

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

L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID-TLEMCCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

UNITE DE RECHERCHE "MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES"

THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

Docteur en Physique - Option Physique Energétique et Matériaux

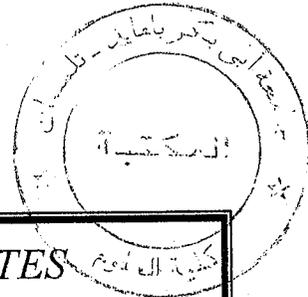
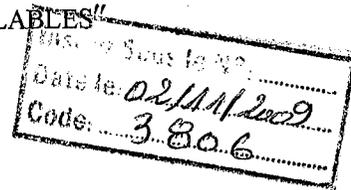
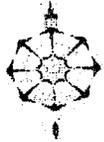
Par

Mohamed Réda BENMOUNA

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES
PHYSIQUES DE MATERIAUX COMPOSITES DE
POLYMERES

Soutenance prévue le 16 Janvier 2007 devant le jury :

N. E. CHABANE-SARI	Professeur Université de Tlemcen	Président
B. BENYOUCEF	Professeur Université de Tlemcen	Directeur de thèse
J. P. CHARLES	Professeur Université de Metz	Examinateur
A. SAIDANE	Professeur ENSET d'Oran	Examinateur
M. BELAIDI	Professeur ENSET d'Oran	Examinateur
M. BELHAMEL	Directeur de Recherche CDER d'Alger	Examinateur



Dédicaces

A mon cher père, pour ses encouragements

*A ma chère mère, qu'elle trouve ici le fruit de son lourd
sacrifice*

*A mon épouse et mon fils Anes, pour leur présence
réconfortante au quotidien et dans les moments difficiles*

SOMMAIRE

Préambule	4
Résumé des travaux	8
Introduction générale	11
Chapitre 1 : Concepts généraux sur les composites polymère / cristaux liquides et leurs applications	14
1.1. Généralité sur les CL	14
1.2. Anisotropies optique et diélectrique des CL	18
1.3. Matériaux composites formés de polymère / CL	19
1.4. Applications	20
Chapitre 2 : Systèmes étudiés, méthodes de préparation et techniques d'analyse	28
2.1. Systèmes étudiés	28
2.1.1. Thiol-ènes, Acrylates	29
2.1.2. Cristal liquide (CL)	29
2.1.3. Photoamorceurs	30

2.2. Méthodes de préparation des échantillons	34
2.2.1. <i>Microencapsulation</i>	34
2.2.2. <i>Séparation de phase induite thermiquement ou thermally Induced Phase Separation (TIPS)</i>	35
2.2.3. <i>Séparation de Phase Induite par Evaporation de Solvent ou Solvent Induced Phase Separation (SIPS)</i>	35
2.2.4. <i>Séparation de Phase Induite par Polymérisation ou Polymerization Induced Phase Separation (PIPS)</i>	35
2.3. Sources de photopolymérisation	36
2.3.1. Rayonnement UV à l'aide d'une lampe Minicure	36
2.3.2. Rayonnement UV à l'aide d'une lampe Philips TL08	38
2.3.3. D'autres sources	38
2.4. Techniques utilisées	38
2.4.1. <i>Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i>	38
2.4.2. <i>Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)</i>	41
2.4.3. <i>Spectroscopie UV-visible</i>	44
Chapitre 3 : Résultats : Système Thiol-ène / E7	50
3.1. Morphologie des films et distribution des tailles de gouttes	50

3.2. Propriétés électro-optiques	53
3.2.1. <i>Sélectivité spectrale</i>	54
3.2.2. <i>Biréfringence</i>	58
3.3. Cinétique de photopolymérisation	62
Conclusion et perspectives	70
Références	73

Préambule

Cette thèse est le fruit de travaux effectués à Tlemcen, Lille et Mayence. J'ai eu mon premier contact avec la thématique de la thèse à l'Université de Tlemcen en 2000 avec un mémoire de DES sur le thème « Caractérisation Thermodynamique, Structurale et Electro-optique de Matériaux formés de Cristaux Liquides Dispersés dans une Matrice de Polymère ». Cette première étude a mis l'accent sur les propriétés structurales obtenues par diffusion de la lumière et sur certaines propriétés électro-optiques. Des mesures préliminaires ont alors été effectuées à Tlemcen montrant la transmittance en fonction du voltage appliqué. Ces travaux ont été poursuivis dans le cadre du mémoire de magister sur le thème « Matériaux Composites à base de Polymères et Cristaux Liquides de type PDLC » présenté en décembre 2002.

Parallèlement au magister, j'ai un DEA à Lille (France) dans le domaine : Instrumentation et Analyses Avancées. Mon stage de DEA portait sur le thème « Préparation et Etude Electro-Optique des Matériaux Composites Cristaux Liquides-Polymères ». Les résultats de ce stage ont fait l'objet d'un article intitulé « Time Relaxation of the Light Transmission of PDLC Films » publié au journal *Molecular Crystals and Liquid Crystals* [1].

Pendant l'année 2002-2003, j'ai travaillé sur les systèmes Thiol-ène / E7 en effectuant des mesures par spectroscopie IR (FTIR) et des mesures électro-optiques par spectroscopie UV. L'un des buts était d'établir la corrélation entre les conditions de préparation des films PDLC et leurs propriétés d'usage. Ainsi, différentes conditions de préparation ont été testées comme la nature et l'intensité des lampes de photopolymérisation, les photoamorceurs et leur concentration etc. L'intérêt a été porté sur les systèmes PDLC à nanogouttes qui ne diffusent pas la lumière visible mais qui donnent lieu à une variation de la biréfringence du cristal liquide en fonction de la tension appliquée. Les résultats de ces travaux ont fait l'objet d'une deuxième publication parue dans *Journal of Molecular Crystals and Liquid Crystals* [2].

D'autres résultats concernant une étude approfondie des systèmes Thiol-ène / E7 ont fait l'objet de deux autres publications parues dans *Journal of Polymer Engineering* [3,4]. Une communication orale sur une partie des résultats obtenus sur les systèmes Thiol-ène / E7 a été également faite à la « Conférence Euro méditerranéenne sur les matériaux » qui a eu lieu à

Tlemcen en décembre 2003. Cette communication a fait l'objet d'un article accepté dans le journal IEEE [5].

A partir de septembre 2003, j'ai effectué un stage d'une année dans le cadre de l'IMPRS (International Max-Planck Research School) qui m'a permis d'entreprendre une étude détaillée sur le système NOA65 (Norland Optical Adhesive) mélangé avec le cristal liquide E7. Ce système a été choisi pour plusieurs raisons. D'abord parce qu'il est disponible sur le marché à un prix raisonnable. Il est souvent utilisé dans l'étude et les applications des PDLC. C'est un parent des systèmes Thiol-ène et permet donc une comparaison des résultats et une meilleure compréhension des systèmes Thiol-ène / E7. Une étude détaillée de morphologie a été faite par microscopie optique à lumière polarisée et microscopie électronique à balayage. Une étude thermophysique détaillée par DSC a aussi été complétée par une étude mécanique sur le système NOA65 / E7 à la fois en mode statique et dynamique.

Cette étude nous a permis d'établir la corrélation entre différentes propriétés à l'échelle nanoscopique et macroscopique de plusieurs systèmes. Une communication orale sur ces aspects sera présentée lors de la rencontre international en Mai 2007 à Tlemcen [6]. Un autre papier portant sur les propriétés et les applications des matériaux composites à base des polymères et cristaux liquides sera également présenté à cette conférence [7]. D'un autre côté, une publication est en cours de préparation et sera prochainement soumise en vue de publication [8].

Parallèlement à l'étude des propriétés des composites polymères / cristaux liquides ayant des inclusions nanoscopiques, j'ai participé à des travaux réalisés conjointement entre l'université Johannes Guttenberg de Mayence et l'institut Max-Planck de recherche sur les polymères. J'ai contribué à une étude détaillée de morphologie à l'aide de la Microscopie à Force Atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy). Ces travaux ont fait l'objet d'une publication parue dans European Journal of Organic Chemistry [9].

Je remercie chaleureusement Monsieur le Professeur Boumediène BENYOUCEF de m'avoir fait bénéficier de ces talents de professeur en graduation et en post graduation et d'avoir accepté de m'encadrer dans mon mémoire de magister et de doctorat à l'Université de Tlemcen.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Nesr-Eddine CHABANE-SARI de l'université de Tlemcen de m'avoir fait l'immense honneur de Présider ce jury.

Mes remerciements les plus sincères vont à Messieurs les professeurs Abdelkader SAIDANE et Mohamed BELAIDI de L'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique (ENSET) d'Oran de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail en tant que membres du jury.

Je remercie profondément Monsieur le Professeur Jean Pierre CHARLES de l'Université Paul Verlaine de Metz (France) d'avoir accepté de faire partie de ce jury. Monsieur Maïouf BELHAMEL Directeur de Recherche au Centre de Développement des Energies Renouvelables (CDER) d'Alger m'a fait l'immense plaisir d'accepter de juger ce travail. C'est pour moi un honneur de le compter parmi les membres du jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Merci à tous ceux et toutes celles qui m'ont aidé dans mon travail.

Références

- [1] L. Benkhaled, R. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, F. Z. Abdoune, A. Berrayah, L. Méchernène, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 412, 1087, 2004.
- [2] R. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, T. Bouchaour, V. Rachet, P. le Barny, P. Feneyrou, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 422, 135, 2004.
- [3] R. Benmouna, V. Rachet, P. le Barny, P. Feneyrou, U. Maschke, X. Coqueret, J. *Polym. Eng.*, 26(5), 499, 2006.
- [4] R. Benmouna, V. Rachet, P. le Barny, P. Feneyrou, U. Maschke, X. Coqueret, J. *Polym. Eng.*, 26(7), 655, 2006.
- [5] R. Benmouna, T. Bouchaour, V. Rachet, P. Feneyrou, P. le Barny, X. Coqueret, U. Maschke, *IEEE* (accepted for publication).
- [6] R. Benmouna, B. Benyoucef, Bridging the Gap between Nanoscopic and Macroscopic Properties: Case studies. International Conference for Renewable Energies and Sustainable Development, Tlemcen, May 21-24, 2007 (Paper Accepted).
- [7] R. Benmouna, B. Benyoucef, Properties and Applications of Composite Materials made of Polymers and Liquid Crystals. International Conference for Renewable Energies and Sustainable Development, Tlemcen, May 21-24, 2007 (Paper Accepted).
- [8] R. Benmouna, B. Benyoucef, Comparative Studies of NOA and Thiol-ene Systems: Correlation between Conditions of Preparation and Morphology (In Preparation).
- [9] S. A. Soomro, R. Benmouna, R. Berger, H. Meier, *Eur. J. Org. Chem.*, 16, 3586, 2005.

Résumé des travaux de Monsieur Mohamed Réda BENMOUNA

des 5 dernières années

Diplômes

1. Magister, soutenu en décembre 2002 « Matériaux composites à base de Polymères et Cristaux Liquides de type PDLC ».
Université Aboubakr Belkaïd de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Physique, Unité de Recherche "Matériaux et Energies Renouvelables"
2. DEA, soutenu en Juin 2002, 'Instrumentation et Analyses Avancées'
Université des Sciences et Techniques des Lille, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire.
3. Doctorat, Janvier 2007 « Contribution a l'Etude des Propriétés Physiques de Matériaux Composites de Polymères ».
Université Aboubakr Belkaïd de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Physique, Unité de Recherche "Matériaux et Energies Renouvelables"

Publications Internationales avec comité de lecture

- [1] L. Benkhaled, R. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, F. Z. Abdoune, A. Berrayah, L. Méchemène, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 412, 1087, 2004.
- [2] R. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, T. Bouchaour, V. Rachet, P. le Barny, P. Feneyrou, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 422, 135, 2004.
- [3] S. A. Soomro, R. Benmouna, R. Berger, H. Meier, Eur. J. Org. Chem., 16, 3586, 2005.
- [4] R. Benmouna, V. Rachet, P. le Barny, P. Feneyrou, U. Maschke, X. Coqueret, J. Polym. Eng., 26(5), 499, 2006.
- [5] R. Benmouna, V. Rachet, P. le Barny, P. Feneyrou, U. Maschke, X. Coqueret, J. Polym. Eng., 26(7), 655, 2006.

Communications Internationales

1. 3^{èmes} Journées des Polymères Organiques et Applications (JOPA-3) Marrakech, Maroc
26 et 27 avril 2001.

Communication par voie d'affiche sur le thème « Propriétés Thermophysiques et Electro-Optiques des films PDLC ».

2. Conférence Euro-méditerranéenne sur la physique de la matière condensée, Tlemcen, Algérie 04-06 juin 2001.

Communication par voie d'affiche sur le thème « Diffusion de Lumière des films PDLC dans l'Approximation de Rayleigh-Gans »

3. 7^{èmes} Journées des Jeunes Chercheurs, Lille, France 06 Février 2003.

Communication par voie d'affiche sur le thème « Dispersion des Nanogouttes d'un Cristal Liquide dans une Matrice Polymère »

7^{èmes} Journée des Jeunes Chercheurs, Lille, France 06 Février 2003.

Communication par voie d'affiche sur le thème « Etude des Processus de Relaxation de la Transmittance de certains films PDLC »

4. International Max-Planck Research School à Titisee-Neustadt, Allemagne, 8-12
Septembre 2003.

“Synthèse des Polymères”

5. International Max-Planck Research School à Eitorf, Allemagne, 6-10 Octobre 2003.

“Polymer Characterization”

6. International Congress of Photovoltaic and Wind Energy ICPWE, Tlemcen, Algérie
21-23 December 2003.

Communication par voie d'affiche sur le thème “Composites Materials of Polymer / Liquid Crystals Exhibiting Nanodroplets”.

7. International Max-Planck Research School à Forêt noire, Allemagne, 12-16 Juillet 2004.

“Polymer Solutions”

Séjours à l'étranger

1. Université des Sciences et Techniques de Lille (France).

Septembre 2001 – Juin 2002

DEA

Septembre 2002 – Juin 2003

Chercheur vacataire au CNRS (France)

2. Université Johannes Guttenberg (Mayence, RFA) et Institut Max-Planck de Recherche sur les Polymères (Mayence, RFA).

Septembre 2003 – Août 2004

Membre de l'Ecole Max-Planck de Recherche Internationale (IMPRS).

Activités Pédagogiques

1. TP de Rhéologie et Viscoélasticité.

4^{ème} Année DES Physique et 4^{ème} Année Ingénieurs, Faculté des Sciences, Département de Physique.

Octobre 2004 – Juin 2005

2. TP de 'Structure des Matériaux'.

1^{ère} Année Génie Mécanique, Faculté d'Ingénieurs, Département de Génie Mécanique.

Octobre 2004 – Juin 2005

Octobre 2005 – Juin 2006

3. Cours et TD de physique générale

1^{ère} Année de DEUA, Faculté d'Ingénieurs, Département de Génie Civil.

Octobre 2004 – Juin 2005 (TD seulement)

Octobre 2005 – Juin 2006

INTRODUCTION GENERALE

Après un siècle d'études, la physique des cristaux liquides (CL) s'est avérée riche de concepts et d'applications largement répandus tels que les panneaux de signalisation, la publicité et les écrans plats [1-5]. Cependant, les CL offrent encore de nombreux défis fondamentaux et un grand éventail d'applications potentielles [6,7]. Les CL sont marqués par l'interdisciplinarité des domaines qui leur sont reliés. Ils établissent un pont entre la chimie, la physique, la biologie et la technologie. Ils offrent un domaine vaste par la diversité des structures existantes (CL biologiques ou synthétisés) répertoriées en trois grandes familles : nématique, cholestérique et smectique. Leurs domaines d'applications sont aussi variés et englobent les afficheurs, les systèmes de télécommunications, les vitrages à opacité variable, etc. [8-12]

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux matériaux composites formés de mélanges de polymères et CL. Nous avons examiné plus particulièrement la famille des matériaux connus sous leur dénomination anglaise « Polymer Dispersed Liquid Crystals » (PDLCs) présentant des domaines (inclusions) de dimension nanoscopique. Ces matériaux sont intéressants du point de vue fondamental et pour leurs nombreuses applications dans les technologies de pointe [13-16].

Il est incontestable qu'en mélangeant des espèces moléculaires aussi différentes que de longues chaînes flexibles et des petites molécules rigides, on obtient de nouveaux systèmes ralliant les propriétés des uns et des autres.

Les matériaux PDLC présentent des propriétés électro-optiques spécifiques. Sous l'action d'un champ électrique, les petites molécules de CL ont la tendance à s'orienter généralement suivant le champ. Ce comportement débouche sur les applications dans les fenêtres commutables, les systèmes de visualisation tel que les écrans publicitaires, les écrans de télévision, les microordinateurs etc. Dans le cas des PDLC ayant des inclusions de taille nanoscopique, les applications s'orientent plutôt vers les systèmes de télécommunications et

les filtres optiques. Ce sont ces systèmes qui nous intéressent plus particulièrement dans cette thèse.

Notre but consiste à établir la corrélation entre la nature des constituants dans le mélange initial, la méthode et les conditions de préparation du matériau d'une part et les propriétés d'usage d'autre part. Pour cela, trois étapes sont nécessaires :

- Faire une collection de données aussi extensive que possible sur différents types de mélanges de manière à identifier des comportements universels.
- Identifier les paramètres importants.
- Faire une modélisation des propriétés étudiées pour analyser les résultats et trouver une rationalisation des comportements observés.

Notre contribution s'inscrit dans cette optique.

La plupart des études de la littérature s'est concentrée sur le rôle de la biréfringence pour moduler la bande de réflexion. L'équipe de Mitov [17] s'est intéressée aux propriétés physiques de la mésophase cholestérique avec le but d'élargir la bande de réflexion de la lumière en agissant dès l'élaboration du matériau sur le pas cholestérique. Cette équipe a étudié la corrélation entre l'élaboration du matériau, ses propriétés optiques et la morphologie. Bunning et ses collaborateurs [18] ont passé en revue les propriétés des PDLC holographiques obtenus par interférences des rayons laser, en utilisant un mélange de pentacrylate, de monomère multifonctionnel et du CL E7. Curieusement, ces auteurs ont constaté qu'une fonctionnalité plus élevée donne des inclusions (que nous appellerons aussi gouttelettes) plus grandes. Une fonctionnalité plus élevée donne lieu logiquement à une cinétique de séparation de phase plus rapide et par conséquent, à des gouttelettes plus petites. L'application d'un champ électrique permet de réguler l'orientation moyenne du directeur du CL et donc de moduler la diffraction de la lumière incidente.

Bella et collaborateurs [19] ont étudié la morphologie et les propriétés électro-optiques des PDLC à base du système Norland Optical Adhésif (NOA) et de E7. Ils ont analysé les conditions dans lesquelles les nanogouttes sont obtenues sous l'effet combiné du temps d'exposition et de l'intensité UV de photopolymérisation. L'étude de la morphologie à la surface et en volume a montré que des intensités plus élevées entraînent une mauvaise séparation de phases et une distribution non uniforme des gouttelettes. En diminuant l'intensité, on pourrait obtenir des gouttelettes sphériques de distribution uniforme. On observe que les petites gouttelettes se concentrent près de la surface directement exposée au

rayonnement. Ces auteurs ont utilisé la dépendance en température de l'énergie libre avec une partie d'activation de la diffusion et une autre partie purement thermo-dynamique pour expliquer leurs résultats.

Lucchetta et collaborateurs [20] ont rapporté une étude similaire traitant également des systèmes PDLC à nanogouttes à partir des mélange NOA / E7. Ils ont considéré l'influence de l'intensité, du temps d'exposition et de la température sur la morphologie du film. Leurs observations étaient conformes à celles de la référence [19].

Sansone et collaborateurs [21] ont considéré également le système NOA / E7 et étudié l'effet Kerr. Ils ont obtenu de grandes valeurs de la constante K de Kerr qui est liée à la biréfringence Δn selon la formule $\Delta n = \lambda K E^2$ où λ est la longueur d'onde dans le vide et E l'amplitude du champ appliqué. Si la fréquence du champ appliqué devient grande, les molécules de LC ne peuvent plus suivre l'excitation et le signal subit un déphasage. En outre, la taille et la densité des gouttelettes augmentent avec la concentration de CL. Ceci induit une diffusion de la lumière et par conséquent une diminution de la transmittance.

Avec le développement de nouvelles technologies, l'accès à une bande de réflexion étroite est particulièrement recherchée pour les applications dans les filtres optiques, l'imagerie thermique, les peintures, l'art décoratif etc. Pour les afficheurs à CL et le stockage optique de grande capacité, une large bande de réflexion est souhaitée. Il en est de même pour les vitrages intelligents dans le cas où un contrôle de la lumière est désiré. Notre travail s'inscrit dans cette optique.

Cette thèse est structurée de la manière suivante. Après cette introduction générale, le premier chapitre est consacré à des généralités dans lesquelles nous présentons des concepts de base sur les CL, les matériaux PDLC et leurs applications.

Le deuxième chapitre est consacré à des considérations expérimentales. Les systèmes étudiés sont introduits en précisant les espèces moléculaires considérées et leurs caractéristiques principales. Ensuite, les méthodes de préparation des échantillons sont présentées ainsi que les techniques utilisées pour leurs études.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et l'analyse des résultats obtenus sur le système Thiol-ène / E7.

Cette thèse est clôturée par une conclusion générale résumant l'objet de cette étude et traçant ses perspectives.

CONCEPTS GENERAUX SUR LES COMPOSITES POLYMERES / CRISTAUX LIQUIDES ET LEURS APPLICATIONS

1.1. Généralités sur les CL

La matière se présente sous trois états : solide, liquide et gazeux. Cette classification est bien sommaire puisque, pour certaines substances, il existe un état intermédiaire entre le solide et le liquide : l'état CL aussi appelé mésophase ou mésomorphe. Il se caractérise par un ordre d'orientation des molécules et un désordre de position. L'état du CL peut être obtenu soit par variation de la concentration, nous parlerons alors de CL lyotrope, soit par voie thermique, le CL est dit thermotrope [1].

Dans les CL thermotropes, les principales mésophases sont classées suivant le degré d'organisation des molécules.

La phase nématique (N) est caractérisée par un ordre d'orientation des molécules. Ces dernières ont tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres, le long d'une direction privilégiée représentée par un vecteur unitaire \vec{n} , sans ordre de position.

La phase smectique (S) présente un degré d'ordre supérieur à celui de la phase nématique. La caractéristique principale par rapport à la phase nématique est l'apparition d'un arrangement lamellaire avec des couches où les molécules sont parallèles et espacées régulièrement entre elles.

La phase cholestérique (N*) est formée par des molécules chirales ou d'un mélange de plusieurs constituants mésomorphes qui comporte au moins un composant chiral. L'existence de la chiralité moléculaire induit une structure hélicoïdale.

Un exemple de molécule de CL nématique est donné sur la figure 1.1. Il s'agit d'un paraphénylène dont la tête est formée de deux noyaux benzéniques qui lui confèrent un caractère rigide et une chaîne aliphatique qui donne à la molécule une certaine flexibilité. Il s'agit là du CL 4-cyano-4'-n-pentyl-byphényle plus connu sous sa mononclature abrégée de 5CB. On voit bien dans cet exemple le grand axe de la molécule et l'axe directeur indiqué par le vecteur \vec{n} .

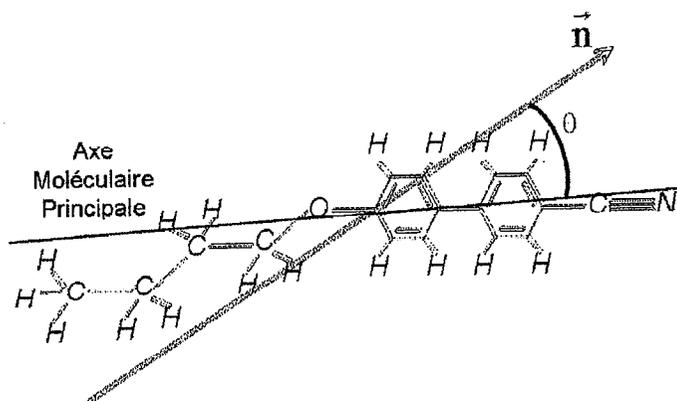


Figure 1.1 : Exemple de CL nématique.

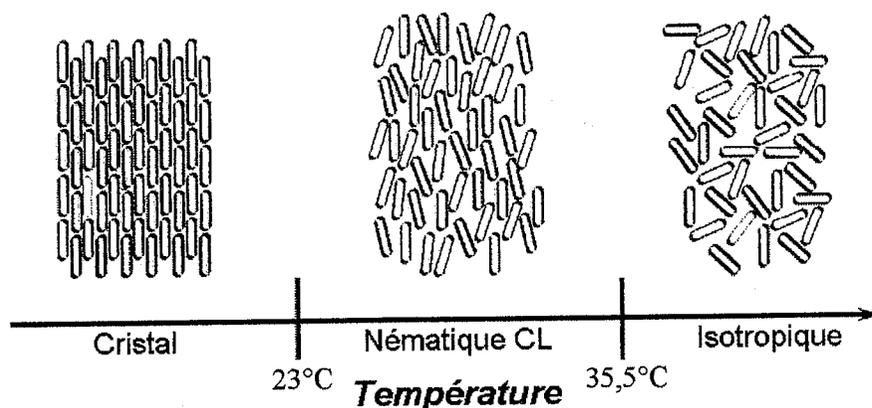


Figure 1.2: Phases d'un CL thermotrope (cas de 5CB).

La figure 1.2 montre des exemples de structures dans un CL thermotrope. On distingue trois régions de température correspondant à des structures différentes. Dans le cas de 5CB, au-dessous de 23°C, la molécule montre une structure solide caractéristique d'un cristal. Entre 23 et 35,5°C, elle présente une phase nématique et au-dessus de 35,5°C, l'ordre directionnel nématique disparaît et la molécule devient isotrope.

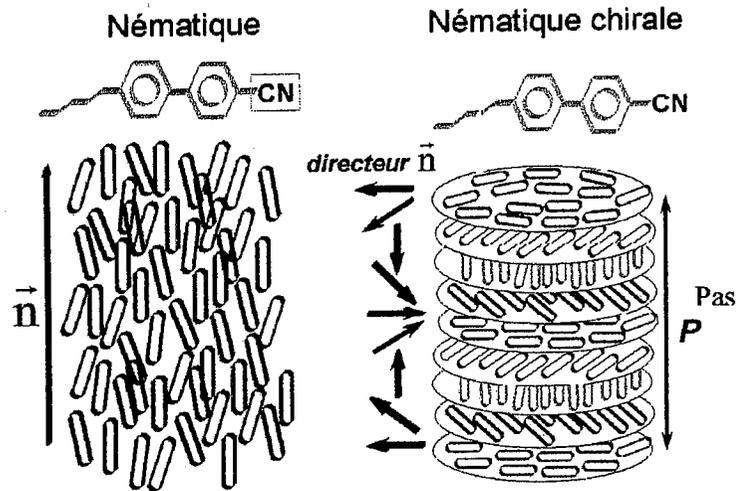


Figure 1.3 : CL nématique chirale

La figure 1.3 montre comment, en greffant une molécule chirale sur la tête rigide d'un nématique, on obtient un cholestérique dans lequel le vecteur directeur \vec{n} tourne d'un angle donné d'un plan à l'autre [22]. Lorsque \vec{n} aura tourné de 180 degrés, on retrouve la position initiale et le déplacement suivant l'axe vertical équivaut à une demi période correspondant au pas de l'ordre cholestérique (pitch).

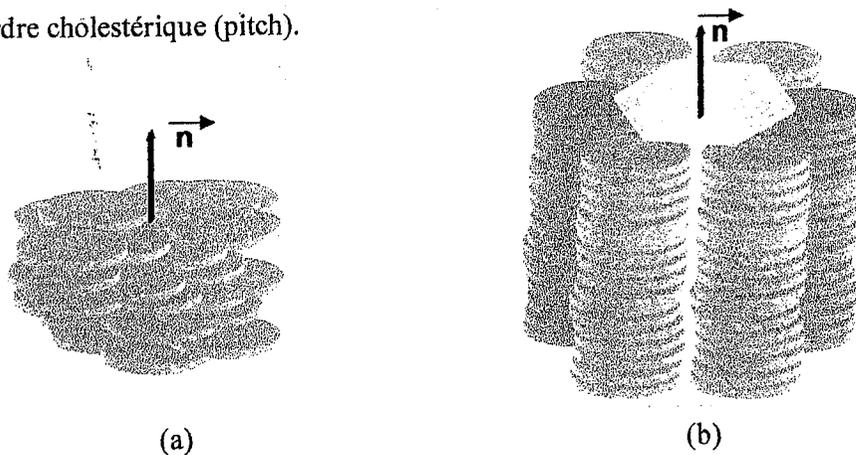


Figure 1.4 : (a) Structure discotique nématique, (b) Structure cristalline hexagonale d'un discotique.

Si au lieu d'être linéaire comme dans les cas précédents, la molécule de CL est plane, on obtient une structure discotique avec une phase nématique simple (Figure 1.4a) ou une structure cristalline hexagonale (Figure 1.4b).

Les grandes chaînes de polymères peuvent porter des molécules de type CL. La figure 1.5 montre deux exemples : Une chaîne portant des mésogènes le long de son contour dite Main Chain Liquid Crystal Polymer (MCLCP) (figure 1.5a) et une chaîne portant des mésogènes latéralement dite Side Chain Liquid Crystal Polymer (SCLCP) (figure 1.5b).[23-25]

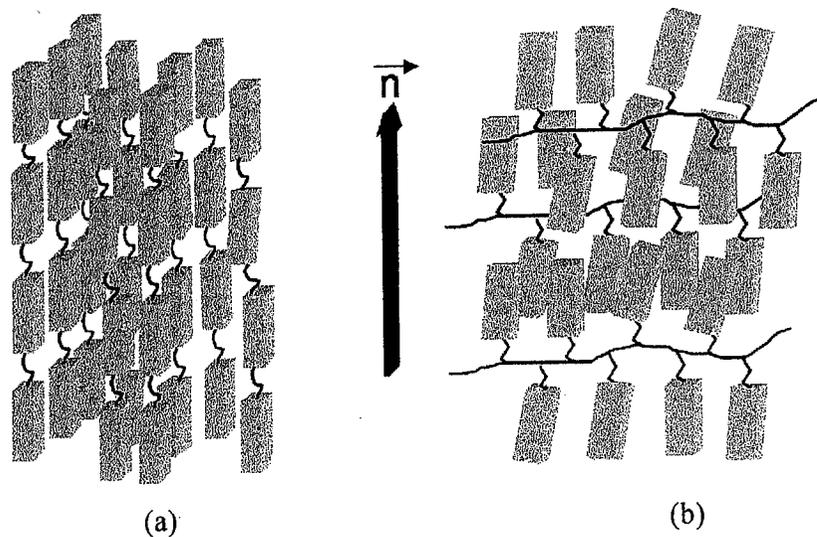


Figure 1.5 : (a) Main Chain Liquid Crystal Polymer (MCLCP), (b) Side Chain Liquid Crystal Polymer (SCLCP)

Un aspect particulièrement important de ces systèmes est lié aux effets de surface et la perturbation de l'ordre des molécules due à la présence d'une surface. Deux configurations sont schématisées sur la figure 1.6 : Une configuration d'ordre nématique dite homéotrope dans laquelle les molécules de CL sont perpendiculaires à la surface (figure 1.6a) et une configuration planaire dans laquelle les molécules sont parallèles à la surface. En traitant la surface d'une manière ou d'une autre, on peut obtenir soit un ordre homéotrope ou planaire. A titre d'exemple, le frottement d'une surface à l'aide d'une tige de coton peut former des sillages (grooves) favorisant l'ordre planaire. Par contre, en déposant un film mince de surfactant ou une couche de silicone, on peut faire basculer le CL d'une configuration planaire à une configuration homéotrope.

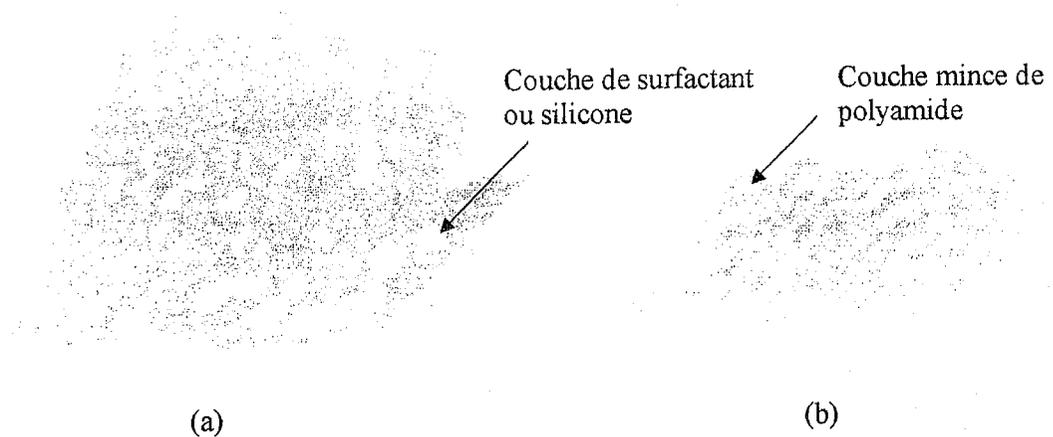


Figure 1.6 : (a) Configuration homéotrope, (b) Configuration planaire

1.2. Anisotropies optique et diélectrique des CL.

Nous avons évoqué précédemment l'anisotropie de forme des molécules mésomorphes. Cette architecture moléculaire anisotrope entraîne des propriétés physiques elles-mêmes anisotropes comme les anisotropies optique, diélectrique, magnétique ou mécanique [26].

L'une des caractéristiques majeures de l'état CL, tout comme l'état cristallin, est sa capacité de diviser un rayon lumineux en deux rayons perpendiculaires. Cette propriété est appelée biréfringence ou de double réfraction. Les deux rayons se propagent avec des vitesses différentes dans le milieu et en sortie, un rayon est en retard sur l'autre. Il n'est donc pas possible de décrire le phénomène de propagation de la lumière dans les CL, avec un seul indice de réfraction, comme dans les milieux isotropes. Il faut introduire deux indices de réfraction, appelée indices principaux, n_o et n_e associés respectivement aux ondes ordinaire (le champ électrique de la lumière oscille perpendiculairement au grand axe de la molécule) et extraordinaire (le champ électrique oscille parallèlement au grand axe de la molécule). La différence d'indice $\Delta n = n_e - n_o$ est appelée biréfringence.

L'autre anisotropie importante est diélectrique et est définie par $\Delta \epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ où $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} représentent les composantes de la permittivité diélectrique, respectivement parallèle et perpendiculaire au grand axe de la molécule. L'anisotropie diélectrique permet de quantifier la capacité d'un CL à s'orienter sous l'action d'un champ électrique suivant une direction

perpendiculaire ou parallèle au champ. L'effet diélectrique peut se manifester dans des dipôles permanents ou induits. Dans les premiers, une séparation de charge naturelle existe au sein de la molécule du fait de l'existence de groupements fortement pôlares dans la structure chimique. Dans le cas de dipôles induits, la séparation de charge sera induite par l'action d'un champ électrique. Dans les deux cas, le champ électrique aura pour conséquence d'orienter les molécules. C'est le signe de $\Delta\epsilon$ qui indiquera l'orientation préférentielle des molécules par rapport au champ électrique :

- parallèle si $\Delta\epsilon$ est positif
- perpendiculaire si $\Delta\epsilon$ est négatif.

La valeur de $\Delta\epsilon$ détermine l'amplitude du champ électrique à appliquer pour induire ces alignements : une forte anisotropie diélectrique permettra une réorientation moléculaire sous faible champ.

1.3. Matériaux composites formés de Polymère / CL.

Le domaine des CL s'est enrichi ces vingt dernières années d'une nouvelle famille de matériaux : les composites polymère / CL. Cette famille rassemble les caractéristiques de chacun des constituants. Le CL apporte sa capacité fondamentale à se réorienter sous l'effet d'une faible excitation électrique alors que le polymère assure la tenue mécanique en éliminant la contrainte de fluidité du CL et en assurant au matériau une forte résistance aux chocs. Mais notons que le produit final est une entité propre dont les propriétés ne sont pas une simple association de celles des deux composantes initiales.

Les matériaux composites de type Polymère / LC sont connus sous différents noms selon la nature des constituants du mélange initial, l'architecture de la matrice polymère, la méthode de préparation et le type d'ordre présenté par le composé mésogène. Nous ne donnons que quelques exemples typiques représentant les familles importantes de ces matériaux.

✓ Nematic Curvi-linear Aligned Phases ou NCAP

C'est la famille la plus ancienne des matériaux composites à base de polymères et CL. Elle doit ce nom à la texture du film et à la méthode de préparation utilisant le principe de microencapsulation.

- ✓ Polymer Dispersed Liquid Crystals (PDLC)
- ✓ Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystals (HPDLC)
- ✓ Polymer Stabilized Liquid Crystals (PSLC)
- ✓ Phase Separated Composite Films (PSCF)
- ✓ Cholesteric Gels (Gels cholestériques)

Ces exemples donnent lieu à des matériaux à propriétés relativement proches qui diffèrent surtout par la nature et l'architecture des constituants et la méthode de préparation. Notre attention va, plus particulièrement, se focaliser sur les PDLC à nanogouttes qui constitueront le matériau de base de notre étude. Nous verrons dans la partie expérimentale quelles sont les méthodes de préparation de ces composites.

1.4. Applications

Les applications des matériaux PDLC sont surtout basées sur leurs propriétés électro-optiques. Un faisceau lumineux qui traverse un CL placé entre un polariseur et un analyseur subit une rotation de polarisation qui donne lieu à une variation de l'indice de réfraction.

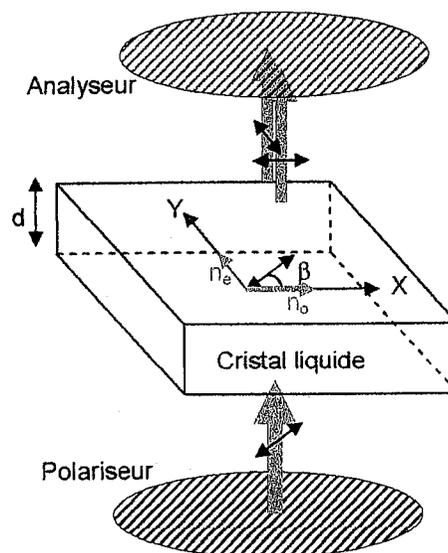


Figure 1.7 : Onde lumineuse traversant un CL.

La figure 1.7 montre comment une onde lumineuse subit l'effet de biréfringence du CL. La différence de phase $\Delta\Phi = \Phi_e - \Phi_o$ est liée à cette biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$ du cristal liquide suivant la formule $\Delta\Phi = \frac{2\pi \Delta n d}{\lambda}$ où d est l'épaisseur du film et λ la longueur d'onde du rayonnement incident. Les conséquences de l'anisotropie optique à travers la biréfringence Δn sur la transmission de lumière par un film PDLC avec ou sans champ électrique sont indiquées sur la figure 1.8. A l'état Off (désactivé), c'est-à-dire en l'absence de champ électrique, les directeurs de différentes gouttelettes sont orientés d'une façon aléatoire donnant lieu à une diffusion importante de la lumière incidente. Le film a alors une texture opaque et transmet très peu ou pas le rayonnement. Par contre, quand un champ électrique important est appliqué, le film devient transparent. Dans ce cas, les directeurs sont tous orientés suivant le champ et les fluctuations de l'indice de réfraction sont faibles. Le système est à l'état On activé.

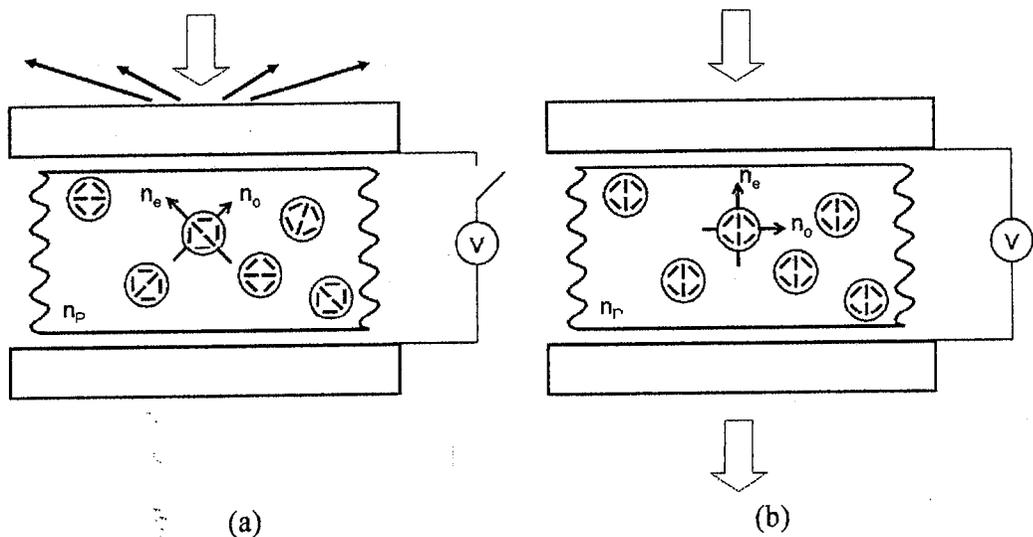


Figure 1.8 : Effet du champ électrique sur un film PDLC (a) Etat Off (b) Etat On activé.

Si l'indice ordinaire du CL est égal à celui de la matrice polymère, la diffusion est minimisée et le rayonnement incident voit un indice de réfraction moyen constant [27]. Cette fonctionnalité électro-optique donne lieu à une application importante des PDLC dans les fenêtres commutables à luminosité contrôlée comme le montre la figure 1.9. On voit une fenêtre transparente à l'état On qui est soumise à un champ électrique tandis qu'en l'absence du champ électrique (état Off), la fenêtre est opaque parce qu'il y a une forte diffusion.

La figure 1.7 montre comment une onde lumineuse subit l'effet de biréfringence du CL. La différence de phase $\Delta\Phi = \Phi_e - \Phi_o$ est liée à cette biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$ du cristal liquide suivant la formule $\Delta\Phi = \frac{2\pi \Delta n d}{\lambda}$ où d est l'épaisseur du film et λ la longueur d'onde du rayonnement incident. Les conséquences de l'anisotropie optique à travers la biréfringence Δn sur la transmission de lumière par un film PDLC avec ou sans champ électrique sont indiquées sur la figure 1.8. A l'état Off (désactivé), c'est-à-dire en l'absence de champ électrique, les directeurs de différentes gouttelettes sont orientés d'une façon aléatoire donnant lieu à une diffusion importante de la lumière incidente. Le film a alors une texture opaque et transmet très peu ou pas le rayonnement. Par contre, quand un champ électrique important est appliqué, le film devient transparent. Dans ce cas, les directeurs sont tous orientés suivant le champ et les fluctuations de l'indice de réfraction sont faibles. Le système est à l'état On activé.

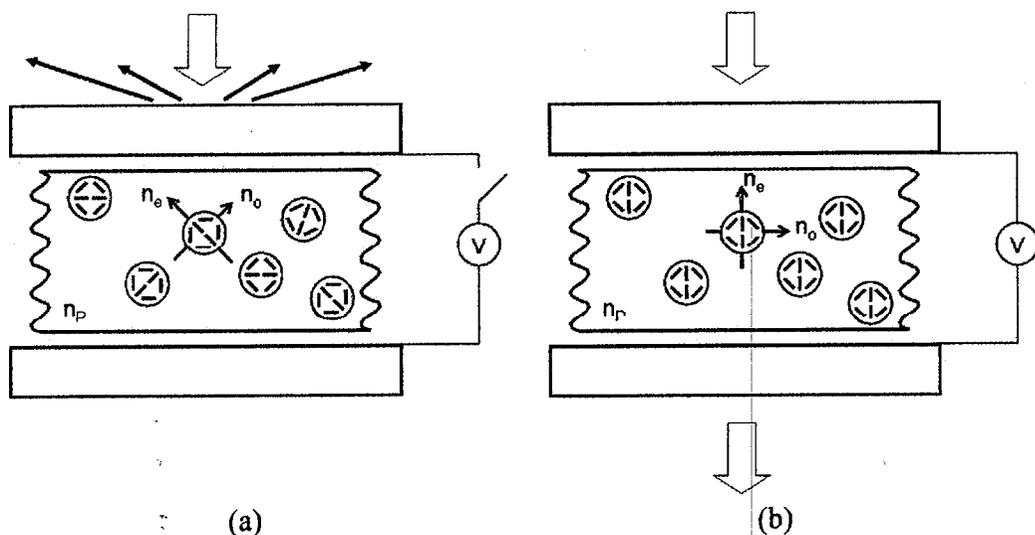


Figure 1.8 : Effet du champ électrique sur un film PDLC (a) Etat Off (b) Etat On activé.

Si l'indice ordinaire du CL est égal à celui de la matrice polymère, la diffusion est minimisée et le rayonnement incident voit un indice de réfraction moyen constant [27]. Cette fonctionnalité électro-optique donne lieu à une application importante des PDLC dans les fenêtres commutables à luminosité contrôlée comme le montre la figure 1.9. On voit une fenêtre transparente à l'état On qui est soumise à un champ électrique tandis qu'en l'absence du champ électrique (état Off), la fenêtre est opaque parce qu'il y a une forte diffusion.



Figure 1.9 : Fenêtre commutable

Un exemple des effets de surface, de couches d'alignement et des nématiques torsadés est montré sur les figures 1.10 et 1.11. Ces figures sont une illustration des systèmes LCD (Liquid Crystal Display) ou systèmes de visualisation. La partie supérieure comprend une électrode constituée d'un film métallique placé sur une plaque de verre couverte d'une couche mince de polyamide sur laquelle des sillages sont formés par frottement à l'aide d'une tige de coton. En l'absence d'alignement de surface, les vecteurs directeurs sont orientés d'une façon aléatoire. La configuration de nématique torsadée est due à la présence de couches d'alignement qui contraignent les molécules de CL à s'orienter de la manière indiquée.

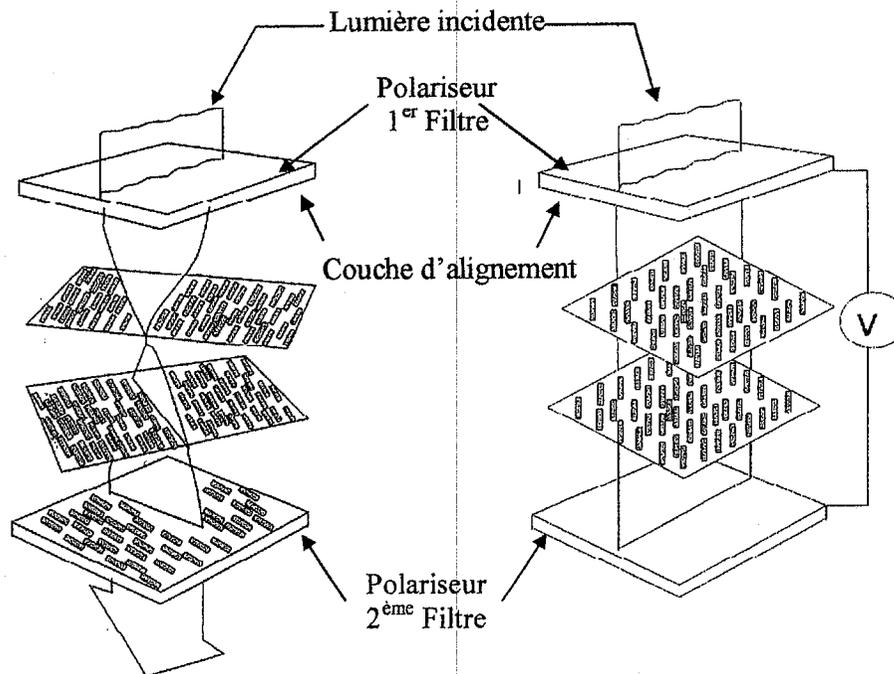


Figure 1.10 : Couches d'alignement et LC nématique torsadé : Principe des LCD (Liquid Crystal Displays)

Une partie de la lumière incidente est absorbée par le premier filtre. A l'état Off, l'autre partie est tournée par le CL biréfringent et passe à travers le 2^{ème} filtre. A l'état On, elle n'est pas tournée puisque le CL s'oriente suivant le champ appliqué. Dans ce cas, le rayonnement est absorbé par le second filtre. Le cas des dispositifs LCD fonctionnant en régime couleurs est illustré sur la figure 1.11. [28,29]

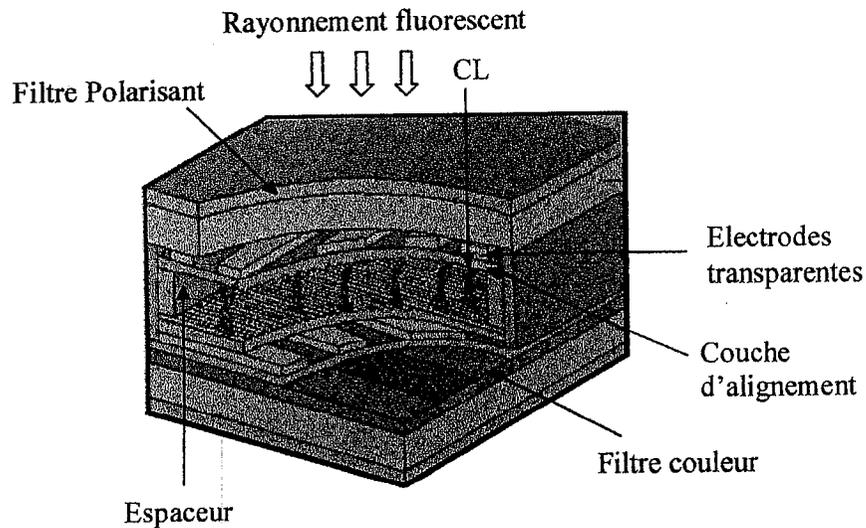


Figure 1.11 : Exemple d'application pour les systèmes de visualisation

Cette figure montre le rayonnement incident constitué d'une lampe fluorescente, un filtre polarisant, une plaque de verre, les électrodes transparentes, une couche d'alignement et le CL. En bas de la figure, on peut voir les filtres de couleurs. L'épaisseur de la couche de CL est choisie de manière à ce que la polarisation de la lumière incidente soit tournée de $\pi/2$. Ceci est réalisé à l'aide d'espaceurs appropriés. Les filtres déterminent la couleur en chaque point ou pixel.

Une application importante qui nous intéresse dans ce travail est liée aux systèmes de télécommunications, aux guides d'onde et filtres optiques à sélectivité spectrale. Sur la figure 1.12, on peut voir le principe d'un guide d'onde par câble de fibre optique. La couche représentant le guide d'onde est disposée en sandwich entre deux gaines formées de parois réfléchissantes. Si l'indice de réfraction de la paroi latérale est inférieur à celui du film, le faisceau lumineux subit une réflexion intérieure totale et se propage à travers le guide.

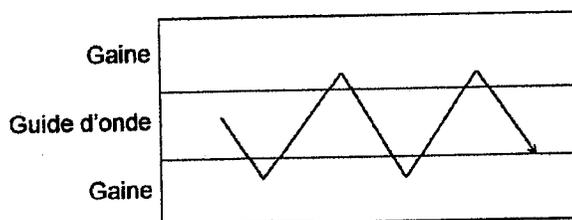


Figure 1.12 : Principe d'un guide d'onde par câble de fibre optique

Un exemple de matériaux PDLC à dimensions nanoscopiques est montré sur la figure 1.13. Il s'agit de films à franges formés par interférences de deux faisceaux laser (figure 1.13a). En procédant à la photopolymérisation du mélange initial (monomère et/ou oligomère + CL + photoamorceur) en présence d'interférences des faisceaux, on réalise un film à grilles ou gratings.

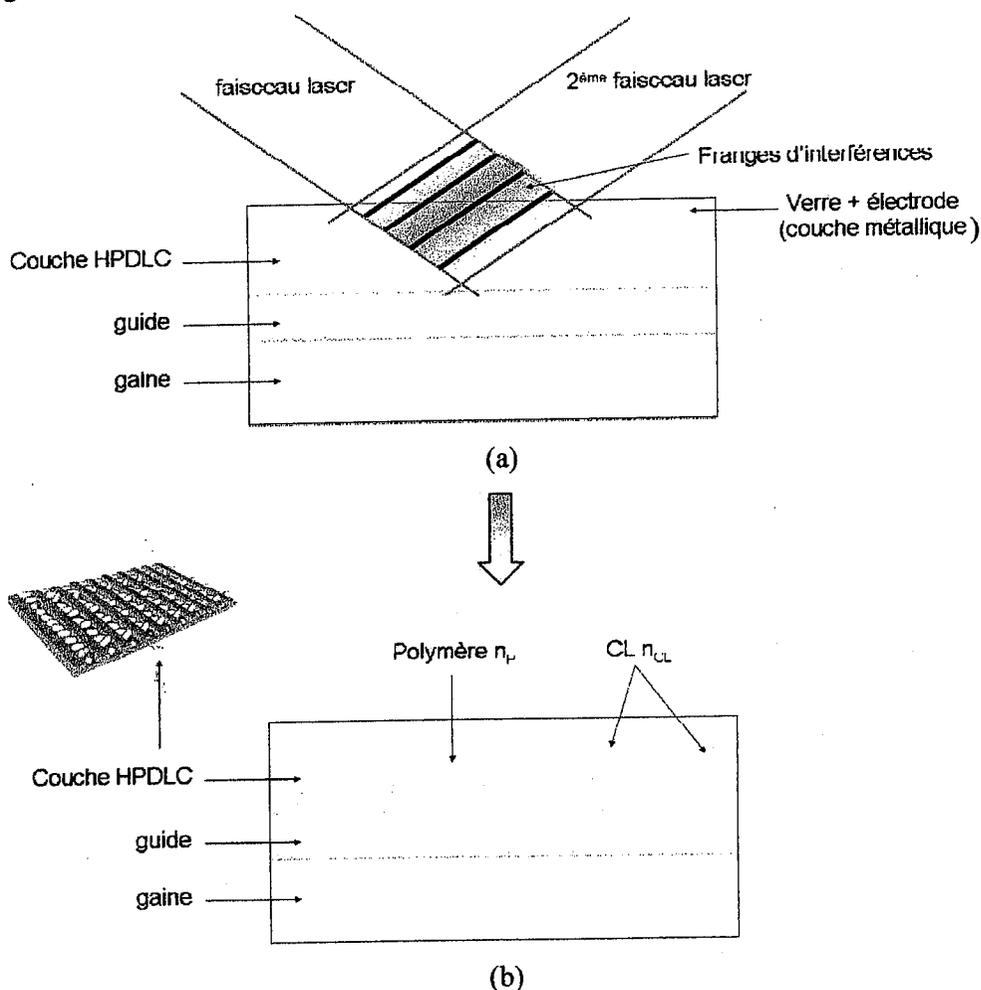


Figure 1.13 : Fibre optique ayant une sélectivité spectrale.

La succession des zones claires et sombres induit un gradient de température. Les zones claires chauffant plus vite que les zones sombres, attirent mieux les molécules de cristal CL qui sont plus mobiles que le polymère. Par conséquent, la photopolymérisation donne lieu à des zones sombres riches en polymère et des zones claires riches en CL.

En régime passif, l'indice de réfraction moyen du CL coïncide avec celui du polymère et l'onde se propage librement le long du guide sans subir de réflexions. En régime actif où l'on applique un champ, l'indice de réfraction du CL diffère de celui du polymère conduisant à une réflexion du faisceau dans le guide. Ce phénomène est illustré sur la figure 1.14. L'indice du CL dévie par rapport à celui du polymère puisque le champ oriente les molécules suivant sa direction. En modulant l'amplitude du champ, on peut contrôler la structure de grilles et induire une réflexion sélective de l'onde lumineuse suivant la longueur d'onde comme le montre la figure 1.15. Une partie de l'onde est transmise à travers le guide et l'autre est réfléchie à travers la gaine [30,31].

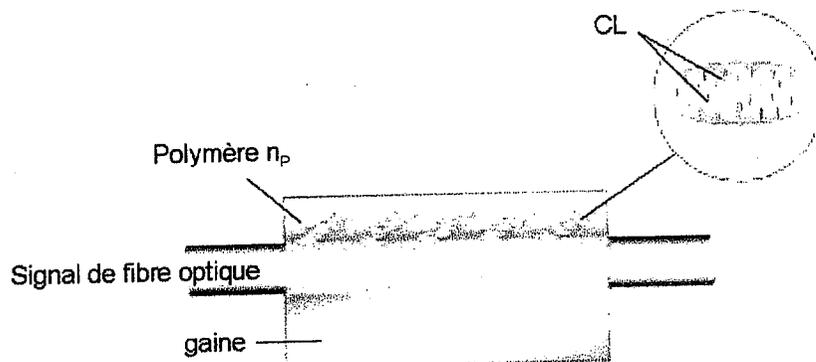


Figure 1.14 : Structure de grilles à l'état Off

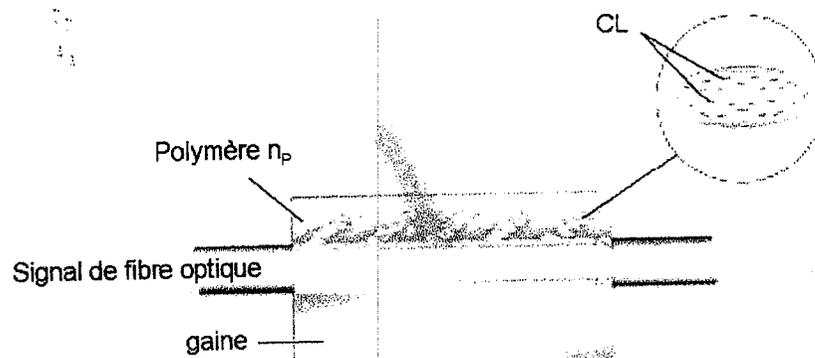


Figure 1.15 : Structure de grilles à l'état On

Une structure de grilles avec des périodicités variables (distances interfranges différentes) donne lieu à la réflexion de la lumière avec une sélectivité spectrale.

La figure 1.16 montre la réflexion dans un domaine de longueur d'onde différent selon l'espacement des couches (grilles) inscrites sur la paroi active (gaine active). Les électrodes disposées selon un schéma différent permettent d'appliquer des champs modulés donnant lieu à des espacements contrôlés des grilles.

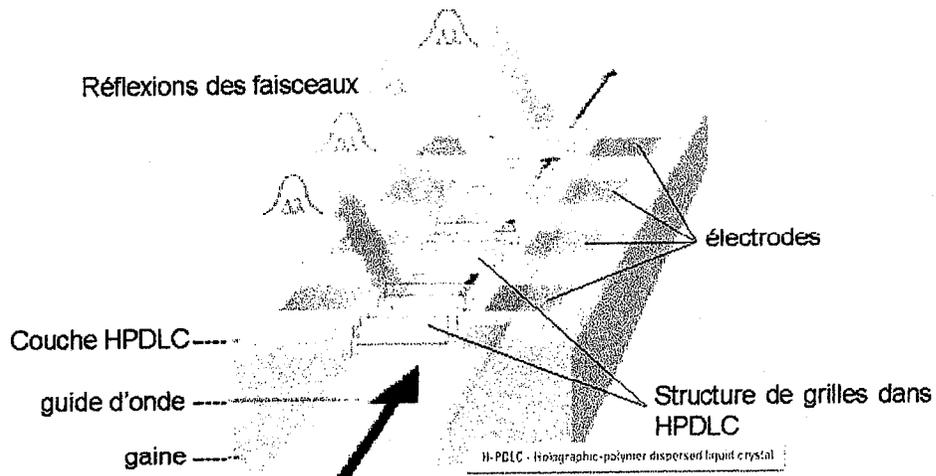


Figure 1.16 : Une structure de grilles avec une périodicité variable [30,31].

L'exemple d'application qui nous intéresse le plus dans cette thèse est celui des PDLC à nanogouttes. Dans ce cas, on regarde de près les transmissions par fibres optiques multiplexées en longueur d'onde (Wavelength Division Multiplexing : WDM). Les différents signaux sont transportés sur plusieurs longueurs d'onde par la même fibre optique. Un exemple de réseau WDM est donné sur la figure 1.17, les longueurs d'ondes différentes étant représentées par des couleurs différentes.

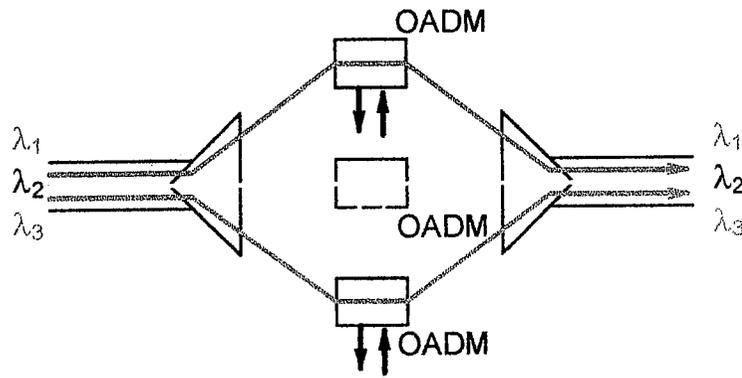


Figure 1.17 : Fibre optique multiplexée en longueur d'onde.

Les nœuds de routage d'un réseau optique doivent extraire certaines longueurs d'onde de la fibre et laisser passer les autres longueurs d'onde. Les nœuds de routage sont appelés multiplexeurs à extraction / insertion de longueurs d'ondes (Optical Add / Drop Multiplexer : OADM) [32].

L'emploi de PDLC à nanogouttes est une nouvelle solution pour réaliser un multiplexeur actif à extraction / insertion de longueurs d'onde comme le montre la figure 1.18.

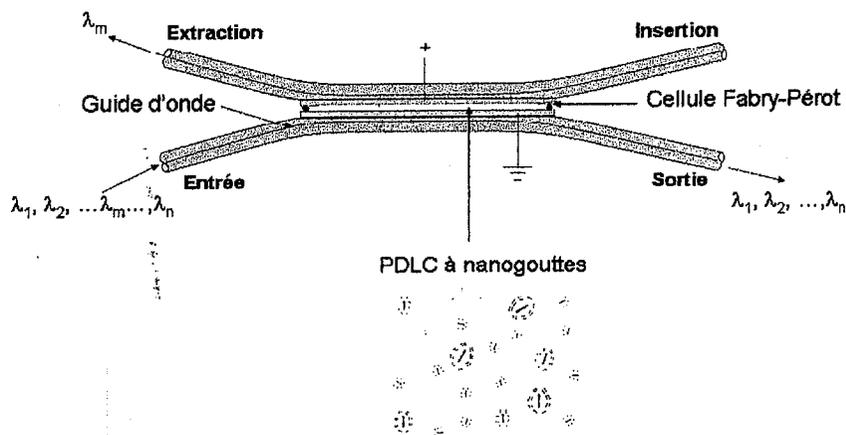


Figure 1.18 : Fibre optique avec des PDLC à nanogouttes

SYSTEMES ETUDIES, METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES D'ANALYSE

2.1. Systèmes étudiés

Les formulations classiques utilisées se composent en général :

- d'oligomères insaturés ou prépolymères
- de diluants réactifs (monomères mono- ou multifonctionnels)
- d'additifs spéciaux non réactifs (pigments, agents plastifiants ou de transfert de chaîne, charges)
- de photoamorceurs

Les prépolymères sont des époxy-acryliques, des uréthanes acryliques, des polyesters insaturés, des polyéthers acryliques, des vinyl acryliques ou des systèmes polyène / thiol / silicone [33]. Lors de la préparation des ces composés, la finalité est d'obtenir une molécule insaturé pouvant réagir avec d'autre molécules insaturées quand elles sont soumises à un rayonnement, pour donner un film solide structuré.

Il existe quatre principaux systèmes chimiques pour les revêtements séchables sous rayonnement :

- les époxydes cycloaliphatiques,
- les polyesters insaturés dilués dans le styrène,
- les thiol-ènes,
- les acrylates.

2.1.1. Thiol-ènes, Acrylates

La réticulation des mélanges thiol-ènes est basée sur l'addition des radicaux thiol sur des oléfines [34]. Ces réactions ne sont pas inhibées par l'oxygène comme dans le cas de polyesters insaturés ou polyacrylates. Les composites obtenus sont sous forme de films élastiques à partir de solution relativement peu visqueuses sans addition de solvant.

Les acrylates sont caractérisés par une grande vitesse de réaction, une polymérisation facile à mettre en œuvre, des prix modérés et une disponibilité sur le marché. Ils sont donc beaucoup plus utilisés que les thiol-ènes.

Dans ce travail, nous avons utilisé un monomère multifonctionnel thiol-ène qui consiste en un mélange de 40% de 2,4,6-triallyloxy-1,3,5-triazine, 60% de pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate) et 0.5% d'un stabilisateur hydroquinone. Les structures moléculaires de chaque constituant sont représentées sur la figure 2.1. (Tous ces pourcentages sont en masse).

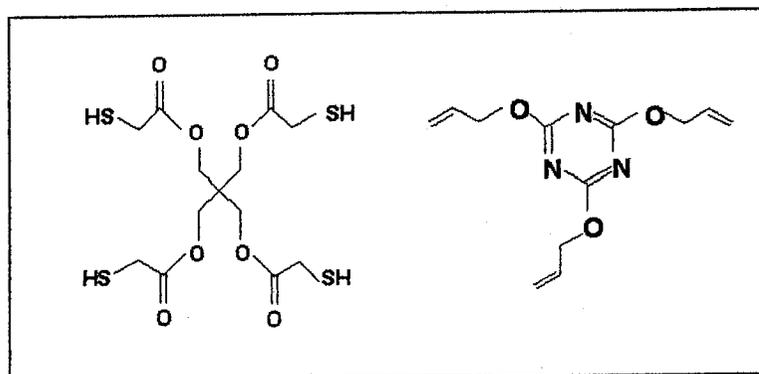


Figure 2.1 : Formules chimiques des thiol-ènes utilisés [35,36].

2.1.2. Cristal liquide (CL)

Il est important que le CL soit disponible en quantité suffisante, de composition connue et de propriétés thermiques, optiques et électro-optiques bien définies. Le choix a porté sur un mélange commercial E7, spécialement mis au point pour les applications et dont les qualités pour l'affichage ont été largement démontrées.

Ce mésogène est un mélange eutectique de paraphénylènes, composé de 51% de 4-cyano-4'-pentyl-biphenyl (5CB), 25% de 4-cyano-4'-heptylbiphenyl (7CB), 16% de 4-cyano-4'-

octoxybiphenyl (8OCB), et 8% de 4-cyano-4''-pentyl-p-terphenyl (5CT). Ce composé est très utilisé dans les applications et les études fondamentales. Il présente une gamme de température favorable aux expériences dans les conditions de l'ambiante. Il est nématique entre -61°C et $+60^{\circ}\text{C}$, au dessus de 60°C il est isotrope. Sa température de transition vitreuse est $T_g = -61^{\circ}\text{C}$. Il est caractérisé par une biréfringence élevée ($\Delta n = 0.22$; $\lambda = 623.8\text{nm}$, $T=25^{\circ}\text{C}$) [37]. Les structures moléculaires de chaque constituant ainsi que la composition du mélange sont données sur la figure 2.2.

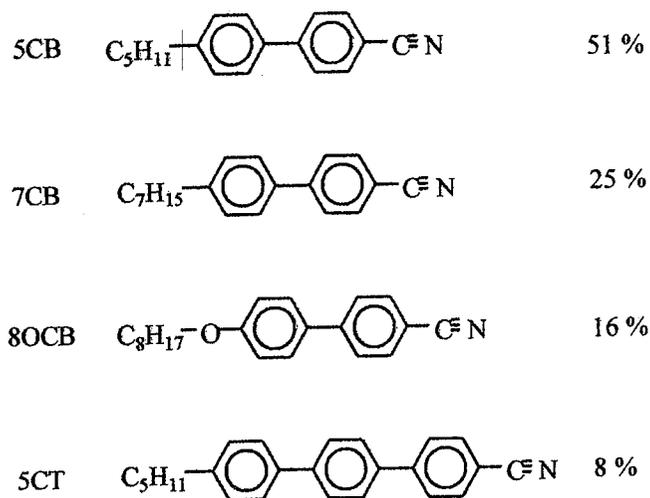


Figure 2.2 : Structure moléculaire du mélange E7 (% en masse)

2.1.3. Photoamorceurs

La présence d'amorceur dans le mélange de départ (monomère + CL) est nécessaire pour amorcer la réaction de polymérisation. Plusieurs photoamorceurs ont été choisis dans le but de changer la réactivité du mélange.

Darocur 1173

La polymérisation sous UV ou lampe halogène a nécessité la présence d'un générateur de radicaux photosensibles quasi incolores : 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phenylpropane-1-one ou Darocur 1173 dont la structure moléculaire est représentée sur la figure 2.3.

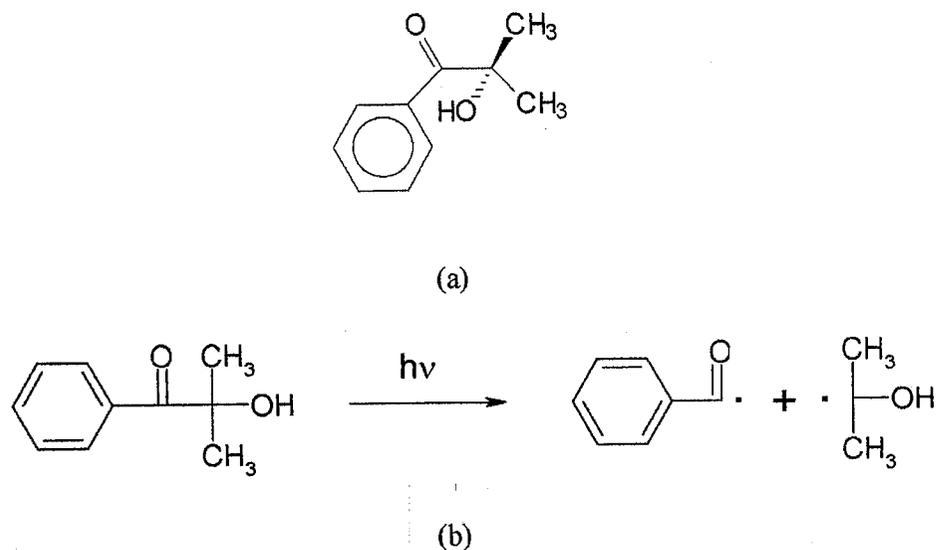


Figure 2.3 : (a) Structure chimique du Darocur 1173 (b) Réaction sous rayonnement.

Lucirin TPO

Il s'agit de 2,4,6-triméthylbenzol-diphénylphosphine oxyde ou Lucirin TPO. Ce photoamorceur se décompose par coupure homolytique en α de la cétone, pour former des radicaux libres qui vont induire la polymérisation radicalaire. Comparativement aux photoamorceurs non phosphorés comme le Darocur 1173, ce type de photoamorceur a une efficacité supérieure, en particulier grâce à la grande réactivité du radical vis-à-vis des doubles liaisons. La formule du Lucirin TPO est représentée sur la figure 2. 4.

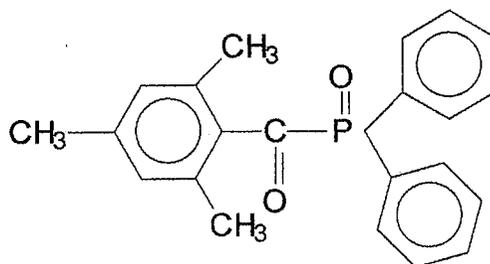


Figure 2.4 : Structure chimique du Lucirin TPO.

Pour la polymérisation sous UV, nous avons choisi 2% en masse de Lucirin TPO par rapport à la partie polymérisable. Au-dessus de ce pourcentage, il se produit une dissolution incomplète de l'amorceur dans le mélange précurseur.

Les deux autres photoamorceurs utilisés sont donnés ci-dessous avec leurs formules chimiques.

Eosine Y

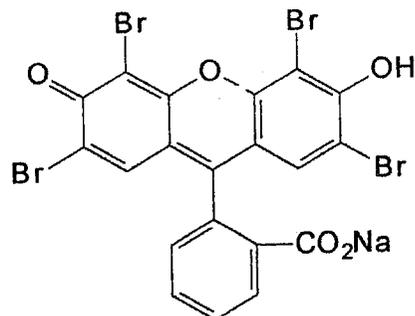


Figure 2.5 : Structure chimique de l'Eosine Y

Rose bengal

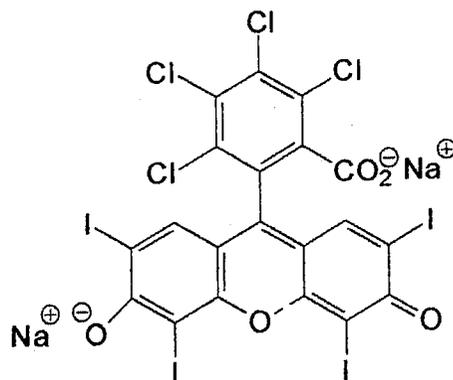
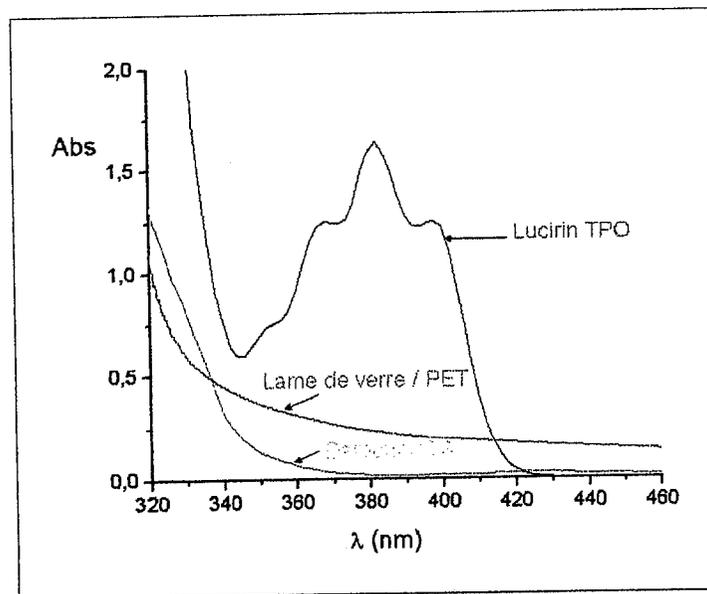
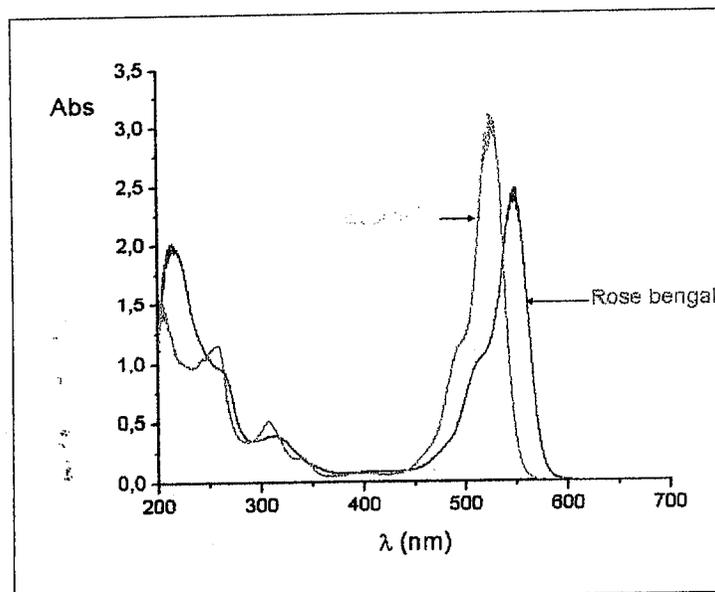


Figure 2.6 : Structure chimique du Rose bengal

Tous ces initiateurs de radicaux sont couramment utilisés en photopolymérisation. Leurs spectres montrent le domaine de la longueur d'onde d'absorption.



Spectres d'absorption UV-visible du Lucirin TPO dans le toluène (0.01%) et du Darocur173 dans le toluène (0.067%) ainsi que celui d'une lame de verre / PET.



Spectres d'absorption UV-visible de l'éosine et du Rose bengal dans le méthanol (0.02%).

Figure 2.7 : Spectres d'absorption des photoamorceurs et d'une lame de verre / PET.

2.2. Méthodes de préparation des échantillons

Il existe plusieurs méthodes de préparation des échantillons PDLC.

2.2.1. Microencapsulation

Historiquement, c'est la première méthode mise au point et appliquée pour la fabrication des matériaux composites de type NCAP. Elle reste d'actualité pour la fabrication industrielle de matériaux destinés aux fenêtres commutables.

Le mélange initial est composé du polymère et du CL en milieu aqueux. La présence d'une certaine quantité d'eau est destinée à obtenir une miscibilité totale du mélange initial. Un savon (molécule amphiphile) est souvent ajouté pour renforcer cette miscibilité. En faisant évaporer l'eau, une séparation de phase a lieu. Quand toute la quantité d'eau s'est évaporée, on obtient un film constitué d'une dispersion de gouttelettes dans une matrice de polymère solide. L'inconvénient de ce système est la distribution des tailles de gouttes et les défauts représentés par les canaux de communication entre les différentes gouttes. De plus, il y a une grande répartition d'orientations des vecteurs directeurs.

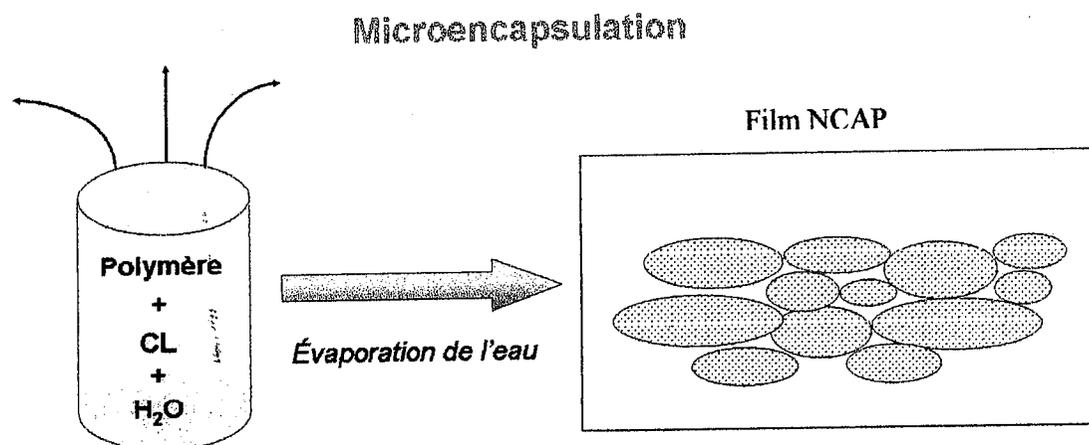


Figure 2.8 : Schéma de la microencapsulation

2.2.2. *Séparation de Phase Induite Thermiquement ou Thermally Induced Phase Separation (TIPS)*

Cette méthode de préparation est basée sur une séparation de phase d'origine thermique. Elle consiste d'abord à chauffer le mélange initial pour le mettre dans une position où il présente une phase homogène avec un CL isotrope. Ensuite, ce système est refroidi rapidement pour le mettre dans un état où il présente deux phases en équilibre: une phase riche en CL ordonné et une phase isotrope riche en polymère. Si ce refroidissement se fait au-dessous du T_g du polymère, il y a une solidification de la matrice qui fige la croissance des domaines de CL. Un refroidissement rapide donne lieu à des gouttes de petite taille, éventuellement dans le domaine nanoscopique. Dans la littérature il est suggéré que la taille des gouttes varie par rapport au temps de refroidissement [38]. Les paramètres pertinents dans ce processus de préparation sont la rampe de température, la nature des constituants, la composition du mélange initial et la température de transition vitreuse du polymère.

2.2.3. *Séparation de Phase Induite par Evaporation de Solvant ou Solvent Induced Phase Separation (SIPS)*

Il s'agit d'une séparation de phase par évaporation de solvant. On part d'un mélange ternaire constitué du polymère, du CL et du solvant. Celui-ci sert à améliorer la miscibilité et obtenir une solution initiale homogène. En faisant évaporer le solvant (en général l'eau) le polymère se sépare du CL et un mélange biphasique apparaît [39].

2.2.4. *Séparation de Phase Induite par la Polymérisation ou Polymerisation Induced Phase Separation (PIPS)*

C'est le procédé utilisé dans ce travail. Il est basé sur la séparation de phase induite par polymérisation [40,41]. En partant d'un mélange homogène formé de monomère (ou oligomère) et de CL et en procédant à la photopolymérisation sous l'effet d'un rayonnement approprié (laser, UV, visible) on obtient un composé biphasique où des régions riches en CL sont dispersées dans un réseau polymère. Cette séparation de phase est illustrée sur la figure 2.9. [42,43]

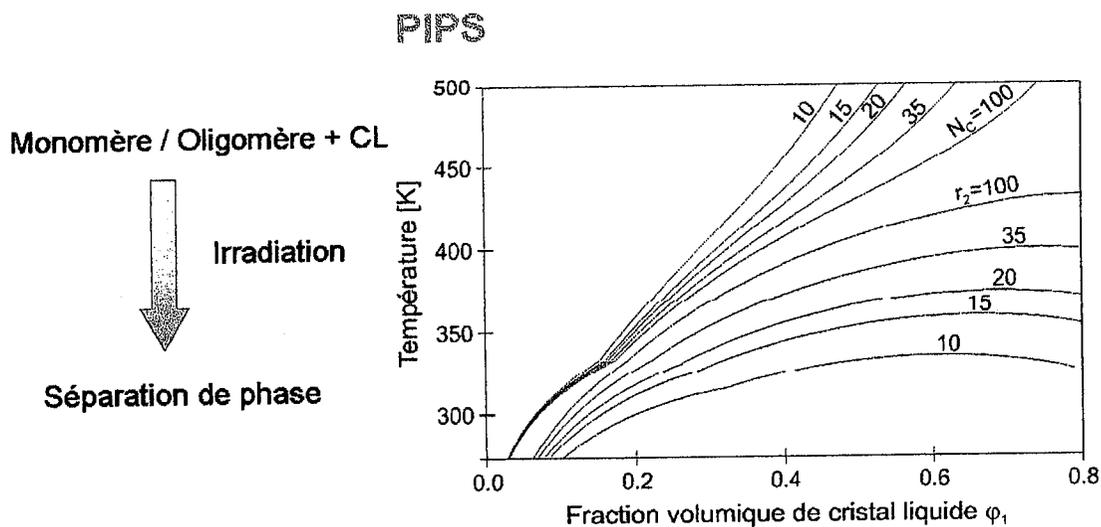


Figure 2.9 : Schéma du processus PIPS

Sur cette figure, on a mis en évidence l'évolution du diagramme de phases du mélange à mesure que la polymérisation avance. Ce diagramme évolue avec la taille du polymère vers la configuration finale. La succession de diagrammes donne une idée sur le processus de séparation de phases. Nous avons repris sur la même figure le cas d'une matrice faite de chaînes linéaires de dimension croissante et celui d'un réseau réticulé caractérisé par un taux de réticulation croissant. Alors que dans le cas linéaire, la séparation de phase est accélérée par l'augmentation de la taille des chaînes, dans le cas du réseau cette séparation s'accélère lorsque le taux de réticulation augmente et la portion de chaîne entre deux points de réticulation diminue.

2.3. Sources de photopolymérisation

Plusieurs sources de rayonnement ont été utilisées pour procéder à la photopolymérisation.

2.3.1. Rayonnement UV à l'aide d'une lampe Minicure

Il s'agit du Minicure MC4-300 de Primarc UV Technology. Le schéma de l'appareil est représenté sur la figure 2.10. Le mélange initial est placé sur le convoyeur dont on peut régler la vitesse de défilement. Il permet d'obtenir des vitesses de 5 à 75m/min.

Le rayonnement UV est produit par deux électrodes avec deux lampes indépendantes à vapeur de mercure moyenne pression (80W/cm linéaire). Lorsque la tension est établie entre les deux électrodes, l'échauffement intense induit la vaporisation du mercure. Après quelques minutes un arc s'établit et le rayonnement UV est émis.

Le quartz possède la double propriété de conserver une excellente tenue mécanique à 800°C (température de fonctionnement de la lampe) et d'être transparent aux UV. Le mercure peut être dopé d'impuretés afin d'élargir le spectre de la lampe qui aurait autrement les seules raies caractéristiques du mercure.

Une ventilation appropriée est utilisée pour éliminer l'ozone formé avec l'oxygène de l'air et la chaleur émise par la lampe. Le système est équipé de miroirs paraboliques qui réfléchissent les rayons lumineux en donnant un faisceau parallèle. La dose est mesurée à l'aide d'un radiomètre (UV integrator, Primarc UV technology) qui indique directement les valeurs reçues en mJ/cm².

La dose de rayonnement UV représente en général la quantité d'énergie absorbée par unité de surface. On l'exprime en milli joule par cm² (mJ/cm²). Le débit de dose représente l'énergie absorbée par unité de temps et de surface. Le débit de dose est fixé par la puissance de la lampe.

Par mesure de sécurité, il est préconisé d'utiliser des lunettes filtrant le rayonnement UV et de porter des gants pendant les manipulations.

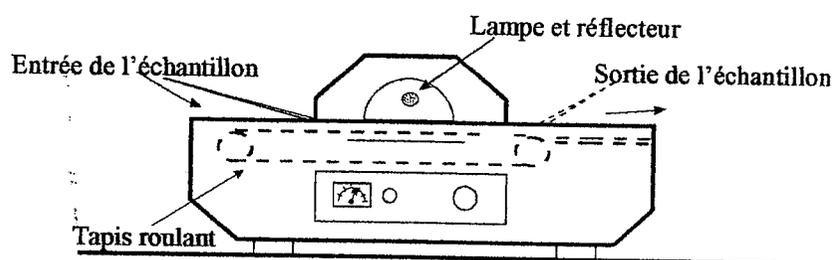


Figure 2.10 : Schéma de la machine UV Minicure

2.3.2. Rayonnement UV à l'aide d'une lampe Philips TL08

Le rayonnement UV issu de la lampe Philips TL08 est un rayonnement froid. Sa puissance lumineuse est plus faible que celle du système Minicure. Nous avons utilisé une lampe fluorescente avec une longueur d'onde $\lambda = 365\text{nm}$. Le mélange est déposé dans une boîte noire sous la lampe et la dose est mesurée en fonction du temps d'exposition.

2.3.3. D'autres sources

Nous avons également utilisé 2 autres sources qui sont :

Lampe halogène (puissance 500W)

Laser Argon ($\lambda=514\text{nm}$)

Pour l'obtention de films à nanogouttes, on a utilisé la même démarche basée sur le mécanisme PIPS.

Le mélange précurseur (monomère, CL et photoamorceur) est homogénéisé à température ambiante, sous agitation mécanique pendant près de 12 heures et tous les mélanges avaient une apparence homogène au moment de leur utilisation.

Le mélange initial est placé en sandwich entre deux lames de verre (Balzers, Liechtenstein) dans une salle rouge afin de ne pas démarrer prématurément la réaction de polymérisation. Après polymérisation sous rayonnement, on a obtenu un film mince dont l'épaisseur a été mesurée à l'aide d'un micromètre.

La réticulation du système thiol-ène est basée sur l'addition de radicaux thiols sur les oléfines. Le principal avantage de cette technique réside dans le fait que la réaction n'est pas inhibée par l'oxygène comme dans le cas des acrylates. On obtient un film réticulé souple à partir d'un mélange de faible viscosité sans ajout de diluant.

2.4. Techniques utilisées

2.4.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le Microscope Electronique à Balayage en raison de ses qualités propres (bonne résolution, 50-1000°A, fort agrandissement, 100-50000, grande profondeur de champ : 0.5 μm -3mm) est

actuellement un appareil très utilisé dans les laboratoires. Il est indispensable dans notre étude d'abord pour confirmer la présence de nanogouttes, ensuite pour évaluer le diamètre moyen des gouttes, la dispersion des tailles (variance), la morphologie et la répartition des gouttes dans le film.

Dans un microscope électronique, on distingue deux parties principales :

- La colonne dans laquelle règne un vide de 10^{-4} à 10^{-5} torr. Elle abrite le canon à électrons et le système d'accélération et de focalisation des e^- . On y trouve également la platine porte échantillon.
- Un dispositif électronique qui permet d'alimenter les différents organes du microscope, la détection et l'analyse des signaux émis.

La principale difficulté de cette technique est qu'il faut obligatoirement analyser des échantillons plats. Dans notre cas, il est donc nécessaire de réussir à décoller le film des deux plaques de verre sans l'abîmer. On utilise pour cela de l'acétone ou du méthanol.

Le schéma de la figure 2.11 montre les différentes parties du microscope et son principe de fonctionnement.

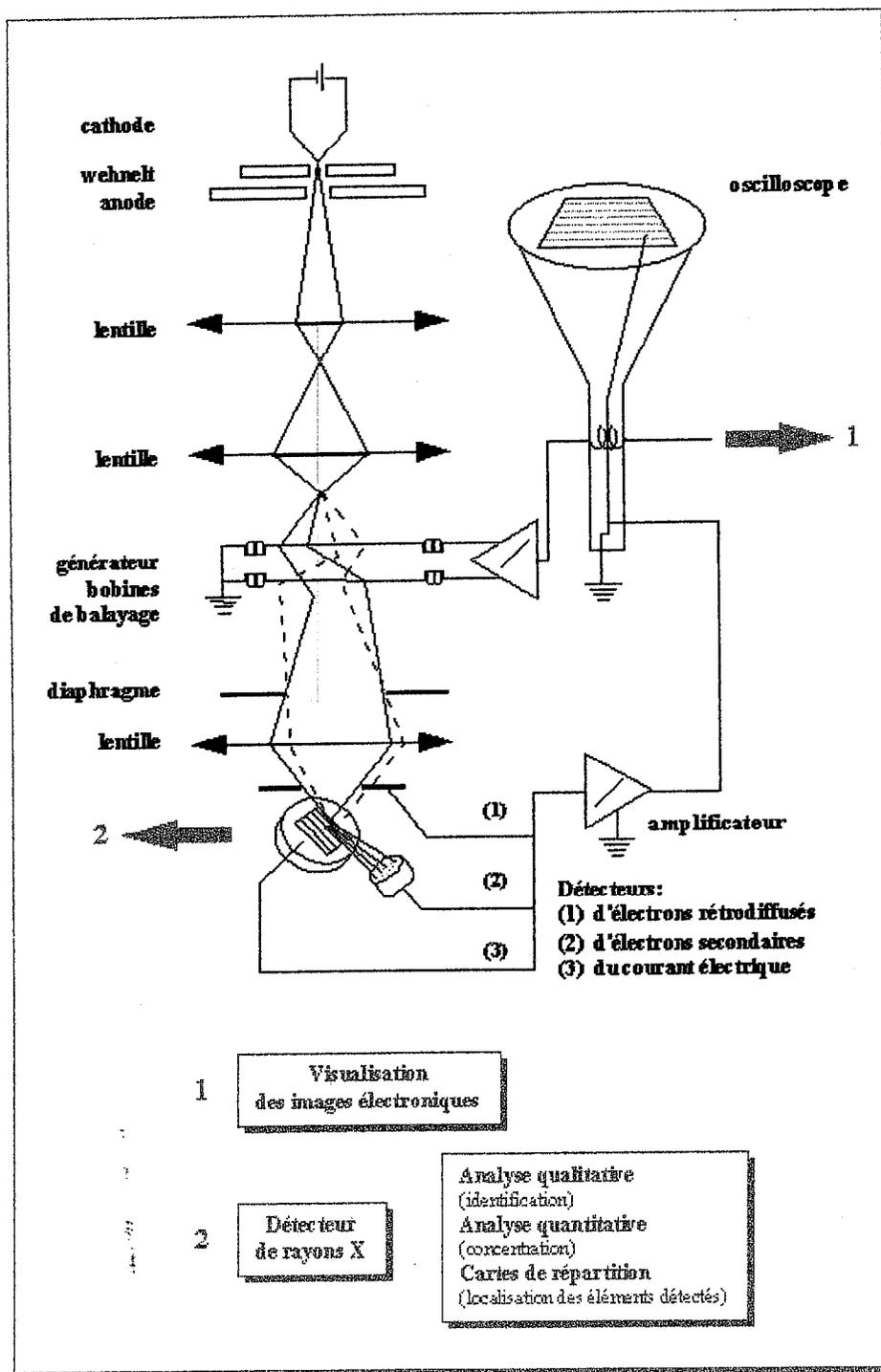


Figure 2.11 : Schéma de principe d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB).

La procédure utilisée pour la préparation des échantillons en vue de l'analyse par MEB est schématisée sur la figure 2.12.

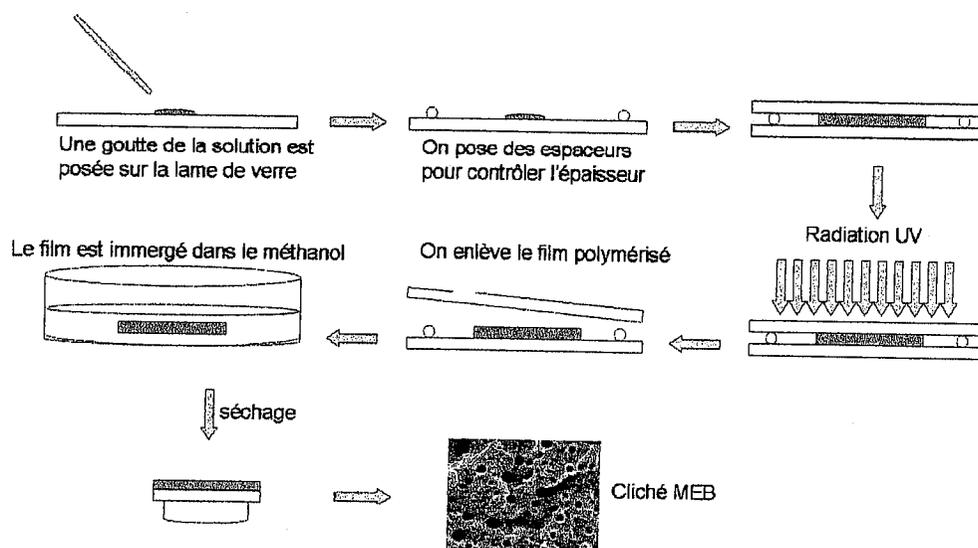


Figure 2.12 : Méthode de préparation des échantillons en vue de l'analyse de MEB.

Nous avons procédé à l'étude de la morphologie en surface et en épaisseur. Les échantillons ont été préparés entre deux lames de verre. Après polymérisation, le film est enlevé à l'aide d'un rasoir puis immergé dans le méthanol durant une heure et séché. Le but est d'extraire le CL de la matrice polymère afin d'obtenir un relief pour la MEB. Pour l'étude de la morphologie en épaisseur, les échantillons sont fracturés dans l'azote liquide ensuite immergés dans le méthanol et séchés.

2.4.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique largement employée pour la caractérisation des polymères. Elle permet en particulier de suivre le degré d'avancement d'une réaction comme la photopolymérisation et les modifications chimiques du système. A une longueur d'onde λ donnée, l'intensité I_T du rayonnement transmis par l'échantillon d'épaisseur l vérifie sous certaines conditions la loi de Beer-Lambert [44]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I_T}\right) = A = \alpha \times l \times c \quad (2.1)$$

où A est l'absorbance, I_0 l'intensité incidente, α le coefficient d'extinction molaire et c la concentration molaire en espèces absorbantes. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de faible épaisseur (quelques dizaines de microns).

L'absorbance A d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à sa concentration molaire. Sa disparition par réaction chimique lorsqu'on applique une dose D est évaluée par le taux de conversion :

$$\text{Conversion (\%)} = 100 \times \left[1 - \frac{(A_\lambda)_D}{(A_\lambda)_{D=0}} \right] \quad (2.2)$$

A_0 est l'absorbance du système initial et A_D est l'absorbance du système soumis à la dose de radiation D (voir figure 2.13).

Au cours de la photopolymérisation, l'épaisseur de l'échantillon peut varier. Il est nécessaire de normaliser l'absorbance à l'aide d'un standard comportant un pic invariant vis-à-vis de la réaction à une longueur d'onde λ_0 . Ainsi, le taux de conversion corrigé devient :

$$\text{Conversion (\%)} = 100 \times \left[1 - \frac{\left(\frac{A_\lambda}{A_{\lambda_0}} \right)_D}{\left(\frac{A_\lambda}{A_{\lambda_0}} \right)_{D=0}} \right] \quad (2.3)$$

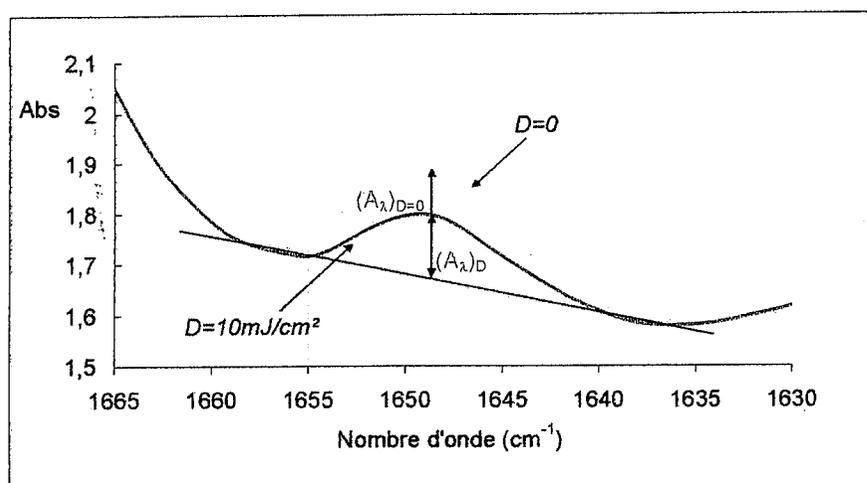


Figure 2.13 : Illustration de la méthode de calcul du taux de conversion (Eq. 2.3)

La plupart des spectromètres actuels opérant dans l'infrarouge détecte et analyse le signal de l'échantillon à l'aide de la Transformée de Fourier d'où le nom donné à cette technique de FTIR (Fourier Transform Infra Red). A la sortie de l'échantillon, un interféromètre de Michelson transforme le rayonnement en une série de signaux dont les longueurs d'onde et les intensités sont différentes. Le signal total est traité mathématiquement (Transformée de Fourier) par un ordinateur relié au spectromètre. Le spectre obtenu ressemble à celui représenté sur la figure 2.14. L'avantage d'un tel spectromètre est sa rapidité et sa haute résolution. Les spectres présentés ici proviennent d'un spectromètre de modèle Perkin Elmer 2000 travaillant en transmission.

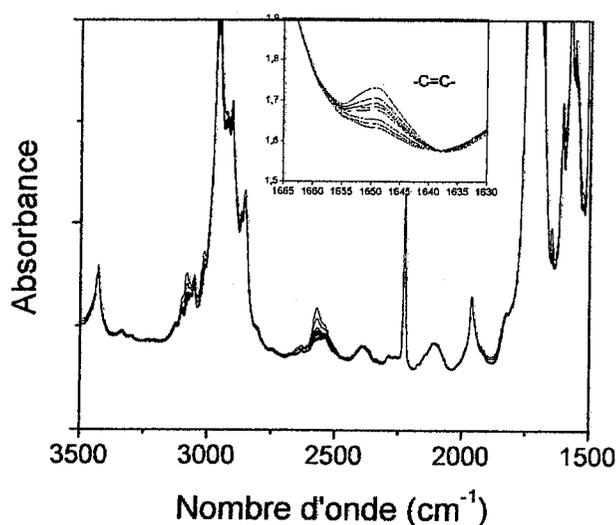


Figure 2.14 : Spectre infrarouge de thiol-ène lors d'une polymérisation par UV Minicure.

Les cellules préparées pour l'analyse spectroscopique sont disposées de la façon suivante :

- Pour les liquides, l'échantillon est confiné entre 2 faces de NaCl transparentes en IR.
- Pour les solides, une pastille est réalisée par compactage à la presse de 1 à 5% en masse de matériau dans une poudre de KBr.

Des exemples de spectres obtenus pour le thiol-ène sur une face de NaCl, ont été reportés sur le schéma inséré dans la figure 2.14 en fonction de l'avancement de la photopolymérisation sous rayonnement UV. Chaque pic correspond à la variation d'une liaison entre atomes ou groupements chimiques connus. Par exemple, sur le schéma indiqué, on constate la diminution de la bande 1470cm^{-1} caractéristique des doubles liaisons C=C dans le monomère.

Avec l'augmentation de la dose, il y a consommation croissante de ces doubles liaisons. Cet aspect sera discuté plus en détail lors de la présentation des résultats au chapitre suivant.

La procédure utilisée pour la préparation des cellules en vue de la mesure par Spectroscopie Infrarouge est schématisée sur la figure 2.15.

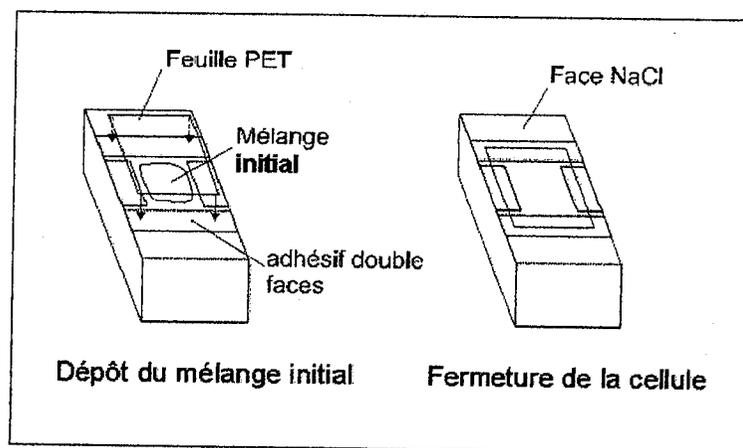


Figure 2.15 : Méthode de préparation des cellules pour la mesure par FTIR.

Une goutte du mélange initial est mise entre une face de NaCl et une feuille de PET d'épaisseur $100\mu\text{m}$. Quatre morceaux de ruban adhésif double face sont disposés sur la face NaCl, chargés du contrôle de l'épaisseur du film liquide. Les espacements entre ces morceaux permettent l'évacuation du surplus du mélange déposé. Les deux faces de la feuille PET sont grattées avec un papier verre afin d'éviter le problème de bandes d'interférences. Le spectre IR est obtenu en mode de transmission à la température ambiante en utilisant un dispositif Perkin Elmer 2000 avant et après polymérisation. Le temps entre l'irradiation et l'enregistrement du deuxième spectre a été maintenu constant afin de s'affranchir d'éventuels problèmes de post-polymérisation. L'expérience est répétée 3 fois pour valider les résultats. Les paramètres de balayage sont dans le domaine allant de 700 à 4000cm^{-1} .

2.4.3. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour analyser la sélectivité spectrale des films à nanogouttes. L'appareil employé est un spectrophotomètre Varian Cary 50 de type Perkin

Elmer (voir schéma du dispositif sur la figure 2.16). Les spectres de transmission ont été mesurés en fonction de la longueur d'onde entre 200 et 1100nm. Les facteurs suivants ont été identifiés comme étant particulièrement influents sur la taille des gouttelettes :

- Temps de polymérisation
- Concentration du CL
- Quantité de photoamorceur

Tous ces paramètres ont été examinés séparément pour bien identifier leurs effets respectifs.

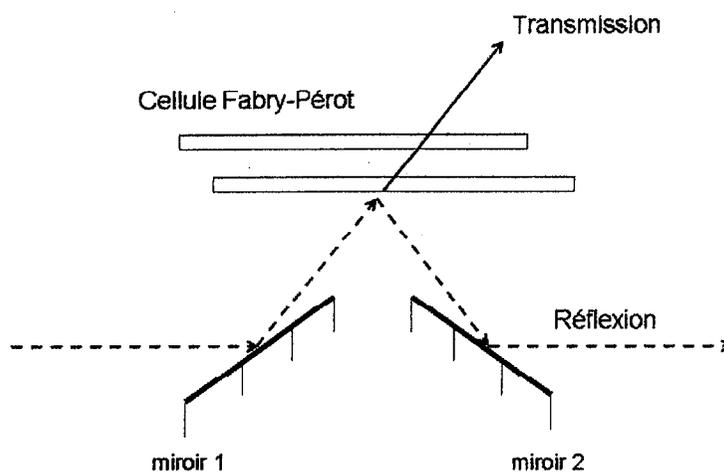


Figure 2.16 : Principe du spectromètre UV-visible utilisé.

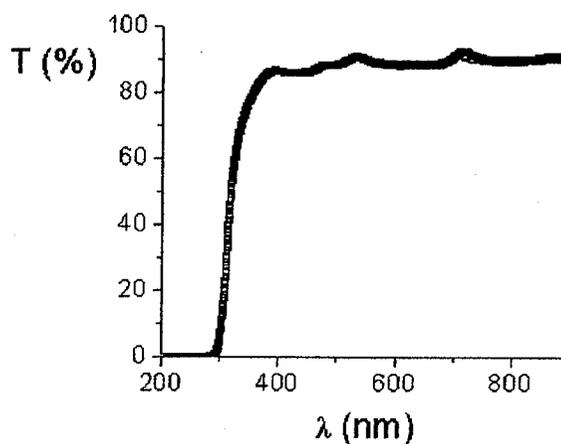


Figure 2.17 : Transmittance en fonction de la longueur d'onde pour le système thio-ène polymérisé sous UV.

Les courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde ont été obtenues à l'aide de cellules commerciales de Fabry-Pérot. Un exemple est montré sur la figure 2.17. Les cellules Fabry-Pérot consistent en deux lames de verre recouvertes d'une couche ITO (Indium Tin Oxide). La mesure de la transmission est faite en présence et en l'absence du champ électrique. La réponse électro-optique du système a été enregistrée en changeant l'amplitude et la fréquence du champ électrique.

Le passage d'un rayonnement électromagnétique à travers un matériau plus au moins transparent est caractérisé par les 3 phénomènes suivants :

- Une réflexion dont le niveau est déterminée par le facteur de réflexion R (taux de réflexion en %)
- Une absorption décrite par le coefficient d'absorption A
- Une transmission déterminée par le facteur de transmission T.

Ces 3 facteurs sont reliés par la condition

$$R + A + T = 1 \quad (2.4)$$

La réfraction de lumière au niveau d'une interface (changement d'indice de réfraction) s'accompagne d'une modification de la direction du rayonnement incident et conduit à la perte par réflexion.

En incidence normale, le rapport du flux réfléchi sur le flux incident est égale à $\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ où n est l'indice de réfraction donné par la loi $\sin \alpha = n \sin \beta$ où α est l'angle d'incidence et β l'angle de réfraction. Ces angles sont comptés à partir de la normale à la surface séparant les 2 milieux [45].

Les facteurs précédents dépendent fortement de la longueur d'onde de la radiation incidente, de la nature (ou composition) du matériau et de son épaisseur.

Des variations considérables sont observées aussi bien du point de vue qualitatif que quantitatif dans la transmission des films considérés. Ces variations dépendent de la nature des constituants dans le mélange initial, des conditions de fabrication et de l'épaisseur de l'échantillon.

L'un des buts de notre travail est de caractériser et d'évaluer ces variations.

La détermination de la biréfringence Δn a été faite grâce au dispositif interférométrique de type Fabry Péroth utilisant un spectrophotomètre UV. On applique une tension au film placé entre 2 lames ITO. Le film est disposé perpendiculairement au faisceau incident et les mesures ont été effectuées avec et sans champ électrique. Le spectromètre UV sera utilisé en réflexion pour déterminer Δn par la mesure de $\Delta\lambda$ en appliquant la méthode de l'intervalle spectral libre définie par l'équation suivante [46] :

$$\Delta n = \frac{\lambda_i^{(1)}}{2d} \cdot \frac{(\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_{i+p}^{(2)})}{(\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_i^{(1)})} \quad (2.5)$$

où les λ sont définis sur la figure 2.18 représentant la variation de la réflexion en fonction de la longueur d'onde et d est l'épaisseur de la cellule Fabry-Pérot.

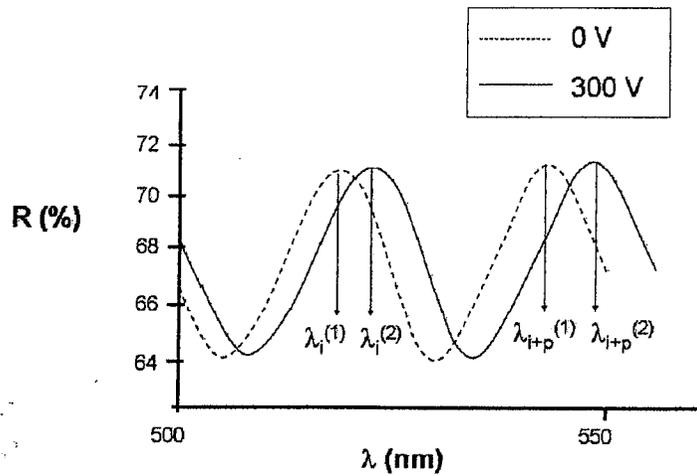


Figure 2.18 : Méthode de détermination de la biréfringence Δn (voir Eq. 2.5).

Le système en réflexion est le meilleur moyen pour obtenir un contraste satisfaisant au niveau des franges.

On relève d'abord la courbe de réflexion de l'échantillon au repos (absence de champ) et on refait la même mesure en appliquant une tension. On détermine ainsi un déphasage entre les 2 courbes qui correspond à la différence de longueur d'onde $\Delta\lambda$.

Notre étude a consisté à déterminer les propriétés du matériau composite en examinant la problématique suivante :

- Déterminer la variation de l'indice moyen Δn en fonction de la tension appliquée aux bornes du matériau.
- Observer le temps de réponse τ .
- Considérer la tension de commande à appliquer pour obtenir un Δn donné.

Afin d'optimiser la variation d'indice moyen induite par le champ électrique, nous avons cherché à obtenir des films de différentes épaisseurs (10 à 50 μm) et nous avons déterminé Δn à l'aide d'une cellule de Fabry Péro.

Les cellules commerciales sont formées de 2 lames de verre parallèles recouvertes d'ITO. Traversées par une lumière collimatée, ces cellules se comportent comme une cavité Fabry – Péro. L'interféromètre de Fabry-Péro produit de multiples réflexions entre les deux lames de verre qui sont recouvertes d'une couche conductrice. Une partie de la lumière est transmise chaque fois que la lumière atteint la deuxième surface.

La cellule est insérée dans un spectromètre UV visible. La formule classique donnant la transmittance à travers un interféromètre de Fabry-Perot est

$$T = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{\left[1 - (R_1 R_2)^{\frac{1}{2}}\right]^2 + 4(R_1 R_2)^{\frac{1}{2}} \sin^2 \phi} \quad (2.6)$$

T représente la transmittance, R_1 et R_2 les facteurs de réflexion sur les deux miroirs et ϕ le déphasage [47].

La procédure utilisée pour la préparation des échantillons en vue de l'analyse par le spectrophotomètre est schématisée sur la figure 2.19. Une goutte du mélange initial est mise au bord de la cellule Fabry-Péro et pénètre par capillarité. Le spectre est obtenu en mode de réflexion à température ambiante en utilisant un dispositif Perkin Elmer (décrit au-dessus figure 2.16) après polymérisation.

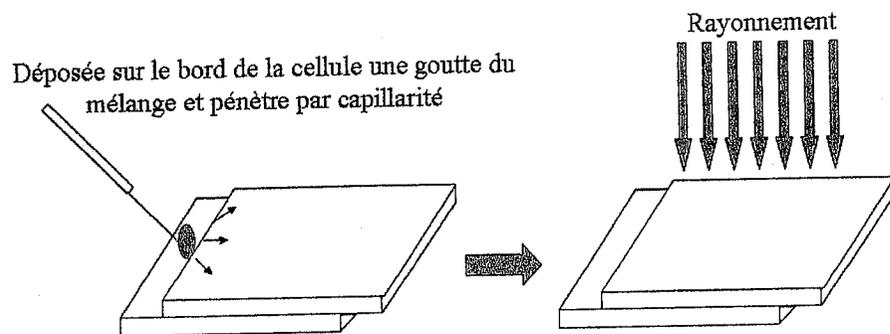


Figure 2.19 : Méthode de préparation des cellule de Fabry-Perot pour la mesure par UV-visible Spectrophotomètre.

La variation de l'indice de réfraction sous champ électrique peut être aussi mesurée par le décalage des franges d'interférences dans un interféromètre de Michelson (figure 2.20) [47]. L'utilisation d'une cellule Fabry-Pérot permet d'augmenter le nombre de passages à travers la couche de nanogouttes et de ramener les mesures d'indice à des mesures de fréquences (longueurs d'onde) plus précises.

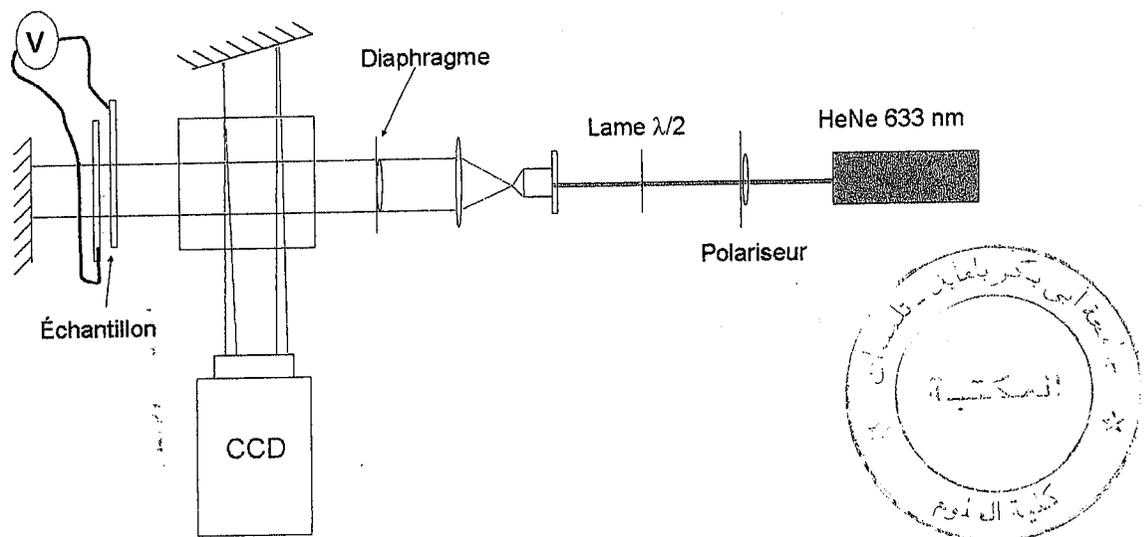


Figure 2.20 : Interféromètre de Michelson.

Ce dispositif permet d'observer des zones non couvertes par ITO et de mesurer le décalage des franges en présence d'ITO.

RESULTATS : SYSTEMES THIOLENE / E7

3.1. Morphologie des films et distribution des tailles de gouttes

Une étude de morphologie a été faite à l'aide de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) en mode de transmission sous un voltage d'accélération des électrons de 10kV. Le but est d'établir la corrélation entre la composition du système initial, les conditions de fabrication du film et la distribution des tailles de gouttes de CL.

La figure 3.1 montre une série de clichés obtenus dans des conditions différentes pour illustrer les effets de concentration du CL. Ces clichés sont accompagnés de la distribution des tailles de gouttes sous forme d'histogrammes.

Ces histogrammes ont été établis sur la base de plusieurs calculs du diamètre moyen des gouttes en supposant une forme sphérique et en explorant les différentes zones filmées.

La statistique a été améliorée en multipliant la procédure d'échantillonnage et le nombre de régions explorées dans le film. L'observation principale faite à partir de cette analyse par échantillonnage est que le diamètre moyen est dans le domaine nanoscopique et augmente avec la quantité de CL.

Des variations ont été observées en fonction de l'épaisseur du film selon que l'on explore la face exposée à la radiation de photopolymérisation ou la face opposée. La question de la variation de la taille moyenne des gouttes en fonction de l'épaisseur en allant de la face exposée à la face opposée et donc en explorant de distribution des tailles en volume n'a pas été considérée en détail dans ce travail. Elle pourra faire l'objet d'une étude en perspective étant donnée son importance sur la compréhension de la morphologie et la corrélation avec les conditions expérimentales de préparation de l'échantillon.

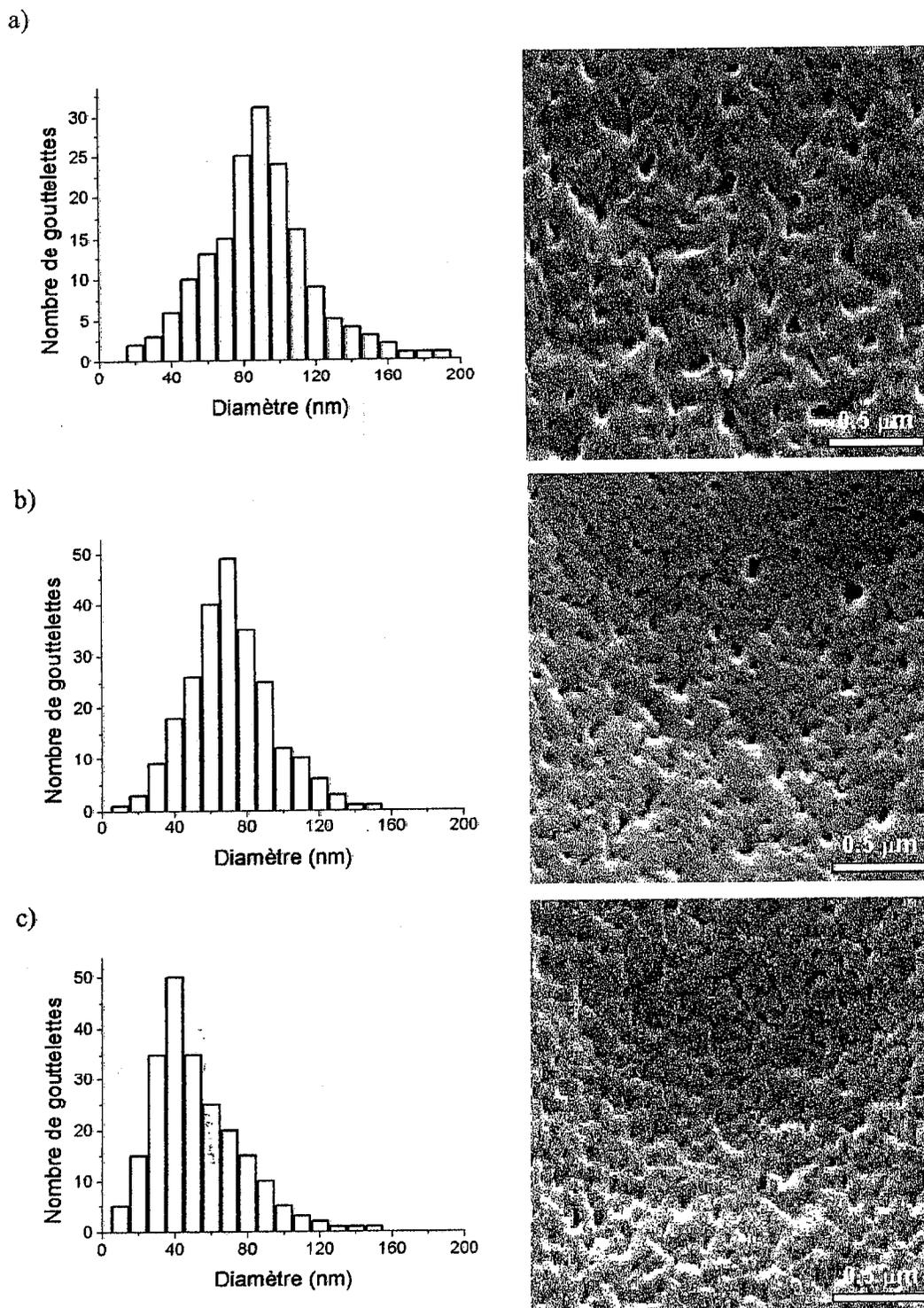


Figure 3.1 : Clichés MEB accompagnés des histogrammes correspondant à la variation du nombre de gouttelettes en fonction du diamètre du système thiol-ène / E7 pour 3 concentrations en CL : a) 35wt-% b) 30wt-% c) 20wt-%.

Le photoamorceur est le Darocur 1173 de concentration 5% et la dose de polymérisation est de 100mJ/cm².

On observe que le diamètre moyen des gouttes augmente avec la quantité de CL alors que la distribution en cloche s'élargit. Ceci implique que les molécules de CL, étant animées d'une plus grande mobilité, sont disponibles en plus grande quantité pour remplir les espaces vides de la matrice polymère.

	35%	30%	20%
Diamètre moyen (nm) <D>	88,362	68,655	43,914
Variance (nm) $\sigma = \sqrt{\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2}$	42,386	38,706	34,823

Tableau 1 : Variation du diamètre moyen et de la largeur de distribution des gouttes de CL en fonction de sa concentration.

Le tableau 1 montre les valeurs du diamètre moyen des gouttes et de la variance de la distribution obtenue sur chaque histogramme. Le calcul de ces deux paramètres est fait en supposant une distribution gaussienne. Le diamètre moyen est noté <D> tandis que la variance est

$$\sigma = \sqrt{\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2} \quad (3.1)$$

La dose d'irradiation a aussi un effet important. En réduisant cette dose par un facteur 2 (50mJ/cm² au lieu de 100mJ/cm²), on remarque que le diamètre moyen augmente d'environ 20%. La réduction de la dose provoque un ralentissement de la cinétique de polymérisation permettant aux gouttelettes de se rassembler comme la montre la figure 3.2. En notant que le taux de conversion des liaisons S-H et C=C augmente avec la dose d'irradiation, l'accélération induite du mécanisme de polymérisation fait que la coalescence des gouttelettes de CL soit rapidement inhibée par la phénomène de transition vitreuse du polymère.

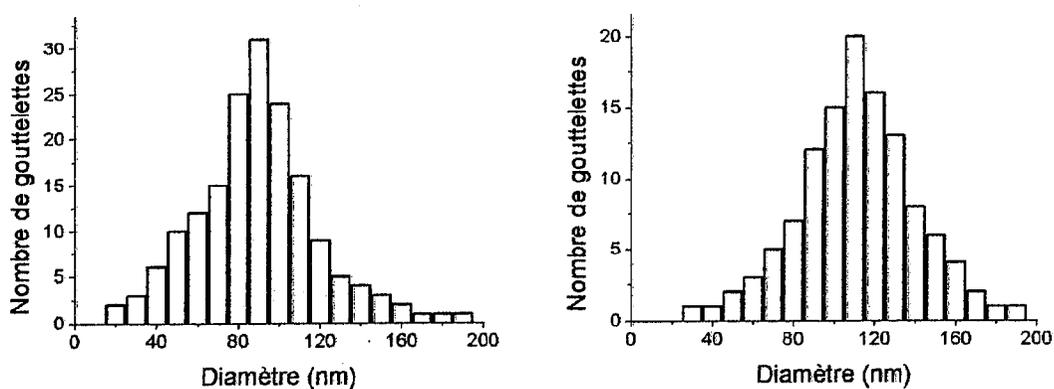
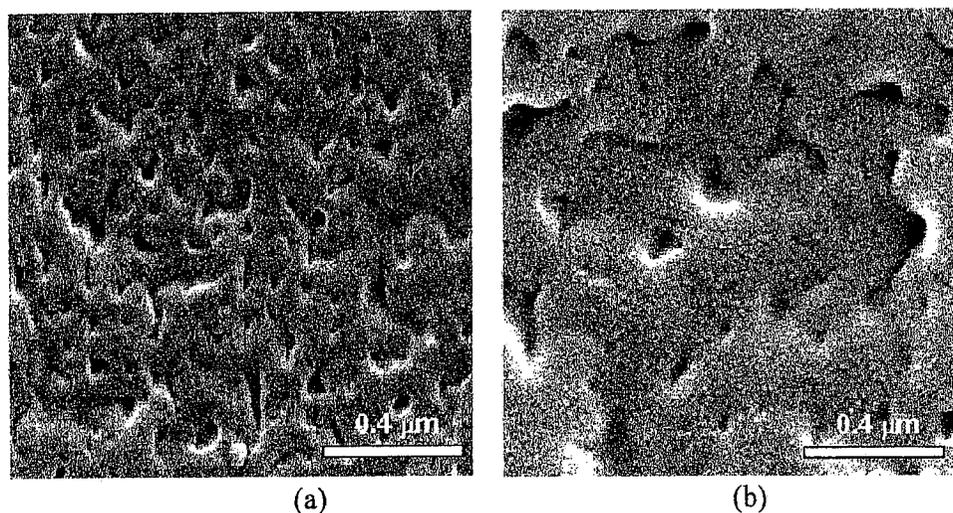


Figure 3.2 : Clichés MEB accompagnés des histogrammes correspondant à la variation du nombre de gouttelettes en fonction du diamètre du système thiol-ène / E7 35% en CL pour 2 doses : a) 100mJ / cm² b) 50mJ / cm²

La concentration de photoamorceur Darocur 1173 est de 5%.

3.2. Propriétés électro-optiques

Dans le cas des films présentant des gouttes de taille nanoscopique, l'indice de réfraction moyen « senti » par un faisceau lumineux incident est modifié à cause de la polarisation du CL soumis à un champ électrique. Cette modification peut être utilisée pour moduler la réflexion de la lumière en jouant sur l'amplitude et la fréquence du champ.

Il est donc important d'évaluer la modification de la biréfringence Δn pour pouvoir l'ajuster en fonction d'une application donnée.

Notons que la diffusion est due à la présence dans le milieu de zones (gouttelettes) possédant des paramètres optiques (indices de réfraction) différents par rapport à la matrice. Le faisceau de lumière incident est dévié au contact de ces zones. A la sortie du matériau diffusant, le faisceau est transmis à un niveau qui dépend de la taille, la forme, le nombre de particules diffusantes, leur répartition et la différence d'indices de réfraction Δn .

3.2.1. Sélectivité spectrale

La sélectivité spectrale des films a été étudiée par spectroscopie UV sans champ et avec champ. Cette étude a été réalisée en enregistrant la lumière transmise par la cellule Fabry – Pérot dans une fenêtre spectrale couvrant le domaine 200 à 1000nm en l'absence de champ et en appliquant un champ d'amplitude variable à plusieurs fréquences d'oscillations.

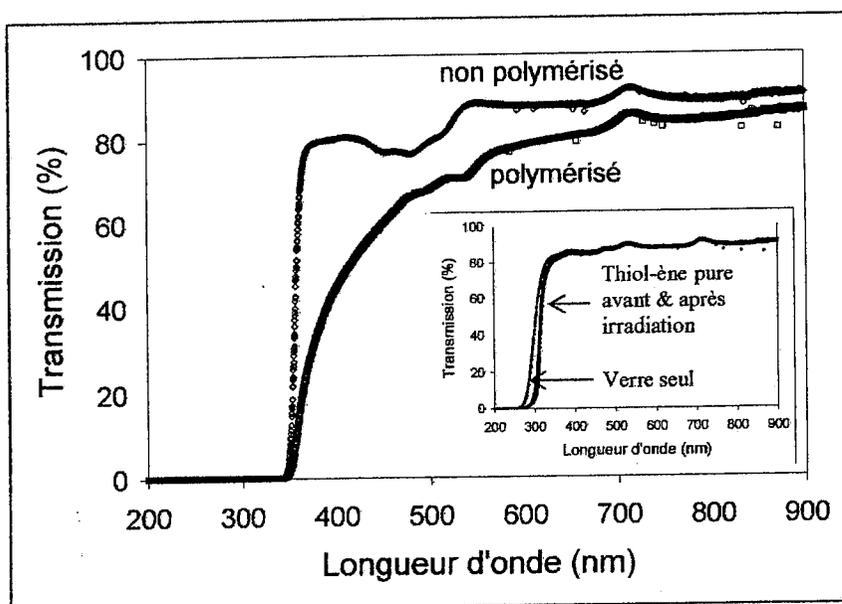


Figure 3.3 : Variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde pour le système thiol-ène / E7 polymérisé et non polymérisé.

Des mesures préliminaires ont été faites sur la lame de verre avant d'insérer le film et également en présence du mélange initial avant irradiation par la source de photopolymérisation. On observe que la modification de la courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde est significative quand on compare les systèmes avant et après irradiation. Ces résultats sont montrés sur la figure 3.3 pour le mélange à 35% de CL. La

figure insérée montre les mesures faites en l'absence du mélange avec des plaques de verre recouvertes d'une couche métallique, et en présence de la formulation thiol-ène avant et après photopolymérisation mais sans CL.

On observe que la photopolymérisation a un effet important sur le niveau de transmission du film dans tout le domaine spectral balayé (200 à 900nm) particulièrement en présence de CL (35%) et de photoamorceur (Eosine à 0.5%).

Avant l'exposition de l'échantillon à la source halogène, une bande d'absorption apparaît dans la fenêtre spectrale de 450 à 550nm due à l'absorption du photoamorceur. Le système polymérisé montre une réponse spectrale différente puisque la bande d'absorption du photoamorceur est absente. Le processus de polymérisation est accompagné par une baisse sensible du niveau de transmission de la lumière dans la bande spectrale allant de 400 à 700nm. La même expérience a été refaite avec une concentration plus élevée de photoamorceur pour montrer que la cinétique de polymérisation s'accélère alors que le niveau de transmission baisse. Ce phénomène vient d'une augmentation de la diffusion de la lumière provenant de l'interface polymère / CL.

La figure 3.4 montre la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour plusieurs concentrations du CL. A mesure que la quantité de E7 augmente, la transmittance diminue.

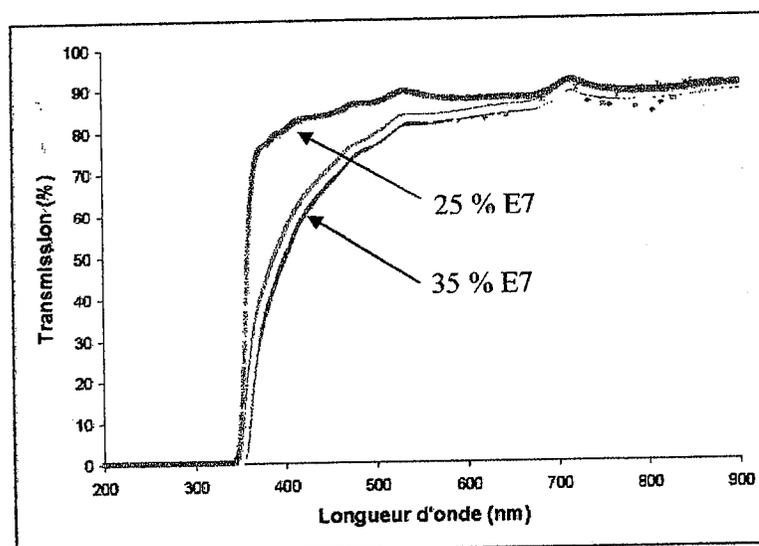


Figure 3.4 : Effet de la concentration du CL sur la transmission.

La présence, même en petite quantité de molécules absorbantes peut conduire à une grande modification de la courbe spectrale de transmission. La largeur et la profondeur du pic d'absorption dépendent de la nature et de la concentration des molécules absorbantes ainsi que de la bande spectrale considérée.

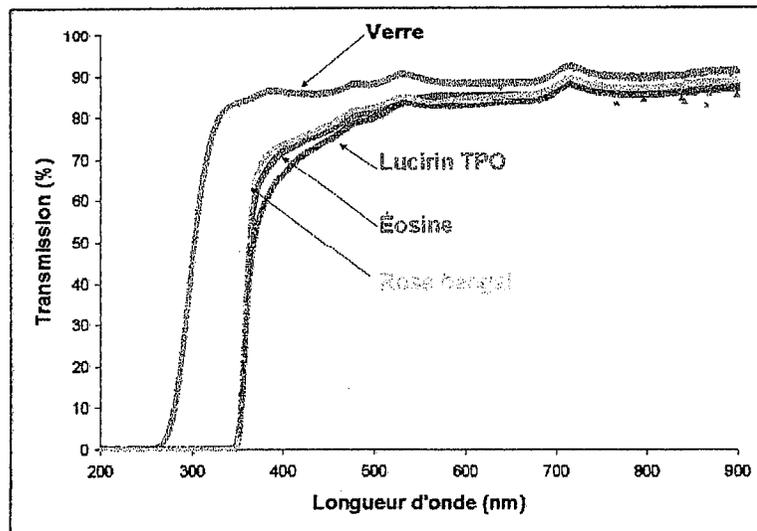


Figure 3.5 : Effet de la nature du photoamorceur (0.5% en masse) pour le mélange thiol-ène / E7 (25% du CL en masse) irradié pendant 5 minutes.

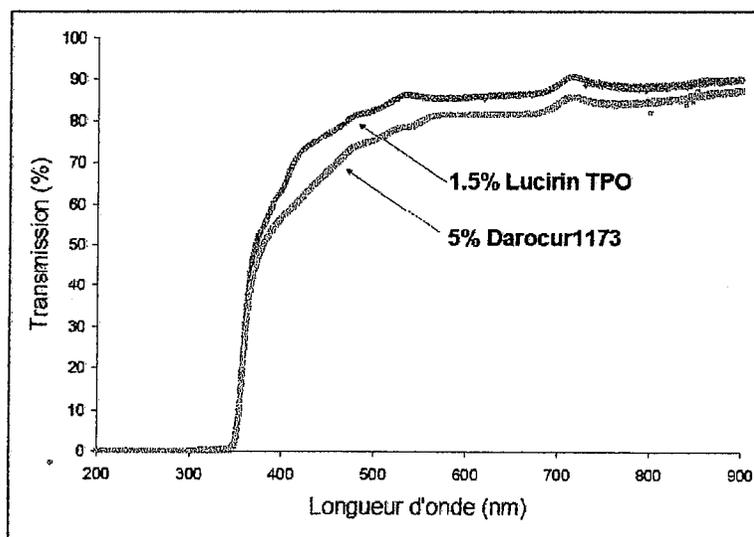


Figure 3.6 : Effet de la nature et la concentration du photoamorceur pour le mélange thiol-ène / E7 (25% du CL en masse) irradié pendant 5 minutes.

La figure 3.5 montre des courbes similaires pour différents photoamorceurs. La courbe correspondant à l'Eosine est légèrement au-dessous de celle du rose bengal. En présence du Lucirin TPO, la transmittance est réduite. La figure 3.6 montre qu'en présence du Darocur1173, la transmittance est fortement réduite par rapport au Lucirin TPO même si les concentrations de ces 2 photoamorceurs ne soient pas égales.

En analysant les courbes de transmittance, d'autres observations ont été faites. En particulier nous remarquons que :

- ✓ La transmittance augmente lorsque l'intensité de la source et / ou la dose diminue.
- ✓ La transmittance augmente lorsque la température de préparation est plus élevée.

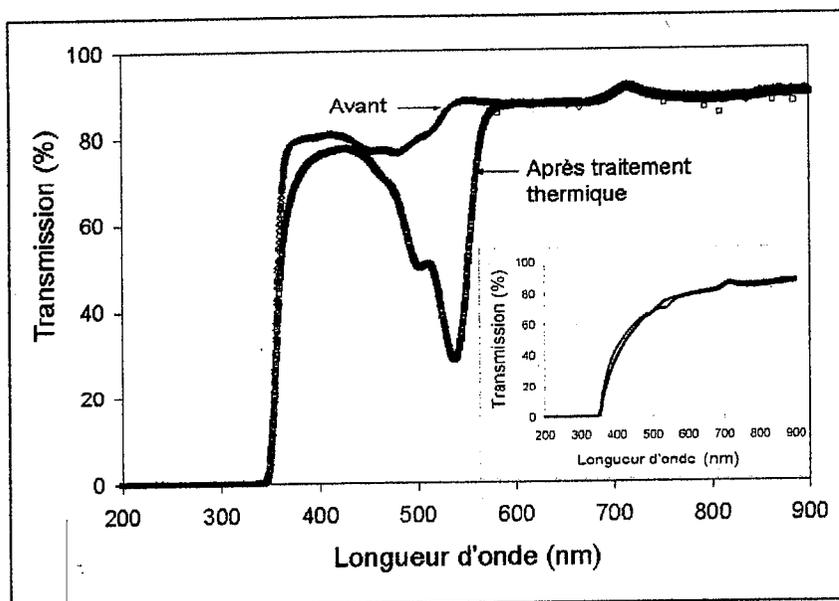


Figure 3.7 : Effet thermique du système thiol-ène / E7 en présence de 0.5% de l'éosine.

Figure principale : système initial

Figure insérée : système polymérisé

Une autre observation intéressante a été faite par suite de traitements thermiques des échantillons. Les courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde sont données sur la figure 3.7 pour un film qui a été soumis à un traitement thermique en chauffant de l'ambiante à 100°C puis de l'ambiante à 200°C sur un deuxième film pendant environ 1 heure à chaque expérience. Alors que les systèmes polymérisés n'ont subi pas de légères

transformations quand à leur niveau de transmission lumineuse après traitement thermique (Figure insérée dans figure 3.7), les systèmes non polymérisés ont montré des effets importants dus au changement de température.

Le pic d'absorption dans la fenêtre 450 à 580nm s'est élargi sensiblement probablement à cause de l'augmentation de miscibilité du photoamorceur (éosine) dans le mélange initial. Ce phénomène a engendré une plus forte capacité d'absorption du photoamorceur vis-à-vis de la lumière incidente. Une baisse importante du niveau de transmission est observée dans la fenêtre allant de 450 à 580nm avec une dispersion spectrale $\Delta\lambda = 80\text{nm}$ et environ 40% d'absorption.

3.2.2. Biréfringence

Une cellule de Fabry Péroth a permis d'obtenir les courbes de réflectivité qui ont révélé un comportement oscillatoire en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Ces courbes subissent un déplacement spectral lorsque le film est soumis à un champ électrique. A l'aide d'une formule simple, nous avons pu relier ce déplacement à la biréfringence du milieu Δn qu'on a déterminée en fonction de l'amplitude et de la fréquence du champ appliqué. Les courbes électro-optiques ainsi obtenues montrent un comportement d'hystérésis sans effet mémoire. L'augmentation de la biréfringence Δn en fonction du champ était plus prononcée pour une fréquence plus grande du champ appliqué. Ces résultats sont d'une importance significative notamment dans le développement des systèmes de télécommunications par multiplexage.

La figure 3.8 montre un comportement oscillatoire de la réflexion en fonction de la longueur d'onde avec et sans excitation électrique. Il s'agit de films comprenant 35% de CL et 0.5% de photoamorceur (eosine) exposés à une lampe halogène de 500W.

L'application du champ induit un décalage de la courbe de réflexion d'environ $\Delta\lambda = 4,5\text{nm}$. La même expérience a été répétée en modifiant l'amplitude et la fréquence du champ appliqué et la biréfringence Δn calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta n = \frac{\lambda_i^{(1)}}{2d} \cdot \frac{(\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_{i+p}^{(2)})}{(\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_i^{(1)})} \quad (3.2)$$

Dans cette formule d représente l'épaisseur du film, λ_i et λ_{i+p} sont les longueurs d'onde correspondant aux pics i et $i+p$ dans la courbe d'oscillations; p est un nombre entier qui prend des valeurs à partir de 1. Les exposant (1) et (2) correspondent à la courbe du film sans champ et la courbe du film soumis au champ électrique. Cette formule a été obtenue par un calcul simple prenant en compte les maxima dans la courbe d'intensité transmise ainsi que les déplacements des fréquences de résonance.

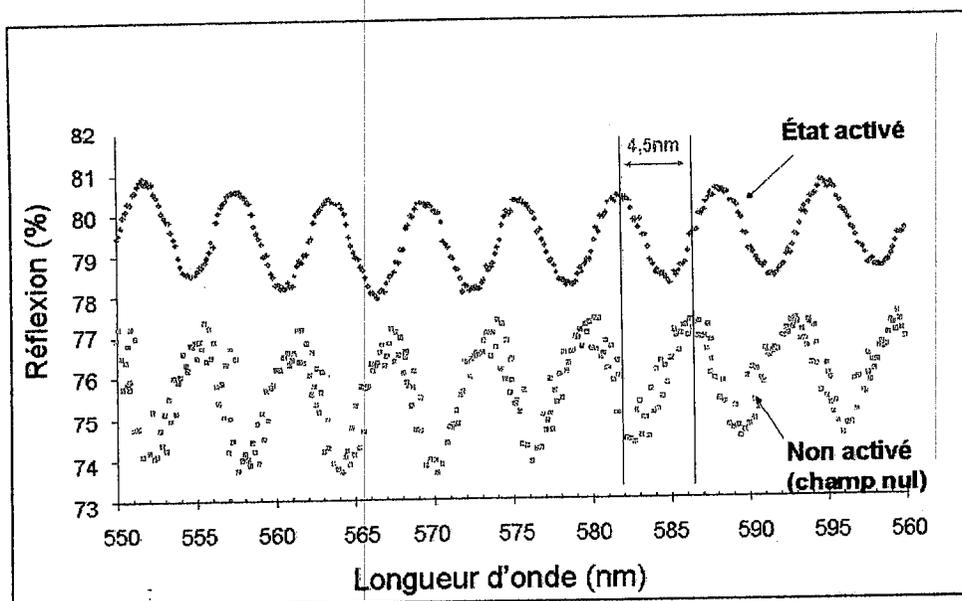


Figure 3.8 : Variation de la réflexion en fonction de la longueur d'onde sans et avec champ électrique.

La figure 3.9 donne la variation de Δn en fonction de la tension appliquée à différentes fréquences du signal électrique. Pour la plus faible fréquence, le maximum de Δn ne pouvait être atteint même en appliquant une tension aussi élevée que 350V. L'augmentation de Δn était plus forte aux fréquences élevées où les petites molécules du CL n'étaient pas en mesure de suivre les oscillations du champ. En général, les champs appliqués sont plutôt dans un domaine de plus basse fréquence.

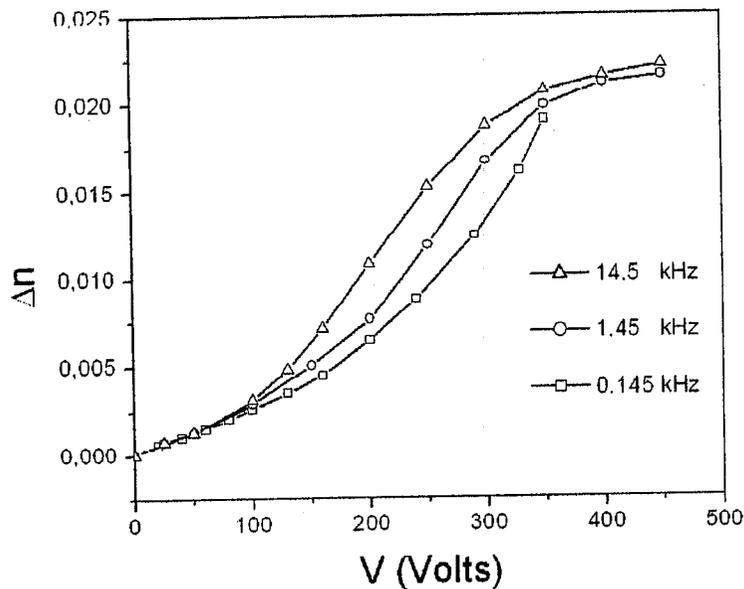


Figure 3.9 : Variation de la biréfringence Δn en fonction de la tension appliquée à différentes fréquences

Les courbes électro-optiques montrent un phénomène d'hystérésis marquant mais sans effet mémoire. Un balayage de tension allant de 0 à 450V ne donne pas la même courbe en montée et descente puisqu'il y a effet d'hystérésis mais les valeurs initiale et finale de Δn sont les mêmes (absence d'effet mémoire quand le champ appliqué est totalement éteint).

La figure 3.10 montre les courbes de réflectivité pour le système thiol-ène en présence du photoamorceur Darocur1173 (concentration 5% en masse) préparé à l'aide de la lampe minicure avec une dose de 200mJ/cm². On observe le même comportement oscillatoire et le déplacement sous l'effet d'un champ. La cellule de Fabry-Pérot a été sensible à ce déplacement et a permis la mesure de la biréfringence à l'aide de la formule indiquée précédemment.

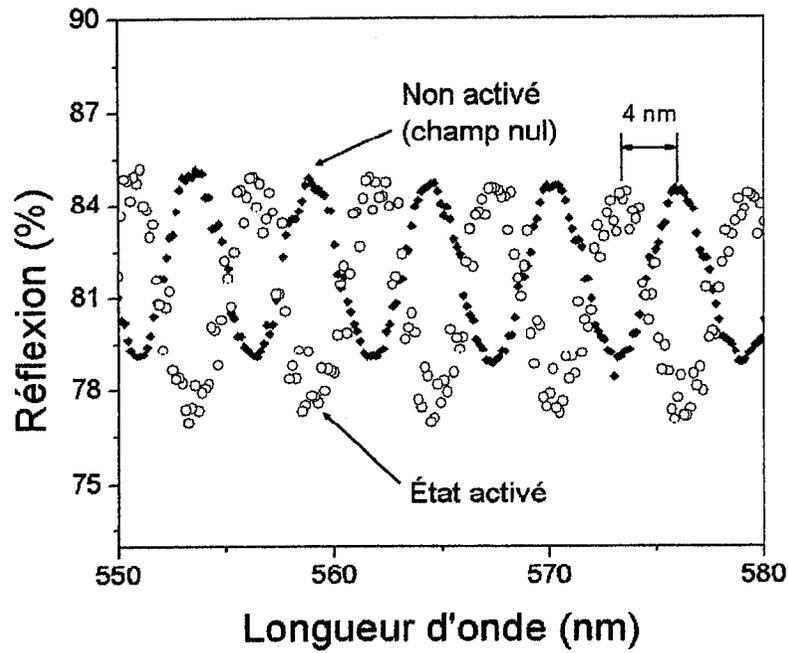


Figure 3.10 : Variation de la réflexion en fonction de la longueur d'onde sans et avec champ électrique

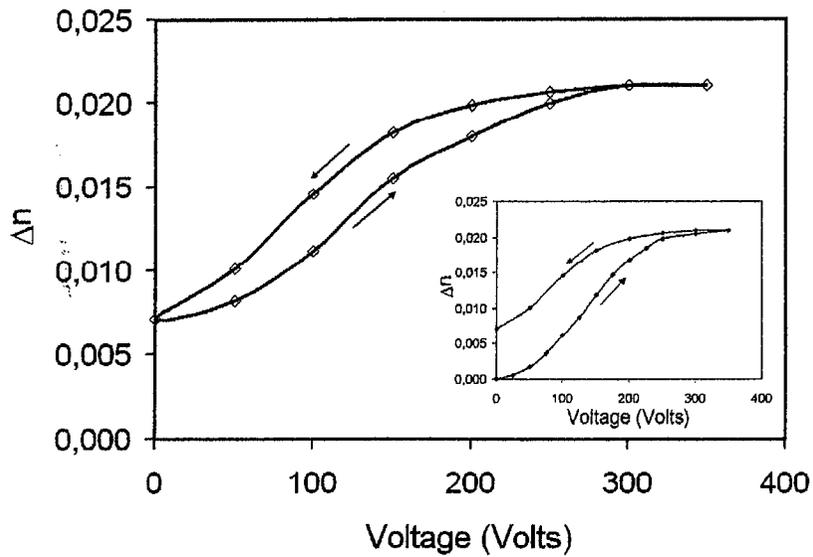


Figure 3.11 : Effet d'hystérésis et effet mémoire

La figure 3.11 montre la courbe de Δn en fonction du voltage appliqué pour le film fraîchement élaboré (courbe insérée) et ceux ayant subi plusieurs balayages électriques. Il y a une différence remarquable entre les 2 courbes d'hystérésis. Pour le premier balayage électrique (film fraîchement élaboré), il y a un effet mémoire très net puisque la courbe montre une différence importante entre Δn au départ et à la fin après avoir éteint totalement le signal électrique. Cet effet mémoire est absent des courbes suivantes alors que la forme d'hystérésis est maintenue. Ce comportement est confirmé par les courbes de transmission. Pour un film qui vient d'être élaboré, l'intensité transmise augmente de zéro à mesure que le voltage augmente avant d'atteindre le niveau de saturation.

En diminuant le voltage jusqu'à extinction, une transmission résiduelle persiste montrant la présence d'un effet mémoire. Cette mémoire peut être attribuée au fait que les molécules de CL n'ont pas totalement relaxé vers leur état initial. Les forces d'ancrage aux interfaces Polymère / CL ainsi que les défauts de structure peuvent engendrer de tels effets mémoires et sont probablement à l'origine de cette anomalie de la courbe d'hystérésis montrant la biréfringence et la transmittance en fonction de la tension appliquée.

3.3. Cinétique de photopolymérisation

La cinétique de photopolymérisation est un sujet qui suscite un grand intérêt dans la littérature spécialisée depuis de nombreuses années. Il reste toujours d'actualité avec la diversification des systèmes considérés, le développement des techniques expérimentales, les avancées théoriques et de simulations sur ordinateur.

La technique de spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR pour Fourier Transform Infra Red Spectroscopy) nous a permis de faire cette étude cinétique en suivant le taux de conversion des monomères en fonction de la dose d'irradiation à travers les liaisons Thiol S-H située à 2570cm^{-1} et allylic C=C située à 1647cm^{-1} . Ces 2 pics sont choisis à cause de leur grande sensibilité à la radiation, contrairement aux autres pics.

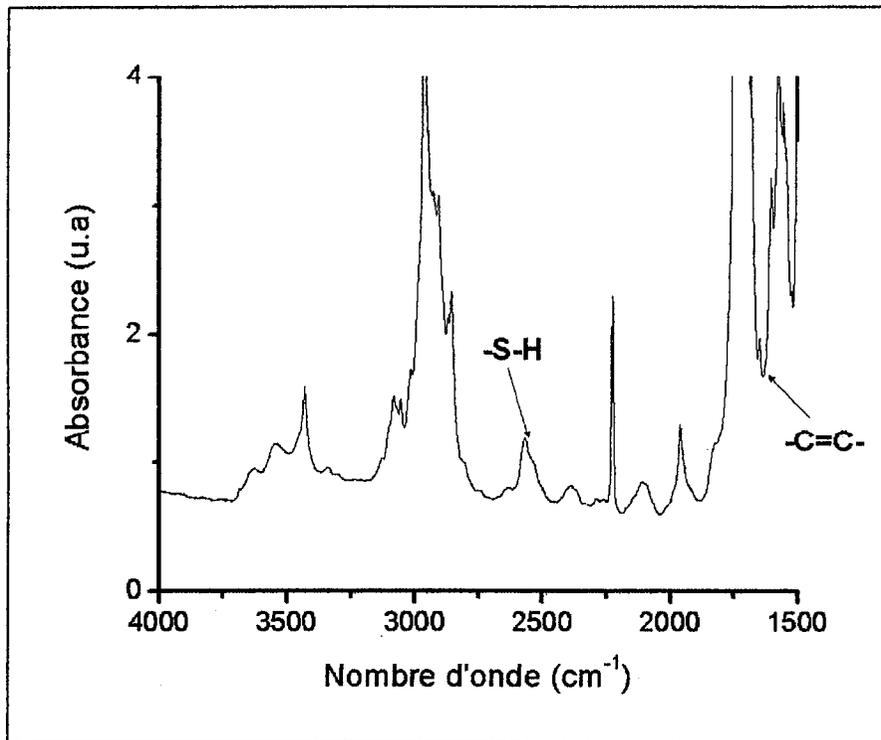


Figure 3.12 : Spectre Infrarouge montrant la positions des pics S-H et C=C

Le spectre dans la figure 3.12 montre la position des pics S-H et C=C. Ce spectre est obtenu sur le mélange initial n'ayant pas encore subi les effets de la photopolymérisation.

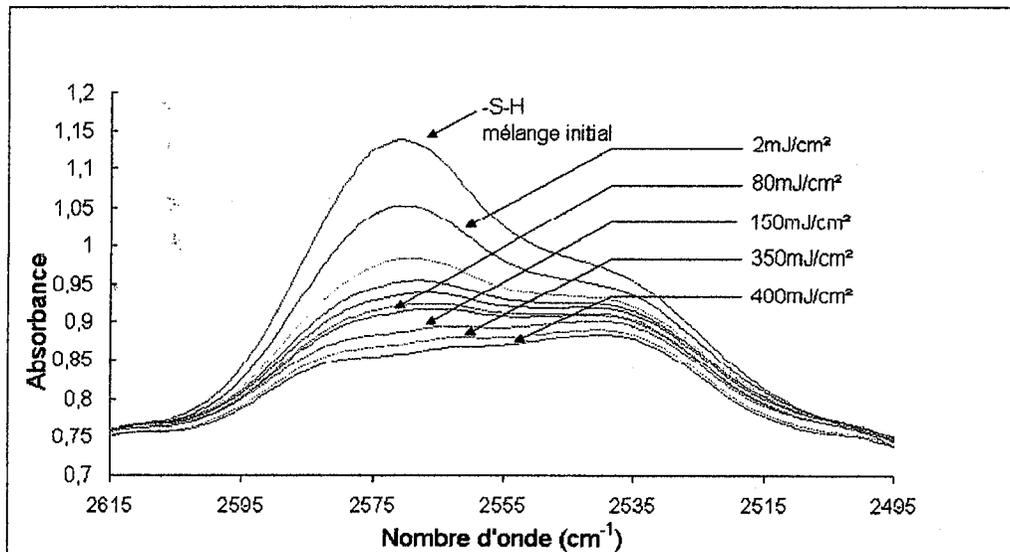


Figure 3.13 : Spectre FTIR S-H

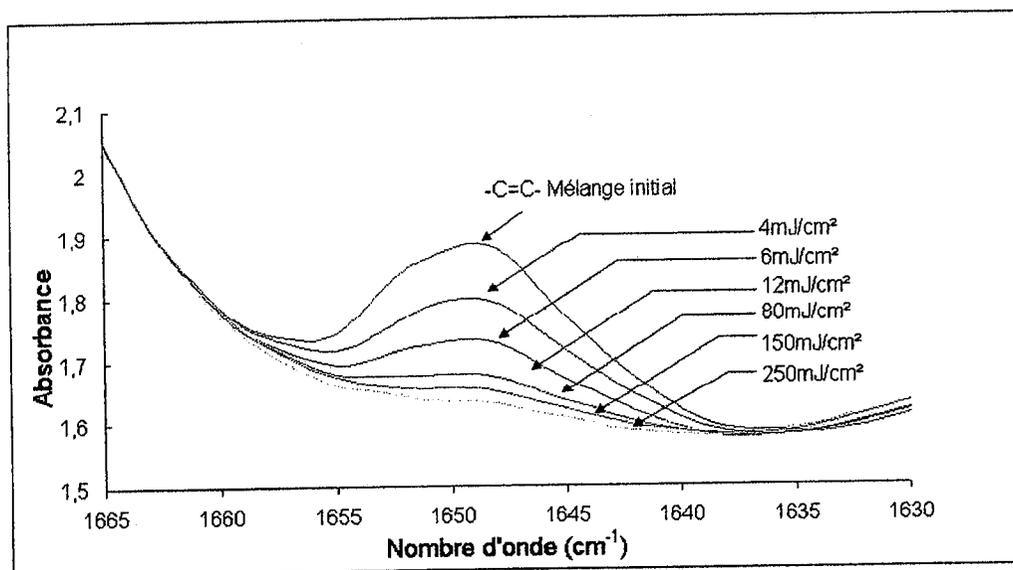


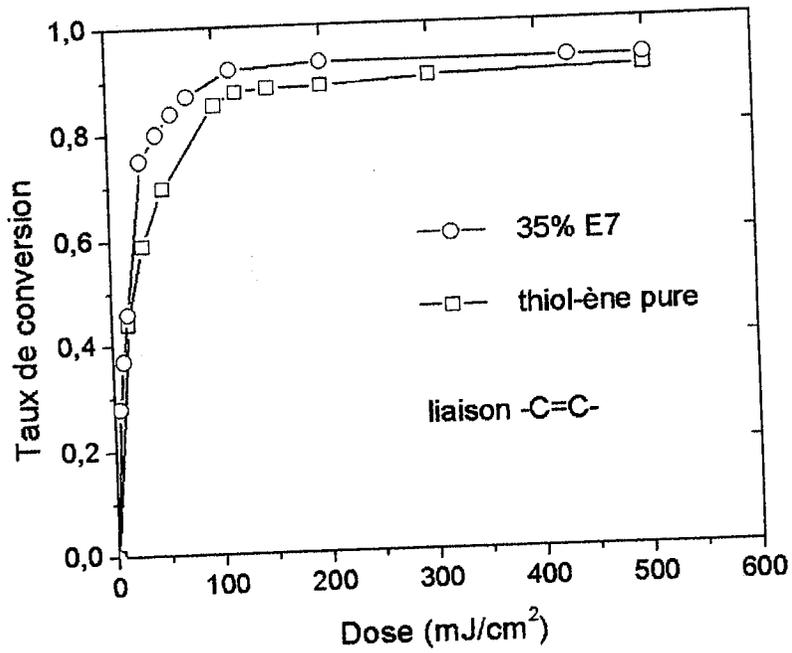
Figure 3.14 : Spectre FTIR C=C

Les spectres IR des figures 3.13 et 3.14 montrent la réduction progressive des pics S-H et C=C à mesure que la dose augmente.

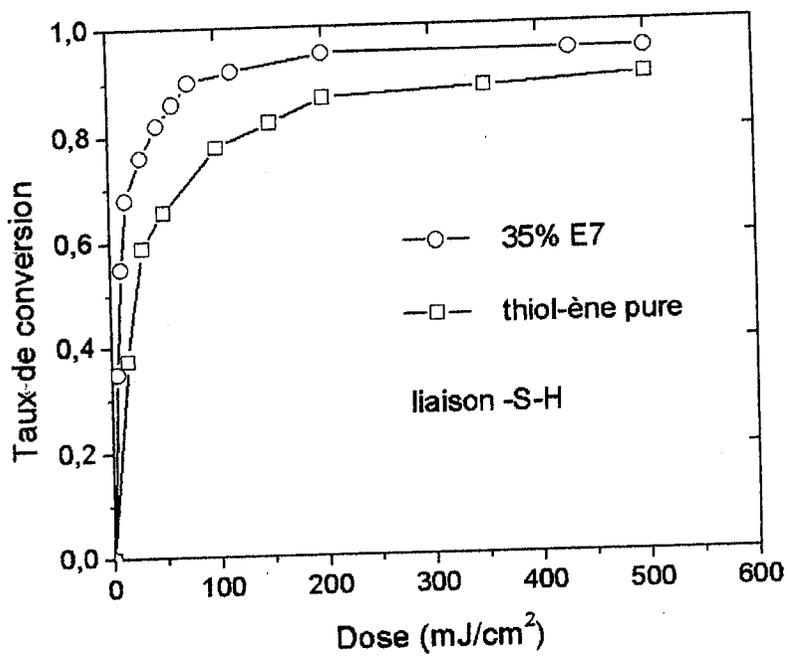
Le taux de conversion a été calculé selon la formule classique $(1 - A_D/A_0)$ dans laquelle A_D représente le coefficient d'absorption à la dose D et A_0 est sa valeur sur le mélange initial n'ayant pas été exposé à la radiation. Ces coefficients sont calculés à l'aide de la loi de Beer-Lambert.

Les spectres IR ont été obtenus en insérant la solution entre des plaques de NaCl pour le mélange initial (non polymérisé) alors que les films polymérisés ont été placés entre une plaque NaCl et une feuille de PET (Poly Ethylène Téréphtalate). Notons que la feuille de PET n'est pas sensible à la radiation de photopolymérisation.

Le photoamorceur utilisé est Darocur1173 qui est caractérisé par une bonne miscibilité dans la formulation thiol-ène. Pour cela, il a été possible d'augmenter la concentration du photoamorceur jusqu'à 5% en masse pour améliorer l'efficacité de la photopolymérisation. Les résultats sont illustrés sur la figure 3.15 qui montre l'évolution du taux de conversion en fonction de la dose pour les pics S-H et C=C.



(a)



(b)

Figure 3.15 : Taux de conversion en fonction de la dose de photopolymérisation

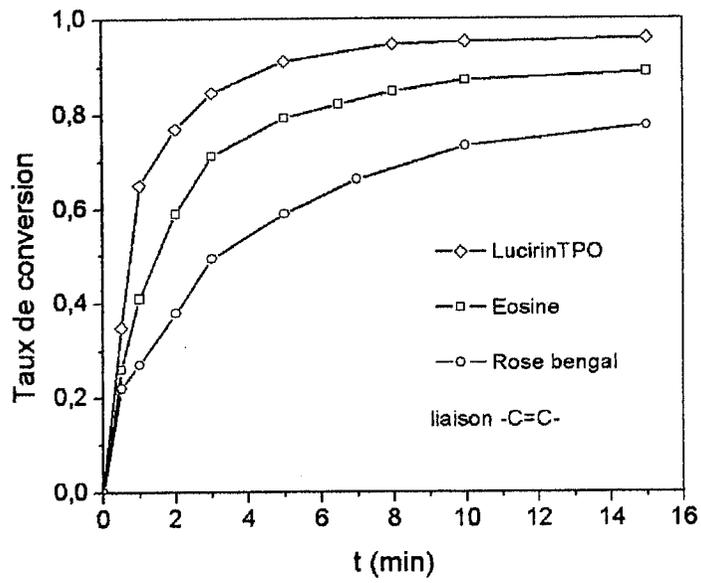
(a) C=C située à 1647cm^{-1} ; (b) S-H située à 2570cm^{-1} .

En présence de CL, les courbes entament une montée rapide aux faibles doses avant de se stabiliser au niveau de saturation à une dose proche de $150\text{mJ}/\text{cm}^2$. Aux faibles doses, la conversion de monomères est rapide à cause de leur grande mobilité. A mesure que le processus de photopolymérisation avance dans le temps, le système devient visqueux et la mobilité des monomères diminue. Pour les courbes qui augmentent plus rapidement sur cette figure, le niveau de saturation est presque atteint à $100\text{mJ}/\text{cm}^2$.

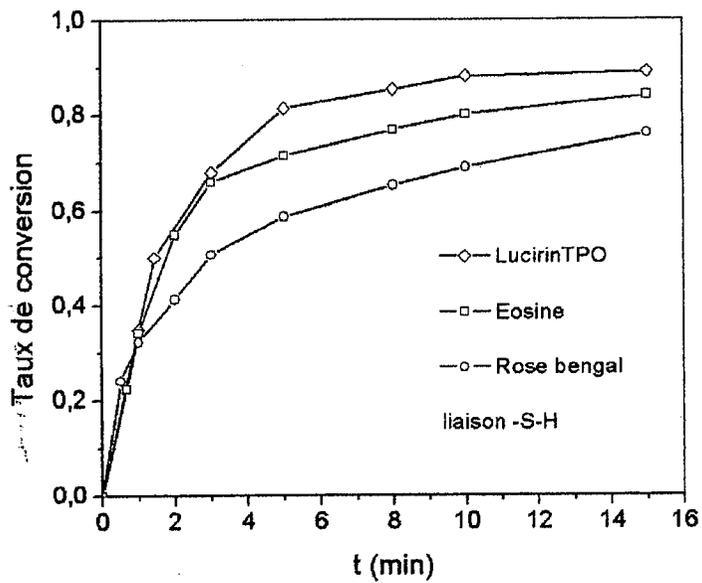
Les échantillons contenant le CL à 35% montrent des effets moins marquants. La moindre différence dans la sensibilité des pics S-H et C=C aux paramètres du mélange (concentration de monomère ou du photoamorceur, dose etc.) est mise en évidence à travers la courbe de conversion.

Ces résultats montrent l'importance de la dose sur la conversion. D'autres paramètres comme la concentration de photoamorceur ou d'oligomère, l'intensité de la radiation absorbée, les constantes de réaction dans le processus de photopolymérisation peuvent être à l'origine d'effets similaires ou contradictoires. Une synergie d'effets peut apparaître tant il y a de nombreux paramètres en jeu donnant lieu à des différences quantitatives dans les courbes de conversion.

La figure 3.16 montre l'évolution temporelle du taux de conversion de la liaison C=C (figure a) et de la liaison S-H (figure b) pour le système contenant 35% de CL. On remarque un processus de conversion initial rapide suivi d'un autre processus plus lent avant d'atteindre le niveau de saturation à environ 15min d'exposition à une source halogène.



(a)



(b)

Figure 3.16 : Effet du photoamorceur sur la conversion.

Cette évolution en 3 temps est modulée par la nature du photoamorceur et à un degré moindre par sa concentration. Nous avons testé ce phénomène en considérant 3 photoamorceurs différents : Eosine, Rose bengal et Lucirin TPO. La figure 3.16 montre que la Lucirin TPO est la plus efficace puisqu'elle donne lieu à une cinétique plus rapide et un niveau de conversion de monomères plus élevé.

Pour voir si la concentration de photoamorceur joue un rôle important, nous avons refait les mêmes expériences en multipliant cette concentration par un facteur 3. Une très légère augmentation de la cinétique de conversion a été observée mais pratiquement pas d'augmentation du niveau de saturation. Ceci est une bonne chose parce que il n'est pas nécessaire d'utiliser une grande quantité de photoamorceurs pour atteindre le même résultat et donc une amélioration certaine de la tenue du film et de sa performance dans des applications concrètes.

Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes

- ✓ Le taux de conversion de monomères augmente avec la température de polymérisation
- ✓ Il augmente aussi avec le temps de polymérisation et la dose d'irradiation
- ✓ Il augmente rapidement entre 0 et 2min puis plus lentement pour atteindre environ 90% en 5min.
- ✓ Rose bengal donne des taux faibles par rapport aux autres amorceurs.
- ✓ Le taux de conversion est légèrement sensible à la concentration de photoamorceur.

En résumé, nous avons abordé dans ce chapitre une large gamme de propriétés. L'étude de morphologie est indispensable puisqu'il faut s'assurer que le film considéré présente bien des inclusions de taille nanoscopique.

La Microscopie Electronique à Balayage est une technique puissante permettant de déterminer la distribution des tailles des gouttes. La méthode d'histogramme et l'analyse à l'aide de la distribution de Gauss répondent à notre attente pour ce qui est de l'étude de la morphologie.

L'étude des courbes de transmittance en fonction de la longueur d'onde a permis de mettre en évidence la sélectivité spectrale des matériaux élaborés pour le besoin des fibres de télécommunication. En appliquant un champ électrique, nous avons pu évaluer la variation de la biréfringence Δn de l'échantillon en fonction de la tension appliquée. Nous avons mis en évidence l'importance de la variation de Δn en fonction de la tension appliquée dans différents cas. En particulier, cette étude a permis de montrer pour la première fois les effets d'hystérésis sur les composés thiol-ène. Les effets de la fréquence du signal appliqué sur la

courbe d'hystérésis et sur la mémoire ont aussi été élucidés. Nous avons montré qu'à mesure que la fréquence du signal diminue, la courbe d'hystérésis s'élargit sensiblement et le niveau de Δn diminue.

L'étude FTIR a permis de suivre le taux de conversion des liaisons C=C et S-H en fonction des différents paramètres du système. En particulier les conditions de photopolymérisation (dose, température, photoamorceur, concentration, etc.) ont des effets significatifs sur l'évolution des taux de conversion des liaisons indiquées. Différentes doses d'irradiation ont été utilisées pour mieux cerner les conditions de préparation des mélanges et donner une gamme de choix aussi large que possible. Des sources différentes de laser, halogène, minicure etc. ont été utilisées pour avoir un maximum d'informations sur les corrélations entre les propriétés des systèmes élaborés et leurs méthodes de préparation.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail porte sur les propriétés physico-chimiques des matériaux PDLC à nanogouttes. Il permet d'établir la corrélation entre les méthodes et conditions de préparation des matériaux et leurs propriétés d'usage. Les composés considérés sont de type Thiol-ène pour le monomère et un mélange eutectique de quatre paraphénylènes E7 qui se comporte comme un cristal liquide de bas poids moléculaire ayant une seule température de transition NI à 60°C et une température de transition vitreuse à - 60°C. Nous avons entrepris une étude systématique comprenant les propriétés suivantes

- Morphologie
- Propriétés optiques et électro- optiques
- Cinétique de polymérisation

Pour effectuer ces études nous avons utilisé les techniques expérimentales suivantes

- MEB (Morphologie, Distributions des tailles)
- Spectroscopie UV visible avec cellule Fabry-Pérot (Optique, Electro- optique)
- FTIR (Cinétique de polymérisation)

L'élaboration des matériaux PDLC étudiés a été faite par la méthode dite PIPS (Polymerization Induced Phase Separation) sous l'effet d'un rayonnement lumineux. Nous avons pour cela utilisé plusieurs sources de rayonnements combinées avec des photoamorceurs de nature et concentration différentes. En choisissant des conditions différentes de préparation, nous étions en mesure non seulement d'identifier les paramètres importants mais aussi de quantifier leurs effets sur les propriétés des matériaux fabriqués et leurs performances dans des applications concrètes.

L'étude de la morphologie par microscopie électronique a permis d'analyser la distribution des tailles de gouttes dispersées dans la matrice polymère en fonction des conditions de préparation. Les clichés pris à l'aide d'une caméra incorporée ont permis d'établir l'histogramme des tailles de gouttes. Des sources de forte intensité donnent des gouttes de plus faible taille. A mesure que la concentration de cristal liquide augmente la taille des

gouttes augmente presque linéairement. La distribution des tailles devient plus large quand le système initial est plus dilué. La face irradiée présente des gouttes plus petites en comparaison avec la face non irradiée. Le diamètre des gouttes augmente avec l'épaisseur du film PDLC. Une étude plus détaillée de l'évolution du diamètre des gouttes avec le temps pendant la période de polymérisation et séparation de phase reste à faire. Elle pourra mieux nous renseigner sur le processus de séparation de phases et sur l'évolution de la morphologie qui pourra ainsi être mieux maîtrisée pour atteindre des objectifs précis en terme de performance des matériaux dans des applications ciblées. Les propriétés de miscibilité des constituants dans le mélange initial avant de procéder à la photopolymérisation sont déterminantes.

La cinétique de polymérisation a été suivie par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) en déterminant le taux de conversion des liaisons S-H et C=C. Nous avons pu déterminer ces taux de conversion en fonction de la dose appliquée (ou temps d'irradiation) et en changeant la composition du mélange. Plusieurs types de sources d'irradiation avec des photoamorceurs différents ont été utilisés. La concentration de photoamorceur joue un rôle non négligeable dans l'évolution de la cinétique de polymérisation.

Ce travail présente de nombreuses perspectives soit pour le compléter soit pour le généraliser à d'autres aspects qui n'ont pas été abordés [47-49].

L'étude de la morphologie devrait être étendue pour identifier précisément les conditions dans lesquelles l'on pourrait obtenir une distribution plus étroite de la taille des gouttes.

Une étude de la structure des gouttes est nécessaire mais elle ne peut être faite par diffusion de lumière puisque la taille des gouttes est inférieure à celle de la longueur d'onde dans le visible. La diffusion des rayons X ou des neutrons s'impose mais il reste à régler le problème de contraste dans un cas comme dans l'autre.

Une étude de structure devrait permettre d'élucider la configuration du cristal liquide dans les gouttes (radiale, axiale etc.), déterminer les transitions de phase dans cette configuration en fonction des conditions expérimentales et de déterminer précisément la forme et la taille des gouttes.

Les effets d'épaisseur des films et de surface n'ont pas été abordés. Le problème de mouillage sur une surface en présence d'un excès de cristal liquide est un sujet à ne pas ignorer.

L'un des sujets importants quand on étudie les PDLC et leurs applications concerne la cinétique de séparation de phase. La méthode choisie dans l'élaboration des systèmes véhicule en elle même le problème de la compétition entre la cinétique de séparation de phase et la cinétique de polymérisation. Sans une étude précise de cette compétition, notre compréhension des propriétés des PDLC à nanogouttes restera limitée. Par contre, une bonne connaissance des deux cinétiques permettra de suivre l'évolution du mélange depuis le début jusqu'à la formation complète du produit final [50-52].

La dynamique de relaxation des molécules de cristal liquide quand un champ est appliqué puis supprimé est cruciale dans les applications. On cherche à avoir des systèmes qui répondent vite quand ils sont sollicités, d'une manière reproductible et homogène. Or les forces d'encrage à l'interface cristal liquide / polymère posent toujours un problème pour les molécules proches de la surface. Il faut donc tenir compte de ces forces dans l'estimation des temps de réponse.

Finalement une analyse détaillée de la courbe électro-optique $\Delta n = f(V)$ reste à faire. Les effets d'hystérésis et de mémoire sont des aspects importants encore non élucidés. Nous avons mis en évidence les effets de la fréquence du signal appliqué sur la valeur de Δn , sur l'ouverture du cycle d'hystérésis et sur la mémoire. Une étude plus détaillée est nécessaire.

Références

- [1] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
- [2] J. W. Doane, *Polymer Dispersed Liquid Crystals displays*, World Scientific, Singapore (1990).
- [3] S. Kumar, *Liquid Crystals in the nineties and Beyond*, World Scientific, Singapore (1995).
- [4] A. Cifferi, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer, *Polymer Liquid Crystals*, Academic Press, New York (1992).
- [5] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd Edition, Clarendon Press, Oxford (1995).
- [6] H. G. Graighead, J. Cheng, S. Hackwood, *Appl. Phys. Lett.*, 40, 22 (1982).
- [7] J. L. Ferguson, *US Patent* 4 435 047 (1984).
- [8] *Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals*, Optics of thermotropic Liquid Crystals, S. Eston, R. Sambles, Eds., Taylors & Francis, chapter 11, London (1998).
- [9] *Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals*, Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals, H. L. Ong, Ed., Series on Liquid Crystals, vol. 2, World Scientific, Singapore, chapter 5 (1997).
- [10] T. J. Bunning, K. E. Klein, E. T. Samulski, R. L. Crane, R. J. Linville, *Liq. Cryst.*, 10(4), 445 (1991).
- [11] U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromol. Rapid Commun.*, 23, 159, (2002).
- [12] L. Benkhaled, R. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, F. Z. Abdoune, A. Berrayah, L. Méchernène, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 412, 1087, 2004.
- [13] V.P. Tandigia, L.V. Natarajan, T.J. Bunning, R.L. Sutherland, W. W. Adams, *Opt. Lett.* 20, 1325 (1995).
- [14] T.J. Bunning, L.V. Natarajan, V.P. Tandigia, R.L. Sutherland, D. L. Veize, W. W. Adams, *Polymer*, 36, 2699, (1995).
- [15] T.J. Bunning, L.V. Natarjan, V.P. Tondiglia, G. Dougherty, R.L. Sutherland, *J. Polymer. Sci. Part B: Polymer. Phys. Ed.* 35, 2825 (1997).
- [16] R.L. Sutherland, L.V. Natarjan, *Liquid Crystals*, 7, 1 (1997).
- [17] C. Binet, M. Mitov, M. Mauzac, *J. Appl. Phys.*, 90, 1730 (2001).
- [18] T.J. Bunning, L.V. Natarjan, V.P. Tondiglia, R.L. Sutherland, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30, 83 (2000).

- [19] S.D. Bella, L. Lucchetti, S. Simoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **320**, 139 (1998).
- [20] D.E. Lucchetta, L. Lucchetti, F. Gobbi, S. Simoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **360**, 93 (2001).
- [21] M.J. Sansone, G. Khanarian, T.M. Leslie, M. Stilles, J. Altman, P. Elizondo, *J. Appl. Phys.*, **67**, 4253 (2001).
- [22] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Hill, *Handbook of Liquid Crystals*, J. West, SPIE 1665, 280 (1992).
- [23] H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem.*, 179 (1978).
- [24] A. Fechtenkotter, N. Tchegotareva, M. Watson, K. Müllen, *Tetrahedron* **57**, 17 (2001).
- [25] E. T. Samulski, *Physical Properties of Polymers*, ACS Symposium, 2505, 201 (1993).
- [26] P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals – Chemistry and Physics*, Taylor and Francis (1997).
- [27] G. P. Crawford, D. Svensek, S. Zumer, *Some aspects of Polymer Dispersed and Polymer Stabilized Chiral Liquid Crystals*, *Chirality in Liquid Crystals*, Kitzerow and Bahr, 375 (2001).
- [28] H. Hirschmann, V. Reiffenrath, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH Germany (1998).
- [29] M. Schadt, W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 127 (1971).
- [30] I. C. Khoo, *Holographic PDLC for Photonic Application*, SPIE Proceedings, New York (2000).
- [31] A. Othonos, K. Kalli, *Fiber Bragg Gratings*, Artech House Publishing, Netherlands (2000).
- [32] C. Gu, *Photonic Materials and Devices for Optical Fiber*, Internal Report, University of California, Santa Cruz (2003).
- [33] N. S. Allen, M. Edge, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Fundamentals and Methods*, Elsevier Applied Science, New York (1993).
- [34] J. G. Woods, *Non-Acrylate PhotoPolymer Systems: UV-Photocuring Studies of Norbornene / Thiol Resins*, RadTech 92 North. Am. UV/EB. Conf. Expo., Conf. Proc., vol.1, 173 (1992).
- [35] R. Benmouna, V. Racht, P. le Barny, P. Feneyrou, U. Maschke, X. Coqueret, *J. Polym. Eng.*, **26**(5), 499, 2006.
- [36] R. Benmouna, V. Racht, P. le Barny, P. Feneyrou, U. Maschke, X. Coqueret, *J. Polym. Eng.*, **26**(7), 655, 2006.
- [37] H. A. Tarry, *The Refractive Indices of Cyanobiphenyl Liquid Crystals*, Licrilite

- Brochure, Merck, Poole (2000).
- [38] B. G. Wu, J. L. West, J. W. Doane, J; Appl. Phys., 62, 3925 (1987).
- [39] J. L. West, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 157, 427 (1988).
- [40] J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu, S. Zumer, Appl. Phys. Lett., 48, 269 (1986).
- [41] N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 146, 1 (1987).
- [42] F. Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, Macromol. Theory Simul., 9, 215 (2000).
- [43] F. Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, M Benmouna, Macromol. Theory Simul., 7, 599 (1998).
- [44] F. Gyselinck, *Elaboration de Composites Polymères / Cristaux liquids: Approche comparative de deux Polymérisations sous Rayonnement*, PhD thesis, University of Lille, France (2000).
- [45] R. Dogniaux, A. Nisen, *Traité de l'éclairage naturel des serres et abris végétaux*, Institut Royal Météorologique de Belgique (1999).
- [46] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics, New Physical Optics Notebook*, Pergamon Press, New York (1975).
- [47] R. Benmouna, B. Benyoucef, Bridging the Gap Between Nanoscopic and Macroscopic Properties: Case studies.
International Conference for Renewable Energies and Sustainable Development, Tlemcen, May 21-24, 2007 (Paper Accepted).
- [48] R. Benmouna, B. Benyoucef, Properties and Applications of Composite Materials made of Polymers and Liquid Crystals.
International Conference for Renewable Energies and Sustainable Development, Tlemcen, May 21-24, 2007 (Paper Accepted).
- [49] R. Benmouna, B. Benyoucef, Comparative Studies of NOA and Thiol-ene Systems: Correlation Between Conditions of Preparation and Morphology (In Preparation).
- [50] C. Decker, T. Bendaikha, Eur. Polym. J., 20, 753 (1984).
- [51] C. Decker, J. Polym. Sci., Part A 30, 913 (1992).
- [52] K. S. Anseth, K. J. Anderson, C. N. Bowman, Macromol. Chem. Phys. 197, 833 (1996).