



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

M^{lle} HAKEM Ghizlene Fatima Zohra

Sur le thème

Propriétés optiques et conditions optimisées pour les films PDLC contenant des polymères réticulés aux rayonnements UV avec un cristal liquide

Soutenu publiquement le 04 juin 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BENMOUNA Farida	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mme KAZI AOUEL Yamina	MCB	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme BOURICHE Amina	MCB	Université de Tlemcen	Encadrante

Année Universitaire : 2020 ~ 2021

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM à l'Université ABOU BEKR BELKAID - Tlemcen sous la direction du Professeur **Mr BERRAYAH Abdelkader**.

Tout d'abord, je remercie le bon Dieu tout puissant de m'avoir donné la force et la volonté pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier mon encadrante **Mme BOURICHE Amina**, pour sa patience et sa gentillesse remarquable, en plus de ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Ma reconnaissance va également à **Mme BENMOUNA Farida**, pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire et de présider le jury. Je remercie aussi **Mme KAZI AOUEL Yamina**, de me faire l'honneur pour s'être intéressé à ce travail et avoir bien voulu l'examiner.

Je voudrai également remercier l'ingénieur responsable au laboratoire LRM **Monsieur BENABDELLAH Sid Ahmed** pour son engagement, son dévouement et son aide qui a été très précieuse.

Je ne pourrais oublier de remercier tous mes collègues de promotion ainsi que l'ensemble des enseignants pour leur disponibilité, aide et surtout collaboration durant notre cycle universitaire.

Mes remerciements vont enfin à ma famille surtout à mes chers grands-parents et à mes parents qui m'ont permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Mes remerciements s'adressent également à ma sœur et mon petit frère qui m'ont soutenu et encouragé.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

<i>Remerciements</i>	i
TABLE DES MATIERES.....	ii
LISTE DES FIGURES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES ABREVIATIONS ET ACRONYMES	xi
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : CONCEPTS GENERAUX.....	2
I. Les cristaux liquides	3
I.1. Historique	3
I.2. Définition.....	3
I.3. Classification des cristaux liquides	4
I.3.1. Les cristaux liquides thermotropes	4
I.3.2. Les cristaux liquides lyotropes.....	5
I.3.3. Les cristaux liquides amphotropes.....	5
I.4. Les différentes phases des cristaux liquides	5
I.4.1. La phase nématique.....	5
I.4.2. La phase smectique	6
I.4.3. La phase cholestérique.....	7
I.5. Propriétés des cristaux liquides	7
I.5.1. La biréfringence (anisotropie des indices de réfraction).....	7
I.5.2. L'anisotropie diélectrique	8
I.6. Quelques applications des cristaux liquides	8
II. Quelques notions sur les polymères	10
II.1. Définition polymère	10
II.2. Synthèse des polymères	11
II.2.1. La polycondensation.....	11

TABLE DES MATIERES

II.2.2. La polymérisation en chaîne.....	11
II.3. La fonctionnalité	12
II.4. Structure des polymères	12
II.4.1. Polymères amorphes.....	12
II.4.2. Polymères cristallins.....	12
II.4.3. Polymères semi-cristallins.....	12
II.5. Différents types de polymères.....	13
II.5.1. Les homopolymères.....	13
II.5.2. Les copolymères	13
II.5.3. Les polymères réticulés	13
II.6. Famille des polymères.....	14
II.6.1. Les thermoplastiques	14
II.6.2. Les thermodurcissables.....	14
II.6.3. Les élastomères.....	14
II.7. Applications des polymères	14
III. Matériaux composites cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC).....	15
III.1. Historique.....	15
III.2. Définition	15
III.3. Méthodes de préparation des PDLC	15
III.3.1. Microencapsulation	15
III.3.2. La séparation de phases.....	16
III.4. Propriétés électro-optiques	18
III.5. Paramètres influençant sur les réponses électro-optiques.....	19
III.6. Applications des composites PDLC	19
IV. Conclusion	21
CHAPITRE II : METHODES DE PREPARATION ET APERCU SUR LES TECHNIQUES D'ANALYSES	22

TABLE DES MATIERES

I. Matériaux utilisés	23
I.1. Le cristal liquide	23
I.2. Le monomère	24
I.3. Photo-amorceur	26
I.4. Agent réticulant	26
II. Elaboration des matériaux utilisés	27
II.1. Préparation des mélanges	27
II.2. Agitation mécanique	28
II.3 Préparation des cellules	28
II.4. Polymérisation sous rayonnement ultra-violet	29
III. Techniques d'analyses expérimentales	30
III.1. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	30
III.1.1. Introduction	30
III.1.2. Principe	30
III.2. Caractérisation par le microscope optique à lumière polarisée (MOP)	32
III.2.1. Principe	33
III.2.2. Conditions d'observation au MOP	33
III.3. Caractérisation électro-optique	34
III.3.1. Spectroscopie UV-visible	34
III.3.2. Réponse électro-optique des films PDLC	35
IV. Conclusion	37
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	38
I. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	39
□ Suivi de la polymérisation	42
II. Analyse morphologique par microscopie optique à lumière polarisée	45
□ Effet de la composition	45
□ Effet du temps de polymérisation	46

TABLE DES MATIERES

III.	Caractérisation électro-optique	48
□	Résultats IBOA / E7 (40/60)%	49
□	Résultats IBOA / E7 (30/70)%	52
□	Résultats copolymère IBOA 2-EHA / E7 (30/70)%	55
□	Comparaison des films	58
IV.	Conclusion	60
	CONCLUSION GENERALE	61
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	61

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Le chercheur Friedrich Reinitzer.....	3
Figure I.2 : Les phases : solide, cristal liquide et liquide.	4
Figure I.3 : Un cristal liquide calamitique.	4
Figure I.4 : Un cristal liquide discotique.....	5
Figure I.5 : Illustration de la phase nématique.	6
Figure I.6 : Représentation de la phase SmA.....	6
Figure I.7 : Représentation de la phase SmB.	6
Figure I.8 : Représentation de la phase SmC.	7
Figure I.9 : Positionnement et orientation des molécules dans la phase cholestérique.....	7
Figure I.10 : Description de l'indice de réfraction moyen n d'une gouttelette de cristal liquide.	8
Figure I.11 : Cagoule pour les soudeurs à l'arc.	9
Figure I.12 : La forme des différents types des polymères.	10
Figure I.13 : Les différentes étapes de la polymérisation en chaîne.	11
Figure I.14 : Structure des polymères.	12
Figure I.15 : Polymère réticulé.....	14
Figure I.16 : Applications des polymères.	15
Figure I.17 : Schéma de la microencapsulation.	16
Figure I.18 : Fonctionnement de PDLC.	18
Figure I.19 : Film PDLC : A. état OFF, B. état ON, C. champ électrique retiré.	19
Figure I.20 : Application PDLC sur les vitrages à opacité contrôlée.....	20
Figure I.21 : Ecran d'affichage OLED.	21
Figure II.1 : Structures moléculaires des composants du cristal liquide E7 [44-45].	23
Figure II.2 : Structure chimique du monomère IBOA [50].	25
Figure II.3 : Structure chimique du monomère 2-EHA.	26
Figure II.4 : Structure chimique du photo-amorceur Darocur 1173 [50].....	26
Figure II.5 : Structure chimique de l'agent réticulant HDDA [50].	26
Figure II.6 : Balance analytique.....	27
Figure II.7 : Agitateur mécanique.	28
Figure II.8 : Préparation des lames pour l'analyse électro-optique.....	29
Figure II.9 : Dispositif d'irradiation UV.	29
Figure II.10 : Film PDLC du système IBOA / E7.	30
Figure II.11 : Appareil spectromètre FTIR a transformé de Fourier.	32
Figure II.12 : Photographie du dispositif expérimental du MOP.....	32
Figure II.13 : Représentation du fonctionnement d'une analyse en MOP.....	33
Figure II.14 : Photographie du dispositif expérimental de l'analyse électro-optique.	35
Figure II.15 : Représentation schématique du spectrophotomètre.....	35
Figure II.16 : Réponse électro-optique «classique» d'un film PDLC.	36
Figure III.1 : Spectre FTIR du monomère IBOA avant polymérisation.....	39
Figure III.2 : Spectre FTIR du cristal liquide E7.....	41
Figure III.3 : Superposition des spectres du mélange IBOA / E7 (40/60).....	42
Figure III.4 : Superposition des spectres du mélange IBOA / E7 (30/70).....	43

LISTE DES FIGURES

Figure III.5 : Superposition des spectres du mélange IBOA 2-EHA / E7 (40/60).	43
Figure III.6 : Superposition des spectres du mélange IBOA 2-EHA / E7 (30/70).	44
Figure III.7 : Agrandissement de la zone de la disparition de la liaison C=C à 810 cm-1.44	
Figure III.8 : Photo MOP du cristal liquide E7 pur (10X).....	45
Figure III.9 : Photographie de l'emplacement du film PDLC.....	48
Figure III.10 : Photographie d'un micromètre.	48
Figure III.11 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde à différentes tension pour 4 épaisseurs différentes.	50
Figure III.12 : Réponse électro-optique du film PDLC (IBOA / E7) (40/60)% pour différentes épaisseurs.....	51
Figure III.13 : La variation du TON et TOFF en fonction de l'épaisseur du film PDLC (40/60)%	52
Figure III.14 : Réponse électro-optique du film PDLC (IBOA / E7) (30/70)% pour différentes épaisseurs.....	53
Figure III.15 : Réponse électro-optique du film PDLC (IBOA / E7) (30/70)% pour différentes épaisseurs.....	54
Figure III.16 : Effet de l'épaisseur du film sur TON et TOFF du composites IBOA / E7 (30/70)%	55
Figure III.17 : Réponse électro-optique du film PDLC (IBOA 2-EHA / E7) (30/70)% pour différentes épaisseurs.....	57
Figure III.18 : Réponse électro-optique du film PDLC IBOA 2-EHA / E7 (30/70)% pour différentes épaisseurs.....	57
Figure III.19 : Effet de l'épaisseur du film sur TON et TOFF du composites IBOA / E7 (30/70)%	58
Figure III.20 : Superposition des réponses électro-optiques des films PDLC IBOA / E7 de concentration (30/70%) et (40/60%) obtenus sous UV d'une épaisseur de 13 µm.	59
Figure III.21 : Superposition des réponses électro-optiques des films PDLC IBOA 2-EHA / E7 et IBOA / E7 (30/70%) obtenus sous UV d'une épaisseur de 18 µm.	60

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Composants et composition massique du cristal liquide E7.	24
Tableau II.2 : Les paramètres caractéristiques du monomère IBOA [51].	25
Tableau II.3 : Les paramètres caractéristiques du monomère 2-EHA.	25
Tableau II.4 : Les constituants et la composition massique du mélange 1 prépolymère IBOA-Darocur-HDDA.	27
Tableau II.5 : Les constituants et la composition massique du mélange 2 prépolymère IBOA-EHA.	27
Tableau II.6 : Composition du mélange 1 prépolymère IBOA / E7.	28
Tableau II.7 : Composition du mélange 2 prépolymère IBOA 2-EHA / E7.	28
Tableau III.1 : Attribution des bandes d'absorption observées pour le monomère IBOA.	40
Tableau III.2 : Attribution des bandes d'absorption observées pour le cristal liquide E7.	41
Tableau III.3 : La morphologie des composites IBOA / E7 et copolymère IBOA 2-EHA / E7 à différentes concentrations.	46
Tableau III.4 : Les morphologies des composites IBOA / E7 et copolymère IBOA 2-EHA / E7 obtenus à des temps de polymérisation différents.	47

LISTE DES ABREVIATIONS ET ACRONYMES

LISTE DES ABREVIATIONS ET ACRONYMES

CL : Cristal Liquide.

Darocur 1173 : 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propane-1-one.

EB : Bombardement Electromagnétique.

FTIR : Infrarouge à Transformée de Fourier.

HDDA : 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate.

IBOA : Isobornyl acrylate.

ITO : Oxyde d'Indium et d'étain.

LCD : Liquid Crystal Display.

MOP : Microscope Optique à lumière Polarisée.

n_e : Indice de réfraction extraordinaire.

n_o : Indice de réfraction ordinaire.

PDLC : Polymer Dispersed Liquid Crystals.

PET : Polyéthylène téréphtalate.

PIPS : Séparation de phases induite par polymérisation.

SIPS : Séparation de phases induite par évaporation de solvant.

TIPS : Séparation de phases induite thermiquement.

UV : Ultra-Violet.

2-EHA : 2-Ethylhexyl acrylate.

$\Delta\epsilon$: Anisotropie diélectrique.

ϵ_{\perp} : Constante diélectrique mesurée perpendiculairement.

$\epsilon_{//}$: Constante diélectrique mesurée parallèlement.

Δn : Biréfringence.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'évolution technique a engendré un essor économique et social à l'échelle de la planète et a poussé les scientifiques à persévérer dans le développement de nouveaux matériaux pour répondre aux besoins de la nouvelle technologie. Cependant une nouvelle gamme de matériaux composites à base de cristaux liquides a été découverte destinée aux applications optiques et électro-optiques.

Ces matériaux composites sont constitués de gouttelettes de cristal liquide biréfringentes micro dimensionnées, dispersées au hasard dans une matrice polymère optiquement transparente et uniforme « PDLC » (Polymer Dispersed Liquid Crystals) [1-3]. Ils présentent un intérêt colossal aussi bien d'un point de vue appliqué que fondamental, pour leurs propriétés électro-optiques. Les films PDLC peuvent passer d'un état opaque à un état complètement transparent en présence d'un champ électrique ou magnétique appliqué [4-6]. Leur propriétés électro-optiques basées sur la transmittance optique, dépendent de nombreux facteurs tels que la morphologie, la taille, la structure des gouttelettes ainsi que la méthode d'élaboration.

Cette étude s'inscrit dans la continuité des recherches effectuées sur les propriétés électro-optiques et conditions optimisées pour les films PDLC contenant des polymères réticulés aux rayonnements UV avec un cristal liquide nématique au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM de l'Université de Tlemcen. Ce mémoire a pour but l'élaboration, la caractérisation et l'étude électro-optique des films PDLC de types IBOA / E7 et IBOA-2-EHA / E7.

Dans le premier chapitre, des notions générales sur les cristaux liquides, les polymères et les PDLC seront présentés. L'accent est mis sur leurs préparations ainsi que leurs différentes applications.

Le second chapitre est consacré à la présentation des différents matériaux utilisés pour la réalisation de notre partie expérimentale ainsi qu'à la description et au principe des différentes techniques d'analyses de ces matériaux composites.

Dans le troisième chapitre, les résultats expérimentaux obtenus seront exposés et discutés commençant par la spectroscopie infrarouge (FTIR), ensuite le microscope optique à lumière polarisée (MOP) et pour finir la caractérisation électro-optique.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale, dans laquelle nous soulignerons les points essentiels de notre étude.

CHAPITRE I : CONCEPTS GENERAUX

Dans ce chapitre, les notions générales sur les cristaux liquides seront dans un premier temps introduites. Ensuite, la classification des différentes phases, leurs propriétés ainsi que quelques applications des cristaux liquides seront décrites. Dans un deuxième temps, quelques notions de base sur les polymères seront présentées. Et en dernier, nous allons voir les matériaux composites polymère/ cristaux liquides PDLC et leurs différentes importantes applications.

I. Les cristaux liquides

I.1. Historique

L'étude des cristaux liquides débuta en 1850 lorsque W. Heinzt observa que la stéarine fondait en un Liquide brumeux à 52 °C et devenait claire à 62.5 °C. Cette observation fut reprise en 1888 par Friedrich Reinitzer [7-8], un botaniste Autrichien, qui remarqua un phénomène similaire dans une substance organique s'apparentant au cholestérol. C'est seulement à partir de 1958, suivant un article de Glenn Brown dans Chemical Reviews que la recherche sur les cristaux liquides débuta officiellement [9-10]. En 1969, Meyer proposa une structure de cristal liquide en gouttelettes dans lesquelles les molécules ont des orientations spécifiques. Plus tard, Dubois-Violette et Parodi publièrent un article théorique sur les énergies en jeu dans les différentes configurations de gouttelettes [11].



Figure I.1 : Le chercheur Friedrich Reinitzer.

I.2. Définition

La matière se présente sous trois états, solide, liquide et gaz mais il y a des substances organiques qui ne présentent pas un changement d'état ou une transition de base unique entre le cristal et le liquide, mais une série de transitions faisant apparaître des états dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre le liquide et le cristal. Ces états sont désignés par cristaux liquides ou mésomorphes aussi mésophases [12] qui sont caractérisées par un

CHAPITRE I : CONCEPTS GENERAUX

certain ordre d'orientation des molécules et un désordre de position au moins partiel qui les rend très anisotropes.

Leur nom oxymore indique qu'ils ont à la fois des propriétés d'un liquide (fluidité) et des propriétés d'un solide cristallin (propriété optique).

Les cristaux liquides interagissent avec la lumière différemment, cette différence vient du fait de l'organisation des molécules.

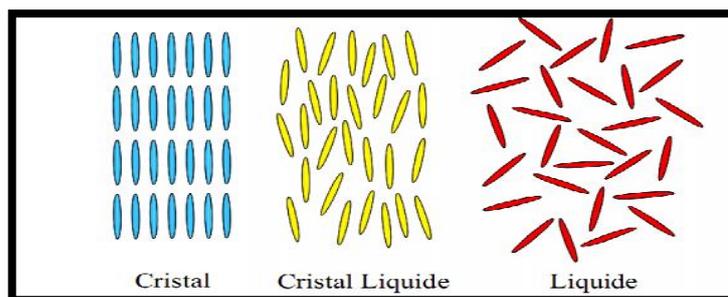


Figure I.2 : Les phases : solide, cristal liquide et liquide.

I.3. Classification des cristaux liquides

On peut les diviser en deux grandes familles : les thermotropes et les lyotropes.

I.3.1. Les cristaux liquides thermotropes

Le cristal liquide thermotrope est un système ordonné mais néanmoins fluide, caractérisé par un empilement d'objets élémentaires (atome, ions, molécules etc...) qui sont libres de se mouvoir. Cette organisation est obtenue en faisant varier une variable d'état intensive telle que la température [13].

Ce système comporte deux types de mésogènes « calamitiques » et « discotiques ».

- **Les cristaux liquides calamitiques** : ce sont des molécules sous formes de bâtonnets rigides, flexibles, non polaires et homogènes au niveau de leurs structures. La partie rigide apporte un ordre cristallin et la partie flexible apporte de la fluidité à la molécule [14], voir figure I.3.

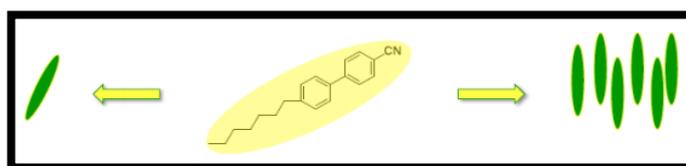


Figure I.3 : Un cristal liquide calamitique.

- **Les cristaux liquides discotiques** : Ce sont des molécules sous la forme de disque avec un cœur rigide (noyau benzénique) sur lequel sont greffées six chaînes flexibles, ils doivent être de structure anisotrope et rassemblent au moins deux parties antagonistes, leurs structure est présentée dans la figure I.4.

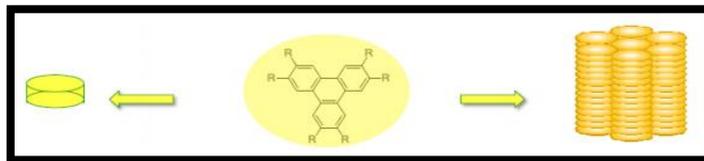


Figure I.4 : Un cristal liquide discotique.

I.3.2. Les cristaux liquides lyotropes

Les cristaux liquides lyotropes atteignent leur phase cristal liquide en présence de solvant, ils appartiennent à la famille des substances amphiphiles, possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, ceci crée la formation de micelle.

Ces mésogènes dépendent de la concentration et la température.

I.3.3. Les cristaux liquides amphotropes

Les cristaux liquides amphotropes sont ceux qui cumulent les propriétés des thermotropes et des lyotropes. L'exemple le plus connu est celui des sels alcalins des acides à longues chaînes aliphatiques [15-16].

I.4. Les différentes phases des cristaux liquides

Il existe plusieurs phases pour les cristaux liquides, d'où Georges Friedel en 1922 propose une classification en trois catégories : nématique, smectique et cholestérique.

I.4.1. La phase nématique

La phase nématique est la phase la plus proche de l'état liquide, et la plus désordonnée des phases liquides cristallines. Les molécules de cette phase sont toutes alignées en moyenne dans la même direction \vec{n} , elles ne possèdent pas d'ordre positionnel seul l'ordre d'orientation $\langle S \rangle$ est présent [17], elles sont représentées sur la figure I.5.

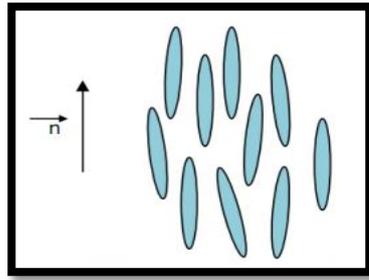


Figure I.5 : Illustration de la phase nématique.

I.4.2. La phase smectique

Contrairement à la phase nématique, la phase smectique possède un ordre orientationnel et positionnel. Les molécules tendent à former des plans ou des couches et elles s'orientent parallèlement les unes aux autres selon un vecteur directeur \vec{n} .

Parmi les phases smectiques on peut citer : la phase smectique A (SmA), la phase smectique B (SmB) et la phase smectique C (SmC).

- **La phase smectique SmA** : c'est la moins organisé comparer aux autres, dans cette phase le directeur \vec{n} est perpendiculaire au plan.

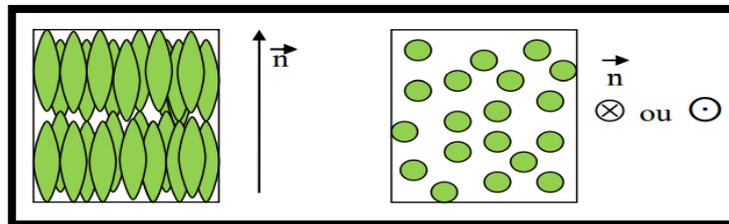


Figure I.6 : Représentation de la phase SmA.

- **La phase smectique SmB** : cette phase est la même que la précédente sauf que les molécules sont organisées sous forme d'un réseau hexagonal dans chaque couche.

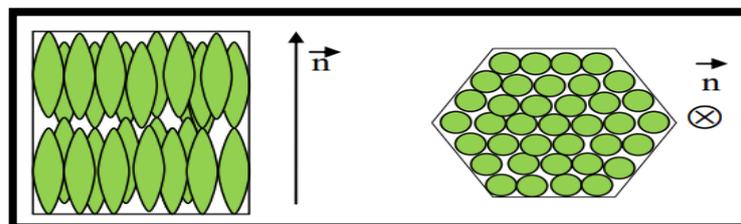


Figure I.7 : Représentation de la phase SmB.

- La phase smectique SmC : le directeur \vec{n} fait un angle constant avec le plan.

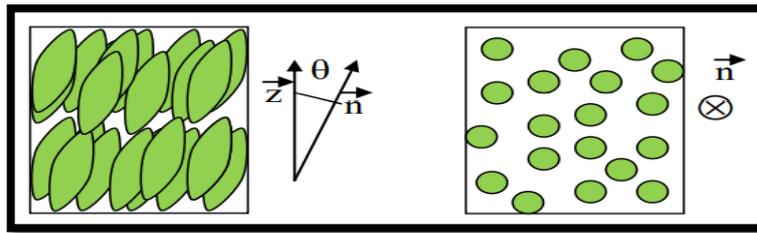


Figure I.8 : Représentation de la phase SmC.

I.4.3. La phase cholestérique

Les cristaux liquides cholestériques sont appelés aussi « nématiques chiraux ». Ils se composent de molécules nématiques ayant un centre chiral. Ce centre chiral produit des forces intermoléculaires qui alignent les molécules avec un léger angle entre elles. Ceci mène à la création d'une structure hélicoïdale : l'axe directeur tourne progressivement le long d'un axe perpendiculaire que l'on appelle l'axe hélicoïdal [18].

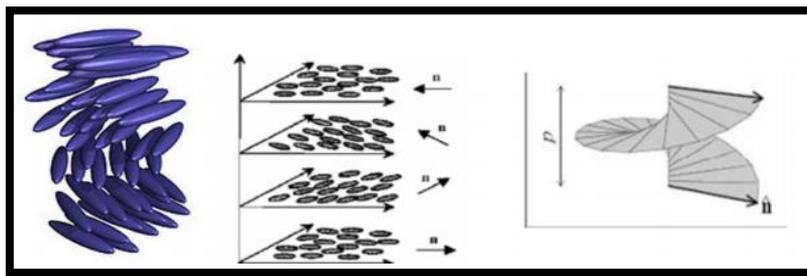


Figure I.9 : Positionnement et orientation des molécules dans la phase cholestérique.

I.5. Propriétés des cristaux liquides

Les cristaux liquides ont une géométrie et une nature particulière, où les mésophases présentent des propriétés anisotropes : la biréfringence et l'anisotropie diélectrique [16]. Cette anisotropie leur confère des propriétés optiques exploitées dans plusieurs applications.

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

L'anisotropie du cristal liquide amène à une biréfringence du système, d'où l'axe optique est caractérisé par deux indices de réfractons : extraordinaire et ordinaire.

L'indice extraordinaire est mesuré si l'onde incidente est polarisée parallèlement à la direction du directeur, l'indice ordinaire est mesuré si l'onde est polarisée

CHAPITRE I : CONCEPTS GENERAUX

perpendiculairement à la précédente [19]. La biréfringence est la différence entre ces deux indices : $\Delta n = n_e - n_o$. Δn peut être positif ou négatif.

Pour une gouttelette d'un cristal liquide nématique, l'indice de réfraction suivant un angle α par rapport à une direction moyenne n du nématique est donné par [18] :

$$n_\alpha = \frac{n_e \times n_o}{(n_e^2 \sin^2 \alpha + n_o^2 \cos^2 \alpha)^{\frac{1}{2}}} \quad (I.1)$$

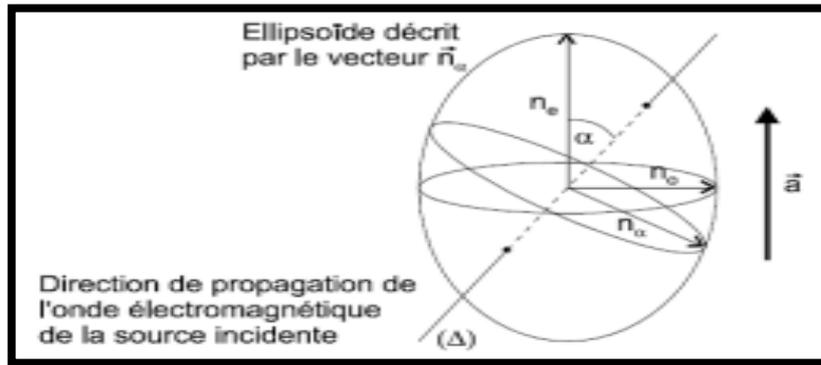


Figure I.10 : Description de l'indice de réfraction moyen n d'une gouttelette de cristal liquide [18].

I.5.2. L'anisotropie diélectrique

L'anisotropie diélectrique caractérise la propriété intrinsèque d'une molécule lui permettant de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique. On la note $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$, où $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} sont les constantes diélectriques mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe principal du cristal liquide nématique [17].

- Si $\Delta\epsilon$ est positive, les molécules s'orientent parallèlement à la direction du champ appliqué.
- Si $\Delta\epsilon$ est négative, les molécules s'orientent perpendiculairement à la direction du champ appliqué.

I.6. Quelques applications des cristaux liquides

Très active jusqu'en 1930, la recherche sur les cristaux liquides connu un relatif sommeil jusqu'en 1958. Le renouveau et l'essor de la discipline à partir de 1960 sont dus à l'apparition de nouveaux cristaux liquides de synthèse, à l'intérêt théorique suscité par leurs propriétés critiques et structurales variées et surtout à leurs applications technologiques parmi lesquelles les plus réussies sont les affichages [20].

CHAPITRE I : CONCEPTS GENERAUX

- Les cristaux liquides sont couramment utilisés pour la fabrication des écrans d'affichage à cristaux liquides (Liquid Crystal Display LCD) qui sont utilisés dans les ordinateurs, les téléviseurs et les montres électronique [21-23].
- Les cristaux liquides lyotropes sont utilisés dans le savon par exemple, qui offre une grande variété de phases en fonction de la concentration en eau. Les mésophases lyotropes sont utilisées aussi dans l'industrie pharmaceutique ainsi que dans les procédés de nettoyage [24].
- L'utilisation des cristaux liquides cholestériques comme détecteurs de température, en l'emprisonnant entre deux feuilles de plastique, l'une transparente et l'autre conductrice de la chaleur, on obtient un film thermochrome. Un tel film, lorsqu'il est apposé sur une surface, permet de visualiser par réflexion le champ de température de cette surface [25].
- En médecine, les cristaux liquides se révèlent très efficaces pour réaliser une vraie " carte de températures " du corps, en transformant les rayons infrarouges émis par la chaleur corporelle en couleurs visibles. On peut ainsi détecter des tumeurs, qui ont une température élevée, ou visualiser le parcours du sang lorsque l'organisme est soumis à des conditions extrêmes [26].
- L'une des plus récentes applications est « la cagoule pour les soudeurs à l'arc » qui leurs apporte un grand confort, l'assombrissement est réalisé de manière automatique par détection du niveau lumineux, en moins d'une milliseconde. Cette cagoule est présentée sur la figure I.11.



Figure I.11 : Cagoule pour les soudeurs à l'arc.

- Ils sont utilisés aussi dans certains logos dans la fabrication des billets de banque ou dans certaines peintures décoratives [17].
- Il y a aussi d'autres applications des cristaux liquides en alimentation, en biologie comme capteur biologique, en télécommunication [17] et dans d'autres

domaines tels que les matériaux composites cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère qui seront évoqués dans ce travail par la suite.

II. Quelques notions sur les polymères

II.1. Définition polymère

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif de faible masse moléculaire appelé monomère reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes [17]. Le monomère est une molécule de taille petite et de faible masse moléculaire.

Le degré de polymérisation est le nombre d'unités de base (monomère) dans les molécules finales (polymère). On obtient de hauts polymères si le degré de polymérisation est élevé, et des oligomère lorsqu'il est faible.

Les polymères peuvent être d'origine **naturel** par exemple la cellulose, le caoutchouc naturel ...etc, **biosourcé** qui sont élaborés chimiquement à partir de monomères naturels ou **synthétique** c'est-à-dire les monomères utilisés ne sont pas naturels.

Les polymères peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés.

- **Les polymères linéaires** : sont des polymères dont la chaîne ne comporte pas d'autres ramifications que les substituants latéraux déjà présents sur le monomère. Ils sont solubles et flexibles.
- **Les polymères ramifiés** : ont des propriétés proches du polymère linéaire du point de vue de la solubilité, mais leur morphologie diffère.
- **Les polymères réticulés** : sont des polymères préparés à partir de prépolymères linéaires ou ramifiés de faible poids moléculaire, réticulé sous l'effet de la chaleur en présence de catalyseur. Ils sont insolubles et infusibles.

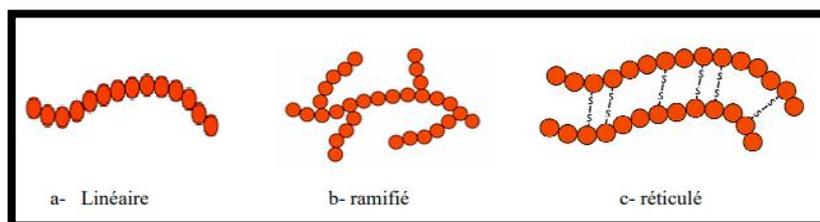


Figure I.12 : La forme des différents types des polymères.

II.2. Synthèse des polymères

Il existe essentiellement deux classes de réactions de polymérisation qui se différencient par leur cinétique réactionnelle : la polycondensation et la polymérisation en chaîne, communément appelée polymérisation [26-27].

II.2.1. La polycondensation

La polycondensation est aussi désignée par le terme de « polymérisation par étape », elle consiste en l'union de molécules di ou polyfonctionnels par réactions chimiques de condensations successives entre les fonctions chimiques des monomères.

Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules, l'eau en générale, l'ammoniaque, HCl ...etc. Dans cette voie de polymérisation, la chaîne grossit soit par addition de monomères, soit par addition d'oligomères. Cette polymérisation est longue et elle peut durer plusieurs heures [28].

II.2.2. La polymérisation en chaîne

Cette polymérisation se fait en trois étapes :

- **L'amorçage (initiation)** : se fait en deux étapes, en premier l'amorceur se décompose en donnant des radicaux, en second on aura l'addition des premier radicaux sur les unités monomères qui conduit à la formation du centre actif. Cette réaction est lente et se produit au cours de la polymérisation.
- **La propagation** : dans cette étape on aura l'addition successive des molécules monomères sur une extrémité active conduisant à l'allongement de la chaîne.
- **La terminaison** : cette étape conduit à la destruction des centres actifs et à l'arrêt de la croissance des chaînes.

Cette polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique, selon la nature de l'espèce active.

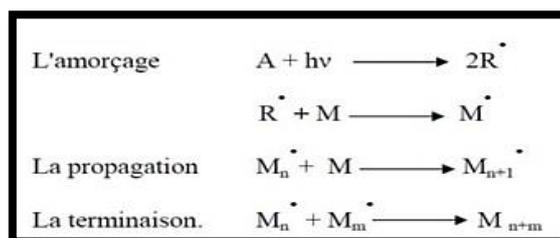


Figure I.13 : Les différentes étapes de la polymérisation en chaîne.

II.3. La fonctionnalité

La fonctionnalité d'un monomère est le nombre de sites réactifs que comporte la molécule, chaque groupe fonctionnel d'une molécule de monomère contient un ou plusieurs sites actifs capables de former une liaison chimique avec une autre molécule monomère.

C'est la fonctionnalité du monomère qui détermine la structure du polymère, on a deux cas :

- **Fonctionnalité, $f = 2$** : la polymérisation donne à une structure linéaire.
- **Fonctionnalité, $f = 3$** : la polymérisation donne une structure branché ou réticulé.

II.4. Structure des polymères

Les structures des polymères sont présentées dans la figure I.14, ils peuvent être :

II.4.1. Polymères amorphes

L'arrangement régulier des chaînes macromoléculaires n'est pas possible, les chaînes s'enlacent les unes aux autres et se replient sur elles-mêmes, ces polymères sont sous forme de pelote statistique.

II.4.2. Polymères cristallins

Ce sont des polymères formés uniquement de zones cristallines, ce sont des solides abordés à grande distance.

II.4.3. Polymères semi-cristallins

Ce type de structure possède des zones ordonnées (cristallines) et des zones désordonnées (amorphes).



Figure I.14 : Structure des polymères.

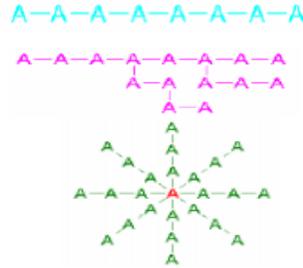
II.5. Différents types de polymères

Il existe trois types de polymères :

II.5.1. Les homopolymères

Ce sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, il existe plusieurs familles des homopolymères :

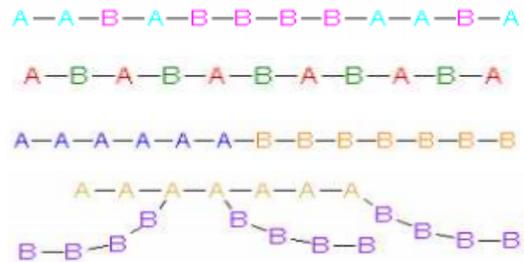
- Homopolymères linéaires
- Homopolymères branchés
- Homopolymères étoilés



II.5.2. Les copolymères

Ils possèdent plusieurs unités, ils peuvent être classés dans différentes familles. Il y a plusieurs modes de copolymères, on cite :

- Le mode statistique
- Le mode alterné
- Le mode séquencé
- Le mode greffé



II.5.3. Les polymères réticulés

Ils sont préparés à partir de prépolymères linéaires ou ramifiés de faibles masses moléculaires, réticulés sous l'effet de la chaleur en présence de catalyseur. Ils sont sous forme de réseaux liés avec des liaisons chimiques.

Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique), ces polymères sont en générale les élastomères et les thermodurcissables [17], ils sont représentés dans la figure I.15.

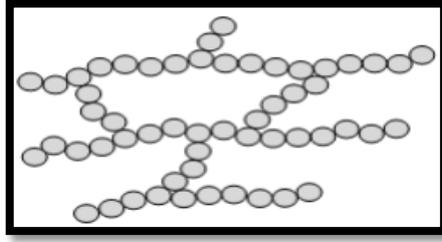


Figure I.15 : Polymère réticulé.

II.6. Famille des polymères

Les polymères se divisent en trois grandes familles :

II.6.1. Les thermoplastiques

Ils sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées. La cohésion entre les chaînes moléculaires est assurée par des liaisons secondaires (Van der Waals ou hydrogène...). Ces polymères sont sensibles à l'effet de la température et des solvants. Ils sont rigides à basse température et leur rigidité diminue par une élévation de la température [17].

II.6.2. Les thermodurcissables

Ce sont des polymères rigides sous forme d'un réseau tridimensionnelle, avec un taux de réticulation élevé.

Ces matériaux sont insolubles et infusibles, donc non recyclables.

II.6.3. Les élastomères

Ce sont des polymères amorphes, constitués de macromolécules linéaires avec quelques pontages entre les chaînes, ces liaisons étant assurées par des atomes. Ces polymères présentent des propriétés élastiques obtenues après réticulation.

II.7. Applications des polymères

Les polymères possèdent des propriétés physico-chimiques très intéressantes, ils sont utilisés dans de nombreuses applications tel que l'industrie de l'emballage qu'il s'agisse d'emballage de produits alimentaires ou à usage ménager ou d'emballage de transport. Ils sont également employés dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, du loisir et de l'agriculture [29].



Figure I.16 : Applications des polymères.

III. Matériaux composites cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC)

III.1. Historique

La technologie de PDLC a été inventée aux États-Unis en 1980. Le premier brevet basé sur la méthode de microémulsion, a été obtenu par J. L. Ferguson en 1984 [30]. Doane et al [31] proposèrent en 1985 une méthode de création de films PDLC utilisant le principe de séparation de phases.

III.2. Définition

Les films de cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC) sont des matériaux composites qui se composent de gouttelettes de cristal liquide (CL) de la taille d'un micron noyées dans une matrice polymère solide [32-34].

La caractéristique la plus intéressante des PDLC est leurs propriétés optiques et électro-optiques uniques qui les rendent appropriés pour des applications dans divers domaines [35].

III.3. Méthodes de préparation des PDLC

Les matériaux PDLC se présentent sous forme de films fins dont la morphologie est en fonction de leur méthode de préparation. Il existe deux méthodes principales pour préparer ces composites : l'émulsion ou encapsulation et la séparation de phases [36-38].

III.3.1. Microencapsulation

Cette technique est la première et la plus simple à utiliser pour préparer des films PDLC [39]. Elle est basée sur une agitation mécanique d'une solution hétérogène composée d'un

mésogène et d'un mélange aqueux contenant l'agent polymère encapsulé, qui est ensuite mis sous forme de film puis séché.

Le résultat obtenu est une dispersion de gouttelettes de cristal liquide dans la matrice de polymère dans laquelle ils sont insolubles.

Le principal avantage [40] de cette méthode est la faible dissolution du CL dans la matrice et son application simple aux grandes surfaces rigide ou souple comme la fabrication de grandes enseignes lumineuses. L'inconvénient de ce système [41] est la distribution des tailles des gouttes et des défauts représentés par les canaux de communication entre les différentes gouttes.

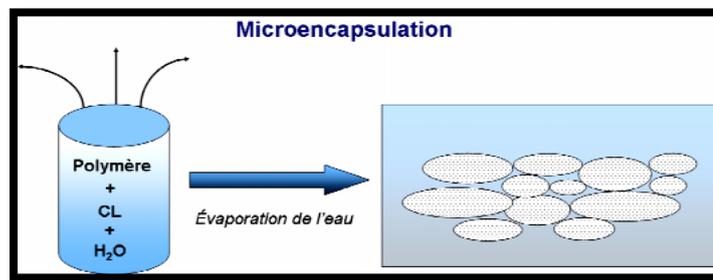


Figure I.17 : Schéma de la microencapsulation.

III.3.2. La séparation de phases

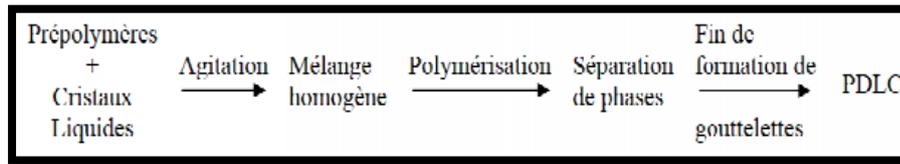
La préparation peut être induite soit par polymérisation (PIPS) [42-43], par refroidissement (TIPS) ou par évaporation de solvant (SIPS) [44].

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

La méthode PIPS est la plus utilisée pour la préparation d'un film PDLC, elle se distingue par de nombreux avantages, notamment un contrôle facile, une haute résolution et cout-efficacité [45-47].

Elle peut se faire soit par une polymérisation en chaîne ou par une polycondensation. Dans cette méthode, la solution homogène du cristal liquide et du prépolymère est durcit par une source de lumière ultraviolet. Les molécules cristal liquide forment des gouttelettes qui se développent dans une matrice polymère jusqu'à ce que la polymérisation soit terminée [48].

Le processus de PIPS est illustré sur le schéma suivant :



- **Séparation de phase induite thermiquement (TIPS)**

Cette méthode se fait en mélangeant le cristal liquide avec le polymère, puis les chauffé à une certaine température de façon que la solution soit isotrope. Le refroidissement de ce mélange conduit à une séparation de phase qui est fonction de la cinétique de refroidissement et de la composition du mélange, c'est-à-dire de la concentration en cristal liquide.

Les paramètres qui affectent ce processus sont principalement les proportions des composants mis-en en œuvre et la cinétique du refroidissement du mélange [49].

Le schéma suivant décrit les principales étapes du processus TIPS :



- **Séparation de phases induite par évaporation de solvant (SIPS)**

Cette méthode est utilisée pour les polymères thermoplastiques dont le point de fusion est supérieur à la température de décomposition.

Ce processus exige que le polymère et le cristal liquide soient dissous dans un solvant. La séparation de phase a lieu quand le solvant s'évapore. Le principal facteur qui influe sur la taille des gouttelettes cristal liquide est le taux d'évaporation, plus la vitesse d'évaporation du solvant augmente plus la taille des gouttelettes diminue.

Le schéma suivant décrit les principales étapes du processus SIPS :



III.4. Propriétés électro-optiques

La caractéristique la plus intéressante de PDLC est leur capacité à transmettre la lumière sous l'action d'un champ électrique externe, ils peuvent passer d'un état « OFF » opaque vers un état « ON » transparent. Les microgouttelettes sont principalement responsables du comportement électro-optique du matériau.

Le schéma suivant présente le montage d'un film mince PDLC entre deux lamelles de verre oxyde d'indium-étain (ITO) qui par la suite un champ électrique va être appliqué à l'intérieur de ce montage.

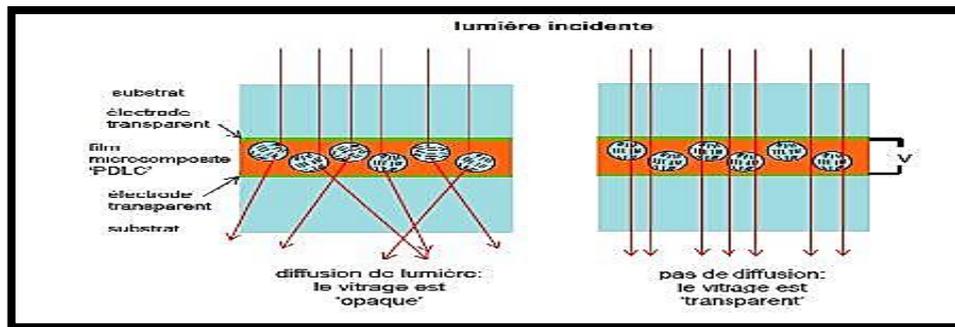


Figure I.18 : Fonctionnement de PDLC.

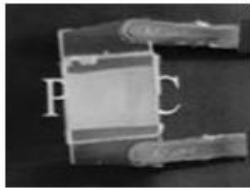
- **Absence du champ appliqué « état OFF »**

Dans cet état, les gouttelettes de cristal liquide ont une orientation aléatoire. Le faisceau lumineux incident est perpendiculaire à la surface du film PDLC qui contient des cristaux liquides avec des indices de réfraction orientés aléatoirement. Il en résulte une transmission lumineuse limitée à travers la cellule.

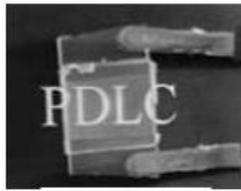
- **Application du champ électrique « état ON »**

Lors de l'application d'une tension aux bornes des électrodes de l'obturateur, la cellule passe d'un état opaque à un état transparent car les directeurs moléculaires s'orientent dans la direction du champ.

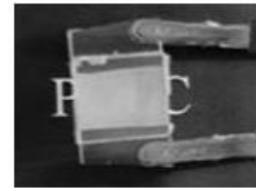
Un faisceau d'indice normal traverse les gouttelettes avec un indice de réfraction égal à n_o , indice ordinaire des molécules de cristal liquide. Si cet indice est proche de celui de la matrice polymère, le film apparaît clair et transparent (état on) [50-51].



A. Etat OFF



B. Etat ON



C. Champ électrique retiré

Figure I.19 : Film PDLC : A) état OFF, B) état ON, C) champ électrique retiré.

III.5. Paramètres influençant sur les réponses électro-optiques

Il y a une multitude de paramètres qui peuvent affecter la réponse électro-optique des films PDLC, citons quelques un :

- L'épaisseur du film.
- La taille et la forme des domaines en cristaux liquides.
- Morphologie des polymères.
- La fraction volumique du cristal liquide dissoute dans la matrice polymère.
- Le degré de réticulation dans la polymérisation des systèmes PDLC.
- La tension appliquée.
- L'influence du cristal liquide (sa nature, sa viscosité, sa concentration, ses constantes élastiques, sa biréfringence, son anisotropie diélectrique, ses interactions avec le polymère (affinité chimique et miscibilité)).
- L'influence du polymère (la nature du polymère et sa méthode de préparation).
- L'influence de la nature du monomère.
- La dose du rayonnement et le temps de l'irradiation c'est-à-dire l'augmentation de l'intensité du rayonnement UV conduit à des gouttelettes de tailles plus petites [39].

III.6. Applications des composites PDLC

Au cours des dernières décennies, la technologie PDLC a conquis de vastes intérêts dans la recherche universitaire et le développement industriel grâce à leur large gamme d'applications en raison de leur comportement électro-optique.

Ils sont utilisés dans les systèmes de projection holographiques, écran sur panneau, matrice de microlentille et vitrage commutable [48-53].

- **Vitrage à opacité contrôlée**

Le principe de base de cette application est de basculer d'un état opaque (absence de champ électrique) à un état transparent (présence de champ électrique). Ces vitrages sont généralement utilisés pour les bureaux, banques, hôtels, hôpitaux...

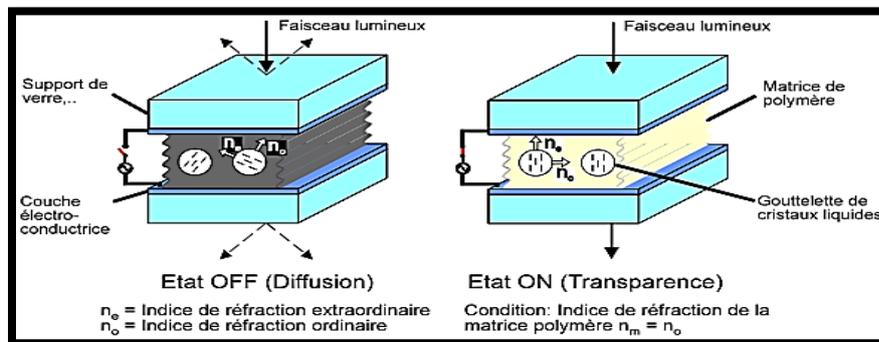


Figure I.20 : Application PDLC sur les vitrages à opacité contrôlée.

- **Les écrans d'affichage OLED**

Le film PDLC est utilisé pour l'affichage dans le domaine des écrans plats afin d'améliorer l'efficacité lumineuse pour une diode électroluminescente organique OLED.

Le film sera pris en sandwich entre l'OLED et le polariseur circulaire (utilisé pour éliminer la réflexion de la lumière ambiante des interfaces), comme le montre la figure I.21.

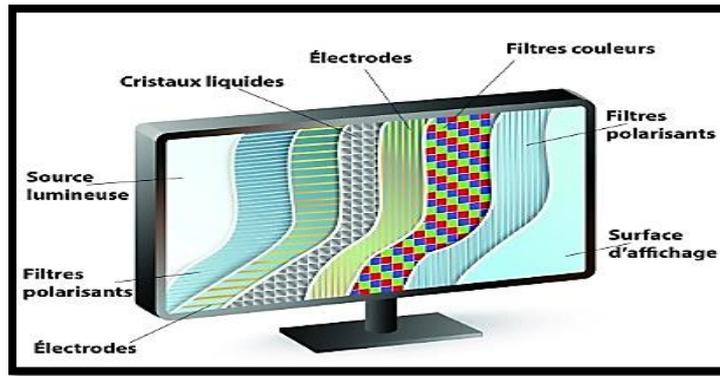


Figure I.21 : Ecran d'affichage OLED.

IV. Conclusion

Dans cette étude bibliographique, nous avons présenté des généralités sur les cristaux liquides, les polymères ainsi que les matériaux composites polymères/cristaux liquides (PDLC). Dans un premier temps nous avons décrit les cristaux liquides, leurs propriétés ainsi que quelques applications. Ensuite nous avons entamé quelques notions de base sur les polymères. En dernier, nous avons présenté les matériaux composites PDLC, les différentes méthodes d'élaboration et leurs propriétés électro-optiques, où nous avons montré aussi l'intérêt considérable de ces matériaux dans de nombreuses applications potentielles.

**CHAPITRE II : METHODES DE
PREPARATION ET APERCU SUR
LES TECHNIQUES D'ANALYSES**

Dans ce chapitre, nous exposons les différentes méthodes de caractérisations utilisées au cours de cette étude. Nous avons commencé par la présentation des différents produits qui seront utilisés. Dans la deuxième partie nous présentons la méthode de caractérisation spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), ensuite, nous avons vu le microscope optique à lumière polarisé et en dernier nous avons fait une analyse à l'aide de la spectrométrie UV-visible afin d'étudier les propriétés électro-optiques de nos films PDLC.

I. Matériaux utilisés

I.1. Le cristal liquide

Le choix du cristal liquide joue un rôle très important dans les performances des films PDLC. Presque toutes les publications se rapportent à l'utilisation d'un cristal liquide avec une anisotropie diélectrique positive ($\Delta\epsilon > 0$). Des valeurs élevées de la biréfringence optique Δn et de l'anisotropie diélectrique $\Delta\epsilon$ sont des paramètres importants dans le choix du cristal liquide car elles donnent une diminution des champs de commutation [54].

Pour cette étude, le cristal liquide que nous avons utilisé est un cristal liquide nématique eutectique thermotrope, connu sous le nom de E7. C'est un mélange composé de trois cyanobiphényles différents et d'un cyanotriphényle dans des proportions différentes. Les structures moléculaires des différents composants du cristal liquide nématique E7 sont indiquées sur la figure II.1. Le pourcentage massique et les propriétés physiques des composants E7 sont regroupés dans le tableau II.1 [55-57].

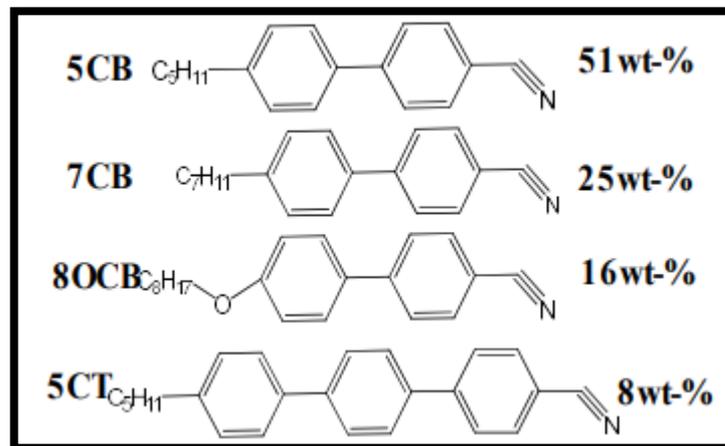


Figure II.1 : Structures moléculaires des composants du cristal liquide E7 [58-59].

CHAPITRE II : METHODES DE PREPARATION ET APERCU SUR LES TECHNIQUES D'ANALYSES

Désignation	Formule moléculaire	Nom IUPAC	Composition (w / w)	T _{NI} (°C)
5CB	C ₁₈ H ₁₉ N	4-cyano-4'-pentyl-1,1-biphényle	51%	35,3
7CB	C ₂₀ H ₂₃ N	4 -n-heptyl-4'cyanobiphényle	25%	42,8
8OCB	C ₂₁ H ₂₁ NON	4-cyano-4'-n-octyloxy-biphényle	16%	80
5CT	C ₂₄ H ₂₃ N	4-n-pentyl-4'cyanotriphényle	8%	240

Tableau II.1 : Composants et composition massique du cristal liquide E7.

Le cristal liquide E7 est largement utilisé dans les matériaux composites PDLC, car il offre une large gamme de températures de fonctionnement dans lesquelles il conserve des caractéristiques anisotropes [60].

Le E7 est caractérisé par une biréfringence élevée ($\Delta n=0.22$), une anisotropie diélectrique $\Delta \epsilon = +13.8$, un indice de réfraction ordinaire $n_o=1,5216$ et un indice de réfraction extraordinaire $n_e =1,7378$ à une température de 20.6 °C et à la longueur d'onde de $\lambda = 589$ nm [48-61].

Il montre une température de transition nématique- isotrope à 58°C et une autre transition vitreuse à -62°C [62]. Ce mélange est stable photo-chimiquement et thermiquement, et il présente une anisotropie diélectrique positive. Cette dernière étant due essentiellement au groupement polaire C≡N (cyano) ($\mu = 4$ Debyes). Ce cristal liquide E7 [60] est une matière dont les molécules sont allongées et parallèles entre elles. Il est constitué de molécules élémentaires présentant une partie souple et une partie rigide [63].

I.2. Les monomères

Le choix des monomères utilisés a été porté sur les acrylates de la famille des vinyloxy. Les monomères acrylates sont des esters qui contiennent des groupes vinyloxy, c'est-à-dire deux atomes de carbone doublement liés, directement attachés au carbone du groupe carbonyle.

Les acrylates sont connus pour être parmi les monomères les plus réactifs en polymérisant [64].

CHAPITRE II : METHODES DE PREPARATION ET APERCU SUR LES TECHNIQUES D'ANALYSES

Pour notre étude, nous avons choisi le monomère l'Isobornylacrylate IBOA, qui est un monomère monofonctionnel dont les paramètres principaux sont représentés sur le tableau II.2.

Monomère	IBOA
Formule chimique	$C_{13}H_{20}O_2$
Masse molaire	208.3 g/mol
Indice de réfraction	1.476 à 20°C
Densité	0.986 g/mL à 25°C
Température de transition vitreuse Tg	94 °C

Tableau II.2 : Paramètres caractéristiques du monomère IBOA [65].

Sa structure chimique est donnée ci-dessous (figure II.2) :

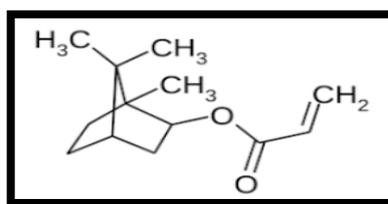


Figure II.2 : Structure chimique du monomère IBOA.

Le deuxième monomère utilisé est le 2-Ethylhexyl acrylate (2-EHA). C'est un monomère fonctionnel, sa structure chimique est présentée dans la figure II.3 et ses paramètres principaux sont regroupés dans le tableau II.3 [54].

Monomère	2-EHA
Formule chimique	$C_{11}H_{20}O_2$
Masse molaire	184,27 g/mol
Indice de réfraction	1.436 à 20°C
Densité	0,885 g / mL à 25 ° C

Tableau II.3 : Paramètres caractéristiques du monomère 2-EHA.

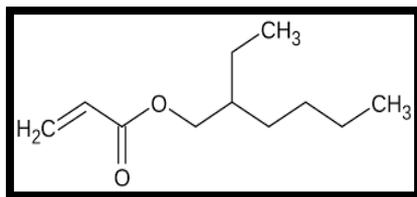


Figure II.3 : Structure chimique du monomère 2-EHA.

I.3. Photo-amorceur

Pour la préparation de nos mélanges polymère/cristal liquide sous rayonnement ultraviolet, il est nécessaire d'utiliser un photo-amorceur permettant d'amorcer la réaction de polymérisation. Son rôle est d'attaquer le monomère, il brise une liaison double carbon-carbon (C=C). Le monomère devient un radical libre.

Le photo-amorceur employé dans cette étude est le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propane-1-one connu sous le nom commercial « Darocur 1173 » possédant un poids moléculaire de 164.20 g/mol [54-65]. Sa structure chimique est la suivante :

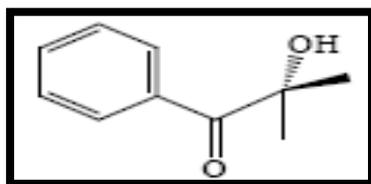


Figure II.4 : Structure chimique du photo-amorceur Darocur 1173.

I.4. Agent réticulant

Comme agent réticulant nous avons utilisé le 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA). C'est un monomère d'ester acrylate difonctionnel, sa formule chimique est $C_{12}H_{18}O_4$ et il possède un poids moléculaire de 226.27 g/mol. Il est particulièrement utile dans des applications de durcissement à la lumière ultraviolette [54].

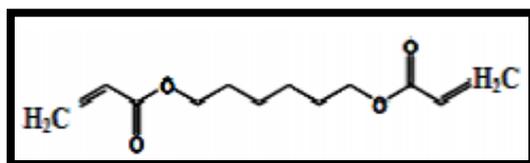


Figure II.5 : Structure chimique de l'agent réticulant HDDA.

II. Elaboration des matériaux utilisés

II.1. Préparation des mélanges

A température et atmosphère ambiantes nous avons pesé les différents composés à l'aide d'une balance analytique puis nous les avons mis dans des piluliers recouverts d'une feuille d'aluminium afin d'éviter une polymérisation incontrôlée.



Figure II.6 : Balance analytique.

Le mélange 1 est constitué de :

Matériaux	Composition (%)
IBOA	99 %
Darocur 1173	0.5 %
HDDA	0.5 %

Tableau II.4 : Constituants et composition massique du mélange 1 prépolymère (IBOA-Darocur-HDDA).

Le mélange 2 prépolymère est constitué de :

Matériaux	Composition (%)
IBOA	80 %
2-EHA	20 %
Darocur 1173	0.5 %
HDDA	0.5 %

Tableau II.5 : Constituants et composition massique du mélange 2 prépolymère IBOA-EHA.

CHAPITRE II : METHODES DE PREPARATION ET APERCU SUR LES TECHNIQUES D'ANALYSES

Les compositions des mélanges prépolymère / cristal liquide préparés sont regroupées dans les tableaux suivant :

Matériaux	Première composition	Deuxième composition
Mélange 1 prépolymère	40 %	30 %
E7	60 %	70 %

Tableau II.6 : Composition du mélange 1 prépolymère / E7.

Matériaux	Première composition	Deuxième composition
Mélange 2 prépolymère	40 %	30 %
E7	60 %	70 %

Tableau II.7 : Composition du mélange 2 prépolymère / E7.

II.2. Agitation mécanique

Après la préparation des mélanges, nous les avons mis dans un agitateur mécanique pour une durée de deux heures afin qu'ils deviennent homogènes.



Figure II.7 : Agitateur mécanique.

II.3 Préparation des cellules

La préparation des films PDLC, varie selon la technique d'analyse utilisée. Une goutte du mélange prépolymère / cristal liquide est déposée en sandwich entre :

- Une lame de verre ITO et une feuille de polyéthylène téréphtalate (PET) pour les analyses infrarouges et microscope optique à lumière polarisante.

- Le composite est placé en sandwich entre deux électrodes, constituées deux lames de verre dont une face est recouverte d'une couche conductrice et de transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO).

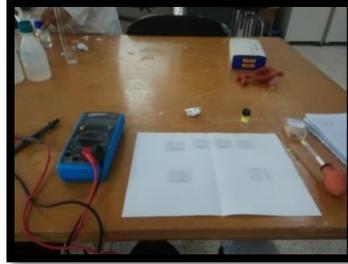


Figure II.8 : Préparation des lames pour l'analyse électro-optique.

II.4. Polymérisation sous rayonnement ultra-violet

La séparation de phase induite par polymérisation peut se faire suivant un rayonnement ultra-violet ou par bombardement électronique. Pour la première, les processus de polymérisation et séparation de phase sont compétitives, les films présentent une morphologie polydispersée concernant la taille et la forme des objets avec la présence d'un grand nombre de gouttelettes interconnectées [17]. Pour la seconde, on a la polymérisation en premier puis la séparation de phase à la sortie du dispositif EB [66]. Les films ont une morphologie plus homogène et monodispersée.

Pour notre étude, la méthode de préparation des films PDLC est la séparation de phase induite par polymérisation sous rayonnements Ultra-Violet (PIPS).

Les cellules préparées auparavant sont placées sous le dispositif d'irradiation Ultra-Violet constitué de deux lampes fluorescente TL08, la bande d'absorption de cette lampe est de 365 nm, et son intensité est de 0.64 mW/cm².



Figure II.9 : Dispositif d'irradiation UV.

CHAPITRE II : METHODES DE PREPARATION ET APERCU SUR LES TECHNIQUES D'ANALYSES

Les échantillons reçoivent une dose d'irradiation proportionnelle au temps d'application de cette dernière. En maintenant l'intensité de la lampe UV constante, nous avons fixé un temps d'irradiation à 40 minutes [67].

Avant polymérisation le mélange a une apparence homogène, après polymérisation et séparation de phases sous rayonnement UV, le composite apparaît opaque. Le processus suit une polymérisation en chaîne qui se fait en trois étapes qui sont détaillés dans le premier chapitre.



Figure II.10 : Film PDLC du système IBOA / E7.

III. Techniques d'analyses expérimentales

III.1. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

III.1.1. Introduction

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est très pratiquée au sein de notre laboratoire.

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé, elle est largement utilisée pour la caractérisation des polymères [68-69]. Elle permet de suivre la cinétique de polymérisation par calcul du degré d'avancement ou encore les modifications chimiques des systèmes polymères, elle permet aussi la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

III.1.2. Principe

Compris entre le visible et les micro-ondes, l'infrarouge est entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$), correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, ceci dépendra également de la géométrie de la molécule et de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend, en

CHAPITRE II : METHODES DE PREPARATION ET APERCU SUR LES TECHNIQUES D'ANALYSES

particulier de la masse des atomes et de leur différence d'électronégativité. Par conséquent, un matériau de structure et composition chimique donnée, va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques qui permettent de l'identifier.

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon \times \ell \times c \quad (\text{II.1})$$

A est l'absorbance, I_t l'intensité transmise par l'échantillon, I_0 l'intensité incidente, ε est le coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), ℓ est la longueur du trajet optique en cm et c la concentration en espèce absorbante (mol/L).

Cette loi précise que l'absorbance d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à sa concentration molaire. Donc, quand on applique une dose D, sa disparition peut être jugé par le taux de conversion donné comme ci-dessous :

$$\text{Conversion \%} = 100 \times \left(1 - \frac{A_{y(D)}}{(A_y)_{(D=0)}}\right) \quad (\text{II.2})$$

Les spectres obtenus donnent des informations qualitatives (les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont distinguées par les groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques) et des informations quantitatives (l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption) [17].

Pour ce travail nous avons analysé nos échantillons à l'aide de FTIR mode ATR, c'est une méthode d'échantillonnage non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substance que ça soit solide ou liquide. Elle profite des propriétés physiques de la lumière pour obtenir des informations sur la composition et la structure de l'échantillon analysé.

Le principe de fonctionnement consiste en un faisceau infrarouge qui se dirige sur un cristal optiquement dense avec un indice de réfraction élevé à un certain angle. Cette réflectance interne crée une onde évanescente qui s'étend au-delà de la surface du cristal dans l'échantillon maintenu en contact avec ce cristal [70].

Dans les régions du spectre IR où l'échantillon absorbe de l'énergie, l'onde évanescente sera atténuée. Le faisceau atténué retourne au cristal, puis sort de son extrémité opposée et dirige vers le détecteur dans le spectromètre IR. Le détecteur enregistre le faisceau IR atténué sous

la forme d'un signal d'interférogramme, qui peut ensuite être utilisé pour produire un spectre infrarouge.

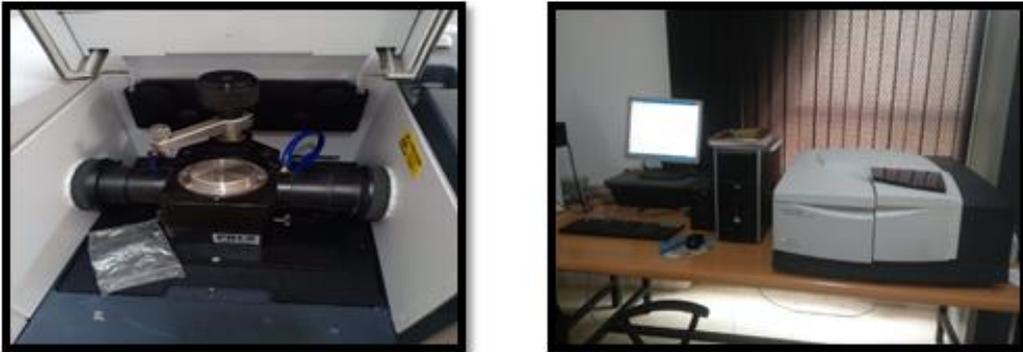


Figure II.11 : Appareil spectromètre FTIR à transformée de Fourier.

III.2. Caractérisation par le microscope optique à lumière polarisée (MOP)

La microscopie optique à lumière polarisée est la meilleure méthode pour déterminer les transitions de phase ainsi que la morphologie des mélanges polymères/cristaux liquides [69-71]. Suivant l'appareillage utilisé, la taille limite au-dessous de laquelle une structure est encore observable est de l'ordre du micron. Pour des dimensions d'objet inférieures à cette taille, nous avons recours au microscope à balayage électronique. En opérant en lumière polarisée, cette technique permet aussi de distinguer les domaines mésomorphes par rapport aux structures isotropes. Le dispositif expérimental du MOP est présenté dans la figure II.12.

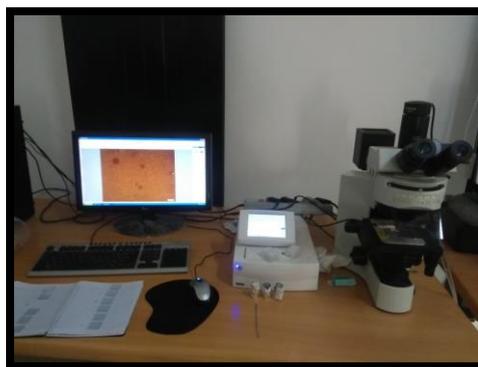


Figure II.12 : Photographie du dispositif expérimental du MOP.

III.2.1. Principe

Le microscope optique à lumière polarisée est muni de deux filtres polarisants : un polariseur et un analyseur. Le principe de cette méthode repose sur l'interaction d'un faisceau de lumière polarisée avec l'objet à analyser c'est-à-dire, la lumière passe dans un premier polariseur qui polarise la lumière blanche. Cette dernière passe au travers d'un échantillon liquide cristallin et il en résulte deux composantes dues à la biréfringence du matériau. Ces composantes passent ensuite dans l'analyseur qui polarise la lumière perpendiculairement au polariseur [72].

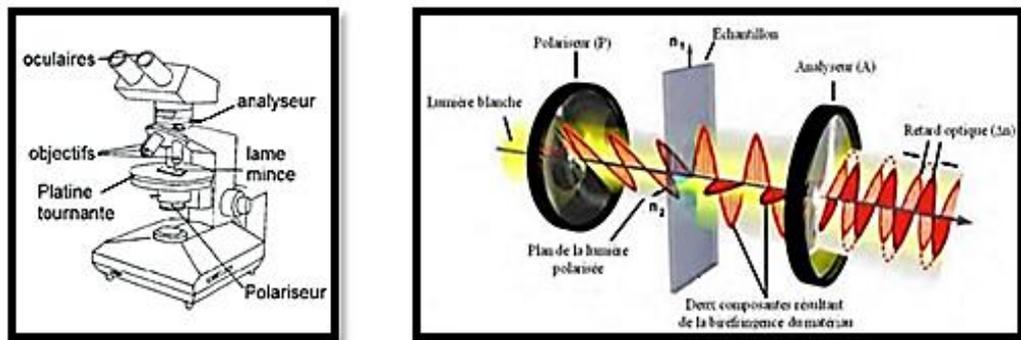


Figure II.13 : Représentation du fonctionnement d'une analyse en MOP.

La présence de zones éclairées en sortie prouve que l'état de polarisation de l'onde initiale a été modifié lors de la traversée de l'échantillon et donc que celui-ci se trouve dans un état anisotrope (état cristallin ou mésomorphe). L'absence de lumière met au contraire en évidence l'isotropie du matériau : l'échantillon est alors dans l'état liquide isotrope [54]. La technique MOP nécessite des cellules de mesures très fines en raison du problème de l'absorption trop importante et de la diffusion multiple de la lumière due aux épaisseurs trop élevées.

III.2.2. Conditions d'observation au MOP

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

- Le travail en transmission et sous une lumière polarisée nous permet d'avoir de meilleures observations.
- Le choix de l'objectif est important.

- La mise au point est effectuée quand le polariseur et l'analyseur sont croisés car l'image est plus nette.
- Un cliché est alors enregistré, puis un second cliché est enregistré quand l'analyseur et le polariseur sont parallèles.

III.3. Caractérisation électro-optique

Pour caractériser la réponse électro-optique d'un film PDLC, on utilise habituellement la méthode simple qui consiste à mesurer l'intensité de lumière transmise par celui-ci lorsqu'il est soumis à un champ électrique externe. Ces études peuvent être, par ailleurs, faites en fonction des nombreuses conditions expérimentales qui peuvent être utilisées suivant que l'on modifie la fréquence et le type de tension appliqués, la forme du signal, la longueur d'onde de la source, une source diffusée ou collimatée, la distance entre la photodiode et l'échantillon [17].

Pour notre étude, nous avons réalisé une caractérisation électro-optique à l'aide du dispositif UV-visible qui est raccordé à un générateur de tension, un amplificateur et un voltmètre.

III.3.1. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolette visible est une méthode analytique qui détermine les propriétés optiques (transmittance, réflectance, absorbance) des liquides et des solides. Le principe de fonctionnement de cette méthode consiste en un faisceau de lumière monochromatique qui passe à travers l'échantillon à une longueur d'onde entre 200 et 800 nm. Le spectre Ultraviolet-Visible est le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, la bande d'absorption est caractérisée par sa position λ_{\max} (nm) et son intensité \mathcal{E}_{\max} ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

L'appareil UV-visible est équipé d'un logiciel qui permet de travailler à une longueur d'onde fixe ou avec un balayage spectral. Pour notre cas, nous avons réglé les paramètres sur le mode transmittance et on a fait un balayage spectral situé entre 200 et 800 nm.

La cellule préparée auparavant est mise en place dans l'appareil et est raccordée à deux fils qui lui transmet le courant, comme le montre la figure II.14.



Figure II.14 : Photographie du dispositif expérimental de l'analyse électro-optique.

Cette méthode peut être utilisée de manière qualitative, pour identifier les groupes fonctionnels ou de confirmer l'identité d'un composé en comparant le spectre d'absorbance. Il peut également être utilisé de manière quantitative, comme la concentration de l'analyte est liée à l'absorption à l'aide de la Loi de Beer qui est définie comme :

$$A = \epsilon \times \ell \times C = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{II.3})$$

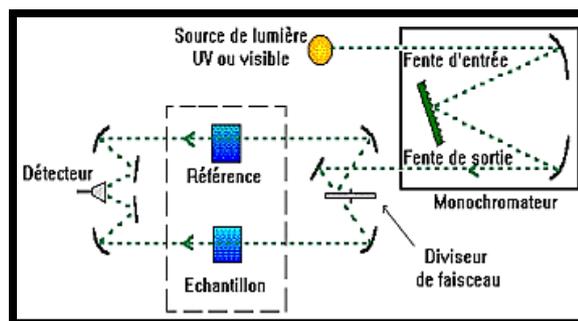


Figure II.15 : Représentation schématique du spectrophotomètre.

III.3.2. Réponse électro-optique des films PDLC

La réponse électro-optique classique d'un film PDLC qui fonctionne en mode normal est représentée sur la figure II.16. Une tension sinusoïdale est appliquée au film qui varie linéairement avec le temps, sur la courbe électro-optique on observe un plateau où la transmittance (T_{OFF}) est très basse, l'échantillon reste opaque.

A partir d'une certaine tension appelée tension de seuil (V_{10}), la transmittance commence à s'élever graduellement jusqu'à atteindre une valeur maximale de saturation où notre film devient complètement transparent (T_{ON}). Après coupure du champ électrique, le film

redevient dans son état initial avec une décroissance de la transmittance accompagnée d'une hystérésis.

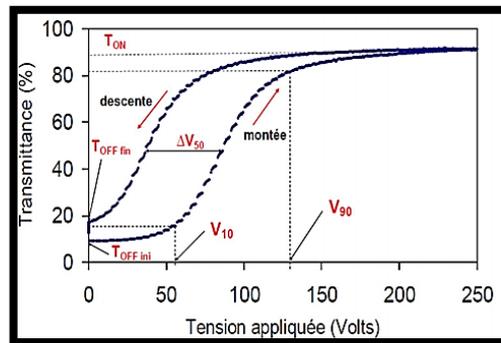


Figure II.16 : Réponse électro-optique «classique» d'un film PDLC [65].

De cette courbe, on peut définir différentes grandeurs caractéristiques :

- **La transmittance $T_{OFF\ ini}$** : c'est l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon sans application de tension (état OFF).
- **La transmittance $T_{OFF\ fin}$** : correspond à l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon sans application de tension, elle est due à l'effet de mémoire après application du champ électrique (état OFF).
- **La transmittance T_{ON}** : correspond à la valeur maximale de transmittance de l'échantillon (état ON), elle est obtenue par application d'une tension maximale au film.
- **La tension de seuil V_{10}** : c'est la tension à appliquer pour obtenir 10 % de la transmission maximale de l'échantillon.
- **La tension de saturation V_{90}** : c'est la tension à appliquer pour obtenir 90 % de la transmission maximale de l'échantillon, ce qui correspond pratiquement à la commutation à l'état transparent du film.
- **L'hystérésis ΔV_{H50}** : c'est la différence entre les tensions en montée et en descente à 50 % de transmission. Quand la tension diminue, le retour de l'échantillon dans son état opaque est retardé. Le décalage obtenu entre les courbes lors de la descente en tension, la méthode d'élaboration utilisée ainsi que les conditions de mesures, est dû à un effet de mémoire provenant d'une relaxation plus ou moins lente des molécules se trouvant près de l'interface [73].

IV. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de voir l'ensemble des méthodes d'analyses nécessaires pour l'étude du comportement physico-chimique des systèmes polymères /cristaux liquides. Dans un premier temps, nous avons présenté les produits chimiques utilisés. Dans un second temps, nous avons montré en détails les différentes méthodes de caractérisation utilisées tel que la spectroscopie infrarouge, le microscope optique à lumière polarisée et le spectromètre UV-visible pour la caractérisation électro-optique. Le chapitre suivant regroupe les résultats obtenus par toutes ces méthodes de caractérisation.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Des études préliminaires sur les propriétés électro-optiques des films PDLC à base de différents monomères acryliques n-butyl acrylate (ABu), 2-Ethylhexyl acrylate (2-EHA) et Tripropylene glycol diacrilate (TPGDA), ont été faites [54-57]. Dans le présent travail nous avons fait l'étude avec un nouveau monomère qui est l'Isobornyl acrylate (IBOA) mélangé avec le cristal liquide E7. Dans un premier temps, nous avons fait une analyse spectroscopique infrarouge (FTIR) afin de déterminer les différentes bandes caractéristiques de ces mélanges polymère cristal liquide. Ensuite nous avons utilisé le microscope optique à lumière polarisée (MOP) pour voir les morphologies, et enfin nous avons étudié leurs propriétés électro-optiques à l'aide d'un spectromètre UV-visible.

I. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous a permis d'identifier les différentes structures chimiques de nos matériaux et aussi de suivre la cinétique de polymérisation des différents systèmes monomérique en présence et en absence du cristal liquide [74]. Les échantillons sont déposés directement sur le cristal de réflexion de l'accessoire ATR pour être analysés.

La figure III.1 présente un spectre infrarouge correspondant au monomère Isobornyl acrylate IBOA.

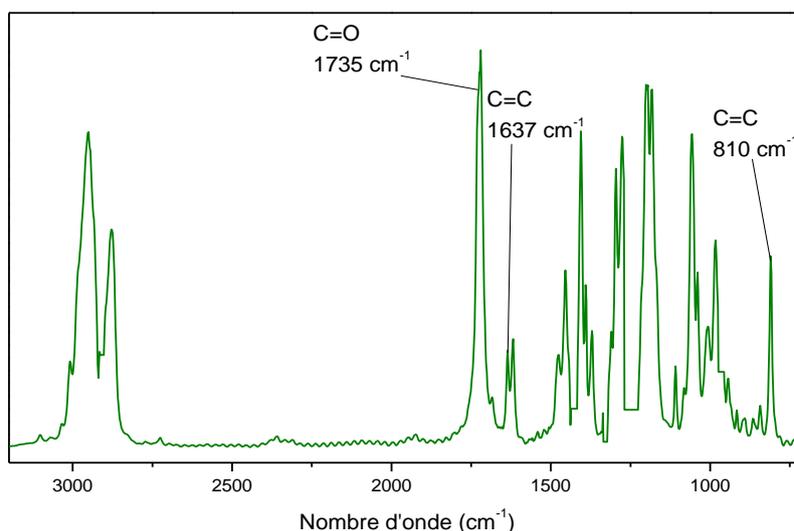


Figure III.1 : Spectre FTIR du monomère IBOA avant polymérisation.

La figure III.1 montre les différentes bandes caractéristiques du monomère IBOA. Les bandes situées à 810 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} correspondent aux doubles liaisons C=C. La bande

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

située à 1735 cm^{-1} correspond à la liaison C=O, la bande située à 1271 cm^{-1} correspond à la liaison C-O et la bande située à 900 cm^{-1} correspond à la liaison C-H [75-77].

Le tableau III.1 illustre les bandes caractéristiques du monomère IBOA :

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Nom	Description des vibrations
2956	$\nu_{\text{asym}} \text{CH}_3$	Elongation asymétrique de CH_3
1735	$\nu \text{ C=O}$	Elongation de C = O
1466	$\delta_{\text{asym}} \text{CH}_3$	Déformation asymétrique de CH_3
1387	$\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$	Déformation asymétrique de CH_3
1272	$\nu_{\text{asym}} \text{CCO}$ et $\nu \text{ CO}$	Elongation de CO et déformation asymétrique de CCO
1177	$\nu \text{ C-C}$	Elongation du squelette C-C, torsion de CH_2 , déformation de CH et CH_2 1637
1637-810	$\nu \text{ C=C}$	Elongation de l'acrylate

Tableau III.1 : Attribution des bandes d'absorption observées pour le monomère IBOA.

Sur la figure III.2, le spectre du cristal liquide E7 est représenté. Il se caractérise par la bande $\text{C}\equiv\text{N}$ du cyanobiphényle située à 2226 cm^{-1} . Comme le E7 est un mélange eutectique de trois cyanobiphényles et d'un terphényle, il présente des bandes d'absorption en : 3029 cm^{-1} correspondant au C-H aromatique, 1640 cm^{-1} correspond à la liaison C=C, la liaison C=C aromatique se trouve à $1610\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, à $1260\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ on a la liaison C-O-C aromatique et à 968 cm^{-1} on a CH_3 terminal.

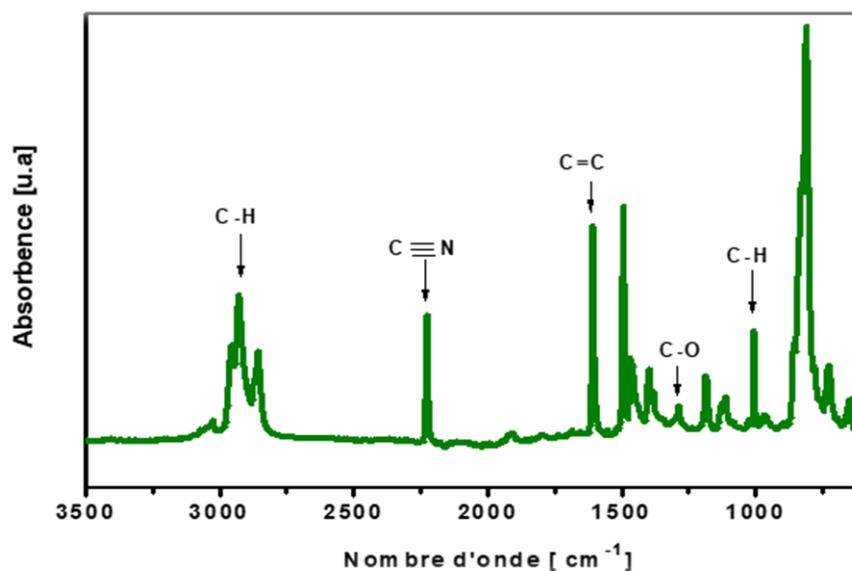


Figure III.2 : Spectre FTIR du cristal liquide E7.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Nom	Description des vibrations
3072,3053, 3041, et 3029	ν C-H	Elongation du C-H aromatique
2226	ν C \equiv N	Elongation de cyanure
1605, 1495	1605, 1495 ν C=C	Bandes d'élongation du phényle
1468, 1458	ν C=C, δ_s CH ₂ et δ_{asym} CH ₃	Elongation du phényle, déformation symétrique du CH ₂ et déformation asymétrique du CH ₃
1399	δ C-H	Déformation CH de la chaîne latérale
1380	δ_s CH ₃	Déformation symétrique du CH ₃
1291	ν C-C	Elongation de C-C du biphenyle
1181, 1007	δ C-H	Déformation dans le plan du CH aromatique
968	CH ₃	Balancement du CH ₃ terminal

Tableau III.2 : Attribution des bandes d'absorption observées pour le cristal liquide E7.

• Suivi de la polymérisation

La cinétique de polymérisation a été effectuée pour différents temps d'exposition sous rayonnement UV des prépolymères IBOA / E7 et précopolymère IBOA 2-EHA / E7. Nous avons utilisé la spectroscopie FTIR comme méthode d'analyse pour cette étude. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la disparition des pics d'absorption infrarouge caractéristiques des liaisons acryliques C=C situés à 810 cm^{-1} et à 1636 cm^{-1} .

Le premier mélange monomérique est préparé avec 99 % d'IBOA, 0.5 % de HDDA et 0.5 % de Darocur 1173, les figures III.3 et III.4 représentent le spectre infrarouge du mélange prépolymère IBOA / E7 (40/60)% et (30/70)% à différents temps de polymérisation.

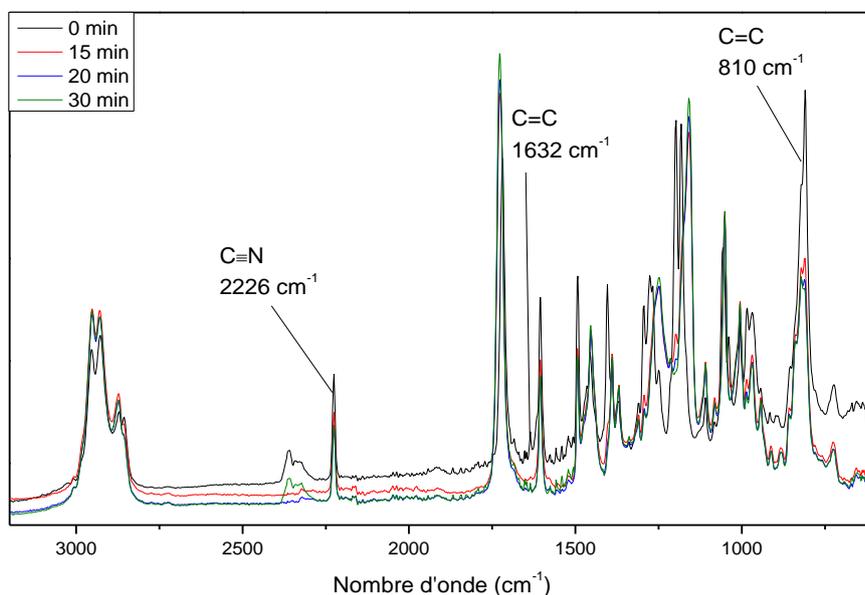


Figure III.3 : Superposition des spectres du mélange IBOA / E7 (40/60)%.

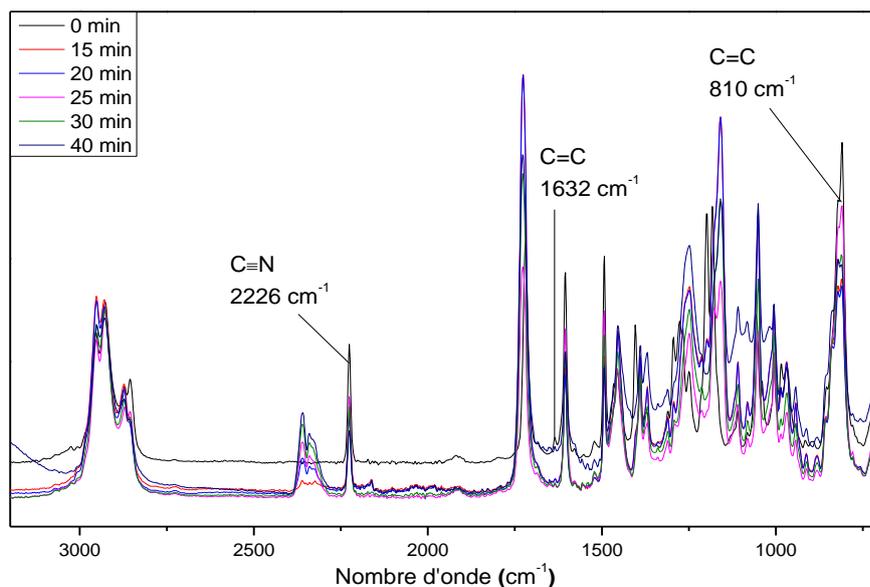


Figure III.4 : Superposition des spectres du mélange IBOA / E7 (30/70)%.

Le deuxième mélange monomérique contient 80 % d'IBOA, 20 % de 2-EHA, 0.5 % de HDDA et 0.5 % de Darocur 1173. , les figures III.5 et III.6 représentent le spectre infrarouge du mélange prépolymère IBOA 2-EHA / E7 (40/60)% et (30/70)% à différents temps de polymérisation.

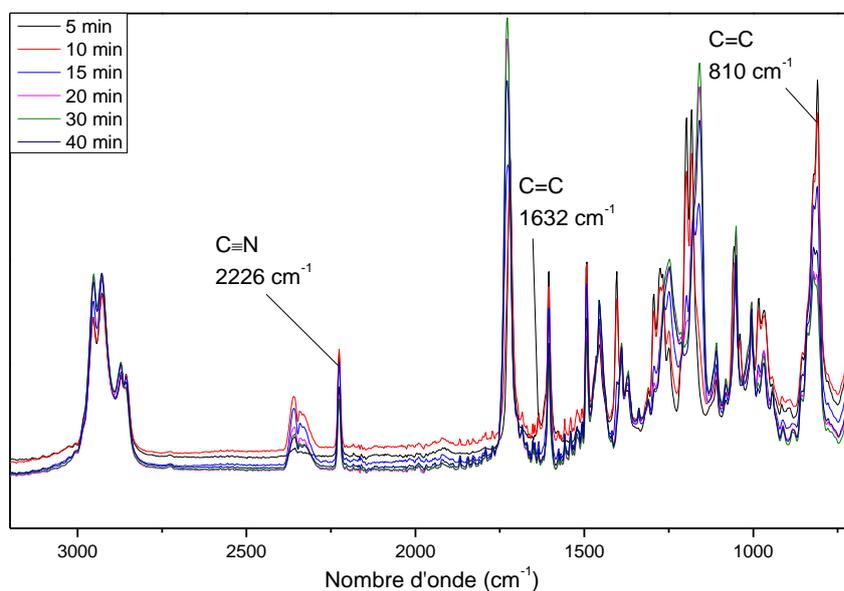


Figure III.5 : Superposition des spectres du mélange IBOA 2-EHA / E7 (40/60)%.

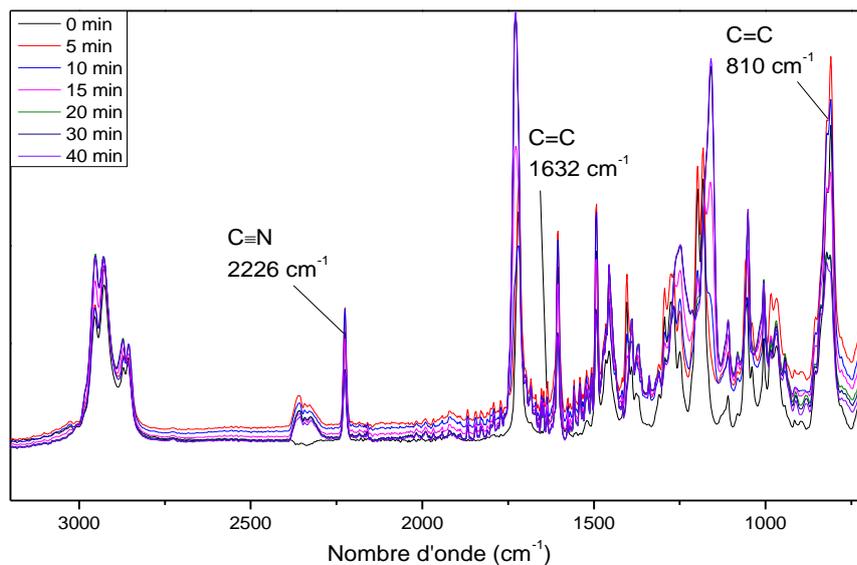


Figure III.6 : Superposition des spectres du mélange IBOA 2-EHA / E7 (30/70)%.

Pour mieux voir la disparition de la bande $\text{C}=\text{C}$, nous avons fait un agrandissement sur l'intervalle du nombre d'onde entre 850 et 760 cm^{-1} , qui est montré sur la figure III.7. Nous remarquons clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition au rayonnement UV, ce qui se traduit par la diminution de la bande caractéristique des acrylates, située à 810 cm^{-1} correspondant à la double liaison $\text{C}=\text{C}$. Même avec une polymérisation de plus de 40 minutes cette bande reste toujours et de ce fait, on peut dire que la polymérisation n'est pas complète. Cet effet est remarqué pour tous les autres mélanges.

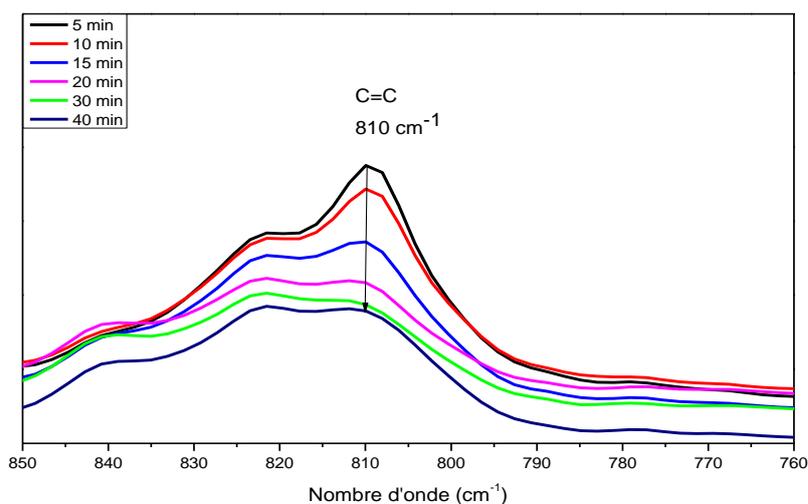


Figure III.7 : Agrandissement de la zone de la disparition de la liaison $\text{C}=\text{C}$ à 810 cm^{-1} .

II. Analyse morphologique par microscopie optique à lumière polarisée

Nous avons utilisé le microscope optique à lumière polarisée afin d'étudier la morphologie des films PDLC préparé par la méthode PIPS, à des concentrations et des temps de polymérisation différents. Ces films sont à base de IBOA / E7 (40/60) % et (30/70) % et IBOA 2-EHA / E7 (40/60)% et (30/70)%. Les clichés obtenus ont été enregistrés avec un grossissement de 10X à température ambiante 24°C avec le polariseur / analyseur croisés.

La figure III.8 correspond à la morphologie du CL E7, où nous remarquons la texture nématique de ce cristal liquide.

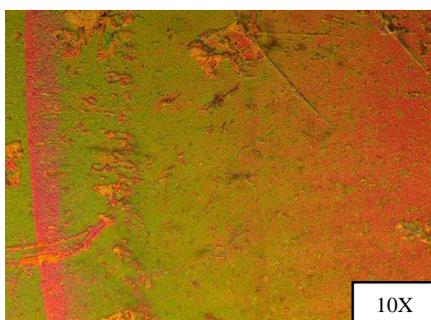


Figure III.8 : Photo MOP du cristal liquide E7 pur (10X).

- **Effet de la composition**

Le tableau suivant contient des clichés pris par le MOP des mélanges IBOA /E7 et de copolymère IBOA 2-EHA / E7 qui ont une concentration de (40/60)% et (30/70)% respectivement et ils ont été obtenus après une polymérisation de 40 minutes sous rayonnement UV.

On observe des micros gouttelettes de cristaux liquides émergés dans une matrice polymère. Les gouttelettes ont des tailles très faibles pour les mélanges en faibles proportions en E7, elles diminuent en nombre et augmentent en taille pour les mélanges riches en E7 dû à la coalescence des gouttelettes.

Dans le mélange du copolymère IBOA 2-EHA / E7, on remarque que les gouttelettes cristaux liquides ont une taille plus importante ceci est due à l'ajout du monomère 2-EHA qui diminue la rigidité du réseau polymère, il le rend plus souple ce qui va permettre aux gouttelettes de circuler plus librement et de se fusionner entre elle.

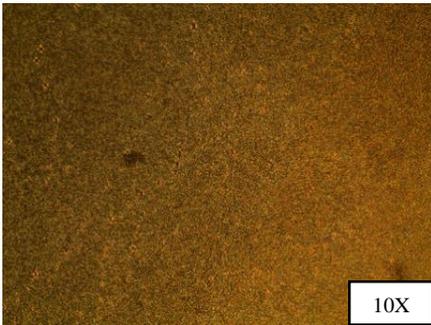
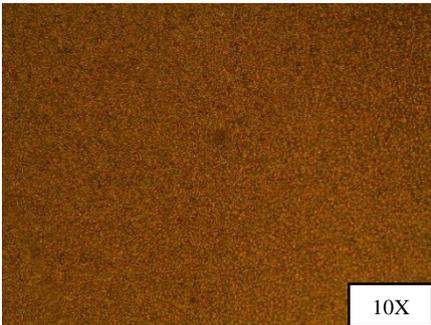
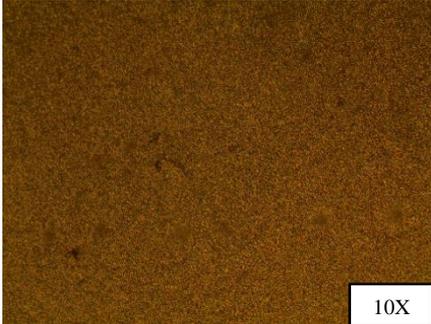
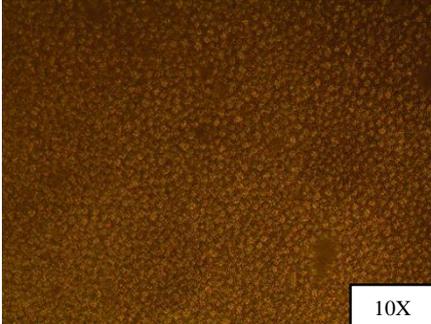
	(40/60) %	(30/70) %
<p>IBOA / E7 40 minutes</p>		
<p>IBOA 2-EHA / E7 40 minutes</p>		

Tableau III.3 : Morphologie des composites IBOA / E7 et copolymère IBOA 2-EHA / E7 à différentes concentrations.

- **Effet du temps de polymérisation**

Le tableau III.4 montre l'évolution de la morphologie des systèmes IBOA / E7 et copolymère IBOA 2-EHA / E7 de concentrations (40/60)% et (30/70)% en fonction du temps de polymérisation suivi par le MOP avec un grossissement de 10X et polariseur analyseur croisé.

Pour chaque système, on a formation des gouttelettes à partir de 15 minutes de polymérisation, ces dernières sont de tailles petites dispersées un peu partout dans la matrice polymère. Plus on augmente le temps de polymérisation, plus on a des structures plus homogènes des gouttelettes CLs, cela signifie que lorsque l'échantillon est durci au stade précoce, la polymérisation se produit dans un certain laps de temps et il faut suffisamment de temps pour que les molécules CL soit capsulées [77]. Pour notre étude les 40 minutes

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

étaient un temps approprié pour les capsuler, de sorte que les gouttelettes de LC étaient uniformément réparties dans ce système.

Du coté concentration, plus elle est élevée plus on a des tailles de gouttelettes plus grandes, ces dernière se fusionnent entre elles.

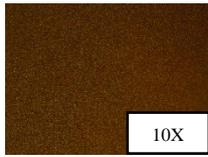
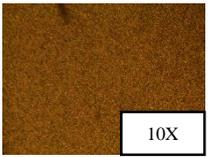
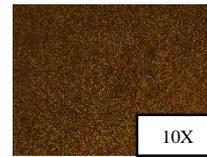
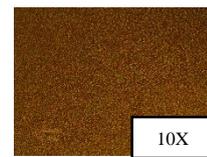
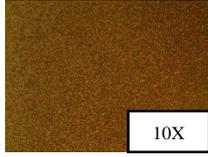
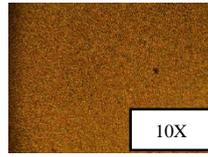
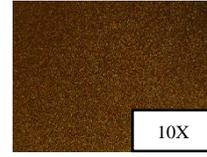
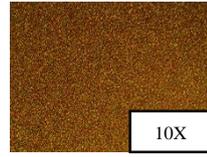
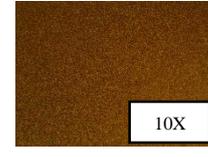
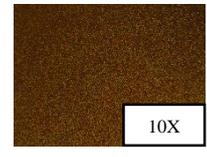
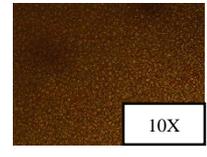
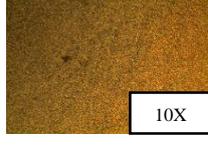
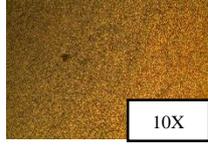
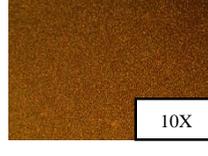
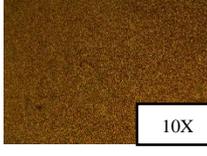
	IBOA / E7 (40/60)	IBOA / E7 (30/70)	IBOA 2-EHA /E7 (40/60)	IBOA 2-EHA /E7 (30/70)
15 minutes				
20 minutes				
25 minutes				
30 minutes				
40 minutes				

Tableau III.4 : Morphologies des composites IBOA / E7 et copolymère IBOA 2-EHA / E7 obtenues à des temps de polymérisation différents.

III. Caractérisation électro-optique

Pour la caractérisation électro-optique, les films PDLCs préparés sont soumis à un champ électrique afin de mesurer leurs transmittances en fonction du voltage appliqué [18-65]. Le mode opératoire consiste à placer l'échantillon dans l'appareil UV-visible qui est réglé sur le mode transmittance balayage spectral entre 200 et 800 nm, où nous avons mesuré sa transmittance sans champ appliqué puis la remesurer avec tensions appliquées dans un domaine de 10-100 volts jusqu'à l'obtention d'un plateau de saturation (état ON).



Figure III.9 : Photographie de l'emplacement du film PDLC.

La mesure des épaisseurs des films PDLC a été faite à l'aide d'un micromètre présenté dans la figure III.10.



Figure III.10 : photographie d'un micromètre.

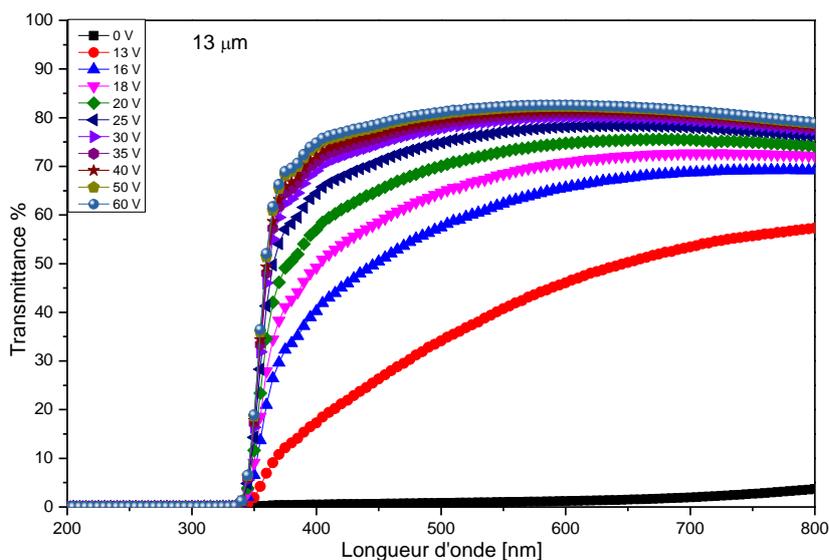
Les systèmes étudiés sont le IBOA / E7 (40/60)% (30/70)% et copolymère IBOA EHA /E7 (30/70)%, leurs résultats électro-optique sont présentés par la suite.

- **Résultats IBOA / E7 (40/60)%**

Les figures suivantes présentent les variations de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du système IBOA /E7 de concentration (40/60)% pour différentes épaisseurs.

Pour tous les spectres, la transmittance dans la région Ultra-Violet est très faible, ce qui est en général la propriété de la matrice polymère. Les données de haute tension sur la figure III.11 présentent un comportement spectral d'états saturé avec un spectre relativement plat. Nous avons obtenus des pentes dans la même direction pour tous les échantillons, ce qui implique que la gouttelette CL partiellement alignée est plus réfléchissante pour la lumière de plus courte longueur d'onde. Lorsque les tensions dans la plage de V_{90} à V_{10} sont appliquées, les directeurs CL à l'intérieur des grosses gouttelettes CL sont pour la plupart alignés, par contre les directeurs près de la surface des petites gouttelettes ne sont pas alignés mais ancrés au mur. La lumière à courte longueur d'onde présente une transmission plus faible, car elle possède en général un indice de réfraction plus élevé, mais la lumière de longueur d'onde longue est rarement influencée par la discordance d'indice due aux LC de surface [77].

Nous remarquons aussi à partir des résultats obtenus que les T_{OFF} sont très bas ce qui implique que nos films sont opaques. Le film d'épaisseur 13 μm répond à de faibles tensions comparées aux autres, les T_{ON} sont aux alentours de 80 %, plus le film est épais et plus l'écart entre le T_{OFF} et le voltage qui suit est petit.



CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

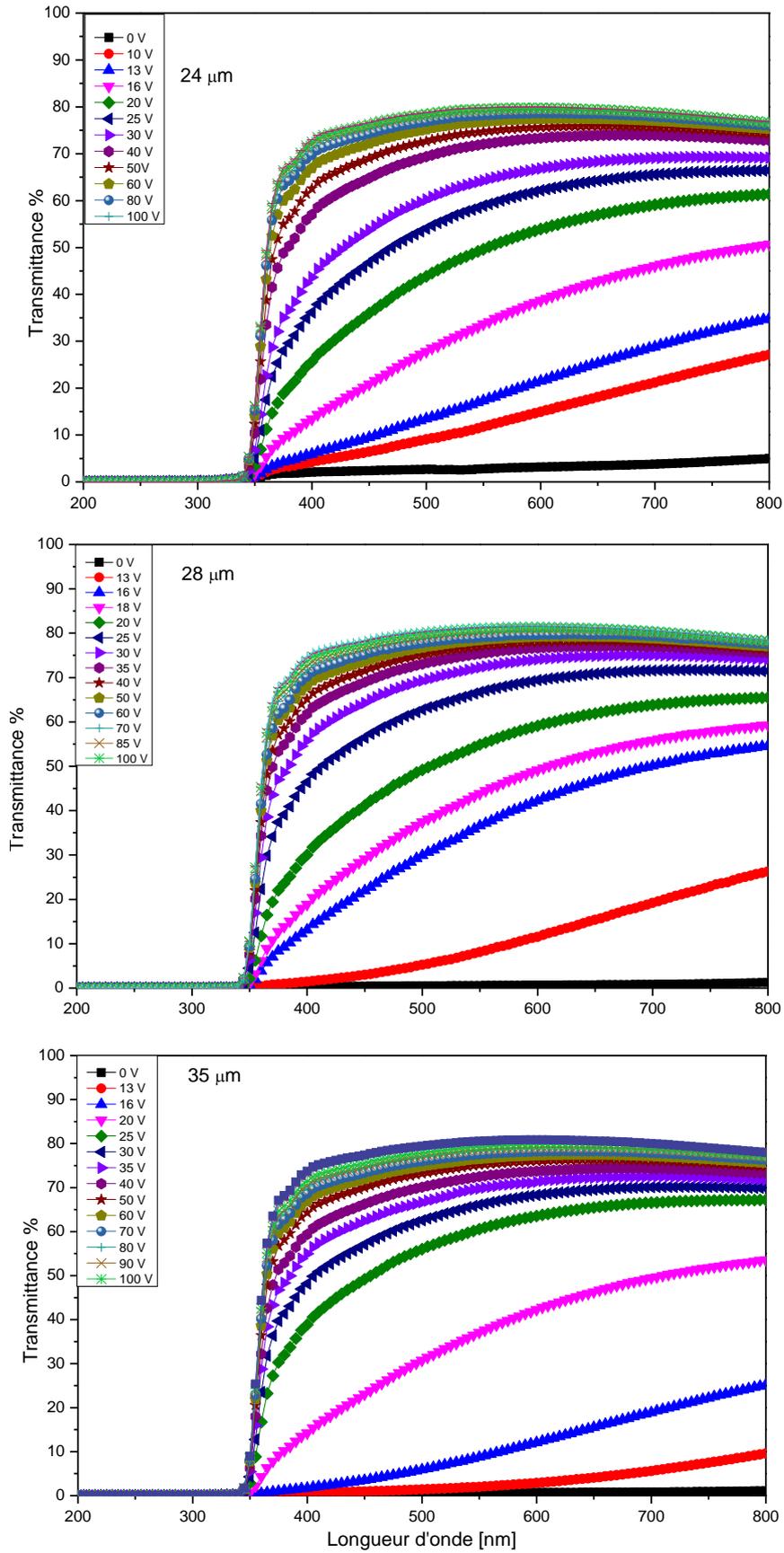


Figure III.11 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde à différentes tension pour des épaisseurs différentes.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les mesures électro-optiques du système IBOA / E7 de concentration (40/60)% sont présentées sur la figure III.12 traduisant les mesures de la transmittance en fonction de la tension appliquée à une longueur d'onde fixe $\lambda = 635$ nm des films qui ont des épaisseurs différentes.

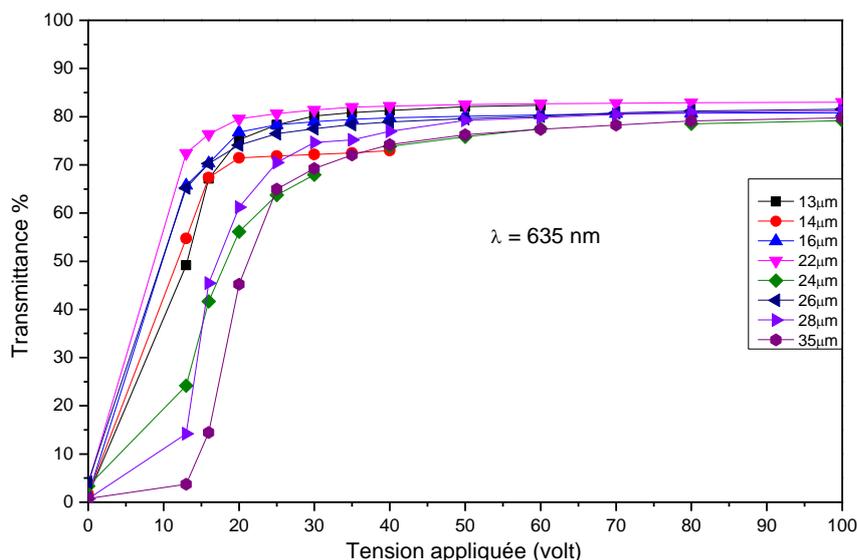


Figure III.12 : Réponse électro-optique du film PDLC (IBOA / E7) (40/60)% pour différentes épaisseurs.

De cette figure nous remarquons qu'on a des T_{OFF} inférieur à 10% qui traduisent l'opacité des films ce qui prouve une bonne séparation de phase. Ce matériau composite possède un voltage de seuil aux alentours de 15 volts et atteint la saturation (état ON) pour un voltage faible de 40 volts et de transmittance aux alentours de 80%, ce résultat montre qu'il y a un bon accord entre les indices de réfraction des gouttelettes de cristal liquide et celui de la matrice monomère.

Les effets de l'épaisseur sur les transmittances T_{OFF} et T_{ON} pour les échantillons (IBOA / E7) de concentration (40/60)% sont présentés sur la figure III.13. La figure montre que la transmittance à l'état ON est pratiquement invariable, ce qui est logique car dans cet état toutes les gouttelettes sont pratiquement alignées suivant le champ indépendamment du film. En revanche la transmittance à l'état OFF diminue en fonction de l'épaisseur du film, plus le film est épais et plus il est opaque.

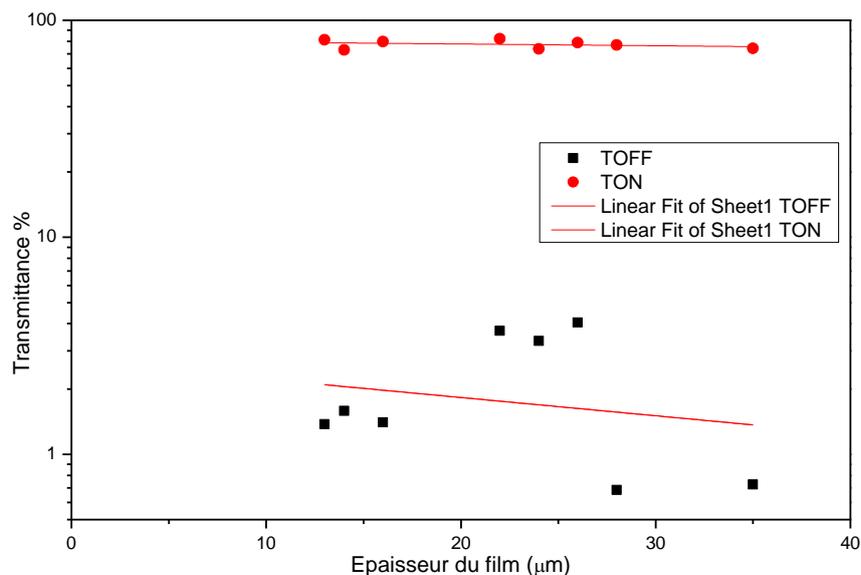
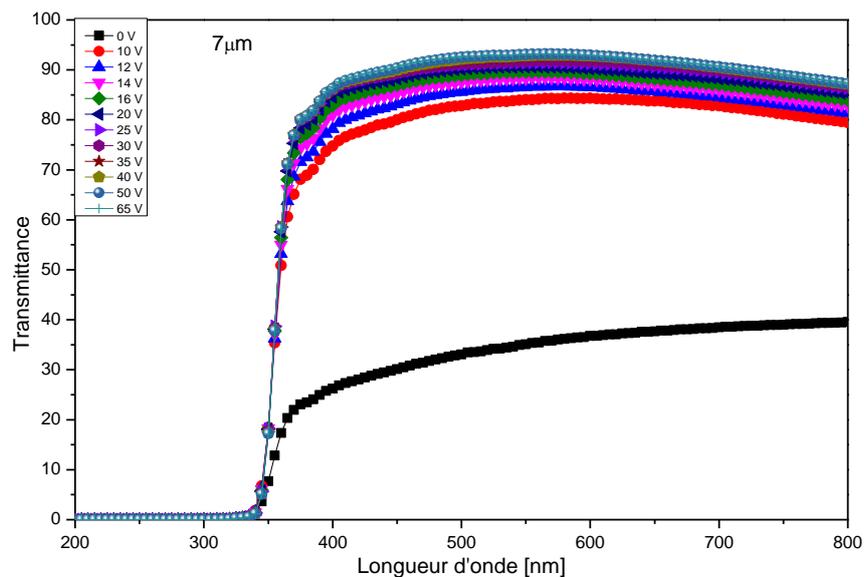


Figure III.13 : La variation du T_{ON} et T_{OFF} en fonction de l'épaisseur du film PDLC IBOA/E7 (40/60)%.

- **Résultats IBOA / E7 (30/70)%**

Dans cette partie nous allons montrer les résultats obtenus par le système IBOA / E7 de concentration (30/70)%. Les figures III.14 présentent les variations de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de ce système.



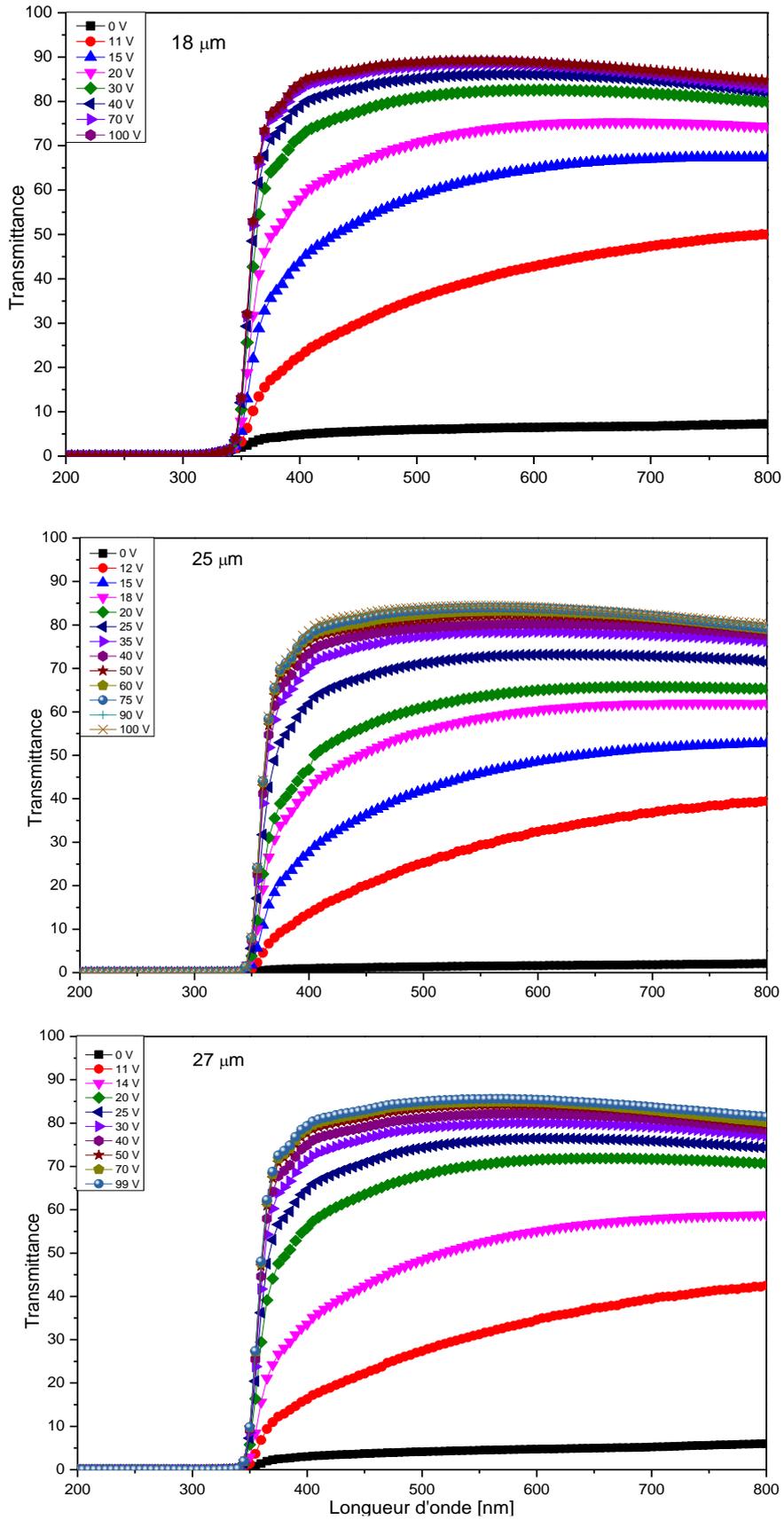


Figure III.14 : Réponses électro-optiques des films PDLC (IBOA / E7) (30/70)% pour différentes épaisseurs.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

De ces résultats, nous observons les spectres de transmittances des films PDLC qui ont été mesurés à différentes tensions d'application. Nous remarquons que les pentes sont dans la même direction pour tous les échantillons, cela signifie que la gouttelette CL partiellement alignée est plus réfléchissante pour la lumière de longueur d'onde courte.

Nous observons aussi que l'échantillon de faible épaisseur a un T_{OFF} élevé par rapport aux autres et il répond à de faibles tensions. L'état saturé est représenté par un spectre plat, c'est les T_{ON} de nos échantillons et qui sont aux alentours de 80 %.

La figure III.15 présente les mesures électro-optiques du composite IBOA / E7 (30/70)%. Pour différentes épaisseurs allant de 7 à 27 μm , nous avons mesuré leurs transmittances en fonction du voltage appliqué. Les films d'épaisseurs 7 et 13 μm ont un T_{OFF} supérieur à 30% traduisant la transparence du film ce qui implique une mauvaise séparation de phase. Pour les films restants, leurs T_{OFF} est inférieure à 10% ce qui prouve une bonne séparation de phase entre le CL et le mélange prépolymère et se traduit l'opacité des films. Le voltage de seuil pour ce matériau est aux alentours de 20 volts, il atteint la saturation (état T_{ON}) pour un voltage de 30 volts et une transmittance aux alentours de 85 pour les films épais et atteint les 90% pour les films de faibles épaisseurs.

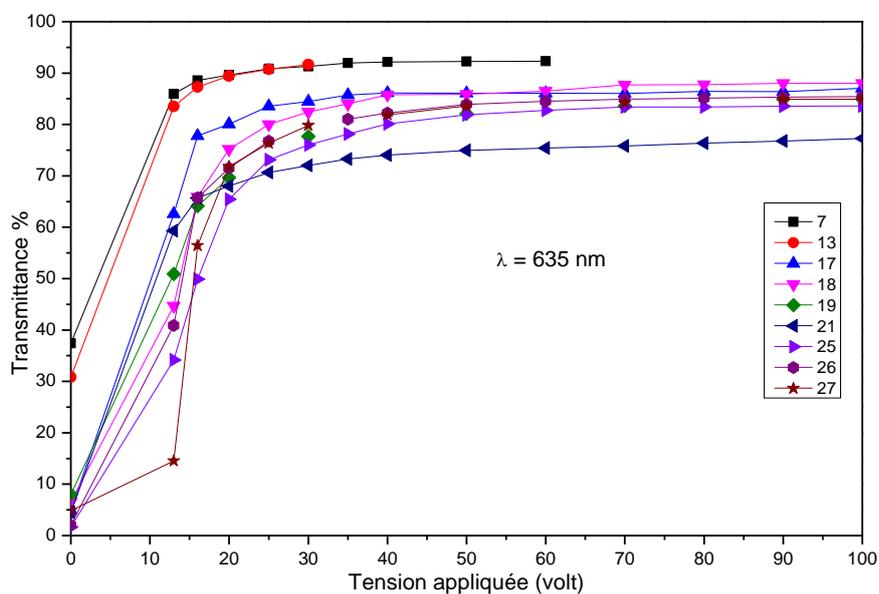


Figure III.15 : Réponse électro-optique du film PDLC (IBOA / E7) (30/70)% pour différentes épaisseurs.

L'étude restante pour ce matériau composite est l'effet de l'épaisseur sur les transmittances T_{OFF} et T_{ON} qui est présenté sur la figure III.16.

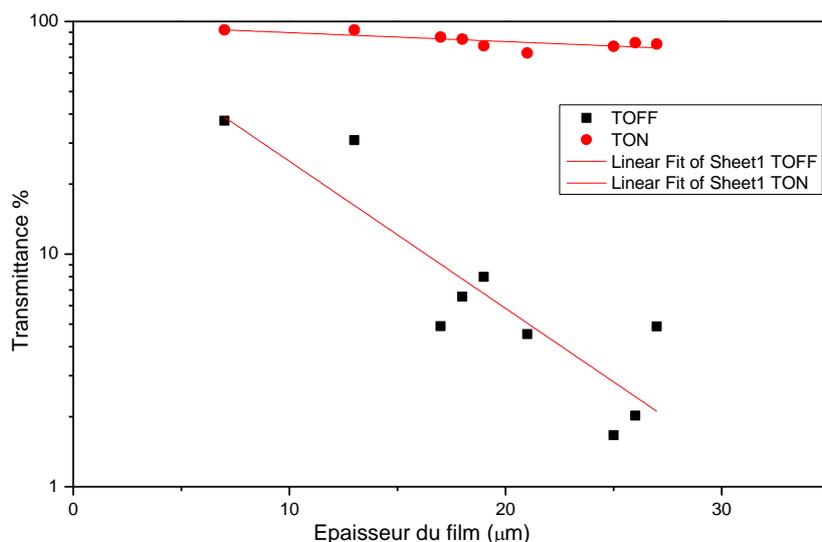


Figure III.16 : Effet de l'épaisseur du film sur TON et TOFF du composites IBOA / E7 (30/70)%.

La courbe montre que la transmittance à l'état T_{ON} est pratiquement invariable, car dans cet état toutes les gouttelettes sont quasiment alignées suivant le champ indépendamment du film et elles sont comprises entre 80% et 90%. Par contre la transmittance à l'état OFF diminue en fonction de l'épaisseur du film, plus le film est épais et plus il est opaque.

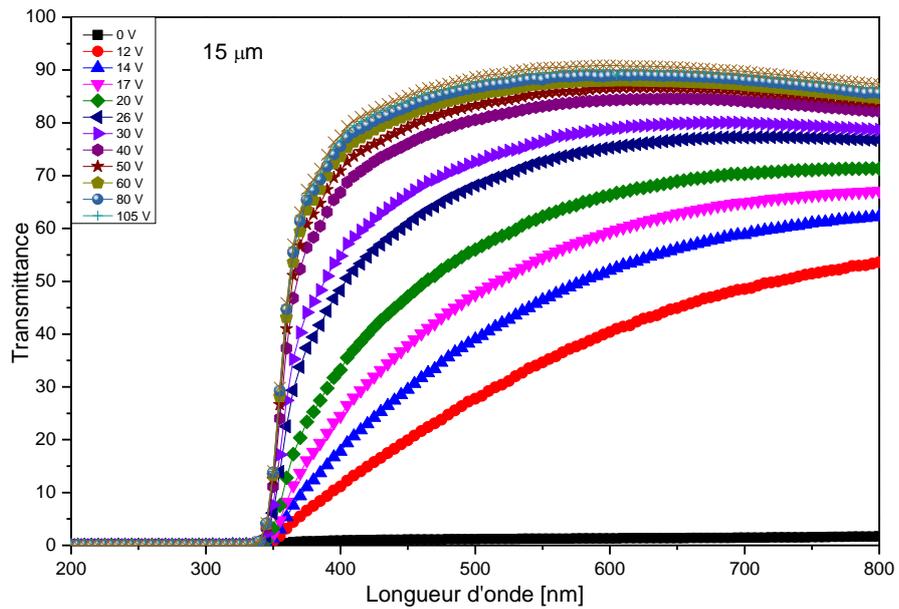
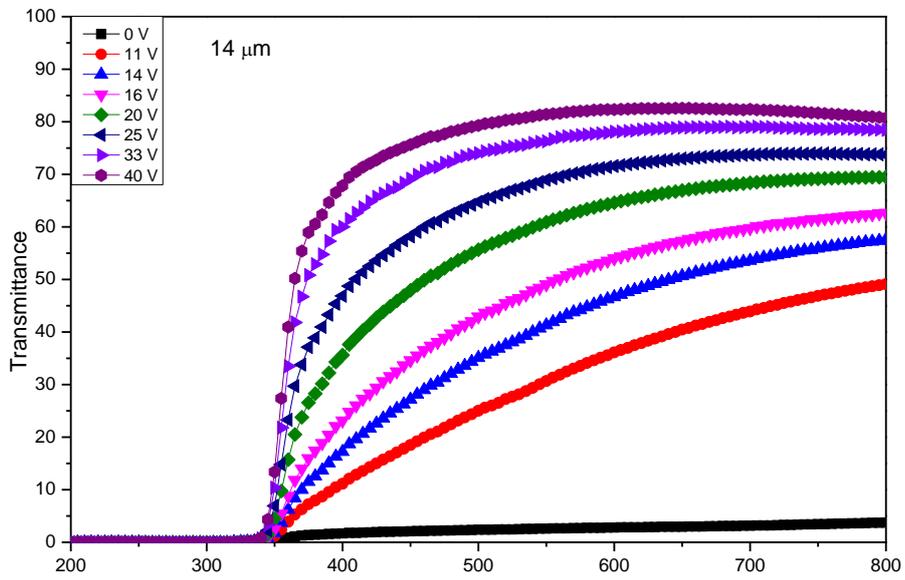
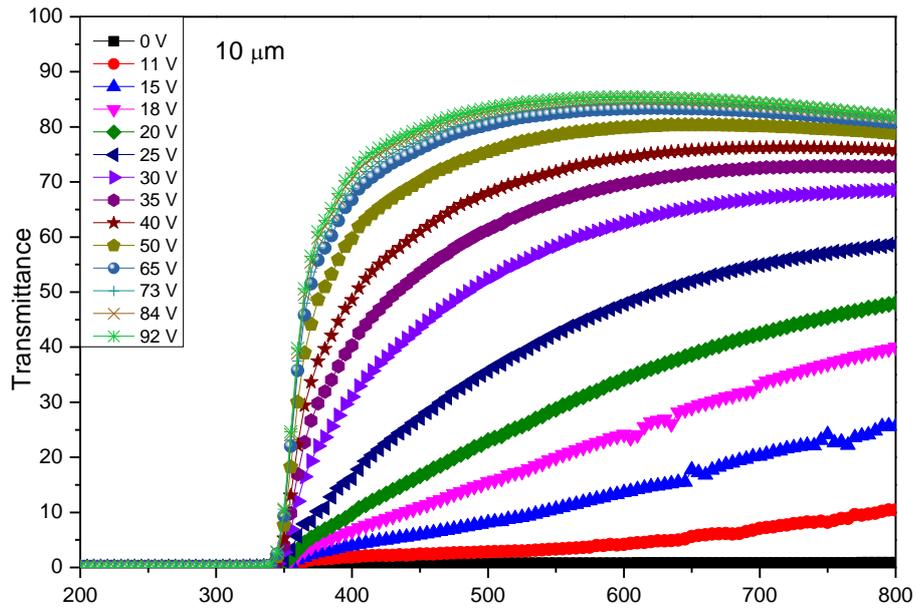
- **Résultats copolymère IBOA 2-EHA / E7 (30/70)%**

Cette troisième partie consiste à étudier l'effet électro-optique d'un matériau composite auquel on a ajouté un autre monomère qui est le 2-EHA afin de rendre le réseau plus souple ce qui va faciliter la mobilité des gouttelettes cristal liquide.

La figure III.17 présente les spectres de transmittance des films PDLC IBOA-2-EHA/E7 (30/70)% en fonction de la longueur d'onde qui ont été mesurés à différentes tensions appliquées. Nous observons que les pentes sont dans la même direction pour tous les échantillons, ce résultat comparé à celui du mélange IBOA/ E7 diffère un peu car les gouttelettes sont de tailles plus importantes, ces dernières sont plus réfléchissantes pour une lumière de longueur d'onde plus longue à celle du mélange IBOA /E7.

L'état saturé est représenté par un spectre plat, c'est la transmittance à l'état ON T_{ON} de nos échantillons et qui sont aux alentours de 80 %. Nous remarquons aussi que les échantillons de faibles épaisseurs ont une meilleure réponse à la tension appliquée comparé au mélange IBOA /E7. Pour tous les échantillons nous avons obtenu des T_{OFF} très bas dues à l'opacité des films.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS



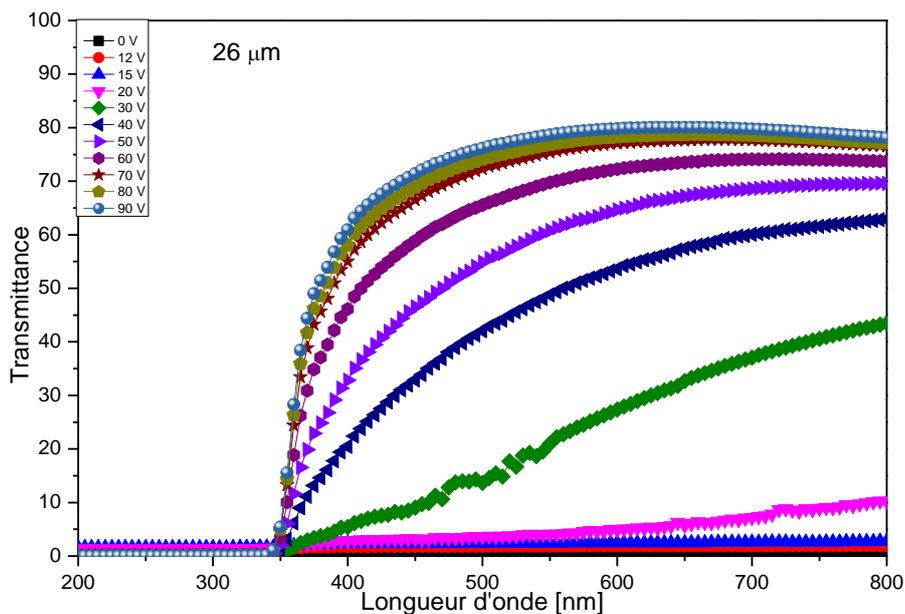


Figure III.17 : Réponse électro-optique du film PDLC (IBOA 2-EHA / E7) (30/70)% pour différentes épaisseurs.

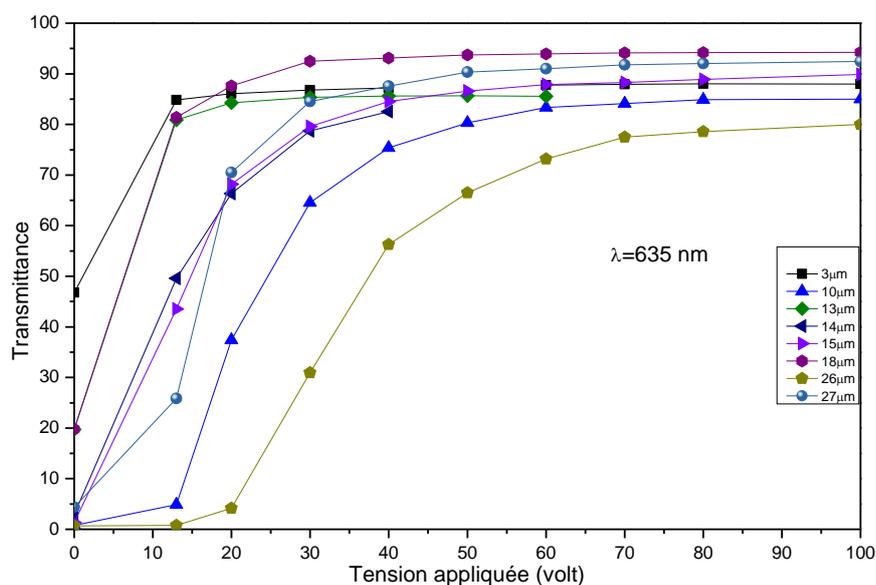


Figure III.18 : Réponse électro-optique du film PDLC IBOA 2-EHA / E7 (30/70)% pour différentes épaisseurs.

Nous avons mesuré la transmittance en fonction du voltage appliqué pour les films PDLC IBOA-2-EHA/E7 (30/70)% d'épaisseur variant entre 3 et 27 µm comme le montre la figure III.18. Le film d'épaisseur 3 µm a un T_{OFF} supérieur à 40% qui traduit la transparence du

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

film, les films restant possèdent un T_{OFF} inférieur à 20% impliquant une meilleure séparation de phase et traduisent aussi l'opacité de ces derniers.

Certaines épaisseurs de ce matériau ont un voltage de seuil aux alentours de 25 volts, ils atteignent la saturation (état T_{ON}) pour un voltage de 35 volts où la transmittance est de 90%. D'autres épaisseurs atteignent la saturation qu'à partir de 60 volts, ils sont moins bon.

La figure III.19 présente l'effet de l'épaisseur des films sur les T_{ON} et les T_{OFF} du matériau composite IBOA-2-EHA / E7 (30/70)%, la courbe indique la transmittance à l'état T_{ON} varie légèrement, par contre la transmittance à l'état OFF est assez élevée à cause de la taille des gouttelettes, et elle diminue en fonction de l'épaisseur du film, plus le film est épais et plus il est opaque.

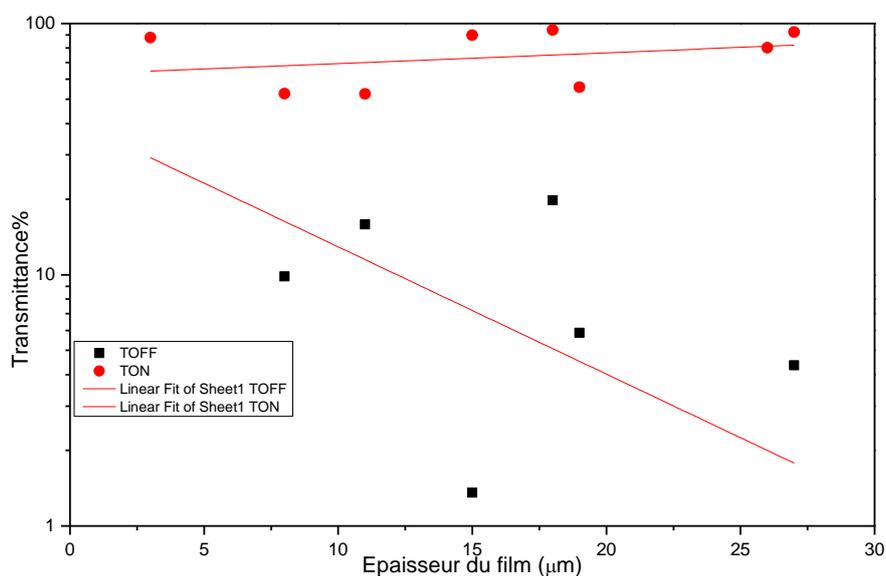


Figure III.19 : Effet de l'épaisseur du film sur T_{ON} et T_{OFF} du composites IBOA / E7 (30/70)%.

- **Comparaison des films**

Afin de mieux voir lequel des matériaux composites a une meilleure réponse électro-optique nous avons fait une superposition des résultats obtenus pour les films de même épaisseurs et de composition différente en CL (30 et 40 %).

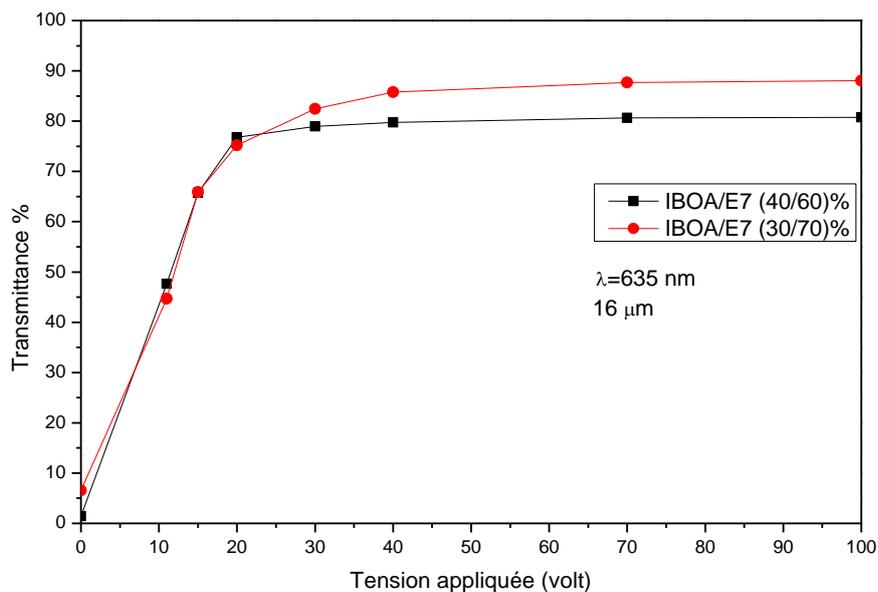


Figure III.20 : Superposition des réponses électro-optiques des films PDLC IBOA / E7 de concentration (30/70%) et (40/60%) obtenus sous UV d'une épaisseur de 16 μm .

La courbe de la variation de la transmittance en fonction de la tension appliquée obtenue pour une longueur d'onde fixe 635 nm et d'épaisseur de 16 μm est présentée dans la figure III.20. Nous remarquons une amélioration de la réponse électro-optique du film PDLC par l'augmentation du E7 dans le mélange où le nombre et les tailles des gouttelettes CL E7 augmentent.

La figure III.21 montre une courbe de la variation de la transmittance en fonction de la tension appliquée pour des films IBOA/E7 et copolymère IBOA-2-EHA/E7 à (30/70)% obtenu pour une longueur d'onde fixe 635 nm et qui ont la même épaisseur de 18 μm . Nous remarquons une amélioration de la réponse électro-optique du film IBOA 2-EHA / E7 par rapport au film IBOA / E7, car il nécessite une tension plus faible pour atteindre l'état transparent et une T_{ON} de transmittance supérieure à celle du film IBOA / E7 ceci est dû à la taille des gouttelettes qui sont plus grande et plus mobiles et dans ce cas elles s'orientent facilement suivant la direction du champ appliqué.

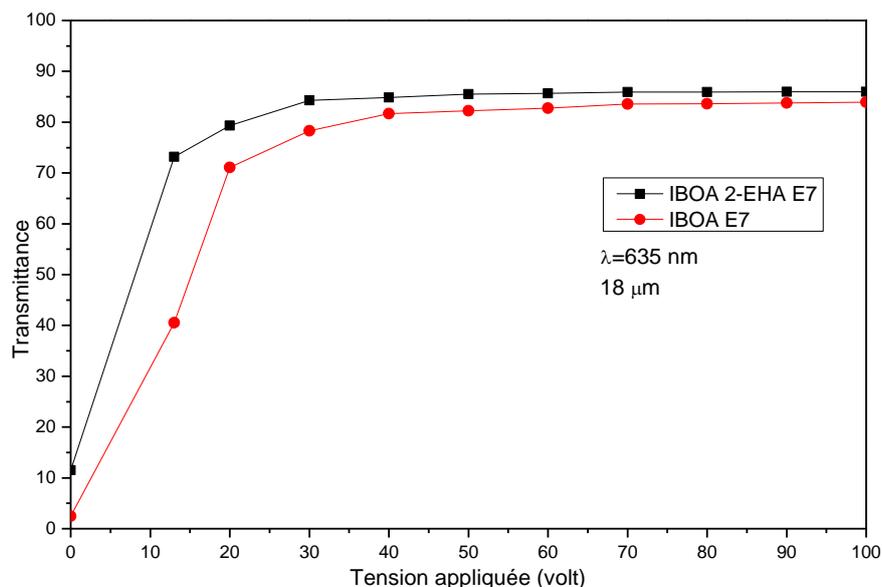


Figure III.21 : Superposition des réponses électro-optiques des films PDLC IBOA 2-EHA / E7 et IBOA / E7 (30/70%) obtenues sous UV et ayant une épaisseur de 18 μm .

IV. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons fait l'étude des films PDLC de deux systèmes IBOA / E7 et IBOA 2-EHA / E7 par différentes techniques de caractérisation. Nous avons commencé par une analyse spectroscopique infrarouge (FTIR) pour voir les bandes caractéristiques de nos matériaux et les suivre pendant la polymérisation. Ensuite dans le deuxième volet, nous avons étudié leurs morphologies à l'aide d'un microscope optique à lumière polarisée (MOP), et pour finir, nous avons fait l'étude des propriétés électro-optiques de ces films à l'aide d'un spectromètre UV-visible. Nous pouvons conclure que les films en présence du monomère 2-EHA ont une meilleure réponse électro-optique.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a porté sur des études de matériaux composites polymères/cristaux liquides, l'objectif principal était d'élaborer et de caractériser ces matériaux de type PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal) qui consiste en la dispersion aléatoire des microgouttelettes de cristal liquide dans une matrice polymère transparente. Ces matériaux composites sont obtenus par la méthode de séparation de phase induite par polymérisation (PIPS) sous rayonnement UV pour des applications électro-optiques.

Afin de réaliser ce travail, nous avons préparé des films PDLC à base de IBOA/HDDA/Darocur/E7 et de copolymère IBOA-2EHA/HDDA/Darocur/E7. L'élaboration de nos échantillons a été effectuée par la méthode de séparation de phases induite par polymérisation. Elle consiste à obtenir un mélange homogène du monomère, de l'agent réticulant, du photo-amorceur et du cristal liquide en l'irradiant par la suite sous UV.

Dans le premier chapitre, nous avons introduit des concepts généraux sur les cristaux liquides, les polymères et les matériaux composites polymère/cristal liquide. Ensuite, dans le deuxième chapitre nous avons donné une description détaillée sur les techniques de caractérisation utilisées lors de notre travail. Le principe de fonctionnement et le mode opératoire de la Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR), la microscopie optique à lumière polarisée (MOP), et la spectrophotométrie UV- visible ont été détaillé. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus.

La cinétique de polymérisation de différents monomères de types acryliques à l'aide de la spectroscopie infrarouge. Ensuite nous avons eu recours au microscope optique à lumière polarisée (MOP) afin d'observer l'évolution de la taille des gouttelettes du cristal liquide E7 suivant la composition et le temps de polymérisation. Les résultats obtenus par l'analyse UV-Visible montrent que les composites IBOA/E7 et IBOA-2-EHA/E7 de composition 30/70 W.t % en CL, sous un champ appliqué à différentes tensions, possèdent des tensions de seuil et des transmittances T_{off} faibles, et des transmittances à l'état ON élevées à des tensions faibles dans l'intervalle de 20 à 40 Volt. Ce qui nous permet de déduire que la meilleure composition de ces matériaux pour avoir les meilleures propriétés électrooptiques est celle pour 70% en cristal liquide E7 par rapport aux mélanges de composition 40/60 W.t % en CL. Une augmentation de la concentration du cristal liquide au sein du mélange conduit généralement à l'augmentation des performances électro-optiques, comme les tensions de seuil et celle de saturation. Les films à base de IBOA-2-EHA/E7 montrent aussi une amélioration remarquable dans les propriétés électro-optiques, dans ce cas, elle est dûe à la

CONCLUSION GENERALE

présence du 2-EHA qui rend le réseau souple et facilite la mobilité des gouttelettes CLs dans le mélanges.

Pour conclure, plusieurs facteurs peuvent influencer les réponses électro-optiques telles que l'épaisseur du film, la morphologie, la composition et l'indice de réfraction du cristal liquide, la tension appliquée...

Perspectives :

Dans l'avenir, plusieurs axes de recherche pourront nous permettre d'élargir et de compléter ce travail de mémoire vers différentes directions.

- ✓ Faire étude par un microscope électronique à balayage (MEB) pour déterminer la taille des gouttelettes CL au sein de la matrice polymère de nos matériaux.
- ✓ Etude par la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier « FTIR » pour mesurer le taux de conversion de ces composites à différentes compositions.
- ✓ Il serait aussi intéressant d'approfondir l'étude des propriétés électro-optiques des films PDLC à base du copolymère IBOA/2EHA en fonction du pourcentage massique du monomère 2-EHA utilisé pour voir son influence.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Wang. K, Li. X, Zhao. R, Huai. R, Ma. H, and Sun. Y, "Effect of 1-ethynyl-4-(trifluoromethyl) benzene on polymer network liquid crystal," *Liq. Cryst.*, vol. 48, no. 7, pp. 945-954, 2021, doi : 10.1080/02678292.2020.1836278.
- [2] Kooij VD, Hanne M, Broer DJ, et al. Electroplasticization of liquid crystal polymer networks. *ACS Appl Mater Interfaces*. 12 (17):19927–19937 ; 2020.
- [3] Liu CK, Chen WH, Li CY, et al. High-contrast and scattering-type transfective liquid crystal displays based on polymer-network liquid crystals. *Polymers*. 12(4):739 ;2020.
- [4] Nasta E, Ska EU, Mucha M, et al. Effect of curing progress on the electrooptical and switching properties of PDLC system. *J Appl Polym Sci*. 71(3):455–463 ;2015.
- [5] Yuan YC, Li Y, Chen CP, et al. Polymer-stabilized blue-phase liquid crystal grating cured with interfered visible light. *Opt Express*. 23(15): 20007–20013 ; 2015.
- [6] Li X, Yang WQ, Yuan C-L, et al. Enhanced low-temperature electro-optical Kerr effect of stable cubic soft superstructure enabled by fluorinated polymer stabilization. *Sci Rep*. 7:10383 ; 2017.
- [7] Bernai. J. D et Fankuchen. I, *Gen.Physiol. J*,25.111-165, 1941.
- [8] Reinitzer. F, *Monatsh, Chem*.9,421, 1888.
- [9] Lehmann. O, *physikol. Z, Chem*.4,462, 1889.
- [10] Robinson. C, Wardet. J. C, Beevers. R. B, Liquid crystal line structure in polypeptide solutions. part2. *Trans. Faraday Soc.*,5429-42, 1958.
- [11] Meyer. R. B, *phys. Rev. Lett.*, 22, 918-921, 1969.
- [12] Mebrouk. D. Synthèse et étude des propriétés de nouveaux cristaux liquides monomériques thermotropes. Département de chimie Université Badji Mokhtar- Annaba : s.n., Thèse doctorat 2015.
- [13] Ingo Dierking, Shakhawan Al-Zangana. *Lyotropic Liquid Crystal Phases from Anisotropic Nanomaterials*.2017.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [14] SUISSSE J. Moise. Electrosynthèse de nanoparticules métalliques en milieu liquide ionique supramoléculaire. Université de Strasbourg : s.n., Thèse doctorat 2009.
- [15] BAYON. C. Microlentilles et micro-miroirs en cristal liquide cholestérique. Université de Toulouse : s.n., Thèse doctorat 2015.
- [16] Lehm. J. M, chimie et physico-chimie des polymères, Ed. Dunod, Paris, 127-128, 2002.
- [17] BOURICHE A. Étude électro-optique des films PDLC à base de matrice acrylique. Département de physique Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen : s.n., Mémoire de magister 2012.
- [18] BENEDDINE. K. Etude des propriétés électro-optique des mélanges polymères / cristaux liquides. Département de physique Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen :s.n., Mémoire de master 2017.
- [19] Nobili. M, Grenet. J, Cluzeau. P, Binet. C, and Ismaili. M, “Yahia BOUSSOUALEM Propriétés électro-optiques et diélectriques de cristaux liquides photo-ferroélectriques.,” 2011.
- [20] Riber Sandra, Ferrand Matthieu, "Les cristaux liquides et leurs applications" ; <<http://etudiant.univ-mlv.fr/~mferra02/index-htm>>.
- [21] Javadian. S, Dalir. N, Gilani. A. G, Kakemam.J, Yousefi. A, « A new approach to study interaction parameters in cyanobiphenyl liquid crystal binary systems », J. Chem. Thermodyn., vol. 80, p. 22-29, 2015.
- [22] Zhou. L, Chen. G, W. Shen, Zhang. C, and Lanying. Z, "Effect of functionality of thiol on the optical properties of liquid crystals/polymer composite films," *Liq. Cryst.*, vol. 48, no. 3, pp. 313-321,2021, doi : 10.1080/02678292.2020.1781942.
- [23] Hu JG, Zhou YM, Zhang T. Les nouveaux diffuseurs optiques basés sur les charges de microsphères creuses de boehmite. Mater Lett. 136 :114-117 ; 2014.
- [24] B. Mahmoud, “Etude de systèmes macromoléculaires complexes par spectrométrie vibrationnelle,” p. 114, 2007.
- [25] BERRIAH. N. Contribution à l’étude thermodynamique des diagrammes de phases de

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

type PDLC. Département de physique Université de Tlemcen : s.n., Thèse de magister 2009.

[26] Flory P. J., "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press, New York. 1953

[27] Mercier J. P., Maréchal E., Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. «Traité des matériaux. Vol13 : Chimie des polymères», 1993.

[28] Montagne, G.W.Ehrenstein et F.Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications. Hermès, Paris : s.n., 2000.

[29] Kausch. H, Heymans. N, Plummer. C. J, Decroly. P. Traité des matériaux. Vol14 : Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes : s.n., 2001.

[30] Hakemi. H. Industrial development of plastic PDLC : *Liq Cryst Today* (3) :7-12, 1998.

[31] J. W. Doane, N.A Vaz, B.G. Wu et S.Zumer. *Appl. Phys.Lett.* 48 269-271, 1986.

[32] Doane JW; Golemme A .; West J .; Whitehead J .; Wu BG *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 165, 511–532, 1988.

[33] Cheng, Z., et al. NIR-VIS-UV light-responsive actuator films of polymer-dispersed liquid crystal/graphene oxide nanocomposites. *ACS Appl. Mater., Interfaces* 2015, 7, 27494-27501.

[34] Yu, L., et al. Photomechanical response of polymer-dispersed liquid crystals/graphene oxide nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 8501-8506.

[35] Ding. X, Cao. M, Liu. H, Cao. H, Li. W, and Yang. H, "A study of electro-optical properties of PDLC films prepared by dual UV and heat curing," *Liq. Cryst.*, vol. 35, no. 5, pp. 587–595, 2008.

[36] Mucha. M, *Prog. Polym. Sci.* 28, 845, 2003.

[37] Wang D, Zhang L, Xing Y et al. Etude des propriétés électro-optiques du polyimide films à cristaux liquides dispersés dans un polymère. *Liq Cryst.* 42(12):1689-1697 ;2015.

[38] Lin. H et al., "Effects of the methacrylate monomers with different end groups on the morphologies, electro-optical and mechanical properties of polymer dispersed liquid crystals

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

composite films," *Liq. Cryst.*, vol. 48, no.5, pp. 722-734,2021, doi : 10.1080/02678292.2020.1815091.

[39] Vijay Kumar Thakur, Michael R.Kessler.livre :liquid crystalline polymers. USA :s.n., 2016.

[40] Ferguson. J. L, SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap. 16, 68, 1985.

[41] BENMOUNA. M. R, Thèse de L'Université de Tlemcen 2007.

[42] Amundson. K, van Blaaderen. A, et P. Wiltzius, « Morphology and electro-optic properties of polymer-dispersed liquid-crystal films », *Phys. Rev. E*, vol. 55, no 2, p. 1646-1654, févr. 1997.

[43] Maschke. U, Coqueret. X, et Loucheux. C, « Polymer-dispersed liquid crystal materials prepared by electron-beam-initiated polymerization », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 56, no 12, p. 1547-1555, juin 1995.

[44] Ohta. S, Inasawa. S, Yamaguchi. Y, « Size control of phase-separated liquid crystal droplets in a polymer matrix based on the phase diagram », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 50, no 12, p. 863-869, juin 2012.

[45] Bashokouh. F and Ramakrishnan. R, "Avances RSC," pp. 29395–29420, 2017.

[46] Shao LS, Li JJ, Zhang YL et al. Effet de l'agent macro-RAFT sur la morphologie des cristaux liquides dispersés dans un polymère. *Liq Cryst.* 41(5):652–661 ; 2014.

[47] Zhang HM, Zhong TJ, Chen M, et al. Les propriétés physiques du mélange molécules de cristaux liquides à terminaison alcène/E8 et les propriétés électro-optiques telles qu'elles sont dopées dans des systèmes de cristaux liquides dispersés dans un polymère. *Liq Cryst.* 45(8) :1118–1128 ; 2018.

[48] K. Li *et al.*, "Controlling morphological and electro-optical properties via the phase separation in polymer/liquid-crystal composite materials," *Liq. Cryst.*, vol. 47, no. 2, pp. 238–247, 2020.

[49] Nwabunma. D, Kyu. T.Phase behavior, photopolymerization, and morphology development in mixtures of eutectic nematic liquid crystal and photocurable monomer,

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Polymer. 42 801-806, 2001.

[50] Ahmad. F, Jamil. M, Lee. J. W, Kim. S. R, and J. Jeon, “Affichage Crystal (PDLC): une étude d ’ analyse détaillée,” vol. 12, pp. 685–692, 2016.

[51] Han C, Zhou L, Ma HP et al. Fabrication d'un dispositif anti-voyage contrôlable avec une structure stratifiée de micro-perle et un film de cristaux liquides dispersés dans un polymère. *Liq Cryst.* 46(15):2235–2244 ; 2019.

[52] CaoMX, Zhang YT, Song XX et al. Émission spontanée amplifiée améliorée dans un cristal liquide dispersé dans un polymère dopé par des points quantiques. *Nanotechnologie.* 27(26):26LT01 ; 2016.

[53] Ni ML, Chen GN, Sun HW et al. Cristaux liquides dispersés par polymère holographique bien structuré en utilisant de l'acrylamide et des nanoparticules de ZnS de dopage. *Mater Chem avant.* 1(2):294–303 ; 2017.

[54] BOURICHE. A. Etude de la solubilité des mésogènes dans une matrice polyacrylique. Département de physique Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen : s.n., Thèse doctorat 2017.

[55] Bedjaoui, L.; Gogibus, N.; Ewen, B.; Pakula, T.; Coqueret, X.; Benmouna, M.; Maschke, U., Preferential Solvation of the eutectic mixture of liquid crystal E7 in a polysiloxane. *Polymer* 45, 6555-6560, 2004.

[56] Brás, A., R., E.; Henriques, S.; Casimiro, T.; Aguiar-Ricardo, A.; Sotomayor, J.; Caldeira, J.; Santos, C.; Dionísio, M., Characterization of a Nematic Mixture by Reversed-Phase HPLC and UV Spectroscopy: Application to Phase Behavior Studies in Liquid Crystal- CO 2 Systems. *Liq. Cryst.* 34, 591-597, 2007.

[57] Dzhons. M. M, Bulgakova. S. A, Pantyukhina. I. A, and Kazantzeva. I. A, “Effects of chemical structure and composition of the polymer matrix on the morphology and electro-optical performance of polymer-dispersed liquid crystal films,” *Liq. Cryst.*, vol. 38, no. 10, pp. 1263–1268, 2011. doi: 10.1080/02678292.2011.605914.

[58] Smith. G. W et Vaz. N. A, « Methods for Determination of Solubility Limits of Polymer-Dispersed Liquid Crystals », *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst.*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Liq. Cryst., vol. 237, no 1, p. 243-269, déc. 1993.

[59] Cooper. J, « Compositional Analysis of Merck E7 Liquid Crystal Intermediates Using UltraPerformance Convergence Chromatography (UPC2) with PDA Detection », Waters Appl. Note 720004814en Date, 2013.

[60] Isabel. A, Petrova. K, Teresa. M, and Sotomayor. J, “New Polymer Networks for PDLC Films Application,”. , doi: 10.5772/48203. *New Polym. Spec. Appl.*, 2012.

[61] Benkhald. L, Traisnel. A, Coqueret. X, Maschke. U*, Abdoune. F. Z, et L. Mechernene, « Electrooptical and Morphological Properties of Ultraviolet- and Electron Beam – cured Monomer/liquid Crystal Mixtures », *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 422, no 1, p. 153-162, janv. 2004.

[62] Kara Slimane. S, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2003).

[63] Value given by Merck KGa, Darmstadt, Germany.

[64] ZEGGAI. N. Etude thermophysique des copolymères réticulés à base de l'Isobornylacrylate : Approche expérimentale et modélisation. Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen : s.n., 2018.

[65] BENCHOHR. S. Les propriétés morphologiques et électro-optiques du système isobornyle acrylate / cristal liquide. Département de chimie Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen : s.n., Mémoire de master 2020.

[66] Hacquard. O. G, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologie, Lille, 1998.

[67] Nastel. E, Zuranska. E, Mucha. M, *J. Appl. Polym. Sci.* 71,455, 1989.

[68] Abbate. M et al., *Mater. J. Sci.*, **35**, 999-1008, 2000.

[69] Barghava. R, Wang Shi-Qing, Koenig. J. L, *Adv. Polym. Sci.*, **163**, 137-191, 2003.

[70] FARCAS. F;, Mouillet. V;, BATTAGLIA. V;, BESSON. S;, PETITEAU. C;, and LE CUNFF. F, “Identification et dosage par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier des copolymères SBS et EVA dans les liants bitumineux,” *Méthode D'Essai 71*, no. ME 71, p. 16P, 2009.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [71] Maschke. U, Roussel. F, Buisine. J. M, Coqueret. X, *J. Thermal Anal.* 51, 737, 1998.
- [72] Th. M. O, A. U. X. S. Biom, Formation. G, and Page. I, “Microscopie Optique Theorique Et Appliquee,” 2009.
- [73] Mark. H et al., *Encycopaedia of polymer science and engineering*, Ed. John Wiley, NY 1987.
- [74] Starink. M. J, « Activation energy determination for linear heating experiments: deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral », *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no 2, p. 483-489, janv. 2007.
- [75] Lizotte. J. R, T.E. long, Stable free radical polymerization kinetics of alkylacrylate monomers using in situ FTIR spectroscopy : Influence of hydrocyl-containing monomers and additives, *Macromol. Chem. Phys.* 205 692-698 ;2004. doi : 10.1002/macp.200300110.
- [76] Dali Youcef. B, Bouchaour. T, Machke. U, Phase Behavior of Poly(n-butylacrylate) and Poly(2-ethylhexyl acrylate) in Nematic Liquid Crystal E7, *Macromol. Symp.* 303 10-16 ; 2011. doi : 10.1002/masy.201150502.
- [77] Kim. Y, Jung. D, Jeong. S, Kim. K, Choi. W, and Seo. Y, “Optical properties and optimized conditions for polymer dispersed liquid crystal containing UV curable polymer and nematic liquid crystal,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 3, pp. 292–297 ; 2015, doi: 10.1016/j.cap.2014.12.027.

Résumé : Le contenu de ce travail est l'élaboration et la caractérisation des films PDLC composés d'IBOA /E7 et IBOA 2-EHA /E7 de concentrations (40/60) et (30/70)%. Les PDLC sont des matériaux composites qui se composent de gouttelettes de cristal liquide de la taille d'un micron noyées dans une matrice polymère solide. Leurs propriétés optiques et électro-optiques uniques les rendent appropriés pour des applications dans divers domaines technologiques. Ces systèmes sont élaborés par photopolymérisation sous rayonnement UV de deux mélanges différents, le premier est constitué du monomère Isobornyl acrylate (IBOA), du cristal liquide E7 en présence du photo-amorceur Darocur 1173 et l'agent réticulant (HDDA). Le deuxième mélange contient les mêmes composants du premier à l'exception du monomère 2-Ethylhexyl acrylate (2-EHA). Une caractérisation des échantillons et un suivi de polymérisation a été fait par spectroscopie infrarouge (FTIR), ensuite une étude par microscope optique à lumière polarisée (MOP) a été réalisé pour voir la morphologie des films et nous avons fini par la caractérisation électro-optique des mélanges polymérisés pour comprendre le comportement sous l'effet d'un champ électrique des systèmes étudiés.

Mot clé : cristal liquide E7, matériaux composite PDLC, monomère acrylique, séparation de phase induite par polymérisation, caractérisation électro-optique.

Abstract : The content of this work is the development and characterization of PDLC films composed of IBOA /E7 and IBOA 2-EHA /E7 of concentrations (40/60) and (30/70)%. PDLCs are composite materials that consist of micron-sized liquid crystal droplets embedded in a solid polymer matrix. Their unique optical and electro-optical properties make them suitable for applications in various technological fields. These systems are developed by UV light curing of two different mixtures, the first one is made of the monomer Isobornyl acrylate (IBOA), the liquid crystal E7 in the presence of the photoinitiator Darocur 1173 and the cross-linking agent (HDDA). The second mixture contains the same components as the first except for the monomer 2-Ethylhexyl acrylate (2-EHA). A characterization of the samples and a follow-up of the polymerization was done by infrared spectroscopy (FTIR), then a study by polarized light microscope (MOP) was carried out to see the morphology of the films and we finished by the electro-optical characterization of the polymerized mixtures to understand the behavior under the effect of an electric field of the studied systems.

Key words : liquid crystal E7, composite materials PDLC, acrylic monomer, polymerization-induced phase separation, electro-optical characterization.

ملخص: محتوى هذا العمل هو تطوير وتوصيف أفلام PDLC المكونة من IBOA/E7 و IBOA 2-EHA/E7 بتركيزات (40/60) و (30/70)%. PDLC عبارة عن مواد مركبة تتكون من قطرات بلورية سائلة بحجم ميكرون مضمنة في مصفوفة بوليمر صلبة. تجعل خصائصها البصرية والكهربائية الضوئية الفريدة من نوعها مناسبة للتطبيقات في مختلف المجالات التكنولوجية. تم تطوير هذه الأنظمة عن طريق البلمرة الضوئية تحت الأشعة فوق البنفسجية لخليطين مختلفين، الأول يتكون من مونومر إيزوبورنيل أكريلات (IBOA)، والبلور السائل E7 في وجود Darocur 1173 وعامل التشابك (HDDA). يحتوي الخليط الثاني على نفس مكونات الأول باستثناء المونومر 2-إيثيل هكسيل أكريلات (2-EHA). تم إجراء توصيف للعينات ومتابعة البلمرة عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، ثم تم إجراء دراسة بواسطة المجهر الضوئي مع الضوء المستقطب (POM) لمعرفة شكل الأفلام وانتهينا مع التوصيف البصري للخلائط المبلمرة لفهم السلوك تحت تأثير المجال الكهربائي للأنظمة المدروسة.

الكلمات المفتاحية: الكريستال السائل E7، المواد المركبة PDLC، مونومر الأكريليك، فصل الطور الناجم عن البلمرة، التوصيف الكهروضوئي.