

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD DE TLEMEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

LABORATOIRE DE RECHERCHE

SUR LES MACROMOLECULES (LRM)



MEMOIRE

Pour obtenir le grade de

MASTER

Option : Systèmes macromoléculaires et leurs applications

Par

Mr. Medjdoub Mohamed El Amin

Sur le Thème

**Effets des nanoparticules de TiO_2 sur la réponse électro-optique
du matériau composite PDLC à base de matrice acrylique**

Soutenu publiquement le 25 juin 2014 Devant le jury composé
de :

Président Pr. Monsieur Lahcène MECHERNENE

Encadreur D. Mme ABDOUNE Née BENKHALE Fatima-Zohra.

Examineurs D. Monsieur Boumediene DALI YOUCEF

2013-2014

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules (LRM) de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Mme ABDOUNE Née BENKHALED Fatima-Zohra. Maître de Conférence à l'Université de Tlemcen, Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude pour son suivi constant et ses orientations fructueuses.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Lahcène MECHEURNENE Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury

Je remercie vivement Monsieur Boumediene DALI YOUCEF, Maître de Conférence à l'Université de Tlemcen, pour avoir voulu examiner ce modeste travail.

Sommaire

<i>INTRODUCTION ET DÉMARCHE</i>	<i>01</i>
<i>Chapitre I</i>	<i>04</i>
<i>Présentation générale et données bibliographiques</i>	<i>04</i>
<i>I/ Les cristaux liquides</i>	<i>05</i>
<i>1/Structure</i>	<i>05</i>
<i>2/Propriétés optiques</i>	<i>07</i>
<i>3 /Application des cristaux liquides</i>	<i>08</i>
<i>II/ Matériaux composites PDLC</i>	<i>08</i>
<i>1/Définition et fonctionnement</i>	<i>08</i>
<i>2/Méthode de préparation des PDLC</i>	<i>09</i>
<i>3/ Morphologie des matériaux PDLC</i>	<i>11</i>
<i>4/ Propriétés électro-optique des PDLC</i>	<i>12</i>
<i>5/ Mécanisme de polymérisation</i>	<i>14</i>
<i>III/ Matériaux nano composites PDLC dopés</i>	<i>15</i>
<i>IV/ Application de PDLC</i>	<i>16</i>
<i>Chapitre II</i>	<i>19</i>
<i>Méthodologie Expérimentale</i>	<i>19</i>
<i>I/ Matériaux utilisés</i>	<i>20</i>
<i>1 / Monomères</i>	<i>20</i>
<i>2/ Photo amorceur</i>	<i>21</i>

<i>3/ Cristal liquide</i>	22
<i>4/ Nanoparticules TiO₂</i>	23
<i>II/ Elaboration des Films</i>	25
<i>1/ Préparation des Mélanges</i>	25
<i>2/-Préparation des cellules</i>	26
<i>III/ Polymérisation sous Rayonnement UV</i>	26
<i>Chapitre III</i>	30
<i>Résultats et discussions</i>	30
<i>I-Matériaux PDLC</i>	31
<i>I-1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge</i>	31
<i>I-2 caractérisation par électro-optique</i>	37
<i>I-3 Etude de la morphologie par MOP</i>	40
<i>II-Matériaux PDLC dopés par TiO₂</i>	46
<i>II-1-Caractérisation par spectroscopie, infrarouge</i>	47
<i>II-2- Caractérisation par spectroscopie UV-visible</i>	49
<i>II-3- Caractérisation par microscopie à lumière polarisé</i>	52
<i>Conclusion</i>	60

INTRODUCTION ET DÉMARCHE

Introduction

Le progrès technique a engendré un essor économique et social à l'échelle de la planète et a poussé les scientifiques à développer de nouveaux matériaux pour répondre aux besoins de la nouvelle technologie. Ce pendant une nouvelle gamme de matériaux composites à base de cristaux liquides a été découverte destiné aux applications optiques et électro-optiques.

Ces matériaux se présentent sous forme d'une dispersion de micro gouttelettes de cristal liquide, de bas poids moléculaire, dans une matrice polymère, « PDLC » (Polymer Dispersed Liquid Crystals). Leur intérêt tient à leurs intéressantes propriétés électro-optiques, comme l'atteste le nombre croissant de publications, qui leur sont consacrés. La caractéristique importante de ces matériaux est le passage d'un état opaque (OFF) à un état transparent (ON). Ces matériaux peuvent, en effet, commuter d'un état fortement diffusif à un état transparent par application d'un champ externe (électrique, magnétique).

Ces matériaux peuvent être fabriqués de différentes manières, toutes basées sur la séparation de phases entre le cristal liquide et la matrice polymère. La technique utilisée pour cette étude est la séparation de phases induite par rayonnement ultraviolet (PIPS.).

Ce stage a pour but l'étude comparative de deux matériaux nano composites acrylate/cristal liquide E7 dopés par des nanoparticules de dioxyde de Titane (TiO_2). Notre travail tentera de mettre en évidence les différences et les améliorations apportées par l'ajout de ces nanoparticules sur la réponse électro-optique de ces matériaux PDLC.

La démarche adoptée au cours de ce travail se reflète dans le plan de ce manuscrit :

Chapitre 1 : est consacré aux définitions et concepts généraux sur les cristaux liquides et le système PDLC.

Chapitre 2 : On détaille la méthode d'élaboration de ces films PDLC à base de Tri-Propylène Glycol Di-Acrylate (TPGDA), et de propoxylène-glycéryl-triacrylate

Introduction

(GPTA) et d'un cristal liquide E7. L'élaboration est achevée par l'utilisation d'une source d'irradiation UV, statique TL 08.

Chapitre 3 : Caractérisation des matériaux élaborés par les techniques IRTF, MOP, UV-visible, électro-optique. Discussions des résultats.

Chapitre I
***Présentation générale et données
bibliographiques***

I/ Les cristaux liquides :

Découvert il y a plus de cent vingt ans (1888) par le botaniste autrichien nommé Friedrich Réinitier [1-2]. Comme c'est très souvent le cas, celle-ci fût faite tout à fait par hasard Réinitier étudiait le rôle du cholestérol dans les plantes et c'est en observant le comportement sous l'effet de la température d'une substance organique, le benzoate de cholestéryle, qu'il observa deux points de fusion. En fait, il constata qu'en chauffant son échantillon solide (phase solide), ce dernier se changeait tout d'abord en un liquide trouble (phase cristal liquide), puis s'il continuait d'élever la température le liquide trouble devenait transparent (phase liquide). En même temps qu'il fit cette découverte, un physicien allemand nommé Otto Lehmann [3-5] étudiait le comportement de substances lors de leur cristallisation. Ce dernier fut un des premiers scientifiques à utiliser un microscope polarisant muni d'une platine chauffante. Réinitier fit part de sa découverte à Lehmann, sachant qu'elle l'intéressait beaucoup, et ce dernier fut donc un des premiers scientifiques à étudier ce qu'il appela lui-même les « cristaux liquides ».

Ce sont des molécules généralement fortement polarisées, présentant des états intermédiaires entre l'état solide et l'état liquide. Ces phases intermédiaires nommées mésophases, sont décrites en fonction du degré d'arrangement des molécules dans l'espace.

1/ Structure :

- **Mésophase nématique :**

Dans cette phase, les molécules sont parallèles en moyenne à une direction donnée appelée le directeur (n).

Les centres de gravité des molécules sont répartis statistiquement dans tout l'espace, comme dans un liquide isotrope.

Les molécules peuvent se déplacer librement en tout sens, du moment qu'elles restent en moyenne parallèles à (n) .

Cette possibilité explique la grande fluidité des nématiques ainsi que l'anisotropie des viscosités selon la direction dans laquelle la contrainte est appliquée.

- **Mésophase smectique:**

Dans cette phase, on a un empilement régulier de couches liquides. On a un ordre de position dans une direction spatiale et un ordre liquide dans les deux autres.

Suivant l'orientation des molécules par rapport à l'axe d'empilement des couches, on a plusieurs sortes de phases smectiques :

- **Smectique A** : la normale N aux lamelles est parallèle au directeur (n) . Le milieu est uniaxe (période des couches = longueur molécule).
- **Smectique C** : la normale N aux lamelles est inclinée d'un angle θ par rapport au directeur (n) . Le milieu est optiquement biaxe (période des couches varie comme $\cos \theta$).

Un corps peut présenter une ou plusieurs mésophases. Mais pour des composés peu polaires et dans le cas où le cristal liquide se modifie avec la température, on a l'ordre suivant, de la phase la plus ordonnée à basse température à celle la plus désordonnée à haute température :

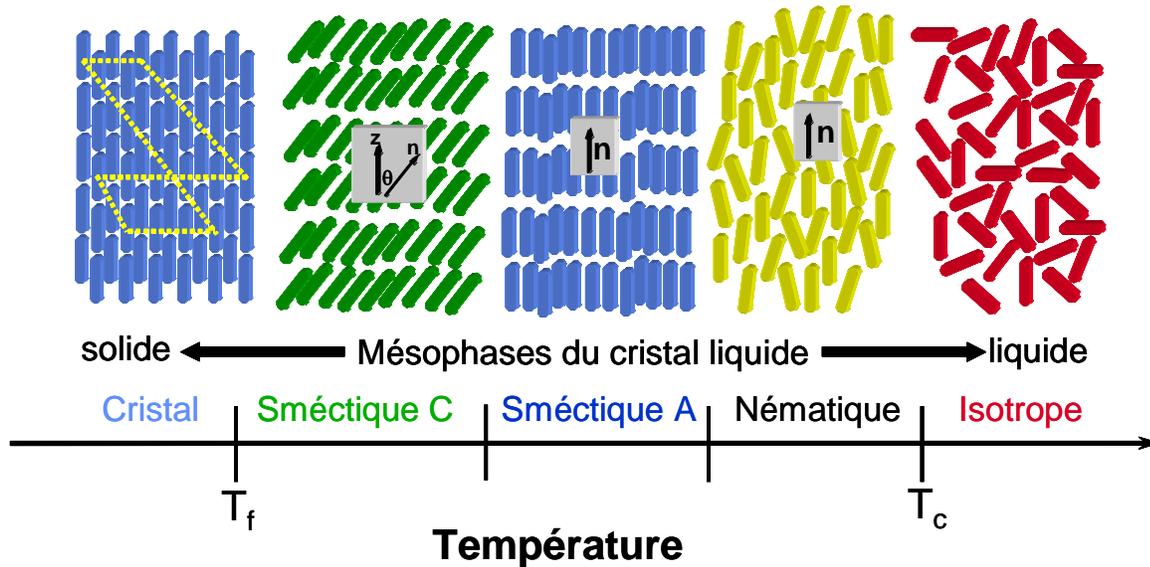


Figure I.1 : Organisation des cristaux liquides dans les principales mésophases.

2-Propriétés optiques :

La forte anisotropie des cristaux liquides (géométrie des molécules, présence de groupement polaires) est à l'origine de l'anisotropie des propriétés physiques des cristaux liquides (anisotropie optique, diélectrique, électrique, magnétique, etc....)

Nous nous intéressons plus particulièrement à deux propriétés physiques particulières de ces mésophases : l'anisotropie optique également appelée biréfringence, et l'anisotropie diélectrique.

En raison du caractère généralement uniaxial de certaines de ces mésophases on peut définir pour chacune des propriétés deux composantes, l'une parallèle (notée //), l'autre perpendiculaire (notée \perp) au directeur (axe optique du milieu).

La biréfringence est définie par $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ où $n_{//}$ et n_{\perp} représentent les indices de réfraction dans les mésophases. La biréfringence Δn est généralement positive ($\Delta n > 0$) à cause de la forme allongée de la molécule de cristal liquide.

L'anisotropie diélectrique est définie par $\Delta \epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ où $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} représentent les deux composantes réelles de la permittivité dans la mésophase, le signe de $\Delta \epsilon$ dépend de la position relative des dipôles engendrés par la structure chimique de la molécule.

Cette anisotropie diélectrique est à l'origine de l'orientation des molécules sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique externe.

- Si $\Delta \epsilon > 0$ les molécules s'orientent parallèlement au champ électrique.
- Si $\Delta \epsilon < 0$ les molécules s'orientent perpendiculairement au champ électrique.[23].

3) Application des cristaux liquides :

Les cristaux liquides sont utilisés dans le domaine de l'affichage (montres, écrans de télévision), Ces dernières années on les retrouve dans certains thermomètres changeant de couleur en fonction de la température, ainsi qu'en holographie (stockage des données) [9]. Des chercheurs ont en effet montrés qu'il est possible de différencier deux énantiomères d'un composé par RMN en plaçant simplement celui-ci en solution dans un cristal liquide [11].

II/ Matériaux composites PDLC

1) Définition et fonctionnement

Ces matériaux sont composés d'une matrice solide et plus ou moins flexible dans laquelle sont dispersées des gouttelettes de cristal liquide Ils peuvent être différents à leur

structure et leur propriété en fonction de la nature des deux constituants, cristal liquide et polymère ainsi que de la teneur en chacun de ces constituants.

En faisant un choix adéquat des constituants du mélange, on peut obtenir un système transparent quand on soumet le film à un champ électrique suffisant « état ON » et opaque en l'absence de champ « état OFF » [2°]

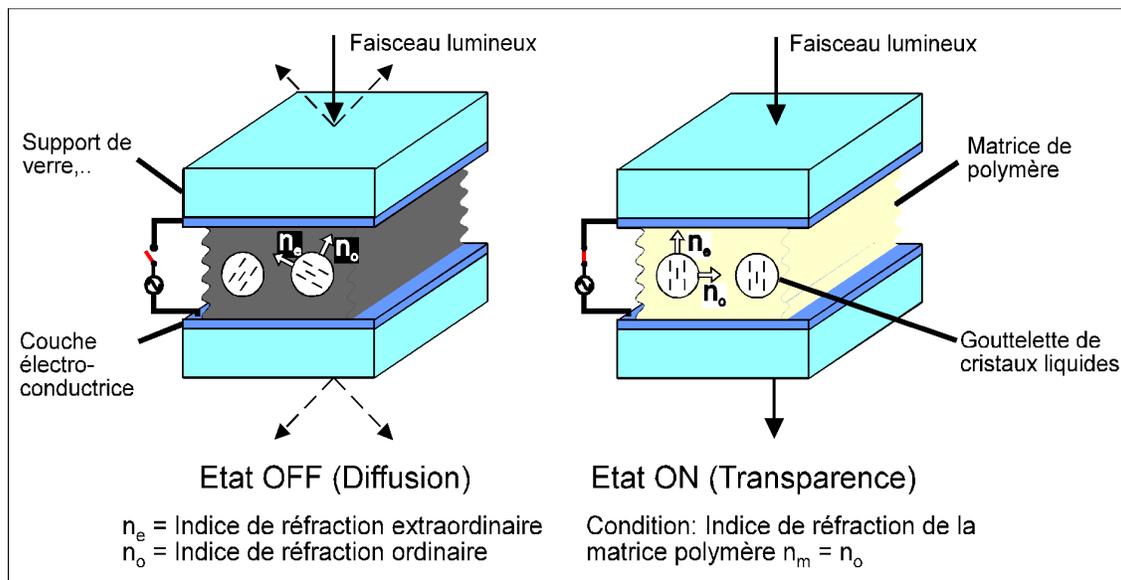


Figure I.2: fonctionnement des P.D.L.C.

2) Méthode de préparation des PDLC

Il existe plusieurs méthodes pour élaborer ces matériaux hétérogènes à partir de mélanges homogènes de cristal liquide et d'un prépolymère. Le prépolymère peut contenir un ou plusieurs monomères et un oligomère.

Ces méthodes d'élaboration aboutissent toutes à une séparation de phase entre le cristal liquide et la matrice polymère. C'est notamment la nature chimique du précurseur de la phase polymère qui décidera de la technique à employer.

Les méthodes possibles sont :

- **Séparation de phases induite par polymérisation (P.I.P.S. = **Polymerisation Induced Phase Separation**).**

Elle est utilisée pour un mélange homogène prépolymère - cristaux liquides.

L'amorçage de la polymérisation est fait soit sous rayonnement UV avec ajout de photo amorceur, soit sous bombardement électronique. Au cours de la réaction, le cristal liquide devient insoluble et forme des gouttelettes. Il y a séparation de phases à la limite de solubilité (Figure 2). [7,8]

La taille des gouttelettes de cristal liquide dépend de leur vitesse de croissance et donc de la cinétique de formation du réseau. Ces paramètres sont fonction des caractéristiques physico-chimiques du matériau, c'est-à-dire de la solubilité du cristal liquide dans le polymère, du taux de réticulation, de la concentration des différents constituants, du coefficient de diffusion et de la viscosité.

- **Séparation de phases induite thermiquement T.I.P.S (T.I.P.S. = **Thermally Induced Phase Separation**).**

Cette technique est adaptée pour les couples polymère - cristal liquide insolubles à froid et solubles à hautes températures.

Le mélange est porté à une température supérieure à la température de fusion du polymère pour obtenir un mélange homogène. Le refroidissement du mélange jusqu'à température ambiante conduit à la démixtion du cristal liquide dans le polymère.

- **Séparation de phases induite par un solvant S.I.P.S. (**Solvent Induced Phase Separation**).**

Cette méthode est utilisée pour les polymère-s dont le point de fusion est au- dessus de la température de décomposition et qui forment une solution hétérogène avec le cristal liquide.

Le mélange polymère /cristal liquide est dissout dans un solvant commun qui homogénéise ce mélange initial. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation. Le cristal liquide étant insoluble dans le polymère, il y a séparation de phases et formation des gouttelettes.

La taille des gouttelettes dépend essentiellement de la vitesse d'évaporation du solvant.

Cette technique est assez simple mais l'étape d'évaporation du solvant reste délicate.

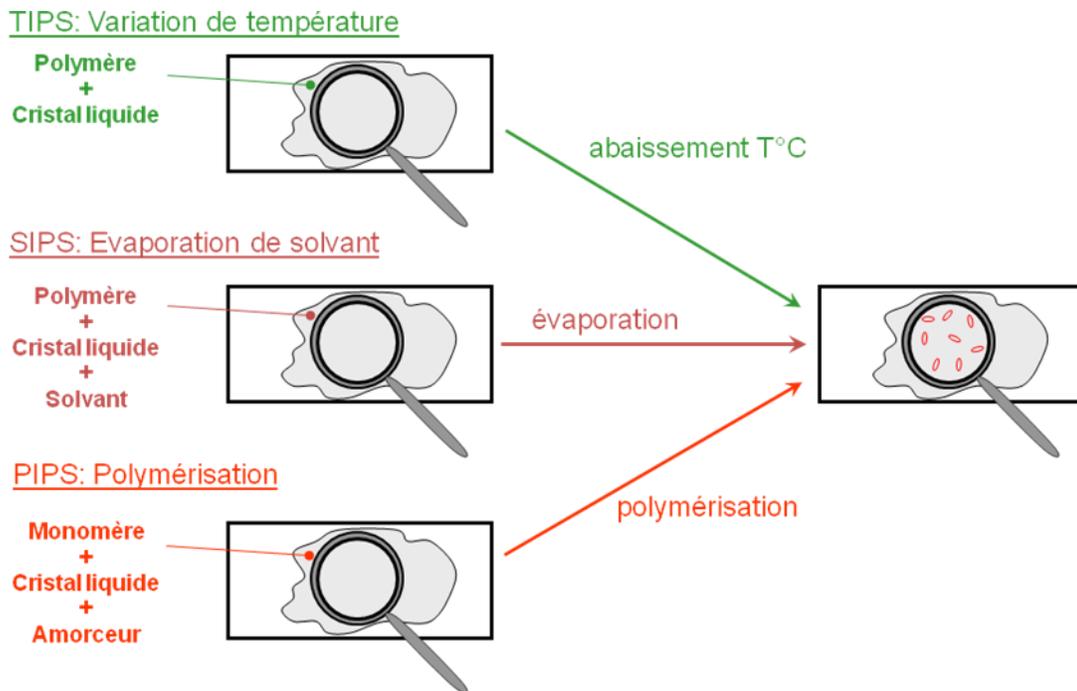
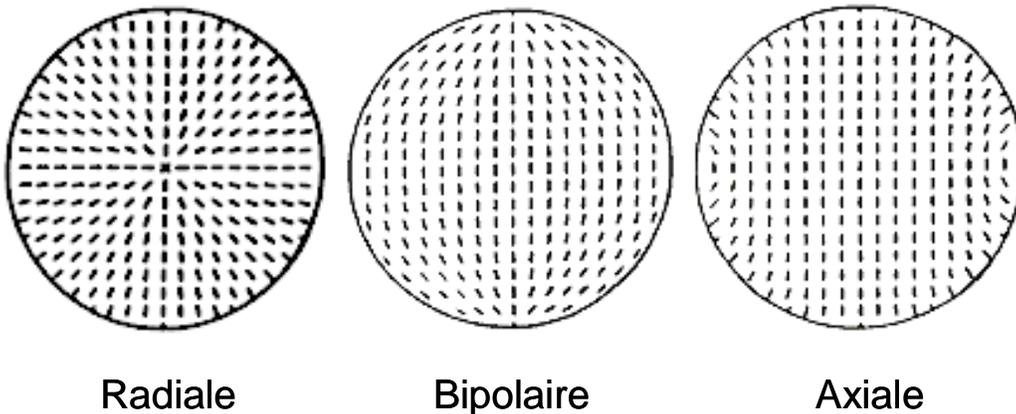


Figure I.3: Différents Procédé d'élaboration des matériaux PDLC

3) Morphologie des matériaux PDLC.

Après polymérisation des PDLC, le cristal liquide s'organise sous forme de gouttelettes de l'ordre de quelques microns. Ces gouttelettes se trouvent alors encerclées par les molécules de la matrice polymère. Néanmoins, toutes les molécules de cristal liquide ne se regroupent pas obligatoirement et certains peuvent être dispersés aléatoirement au sein de la matrice polymère.

Divers configuration des gouttes peuvent apparaître, la plus probable étant la configuration bipolaire (Figure 5) est généralement rencontrée pour un ancrage planaire. Lorsque l'ancrage est homéotrope, on observe d'autres textures, comme les structures radiale et axiale. L'observation d'une configuration parmi celles qui ont été présentées dépend, entre autres, de la nature du cristal liquide, de la température et de la forme ou de la taille des domaines ségrégués [16].



4)-Propriétés électro-optique des PDLC.

Les PDLC présentent des propriétés électro optique intéressantes, ils peuvent commuter d'un état « off » diffusant vers un état « on » transparent par application d'un champ électrique.

Absence du champ appliqué "état OFF"

Les gouttelettes de cristal liquide ont, dans cet état non adressé, une orientation aléatoire. Elles présentent, par conséquent, des indices de réfraction \bar{n} différents entre elles par rapport au faisceau de lumière incident (perpendiculaire à la surface du film PDLC). Il en résulte une diffusion de celle-ci dans le milieu et donc une transmission limitée de la lumière à travers la cellule. Cet état OFF est caractérisé par l'opacité de la cellule.

Application du champ électrique " état ON"

Lors de l'application d'une tension supérieure ou égale à la tension seuil V_s , les molécules de cristal liquide s'orientent selon la direction du champ électrique imposé. Les gouttelettes présentent alors principalement l'indice de réfraction \bar{n}_0 (indice ordinaire moyen) par rapport à la lumière incidente. Il en résulte une transmission de la lumière d'autant que la différence $\Delta n = |n_m - n_0|$ est petite (n_m est l'indice de réfraction de la matrice). Cet état ON est caractérisé par la transparence de la cellule à la lumière incidente.

Paramètres influençant sur les réponses électro-optiques.

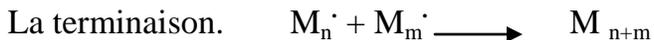
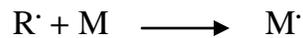
Les propriétés électro-optiques performantes des films PDLC dépend des conditions opératoires utilisées [10], tel que :

- L'épaisseur du film
- La taille et la forme des domaines de CL
- Morphologie des polymères
- La fraction volumique du cristal liquide dissoute dans la matrice polymère
- La composition et l'indice de réfraction du polymère et du cristal liquide

- Le degré de réticulation dans la polymérisation des systèmes PDLC
- La Tension de réponse électro-optique
- La fréquence et la nature du signal appliqué
- la nature du détecteur.

3- Mécanisme de polymérisation

La séparation de phase induite par polymérisation se fait par voie radicalaire sous rayonnement UV, en présence d'un photo amorceur qui déclenche l'amorçage, une espèce active radicalaire est créée à partir d'un monomère M, cela conduira par la suite à une réaction d'addition d'autres motifs M et la formation d'une chaîne de polymère. Le mécanisme de la photopolymérisation ou réticulation se fait suivant trois étapes distinctes [13,14] :



Lors de l'amorçage sous rayonnement ultraviolet, un photon d'énergie $h\nu$ est absorbé par une molécule de photo-amorceur. Ce photo-amorceur subit alors une rupture homolytique et les radicaux formés peuvent induire la polymérisation radicalaire.

Ensuite, lors de l'étape de propagation, il se produit l'addition successive d'un très grand nombre de monomères pour obtenir des macro radicaux.

Enfin, pendant la réaction de terminaison, on peut avoir soit une recombinaison soit une dismutation des macro radicaux.

En faisant les hypothèses classiques dans le calcul de la vitesse de polymérisation, c'est à

dire en supposant que la vitesse d'addition d'un monomère sur un macro radical est indépendante de la nature de celui-ci et en faisant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, un calcul simple donne une terminaison biomoléculaire d'après l'équation :

$$v_p = k_p [M] \left(\frac{v_a}{2 \times k_t} \right)^{1/2}$$

v_p : Vitesse de polymérisation,

k_p : Constante de vitesse de la propagation,

v_a : Vitesse d'amorçage :

$$v_a = \Phi \times I$$

k_t : Constante de vitesse de terminaison.

ϕ : Nombre de chaînes dont la croissance est amorcée par photon absorbé appelé «rendement quantique d'amorçage».

I : Intensité de la lumière absorbée (irradiation UV) par mole

La vitesse de terminaison bimoléculaire est donnée par $V_t = 2 K_t [M \cdot]^2$

Il est à noter également que la polymérisation radicalaire est inhibée par l'oxygène de l'air. On a alors réaction de l'oxygène de l'air avec un radical pour donner un radical peroxyde peu réactif.

Dans le cas des acrylates polyfonctionnels, on peut avoir formation de micro gels, c'est-à-dire des domaines fortement réticulés dans un environnement plus lâche .

III/ Matériaux nano composites PDLC

L'addition de nanoparticules inorganiques aux matériaux PDLC conduit à des modifications des propriétés optiques et électro-optiques. Des chercheurs ont classé ces matériaux PDLC/nanoparticules en deux types selon la morphologie des polymères [17] :

- Une dispersion de nanoparticules dans les matériaux PDLC : Des chercheurs ont constaté que lors du procédé PIPS pour un mélange CL-NP-prépolymère, les nanoparticules sont principalement dispersés dans le polymère. Quand le taux d'agrégation des NPs est élevé ou la taille est grande, le NP augmente la dispersion de la lumière dans le polymère.
- Un polymère comportant des CLs remplis de nanoparticules, ce type de matériaux présentent une dispersion de la lumière causée par des défauts d'orientation de CL, et une inadéquation dans l'indice de réfraction du CL et les agrégats NP qui de manière significative, affecte la réponse électro-optique.

D'autres chercheurs ont présenté un travail sur les effets apportés par les nanoparticules d'Or sur les propriétés électrooptiques d'un système PDLC. Ils ont observé que l'addition de ces nanoparticules abaisse la tension de seuil [18].

IV/ Application de PDLC

Ils sont destinés à être utilisés pour diverses et intéressantes applications électro-optiques comme les dispositifs d'affichage, les vitrages à opacité variable opaque ou transparents, les commutateurs optiques, les capteurs optiques. Récemment, les PDLC à nanogouttes de Cristal liquide destinés pour les applications en holographie et en télécommunications comme des filtres optiques.

Les deux applications des composites polymère/cristal-liquide les plus recherchées sont la visualisation et les vitrages à opacité contrôlée.

- ***Visualisation***

Dans la réalisation des écrans de visualisation à base de PDLC deux procédés optiques entrent en jeu : le procédé électro-optique diffusif et la modulation de

l'absorption par un colorant dichroïque incorporé en faible pourcentage dans le film permettant d'avoir une visualisation en couleur.

Notons aussi que ces matériaux composites s'adaptent aisément à la technologie des matrices actives grâce à leurs faibles tensions de commande et leurs temps de réponse compatibles avec la vidéo.

- ***Vitrage à opacité variable***

La seconde grande application des PDLC est la fabrication de vitrages à opacité contrôlable électriquement. En fonction de l'utilisation souhaitée on peut utiliser le mode normal (stores extérieurs ou partition de bureaux) ou le mode inverse (pare-brise d'automobile par exemple). Les contraintes électro-optiques sont différentes de celles imposées par la visualisation : la tension seuil et les temps de réponse ont peu d'importance alors que l'angle de vue, la simplicité de la mise en œuvre sur de très grandes surfaces et le coût des matériaux sont cruciaux.

Des études ont été menées pour contrôler l'atténuation des rayons infrarouges provenant du soleil à travers ces vitrages dans l'état diffusant. Différents paramètres sont ajustables pour augmenter l'atténuation solaire par ces composites :

- La taille des gouttelettes : Montgomery. montre à l'aide d'un calcul tenant compte de l'approximation de Rayleigh-Gans, que la rétrodiffusion des rayons visibles ainsi que leur absorption par réflexion interne totale est maximale si le rayon des gouttelettes est de l'ordre de $\lambda/7$: dans ce cas, l'atténuation solaire est maximale.

Références bibliographiques du chapitre I:

- [1].F.Reinitzer, Monatsh Chem. 9, 421, (1888).
- [2]. JL Ferguson, US Patent , 4, 435, 047 (1984).
- [3]. D Churchill, JV Cartmell, US Patent, 3, 600, 060 (1970).
- [4]. IA Shanks, US Patent, 4, 048, 358 (1977).
- [5]. J. W. Doane, MRS Bulletin, XVI,22 (1991).
- [6]-E.B. Priestly, P.J. Wojtowicz, P. Sheng(Eds), Introduction to liquid crystals, Plenum, New York (1974).
- [7]-Matharu A.S., Jeeva S., Ramanujam P., S.; Chem. Soc. Rev., 2007
- [8]-Solgadi A., Jean L., Lasne M.C., Rouden J., Courtieu J., Meddour A. Tetrahedron: Asymmetry, 2007, 18, 1511.
- [9] L. Bouteiller, P. Le Barny, *Polymer-dispersed liquid crystals: Preparation, operation and application*, Liquid Crystals, Vol 21, N°2, p 157-174, 1996.
- [10] B.G.Wu, J.L.West., J.W.Doane, Angular discrimination of light transmission through polymer-dispersed liquid-crystal films. *J. Appl. Phys.* 62, 3925, (1987).
- [11] H.Nomura, S.Suzuki, Y. Atrashi, *Electrooptical properties of polymer films containing Nematic Liquid crystal Microdroplets*. *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 522 (1990).
- [12]- E. Berggren, C. Zannoni, C. Chiccoli, P. Pasini, F. Seteria, *Phys. Rev. E* **49**, 614 (1994).
- [13]- Chapitre 2 (Recipes) *Liquid Crystals Dispersion*. P.S. Drzaic World Scientific
- [14]- J. P. Fouassier, J. F. Rabek (eds.), *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Volume 1 (*Fundamentals and Methods*), Elsevier Applied Science, London (1993).
- [15]- J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring – Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers, München (1995)
- [16]- F. Yamada, A. Nishikai, Y. Taira, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **329**, 357 (1999).
- [17] V. Yaroshchuk, O. Dolgov, D. Kiselev, Electro-optics and structural peculiarities of liquid crystal-nanoparticle-polymer composites, *PHYSICAL REVIEW E*, 2005, 72, 051715.
- [18] effect of gold nanoparticle on electro-optical properties of a polymer-dispersed liquid crystal, *App. Phys*, 2010, 97,

Chapitre II

Méthodologie Expérimentale

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différents matériaux utilisés pour l'élaboration des matériaux PDLC et PDLC/nanoparticules. On détaillera aussi le procédé d'élaboration.

I/ Matériaux utilisés :

1 / Monomères :

Notre choix s'est porté sur les acrylates pour leur fort caractère photo-polymérisable. Le but de cette étude est d'observer et comprendre le phénomène de dispersion des nanoparticules dans les films PDLC. On a tenté d'essayer de disperser ces nanoparticules au sein de deux matrices acryliques à fonctionnalité différente TPGDA « f=2 » et le GPTA « f=3 ».

a- Monomère TPGDA :

Le tripropylène glycol di-acrylate (TPGDA) « C₁₅ H₂₄ O₆ » est un monomère acrylique difonctionnel (f=2) obtenu de CrayValley (France), de structure chimique ci-dessous

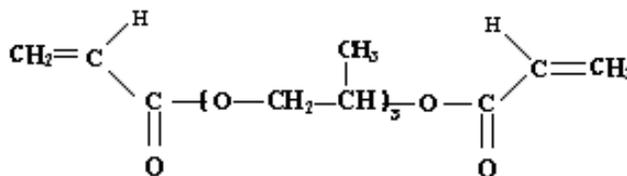


Figure II.1 : Structure chimique de monomère (TPGDA).

LeTripropylène glycol diacrylate montre une bonne flexibilité, il est miscible avec la plupart des solvants organique. [1]

- Quelques propriétés du TPGDA :

- Point de solidification : -60°C

- Point d'ébullition : 109 °C à 0.3 mbar
- Température de transition vitreuse : 62 °c
- Densité à 25 °c : 1.0355 g/Cm³

b-Monomère GPTA .

Le propoxylène-glycérol-triacrylate(GPTA) est un monomère trifonctionnel (f=3). Sa structure chimique est donnée sur la figure 3 .L'indice de réfraction=1.462. (Figure II.2)

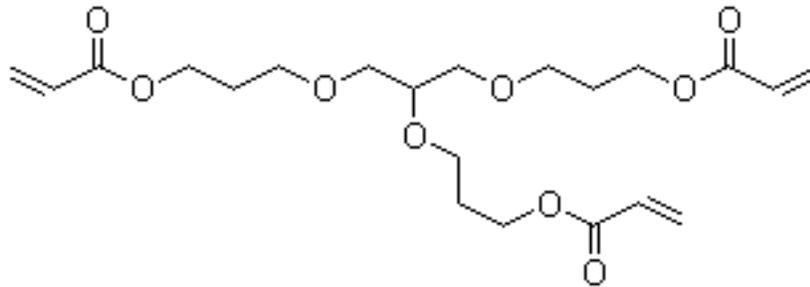


Figure II.2: Structure chimique de GPTA

2/ Photo amorceur :

Pour l'élaboration des réseaux de polymère acrylique sous rayonnement UV, il est nécessaire d'utiliser un Photoamorceur. Lorsque ce dernier attaque un monomère il brise une liaison double carbone- carbone (C=C). Le monomère devient alors un radical libre. On a opté pour Lucirin TPO un photoamorceur très réactif dans le domaine du visible [2], généralement utilisé pour amorcer la polymérisation radicalaire.

Il se présente sous forme de poudre, commercialisé par BASF (Canada). Il se caractérise par une faible odeur, une couleur légèrement jaune. Sa température de fusion se trouve entre 87 - 93 °c.

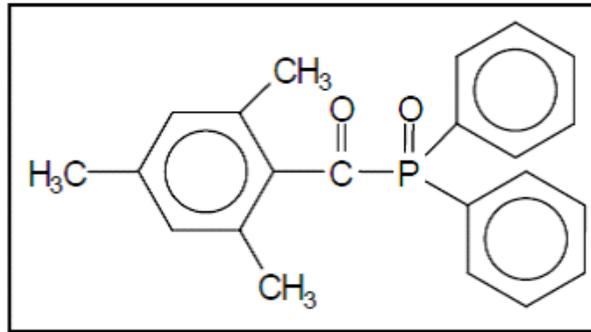


Figure II.3 : Structure chimique de photo-amorceur Lucirin TPO

3/ Cristal liquide :

Le cristal liquide utilisé est le cristal liquide Nématique et thermotrope [3] nommé E7 obtenu par Merck, Allemagne.

Son importante biréfringence optique, de l'ordre de 0.22 à la longueur d'onde $\lambda=589$ nm, a fait de lui un bon candidat pour l'élaboration des composites polymères/cristaux liquides. Ce cristal liquide est un mélange eutectique de quatre cristaux liquides purs avec une composition massique bien définie (Figure II.4).

Il s'agit d'un mélange de trois molécules cyanobiphényles (CB) :

le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle (K15, 5CB)

le 4-cyano-4'-n-heptyl-biphényle (K21, 7CB)

le 4-cyano-4'-n-octyloxy-biphényle (M24, 8OCB)

Et d'une molécule cyanoterphényle (CT) :

4-cyano-4'-n-pentyl-p-terphényle (T15, 5CT).

Ce cristal liquide E7 possède une phase nématique entre -20 et $+60^{\circ}\text{C}$, ce qui lui confère une large gamme d'utilisation en température. Au-dessus de 60°C , il devient isotrope. Les températures de transition vitreuse et de transition nématique - isotrope, montrées par l'analyse calorimétrique AED, sont à -62°C et à 60°C respectivement

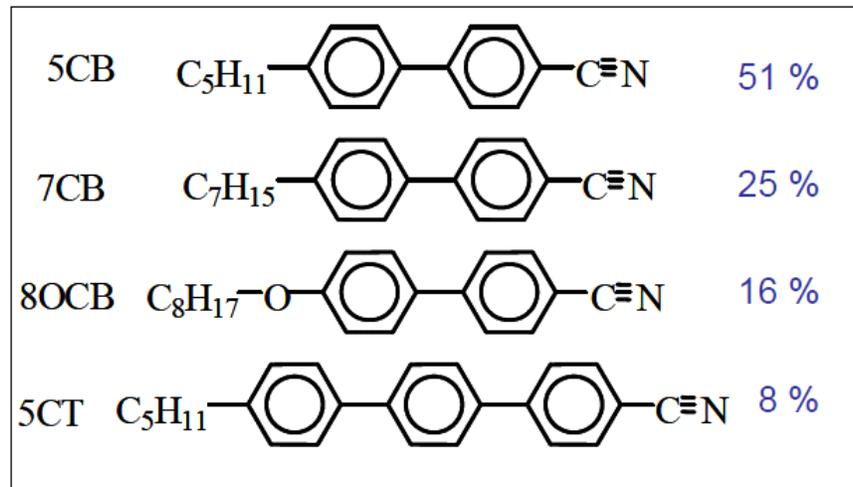


Figure II.4 : Structures chimiques des différents constituants du mélange nématique E7

4/ Nanoparticules TiO_2

Le dioxyde de titane a été choisi pour ces propriétés intéressantes. Il est semi-conducteur, se présente sous différentes formes allotropiques « Produit sigma-Aldrich » se compose de 30% rutile et 70% anatase. La taille de ces nanoparticules est inférieure à **50 nm**.

Au cours de ce travail, on va négliger l'effet du renforcement de la matrice acrylique par l'introduction d'une charge telle que TiO_2 [4]. On se focalise sur l'étude de la morphologie avant et après dispersion de cette charge, ainsi que la réponse électro-optique ces matériaux PDLC dopés.

1/ La phase rutile :

La structure TiO_2 rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (Figure II.5), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} . Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont $a = 0,45937$ nm et $c = 0,29581$ nm. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est **isolant** [5] avec une bande interdite d'environ 3 eV. Cependant, des écarts à la stœchiométrie

peuvent être obtenus par recuit à haute température ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) sous ultraviolette et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faibles sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène sont alors créés, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n. De plus, la constante diélectrique du rutile est bien plus élevée que celle du SiO_2 couramment utilisé dans les dispositifs de microélectronique, ce qui en fait un remplaçant potentiellement intéressant.

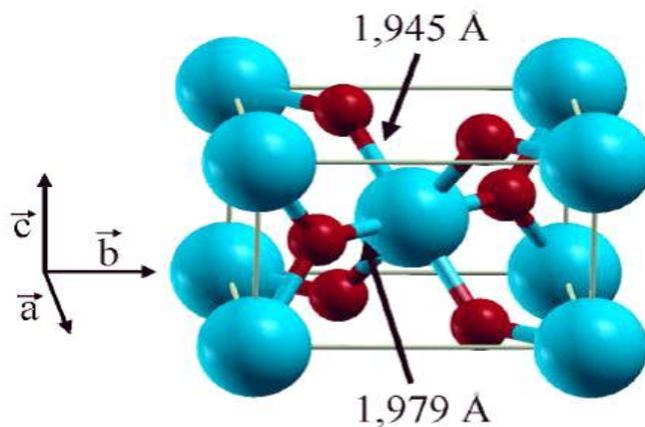


Figure II.5 : Structure de la phase rutile de TiO_2 . (Ti en bleu, O en rouge)

La phase anatase :

L'anatase est une structure tétraédrique (figure 6) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile: quatre liaisons quasi-équatoriales courtes ($1,933\text{ \AA}$) et deux liaisons apicales longues ($1,978\text{ \AA}$) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un **isolant** [6] avec une bande interdite d'environ $3,2\text{ eV}$. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore de la brookite.

En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photo-catalyse et dans la technologie des cellules solaires.

Récemment, des mono cristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase.

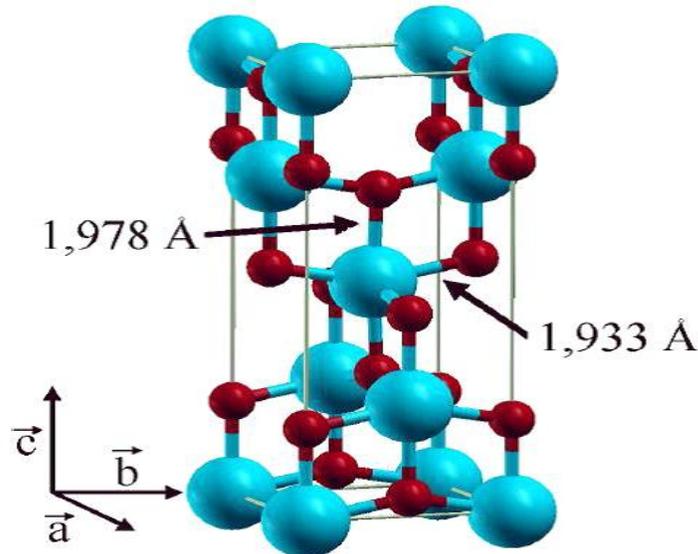


Figure II.6: Structure de la phase anatase de TiO_2 . (Ti en bleu, O en rouge)

II/ Elaboration des Films:

1/ Préparation des Mélanges

- Dans des piluliers, on a préparé des mélanges initiaux de 100 mg de composition monomères/ 2% lucirin TPO /E7 pour différente concentration massique en E7 ; 0 %, 10%, 30%, 40% 50% 60% , 70 %, 80%, 90 %, 100% , et laissés sous agitation magnétique, à température ambiante pendant 24 à 48 heures. Le mélange doit être homogène avant polymérisation.

- Une fois on a fixé la bonne composition Monomère /E7 présentant des Toff faible, on a préparé des mélanges monomères/E7, puis on a injecté 0,1% en pois du monomère des nanoparticules TiO_2 .

Laisser sous agitation magnétique 24h puis dans un bain Ultrason pendant 1h.

Les compositions massiques utilisées pour l'étude de morphologie et l'étude électro-optique sont :

- TPGDA/E7 / TiO₂ : 29.9/70/0.1
- GPTA /E7/ TiO₂ : 19.9/80/0.1

2/-Préparation des cellules :

Les cellules sont préparées selon les techniques d'analyse.

- Pour l'analyse électro-optique : sont préparées par dépôt d'une goutte du mélange précurseur en sandwich entre deux supports, deux lames de verre. Ces lames sont recouvertes intérieurement d'une couche électro conductrice d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) de quelques Angströms (Figure II.7).

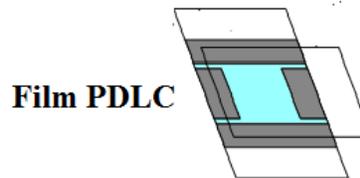


Figure II.7: Cellule électro-optique

- Entre deux lames thermiquement conductrices pour l'analyse en microscopie optique à lumière polarisée.

Dans le cas de préparation des échantillons PDLC/TiO₂, on garde le mélange précurseur dans le bain ultrason pour éviter la précipitation du TiO₂.

III/ Polymérisation sous Rayonnement UV :

La cellule déjà préparé est placé sous Le dispositif d'irradiation Ultra-Violet constitué de deux lampes fluorescente TL08 représentée par la Figure II.8 Cette lampe présente une bande d'absorption à 365nm.

L'échantillon reçoit une dose d'irradiation proportionnelle au temps d'application de l'irradiation, la durée d'exposition est différente selon la composition de l'échantillon. Au moment initial les mélanges montrent une apparence homogène, après polymérisation et séparation de phase sous UV, le composite est hétérogène et il apparaît opaque. L'opacité ne change pas après la sortie de l'UV, les processus de polymérisation et séparation de phase sont compétitive. Contrairement à la photopolymérisation sous EB où on a la polymérisation en premier puis la séparation de phase à la sortie du dispositif EB [7].

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

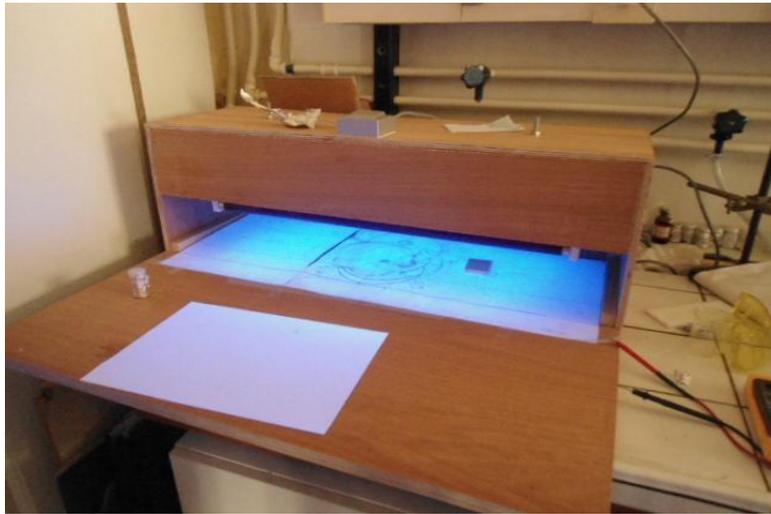


Figure II.8: Dispositif d'irradiation UV

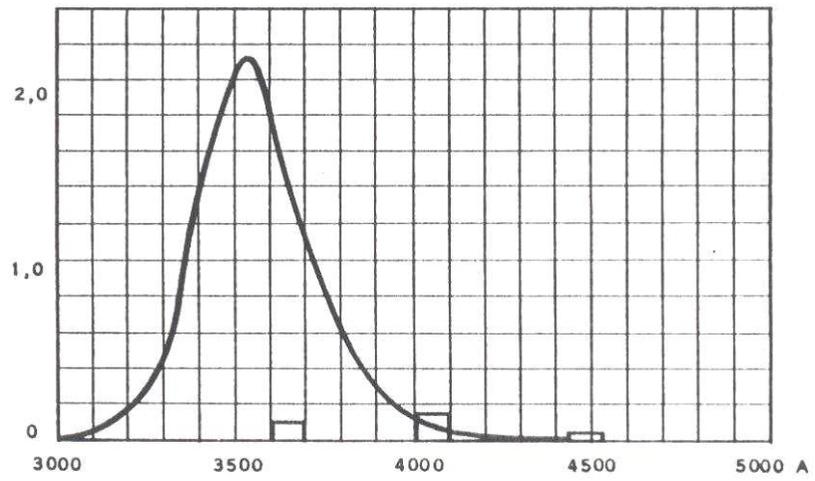


Figure II.8: bande d'absorption (365nm) de la lampe statique TL08

Références bibliographiques du chapitre 2:

- [1]. Technical Information, Coatings Raw Materials, Acrylic acid ester for manufacturing polymers and as a feedstock for syntheses, TI/ED 1481 e August 1996(PW).
- [2]. F.Z. Bebkhed, préparation et caractérisation de Matériaux Composite polymère et cristaux liquide ,thèse de doctorat, faculté du science, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2006.
- [3]. Données de Merck, LTD
- [4]. K. Zhu, T.B. Vinzant, N.R. Neale, A.J. Frank, removing structural disorder from oriented TiO₂ nanotubes arrays: reducing the dimensionality of transport and recombination in dyesensitized solar cells, *Nano Lett.* 7 (2007) 3739-3746.
- [5]- J. F. Marucco and B. Poumellec, *J. Phys. Chem. Solids*, 46 (1985) 709.
- [6]. H. Berger, H. Tang, F. Levy. *J. Crystal. Growth.* 103 (1993) 108
- [7] –O.G. Hacquard, Réticulation sous faisceau d'électrons de films polyéthylène biorientés, thèse de doctorat , Université des sciences et technologie de Lille, 1998.

Chapitre III

Résultats et discussions

L'objectif de cette partie est consacré à la caractérisation physico-chimique des matériaux composites PDLC et nano-composites PDLC/TiO₂ élaborés sous rayonnement UV dans le but d'optimiser les conditions d'élaboration. Cette étude de caractérisation est établit par diverse méthodes : FTIR, UV- visible et MOP ainsi que la caractérisation électro-optique.

I- Matériaux PDLC

I-1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

L'analyse par spectroscopie infrarouge est une technique utilisée pour caractériser les polymères [1-2], elle permet aussi de suivre la cinétique de polymérisation par calcul du degré d'avancement.

L'intérêt de cette étude est d'identifier les polymères TPGDA et GPTA et vérifié que la séparation de phase a eu lieu.

a) Principe et appareillage

L'appareillage utilisé est cary 600 séries FTIR spectromètre.

Principe :

Un spectre de transmission suit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon \times \ell \times c$$

où A est l'absorbance, I₀ l'intensité incidente, I_t l'intensité transmise par l'échantillon, ε le coefficient d'extinction molaire (l/mol/cm), ℓ la longueur du trajet optique correspondant dans notre cas à l'épaisseur traversée (cm) et c la concentration en espèces absorbantes (mol/l). En général, le domaine de validité de cette loi s'étend pour des valeurs d'absorbance comprises entre 0,2 et 1,5.

Suivant la loi de Beer-Lambert, qui stipule que l'absorbance à une longueur d'onde donnée d'une espèce est directement proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Ainsi pour calculer la disparition d'une espèce qui absorbe à une longueur d'onde λ, quand on applique une dose D, on utilisera la formule :

$$Conversion(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{(A_{\lambda})_{(D)}}{(A_{\lambda})_{(D=0)}}\right)$$

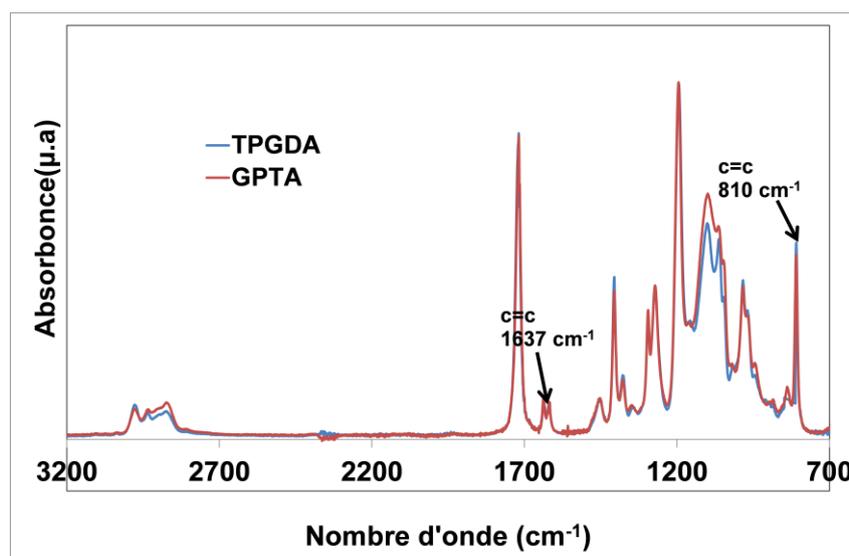
Si on a la possibilité de suivre une bande d'absorption invariante à une longueur d'onde λ_0 , il est alors possible de normaliser par rapport à ce dernier selon la formule :

$$Conversion(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{(A_{\lambda}/A_{\lambda_0})_{(D)}}{(A_{\lambda}/A_{\lambda_0})_{(D=0)}}\right)$$

Ce type de calcul est notamment très utile lorsqu'on suit l'avancement d'une réaction en utilisant divers échantillons présentant des épaisseurs différentes. Pour le calcul de la conversion on peut utiliser la hauteur ou l'aire du pic en ayant défini une ligne de base. En général, pour déterminer la valeur maximale de conversion, on applique une dose d'irradiation suffisamment élevée pour que celle-ci n'évolue plus, et on fait l'acquisition d'un spectre du matériau correspondant à cette conversion maximale.

b) Interprétation des spectres

L'acquisition des spectres se fait grâce à un spectrophotomètre, modèle Perkin Elmer 2000, dans la gamme de nombres d'onde située entre 4000 et 700cm^{-1} . Les mesures sont faites en ATR par dépôt d'une goutte du monomère sur une tête concave. Sur la figure III-1 sont représentés les spectres superposés des monomères TPGDA et GPTA non irradiés.



. *Figure III-1* : Spectre infrarouge des monomères : TPGDA et GPTA

On peut constater que les bandes caractéristiques des différentes fonctions des deux monomères sont identiques mais leur intensité est différente. Pour pouvoir les différencier, il faut procéder à une autre technique telle que la RMN du proton.

ν (cm ⁻¹)	Nom	Description des vibrations
2974	$\nu_{\text{asym}} \text{CH}_3$	Elongation asymétrique
2938 2867	$\nu_{\text{asym}} \text{CH}_2$ $\nu_{\text{sym}} \text{CH}_2$	Elongation asymétrique Elongation symétrique
1718	$\nu \text{C=O}$	Aliphatique élongation
1637	$\nu \text{C=C}$	Elongation de l'acrylate
1452	CH ₂	Déformation dans le plan
1455	CH ₃	Déformation dans le plan asymétrique
1272	C-O	Elongation du CO
1196	$\nu \text{C-C}$	Elongation du squelette carboné
810	$\nu \text{C=C}$	Elongation de l'acrylate

Tableau 1: L'attribution des bandes observées pour le TPGDA et GPTA pur.

Un exemple de spectre infrarouge obtenu pour un mélange TPGDA/E7 (30/70) et GPTA/E7 20/80 avant polymérisation est représenté sur la figure III-2 et figure III-3.

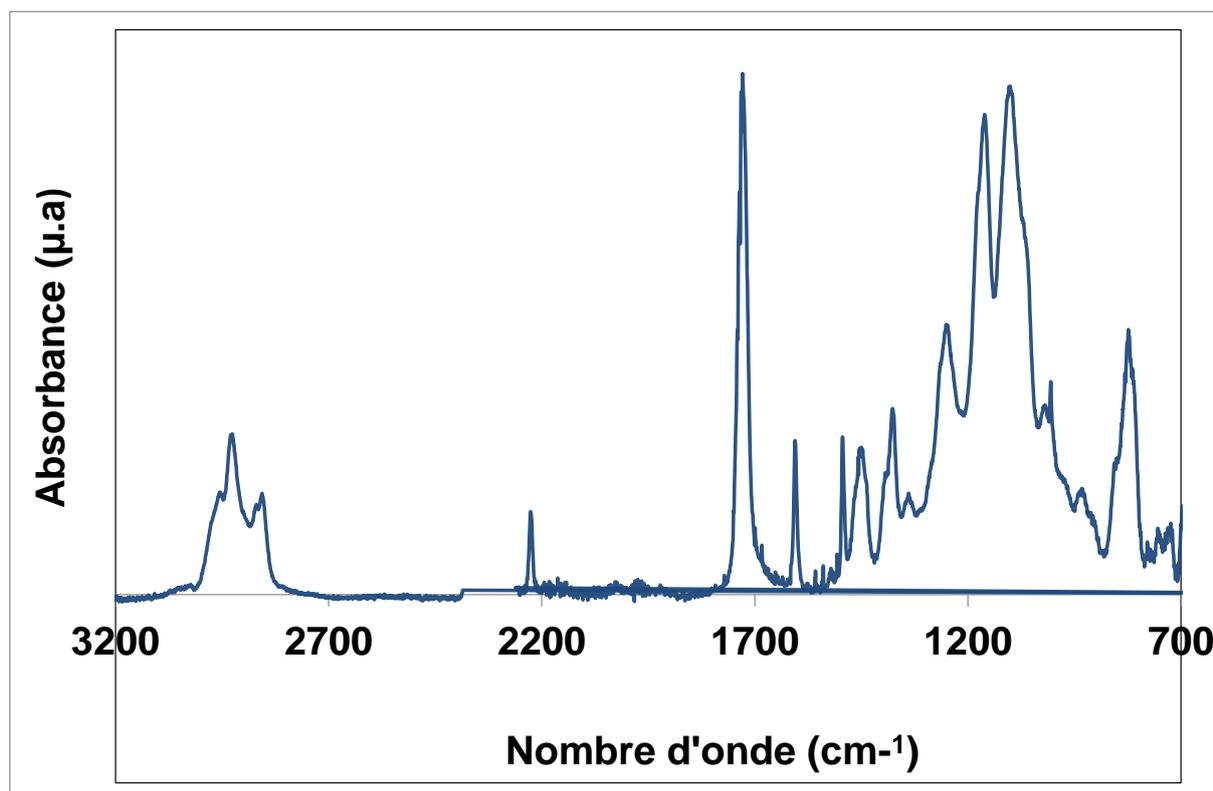


Figure III- 2: Spectre infrarouge du composite : TPGDA/E7

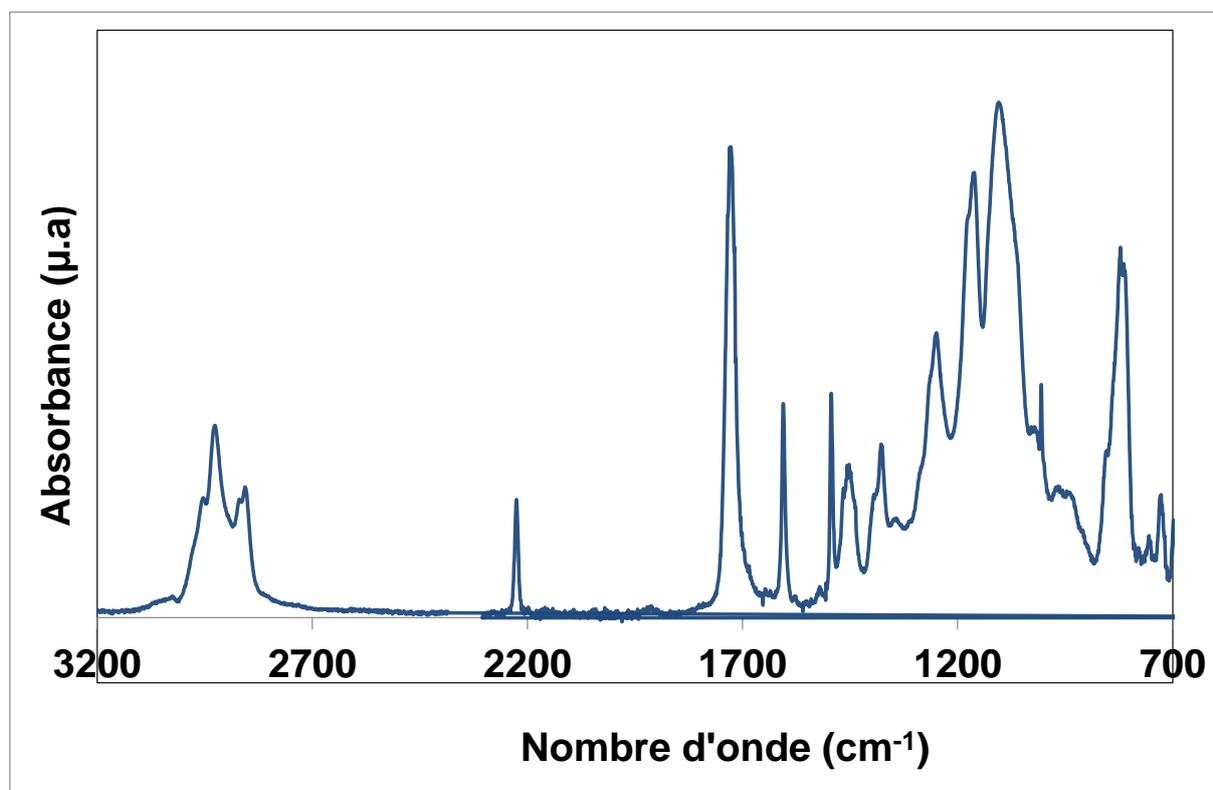


Figure III-3 : Spectre infrarouge du composite : GPTA/E7

Le cristal liquide E7 étant un mélange eutectique de quatre molécules de cristal liquide, il est difficile d'attribuer les bandes caractéristiques de l'ensemble des groupements. On peut se limiter à trois bandes importantes, celle de la fonction nitrile $C\equiv N$ à 2227 cm^{-1} , 1607 cm^{-1} bande d'élongation du phényle et un massif autour de $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la déformation de la liaison C-H aromatiques.

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

L'agrandissement de la zone située entre 1630 et 1645 cm^{-1} , présentée sur la figure III-4 et figure III-5, montre la diminution d'une bande caractéristique des acrylates, située à 1637 cm^{-1} et correspondant aux doubles liaisons acryliques présentes dans le monomère avant et après polymérisation. Il y a consommation totale de ces doubles liaisons. Le taux de conversion calculé est proche de 100% pour les deux systèmes TPGDA/E7 et GPTA/E7.

La durée d'exposition aux irradiations UV est différente selon la composition de l'échantillon. Les films TPGDA/E7 (70/30) et GPTA/E7 (80/20) sont exposés pendant 15mn.

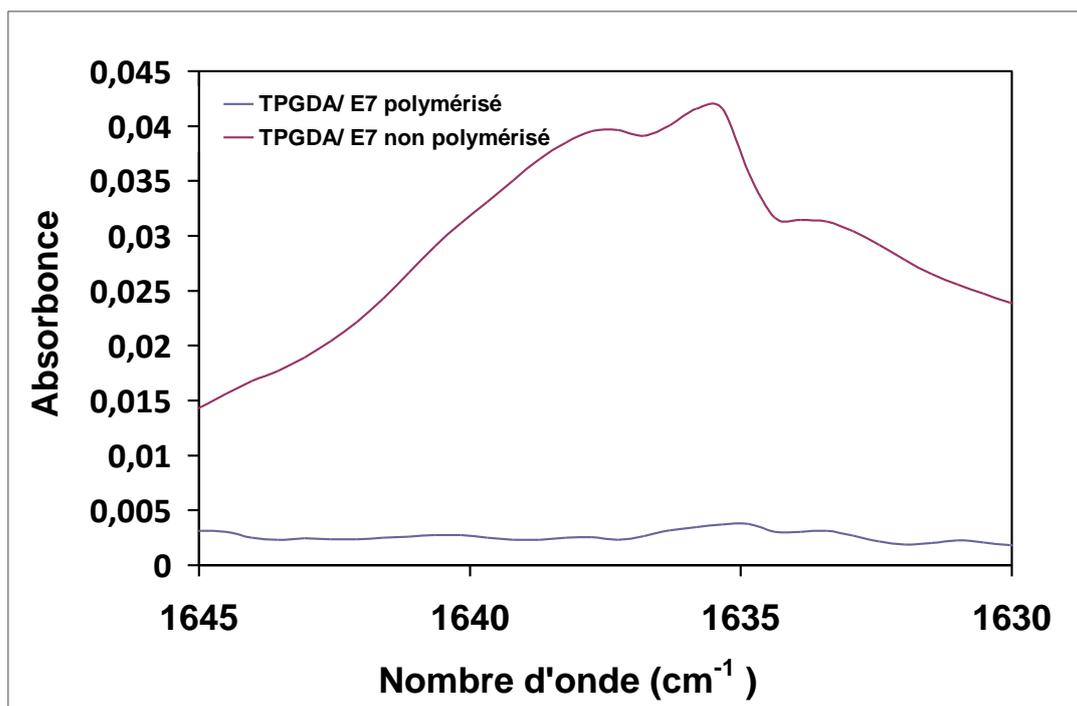


Figure III-4 : Conversion du mélange TPGDA/E7 (30/70), polymérisé pendant 15mn, par observation de la disparition de la liaison C=C à 1647 cm⁻¹

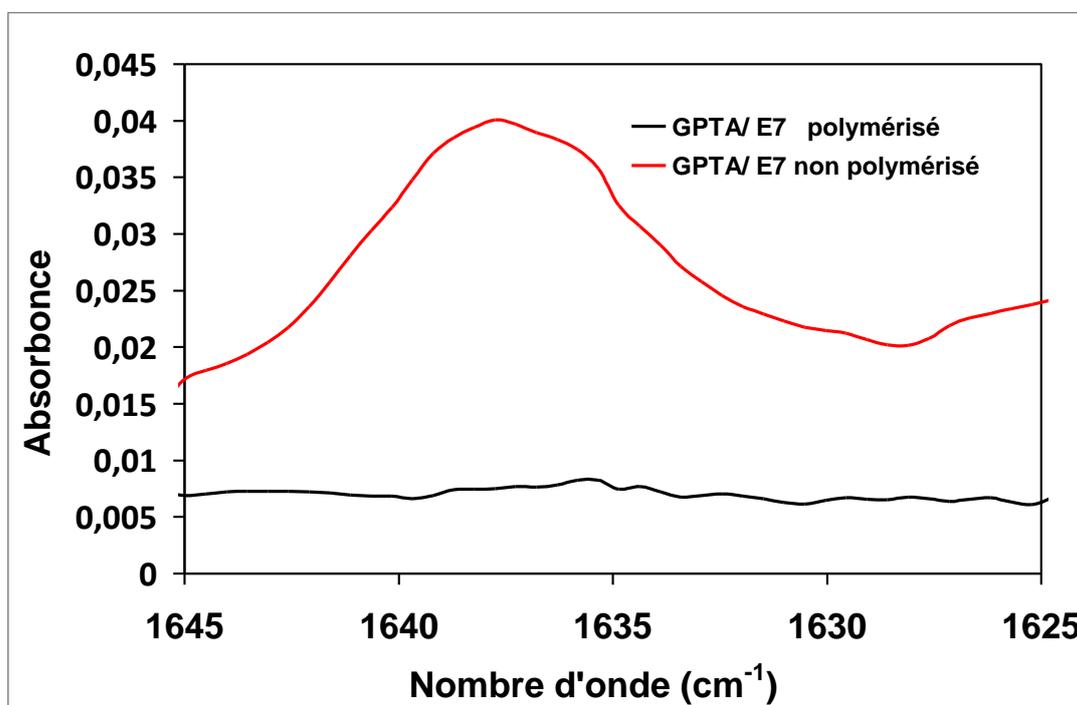


Figure III-5 : Conversion du mélange GPTA/E7 (20/80), polymérisé pendant 15mn, par observation de la disparition de la liaison C=C à 1647 cm⁻¹

I-2. Caractérisation électro-optique :

L'étude électro-optique est réalisée par un montage « Banc électro-optique » représenté schématiquement par la Figure III-6-. L'échantillon à caractériser est placé sur un support disposé verticalement. Le faisceau lumineux provenant d'un laser HeNe monochromatique rouge ($\lambda=632,8\text{nm}$) traverse l'échantillon perpendiculairement à sa surface l'intensité lumineuse transmise à l'angle zéro (angle de collection de $\pm 1^\circ$) est recueillie par une photodiode. Une tension sinusoïdale de fréquence 1450Hz est appliquée aux bornes de l'échantillon à l'aide d'un logiciel dédié à ce type d'étude (Viewdac 2.2 de Keithley). La fréquence de travail a été fixée à 1450 Hz suite aux études préalablement effectuées [3].

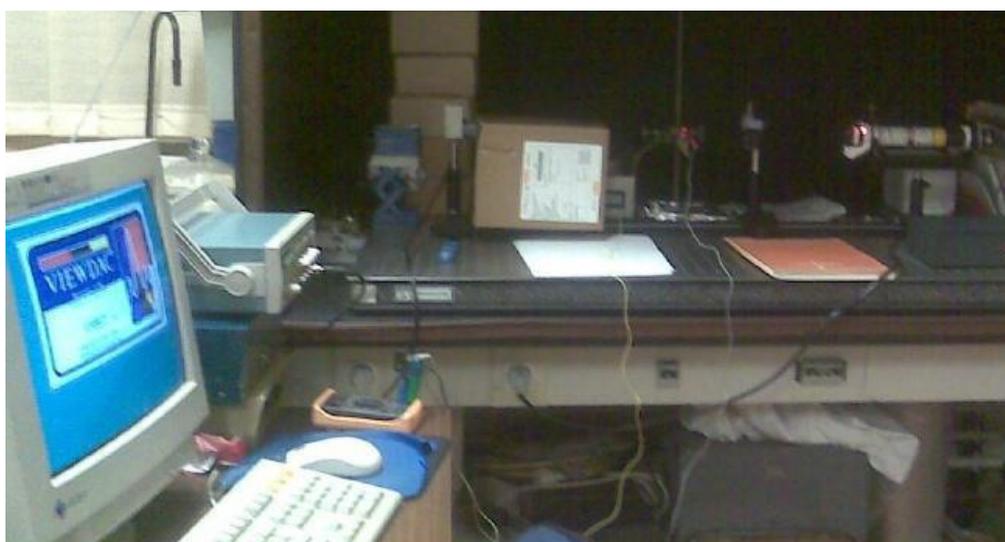


Figure III-6: Photographie du dispositif expérimental de l'analyse électro-optique

Afin de déterminer la bonne composition du système présentant des T_{off} assez faibles, une étude sur l'opacité de ces matériaux TPGDA/E7, GPTA/E7 à différente composition est entrepris en utilisant le montage décrit précédemment. Ces échantillons ont été exposés pendant un temps de 30mn d'irradiation pour s'assurer de la conversion maximale du monomère correspondant.

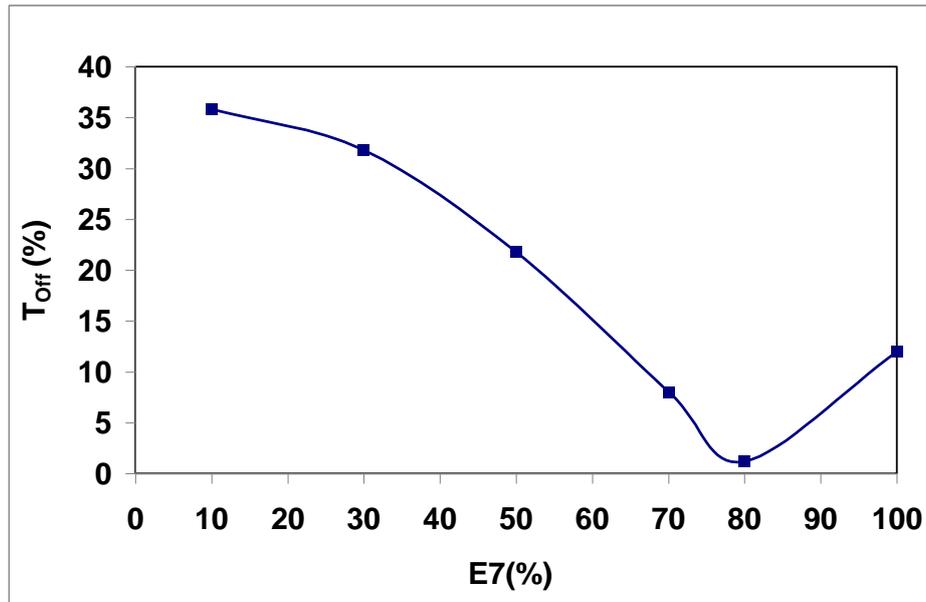


Figure III-7 : Transmittance des films GPTA /E7 élaborés sous rayonnement Ultraviolet en fonction de la teneur en E7 (% massique)

La figure III-7 représente la variation du T_{off} en fonction de la concentration du cristal liquide pour le système GPTA. Pour une fraction du cristal liquide inférieure à 10% le système constitue une seule phase isotrope d'où le film est plus ou moins transparent. Entre 30 et 80% la transmittance de lumière décroît rapidement. Pour une teneur en cristal liquide de 80% le film est pratiquement opaque ce qui montre une bonne séparation de phase. Pour des concentrations en cristal liquide supérieures à (80%) les valeurs du T_{off} réaugmentent. La coalescence de plusieurs domaines nématiques donne lieu à une macrophase avec quelques centres de diffusion.

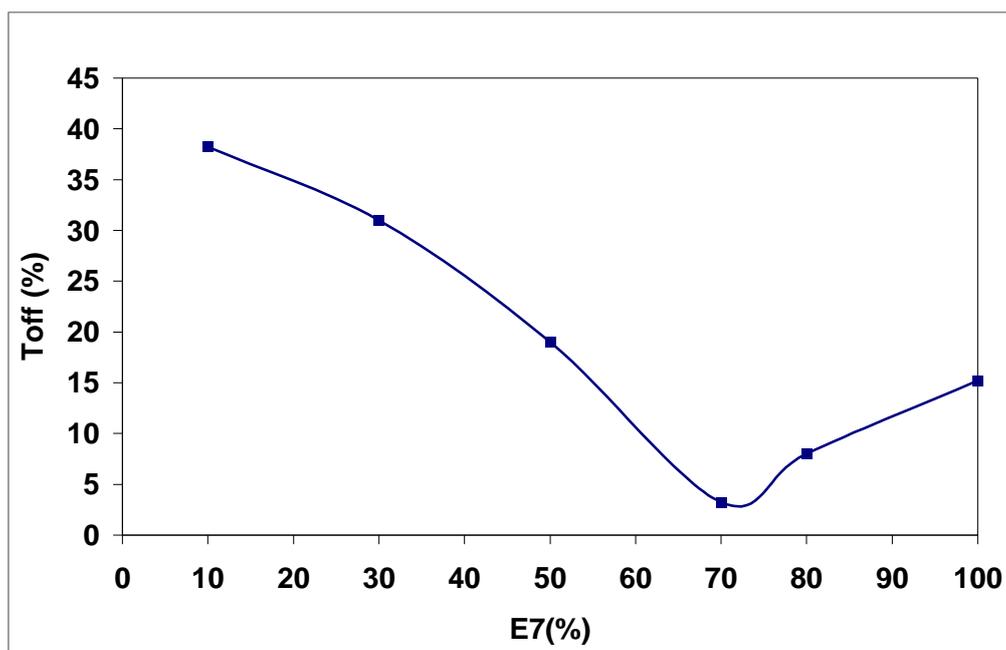


Figure III-8 : Transmittance des films TPGDA /E7 élaborés sous rayonnement ultraviolet en fonction de la teneur en E7

Le résultat de l'étude de l'opacité du système TPGDA/E7 en fonction de la concentration en cristal liquide E7 est donné par la figure III-8. On observe que pour les valeurs en E7 inférieure à 10% le matériau présente une certaine transparence. L'addition de quantité importante d'E7 entre 10% et 60% provoque une diminution brusque du Toff jusqu'à 70% du cristal liquide où le film est totalement opaque contrairement au GPTA/E7, le Toff commence à diminuer autour de 30% et le film devient opaque à 80%.

Cette différence est due à la morphologie de ces systèmes où le GPTA est monomère trifonctionnel donc on a un réseau avec des point de réticulations élevées.

Cependant, on a remarqué lors de la manipulation une diminution de la transmittance pour les fortes épaisseurs pour lesquelles la diffusion multiple ne peut pas être négligée.

I-3. Etude de la morphologie par MOP.

L'analyse par microscopie optique permet de se renseigner sur la morphologie des matériaux. Suivant l'appareillage utilisé, la taille limite au-dessous de laquelle une

Structure est encore observable, est de l'ordre du micron. Pour des dimensions d'objets inférieures à cette taille, on a généralement recours à la microscopie électronique. En opérant en lumière polarisée, la microscopie optique, appelée MOP, permet de distinguer les domaines mésomorphes par rapport aux structures isotropes. Cette technique est très souvent utilisée dans la littérature, pour étudier la morphologie et les transitions de phases telle que le passage de l'état nématique à l'état isotrope pour les matériaux composites polymères /cristaux liquides. La connaissance des températures de transitions en fonction de la composition du PDLC permet alors de tracer le diagramme de phases correspondant.[4]

L'objectif de cette partie est d'argumenter et expliquer les résultats obtenus lors de l'étude de l'opacité de ces matériaux en fonction de la concentration du cristal liquide, établit précédemment. La préparation de ces échantillons pour cette technique est citée dans le chapitre II.

a) Conditions d'observation au MOP

L'appareil utilisé au cours de cette étude est le microscope optique Olympus BX41 (figure III-9) relié à une caméra numérique et à un ordinateur qui permettent d'enregistrer des photos avec une grande résolution.



. *Figure III-9: Dispositif pour analyse morphologique.*

Afin d'obtenir des résultats reproductibles et comparables, on a tout d'abord cherché les conditions d'observation optimales qui conviennent à l'ensemble des échantillons, puis on les a fixées. Toutes les photos que l'on a alors enregistrées ont été prises dans les mêmes conditions à savoir.

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

b) Exemples de clichés obtenus

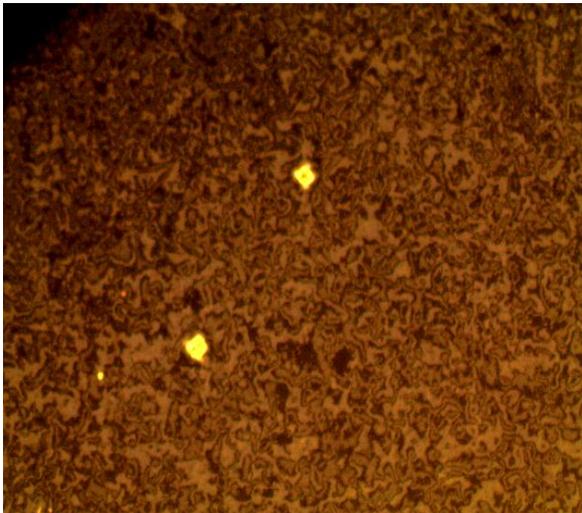
Pour chaque concentration, on a étudié deux à trois échantillons afin d'obtenir des résultats reproductibles et comparables. Les clichés ont été obtenus pour un grossissement de 10x, uniquement pour cette partie du travail.

Au début de l'étude, les échantillons GPTA/E7 à 10% du cristal liquide ont été étudiés, mais aucune gouttelette du cristal liquide n'était observable comme on peut l'observer sur les photos MOP de la figure III-10.

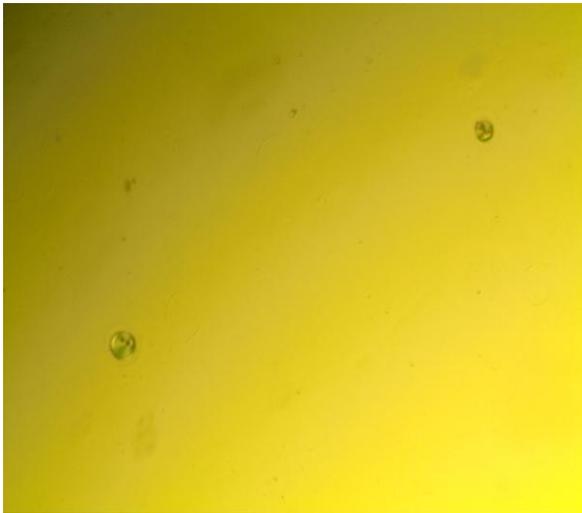
A 30% d'E7, difficile à interpréter : présence d'objets dans un milieu isotrope.

On constate que l'échantillon à 50% en cristal liquide, la séparation de phase a eu lieu, donc on peut déduire que la limite de solubilité du cristal liquide dans la matrice GPTA est entre 30% et 40%. La distribution des gouttelettes ne semble pas homogène. Au-delà de la concentration de 60% en E7, on peut observer l'évolution de la taille des gouttelettes du cristal liquide, la forme ainsi que la taille des gouttelettes ne semblent pas identiques.

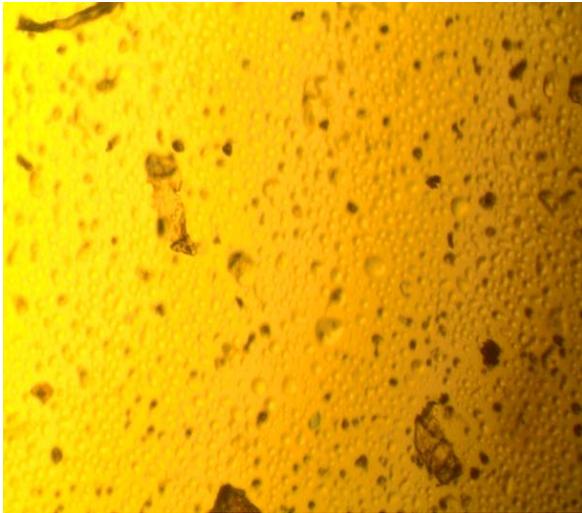
Pour les films GPTA à 80% en cristal liquide, on observe un nombre important de gouttelettes de forme sphérique à différentes tailles, on constate aussi qu'il y a des domaines interconnectés d'où on peut expliquer la faible valeur de T_{off} que cette composition a présenté.



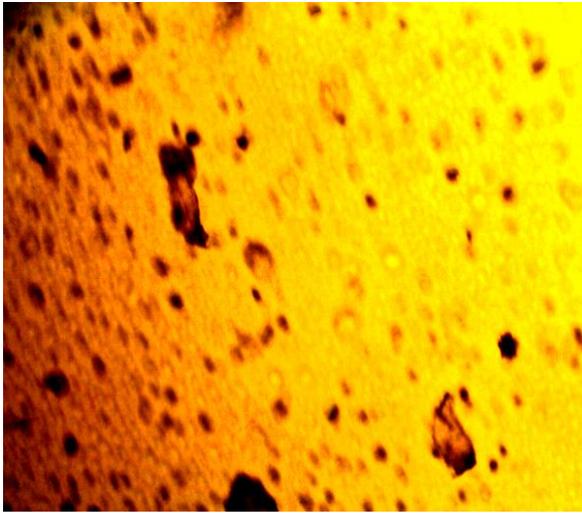
GPTA/E7 90/10



GPTA/E7 30/70



GPTA/E7 50/50



GPTA/E7 40/60

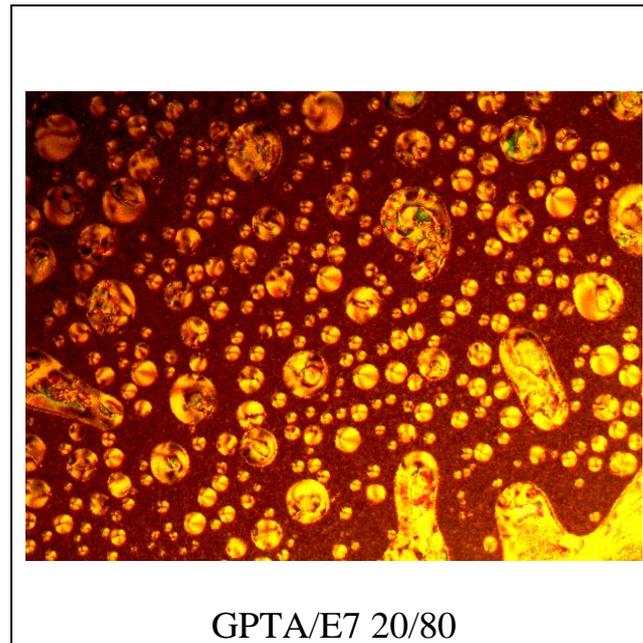


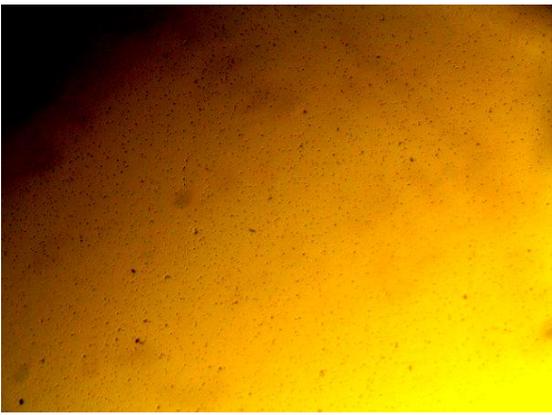
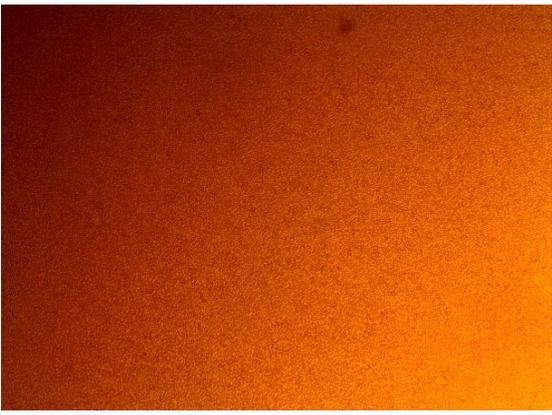
Figure III-10 : Morphologie du système GPTA/E7 en fonction de la concentration du cristal liquide (Analyseur/Polariseur parallèle) 10x

La figure III-11 montre les observations par microscopie optique des films TPGDA/E7 à différents pourcentages de cristal liquide E7 : 10%, 30%, 50%, 70%, 80%, élaborée sous rayonnement UV.

On constate que la morphologie de ces films à 10 et 30% en cristal liquide révèle l'absence des objets, ceci s'explique par le fait que la limite de solubilité est de 24% pour le système TPGDA/E7 élaboré sous rayonnement UV [5],

Pour la composition à 50% en E7, on observe des objets de très petites tailles ce qui est en accord avec la valeur de transmission à l'état off : le film est moins opaque

La concentration de 70% en E7, dans ce cas on le réseau est mieux formé, on observe une grande population de ces objets de petites tailles en général inférieures au micron. Cette composition a présenté est bonne séparation de phase avec un Toff le plus faible. A 80% en E7 les objets sont plus grande ce qui a causé l'augmentation du Toff.

 <p data-bbox="352 741 632 779">TPGDA/E7 90/10</p>	 <p data-bbox="951 730 1230 768">TPGDA/E7 70/30</p>
 <p data-bbox="352 1379 632 1417">TPGDA/E7 50/50</p>	 <p data-bbox="951 1379 1230 1417">TPGDA/E7 30/70</p>

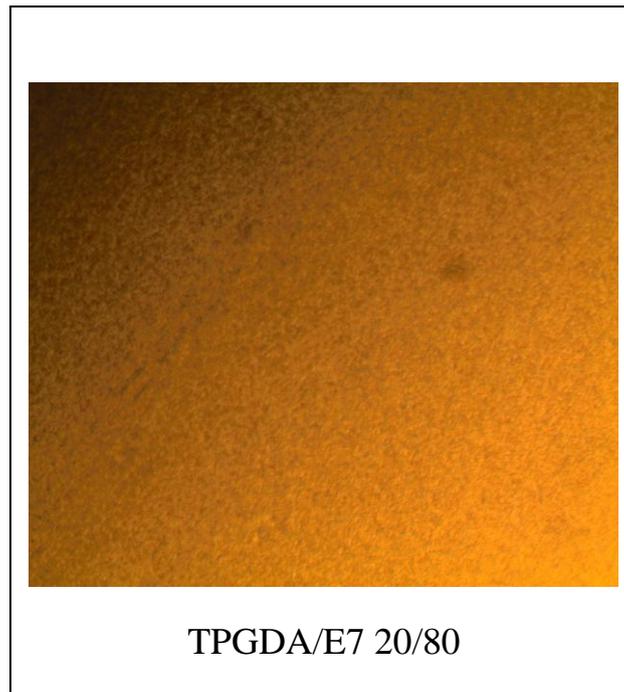


Figure III-11 : Morphologie du système TPGDA/E7 en fonction de la concentration du cristal liquide (Analyseur/Polariseur parallèle) 10x

Dans tout les cas TPGDA/E7, GPTA/E7 la distribution des gouttelettes ne semble pas homogène, ce qui donne lieu à la formation d'un réseau hétérogène.

II- Matériaux PDLC dopés par TiO₂

La dispersion des nanoparticules du pigment blanc « TiO₂ » dans les matériaux PDLC est étudié pour optimiser l'élaboration de ces matériaux dopés. Sachant que le nano-TiO₂ n'est pas inerte et atténue la radiation ultraviolette UV, on a respecté le même temps de polymérisation pour que les résultats soit comparatifs

II-1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

La conversion établit par spectroscopie infrarouge de l'ensemble des films préparés a atteint les 95% ;

On a constaté que l'absorbance des matériaux augmente après l'ajout de TiO_2 dans le système TPGDA/E7 montré sur le graphe de superposition des spectres TPGDA/E7 et TPGDA/E7/ TiO_2 représenté par la figure III-12a.

On peut observer les bandes caractéristiques de TiO_2 par agrandissement du spectre entre 1400 et 1600 cm^{-1} (figure III-12b): à 1425 et 1542 cm^{-1} attribuées aux bandes de vibrations d'élongation et déformation du groupe Ti-O-Ti [6].

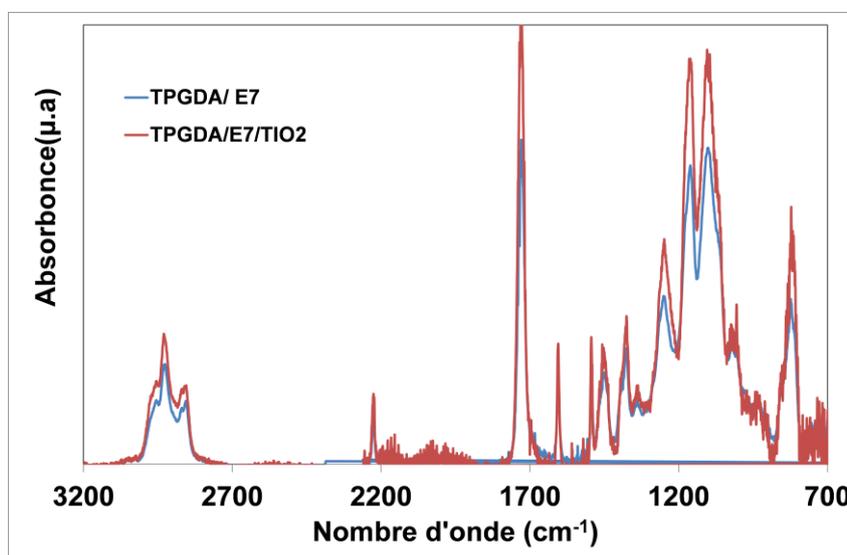


Figure III-12a : Superposition des Spectres infrarouge du TPGDA/E7 et nano-composite : TPGDA/E7/ TiO_2

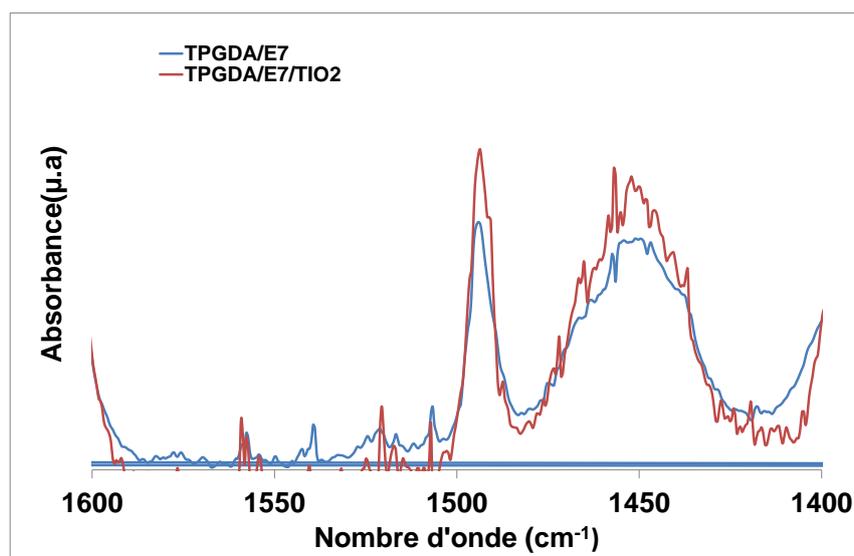


Figure III-12b : Zoom sur Superposition des Spectres infrarouge du TPGDA/E7 et nano-composite : TPGDA/E7/TiO₂

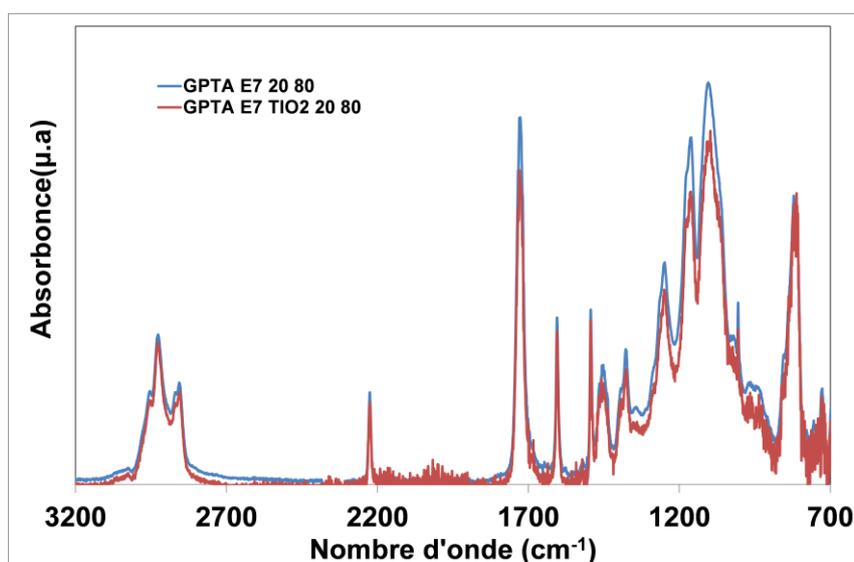


Figure III-13 : Superposition des Spectres infrarouge du GPTA/E7 et nano-composite : GPTA/E7/TiO₂

La figure III-13 représente la superposition du spectre GPTA/E7 et nano-composite GPTA/E7/TiO₂, on observe les mêmes bandes caractéristiques de TiO₂ 1425 et 1542 cm⁻¹

II-2 Caractérisation par spectroscopie UV-visible :

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

Le but de l'analyse par spectroscopie UV –visible est de vérifier l'existence des nanoparticules dans les films PDLC.

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

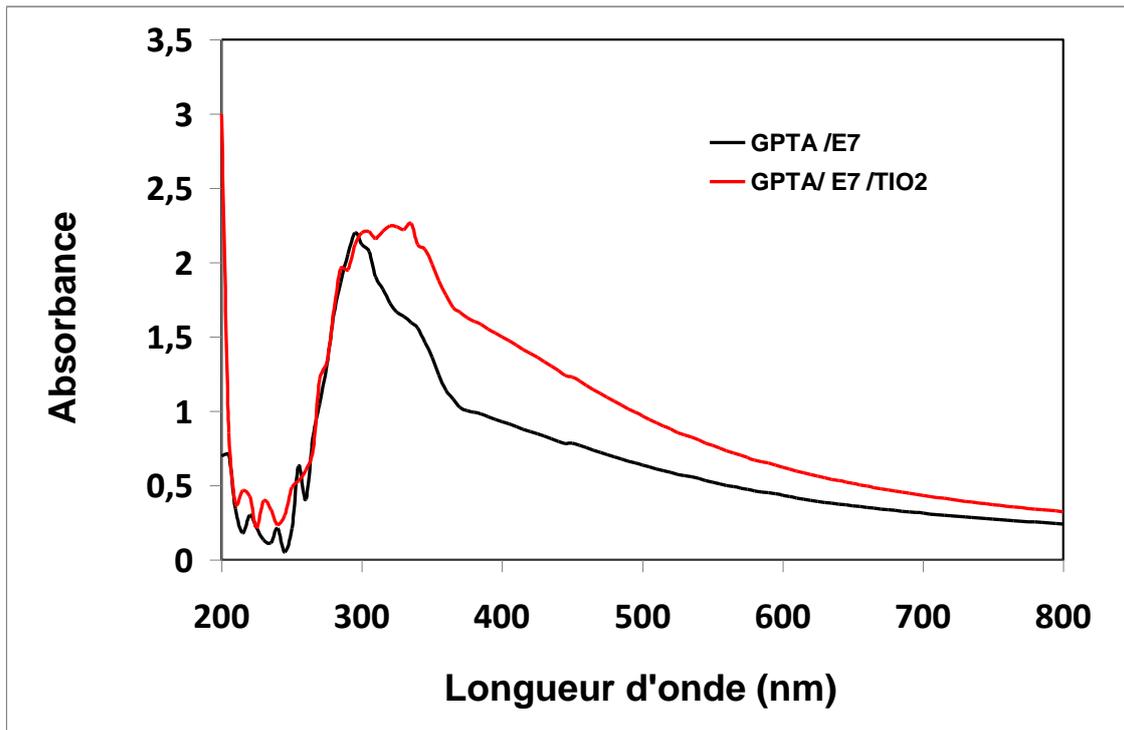


Figure III-14 : Courbes UV visible des films GPTA/E7 et GPTA/E7 /TiO2 élaborés sous rayonnement Ultraviolet

Le spectre UV-visible du système GPTA/E7 représenté par la figure III-14 montre un shift de la bande d'absorption pour le système dopé vers le visible due à la présence du dopant TiO_2

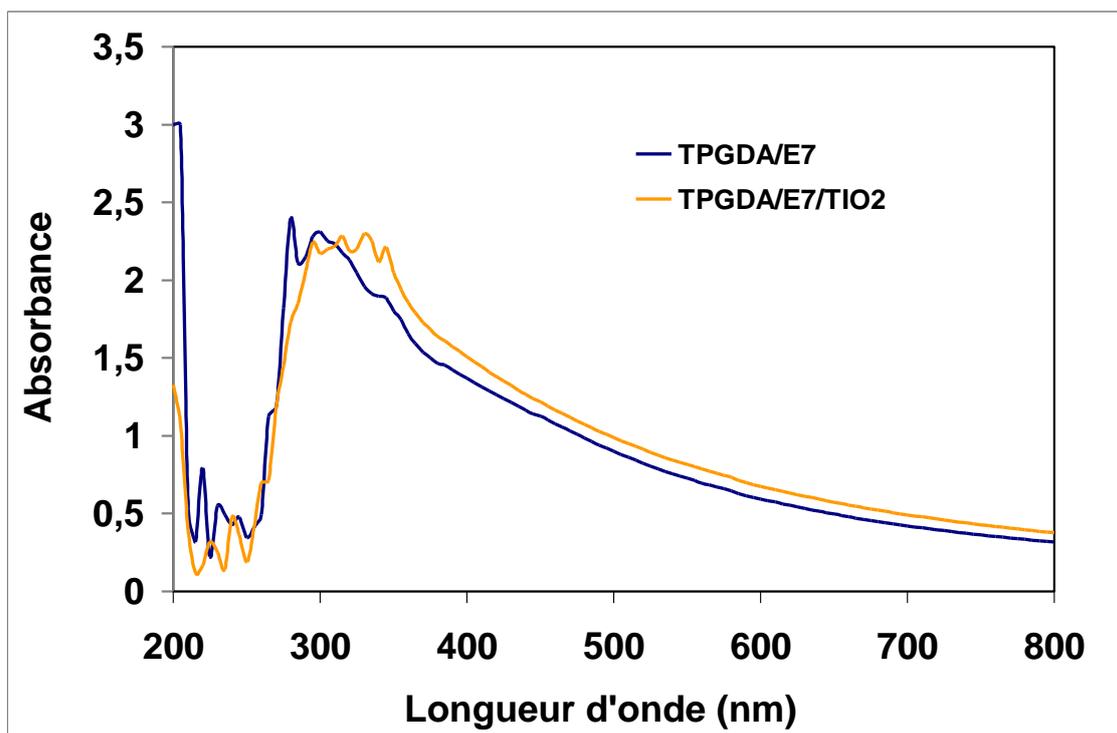


Figure III-15a : courbe UV visible des films TPGDA et TPGDA/E7/ TiO₂ élaboré par rayonnement Ultraviolet

A 400 nm les courbes de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des films TPGDA et TPGDA/E7/ TiO₂ diminuent pour atteindre 0.5% d'absorbance à 600 nm suivant la figure III-15a.

L'agrandissement de la zone située entre 280 et 450 nm⁻¹, présentée sur la figure III-15a, montre l'apparition d'une bande à 320 nm du TiO₂ poudre (figure III-15b).

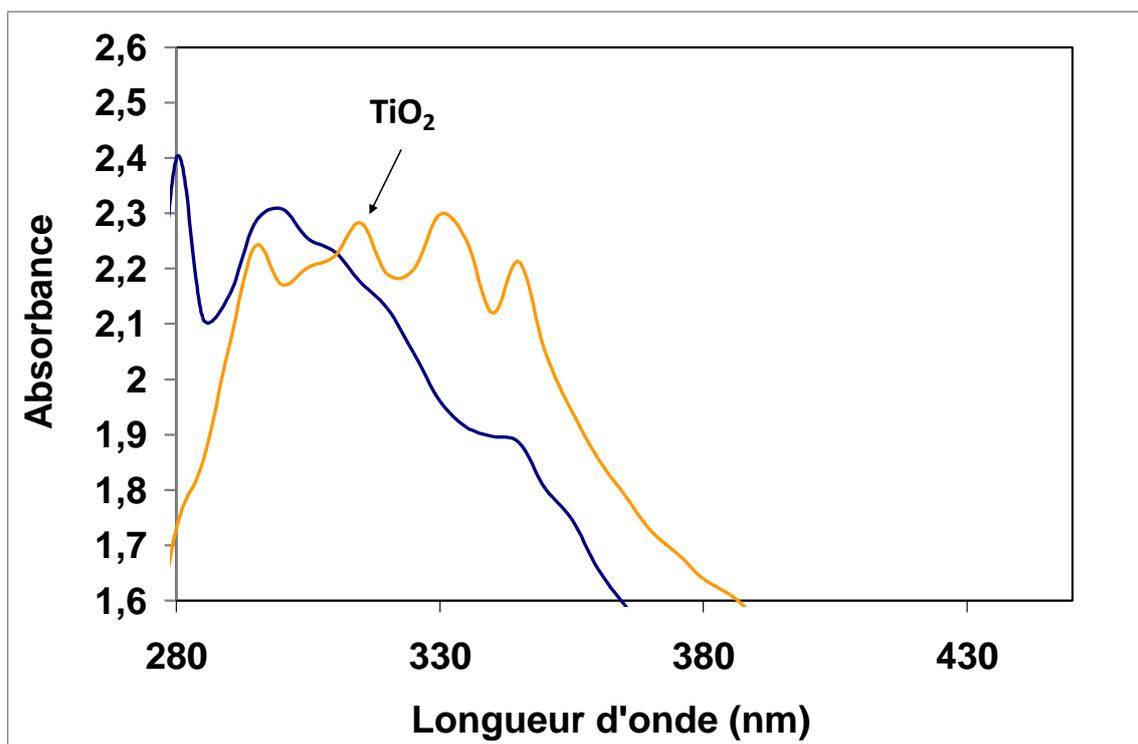
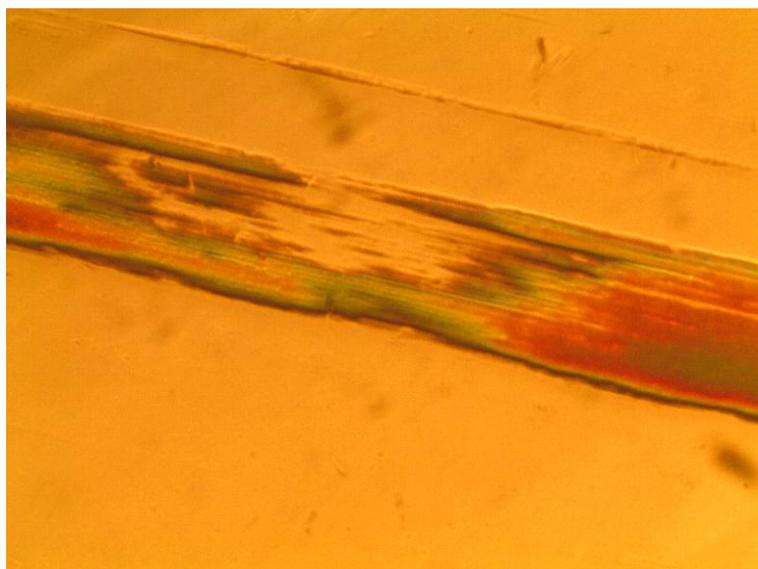


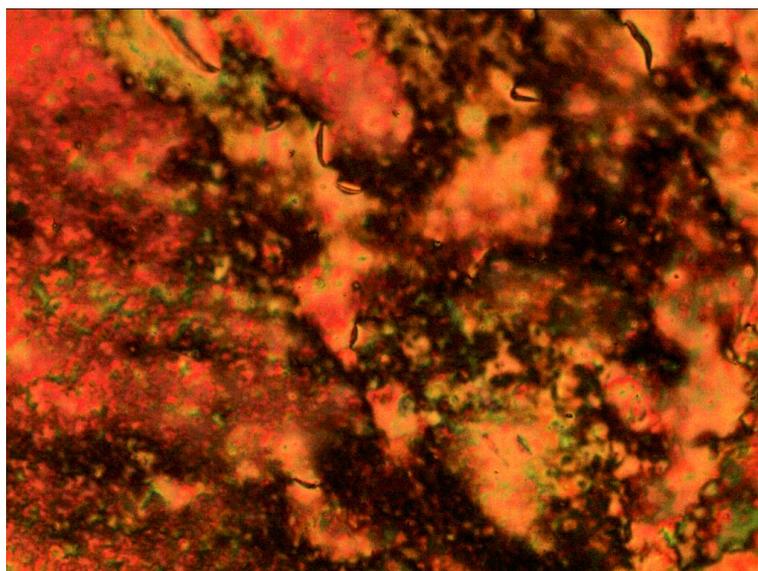
Figure III-15b : Bande caractéristiques du TiO₂

II-3 Caractérisation par microscopie à lumière polarisé.

La dispersion des nanoparticules dans la matrice ainsi que le cristal liquide est étudiée représenté par les figure III-16 et III-17. Les observations montrent que les nanoparticules sont moins dispersé dans Le E7 que dans la matrice TPGDA, cela peut être expliqué par l'importante solubilité et l'interaction entre le groupe Ti-O-Ti et les molécules du cristal liquide.



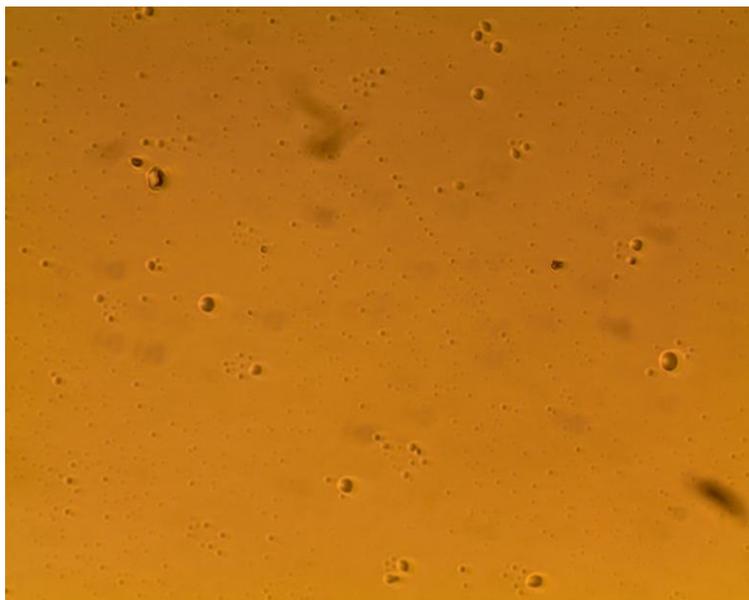
a) Morphologie du cristal liquide E7



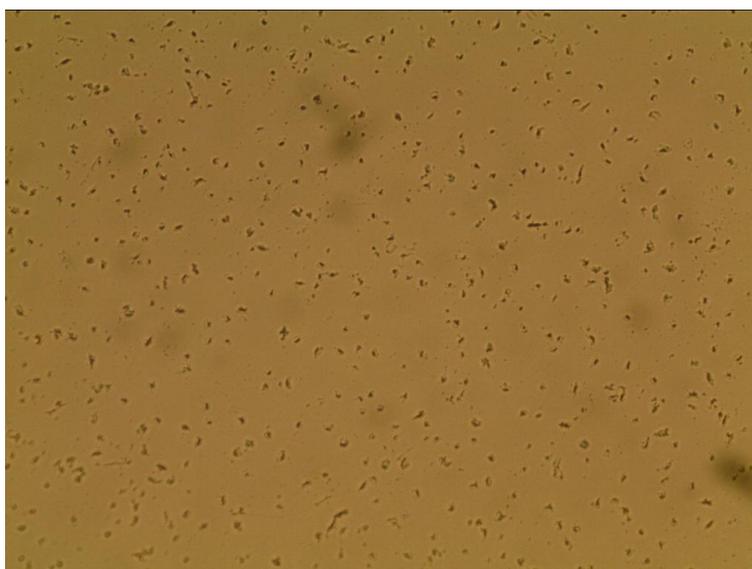
b) Morphologie du mélange E7/TiO₂

Figure III-16 : Dispersion des nanoparticules dans l'E7 (Analyseur/Polariseur parallèle)

40x



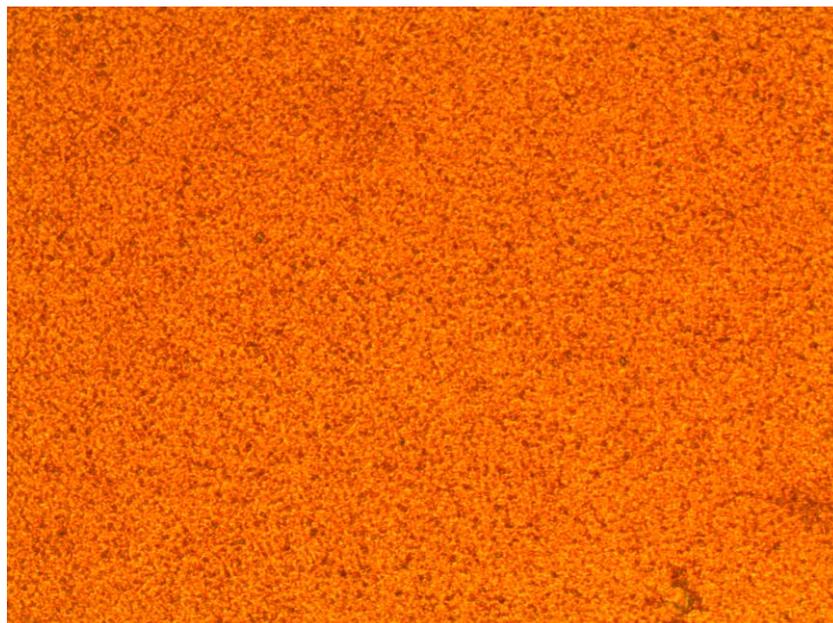
a) Morphologie de la matrice TPGDA



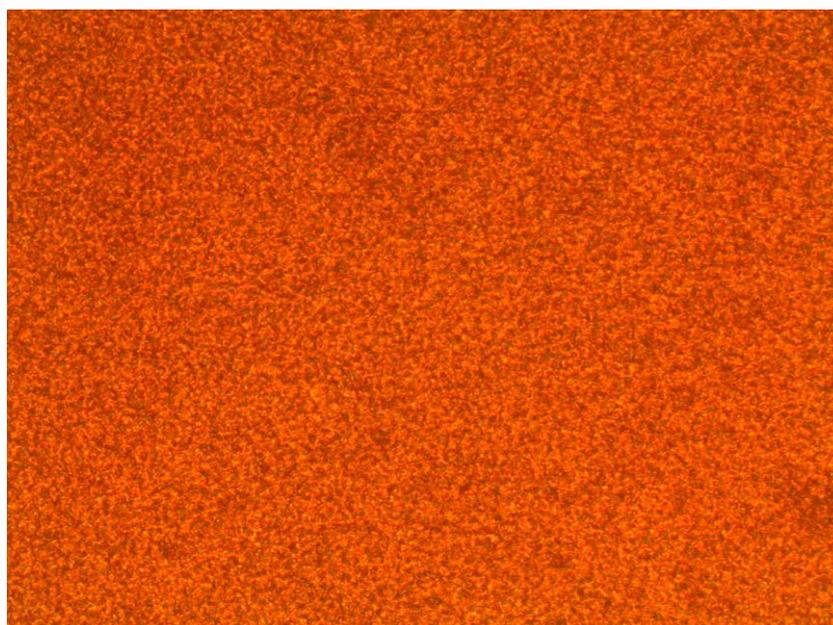
b) Morphologie du système TPGDA/ TiO₂

Figure III-17: Dispersion des nanoparticules dans la matrice TPGDA (Analyseur/Polariseur parallèle)

Les nanocomposites TPGDA/E7/ TiO₂ présentent une morphologie différentes comparé au TPGDA/E7 comme on peut le constater sur la figure III-18. Le réseau est réticulé, on peut dire que les gouttelettes du E7 ségréguées sont difficilement observables pour un grossissement de 40x. Cela est dû à la réduction de taille des gouttelettes après l'ajout du TiO₂, comme on observe une population importante des objets.

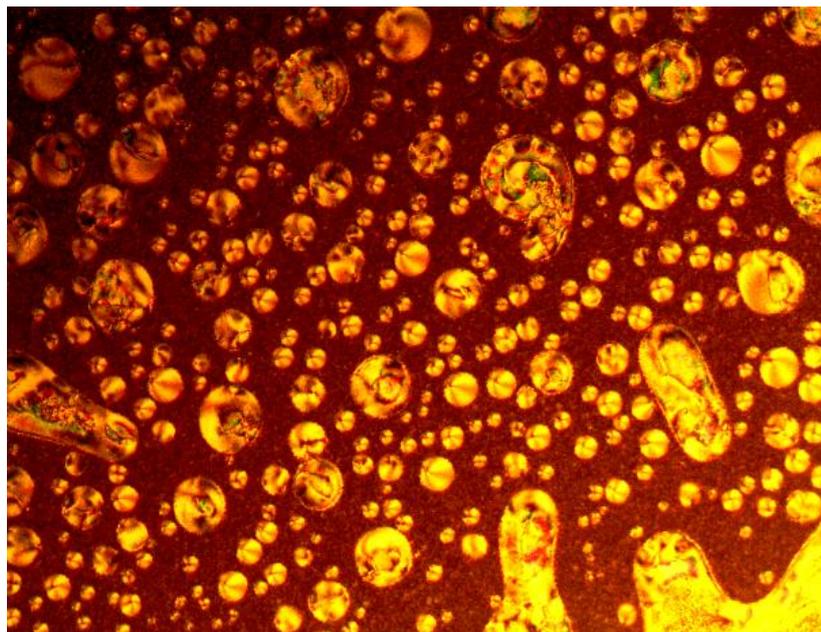


a) TPGDA/E7 30/70 (% massique)

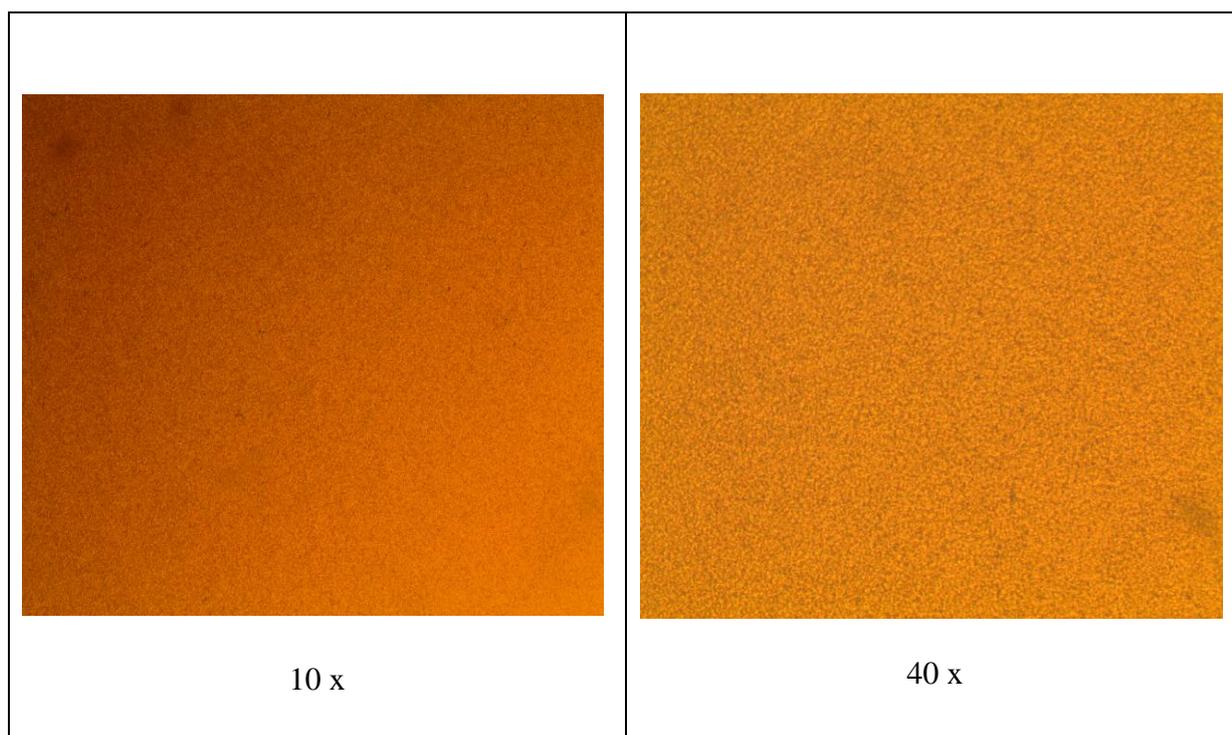


b) TPGDA/E7/TiO₂ 29,9/70/0,1 (% massique)

Figure III-18 : Morphologie du système TPGDA/E7 avec et sans TiO₂ (Analyseur/Polariseur parallèle) 40x



a) GPTA/E7 10 x



b) GPTA/E7/ TiO₂

Figure III-19 : Morphologie du système GPTA/E7 (Analyseur/Polariseur parallèle) 40x

Egalement pour le système GPTA/E7/ TiO₂, suivant la figure III-19, on voit le changement radical de la morphologie entre le GPTA/E7 et GPTA/E7/ TiO₂, on constate qu'on passe d'une morphologie présentant des tailles des gouttelettes très grandes avec des formes différentes, à une morphologie présentant des gouttelettes difficilement observables après l'ajout des nanoparticules TiO₂. Ce résultat est probablement dû à la fonctionnalité du GPTA égale à 3 (f=3), le réseau de la matrice GPTA est très réticulé sans la présence du TiO₂ le nombre de points de réticulation est élevé ce qui a causé l'apparition des domaines de taille importante (un éclatement) ;

Tandis qu'en présence de TiO₂ le réseau devient moins réticulé d'où la réduction des tailles des gouttelettes du cristal liquide et augmentation du nombre des objets nématiques.

Tous ces résultats restent à confirmer avec l'analyse électro-optique pour voir l'effet de TiO₂ sur l'orientation des gouttelettes du E7 sous application du champ électrique.

Références

- [1] R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, *Studying Polymer-Dispersed Liquid Crystal Formation by FTIR Spectroscopy 2 Phase Séparation and Ordng. Macromolecules* (2000).
- [2] W. Bentley, J. L. Koenig, *Studying the Curing Kinetics of Diacrylate by Using infrared Specroscopy. Appl. Spectroscopy* **51**, 1453 (1997).
- [3] S. D. Heavin, B.M. Fung *SPIE* **1455**, 13 (1991).
- [4] U.Maschke, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, *J.Thermal Anal.* 51, 737, (1998).
- [5] E. Nastal, E. Zuranska, M. Mucha, *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 455 (1999).
- [6] Y. Fung, D.-K. Yang, S. Ying, L.-C. Chien, S. Zumer, and J. Doane, *Liq. Cryst.* **19**, 797 _1995_.

CONCLUSION

Ce projet avait pour donc pour objectif l'élaboration, la caractérisation et l'étude de films minces des matériaux nanocomposites polymères/cristaux liquides/nanoparticules inorganiques à matrice acrylique par polymérisation sous rayonnement UV (polymérisation PIPS).

Les systèmes utilisés sont des mélanges formés à partir de cristal liquide E7 et de deux monomères acryliques, le TPGDA, et le GPTA. Notre choix des nanoparticules c'est porté sur le dioxyde de titane TiO_2 . L'étude est basée sur l'effet de ces nanoparticules sur la séparation de phases en analysant la transmission optique de ces matériaux.

Une étude sur l'opacité des films pour les mélanges monomère/cristal liquide à différente composition a été menée afin de montrer la composition idéale présentant une transmission à l'état OFF très faible. La morphologie de ces films par MOP nous a permis de voir l'évolution de la taille des gouttelettes du cristal liquide E7 ségréguées suivant la concentration en cristal liquide ainsi que argumenté les résultats de l'étude de la transmission. L'analyse par infrarouge de ces systèmes a été effectuée pour compléter la caractérisation de ces mélanges monomères/cristaux liquides, a révélé des taux de conversion élevés supérieur à 95%.

On est arrivé à conclure suivant les résultats intéressants obtenus que les mélanges 30/70 TPGDA /E7 et 20/80 GPTA/E7 donne de meilleure propriété électro-optiques (T_{OFF}).

L'effet de l'ajout des nanoparticules TiO_2 dans les systèmes TPGDA /E7 et GPTA/E7 à été constaté par analyse UV-visible où on a observé un décalage de la bande caractéristique des PDLC vers le domaine de visible à partir de 400nm. L'étude par spectroscopie infrarouge à révélé la présence des bandes de TiO_2 à 1425 et 1542cm^{-1} .

Enfin les résultats de l'investigation de la morphologie de ces matériaux PDLC dopés par le TiO_2 par MOP ont montrés une réduction de la taille des gouttelettes du cristal liquide et une population des domaines nématiques plus importants comparés à la population de ces domaines dans les matériaux PDLC.