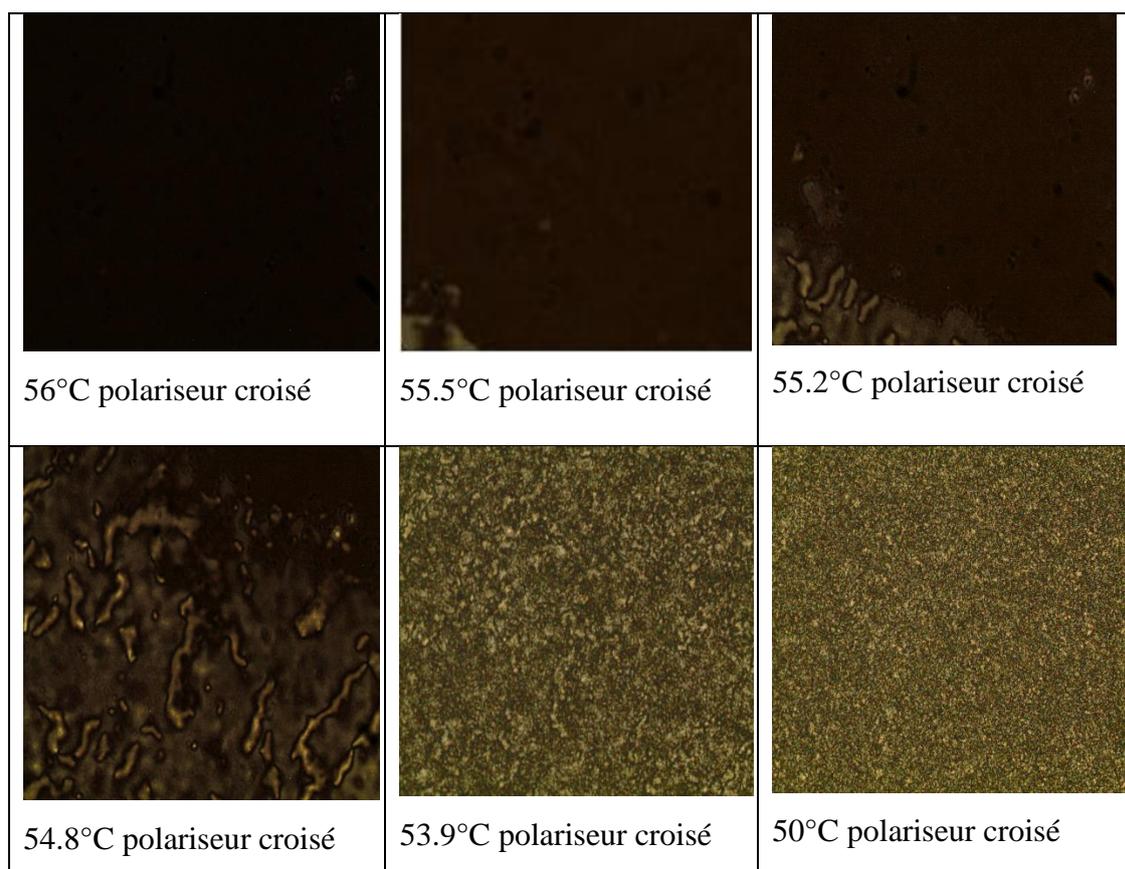


**Figure IV.6:** Morphologie du film dopé TPGDA/E7/ $\text{TiO}_2$  (39.9/60/0.1) parallèle et croisée

### IV.3.1 Evolution du film PDLC (TPGDA/E7) (40/60) en fonction de température

Pour voir l'évolution du film PDLC (TPGDA/E7) (40/60), nous avons utilisé le MOP. L'échantillon a été chauffé à une vitesse de  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ , laissé se stabiliser pendant 2 minutes puis refroidi avec la même vitesse de  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le tableau IV.1 représente les photos prises lors du refroidissement.

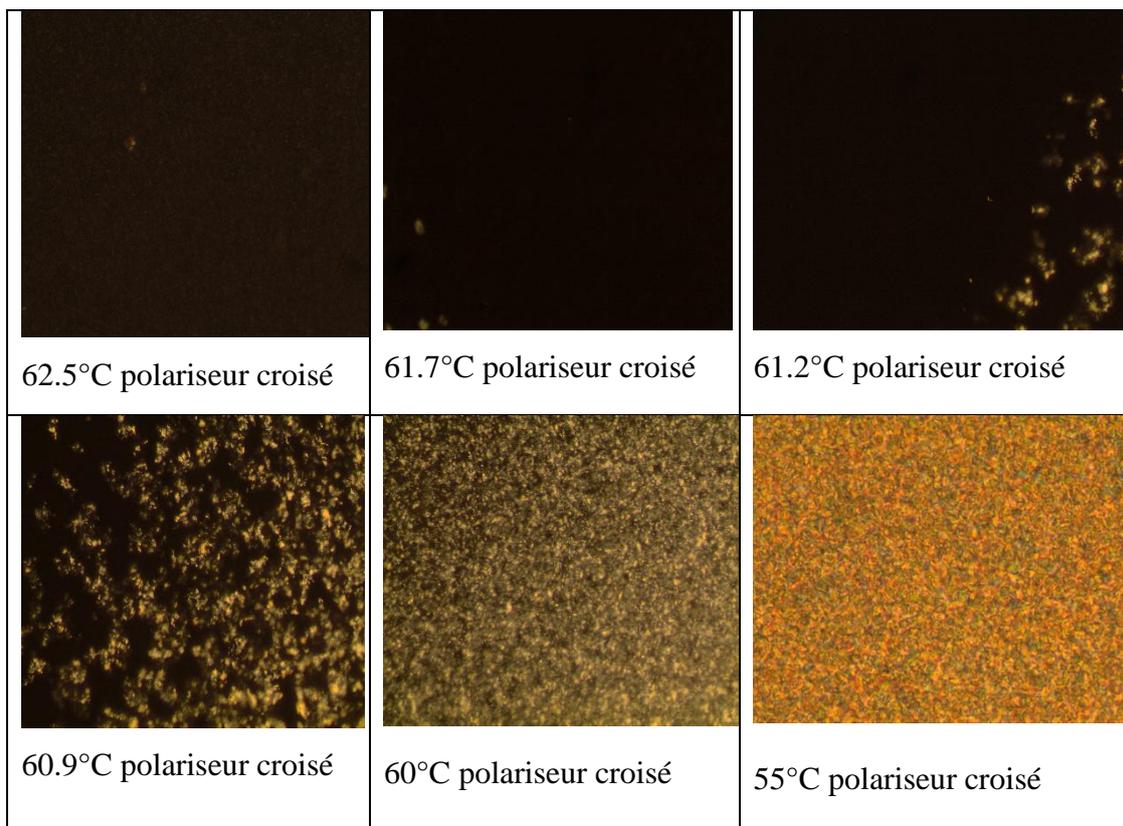
**Tableau IV.1:** Evolution du film PDLC (TPGDA/E7) (40/60) lors du refroidissement en fonction de température



### IV.3.2 Evolution du film PDLC dopé (TPGDA/E7/ $\text{TiO}_2$ ) (39.9/60/0.1) en fonction de la température

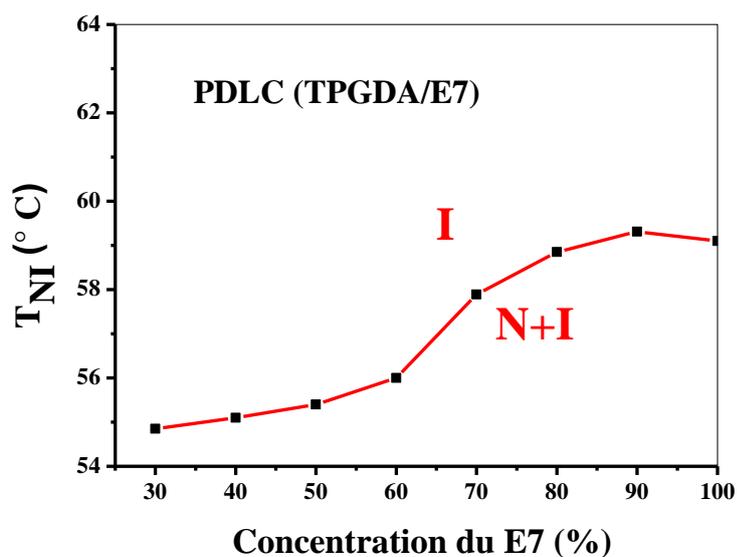
Avec le même protocole, nous avons étudié l'évolution du film dopé TPGDA/E7/ $\text{TiO}_2$ . Les photos prises lors du refroidissement sont dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2:** Evolution du système PDLC dopé TPGDA/ E7/ TiO<sub>2</sub> (39.9/60/0.1) lors du refroidissement en fonction de température.

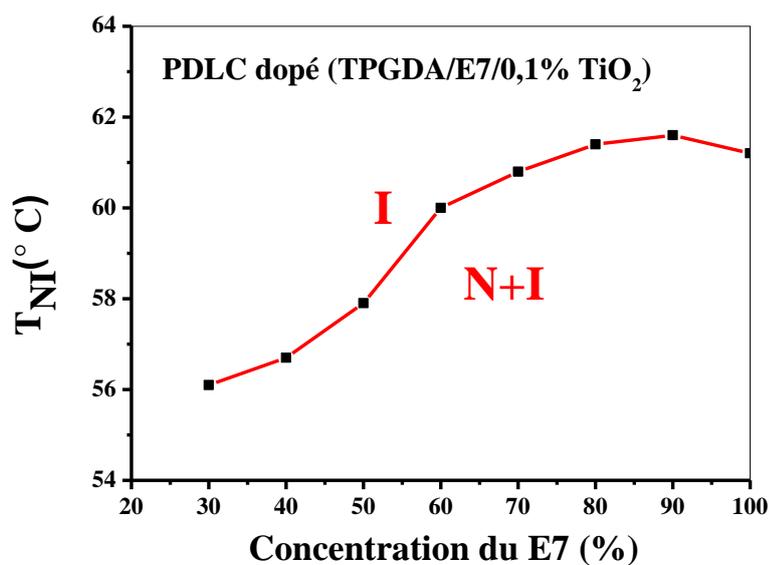


#### IV.3.3 Diagramme de phases des films PDLCs (TPGDA/E7) et (TPGDA/E7/TiO<sub>2</sub>)

Les différentes transitions nématique-isotrope des films PDLC et PDLC dopés ont été déterminées suivant le même cycle de chauffage et de refroidissement: chauffage à une vitesse de 0.5°C/min, une stabilisation de 2 min suivi d'un refroidissement à la même vitesse. Afin d'établir les diagrammes de phases de ces transitions, nous avons pris le premier point lors du refroidissement qui correspond au début de l'apparition des domaines nématiques, à partir de là, deux phases nématique et isotrope sont distinguées. Au-delà de la température de transition N-I on se trouve dans la phase isotrope qui correspond à l'isotrope du cristal liquide et l'isotrope du polymère. Les figures IV.7 et IV.8 montrent le diagramme de phase des différentes températures de transition nématique-isotrope des films PDLC et PDLC dopés en fonction de la concentration du cristal liquide E7.



**Figure IV.7:** Diagramme de phases de film PDLC des différentes températures de transition nématique-isotrope en fonction de la concentration du E7.



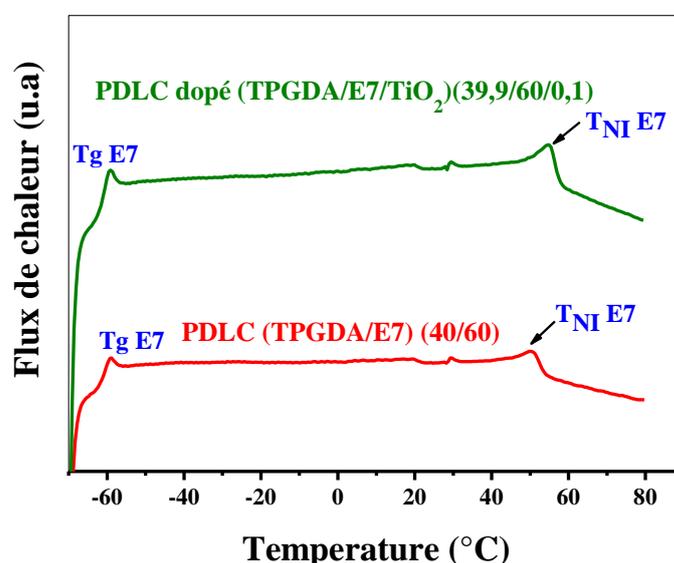
**Figure IV.8:** Diagramme de phases de film PDLC dopé des différentes températures de transition nématique-isotrope en fonction de la concentration du E7.

La température de transition nématique-isotrope varie entre  $53^\circ\text{C}$  et  $55^\circ\text{C}$  pour la composition de 30% du E7 et entre  $58^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  pour 90% du E7. Contrairement au PDLC dopé, les températures de transition nématique-isotrope sont plus élevées et varient entre  $55^\circ\text{C}$  et  $57^\circ\text{C}$  pour la composition de 30% du E7 et entre  $60^\circ\text{C}$  et  $62^\circ\text{C}$  pour 90% du E7.

d'où une zone nématique-isotrope plus importante; le passage à la phase isotrope s'est fait à des températures plus élevées.

#### IV.4 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

La DSC est une technique largement utilisée pour caractériser les propriétés thermophysiques des composites polymères/cristaux liquides. Généralement, le programme de température pour une analyse par DSC est conçu de telle sorte que la température du support d'échantillon augmente linéairement avec le temps. Cette étude nous a permis, dans un premier temps de décrire puis d'exploiter les thermogrammes des systèmes par détermination des différentes températures de transitions.



**Figure IV.9:** Thermogrammes des PDLCs TPGDA/E7 (40/60) et TPGDA/E7/TiO<sub>2</sub> (39.9/60/0.1)

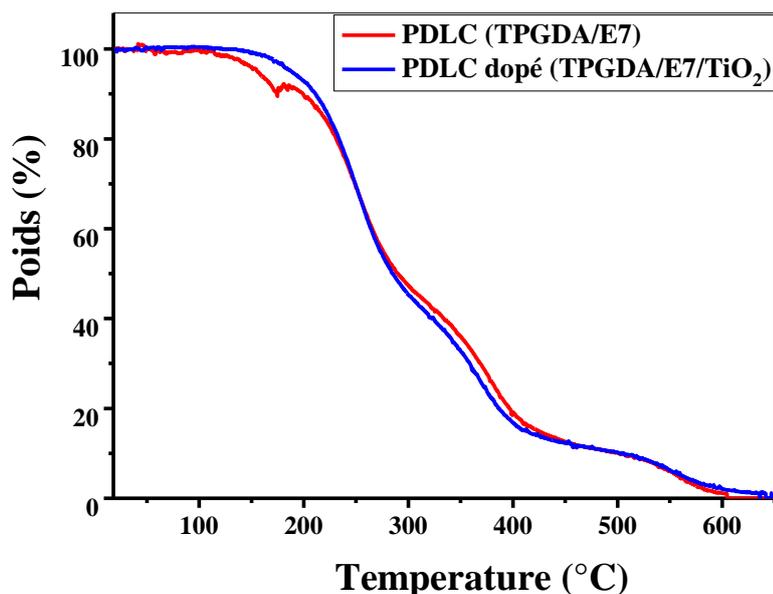
En effet, sur la figure IV.9 montrant des thermogrammes correspondant à un mélange composé de 40% en poids de TPGDA, 60% en poids de CL E7 et le système durci composé de 39,9% en poids de TPGDA, 60% en poids de CL E7 et 0,1% en poids de TiO<sub>2</sub>, on peut voir le shift de la température de transition nématique-isotrope T<sub>NI</sub> du E7 de 55°C pour le film non dopé à 61°C après dopage.

#### IV.5 Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'étude comparative ATG des systèmes PDLC et PDLC dopé par les nanoparticules montre des zones de pertes de masses différentes.

La perte de masse pour nos réseaux a été enregistrée par un chauffage de 10°C/min entre 20 et 700°C sous atmosphère inerte.

Suivant la figure IV.10, on observe que pour les deux systèmes dopé et non dopé, il y'a une perte de masse à 320 °C correspond à la décomposition des molécules du cristal liquide E7, et une deuxième perte de masse à 500°C attribué à une décomposition totale des chaînes polymère constituant le réseau.



**Figure IV.10:** Courbes d'analyse thermogravimétrique des films PDLC et PDLC/0.1% TiO<sub>2</sub>.

Par contre, il y'a une perte de masse pour le système non dopé à 170 °C due à la présence de traces d'eau qui seront liées avec le TiO<sub>2</sub> hydrophobe après dopage. Nous concluons donc, que le dopage augmente la stabilité des matériaux PDLC

## Conclusion

En conclusion, les nanoparticules ne se dispersent pas d'une façon homogène dans le cristal liquide contrairement à la matrice, ce qui est confirmé par les résultats ATG où les molécules de cristal liquide E7 sont pratiquement à la même température de dégradation pour les deux systèmes dopé et non dopé. Ces agrégats formés autour du cristal liquide augmentent la température de transition nématique-isotrope T<sub>NI</sub>, donc, qui conduit à un élargissement du domaine nématique.



*CHAPITRE V*

**Etude électro-  
optique des  
systèmes dopés  
et non dopés**

## V.6 Conclusion

L'ajout de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  à des concentrations relativement faibles produit des changements assez importants notamment pour les propriétés électro-optiques des films PDLCs. A 0.1% et 0.2% de nanoparticules  $\text{TiO}_2$  ajouté, la tension de seuil est abaissée de presque 50%.

La transmission augmente d'une manière qui dépend de la concentration de nanoparticules et du champ externe appliqué. Par contre une concentration élevée en nanoparticules détériore la réponse électro-optique.

On conclue que le dopage des films PDLCs par les nanoparticules augmente l'opacité ainsi que le contraste de ces matériaux.

**Conclusion**

**Générale**

### **Perspectives**

Plusieurs perspectives pour ce travail peuvent être envisagées :

- Afin de mieux voir la dispersion des nanoparticules, il serait intéressant de détailler la morphologie de nos systèmes avec le microscope électronique à balayage (MEB).
- Par ailleurs, l'étude pourrait être complétée par des analyses de spectroscopie Raman afin de déterminer avec plus de détails l'état d'alignement des molécules du cristal liquide. Comme une investigation sur la configuration des gouttelettes serait très utile pour compléter ce travail, ces deux techniques de caractérisations pourront bien nous renseigner davantage sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques de nanoparticules dans la matrice et de cristal liquide (dispersion, densité...).

**Publications  
et  
communications**

## **Publications**

1. *Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical properties of Tripropyleneglycol Diacrylate /liquid crystal (TPGDA/ E7) systems.*

S. BOUADJELA\*, F. Z ABDOUNE, U.Maschke,L. MECHERNENE

Dielectric Materials and Applications. **2016**, vol. 1, pp 131-134.

2. *Effect of titanium dioxide nanoparticles on polymer network formation*

S. BOUADJELA, F. Z. Abdoune, N. Benmoussa, L. Mechernene, K. Rahmoun &

U. Maschke. Spectroscopy letters. **2017**, vol. 50, no. 10, 522–527.

## **Communications**

### **A- Communications Nationales :**

1. *Polymer/Liquid Crystal Systems Doped By Nano-Sized Titanium Dioxide Particles*

Communication par affiche: S. BOUADJELA, D. Beroghiaa, U. Maschke, L. Mechernene, F.Z. Abdoune. Conference International Sur Les Materiaux Polymeres Et Leurs Composites, Avril **2017**, **Tlemcen, Algerie**

2. *Effet des nanoparticules SiO<sub>2</sub> sur les transitions de phases des matériaux composites Polymères/cristaux liquides*

Communication orale: D. BEROGUIAA, S. BOUADJELA, F.Z. ABDOUNE, Z. HADJOU BELAID, L. MECHERNENE, U. MASCHKE. 7èmes Journées De Chimie JCh7 EMP, Mars **2017**, **Bordj Bahrie, Algerie.**

3. *Thermo-physical and morphological properties of PDLCs films*

Communication orale: S. BOUADJELA, F. Z. Abdoune, L. Mechermene, U. Maschke. Journées Internationales de Cinétique, Catalyse et Calorimétrie, **Mai 2015**, **Alger.**

### **B- Communications Internationales :**

1. *Effects of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and functionality of monomer on the electro- optical response of the acrylic matrix composite material PDLC*

Communication orale: S. BOUADJELA, D. Beroguiiaa, F. Z. Abdoune, L. Mechernene.  
82<sup>nd</sup> IASTEM International Conference, **Marrakech, Morocco**, 13 October **2017**.

2. *Effects of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the electro-optical characteristics of Polymer Dispersed Liquid Crystal films.*

Communication par affiche: S. BOUADJELA, F.Z. Abdoune, L. Mechernene, T. Bouchaour, U. Maschke. Third International workshop On Soft Condensed Matter Physics And Biological Systems, Novembre **2016, Fess, Maroc**.

3. *Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical and thermophysical properties of tripropyleneglycol Diacrylate (TPGDA)/liquid crystal E7 systems.*

Communication orale. (Avec le prix de meilleure présentation orale): S. BOUADJELA, F. Z. Abdoune, L. Mechermene, U. Maschke. First International Symposium on Dielectric Materials and Applications, Mai **2016, Kenitra-Rabat, Maroc**.

4. *Etude électro-optique des composites polymères/cristaux liquides*

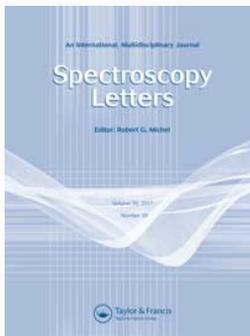
Communication par affiche: S. BOUADJELA, F. Z. Abdoune, L. Mechermene, L. Bedjaoui, U. Maschke. 17<sup>ème</sup> Colloque sur les systèmes anisotropes auto-organisés, Septembre **2015, Autrans**.

5. *Effects of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the thermo-physical and morphological properties of PDLCs materials*

Communication orale: S. BOUADJELA, F. Z. Abdoune, L. Mechermene, U. Maschke. International Meeting on Advanced Materials (MAM-2015), Septembre **2015, Hammamet, Tunisie**.

6. *Effects of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the thermo-physical and morphological properties of PDLCs films*

Communication par affiche: S. BOUADJELA, F. Z. Abdoune, L. Mechermene, L. Bedjaoui, U. Maschke. 10th International IUPAC Conference on Polymer-solvent Complexes and Intercalates, Septembre **2014, salerno, Italy**.



# Spectroscopy Letters

An International Journal for Rapid Communication

ISSN: 0038-7010 (Print) 1532-2289 (Online) Journal homepage: <http://www.tandfonline.com/loi/lstl20>

## Effect of titanium dioxide nanoparticles on polymer network formation

S. Bouadjela, F. Z. Abdoune, N. Benmoussa, L. Mechernene, K. Rahmoun & Ulrich Maschke

To cite this article: S. Bouadjela, F. Z. Abdoune, N. Benmoussa, L. Mechernene, K. Rahmoun & Ulrich Maschke (2017) Effect of titanium dioxide nanoparticles on polymer network formation, Spectroscopy Letters, 50:10, 522-527, DOI: [10.1080/00387010.2017.1378683](https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1378683)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1378683>



Accepted author version posted online: 03 Oct 2017.  
Published online: 27 Nov 2017.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 20



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



## Effect of titanium dioxide nanoparticles on polymer network formation

S. Bouadjela<sup>a</sup>, F. Z. Abdoune<sup>a</sup>, N. Benmoussa<sup>b</sup>, L. Mechernene<sup>a</sup>, K. Rahmoun<sup>b</sup>, and Ulrich Maschke<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules 'LRM', University of Tlemcen, Tlemcen, Algeria; <sup>b</sup>Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables, URMER, University of Tlemcen, Tlemcen, Algérie; <sup>c</sup>Unité de Matériaux et de Transformations UMET (UMR CNRS No. 8207), Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

### ABSTRACT

This work presents a study of the effect of nanoparticles on polymer composites to develop a powerful polymer dispersed liquid crystal materials. Tri propylene glycol diacrylate/titanium dioxide nanocomposites were produced at various titanium dioxide fractions ranging between 0 and 1 wt%, through ultraviolet curing technique during 30 min. Different technics such as polarized optical microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, and thermal gravimetric analysis were used to characterize the samples. A dynamic swelling of polymer network was also investigated. The evolution of the acrylic double-bond conversion shows a decrease in the absorption intensity at  $1637\text{ cm}^{-1}$ . It is noted that the conversion rate decreases from 0.1 to 1 wt% of titanium dioxide nanoparticles. An increase in glass transition temperature is observed by differential scanning calorimetry. The thermogravimetric analysis results reveal a highly improved thermal stability upon the addition of the reinforcing phase. The follow of kinetics swelling of polymer network shows a decrease of the swell ratio with the inclusion of titanium dioxide nanoparticles.

### ARTICLE HISTORY

Received 14 May 2017  
Accepted 8 September 2017

### KEYWORDS

Physical properties;  
polarized optical  
microscopy; swell ratio;  
thermal stability; titanium  
dioxide nanoparticles

### Introduction

Since the last decade, nanocomposites based polymers have gained rapidly increasing interest in different fields for developing many applications.<sup>[1–3]</sup> Through combinations of desirable properties, they exhibit nanocomposites as materials reinforced by particles of nanometric size. Their particularity, compared to other composites, is to present a large amount of interfaces, and a small interparticles distance. In fact, the physical phenomena involved in the area, will play a significant role in the mechanical behavior of materials.<sup>[4]</sup> The interaction forces between particles of small reinforcements can give rise to an aggregation of fillers up to the sample level (percolation).

In material research, the combination of an organic phase (generally polymers) with inorganic particles has drawn considerable attention since last decades.<sup>[5]</sup> In fact, as the particle size reduces from extended solids to nanocrystals, a drastic change is observed in their optical<sup>[6]</sup> electronic and mechanical properties. Nanosized particles allow improving the mechanical properties of polymer. Mechanical properties,<sup>[7,8]</sup> like yield stress, tensile strength, and Young's modulus generally suffer a huge increase when compared to pure polymers.<sup>[9]</sup> Nanosized titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is of particular interest in nanocomposites, due to specifically size-related properties, nontoxicity, low cost, and long term stability.<sup>[10]</sup>

The effective reinforcement by  $\text{TiO}_2$  nanoparticles of epoxy resins is favored in aerospace and other industries. Depending on the dispersion and particles surface, several interfaces can be observed which can result in special properties. Thus, to attain maximum performance from the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, uniform dispersion within the matrix must be ensured.<sup>[11]</sup>

Reinforcement of polymers, using inorganic particles is still an open challenge, both from the industrial and fundamental points of view. According to the characteristics of the particle (nature, shape, matrix structure, concentration), many systems with many associated mechanical properties can be found.<sup>[12]</sup>

More recently, a specific interest has been developed in the size effect, due to a better availability of much smaller particles (nanoparticles). The simple idea was to enhance the composite properties that be induced by increasing the contact between the nanoparticles and the matrix.<sup>[13]</sup>

Titanium dioxide nanoparticles have several applications in various fields. Chakraborty et al.<sup>[14]</sup> investigated in detail the effects of thermally stable titanium silicon oxide nanoparticles on the structure and performance of cellulose acetate ultrafiltration membranes. In the same year,  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were used by the same authors<sup>[15]</sup> to study the remediation of anti-septic components in wastewater by photocatalysis.

In this paper, another strategy, which turns out to be very simple, is presented. It is based on a new method of nanocomposites processing, using a tri propylene glycol diacrylate (TPGDA) matrix filled with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. First, the elaboration method of our materials is discussed. Then, the characterization of nanoparticles dispersion in the matrix is described on a very wide length range, using the infrared spectroscopy,<sup>[16]</sup> differential scanning calorimetry,<sup>[17,18]</sup> polarized optical microscopy, and thermogravimetric analysis.<sup>[19]</sup>

These different characterizations technics are complemented by a swelling experience following the swelling kinetics of doped and undoped networks. In the end, the link between

the filler structure inside the matrix and the effect of the nanoparticles is examined and discussed.

## Experimental techniques

### Materials and experimental procedures

A composite of the acrylic difunctional TPGDA prepolymer and 2 wt% (of the acrylate mixture) of a conventional photo initiator (Lucirin<sup>®</sup> TPO, BASF) was mixed mechanically at room temperature for 24 hr. A drop of the initial mixture was placed between two ordinary glasses. A series of ultraviolet (UV) cured samples were prepared from the same mixture containing 0.1 wt% of TiO<sub>2</sub> nanoparticles (obtained from Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany) and used as received. It exhibits an average size less than 30 nm. These blends were submitted to an ultrasonic treatment during 2 hr to ensure a good dispersion of the TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

Two parallel ultraviolet curing lamps, type TL08 (Philips) with an output power of 18 W for each one, were used as static low-power ultraviolet light source fixed inside a wooden box and separated from each other by around 10 cm. They have a maximum output at a wavelength of 365 nm, and a dose rate of 0.5 mJ cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>). The exposure times ranged from a few seconds up to several minutes depending on monomer reactivity. This UV equipment was chosen deliberately to lead to relatively slow photo polymerization. Exposure to UV irradiation was conducted at room temperature.

## Results and discussion

### Polarizing optical microscopy

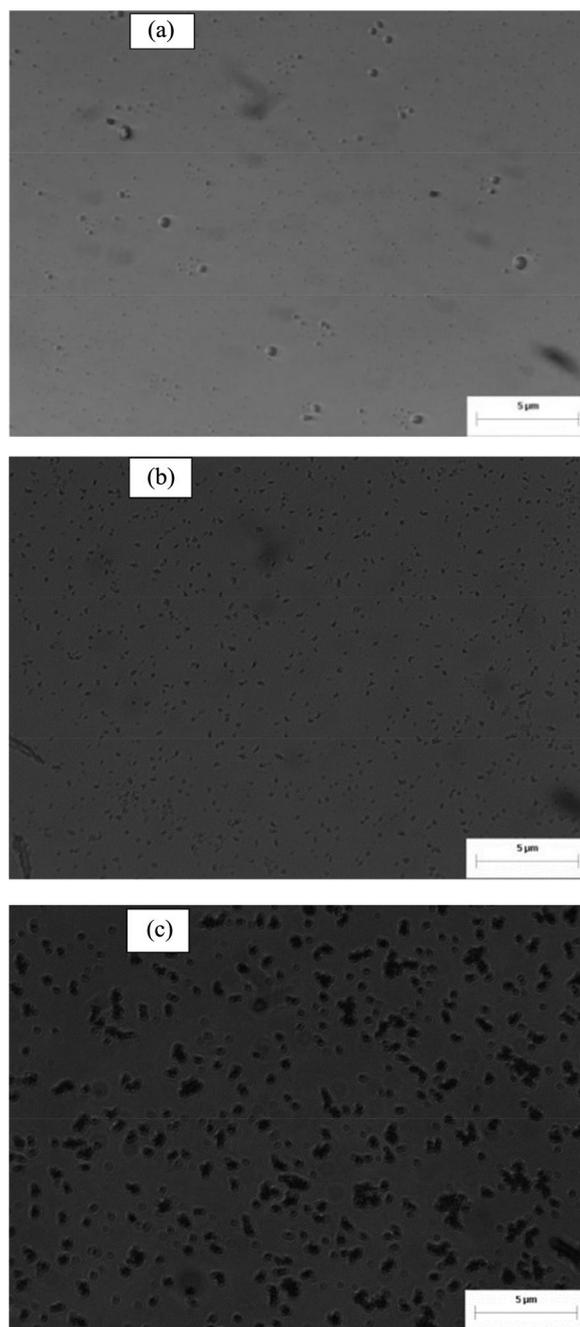
Polarizing optical microscopy is a common technique that gives information on the morphology of materials. This technique is often used in literature to study the morphology for polymer composites.

The apparatus used in this study was a polarizing optical microscope Olympus BX-41 connected to a digital camera and a computer that can record images with high resolution. The morphologies are illustrated in Fig. 1 showing the pictures of our samples obtained by polarizing optical microscopy. The TPGDA network matrix without nanoparticles is illustrated in Fig. 1a. It is observed a good dispersion for 0.1 wt% TiO<sub>2</sub> (Fig. 1b) and the existence of small aggregates of the order of microns for 0.5 wt% TiO<sub>2</sub> (Fig. 1c). Beyond 0.5 wt% TiO<sub>2</sub> aggregates are formed.

### Infrared spectroscopy

Infrared spectroscopy is a versatile method used to investigate the extent of curing using carbon-carbon double-bond consumption. The difunctional acrylate monomers lead to a formation of cross-linked polymer networks. It is evident that high monomer conversions should be reached to minimize the undesired effects of unreacted monomer molecules.

Polymerization/cross-linking of monomer governs the architecture of the obtained polymer networks. At least two absorption bands are available to monitor polymerization/cross-linking processes and to evaluate the conversion of



**Figure 1.** Samples morphologies obtained by the polarizing optical microscopy technique, (a) TPGDA, (b) TPGDA/0.1%TiO<sub>2</sub>, (c) TPGDA/0.5%TiO<sub>2</sub>. Note: TPGDA, tri propylene glycol diacrylate.

the acrylic double bonds of TPGDA. One of the most characteristic absorption bands that is quite often used in infrared spectroscopy analysis of acrylates is the corresponding to the -CH=CH- vibration at 810 cm<sup>-1</sup>. Another peak resolved at 1637 cm<sup>-1</sup> is used for the analysis of the monomer.

The calculation of the monomer conversion is made by considering the peak heights of the absorption band at 1637 cm<sup>-1</sup>. The conversion ratio, C is calculated using the following Eq. (1)

$$C(\%) = \frac{(A_{1637})_{(D=0)} - (A_{1637})_{(D)}}{(A_{1637})_{(D=0)}} \quad (1)$$

where  $(A_{1637})_{(D=0)}$  is the height of the peak at  $1637\text{ cm}^{-1}$  (i.e., irradiation dose  $D$  is zero) and  $(A_{1637})_{(D)}$  is the corresponding result for the system exposed to a dose  $D$ .

The evolution of the acrylic double-bond conversion as a function of ultraviolet light exposure time under ultraviolet-TL08 is represented in Fig. 2. A decrease in the absorption intensity band at  $1637\text{ cm}^{-1}$  in the presence of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles is noticed. One can observe a conversion rate of 98% for pure TPGDA, 92% for TPGDA doped with 0.1 wt%  $\text{TiO}_2$ , 83% for TPGDA doped with 0.3 wt%  $\text{TiO}_2$ , 74% for TPGDA doped with 0.5 wt%  $\text{TiO}_2$ , 51% for TPGDA doped with 0.8 wt%  $\text{TiO}_2$ , and 40% for TPGDA doped with 1 wt%  $\text{TiO}_2$ . This behavior is probably due to the fact that the probability of encounters between monomers decreases as the concentration increases.

### Differential scanning calorimetry

Differential scanning calorimetry measurements were performed on a thermal analysis instrument Q2000 allowing cooling experiments. A rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  (heating and cooling) was used in the temperature range  $-80$  to  $+80^\circ\text{C}$ . The program consists first in cooling the sample followed by two heating and cooling cycles. The thermograms presented in this work were obtained from the first heating ramps. In each case, at least three duplicate samples having the same composition and prepared independently were used to check the reproducibility of results. The polymer glass transition temperature was determined from the midpoint of the transition range of the thermograms.

The differential scanning calorimetry analysis allowed determining the effect of reinforcement with the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on the mechanical properties of the TPGDA matrix. Figure 3 shows the differential scanning calorimetry thermograms for undoped and doped TPGDA (from 0.1 to 1 wt%  $\text{TiO}_2$ ). All curves exhibit similar behavior: a slow increase of heat flow followed by a steeper increase, provoking a step and corresponding to the glass transition temperature ( $T_g$ ) which increase with increasing the concentration of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. For example, the shift of  $T_g$  between the pure

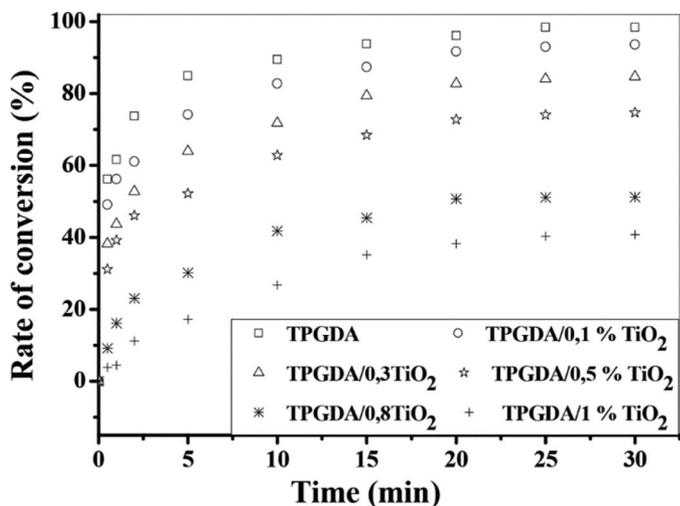


Figure 2. Evolution of acrylic bond in  $1637\text{ cm}^{-1}$  of doped and undoped networks. Note: TPGDA, tri propylene glycol diacrylate.

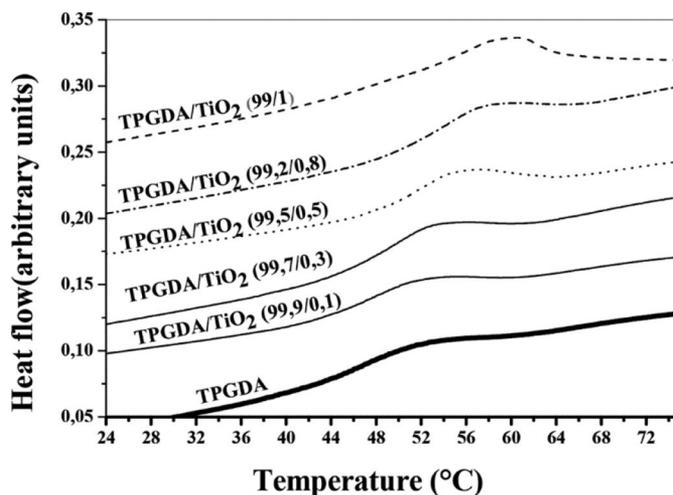


Figure 3. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of pure tri propylene glycol diacrylate (TPGDA) and various doped (from 0.1 to 1 wt%  $\text{TiO}_2$ ).

TPGDA compared to that of the doped TPGDA/1 wt%  $\text{TiO}_2$  is  $10^\circ\text{C}$ .

Along the same lines, the origin of the thermogravimetric analysis could be the result of the existence of continuous glassy paths between aggregates. This has been proposed to explain shifts in  $T_g$  in ultra-thin films for which some shift in  $T_g$  appears, for typical film thickness of 30 nm.

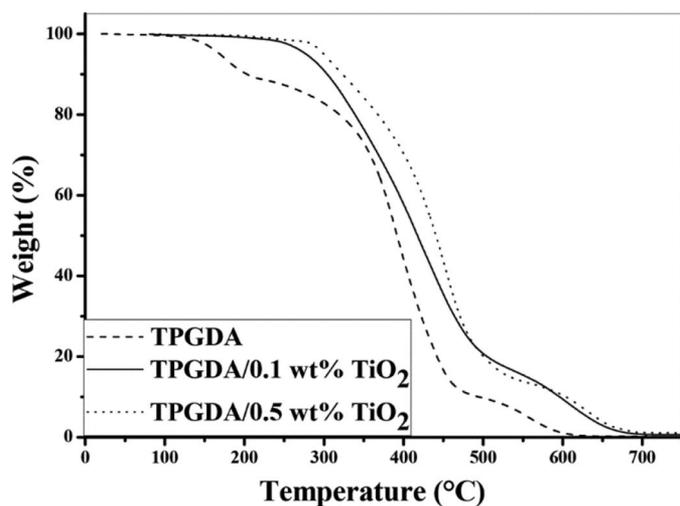
### Thermogravimetric analysis

The objective of thermogravimetric analysis study was to find the temperature at which the composite starts degrading and therefore confirm its thermal stability.

Thermogravimetric analysis involves measuring the weight loss as a function of temperature or time at a given temperature. This thermal degradation can take place under an inert atmosphere or under air. The heat treatments are performed on small amounts of sample (about 6–8 mg). They were conducted on the thermogravimetric analysis Pyris 1 from Perkin-Elmer (USA) of 20 to  $800^\circ\text{C}$  under nitrogen ( $\text{N}_2$ ) at a heating rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . The thermograms obtained were used to determine the degradation temperature of each of the test compounds.

The thermal stability of our samples in the absence and the presence of  $\text{TiO}_2$  was studied using the thermogravimetric analysis.

Thermogravimetric analysis curves in Fig. 4 shows an increased weight loss after addition of nanoparticles in polymer matrix. The weight loss of doped polymer was calculated by comparing the thermogravimetric analysis weight loss difference between the pure matrix and the doped matrix. This study showed that while pure TPGDA film decomposed at  $440^\circ\text{C}$ , the doped film with 0.1 wt%  $\text{TiO}_2$  showed degradation at  $600^\circ\text{C}$  also at  $620^\circ\text{C}$  for the doped film with 0.5 wt%  $\text{TiO}_2$ . Thus a faster degradation of the pure TPGDA compared to the doped TPGDA; it is stable up to  $140^\circ\text{C}$  then is degraded and reaches to 90% of their initial weight between 450 and  $600^\circ\text{C}$ . At  $T = 650^\circ\text{C}$  the TPGDA is almost degraded.



**Figure 4.** Thermogravimetric analysis curves of titanium dioxide nanoparticles doped tri propylene glycol diacrylate (TPGDA) matrix of different molecular weights.

The variations of the curves correspond to the pure TPGDA and TPGDA doped with 0.1 wt%  $\text{TiO}_2$  is similar. However, a change is noticed in the shape of the curve for the TPGDA with 0.5 wt%  $\text{TiO}_2$  which may originate from an enhancement interaction between the polymer and the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles when the concentration increases.

### Swelling behavior

The present research aims at studying the mechanical and thermal stability of the TPGDA polymer matrix in the presence of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles to develop composite materials such as the polymer dispersed liquid crystals.

In this work, one characterizes the cross-linked polymers (networks) by a dynamic swelling study in solvents (molecules of small size) depending on the degree of cross-linking.<sup>[20]</sup> The use of swelling results allows us to have information on the interactions polymer/solvent with and without nanoparticles.<sup>[21,22]</sup>

### Methodology of obtaining the samples

Three samples polymer networks

- 100 wt% TPGDA (monomer), 2 wt% lucirin.
- 99.9 wt% TPGDA (monomer), 2 wt% lucirin, 0.1 wt%  $\text{TiO}_2$ .
- 99.5 wt% TPGDA (monomer), 2 wt% lucirin, 0.5 wt%  $\text{TiO}_2$ .

Were prepared as follows:

The solutions were stirred mechanically at room temperature for 24 hr to ensure a uniform distribution of the monomer and the cross-linking agent over the sample volume then submitted to an ultrasonic treatment during 2 hr for doped mixtures to disperse the nanoparticles. For the study of the swelling behavior of the polymer network, the precursor blend was cast into a Teflon mold and placed inside a reaction chamber filled with nitrogen. After 30 min of ultraviolet irradiation at room temperature, the polymer networks were obtained in transparent pellet form with a diameter of 2.5 cm and a thickness of 1.5 mm.

### Study of swelling

In this experiment, a balance of precision was used to weight the samples (various pastilles) and various solvents of different nature.

This work first consists in studying the swelling of matrix TPGDA according to time in the various solvents, in which they are immersed. Secondly, we varied the percentage of the rate of reticulation (0.1, 0.2, and 2 wt% lucirin) in matrix TPGDA and followed their behavior in good noted solvent. At the end one inflated the various undoped and doped pastilles (TPGDA/0.1 wt%  $\text{TiO}_2$  and TPGDA/0.5 wt%  $\text{TiO}_2$ ) in good noted solvent.

This study of the kinetics of swelling initially consists in weighing the dry initial mass of the pastille (polymer network), then to make it plunge in an excess of solvent. The mass of the network immersed was weighted every 5 min during 1 hr, then every 10 min during 1 hr, 15 min for the time being which follows, then two measurements separated by 30 min each one, then the weightings of the masses are made every hour for the first day. These measurements are continued the next day until is reached the plate of saturation of the network in a very visible way, which represents a thermodynamic equilibrium of saturation of network in the solvent.

The swelling kinetics of the polymer network in different solvents was evaluated. Pre-weighed dried samples were immersed in an appropriate solvent at room temperature to reach the equilibrium state.

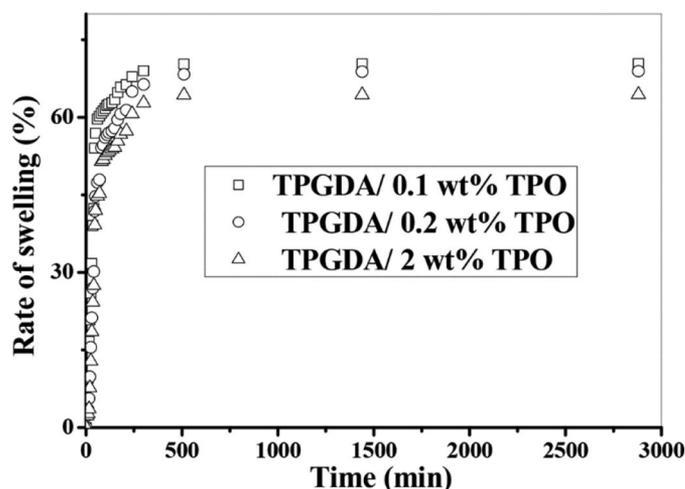
At the fixed time intervals, the samples were weighted after removing the excess solvent by filter paper.<sup>[22]</sup> The swelling ratio can thus be calculated by the following Eq. (2)

$$\text{Swelling ratio}(\%) = \left( \frac{W_s - W_d}{W_d} \right) \times 100 \quad (2)$$

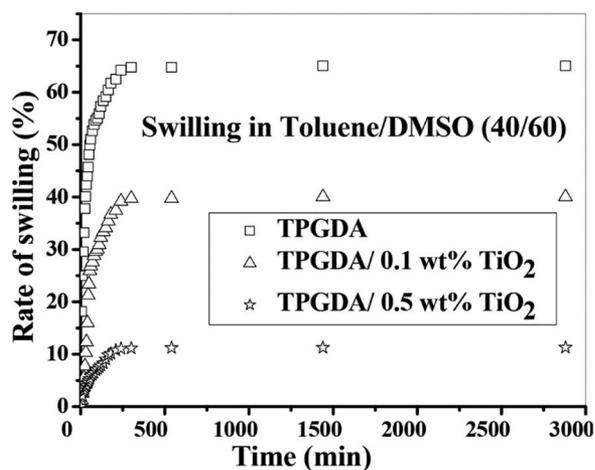
where  $W_d$  represents the weight of the dried sample and  $W_s$  is the weight of the swollen sample at different swelling times.

The solvent composed of 40% toluene/60% dimethyl sulfoxide was used as it gave a good swelling.

The swelling ratio as a function of the concentration of the photo initiator is illustrated in Fig. 5. A decrease of swelling is



**Figure 5.** Swelling rate of tri propylene glycol diacrylate (TPGDA) nanocomposites for three photo initiator concentrations.



**Figure 6.** Swelling rate of tri propylene glycol diacrylate (TPGDA) nanocomposites for three titanium dioxide concentrations. Note: DMSO, dimethyl sulfoxide.

observed when the photo initiator concentration increases; thereby obviously as the network becomes denser with the concentration of the photo initiator.

Figure 6 translates the kinetics of swelling versus time at room temperature for 2 wt% of photo initiator. Three samples are considered:

- Undoped TPGDA.
- Doped TPGDA with 0.1 wt% TiO<sub>2</sub>.
- Doped TPGDA with 0.5 wt% TiO<sub>2</sub>.

When the concentration of TiO<sub>2</sub> increases, the kinetics is slowed down and the values in the stationary state are lower. For example swelling in the equilibrium is 65% for pure TPGDA, 40% for TPGDA/0.1 wt% TiO<sub>2</sub> and 10% for the TPGDA/0.5 wt% TiO<sub>2</sub>. This is explained by the increasing the density and the rigidity of the network with TiO<sub>2</sub> concentration.

Thus, the doped systems have not swollen due to the denser network with higher cross-linking nodes. This is a desirable result. The liquid crystal must disperse homogeneously and the matrix does not inflate, then we have a mechanical stability of the sample. These results are consistent with previous observations obtained by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis.

## Conclusion

Nanocomposites TPGDA, TiO<sub>2</sub> were elaborated by ultraviolet curing from a mixture of prepolymer and TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The effects of small quantities of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on polymer matrix are studied using various characterization technics. The nanoscale distribution of TiO<sub>2</sub> in polymer matrix is examined by polarizing optical microscopy which showed that the dispersion of the nanoparticles is uniform over the range 0.1–0.5 wt% TiO<sub>2</sub> with appearance of aggregates for TiO<sub>2</sub> concentrations above 0.5 wt%.

The infrared spectroscopy spectrum exhibits a polymerization kinetics which slows down in the presence of nanoparticles. The thermogravimetric analysis indicates an improved thermal stability and the thermal analysis yield a shift of the glass temperature to high temperature with the addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

The follow of kinetics swelling of doped and undoped polymer network was also studied showing that the inclusion of TiO<sub>2</sub> nanoparticles decreases the swell ratio.

## Acknowledgments

This work was supported by a bilateral cooperation Unité de Matériaux et de Transformations, Bâtiment C6 UMR CNRS 8207-F-59655 Villeneuve d'Ascq (France) and Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) (Algeria), with the project "CNEPRU" No: B00L01UN130120150023 entitled: electro-optical and thermophysical properties of nanocomposite materials: polymers/liquid crystals/inorganic nanoparticles.

## References

- [1] Bouknaitir, I.; Aribou, N.; Elhadj Kassim, S.; El Hasnaoui, M.; Melo, B. M. G.; Achour, M. E.; Costa, L. C. Electrical properties of conducting polymer composites. Experimental and modeling approaches. *Spectroscopy Letters* 2017. <https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1282522>.
- [2] Zhao, F.; Yao, D.; Guo, R.; Deng, L.; Dong, A.; Zhang, J. Composites of polymer hydrogels and nanoparticulate systems for biomedical and pharmaceutical applications. *Nanomaterials* 2015, 5(4), 2054–2130.
- [3] Merino, S.; Martín, C.; Kostarelos, K.; Prato, M.; Vázquez, E. Nanocomposite hydrogels: 3D polymer-nanoparticle synergies for on-demand drug delivery. *ACS Nano* 2015, 9(5), 4686–4697.
- [4] Gao, Y.; Lim, J.; Han, Y.; Wang, L.; Chong, M.; Teoh, S.; Xu, C. Cryomilling for the fabrication of doxorubicin-containing silica-nanoparticle/polycaprolactone nanocomposite films. *Nanoscale* 2016, 8, 2568–2574.
- [5] Ribeiro, T.; Baleizão, C.; Farinha, S. Functional films from silica/polymer nanoparticles. *Materials* 2014, 7(5), 3881–3900.
- [6] Nag, A.; Sapra, S.; Chakraborty, S.; Basu, S.; Sarma, D. Synthesis of CdSe nanocrystals in a noncoordinating solvent: Effect of reaction temperature on size and optical properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2007, 7, 1965.
- [7] Yang, L.; Zhou, S.; Gu, G.; Wu, L. Film-forming behavior and mechanical properties of colloidal silica/polymer latex blends. *Journal of Applied Polymer Science* 2013, 129, 1434–1445.
- [8] Carneiro, C.; Vieira, R.; Mendes, A.; Magalhães, F. Preparation and characterization of acrylic polymer nanocomposite films obtained from aqueous dispersions. *Journal of Applied Polymer Science* 2013, 127, 2536–2543.
- [9] Oliveira, M.; Machado, A. *Preparation of Polymer-Based Nanocomposites by Different Routes*; NOVA Science Publishers, 2013; 73–94. 978–1-62948–227-9.
- [10] Kbashi, H.; Ali, N.; Al-Ajaj, E.; Jaffer, H. Effect of nanocomposites titanium dioxide addition on the dielectric properties of epoxy resin. *Iraqi Journal of Physics* 2009, 7(8), 1–5.
- [11] Merad, L.; Benyousef, B.; Abadi, M.; Charles, J. Characterization and mechanical properties of epoxy resin reinforced with titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Engineering and Applied Sciences* 2011, 6(3), 205–209.
- [12] Annlin Bezy, N.; Lesly Fathima, A. Effect of titanium dioxide nanoparticles on mechanical properties of epoxy-resin system. *International Journal of Engineering Research and General Science* 2015, 3, 143–151.
- [13] Jing, X.; Zhao, W.; Lan, L. The effect of particle size on electric conducting percolation threshold in polymer/conducting particle composites. *Journal of Materials Science Letters* 2000, 19, 377–379.
- [14] Dasgupta, J.; Chakraborty, S.; Sikder, J.; Kumar, R.; Dipankar Pal Curcio, S.; Drioli, E. The effects of thermally stable titanium silicon oxide nanoparticles on structure and performance of cellulose acetate ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology* 2014, 133, 5533a.
- [15] Das, R.; Sarkar, S.; Chakraborty, S.; Choi, H.; Bhattacharjee, C. Remediation of antiseptic components in wastewater by

- photocatalysis using titanium dioxide nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 3012–3020.
- [16] Baruah, B.; Gabriel, J.; Akbashev, M.; Booher, M.; Facile synthesis of silver nanoparticles stabilized by cationic polynorbornenes and their catalytic activity in 4-nitrophenol reduction. *Langmuir* **2013**, *29*(13), 4225–4234.
- [17] Heo, K.; Miesch, C.; Emrick, T.; Hayward, C. Thermally reversible aggregation of gold nanoparticles in polymer nanocomposites through hydrogen bonding. *Nano Letters* **2013**, *13*(11), 5297–5302.
- [18] Kanahara, M.; Shimomura, M.; Yabu, H. Fabrication of gold nanoparticle–polymer composite particles with raspberry, core–shell and amorphous morphologies at room temperature via electrostatic interaction and diffusion. *Soft Matter* **2014**, *10*, 275–280.
- [19] Bleach, R.; Karagoz, B.; Prakash, S.; Davis, T. Formation of polymer–gold composite nanoparticles with tunable morphologies. *ACS Macro Letters* **2014**, *3*(7), 591–596.
- [20] Youcheng, L.; Zhangxin, Y.; Liangliang, S.; Yuanyuan, X.; Anqi, Z.; Peiyi, W. Formation of multidomain hydrogels via thermally induced assembly of PISA-generated triblock terpolymer nanogels. *Macromolecules* **2016**, *49*(8), 3038–3048.
- [21] Lee, S.; Bae, Y. Swelling behaviors of doubly thermosensitive core-shell nanoparticle gels. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8394–8403.
- [22] Drozdov, A.; Sanporean, C. Modeling the effects of temperature and pH on swelling of stimuli-responsive gels. *European Polymer Journal* **2015**, *73*, 278–296.

# Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical properties of Tripropyleneglycol Diacrylate /liquid crystal (TPGDA/ E7) systems

Salima BOUADJELA\*<sup>1</sup>, Fatima Zohra ABDOUNE<sup>1</sup>, Maschke ULRICH<sup>2</sup>,  
Lahcene MECHERNENE<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Département de Physique, Faculté des Sciences Université Abou bakrBelkaïd, Tlemcen, Algeria

<sup>2</sup>Unité de Matériaux et de Transformations UMET (UMRCNRS N°8207), Bâtiment C6, Université des Sciences et Technologies de Lille, F-59655, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Corresponding author: E-mail: [slimane\\_hou@yahoo.fr](mailto:slimane_hou@yahoo.fr)

Keywords: TPGDA, E7, PDLC, FTIR, PIPS, TiO<sub>2</sub> Nanoparticles

**Abstract.** In this paper, TiO<sub>2</sub> nanoparticle doped polymer dispersed liquid crystal (PDLC) lenses were made from a mixture of prepolymer, E7 liquid crystal and TiO<sub>2</sub> nanoparticles by a polymerization induced phase separation (PIPS) process for smart electronic glasses with auto-shading and auto-focusing functions. Infrared spectroscopy investigation made it possible to obtain the monomer conversion rates, in order to determine the effect of the presence of nanoparticles on the kinetics of polymerization and phase separation.

## Introduction

Polymer/liquid crystal systems are the subject of intensive investigations in many laboratories around the world. This interest is motivated by their potential use in many fields of high technology involving electronic equipments, display systems, commutable windows, etc [1,2]. The preparation of these films is often based on the polymerization induced phase separation (PIPS) process by UV light. A proper control of the phase separation phenomena of the polymer/LC composite system is necessary to obtain different morphologies, depending essentially on the polymerization conditions [3].

Nanoparticles (NP) have attracted great interest in recent years because of unique mechanical, optical and magnetical properties [4]. Recently, the merging of nanomaterials and nanotechnology into electro-optical (EO) device technology such as LCDs may attract researchers who are interested in inaugurating a new kind of combination of different fields [5-7]. Among the rest, metal NP have received much attention from the view point of optical, magnetic, and biological properties which depend not only on size and structure, but also on covering materials that play the role of stabilizers as well [8].

In this work we are particularly interested in an experimental study of the effect of the insertion of TiO<sub>2</sub> nanoparticles of starting materials (monomers) on properties of elaborated polymer/LC systems.

## Experimental

### A. Materials

The LC is an eutectic mixture of nematic LCs, commercially known as E7, consisting four cyanoparaphenylene derivatives (5CB, 7CB, 8OCB, 5CT) [9]. It exhibits a single nematic isotropic transition temperature  $T_{NI}(\text{LC}) = 61^\circ\text{C}$ .

The monomer is Tripropylene glycol diacrylate (TPGDA). 2wt% (of the acrylate mixture) of a conventional photo initiator (LucirinTPO, BASF) was added to the initial mixtures. The TiO<sub>2</sub> NP was obtained from Sigma-Aldrich and used as received. It exhibit sizes <30 nm.

*B. Sample preparation*

Two parallel UV curing lamps, type TL08 (Philips) with an output power of 18\_W each, were employed as static low-power UV light source fixed inside a wooden box and separated from each other by around 10 cm. They have a maximum output at a wavelength of  $\lambda = 365\text{nm}$ , and a dose rate of  $0.5 \text{ mJ/cm}^2.\text{s}$ . The exposure times ranged from a few seconds up to several minutes depending on monomer reactivity. This UV equipment was chosen deliberately to lead to relatively slow photopolymerization and phase separation reactions. Exposure to UV irradiation was conducted at room temperature.

The analysis is performed using a Fourier Transform spectrometer (Agilent Cary 640 FTIR) which sends onto the sample infrared radiation and measures the wavelengths at which the material absorbs.

The morphology was studied using a polarizing optical microscope Olympus BX-41 connected to a digital camera and a computer that can record images with high resolution.

**Results and discussion**

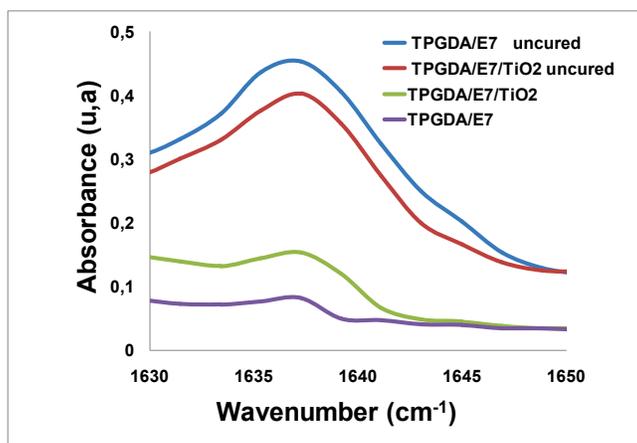
Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR spectroscopy) is a versatile method used to investigate the extent of curing using carbon-carbon double-bond consumption. The difunctional acrylate monomers lead to formation of cross-linked polymer networks. It is evident that high monomer conversions should be reached to minimise the undesired effects of unreacted monomer molecules. Polymerization/cross-linking and phase separation kinetics of monomer/LC mixtures govern the architecture of the obtained polymer networks.

At least two absorption bands are available to monitor polymerization/cross-linking processes and to evaluate the conversion of the acrylic double bonds of TPGDA. One of the most characteristic absorption bands that is quite often used in FTIR analysis of acrylates is the one corresponding to the  $-\text{CH}=\text{CH}-$  vibration at  $1637\text{cm}^{-1}$ . However, since the LC E7 alone exhibits a strong absorption band near  $1637\text{cm}^{-1}$  originating from the vibration of the phenyl groups [9] another peak that appears at  $1637\text{cm}^{-1}$  is used for the analysis of the monomer/E7 mixtures.

The calculation of the monomer conversion is made by considering the peak heights of the absorption band at  $1637\text{cm}^{-1}$ . The conversion ratio C is calculated using the following equation:

$$C(\%) = 100 \times \frac{(A_{1637})_{(D=0)} - (A_{1637})_{(D)}}{(A_{1637})_{(D=0)}}$$

Where  $(A_{1637})_{(D=0)}$  is the height of the peak at  $1637\text{cm}^{-1}$  (i.e. irradiation dose D is zero), and  $(A_{1637})_{(D)}$  is the corresponding result for the system exposed to a dose D.

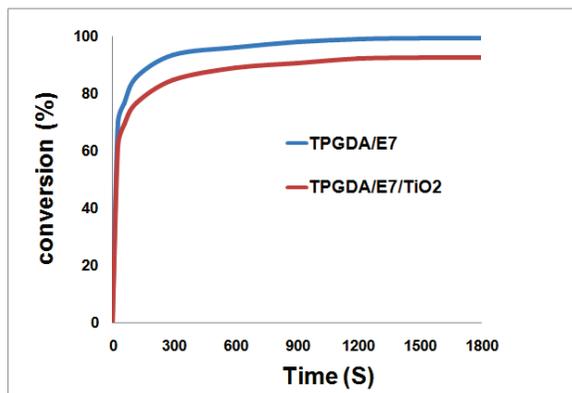


**Fig.1:** Acrylic bond in  $1637\text{cm}^{-1}$  of the different systems PDLC: doped and undoped for 5min.

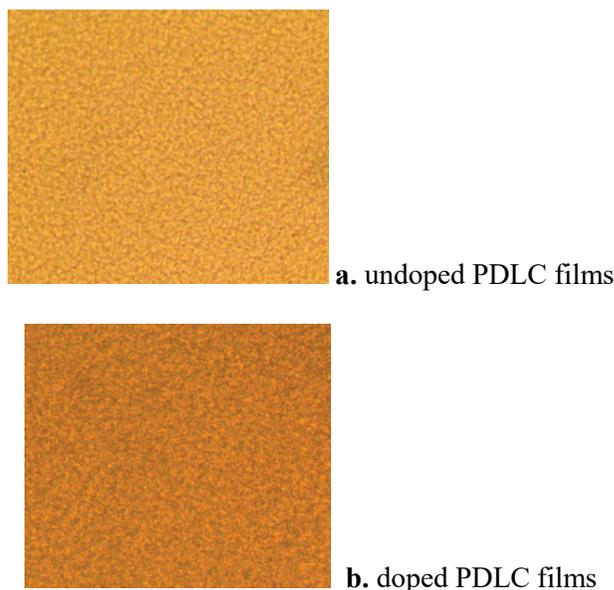
The evolution of the acrylic double-bond conversion as a function of UV light exposure time under UV-TL08 represented by Fig1 was showed a decrease in absorption intensity bond at  $1637\text{cm}^{-1}$  in presence of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.

In figure 2 the monomer conversion is around 100%.

The effect of insertion of nanoparticles  $\text{TiO}_2$  on the morphology of TPGDA/E7 films is investigated. The polarized optical microscope results from these films are plotted in Fig.3. This indicated a decrease in the nematic phase of LC with the addition  $\text{TiO}_2$  NPs.



**Fig.2:** Photopolymerization kinetics of doped and undoped PDLC films



**Fig.3 (a-b):** Photos MOP 40X

### Conclusions

The morphology and phase separation of doped and undoped PDLC films are studied with the addition of a  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in a polymer/LC. Overall, the results predicted that the incorporation of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles slowed the phases separation kinetics and thus affect the morphology of our systems.

### References

- [1] M. Mucha, (2003). Prog. Polym. Sci, 28, 837. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00117-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00117-X)
- [2] Lampert, C. M. (2004). Mater. Today, 7, 28. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00123-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00123-3)

- [3] Z. Tianyi, X. Jun, (2007). *Adv. Display*, 73, 54.
- [4] S. Miyama, T. Nishida, N. Sakai, (2006). *J. Display*, 2, 121.  
<http://dx.doi.org/10.1109/JDT.2006.872306>
- [5] Xu, J. Dong, J. Nie . (2008). *Rare Met. Mat. Eng*, 37, 277.
- [6] K. Yoshikaw, N. Toshima. (2002). *Appl. Phys. Lett*, 81, 2845.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1511282>
- [7] T. Yu, S. Chang, J. Chia, K. Yan , (2008). *Opt. Lett*, 33, 1663.  
<http://dx.doi.org/10.1364/OL.33.001663>
- [8] Nolan, P., & Coates, D. (1995). *U. S Patent*, 5, 476.
- [9] R. Bhargava, S. Wang, J. Koenig. (1999) *Macromol.* 32.

## Résumé

Cette thèse décrit l'effet du dopage des matériaux de type PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals) par des nanoparticules inorganiques pour des applications industrielles dans le domaine du vitrage à opacité contrôlée. L'accent est mis sur la compréhension des paramètres influençant la réponse électro-optique de ces matériaux. L'élaboration des échantillons s'effectue selon la méthode de séparation de phases induite par photo-polymérisation (PIPS) à partir des mélanges initiaux comportant un cristal liquide (CL) nématique E7 et un monomère acrylique difonctionnel tripropylène glycol di-acrylate (TPGDA) en présence de photoamorceur TPO, exposés sous rayonnement UV.

Une addition des nanoparticules inorganiques dotées de propriétés éclectique et magnétique élevées aux PDLC est effectuée dans le but d'améliorer la réponse électro-optique de ces matériaux. Une étude du comportement de la matrice en présence des nanoparticules est établie afin d'interpréter les différences observées sur les propriétés électro-optiques. L'analyse par spectroscopie infrarouge a révélé une diminution de taux de conversion causée par les nanoparticules. L'étude du gonflement dans des solvants isotopes a montré que les inclusions de nanoparticules  $TiO_2$  diminuent le rapport de gonflement de la matrice TPGDA. Des études par microscopie optique (MOP) et par analyse différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées pour déterminer les températures de transition de ces matériaux en fonction de la composition des systèmes. Les résultats obtenus montrent que les températures de transitions vitreuse et nématique-isotrope augmentent par l'addition de nanoparticules. Une amélioration de la réponse électrooptique pour le PDLC dopé a été obtenue à des tensions relativement faibles. Ceci tend à confirmer la bonne disposition de ces systèmes dans le domaine d'application industrielle.

**MOTS-CLES:** réseaux polymères, dopage, PDLC, électro-optique, nanoparticules  $TiO_2$ .

## Abstract

This thesis describes the effect of the PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals) materials doping by inorganic nanoparticles for industrial applications in the field of opacity controlled glazing. Emphasis is made on understanding of the parameters influencing the electro-optical response of these materials. The elaboration of these samples was carried out using the method of photo-polymerization induced phase separation (PIPS) from the initial mixtures comprising a nematic liquid crystal (CL) E7 and a difunctional acrylic monomer tripropylene glycol di-acrylate (TPGDA) in the presence of TPO photoinitiator, exposed to UV radiation.

The addition of inorganic nanoparticles with high eclectic and magnetic properties to the PDLCs is performed in order to improve the electrooptic response of these materials. A study of the matrix behavior of the in the presence of nanoparticles was established in order to interpret the observed differences on the electrooptical properties. Infrared spectroscopy analysis revealed a decrease in the conversion rate caused by nanoparticles. The study of the swelling in isotopic solvents has shown that inclusions of  $TiO_2$  nanoparticles decrease the swelling ratio of the TPGDA matrix. Optical microscopy (MOP) and differential scanning analysis (DSC) studies were performed to determine the transition temperatures of these materials based on the system composition. The results obtained show that the glass and nematic-isotropic transition temperatures increase by the addition of nanoparticles. An improvement of the electrooptic response for the doped PDLC was obtained at relatively low voltages. This confirms the good disposition of these systems in the field of industrial application.

**KEYWORDS:** polymer networks, doping, PDLC, electro-optics,  $TiO_2$  nanoparticles.

## ملخص

تصف هذه الأطروحة تأثير المنشطات على المركبات من نوع PDLC (تفرق الكريستال السائل في البوليمر) من قبل الجسيمات النانومترية غير العضوية للتطبيقات الصناعية في مجال الزجاج ذو العتمة المتحكم فيها. وينصب التركيز على فهم المعاملات التي تؤثر على الإستجابة الكهرو بصرية لهذه المواد. يتم تركيب هذه العينات وفقاً لطريقة عملية فصل مرحلة من قبل البلمرة (PIPS) بداية من الخلطات الأولية التي تتألف من الكريستال السائل نيماتيك (CL) E7 ومونومر أكرليك ثنائي (ثلاثي بروبيلان غليكول دي اكريلات) في وجود فوتو أمورسور (TPO)، ليعرض تحت الأشعة فوق البنفسجية.

إضافة الجسيمات النانومترية غير العضوية ذات الخصائص الكهربائية والمغناطيسية العالية إلى PDLC من أجل تحسين الإستجابة الكهرو بصرية لهذه المواد. تم دراسة سلوك المصفوفة في وجود الجسيمات النانومترية من أجل تفسير الاختلافات التي لوحظت على الخصائص الكهرو بصرية. كشف التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء انخفاض في معدل التحويل الناتج عن الجسيمات النانومترية. وقد أظهرت دراسة الإنتقاع في المذيبات النظائر أن ادراج الجسيمات النانومترية  $TiO_2$  يقلل من نسبة إنتقاع مصفوفة TPGDA.

تم إجراء الفحص المجهر البصري (MOP) ودراسات التحليل التفاضلي (DSC) لتحديد درجات الحرارة الانتقالية لهذه المواد بدلالة مكونات المركب. بينت النتائج المتحصل عليها أن درجات الحرارة الانتقالية: الزجاج ونيماتيك-إيزوتروب تزيد بإضافة الجسيمات النانومترية. تم الحصول على تحسن في الإستجابة الكهرو بصرية لمركبات ال PDLC المنشطة من أجل تؤثرات منخفضة نسبياً، وهذا ما يؤكد استعمال هذه الأنظمة في مجال التطبيقات الصناعية.

**الكلمات المفتاحية:** شبكة البوليمر، المنشطات، مركبات ال PDLC، الكهربية البصرية، الجسيمات النانومترية  $TiO_2$ .