



MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Des Matériaux

Par :

M^{me} BELAID Nouria

Sur le thème

Diagramme de phase d'un mélange oligomère acrylique /cristal liquide

Soutenu publiquement le 21 juin 2026 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{me} BEDJAOUI Lamia	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
M ^{me} BOURICHE Amina	Maitre de conférences A	Université de Tlemcen	Examinatrice
M ^{me} Kazi Aoual yamina	Maitre de conférences B	Université de Tlemcen	Encadrante

Année Universitaire : 2025~ 2026

Dédicaces

C'est avec une profonde émotion et une immense gratitude que je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui ont marqué mon parcours et qui ont contribué à la réalisation de cette étape importante de ma vie.

À mes très chers parents, ma mère et mon père, véritables sources d'amour, de sagesse et de lumière. Aucun mot ne saurait exprimer pleinement ma reconnaissance pour les sacrifices consentis, l'affection inconditionnelle, les encouragements constants et le soutien indéfectible que vous m'avez toujours accordé. Votre confiance en moi a été ma plus grande force et votre présence mon plus précieux refuge. Que Dieu vous préserve, vous comble de santé, de bonheur et vous récompense pour tout ce que vous avez fait pour moi.

À mes chères sœurs, pour leur affection sincère, leur présence bienveillante et leur soutien précieux qui m'ont accompagnée tout au long de ce parcours.

À mes ami(e)s, anciens et nouveaux, qui ont partagé avec moi des moments inoubliables, des joies, des défis et de précieux instants de complicité. Votre amitié et vos encouragements ont grandement contribué à mon épanouissement personnel et académique.

À toutes les personnes qui consacrent leur vie au service des autres et au progrès de l'humanité. Leur dévouement, leur générosité et leur engagement constituent pour moi une source permanente d'inspiration et d'admiration.

Enfin, à toutes celles et ceux qui ont cru en moi, m'ont soutenue de près ou de loin et ont contribué à la réussite de ce travail, j'adresse ma plus sincère reconnaissance et ma profonde gratitude.

Remerciements

Ce travail de mémoire de master a été réalisé au laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM), de la faculté des sciences à l'université de Tlemcen.

Ma plus grande gratitude à la personne sans laquelle je n'aurais pas pu continuer mes études et plus précisément dans cette spécialité mon encadrante **Kazi Aoual yamina** Maitre de conférences B à l'université de Tlemcen, qui m'a tiré vers le haut. Je tiens à la remercier chaleureusement pour son expertise qui a été d'une valeur inestimable tout au long de ce processus. Ses connaissances approfondies, sa rigueur méthodologique et sa disponibilité constante ont été essentielles pour orienter mes recherches et garantir la qualité de mon travail.

J'exprime toute ma gratitude à Madame **BEDJAOUI Lamia**, professeure à l'université de Tlemcen, pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce travail et honorer de sa participation cette soutenance, je l'en remercie vivement. Que Madame **BOURICHE Amina**, Maitre de conférences A à l'université de Tlemcen, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements, pour avoir bien voulu juger ce travail en tant qu'examinatrice.

Je voudrai également remercier l'ingénieur responsable au laboratoire LRM Monsieur **BENABDELLAH Sid Ahmed** et madame **BEN DJILALI Samira** pour son engagement, son dévouement et son aide qui ont été très précieuses.

Nouria Belaid

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.	INTRODUCTION	5
II.1	CRISTAUX LIQUIDES.....	5
II.2	HISTORIQUE.....	5
II.2	DEFINITION.....	6
II.3	CLASSIFICATION DE CRISTAL LIQUIDE	7
II.3.1	Cristaux liquides thermotropes.....	7
II.3.2	Cristaux liquides lyotropes.....	7
II.3.3	Cristaux liquides amphotropes :	8
II.4	LES DIFFERENTTES PHASES DU CRISTAL LIQUIDE	8
II.4.1	Phase nématique.....	8
II.4.2	Phase smectique.....	9
II.4.3	Phase cholestérique (N*)	9
II.4.4	Phase colonnaire.....	10
II.5	LES APPLICATIONS DES CRISTAUX LIQUIDES	11
II.5.1	Optoélectronique et Affichage.	11
II.5.2	Robotique Souple et Actionneurs	11
II.5.3	Énergie et Environnement	12
II.5.4	Biomédecine et Capteurs	12
II.5.5	Autres Applications Spécialisées.....	13
III	Oligomère.....	13
III.1	Définition	13
III.2	Classification des oligomères	13
III.3	Application des oligomères	14
IV	LES POLYMERES	15
IV.1	Definition.....	15
IV.2	CLASSIFICATION DE POLYMERES.....	15
IV.2.1	Selon leur source (origine).	15
IV.2.2	Selon l'architecture moléculaire et la disposition des unités (LCP et AP)	15

SOMMAIRE

IV.2.3	Selon la composition polymérique.....	16
IV.3	Structure des polymères.....	16
IV.4	Synthèse des polymères	18
IV.4.1	Polymérisation par addition	18
IV.4.2	Polymérisation par condensation	19
IV.5	Applications biomédicales des polymères	19
V.	LES CRISTAUX LIQUIDES DISPERSES DANS UN POLYMERE (PDLC)	19
V.1	Propriétés Optiques et Commutation.....	20
V.2	Les propriétés électro-optiques.	20
V.3	Propriétés Morphologiques et Structurelles.....	20
V.4	Applications des composites PDLC.....	21
V.5	SEPARATION DE PHASES PDLC.....	21
V.5.1	Séparation de phase induite par polymérisation (PIPS)	22
V.5.2	Séparation de phase induite par solvant (SIP)	22
V.5.3	Séparation de phase induite par la température (TIPS).....	22
V.5.4	Encapsulation (Méthode par émulsion)	22
VI	Recyclage des cristaux liquides	23
VII	Conclusion.....	24

Chapitre II : Méthodologies expérimentales

I.	Introduction.....	32
II	Matériaux utilisés.....	32
II.1	Cristaux liquides	32
II.2	L'oligomère	34
II.3	Photoamorceur	35
II.4	Agent réticulant.....	35
II.5	Elaboration des matériaux utilisés	36
II.5.1	Préparation des mélanges.....	36
II.5.2	Préparation des cellules	37
II.6	Préparation film PDLC	38
II.6.1	Polymérisation par exposition aux rayons UV	38
III.	Techniques d'analyses expérimentales	39
III.1	Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	39
II.1.1	Principe.....	40
II.1.2	Matériel.....	40

II.1.3	Spectre infrarouge d'Acrylate de silicone aliphatique pur	41
III.2	Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	41
III.2.1	Principe de fonctionnement.....	42
III.2.2	Matériel.....	43
III.2.3	Caractérisation des matériaux	43
III.3	Microscope Optique a lumière Polarisant (MOP).....	44
III.3.1	Principe de fonctionnement.....	45
IV	Conclusion.....	46

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

I.	Introduction.....	50
II.	Système Silicone acrylate aliphatique / cristal liquide E7.....	50
II.1	Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	50
II.1.1	Le spectre FTIR du Silicone acrylate aliphatique.....	50
II.1.2	Le spectre FTIR du cristal liquide E7	52
II.1.3	Superposition de spectre FTIR du système Silicone acrylate aliphatique /cristal liquide E7...	53
II.2	Analyse enthalpique Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	54
II.2.1	Thermogramme DSC du cristal liquide E7.....	54
II.2.2	Superposition de système de Silicone acrylate aliphatique /cristal liquide E7.....	55
II.3	Analyse morphologique par microscopie optique à lumière polarisée (MOP)	56
II.3.1	Etude de la morphologie en fonction de la température.....	56
II.3.2	Variation de la morphologie en fonction de la composition.....	58
II.4	Diagramme de phases par microscopie optique à lumière polarisée MOP.....	59
II.4.1	Diagrammes de phases du système Silicone acrylate aliphatique /E7.....	59
III.	Système Silicone acrylate aliphatique / cristal liquide recyclé CLR.....	62
III.1	Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	62
III.1.1	Superposition spectres FTIR système Silicone acrylate aliphatique /CLR.....	63
III.2	Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	65
III.2.1	Superposition de thermogrammes DSC des systèmes de (CLR) et du silicone acrylate aliphatique.....	66
III.3	Analyse morphologique par microscopie optique à lumière polarisée (MOP).....	67
III.3.1	Etude de la morphologie du cristal liquide recyclé	67
III.3.2	Variation de la morphologie en fonction de température	68
III.3.3	Variation de la morphologie en fonction de composition.....	70
III.4	Diagramme de phases par Microscope optique polariseur (MOP)	71

SOMMAIRE

III.4.1	Diagrammes de phases du système Silicone acrylate aliphatique /Cristal liquide recyclé.....	71
III.4.2	Comparaison des systèmes de silicone acrylate aliphatique /E7 et silicone acrylate aliphatique /CLR.....	73
III.5	Morphologie des systèmes Silicone acrylate aliphatique/ (E7, CLR) après polymérisation.....	73
III.5.1	Etude de la morphologie du système Silicone acrylate aliphatique /E7 après polymérisation.	73
III.5.2	Etude de la morphologie du système Silicone acrylate aliphatique /CLR après polymérisation.....	75
III.5.3	Comparaison des systèmes de silicone acrylate aliphatique /E7 et silicone acrylate aliphatique /CLR après polymérisation.	75
IV	Conclusion.....	76

Figure I. 1	Les chercheurs Friedrich Reinitzer et Otto Lehmann.....	6
Figure I. 2	Représentation schématique des différents états de la matière.....	6
Figure I. 3	Exemples de cristaux liquides : (a) calamitique, (b) discotique.....	7
Figure I. 4	Disposition des molécules dans la mésophase nématique N.....	8
Figure I. 5	Disposition des molécules dans la mésophase smectique (SMA) (SMC).....	9
Figure I. 6	(a) Structure de la phase cholestérique, (b) Orientation du directeur dans une phase cholestérique en fonction du pas de l'hélice.....	10
Figure I. 7	Organisation des cristaux liquides discotiques et formation des mésophases colonnaires à partir de l'empilement moléculaire.....	10
Figure I. 8	Polymères linéaires.....	16
Figure I. 9	Les polymères ramifiés.....	17
Figure I. 10	Les polymères en étoile.....	17
Figure I. 11	Les polymères en réticulation.....	18
Figure II.1	Structure chimique cristal liquide E7.....	33
Figure II.2	Structure chimique de silicone acrylate aliphatique.....	35
Figure II.3	Structure chimique du 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan- 1-one.....	35
Figure II.4	1,6-Hexanediol diacrylate.....	36
Figure II.5	Cellule.....	38
Figure II.6	Chambre UV.....	38
Figure II.7	Différents procédés d'élaboration des matériaux PDLC.....	39
Figure II.8	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.....	40
Figure II.19	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.....	41
Figure II.10	Spectre infrarouge d'acrylate de silicone aliphatique	41
Figure II.11	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	42
Figure II.12	Cycle thermique pour l'analyse DSC.....	43
Figure II.13	Thermogramme DSC d'acrylate de silicone aliphatique.....	44
Figure II.14	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier	44
Figure II.15	Programme de température pour l'analyse MOP.....	45
Figure III.1	Spectre infrarouge du Silicone acrylate aliphatique.....	50
Figure III.2	Spectre infrarouge du cristal liquide E7.....	52
Figure III.3	Superposition des spectres du système Silicone acrylate aliphatique /E7 à	

	À différents pourcentages en E7 avec zoom sur les bandes caractéristiques Du mélange.....	54
Figure III.4	Thermogramme DSC du cristal liquide E7.....	55
Figure III.5	Thermogrammes des systèmes Silicone acrylate aliphatique / E7 à différentes compositions de E7.....	56
Figure III.6	Évolution morphologique du système Silicone acrylate aliphatique / E7 (90 %) en fonction de la température observés par MOP (grossissement 10.X)	58
Figure III.7	Morphologie des échantillons de Silicone acrylate aliphatique /E7 à différentes concentrations observées à 30°C : Etat nématique-isotrope.....	59
Figure III. 8	Evolution de la transition (n-i) du mélange d'Silicone acrylate aliphatique / E7...	61
Figure III.9	Spectre infrarouge du cristal liquide recyclé (CLR).....	62
Figure III.10	Superposition spectres système Silicone acrylate aliphatique /CLR à différents pourcentages en CLR avec zoom sur les bandes caractéristiques du mélange.....	64
Figure III .11	Thermogramme DSC du cristal liquide recyclé.....	66
Figure III 12	Thermogramme des systèmes Silicone acrylate aliphatique /CLR à différentes proportions lors du deuxième chauffage.....	66
Figure III.13	Variation de la morphologie du cristal liquide recyclé.....	68
Figure III.14	Variation de la morphologie du système en fonction de la température ...	69
Figure III.15	Texture des échantillons du Silicone acrylate aliphatique /CLR à différentes concentrations observées à 30°C : Etat nématique-isotrope.....	71
Figure III.16	Diagrammes de phases du Silicone acrylate aliphatique /CLR ((a) Refroidissement (b) Chauffage)	72
Figure III.17	Morphologie du système Silicone acrylate aliphatique/E7 après polymérisation. (a) 40% E7, (b) 60% E7 (Refroidissement).....	74
Figure III.18	Etude de la morphologie du système Silicone acrylate aliphatique /CLR Après polymérisation.....	75

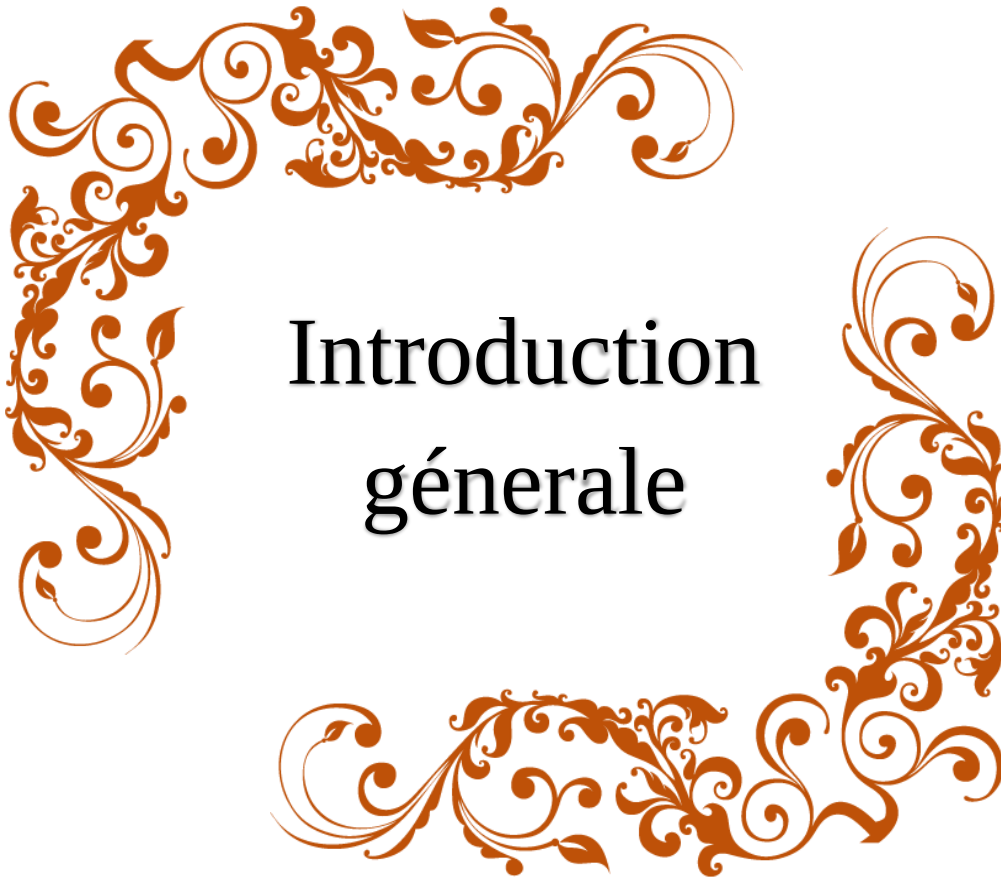
Liste des tableaux

Tableau II.1	Composition du cristal liquide E7.....	34
Tableau II.2	Propriétés du silicone acrylate aliphatique	37
Tableau II.3	Mélanges de silicone/cristal liquide préparés	39
Tableau II.4	Mélanges de silicone/(E7.CLR) préparés pour la polymérisation	40
Tableau III.1	Les bandes d'absorption caractéristiques du silicone acrylate aliphatique.....	51
Tableau III.2	Les bandes d'absorption caractéristiques du E7.	53
Tableau III .3	Les bandes d'absorption caractéristiques du cristal liquide recyclé (CLR).....	63

Liste des abréviations et acronymes

- **CL** : Cristal liquide.
- **E7** : CL nématique : mélange eutectique.
- **CLR** : Cristal liquide recyclé.
- **HDDA** : Diacrylate de 1,6-hexanediol.
- **Darocur 1173**: 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propane-1-one.
- **DSC** : Analyse Enthalpique Différentielle (Differential Scanning Calorimetry).
- **FTIR** : Infra-Rouge à Transformée de Fourier MOP : Microscopie Optique à lumière Polarisée.
- **PDLC** : Cristal liquide dispersé dans une matrice polymère.
- **LCD**: Liquid Crystal Display.
- **LCP**: Liquid Crystal Polymer
- **ECL** : Liquid Crystal Elastomer (LCE) (Élastomère à cristaux liquides)
- **PIPS** : Séparation de phase induite par polymérisation.
- **SIPS** : Séparation de phase induite par évaporation du solvant.
- **TIPS** : Séparation de phase induite thermiquement.
- **Tg** : Température de transition vitreuse.
- **TNI** : Température de transition Nématique-Isotrope.
- **UV** : Ultra-Violet.

- **SmA** : la phase smectique A.
- **SmB** : la phase smectique B.
- **SmC** : la phase smectique C.
- **N*** : La phase cholestérique.



Introduction générale

Introduction

Le présent travail s'inscrit dans le cadre des recherches menées au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules de l'Université de Tlemcen, consacrées à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux composites polymère/cristal liquide.

Les cristaux liquides occupent une place importante dans de nombreux domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique et les dispositifs d'affichage, en raison de leurs propriétés physiques particulières et de leur grande sensibilité aux stimuli externes. Parmi les matériaux les plus étudiés, le cristal liquide commercial E7 se distingue par sa stabilité, sa large plage de mésophase nématique et ses remarquables propriétés électro-optiques. Parallèlement, l'utilisation de cristaux liquides recyclés suscite un intérêt croissant dans le contexte du développement durable et de la valorisation des déchets électroniques.

Le recyclage des écrans à cristaux liquides en fin de vie constitue aujourd'hui un enjeu environnemental majeur. La complexité de ces dispositifs, composés de différentes phases de cristaux liquides ainsi que de nombreux additifs fonctionnels, rend leur traitement et leur valorisation particulièrement délicats. Face à l'augmentation continue des déchets électroniques et aux exigences environnementales actuelles, le développement de procédés de recyclage efficaces permettant la récupération et la réutilisation des cristaux liquides apparaît comme une nécessité ^[1].

Parmi les matériaux à base de cristaux liquides, les composites de type PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal) occupent une place privilégiée. Ces systèmes, constitués de microgouttelettes de cristal liquide dispersées dans une matrice polymérique, appartiennent à la famille des matériaux intelligents. Ils présentent des propriétés optiques et électro-optiques particulièrement intéressantes, notamment leur capacité à passer d'un état diffusant à un état transparent sous l'action d'un champ électrique. Cette caractéristique leur confère un fort potentiel d'application dans les vitrages intelligents, les dispositifs d'affichage et les composants photoniques.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'élaboration de composites polymère/cristal liquide afin d'optimiser leurs propriétés morphologiques, optiques et électro-optiques. Plusieurs matrices polymériques ont ainsi été étudiées au sein de notre laboratoire, utilisant l'isobornyl

¹ Li, X, Li, P, Lu, Y, Yin, J, & Yan, H, (2025), Liquid Crystal monomers as emerging contaminants: contaminated distribution, environmental behavior, detection technologies, and future challenges, Environment & Health, 3(10), 1125-1138.

acrylate (IBOA) et le poly (2-éthylhexyl acrylate) (P-2EHA), polysiloxanes (PMPS) associés au cristaux liquides (E7 et 5CB) .

Dans ce contexte, plusieurs études ont porté sur le comportement de phase, la morphologie et les propriétés électro-optiques des systèmes PDLC. À titre d'exemple, Bouriche, Bedjaoui Alachaher et Maschke ont étudié le comportement de phase et la réponse électro-optique de systèmes composés de cristaux liquides nématiques et de poly(2-éthylhexyl acrylate) . Par ailleurs, Roussel, Buisine, Maschke, Coqueret et Benmouna ont analysé les diagrammes de phase ainsi que la morphologie de systèmes PDLC à base de mélanges de cristaux liquides nématiques et d'acrylates monofonctionnels, mettant en évidence l'influence des interactions polymère/cristal liquide sur la séparation de phase et la structure finale des composites . Cependant, l'exploration de nouvelles matrices susceptibles d'améliorer les performances des films PDLC demeure un domaine de recherche actif [²⁻³].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à un oligomère de silicone d'acrylate aliphatique associé au cristal liquide E7. Ce choix est fait par rapport aux propriétés spécifiques de cette matrice, notamment sa flexibilité, sa faible énergie de surface, sa transparence optique et sa bonne compatibilité avec les cristaux liquides, favorisant ainsi une séparation de phase contrôlée et une morphologie plus homogène des domaines de cristal liquide.

La première partie de cette étude est consacrée à l'analyse du comportement de phase d'un système binaire constitué de l'oligomère acrylate de silicone aliphatique et du cristal liquide E7. L'objectif est d'établir un diagramme de phases reliant la température, la composition du mélange et les différents domaines de stabilité des phases isotrope, nématique et biphasée. Pour cela, deux techniques complémentaires sont mises en œuvre : la microscopie optique polarisée (MOP), permettant l'observation des textures et des transitions de phase, et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), utilisée pour caractériser les phénomènes thermiques associés à ces transitions.

Dans un second temps, les mélanges sont polymérisés selon la technique de séparation de phase induite par polymérisation (PIPS, Polymerization Induced Phase Separation). Le

² Mr NEMICHE Mohammed Riyad, Etude des propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères et de cristaux liquides recyclés, Soutenu publiquement le 25 juin 2023 à Tlemcen.

³ Agarwal, S., Srivastava, S., Joshi, S., Tripathi, S., Singh, B. P., Pandey, K. K., & Manohar, R. (2024). A comprehensive review on polymer-dispersed liquid crystals: mechanisms, materials, and applications. *ACS Materials Au*, 5(1), 88-114.

système de formulation comprend l'oligomère acrylate de silicone aliphatique, le diacrylate de 1,6-hexanediol (HDDA) utilisé comme agent réticulant, ainsi qu'un photoinitiateur adapté. Sous irradiation ultraviolette, la polymérisation conduit à une séparation de phase entre le réseau polymérique en formation et le cristal liquide, donnant naissance à des films PDLC caractérisés par la dispersion du cristal liquide sous forme de microgouttelettes au sein d'une matrice polymérique tridimensionnelle.

Enfin, une étude comparative est réalisée en remplaçant le cristal liquide commercial E7 par un cristal liquide recyclé extrait d'écrans LCD en fin de vie. Cette approche vise à évaluer le potentiel de réutilisation des cristaux liquides recyclés dans l'élaboration de composites PDLC et à comparer leurs performances à celles obtenues avec le cristal liquide commercial.

L'ensemble de ces travaux contribue à une meilleure compréhension des interactions entre les cristaux liquides et les matrices polymériques à base d'acrylate de silicone. Les résultats obtenus mettent en évidence l'intérêt de cette matrice pour l'élaboration de films PDLC présentant une morphologie plus régulière et des propriétés électro-optiques prometteuses, tout en ouvrant des perspectives intéressantes pour la valorisation des cristaux liquides recyclés dans des applications à haute valeur ajoutée [4].

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré aux généralités relatives aux cristaux liquides, aux polymères et aux composites de type PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal). Il présente également un aperçu des principales stratégies de valorisation des cristaux liquides en fin de vie, dans un contexte de développement durable et de gestion des déchets électroniques.

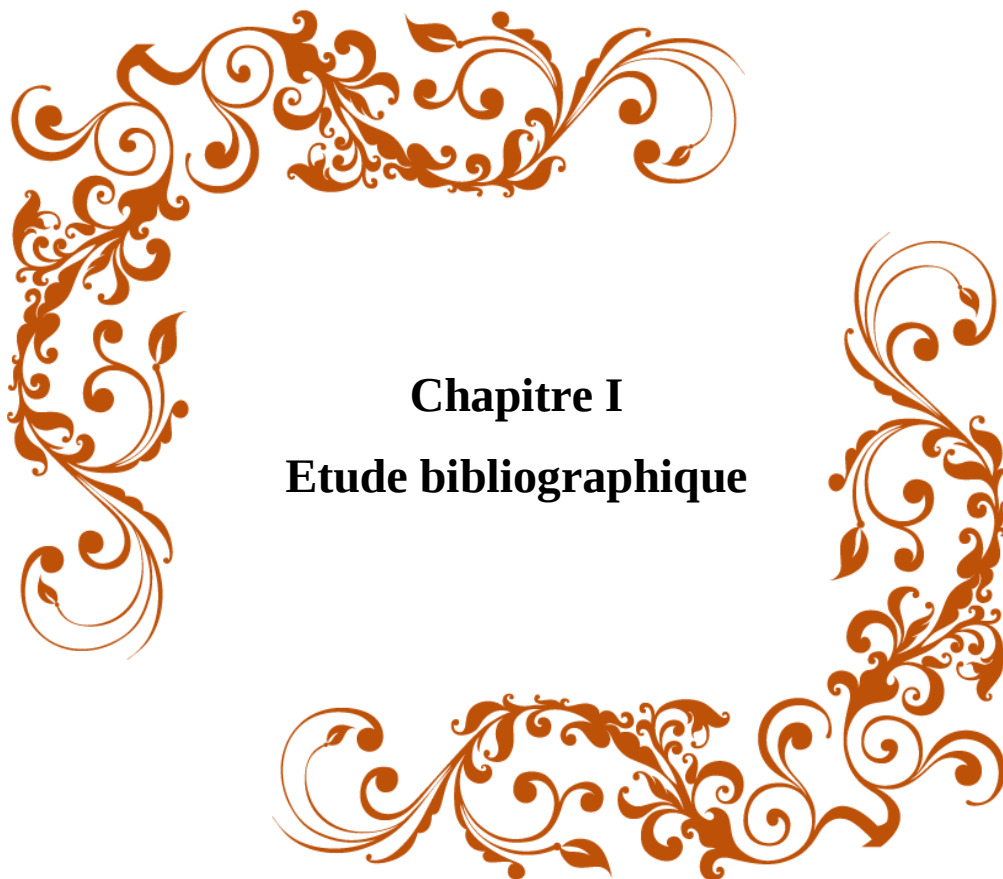
Le deuxième chapitre décrit les matériaux utilisés au cours de cette étude, à savoir le cristal liquide E7, l'oligomère acrylate de silicone aliphatique, le diacrylate de 1,6-hexanediol (HDDA) ainsi que l'initiateur photochimique. Il expose également les méthodes expérimentales mises en œuvre, notamment l'étude des diagrammes de phases et l'élaboration des films PDLC par les procédés de séparation de phase induite par polymérisation (PIPS) et de séparation de phase induite thermiquement (TIPS).

Le troisième chapitre est dédié à l'étude expérimentale du système à base de cristal liquide E7 et du système à base de cristal liquide recyclé. Il présente et analyse les diagrammes de phases

⁴ Lee, K, Corrigan, N, & Boyer, C, (2023), Polymerization induced microphase separation for the fabrication of nanostructured materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 62(44), e202307329.

ainsi que la morphologie des domaines de cristal liquide et les caractéristiques des films PDLC obtenus.

Le quatrième chapitre propose une étude comparative entre le cristal liquide commercial E7 et le cristal liquide recyclé. Cette comparaison permet d'évaluer l'influence de la nature du cristal liquide sur la morphologie des composites PDLC et sur leurs propriétés, tout en contribuant à une meilleure compréhension des interactions entre matrices polymériques et cristaux liquides. Enfin, une conclusion générale synthétise les principaux résultats obtenus et ouvre des perspectives pour des travaux futurs.



Chapitre I
Etude bibliographique

I. Introduction

Ce premier chapitre présente une synthèse bibliographique des notions essentielles liées à ce travail. Les concepts fondamentaux des cristaux liquides y sont abordés, notamment leurs différentes phases, les mésogènes, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs domaines d'application récents. Une attention particulière est également accordée aux cristaux liquides recyclés issus des écrans LCD.

Par la suite, les notions fondamentales relatives aux polymères ainsi que leurs principales classifications sont présentées.

Enfin, les composites polymère/cristal liquide (PDLC) sont décrits, ainsi que les différentes méthodes d'élaboration des films à cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère.

II. Cristaux liquides

2.1 Historique

Les cristaux liquides ont été mis en évidence pour la première fois au milieu du XIX^e siècle. En 1850, W. Heinz observe que la stéarine passe par un état liquide trouble avant de devenir transparente à des températures plus élevées. Peu après, en 1854, R. Virchow en détecte la présence au sein de fibres nerveuses. [5-6]

La découverte déterminante survient en 1888, lorsque le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer [7], en étudiant le benzoate de cholestéryle, met en évidence l'existence de deux températures de fusion successives : le solide devient d'abord un liquide trouble, puis se transforme en un liquide transparent à plus haute température. Parallèlement, le physicien allemand Otto Lehmann confirme, à l'aide d'un microscope polarisant chauffant, l'existence de cette phase intermédiaire, présentant à la fois des propriétés fluides (telles que la formation de gouttelettes) et des propriétés optiques anisotropes caractéristiques des cristaux. C'est lui qui introduit en 1890 le terme de « **cristaux liquides** ». [5-7]

Bien que ces premières observations aient été fondamentales, le domaine des cristaux liquides ne connaît un réel essor qu'à partir de 1958, suite à la publication d'un article de synthèse de

⁵ P, J, Collings, Liquid crystals: Nature's delicate phase of matter (Princeton University Press, Princeton, 1990), Ch, 2.

⁶ Vaz, N.A., G.W. Smith, and G.P. Montgomery Jr. Polymer-dispersed liquid crystal films formed by e-beam cure. In Liquid Crystal Displays and Applications. 1990. SPIE.

⁷ Reinitzer, F, Contributions to the knowledge of cholesterol, Liquid Crystals, 1989.

Glenn Brown [⁸]. Le développement de nouveaux composés synthétiques dans les années 1960 a ensuite fortement stimulé la recherche, tant sur le plan fondamental que pour les applications technologiques, en particulier dans le domaine des dispositifs d'affichage.

Les travaux théoriques se poursuivent, comme ceux de Meyer sur la structure des gouttelettes (1969) ou de Dubois-Violette et Parodi sur leurs configurations énergétiques [⁹].

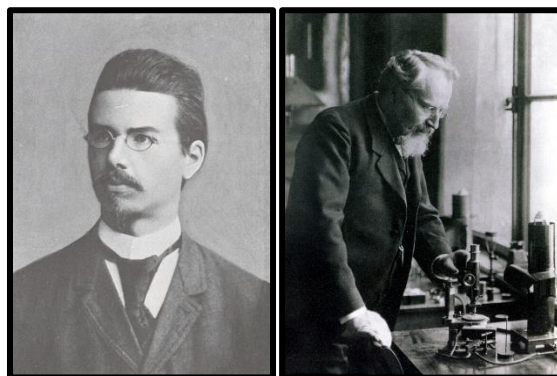


Figure I.1 : Les chercheurs Friedrich Reinitzer et Otto Lehmann

2.2 Définition

Les cristaux liquides sont des matériaux qui présentent des propriétés physiques intermédiaires entre les phases solides et liquides et un état de la matière (mésophase) qui combine l'anisotropie (ordre orientationnel) d'un solide cristallin et la fluidité d'un liquide isotrope. Il est caractérisé par un ordre tridimensionnel d'orientation et de position [¹⁰]

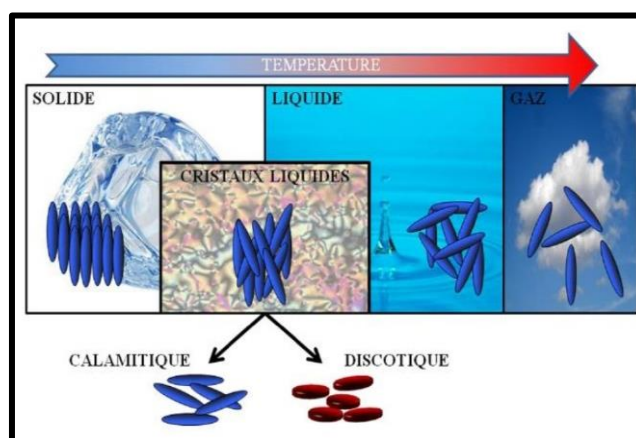


Figure I.2 : Représentation schématique des différents états de la matière.

⁸ Robinson, C, J, Ward, and R, Beevers, Liquid crystalline structure in polypeptide solutions, Part 2, Discussions of the Faraday Society, 1958, 25: p, 29-42.

⁹ Meyer, R, B, Piezoelectric effects in liquid crystals, Physical Review Letters, 1969, 22(18): p, 918.

¹⁰ Meyer, R, B, Piezoelectric effects in liquid crystals, Physical Review Letters, 1969, 22(18): p, 918.

2.3 Classification de cristal liquide

2.3.1 Les cristaux liquides thermotropes

Les cristaux liquides se classent en plusieurs familles parmi lesquelles les cristaux liquides thermotropes occupent une place prépondérante. Ils correspondent à des systèmes dont l'apparition de la phase mésomorphe est induite par une modification d'un paramètre thermodynamique intensif, le plus souvent la température ^[11]. Ainsi, sous l'effet d'un échauffement progressif, ces matériaux évoluent depuis un état solide ordonné vers un état intermédiaire partiellement structuré (mésophase), avant d'atteindre finalement un liquide isotrope totalement désordonné. Selon la configuration des molécules, les cristaux liquides thermotropes produisent deux sortes de mésophases ^[12].

- **Calamitiques** : Molécules en forme de bâtonnets, très utilisées pour les écrans LCD (phase nématique).
- **Discotiques** : Molécules en forme de disques qui s'empilent souvent pour former des colonnes (phase colonnaire)

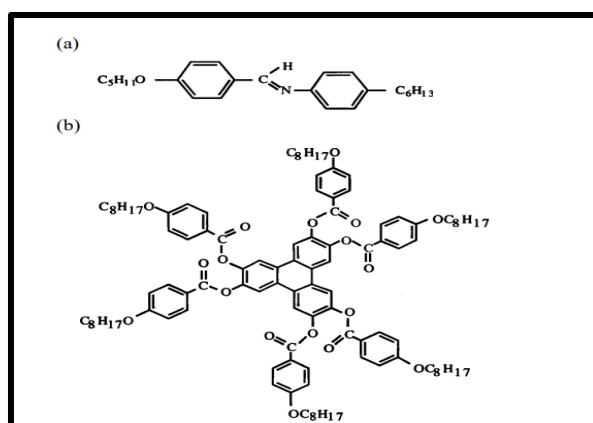


Figure I.3 Exemples de cristaux liquides : (a) calamitique, (b) discotique

2.3.2 Les cristaux liquides lyotropes

Les cristaux liquides lyotropes se forment principalement à partir de molécules amphiphiles (possédant une tête polaire et une queue non polaire) Ils sont des phases mésomorphes qui résultent de l'auto-organisation de molécules amphiphiles lorsqu'elles sont

¹¹ Ingo Dierking, Shakhawan Al-Zangana, Nanomaterials: Lyotropic Liquid Crystal Phases from Anisotropic Nanomaterials, vol. 7, 2017

¹² Guardia, J., Reina, J. A., Giamberini, M., & Montane, X. (2024). An up-to-date overview of liquid crystals and liquid crystal polymers for different applications: a review. *Polymers*, 16(16), 2293.

dissoutes dans un solvant, souvent l'eau. Leur formation n'est pas seulement liée à la température, mais aussi à la concentration du système, à la polarité de l'environnement et aux interactions moléculaires entre les segments hydrophiles et hydrophobes.

Cette organisation spontanée donne lieu à la création de diverses structures ordonnées comme les phases lamellaires, hexagonales, cubiques ou micellaires [13-12].

2.3.3 Les cristaux liquides amphotropes

Les cristaux liquides amphotropes sont définis comme des matériaux qui possèdent à la fois :

- Un comportement thermotrope : capacité à former des phases cristal liquide sous l'effet de la température, dans le matériau pur, entre l'état solide et l'état liquide isotrope [14].
- Un comportement lyotrope : capacité à former des phases cristal liquide sous l'effet de la concentration, lorsqu'il est mis en solution dans un solvant approprié.

2. 4 Les différentes phases d'un cristal liquide

2. 4.1 La phase nématique

La phase la plus proche de l'état liquide, la phase désordonnée des cristaux liquides est caractérisée par une absence d'ordre positionnel des molécules qu'elles possèdent un ordre d'orientation (elles pointent globalement dans la même direction) mais aucun ordre de position. Elle est très utilisée dans les technologies d'affichage (LCD) [12].

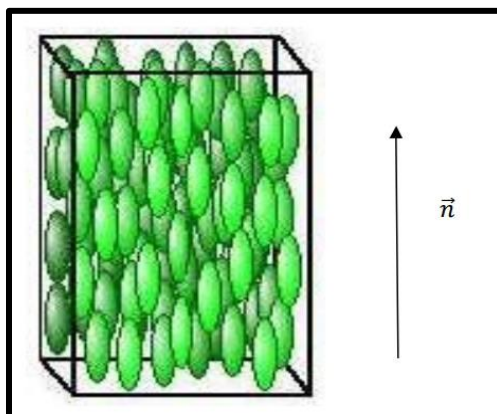


Figure I.4: Disposition des molécules dans la mésophase nématique N.

¹³ BOURICHE, A, Étude électro-optique des films PDLC à base de matrice acrylique, 2012.

¹⁴ Komaba, K, Yonehara, T, Ichikawa, M, & Goto, H, (2024), Amphotropic liquid crystal polyacetylene derivative bearing pyrimidine type mesogen, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 768(3), 163-174.

2.4.2 La phase smectique.

Phase smectique (du grec *smecma* = savon) :

Les phases smectique et nématique présentent une similarité liée à l'alignement des molécules selon un même axe directionnel ; toutefois, la phase smectique se distingue par la présence d'un ordre positionnel supplémentaire organisé en couches.

On peut citer trois différentes phases : la phase smectique A (SmA), la phase smectique B (SmB) et la phase smectique C (SmC).

- **La phase Smectique A** : Le directeur est perpendiculaire au plan smectique et il n'y a aucun ordre positionnel particulier dans la couche.
- **La phase Smectique B** : Le directeur est aussi perpendiculaire au plan smectique, mais les molécules dans ce cas sont arrangées dans un réseau d'hexagones dans chaque couche
- **La phase Smectique C** : Dans cette phase les molécules sont arrangées comme dans une mésophase smectique-A, mais le directeur est incliné d'un angle constant par rapport au plan smectique

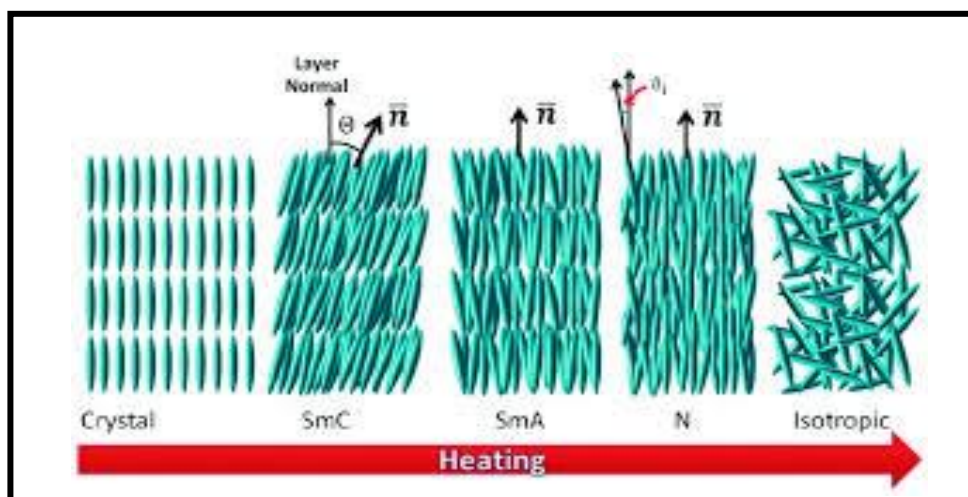


Figure I.5 : Disposition des molécules dans la mésophase smectique (SMA) (SMC).

2.4.3 La phase cholestérique (N*)

Phase cholestérique (dérivé du cholestérol) : Structure nématique tordue en hélice (chiralité) aussi connus sous le nom de « nématiques chiraux », sont constitués de molécules nématiques possédant des centres chiraux. Elle est très sensible à la température

utiliser pour la thermographie avec une propriété essentielle de la réflexion sélective de la lumière [15].

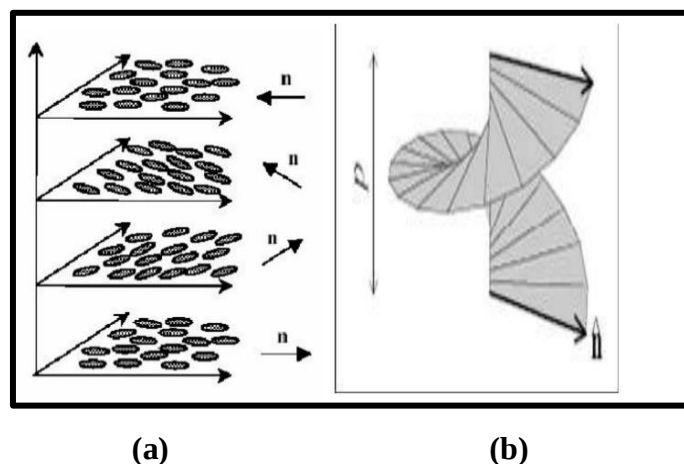
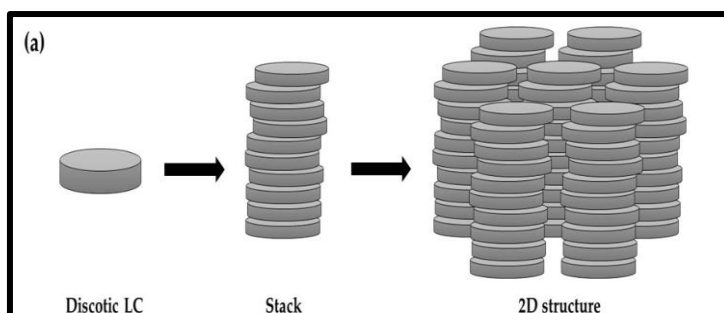


Figure I.6: (a) Structure de la phase cholestérique, (b) Orientation du directeur dans une phase cholestérique en fonction du pas de l'hélice [12].

2.4.4 Phase colonnaire

La phase colonnaire correspond à une mésophase formée par l'empilement de molécules discoïdes en colonnes sous l'effet des interactions π - π . Selon leur organisation, ces colonnes peuvent adopter différentes symétries. Dans les polymères à cristaux liquides, cette structure favorise la création de canaux unidimensionnels facilitant le transport sélectif des ions ou des protons. [12].



¹⁵ L, Wang, A, M, Urbas, Q, Li, Adv, Mater, 2020, 32, 1801335, 50, H, Nagai, X, Liang, Y, Nishikawa, K, Nakajima, K, Urayama.

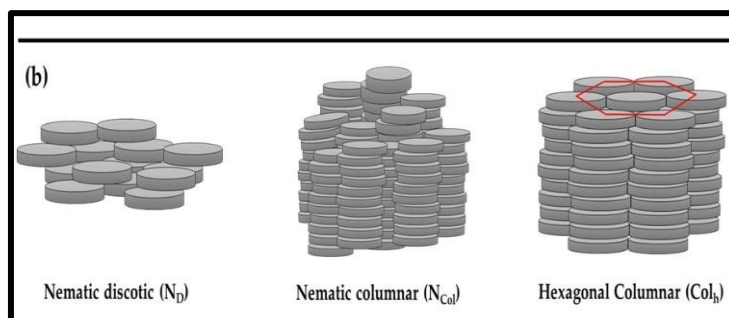


Figure I.7 : Organisation des cristaux liquides discotiques et formation des mésophases colonnaires à partir de l'empilement moléculaire [12].

2. 5 Applications des cristaux liquides.

Au cours des dernières années, l'utilisation des cristaux liquides a connu un essor important dans divers domaines d'application. Voici quelques exemples :

2.5.1 Optoélectronique et Affichage

- **Technologies d'affichage :**

Les cristaux liquides de faible masse moléculaire sont largement utilisés dans les écrans LCD [16-17]. Où leurs propriétés électro-optiques permettent de contrôler et de moduler la lumière dans de nombreux dispositifs optoélectroniques [18].

- **Photonique intelligente :** Les cristaux liquides sont utilisés pour créer des dispositifs optiques adaptatifs, des miroirs commutables et des lasers accordables [17].

¹⁶ Choi, Y, Choi, D, Choi, J, K, oh, K, S, Cho, E, Im, J, H, Singh, D, P, Kim, Y, K, Stimuli-Responsive Materials from Liquid Crystals, ACS Appl, Opt, Mater, 2023, 1, 1879–1897.

¹⁷Liu, Y., Ma, J., Yang, Y., Valenzuela, C., Zhang, X., Wang, L., & Feng, W. (2024). Smart chiral liquid crystal elastomers: Design, properties and application. *Smart Molecules*, 2(1), e20230025.

¹⁸ Devadiga, D, Tantri Nagaraja, A, Devadiga, D, Selvakumar, M, Minireview and Perspectives of Liquid Crystals in Perovskite Solar Cells, Energy Fuels 2024, 38, 854–868.

- **Encodage et sécurité :** Leurs propriétés optiques particulières favorisent le développement de technologies d'encodage de l'information, d'encres fluorescentes invisibles ainsi que de dispositifs de sécurité et d'anti-contrefaçon [¹⁹⁻²⁰⁻²¹].

2.5.2 Robotique Souple et Actionneurs

Les élastomères à cristaux liquides (ECL) sont employés dans la fabrication de robots souples capables d'effectuer des mouvements complexes sans structures rigides [²²] [²³].

- **Systèmes de tri autonomes :**

Des actionneurs intelligents basés sur les cristaux liquides peuvent analyser certaines propriétés optiques des objets et réaliser automatiquement des opérations de tri adaptées.

- **Muscles artificiels :**

Les ECL peuvent reproduire certains comportements biologiques en agissant comme des muscles artificiels capables de se contracter ou de se dilater sous l'effet de stimuli externes tels que la chaleur ou la lumière [¹⁷]

2.5.3 Énergie et Environnement

- **Cellules solaires et énergie :** Ils sont utilisés pour la capture de l'énergie solaire et l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques [²⁴⁻²³]

¹⁹Bi, W, Zheng, Z, Wang, Y, Shi, Z, Wang, K, Liu, Y, & Cao, S, (2023), Design, synthesis and properties of mesogen jacketed liquid crystalline polymers with fluorinated triphenylene pendants, *Journal of Molecular Liquids*, 391, 123225.

²⁰ Hinokimoto, A, Ono, T, Fujiwara, M, Mori, H, Akiyoshi, R, Nakamura, S, ... & Tanaka, D (2022), Synthesis and Strong π - π Interaction of Hexaazatriphenylene Derivatives with Alternating Electron-Withdrawing and-Donating Groups, *Chemistry–An Asian Journal*, 17(11), e202200225.

²¹ Xiong, X, P, Yang, Q, Wang, R, J, Zeng, L, Y, Yu, W, H, Chen, H, M, ... & Hu, P, (2023). Fast thermally-responsive azatriphenylene ionic discotic liquid crystalline polymers with shape-memory properties, *Polymer Chemistry*, 14(39), 4521-4529.

²²Naeem, A, Saeed, B, AlMohamadi, H, Lee, M, Gilani, M. A, Nawaz, R, ... & Yasin, M, (2024), Sustainable and green membranes for chemical separations: A review, *Separation and Purification Technology*, 336, 126271.

²³ Sharma, V, S, Sharma, A, S, Rathod, S, L, Mali, H, A, Suthar, D, Dhaka, M, S, & Shrivastav, P, S, (2023) , A New Conformationally Symmetrical Calix

²⁴Mu, B, Hao, X, Luo, X, Yang, Z, Lu, H, & Tian, W, (2024), Bioinspired polymeric supramolecular columns as efficient yet controllable artificial light-harvesting platform, *Nature Communications*, 15(1), 903.

Membranes de filtration : Les PCL permettent de créer des membranes de séparation pour le traitement des eaux usées, la capture du gaz carbonique ou la séparation des gaz [25-26-27].

- **Stockage d'énergie** : Ils servent de membranes conductrices d'ions pour les piles à combustible (PEMFC) ou les batteries au lithium, offrant une alternative performante aux matériaux traditionnels comme le Nafion [28-29].

2. 5.4 Biomédecine et Capteurs

- **Libération de médicaments** : Les cristaux liquides lyotropes peuvent former des nanostructures (Cubosomes, hexosomes) servant de nano porteurs pour les médicaments, permettant une libération contrôlée et ciblée dans l'organisme [30-17].
- **Capteurs et biosenseurs** : Ils sont utilisés pour détecter des variations de température, des gaz toxiques ou des interactions biologiques (comme la détection de protéines) [17].
- **Prothèses** : Leurs propriétés mécaniques et leur biocompatibilité ouvrent des perspectives pour la création
- D'implants et de prothèses intelligentes entes [17].

2.5.5 Autres Applications Spécialisées

- **Textiles intelligents** : Ils peuvent être intégrés dans des fibres pour créer des vêtements capables de changer de couleur sous l'effet d'une déformation mécanique ou d'un changement de température [17].

²⁵ Wen, Y, Wang, J, Wang, F, Wu, H, Zhou, J, Dai, Z, Guo, H, Recent Advances in Membranes Modified with Plant Polyphenols in Wastewater Treatment: A Review, Sep, Purif, Technol, 2024, 334, 125861.

²⁶ Yu, W, Xiong, L, Teng, J, Chen, C, Li, B, Zhao, L Lin, H, Shen, L, Advances in Synthesis and Application of Amphoteric Polymer-Based Water Treatment Agents. Desalination 2024, 574, 117280.

²⁷ Sun, Y, Wu, J, Zhu, X, Poly (Ionic Liquids) Membranes Preparation and Its Application. J, Mol, Struct, 2024, 1304, 137683.

²⁸ Liu, C, Cao, S, Yoshio, M, Ion-Conducting Non-Flammable Liquid Crystal-Polymer Composites for High-Frequency Soft Actuators. Adv, Funct. Mater. 2023, 33, 2300538.

²⁹ Suwa, S, Liu, C, Yoshio, M, Anisotropic Ion-Conductive Supramolecular Columnar Liquid Crystals Composed of a Benzonitrile Derivative and Ionic Liquids, Mater, Today Chem, 2023, 34, 101829.

³⁰ Gin, D, L, Pecinovsky, C, S, Bara, J, E, Kerr, R, L, Functional Lyotropic Liquid Crystal Materials, Struct, Bond, 2007, 128, 181-222.

- **Protection des surfaces** : Certaines phases de cristaux liquides discotiques sont utilisées comme films de protection contre la corrosion pour les métaux ou comme lubrifiants avancés [31,17].

III. OLIGOMERE

3.1 Définition

Un oligomère est une molécule constituée d'un nombre limité d'unités répétitives (monomères). Dans le domaine des polymères synthétiques, il peut également être défini comme une espèce intermédiaire dont le degré de polymérisation est insuffisant pour atteindre les propriétés, notamment le point de fusion, caractéristiques du polymère final. [32].

3.2 Classification des oligomères

La classification des oligomères repose sur plusieurs critères dépendant du domaine d'étude, notamment la chimie des polymères, la biophysique et la dermatologie. Elle peut être établie en fonction du degré de polymérisation, distinguant des oligomères de faible ou de plus élevé nombre d'unités répétitives, ainsi que selon la nature chimique des monomères, qu'ils soient homogènes ou hétérogènes. Elle prend également en compte la structure moléculaire, qui peut être linéaire, ramifiée ou cyclique, ainsi que le mode d'organisation des unités constitutives, conduisant à des séquences régulières ou aléatoires. Enfin, la fonctionnalité des oligomères, liée à la présence de groupes fonctionnels spécifiques, constitue un critère important influençant leurs propriétés physico-chimiques et biologiques [33].

3.3 Applications des oligomères

3.3.1 Généralités :

Les oligomères sont des espèces intermédiaires entre monomères et polymères, présentant des propriétés modulables qui leur confèrent de nombreuses applications.

- **Biomédecine et immunothérapie :**

- Les oligomères d'alpha-synucléine et de bêta-amyloïde sont impliqués dans les

³¹ Behera, P, K, Rao, S, Popoola, L, T, Swamirayachar, S, A, AlFalah, M, G, K, Kandemirli, F, ... & Achalkumar, A, S, (2023), Room temperature columnar liquid crystalline perylene bisimide as a novel corrosion resistant surface film for mild steel surface. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 9(1), 18.

³² Damier, P, (2025), Vers un traitement neuroprotecteur dans la maladie de Parkinson ? La « cible alphasynucléine », *Pratique Neurologique-FMC*, 16(1), 70-74.

³³ Odd-Even Effect of Polyesters 'Cyclic Oligomers and the Definition of Oligomers Based on Physicochemical Properties Joao Alberto Lopes 1, *, Fabiano Reniero 2, Claude Guillou 2 and Emmanouil Tsochatzis 3, †

Maladies neurodégénératives (Alzheimer, Parkinson), où ils constituent les formes les plus toxiques.

- Des anticorps monoclonaux (ex. prasinézumab, lecanemab) sont développés pour cibler ces oligomères et ralentir la progression de ces maladies [³²].
- **Colles moléculaires (molecular glues) :**
 - Petites molécules capables de stabiliser les interactions protéine–protéine.
 - Elles favorisent la dégradation de protéines pathogènes via le système des E3 ligases [³⁴].
- **Administration de médicaments :**
 - Stabilisation de nanoparticules de phosphate de calcium.
 - Formation de nano capsules permettant une libération contrôlée de principes actifs [³⁵].
- **Ingénierie tissulaire :**
 - Utilisation d'oligomères biocompatibles pour fabriquer des échafaudages poreux destinés à la régénération osseuse.
- **Cosmétique et dermatologie :**
 - Présents dans les crèmes hydratantes, écrans solaires et produits capillaires.
 - Amélioration de la texture et protection de la peau.
 - Applications dans le traitement des cicatrices et l'élimination des poux [³⁶].

IV. Les polymères

4.1 Définition

Le terme « polymère » dérive du grec polumeros, signifiant « constitué de plusieurs parties ». Dans les années 1920, Hermann Staudinger a établi que ces matériaux sont formés de longues chaînes moléculaires, désignées sous le terme de macromolécules. Ces dernières résultent de l'enchaînement répétitif d'unités structurales élémentaires, appelées monomères, liées entre elles par des liaisons covalentes. Le nombre de répétitions de ces unités, noté n , définit le degré de polymérisation.

³⁴Rui, H, Ashton, K, S, Min, J, Wang, C, & Potts, P, R, (2023), Protein–protein interfaces in molecular glue-induced ternary complexes: classification, characterization, and prediction, *RSC Chemical Biology*, 4(3), 192-215.

³⁵ Wei, J., Meisl, G., Dear, A. J., Michaels, T. C., & Knowles, T. P. (2025). Kinetics of amyloid oligomer formation. *Annual Review of Biophysics*, 54(1), 185-207. *Annual Review of Biophysics*, 2025 .

³⁶Bains, P., & Kaur, S. (2023). Silicone in dermatology: an update. *Journal of cutaneous and aesthetic surgery*, 16(1), 14-20. Bains, S Kaur - *Journal of cutaneous and aesthetic surgery*, 2023 - journals, lww, com.

Les polymères à cristaux liquides (LCP) sont définis comme des matériaux obtenus soit par la polymérisation de monomères mésogènes, soit par le greffage de monomères mésogènes sur la chaîne principale de polymères flexibles. Ces structures portent des unités mésogènes qui leur permettent de conserver un certain ordre d'orientation ou de position tout en gardant la fluidité d'un liquide [17].

4.2 Classification du polymère

Les polymères peuvent être classés selon divers critères, illustrant la richesse de leurs propriétés physico-chimiques ainsi que la diversité de leurs applications [37-38].

La littérature scientifique propose une classification multidimensionnelle des polymères et de leurs dérivés, incluant notamment les gels, les élastomères et les polymères antimicrobiens.

4.2.1 Selon leur source (origine)

- **Polymères naturels** : Contiennent des biopolymères tels que les polysaccharides (cellulose, l'amidon, chitine) ou les protéines (collagène, gélatine).
- **Polymères synthétiques** : Matériaux macromoléculaires élaborés artificiellement, soit pour reproduire certaines propriétés des biopolymères, soit pour des applications fonctionnelles spécifiques, tels que le polyéthylène glycol (PEG) et l'alcool polyvinylique (PVA) [39].

4.2.2 Selon l'architecture moléculaire et la disposition des unités (LCP et AP)

- **LCP (Cristaux liquides)** : Classés en polymères à cristaux liquides en chaîne principale (MCLCP) et en chaîne latérale (SCLCP). On distingue aussi les réseaux (LCN) et les élastomères à cristaux liquides (LCE) selon le degré de réticulation.
- **Architecture complexe (APs)** : Les polymères antimicrobiens sont classés selon leur topologie : linéaire, en étoile (star-shaped), ramifié, cyclique, ou encore en brosse (bottle-brush) [40-41].

4.2.3 Selon la composition polymérique

- **Homopolymères** : Utilisent une seule espèce de monomère.

³⁷Zhang, Y, et al, (2022) Synthetic Polymer Materials: Applications and Development.

³⁸Gao, H, (2024) Special Issue: "Synthesis of Advanced Polymer Materials 2,0.

³⁹Chelu, M, & Musuc, A, M, (2023), Polymer gels: Classification and recent developments in biomedical applications, Gels, 9(2), 161.

⁴⁰ Javadi, H, Lehnen, A, C, & Hartlieb, M (2025). Bio, inspirierte Kationische Antimikrobielle Polymere, Angewandte Chemie, 137(24), e202503738.

⁴¹ Y, Oda, S, Kanaoka, T, Sato, S, Aoshima, K, Kuroda, Biomacro-molecules **2011**, 12, 3581–3591.

- **Copolymères** : Formés de deux ou plusieurs monomères différents (statistiques, séquencés/diblocs ou multiblocs).
- **Réseaux polymères interpénétrés (IPN)** : Combinaison d'un polymère réticulé et d'un composant polymère non réticulé [⁴²⁻⁴³].

4.3 Structure des polymères

En chimie des polymères, plusieurs architectures fondamentales sont distinguées, chacune influençant directement les propriétés des matériaux, en particulier dans le cas des polymères antimicrobiens et des hydrogels [⁴⁴].

Les polymères **linéaires** représentent la forme la plus simple : les monomères s'enchaînent pour former une seule chaîne continue. Ils servent souvent de modèle de référence et peuvent imiter la structure des peptides naturels impliqués dans la défense immunitaire.

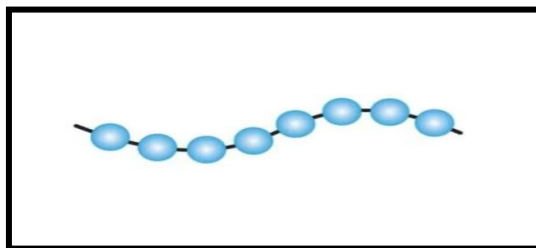
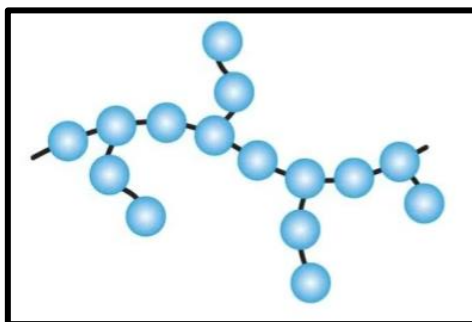


Figure I.8 : Polymères linéaires

Les polymères **ramifiés**, et surtout hyper-ramifiés, possèdent des chaînes secondaires attachées à la chaîne principale. Leur grand nombre de groupes terminaux peut améliorer certaines propriétés, notamment en réduisant la toxicité par rapport aux structures linéaires [⁴⁸].



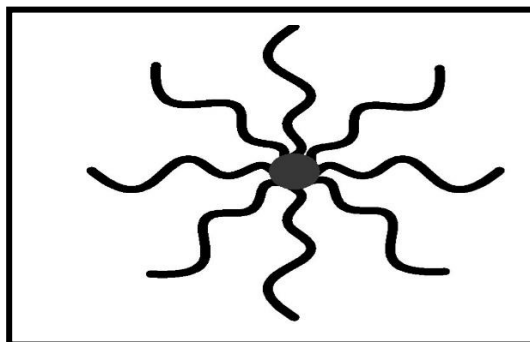
⁴² Silverstein, M, S, Interpenetrating polymer networks: So happy together? Polymer 2020, 207, 122929

⁴³ Mohite, P, B, & Adhav, S, S, (2017), A hydrogels: Methods of preparation and applications, In, J, Adv, Pharm, 6(3), 79-85.

⁴⁴Zitierweise: Angew, Chem, Int, Ed, 2025.

Figure I.9 : Les polymères ramifiés

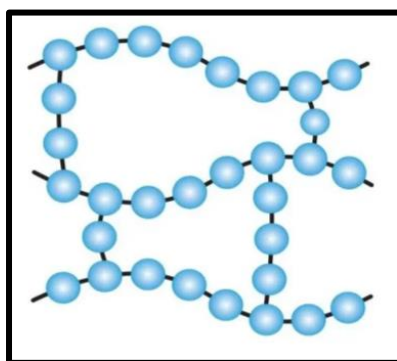
Les polymères **en étoile** sont constitués de plusieurs chaînes (bras) reliées à un centre commun, ce qui leur confère une organisation spécifique et des propriétés distinctes [48].

**Figure I.10 : Les polymères en étoile**

Les polymères greffés comportent des chaînes latérales fixées sur une chaîne principale, tandis que les polymères en brosse (bottlebrush) présentent une structure dense avec de nombreuses chaînes latérales. Ces derniers sont particulièrement intéressants car ils offrent une meilleure activité antimicrobienne et une plus grande sélectivité, grâce à leur capacité à interagir efficacement avec les membranes bactériennes [48].

Les polymères en réticulation (cross-linking)

Ils désignent la formation de liaisons entre chaînes polymères aboutissant à une structure tridimensionnelle, ce qui améliore les propriétés mécaniques, la stabilité et le contrôle de la libération du principe actif.

**Figure II.11 : Les polymères en réticulation**

Les polymères cycliques

Ils forment des structures fermées en anneau, ce qui limite la présence de groupes terminaux et modifie leur comportement physico-chimique [⁴⁵⁻⁴⁶].

4.4 Synthèse des polymères

La synthèse des polymères est le processus chimique permettant de transformer des molécules simples (monomères) en macromolécules à longue chaîne ou en réseaux tridimensionnels complexes (gels). Selon les sources, cette synthèse peut être classée en plusieurs catégories fondamentales selon le mécanisme de formation [⁴⁵]

4.4.1 Polymérisation par addition (ou en chaîne)

Ce mécanisme consiste en l'ajout successif de monomères sur un centre actif. Elle est souvent déclenchée par des radicaux libres, notamment lors de la photo-polymérisations où l'énergie lumineuse (UV) active un photoamorceur pour solidifier instantanément une résine, une méthode pilier de l'impression 4D [⁴⁵].

4.4.2 Polymérisation par condensation (polycondensation)

Elle repose sur la réaction entre les groupements fonctionnels des molécules (comme l'estérification), entraînant la croissance de la chaîne. Cette méthode est notamment utilisée pour obtenir des polymères à cristaux liquides à chaîne principale (MCLCP) via des procédés en fusion (melt polycondensation).

4.5 Principales applications.

Les polymères présentent une large gamme d'applications grâce à leur capacité à imiter ou remplacer certaines fonctions biologiques et à répondre à des stimuli spécifiques [³⁹].

⁴⁵A.-C. Lehnen, A. M. Bapolisi, M. Krass, A. AlSawaf, J. Kurki, S. Kersting, H. Fuchs, M. Hartlieb, *Biomacromolecules* **2022**, 23, 5350–5360.

⁴⁶A. M. Bapolisi, A.-C. Lehnen, R. Machatschek, G. Mangiapia, E. Mark, J.-F. Moulin, P. Wendler, S. C. L. Hall, M. Hartlieb, *Small* 2024, n/a, 2406534.

Ils sont notamment utilisés en ingénierie tissulaire (scaffolds), en dispositifs médicaux intelligents (stents, impression 4D), en délivrance contrôlée de médicaments, ainsi qu'en cicatrisation et en ophtalmologie.

Ils jouent également un rôle important en robotique souple (robots mous et muscles artificiels), en optique et technologies de l'information (dispositifs optiques adaptatifs, camouflage, sécurité et anti-contrefaçon), ainsi que dans les domaines de l'environnement et de l'énergie (traitement de l'eau, stockage et conversion d'énergie). Enfin, ils trouvent des applications dans l'agroalimentaire, l'agriculture et les produits d'hygiène grâce à leurs propriétés fonctionnelles spécifiques [45]

V. Les cristaux liquides dispersés dans un polymère (PDLC)

Les cristaux liquides dispersés dans un polymère (PDLC) sont définis comme des matériaux composites avancés constitués de millions de microgouttelettes isolées de cristaux liquides, de taille **micrométrique ou submicrométrique** (généralement entre 1 et 10 μm), emprisonnées de manière hétérogène dans une **matrice polymère solide** [47].

À l'inverse des cristaux liquides stabilisés par polymère (PSLC) qui contiennent peu de polymère, les PDLC utilisent des concentrations de polymère et de cristaux liquides dans des **proportions presque comparables** pour allier la réactivité optique des cristaux liquides à la **robustesse mécanique** et la flexibilité du polymère via des interactions de nature **physique** [48].

Leur principe de fonctionnement repose sur la modulation de la transmission lumineuse par un stimulus externe (souvent un champ électrique) : en l'absence de tension, l'orientation irrégulière des molécules diffuse la lumière (**état opaque**), tandis qu'un stimulus aligne les molécules pour rendre le film **transparent** lorsque les indices de réfraction correspondent [3]. Cette technologie est largement exploitée pour des applications variées allant des **fenêtres intelligentes** et dispositifs optiques à des solutions cosmétiques innovantes comme les barrières protectrices de type « **seconde peau** » [3].

⁴⁷HAJJAJ, F. (2022). Engineering Advanced Composite Materials Using Liquid Crystals: From Device Application to Unconventional Cosmetics. Oleoscience, 22(1), 15-30.

⁴⁸Annals of the Academy of Romanian Scientists Series on Physics and Chemistry Sciences ISSN 2559 – 1061 Volume 7, Number 1/2022

5.1 Propriétés Optiques et Commutation

- **Modulation de la lumière** : Le matériau agit comme une valve optique, passant d'un état **opaque (diffusant)** à un état **transparent** sous l'effet d'un stimulus ^[48]
- **Accord des indices de réfraction** : La transparence est atteinte à l'état "ON" lorsque l'indice de réfraction du cristal liquide s'aligne avec celui de la matrice polymère ($n_{LC} \approx n_p$) ^[48].
- **Diffusion (Haze)** : À l'état "OFF", l'orientation aléatoire des gouttelettes crée un déséquilibre des indices, provoquant une diffusion intense de la lumière.
- **Modes de fonctionnement** : Le **mode normal** est opaque sans tension, tandis que le **mode inverse** est transparent sans tension ^[48].

5.2 Les propriétés électro-optiques

Elles sont caractérisées par une tension de seuil, nécessaire pour initier la réorientation des molécules, et une tension de saturation correspondant à un état totalement transparent. Le temps de réponse, qui dépend de la viscosité du cristal liquide et de la taille des gouttelettes, peut être amélioré par l'ajout de dopants tels que des nanoparticules. Enfin, l'anisotropie diélectrique permet aux molécules de se réorienter sous l'action d'un champ électrique, en fonction de leurs propriétés de polarisation ^[50].

5.3 Propriétés Morphologiques et Structurelles

- **Confinement micrométrique** : Les cristaux liquides sont piégés dans des microgouttelettes d'un diamètre typique de **1 à 10 μm** ^[3].
- **Configurations des gouttelettes** : Selon l'ancrage en surface, les molécules adoptent des structures internes spécifiques : **bipolaire, radiale, axiale ou toroïdale** ^[3].
- **Rapport surface/volume élevé** : La petite taille des gouttelettes fait que les propriétés du film sont dominées par les interactions de surface plutôt que par les propriétés de masse du LC ^[3].

5.4 Applications des cristaux liquides dispersés dans un polymère (PDLC)

Les composites à cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC) présentent un large éventail d'applications grâce à leur capacité à moduler la lumière ainsi qu'à leurs propriétés optiques, mécaniques et fonctionnelles.

- **Gestion de l'énergie et architecture** : vitrages intelligents et commutables pour le contrôle de la lumière, de l'intimité et de l'efficacité énergétique [48].
- **Affichage et optoélectronique** : écrans transparents/flexibles, dispositifs 2D/3D, films anti-espionnage, applications en holographie et THz [3].
- **Cosmétique et biomatériaux** : films protecteurs type « seconde peau », protection cutanée et libération contrôlée d'actifs [48].
- **Capteurs et robotique** : capteurs de gaz et de pression, actionneurs souples, microrobots contrôlés par champs magnétiques [48].
- **Micro dispositifs accordables** : utilisation de nanoparticules pour le contrôle de systèmes microrobotiques [3].
- **Optique adaptative** : microlentilles, lentilles GRIN et dispositifs à commutation rapide.
- **Médecine et ingénierie tissulaire** : régénération des tissus parodontaux et développement de supports biomédicaux (scaffolds).

5.5 Séparation de phases PDLC

La séparation de phases constitue une étape essentielle dans l'élaboration des films à cristaux liquides dispersés dans un polymère (PDLC), puisqu'elle conduit à la formation d'une structure composée de microgouttelettes de cristaux liquides dispersées au sein d'une matrice polymérique solide. Selon la littérature, quatre méthodes conventionnelles principales permettent d'induire cette séparation de phases [3]

5.5.1 Séparation de phase induite par polymérisation (PIPS)

Il s'agit de la méthode la plus largement utilisée pour la fabrication des films PDLC.

- **Processus** : Les cristaux liquides sont mélangés avec des monomères ou oligomères (généralement des acrylates) pour former une solution homogène [3].
- **Mécanisme** : L'application d'un stimulus externe, tel que le rayonnement UV ou la chaleur, déclenche la polymérisation. À mesure que les chaînes de polymère croissent, la solubilité des cristaux liquides diminue, les forçant à se séparer et à former des gouttelettes isolées au sein de la matrice [48].
- **Contrôle** : La taille des gouttelettes dépend de l'intensité des UV, de la température et du temps de durcissement [48].

5.5.2 Séparation de phase induite par solvant (SIPS)

- **Processus** : Le polymère et les cristaux liquides sont dissous dans un solvant organique commun pour former une solution homogène à trois composants [48].
- **Mécanisme** : Le solvant est évaporé à un taux contrôlé par chauffage. À mesure que le solvant disparaît, le polymère se solidifie et les cristaux liquides se séparent pour former des gouttelettes [48].
- **Contrôle** : Une évaporation rapide produit généralement des gouttelettes plus petites [48].

5.5.3 Séparation de phase induite par la température (TIPS)

Cette méthode est particulièrement adaptée aux polymères thermoplastiques [3].

- **Processus** : On chauffe le polymère jusqu'à son point de fusion et on le mélange aux cristaux liquides pour obtenir une solution à phase unique.
- **Mécanisme** : Le mélange est ensuite refroidi lentement. Lorsque la température descend en dessous d'un certain seuil, les deux substances ne sont plus miscibles et la séparation de phase se produit.
- **Inconvénient** : Cette méthode est moins préférée car les propriétés électro-optiques obtenues sont souvent difficiles à reproduire [3].

5.5.4 Encapsulation (Méthode par émulsion)

Contrairement aux autres méthodes, celle-ci part d'un mélange initialement non homogène [3].

- **Processus** : Les cristaux liquides sont mélangés mécaniquement dans une solution aqueuse de polymère (comme le PVA) pour former une émulsion.
- **Mécanisme** : Le mélange est déposé sur un substrat puis séché. L'évaporation de l'eau laisse les gouttelettes de CL entourées par le polymère solide.
- **Contrôle** : La taille des gouttelettes est régulée par la vitesse et la durée de l'agitation lors de la création de l'émulsion [3].

VI. Recyclage des cristaux liquide

Le recyclage des cristaux liquides issus des écrans LCD permet leur récupération après démantèlement et purification, mais leur réutilisation reste limitée en raison de la dégradation de leurs propriétés. Ils sont principalement valorisés dans des applications secondaires, comme

la formulation de composites polymères ou la recherche en matériaux, plutôt que dans des dispositifs optoélectroniques de haute performance.

- La récupération des cristaux liquides à partir des écrans LCD en fin de vie repose sur plusieurs étapes combinant procédés mécaniques, physiques et chimiques. Elle débute généralement par le **démantèlement des écrans**, suivi de la séparation des différentes couches constitutives, notamment le verre, les filtres polarisants et la cellule à cristaux liquides [⁴⁹].
- La couche contenant les cristaux liquides est ensuite soumise à des procédés d'**extraction par solvants**, permettant de dissoudre et d'éliminer les composés organiques tout en isolant les molécules actives. Des étapes de **filtration et de purification** sont ensuite nécessaires afin de retirer les impuretés, résidus de polymères et contaminants métalliques.
- Dans certains cas, des techniques complémentaires telles que le **traitement thermique ou la séparation par densité** peuvent être utilisées pour améliorer l'efficacité de la récupération. Toutefois, ces procédés doivent être soigneusement contrôlés afin de limiter la dégradation des propriétés des cristaux liquides [⁵⁰].

VII. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté les notions fondamentales relatives aux cristaux liquides, aux oligomères, aux polymères ainsi qu'aux composites de type PDLC. Dans un premier temps, les cristaux liquides, leurs différentes phases ainsi que leurs principaux domaines d'application ont été décrits. Une attention particulière a également été portée aux cristaux liquides recyclés et à leur intérêt dans l'élaboration de nouveaux matériaux. Ensuite, les oligomères et les polymères, leur classification ainsi que leurs principaux domaines d'application ont été abordés. Enfin, les composites PDLC, leurs principes de fonctionnement

⁴⁹Moutiy, E, H, (2019). Extraction de l'indium à partir des écrans à cristaux liquides (LCD) d'ordinateurs par un procédé hydrométallurgique (Doctoral dissertation, Maîtrise en sciences de l'eau).

⁵⁰ Li, J, Gao, S, Duan, H, & Liu, L, (2009), Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel, *Waste Management*, 29(7), 2033-2039.

ainsi que les différentes méthodes de fabrication des films PDLC ont été présentés, en mettant en évidence leurs nombreuses applications potentielles dans divers domaines technologiques.

Références

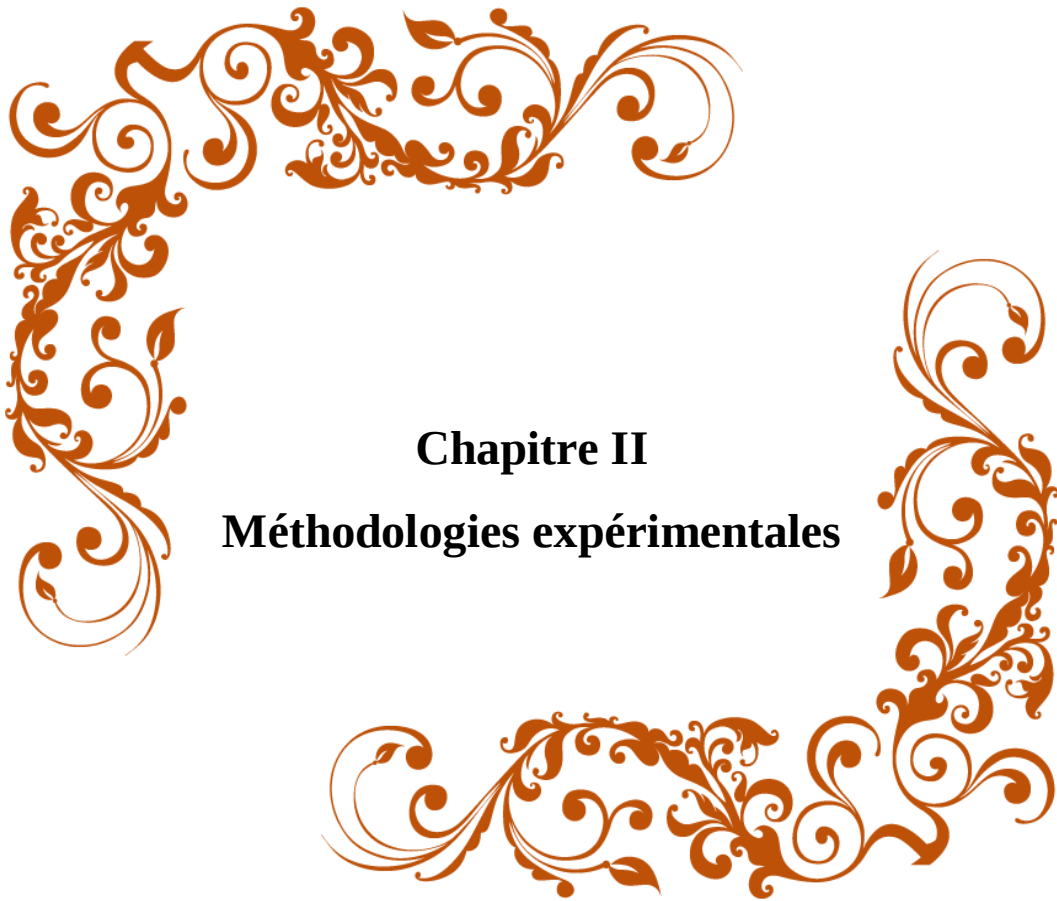
- [1] Li, X, Li, P, Lu, Y, Yin, J, & Yan, H, (2025), Liquid Crystal monomers as emerging contaminants : contaminated distribution, environmental behavior, detection technologies, and future challenges, *Environment & Health*, 3(10), 1125-1138.
- [2] M.R Nemiche, Etude des propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères et de cristaux liquides recyclés, Master soutenu publiquement le 25 juin 2023 Université Tlemcen.
- [3] Agarwal, S., Srivastava, S., Joshi, S., Tripathi, S., Singh, B. P., Pandey, K. K., & Manohar, R. (2024). A comprehensive review on polymer-dispersed liquid crystals: mechanisms, materials, and applications. *ACS Materials Au*, 5(1), 88-114.
- [4] Lee, K, Corrigan, N, & Boyer, C, (2023), Polymerization induced microphase separation for the fabrication of nanostructured materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 62(44), e202307329.
- [5] P, J, Collings, Liquid crystals: Nature's delicate phase of matter (Princeton University Press, Princeton, 1990), Ch, 2.
- [6] Vaz, N.A., G.W. Smith, and G.P. Montgomery Jr. Polymer-dispersed liquid crystal films formed by e-beam cure. In *Liquid Crystal Displays and Applications*. 1990. SPIE
- [7] Reinitzer, F, Contributions to the knowledge of cholesterol, *Liquid Crystals*, 1989.
- [8] Robinson, C, J, Ward, and R, Beevers, Liquid crystalline structure in polypeptide solutions, Part 2, *Discussions of the Faraday Society*, 1958, 25: p, 29-42.
- [9] Meyer, R, B, Piezoelectric effects in liquid crystals, *Physical Review Letters*, 1969, 22 (18): p, 918.
- [10] O, Lehmann, Les cristaux liquides, *J, Phys, Theor, Appl*, 1909, 8 (1), pp, 713-735.
- [11] Ingo Dierking, Shakhawan Al-Zangana, *Nanomaterials: Lyotropic Liquid Crystal Phases from Anisotropic Nanomaterials*, vol, 7, 2017

- [12] Guardia, J., Reina, J. A., Giamberini, M., & Montane, X. (2024). An up-to-date overview of liquid crystals and liquid crystal polymers for different applications: review. *Polymers*, 16 (16), 2293.
- [13] Bouriche, A, Étude électro-optique des films PDLC à base de matrice acrylique, 2012.
- [14] Komaba, K, Yonehara, T, Ichikawa, M, & Goto, H, (2024), Amphotropic liquid crystal polyacetylene derivative bearing pyrimidine type mesogen, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768(3), 163-174.
- [15] L, Wang, A, M, Urbas, Q, Li, Adv, Mater, 2020, 32, 1801335, 50, H, Nagai, X, Liang, Y, Nishikawa, K, Nakajima, K, Urayama.
- [16] Choi, Y, Choi, D, Choi, J, K, oh, K, S, Cho, E, Im, J, H, Singh, D, P, Kim, Y, K, Stimuli-Responsive Materials from Liquid Crystals, *ACS Appl, Opt, Mater*, 2023, 1, 1879–1897.
- [17] Liu, Y., Ma, J., Yang, Y., Valenzuela, C., Zhang, X., Wang, L., & Feng, W. (2024). Smart chiral liquid crystal elastomers: Design, properties and application. *Smart Molecules*, 2 (1), e20230025.
- [18] Devadiga, D, Tantri Nagaraja, A, Devadiga, D, Selvakumar, M, Minireview and Perspectives of Liquid Crystals in Perovskite Solar Cells, *Energy Fuels* 2024, 38, 854–868.
- [19] Bi, W, Zheng, Z, Wang, Y, Shi, Z, Wang, K, Liu, Y, ... & Cao, S, (2023), Design, synthesis and properties of mesogen jacketed liquid crystalline polymers with fluorinated triphenylene pendants, *Journal of Molecular Liquids*, 391, 123225.
- [20] Hinokimoto, A., Ono, T., Fujiwara, M., Mori, H., Akiyoshi, R., Nakamura, S., ... & Tanaka, D. (2022). Synthesis and Strong π – π Interaction of Hexaazatriphenylene Derivatives with Alternating Electron-Withdrawing and-Donating Groups. *Chemistry–An Asian Journal*, 17(11), e202200225.

- [21] Xiong, X, P, Yang, Q, Wang, R, J, Zeng, L, Y, Yu, W, H, Chen, H, M, ... & Hu, P, (2023). Fast thermally-responsive azatriphenylene ionic discotic liquid crystalline polymers with shape-memory properties, *Polymer Chemistry*, 14(39), 4521-4529.
- [22] Naeem, A, Saeed, B, AlMohamadi, H, Lee, M, Gilani, M. A, Nawaz, R, ... & Yasin, M, (2024), Sustainable and green membranes for chemical separations: A review, *Separation and Purification Technology*, 336, 126271.
- [23] Sharma, V, S, Sharma, A, S, Rathod, S, L, Mali, H, A, Suthar, D, Dhaka, M, S, & Shrivastav, P, S, (2023), A New Conformationally Symmetrical Calix
- [24] Mu, B, Hao, X, Luo, X, Yang, Z, Lu, H, & Tian, W, (2024), Bioinspired polymeric supramolecular columns as efficient yet controllable artificial light-harvesting platform, *Nature Communications*, 15(1), 903.
- [25] Wen, Y, Wang, J, Wang, F, Wu, H, Zhou, J, Dai, Z, Guo, H, Recent Advances in Membranes Modified with Plant Polyphenols in Wastewater Treatment: A Review, *Sep, Purif, Technol*, 2024, 334, 125861.
- [26] Yu, W, Xiong, L, Teng, J, Chen, C, Li, B, Zhao, L, Lin, H, Shen, L, Advances in Synthesis and Application of Amphoteric Polymer-Based Water Treatment Agents. *Desalination* 2024, 574, 117280.
- [27] Sun, Y, Wu, J, Zhu, X, Poly (Ionic Liquids) Membranes Preparation and Its Application. *J, Mol, Struct*, 2024, 1304, 137683.
- [28] Liu, C, Cao, S, Yoshio, M, Ion-Conducting Non-Flammable Liquid Crystal-Polymer Composites for High-Frequency Soft Actuators. *Adv, Funct. Mater.* 2023, 33, 2300538.
- [29] Suwa, S, Liu, C, Yoshio, M, Anisotropic Ion-Conductive Supramolecular Columnar Liquid Crystals Composed of a Benzonitrile Derivative and Ionic Liquids, *Mater, Today Chem*, 2023, 34, 101829.

- [30] Gin, D, L, Pecinovsky, C, S, Bara, J, E, Kerr, R, L, Functional Lyotropic Liquid Crystal Materials, Struct, Bond, 2007, 128, 181–222.
- [31] Behera, P, K, Rao, S, Popoola, L, T, Swamirayachar, S, A, AlFalsh, M, G, K, Kandemirli, F, ... & Achalkumar, A, S, (2023), Room temperature columnar liquid crystalline perylene bisimide as a novel corrosion resistant surface film for mild steel surface. Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, 9(1), 18.
- [32] Damier, P, (2025), Vers un traitement neuroprotecteur dans la maladie de Parkinson ? La « cible alphasynucléine », Pratique Neurologique-FMC, 16(1), 70-74.
- [33] Odd-Even Effect of Polyesters ‘Cyclic Oligomers and the Definition of Oligomers Based on Physicochemical Properties Joao Alberto Lopes 1, *, Fabiano Reniero 2, Claude Guillou 2 and Emmanouil Tsochatzis 3, †
- [34] Rui, H, Ashton, K, S, Min, J, Wang, C, & Potts, P, R, (2023), Protein–protein interfaces in molecular glue-induced ternary complexes: classification, characterization, and prediction, *RSC Chemical Biology*, 4(3), 192-215.
- [35] Wei, J., Meisl, G., Dear, A. J., Michaels, T. C., & Knowles, T. P. (2025). Kinetics of amyloid oligomer formation. *Annual Review of Biophysics*, 54(1), 185-207. *Annual Review of Biophysics*, 2025.
- [36] Bains, P., & Kaur, S. (2023). Silicone in dermatology: an update. *Journal of cutaneous and aesthetic surgery*, 16(1), 14-20. Bains, S Kaur - *Journal of cutaneous and aesthetic surgery*, 2023 - journals, lww, com
- [37] Zhang, Y, et al, (2022) Synthetic Polymer Materials: Applications and Development.
- [38] Gao, H, (2024) Special Issue: “Synthesis of Advanced Polymer Materials 2,0.
- [39] Chelu, M, & Musuc, A, M, (2023), Polymer gels: Classification and recent developments in biomedical applications, *Gels*, 9(2), 161.

- [40] Javadi, H, Lehnen, A, C, & Hartlieb, M (2025). Bio, inspirierte Kationische Antimikrobielle Polymere, *Angewandte Chemie*, 137(24), e202503738.
- [41] Y, Oda, S, Kanaoka, T, Sato, S, Aoshima, K, Kuroda, Biomacromolecules **2011**, 12, 3581–3591.
- [42], Silverstein, M, S, Interpenetrating polymer networks: So happy together? *Polymer* 2020, 207, 122929.
- [43] Mohite, P, B, & Adhav, S, S, (2017), A hydrogels: Methods of preparation and applications, *In, J, Adv, Pharm*, 6(3), 79-85.
- [44] Zitierweise: *Angew, Chem, Int, Ed*, 2025.
- [45] A.-C. Lehnen, A. M. Bapolisi, M. Krass, A. AlSawaf, J. Kurki, S. Kersting, H. Fuchs, M. Hartlieb, *Biomacromolecules* **2022**, 23, 5350–5360.
- [46] A. M. Bapolisi, A.-C, Lehnen, R, Machatschek, G, Mangiapia, E, Mark, J.-F, Moulin, P, Wendler, S, C ,L, Hall, M, Hartlieb, *Small* 2024, n/a, 2406534.
- [47] HAJAJ, F. (2022). Engineering Advanced Composite Materials Using Liquid Crystals: From Device Application to Unconventional Cosmetics. *Oleosience*, 22(1), 15-30.
- [48] *Annals of the Academy of Romanian Scientists Series on Physics and Chemistry Sciences* ISSN 2559 – 1061 Volume 7, Number 1/2022
- [49] Moutiy, E, H, (2019). Extraction de l’indium à partir des écrans à cristaux liquides (LCD) d’ordinateurs par un procédé hydrométallurgique (Doctoral dissertation, Maîtrise en sciences de l'eau).
- [50] Li, J, Gao, S, Duan, H, & Liu, L, (2009), Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel, *Waste Management*, 29(7), 2033-2039.



Chapitre II
Méthodologies expérimentales

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériaux utilisés pour la préparation de nos composites PDLC élaborés selon la méthode TIPS. Les principales techniques de caractérisation employées pour l'analyse des échantillons ont ensuite été décrites.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans les molécules et obtenir des informations détaillées sur la structure chimique des macromolécules ainsi que des composites polymériques.

La microscopie optique polarisée (MOP) a ensuite permis d'étudier les transitions de phase, la morphologie et l'évolution des cristaux liquides en fonction du temps et de la concentration.

Enfin, une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) a été réalisée afin de déterminer les températures de transition de phase, notamment la transition nématique–isotrope.

2. Matériaux utilisés

2.1. Cristaux liquides

Dans le cadre de cette étude, deux types de cristaux liquides ont été utilisés. Le premier est le cristal liquide commercial E7, largement étudié dans la littérature. Ce matériau présente une phase nématique dans une plage de température comprise entre -60°C et 61°C ; au-delà de cette température, il devient isotrope. Cette large gamme de stabilité de la phase nématique lui confère un intérêt particulier pour de nombreuses applications.

Le cristal liquide E7 est un mélange eutectique constitué de quatre composants, dont trois dérivés cyanobiphényles et un dérivé cyanoterphényle. Les structures moléculaires des différents constituants du cristal liquide E7 sont présentées dans la Figure II.1.

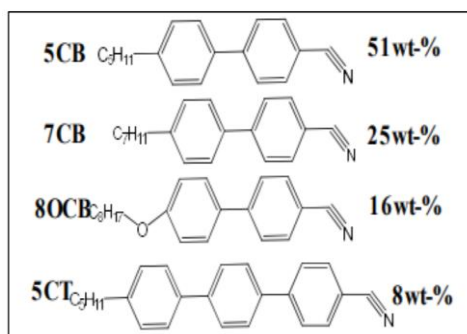


Figure II.1: Structure chimique cristal liquide E7

Désignation	Formule moléculaire	T _{NI} (°C)	Composition	Nom IUPAC
5CB	C ₁₈ H ₁₉ N	35,2	51%	4-cyano-4'-n-pentyl-biphenyl
7CB	C ₂₀ H ₂₃ N	42,8	25%	4-cyano-4'-n-heptyl-biphenyl
8OCB	C ₂₁ H ₂₅ NO	80	16%	4-cyano-4'-n-oxyoctylbiphenyl
5CT	C ₂₄ H ₂₃ N	240	8%	4-cyano-4'-n-pentyl-biphenyl

Tableau II.1: Composition du cristal liquide E7

Ce cristal liquide est largement utilisé en raison de sa forte anisotropie, qui le rend adapté à de nombreuses applications. Il présente une transition de phase unique correspondant au passage de l'état nématique à l'état isotrope (transition N-I), à une température T_{NI} d'environ 61 °C [51].

Le mélange E7 est particulièrement apprécié pour sa large plage de température de fonctionnement et son utilisation fréquente dans la fabrication de films PDLC destinés aux dispositifs d'affichage [52]. Grâce à ses propriétés optiques et à sa biréfringence élevée, il est également employé dans les biosenseurs comme amplificateur de signal. Les changements d'orientation des molécules du E7, entre les états homéotrope et planaire, permettent notamment la détection optique de molécules biologiques et d'agents pathogènes tels que l'ADN ou l'ARN du SARS-CoV-2 [53].

⁵¹ Xu, Y, rather, A. M, Song, S, Fang, J, C, Dupont, R, L, Kara, U, I, & Wang, X, (2020), Ultrasensitive and selective detection of SARS-CoV-2 using thermotropic liquid crystals and image-based machine learning, Cell Reports Physical Science, 1(12).

⁵² Shiralipour, F., Nik Akhtar, Y., Gilmor, A., Pegorin, G., Valerio-Aguilar, A., & Hegmann, E. (2024). The role of liquid crystal elastomers in pioneering biological applications. Crystals, 14(10), 859.

⁵³ Rahman, M, S, Hossain, K, S, Das, S.; Kundu, S, Adegoke, E.O.; Rahman, M.A.; Hannan, M, A, Uddin, M, J, Pang, M, -G, Role of Insulin in Health and Disease: An Update, Int. J. Mol, Sci, 2021, 22, 6403.

Le second cristal liquide est un cristal liquide dérivé du recyclage industriel d'écrans LCD usagés. ENVIE2, une société française experte en la gestion des déchets électroniques, a fourni ce cristal liquide. Il convient de souligner que ce matériau recyclé est principalement constitué de phases nématiques.

Comme les écrans LCD recyclés présentent diverses dimensions, compositions et marques, le cristal liquide récupéré est un assemblage eutectique de plusieurs cristaux liquides dont la structure chimique reste indéterminée [54].

2.2 L'oligomère

L'oligomère Silicone acrylate aliphatique est constitué d'une chaîne polysiloxane de type PDMS, fonctionnalisée par des groupements acrylates réactifs permettant sa photopolymérisation et la formation d'un réseau tridimensionnel réticulé. Cette réactivité élevée en fait un matériau clé dans les systèmes PDLC, où elle permet de contrôler la séparation de phase entre la matrice polymère et les cristaux liquides, influençant ainsi les propriétés électro-optiques [55].

Par ailleurs, la flexibilité de la chaîne polysiloxane confère une faible rigidité au matériau, tandis que sa nature siloxane lui apporte une faible énergie de surface responsable de propriétés hydrophobes et antiadhésives. Ainsi, cet oligomère combine une cinétique de durcissement rapide, de bonnes propriétés mécaniques et des caractéristiques de surface modulables, ce qui explique son utilisation dans les revêtements, adhésifs, encres et dispositifs optoélectroniques avancées.

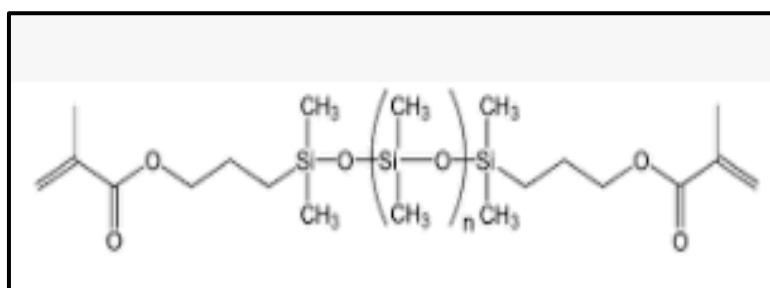


Figure II .2 : Structure chimique du silicone acrylate aliphatique

⁵⁴ Barrera, A, et al, Temperature and frequency dependence on dielectric permittivity and electrical conductivity of recycled Liquid Crystals. Journal of Molecular Liquids, 2023, 378 : p,121572.

⁵⁵ Ameduri, B, & Boutevin, B, (2000), Polymères fluorés : synthèses, propriétés et applications.

Propriété	Valeur
Aspect	Liquide trouble.
Masse volumique (densité spécifique)	1,061
Indice de réfraction	1,4566
Viscosité	60 000 cP à 25 °C, 2500cP à 60°C

Tableau II.2 : Propriétés du silicone acrylate aliphatique

2.3 Photo-amorceur

Pour l'élaboration des films PDLC par photopolymérisation, l'utilisation d'un photoamorceur est indispensable. Dans cette étude, le photoamorceur radicalaire Darocur 1173 (2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one) a été employé. Sous irradiation, ce composé génère des radicaux libres capables d'attaquer les doubles liaisons carbone-carbone (C=C) des monomères, initiant ainsi le processus de polymérisation. Le Darocur 1173 se présente sous forme d'un liquide incolore.

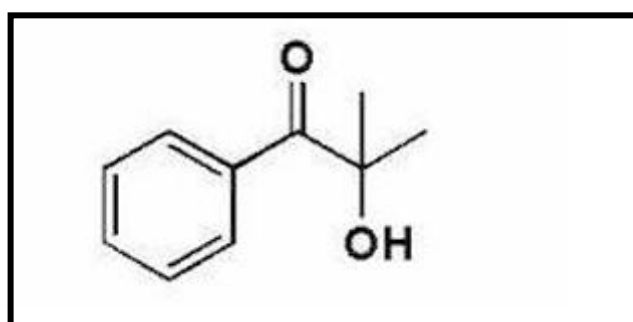


Figure II.3 : Structure chimique du 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan- 1-one (Darocur 1173).

2.4 Agent réticulant

Le HDDA (diacrylate de 1,6-hexanediol) est un monomère difonctionnel appartenant à la famille des diacrylates. Sa structure chimique est constituée de deux groupements acryliques ($-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$) reliés par une chaîne flexible hexaméthylène comportant six atomes de carbone. Sa formule chimique est $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ et sa masse molaire moyenne est de $226,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Grâce à ses deux doubles liaisons réactives, le HDDA agit comme agent de réticulation (crosslinker) lors des réactions de photopolymérisation. Son incorporation permet d'augmenter la densité de réticulation du réseau polymère, améliorant ainsi les propriétés mécaniques, la résistance chimique ainsi que la stabilité dimensionnelle du matériau final.

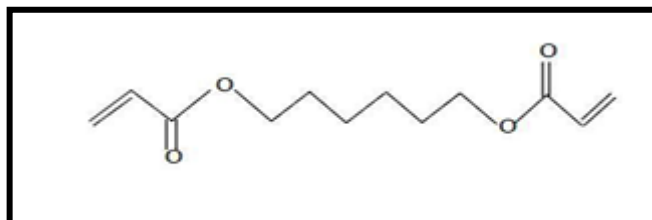


Figure II.4: 1,6-Hexanediol diacrylate

2.5 Elaboration des matériaux utilisés

2.5.1 Préparation des mélanges

Les différents constituants ont été pesés à température et pression ambiantes à l'aide d'une balance analytique, puis introduits dans des piluliers recouverts d'une feuille d'aluminium afin de prévenir toute photopolymérisation accidentelle. L'élaboration des mélanges polymère/cristal liquide a été réalisée selon la méthode de séparation de phases induite thermiquement (TIPS).

Les systèmes à base d'acrylate de silicone aliphatique et de cristal liquide ont été soumis à une agitation mécanique pendant 24 heures à température ambiante, jusqu'à obtention de mélanges homogènes. Ils ont ensuite été chauffés dans une étuve jusqu'à complète homogénéisation du mélange.

Afin d'étudier leur comportement thermique et morphologique, une faible quantité de chaque mélange a été prélevée à l'aide d'une micro seringue, puis déposée entre deux lames de verre préalablement nettoyées.

Mélanges	Cristal liquide (%)	Silicone acrylate aliphatique %)
Mélange 1	90	10
Mélange 2	80	20
Mélange 3	70	30
Mélange 4	60	40
Mélange 5	50	50
Mélange 6	40	60
Mélange 7	30	70

Tableau II.3 : Mélanges de Silicone acrylate aliphatique /cristal liquide E7 préparés.

2.5.2Préparation des cellules

La préparation des cellules varie selon les techniques d'analyses. Une goutte du mélange oligomère /CL est déposée en sandwich entre deux lames en verre très fines pour l'analyse par microscopie optique.

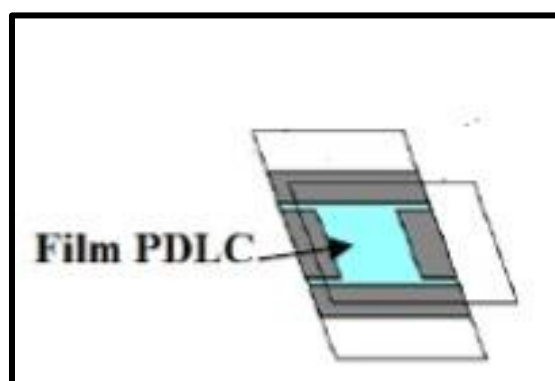


Figure II.5: Cellule

2.6 Préparation film PDLC

Deux films PDLC ont été préparés selon la méthode PIPS sous irradiation UV. Les constituants (acrylate de silicone aliphatique, cristal liquide E7, Darocur 1173 et HDDA) ont été pesés à l'aide d'une balance analytique, puis mélangés et homogénéisés sous agitation

mécanique, après la protection contre toute polymérisation non contrôlée. Le mélange a ensuite été chauffé pour améliorer son homogénéisation, puis déposé entre deux lames de verre. La polymérisation a été effectuée sous UV pendant 30 minutes, conduisant à la formation des films PDLC.

Mélanges	HDHA	Darocur 1173	E7/CLR	Silicone Acrylate aliphatique
1	0.7	0,1	40mg	60mg
2	0.7	0,1	60mg	40mg

Tableau II. 4 : Mélanges de Silicone acrylate aliphatique /E7-CLR préparés pour polymérisation



Figure II.6: la lampe UV

2.6.1 Polymérisation par exposition aux rayons UV

La technique d'élaboration des films PDLCs repose sur la séparation de phase induite par polymérisation sous exposition aux UV (PIPS). La cellule préparée est positionnée sous le dispositif d'irradiation Ultra-Violet, qui est composé de deux lampes fluorescentes TL08. La gamme d'absorption de ces lampes se situe à 365 nm et leur intensité atteint 0,64 mW/cm². L'échantillon est exposé à une irradiation et est gardé en position fixe pendant la polymérisation durant une période de 30 minutes. Deux méthodes ont été utilisées:

La méthode TIPS (temperature Induced phase separation, dans laquelle un mélange homogène Oligomère /cristal liquide est mis à haute température, puis refroidit induisant une séparation de phases et formant des gouttelettes de cristal liquide dispersées dans la matrice polymère.

La méthode SIPS (Solvent Induced Phase Separation) : consiste à dissoudre le polymère, le cristal liquide, le HDDA et le photoinitiateur Darocur dans un solvant commun afin d'obtenir un mélange homogène. L'évaporation du solvant provoque ensuite la séparation de phases, tandis que la photopolymérisation conduit à la formation d'un film PDLC.

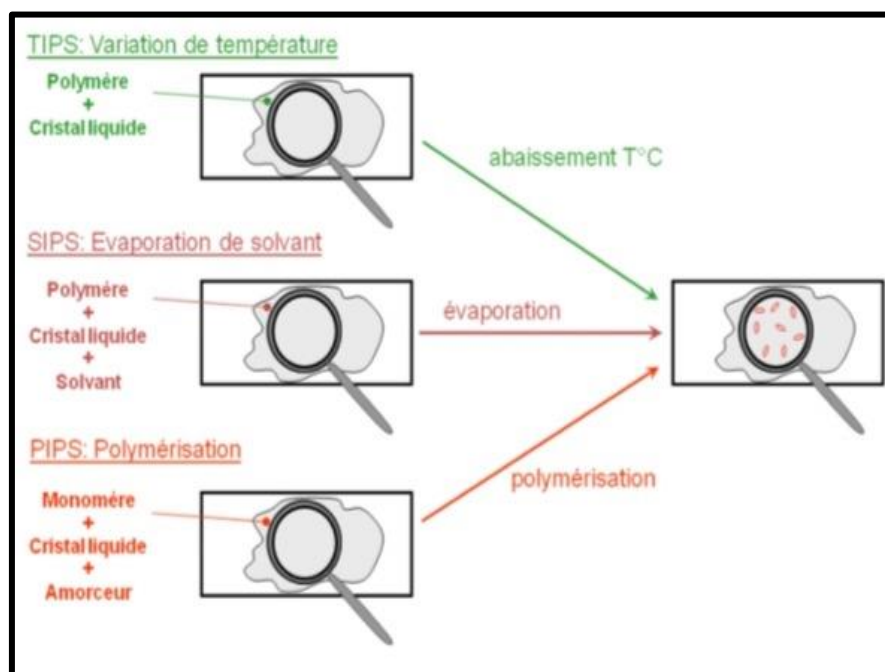


Figure II. 7 : Différents procédés d'élaboration des PDLC

3. Techniques d'analyses expérimentales

3.1 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR (Transformée de Fourier Infrarouge) est une technique d'analyse basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par la matière. Infrarouge est cité comme une méthode de spectroscopie vibrationnelle. Elle permet d'identifier les groupes chimiques présents dans un échantillon et d'étudier sa structure moléculaire, en analysant les vibrations des liaisons chimiques.



Figure II.8 : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.

3.1.1 Principe

Le rayonnement infrarouge (IR) se situe entre le visible et les micro-ondes et couvre la région de 4000 à 400 cm^{-1} , correspondant aux vibrations moléculaires. Chaque matériau présente une signature spectrale propre, liée à sa structure chimique. Les bandes d'absorption dépendent notamment des masses atomiques et des différences d'électronégativité.

La loi de Beer-Lambert ($A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$) permet de relier l'absorbance à la concentration, offrant ainsi des informations qualitatives (groupements fonctionnels) et quantitatives (concentration ou avancement de réaction) [56].

Dans ce travail, la spectroscopie ATR-FTIR a été utilisée pour la caractérisation des échantillons. Elle repose sur l'interaction entre une onde évanescente et la surface de l'échantillon, permettant l'enregistrement du spectre infrarouge.

De façon générale, cette technique est largement utilisée pour l'étude des polymères, notamment pour l'identification des fonctions chimiques et le suivi des réactions de polymérisation.

3.1.2 Matériel

Nous avons utilisé un spectrophotomètre Agilent technologies modèle Cary 640, en mode réflexion totale atténuée (ATR) à température ambiante. Pour chaque échantillon, nous avons appliqué 32 balayages et la mesure a été réalisée indépendamment de l'état physique

⁵⁶ Dali-Youcef, Boumediene. Caractérisation de différents réseaux de polymères en présence de solvants isotropes et anisotropes. 20091.

(solide ou liquide) de l'échantillon Les ondes infrarouges couvrent une plage allant de 2,5 à 25 μm (de 400 à 4000 cm^{-1}) avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .



Figure II.9: Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.

3.1.3 : Spectre infrarouge d'Acrylate de silicone aliphatique pur

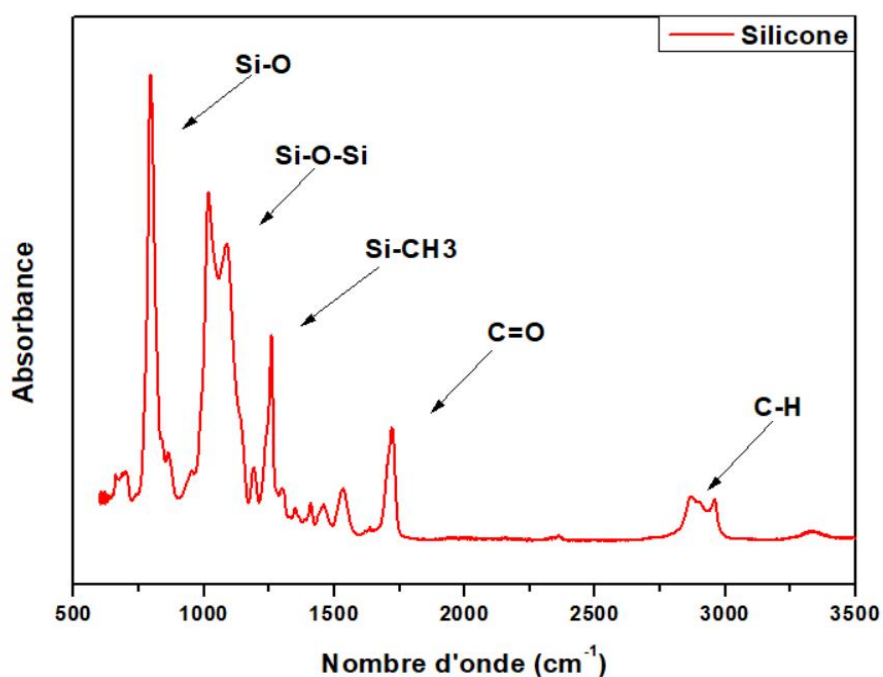


Figure II.10 : Spectre infrarouge de Silicone acrylate aliphatique

3.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique largement utilisée pour la caractérisation des matériaux, notamment les systèmes PDLC

(Polymère Dispersé Liquide Crystal) [57]. Elle repose sur la mesure de la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence, soumis à un programme de température contrôlé.



Figure II. 11 : Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) Q2000

3.2.1 Principe de fonctionnement

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique utilisée pour l'étude des matériaux, notamment des systèmes PDLC et des cristaux liquides. Elle repose sur la mesure de la différence de flux thermique entre un échantillon et une référence inerte, soumises à un programme de température contrôlé.

Les transitions thermiques observées correspondent à des phénomènes endothermiques ou exothermiques selon la nature des transformations, telles que la fusion, la cristallisation ou les transitions de mésophases. Dans le cas des cristaux liquides, la DSC permet notamment de mettre en évidence la transition nématique–isotrope, qui correspond au passage d'un état ordonné à un état désordonné.

Cette technique permet ainsi de déterminer des paramètres thermiques essentiels la température de transition vitreuse (T_g) ainsi que la température de transition nématique–isotrope (T_{NI}), fournissant des informations importantes sur le comportement thermique des matériaux étudiés. [58], la température de clarification (T_{NI}) correspondant au passage de l'état cristal liquide à l'état isotrope.

⁵⁷ Javadian, S, et al, A new approach to study interaction parameters in cyanobiphenyl liquid crystal binary systems, The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, 80: p, 22-29.

⁵⁸ Sonali, M. K., Bhagavath, P., Sinha, R. K., Kumari, P. P., Varshini, G. V., Chandran, J. J. P., & Sumana, S. (2025). Dielectric property analysis of supramolecular systems of nematic-smectic hydrogen bonded mixtures. Journal of Molecular Liquids, 434, 128005.

Par ailleurs, cette technique permet d'estimer le degré de cristallinité des polymères semi-cristallins et de quantifier la fraction massique de cristal liquide dans les composites PDLc, notamment lors de la séparation de phase entre la matrice polymère et les cristaux liquides.

3.2.2 Matériel

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage DSC Q2000 (TA Instruments), équipé d'un système de refroidissement (RCS). Cet équipement permet d'effectuer des mesures sur une large plage de température allant de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.3 Caractérisation des matériaux

Les échantillons ont été placés dans des creusets en aluminium avec des masses comprises entre 6 et 9 mg. Le programme thermique appliqué s'étend de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, avec une vitesse de chauffage de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les différents échantillons analysés ont été soumis au cycle de température présenté sur la figure correspondante.

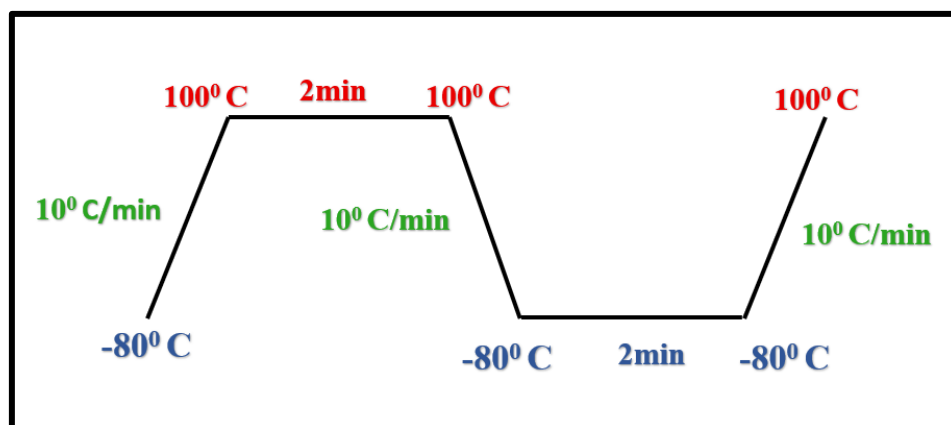


Figure II.12 : Cycle thermique pour l'analyse DSC.

Le programme thermique débute par un refroidissement de l'échantillon à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, maintenu pendant 2 minutes afin d'assurer l'équilibre thermique. La température est ensuite augmentée de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, puis maintenue à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 minutes. Un refroidissement est ensuite appliqué jusqu'à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ à la même vitesse.

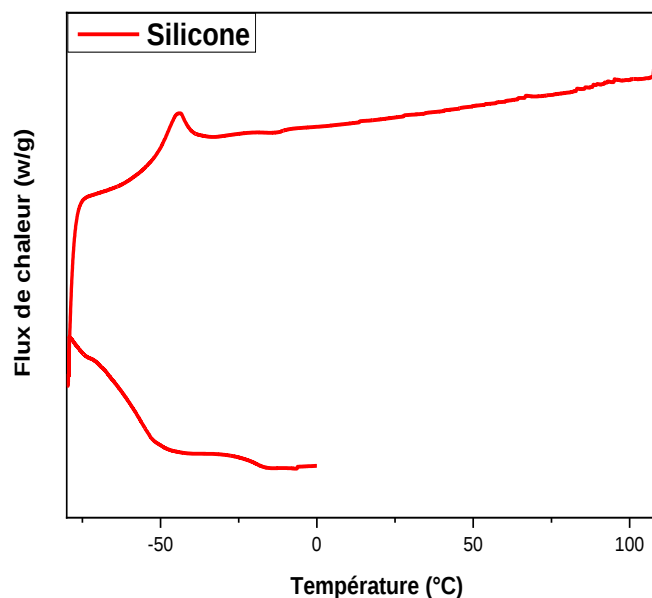


Figure II. 13 : Thermogramme DSC de silicone acrylate aliphatique

3.3 Microscope Optique Polarisant (MOP)

Le microscope optique à lumière polarisée (MOP) est une technique d'analyse optique utilisée pour étudier la structure interne des matériaux anisotropes, notamment les polymères, les cristaux liquides et les composites tels que les PDLC. Il permet d'observer les phases, leur organisation ainsi que leurs transitions thermodynamiques.



Figure II. 14 : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.

3.3.1 Principe de fonctionnement

Le microscope optique polarisant (MOP) utilise deux polariseurs croisés (polariseur et analyseur) permettant l'étude des matériaux anisotropes. Ces derniers présentent un phénomène de biréfringence, à l'origine de contrastes et de textures caractéristiques observables au microscope.

Cette technique permet d'identifier les différentes phases (nématique, smectique, isotrope), de suivre les transitions de phase (fusion, cristallisation, transition nématique–isotrope) et d'analyser la morphologie des domaines mésomorphes avec une résolution micrométrique [59].

Le dispositif comprend une source de lumière blanche, des polariseurs croisés, une platine chauffante/refroidissante (LINKAM), ainsi qu'un système d'acquisition d'images. Pour les analyses, les échantillons préparés par TIPS sont chauffés afin d'éliminer leur historique thermique, puis observés sous cycles thermiques successifs de chauffage et de refroidissement.

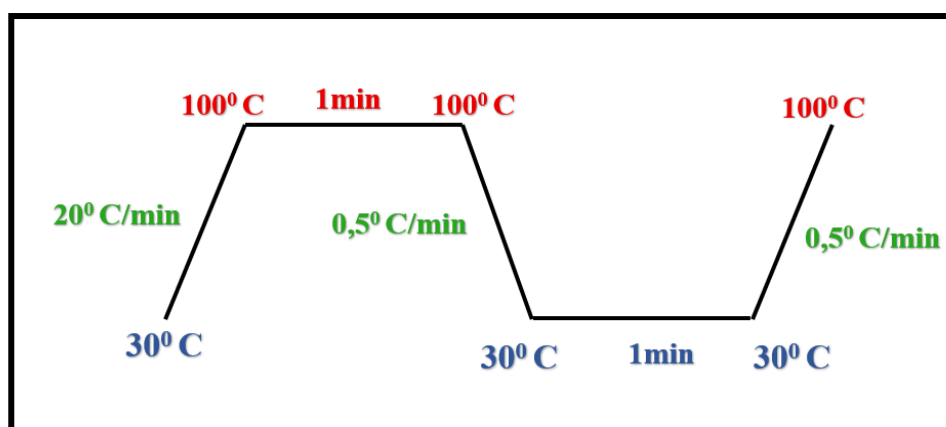


Figure II.15 : Programme de température pour l'analyse MOP

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés thermiques et électro-optiques des mélanges cristaux liquides avec la matrice polymère. Premièrement, les différents composés ont été étudiés par l'analyse spectroscopique infrarouge (FTIR). Puis par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Et enfin par la microscopie optique à lumière polarisée (MOP).

⁵⁹ Dierking, I. Textures of liquid Crystals. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2003.

Références

- [51] Xu, Y, rather, A, M, Song, S, Fang, J.C, Dupont, R.L, Kara, U, I, Chang, Y, Paulson, J, A, Qin, R, Bao, X, et al, Ultrasensitive and Selective Detection of SARS-CoV-2 Using Thermotropic Liquid Crystals and Image-Based Machine Learning, Cell Rep, Phys. Sci, 2020, 1, 100276.
- [52] Shiralipour, F., Nik Akhtar, Y., Gilmor, A., Pegorin, G., Valerio-Aguilar, A., & Hegmann, E. (2024). The role of liquid crystal elastomers in pioneering biological applications. Crystals, 14(10), 859.
- [53] Rahman, M, S, Hossain, K, S, Das, S, Kundu, S, Adegoke, E, O, Rahman, M, A, Hannan, M, A, Uddin, M, J, Pang, M, G, Role of Insulin in Health and Disease: An Update, Int, J, Mol, Sci. 2021, 22, 6403.
- [54] Barrera, A, et al, Temperature and frequency dependence on dielectric permittivity and electrical conductivity of recycled Liquid Crystals, Journal of Molecular Liquids, 2023, 378: p,121572.
- [55] Ameduri, B, & Boutevin, B, (2000), Polymères fuorés : synthèses, propriétés et applications.
- [56] Dali-Youcef, Boumediene, Caractérisation de différents réseaux de polymères en présence de solvants isotropes et anisotropes, 20091.
- [57] Javadian, S, et al, A new approach to study interaction parameters in cyanobiphenyl liquid crystal binary systems. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, 80: p, 22-29.
- [58] Sonali, M. K., Bhagavath, P. Sinha, R. K. Kumari, P. P., Varshini, G. V., Chandran, J. J. P., & Sumana, S. (2025). Dielectric property analysis of supramolecular systems of nematic-smectic hydrogen bonded mixtures. Journal of Molecular Liquids, 434, 128005
- [59] Dierking, I, Textures of liquid Crystals. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.

A decorative border made of orange scrollwork and floral motifs, framing the central text. The border is composed of four main sections: a top section, a left section, a right section, and a bottom section, all featuring intricate, swirling patterns.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1.Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus à partir des différentes techniques d'analyse et Méthodes de caractérisation appliquée aux composites élaborés, d'une part à diverses concentrations en cristal liquide E7, et d'autre part à partir du cristal liquide recyclé (CLR).

Dans un premier temps, une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée afin d'identifier les bandes caractéristiques des mélanges polymère/cristal liquide. Par la suite, les échantillons ont été étudiés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ainsi que par microscopie optique en lumière polarisée (MOP). Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence la morphologie des composites et d'établir les diagrammes de phases à partir du suivi thermo-optique de la transition nématique–isotrope pour différentes concentrations de cristal liquide E7 et de cristal liquide recyclé (CLR).

2. Système Silicone acrylate aliphatique / cristal liquide E7

2.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse FTIR permet d'identifier les différents groupes chimiques présents dans les matériaux à base de silicone grâce à leurs bandes d'absorption caractéristiques dans la région infrarouge.

2.1.1 Le spectre FTIR du Silicone acrylate aliphatique

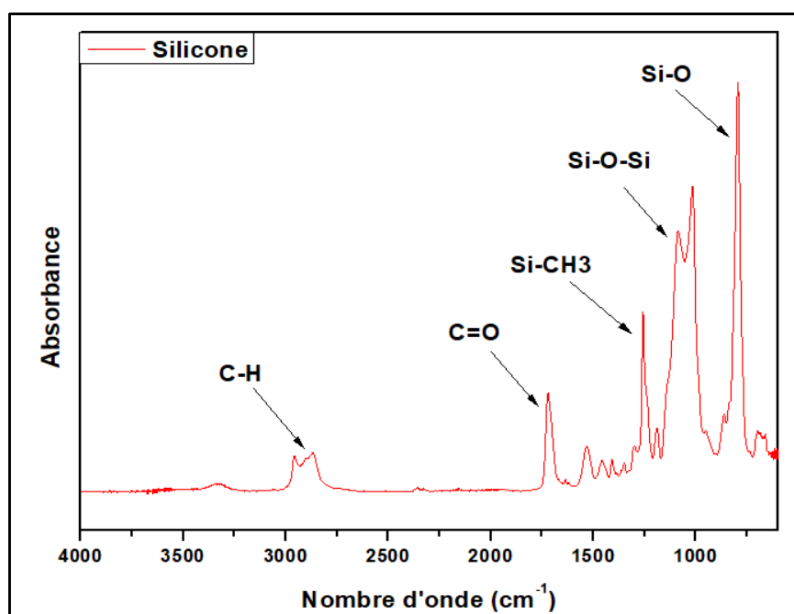


Figure III.1: Spectre infrarouge du Silicone acrylate aliphatique.

Bande (cm ⁻¹)	Attribution	Observation sur le spectre	Interprétation / Signification
800–850	Si–C / Si–CH ₃	Pics visibles	Confirme la présence des liaisons silicium–carbone, caractéristiques de la structure organosiliciée
1000–1100	Si–O–Si	Bande très intense	Met en évidence la présence du réseau siloxane, correspondant au squelette principal du silicone
1250–1270	Si–CH ₃	Pic net	Correspond à la déformation symétrique des groupements méthyles liés au silicium, typique des silicones
1350–1500	CH ₂ / CH ₃	Bandes d'intensité moyenne	Traduit la présence de chaînes aliphatiques flexibles dans la matrice polymérique
~1630 (faible)	C=C (acrylate)	Bande très faible ou masquée	Attribuée à la vibration d'élongation de la double liaison acrylate, pouvant être atténuée ou partiellement masquée après polymérisation
1720–1740	C=O (ester acrylate)	Pic modéré à intense	Confirme la présence des groupements carbonyles ester caractéristiques des fonctions acrylates réactives
2850–3000	C–H aliphatique	Bande faible à modérée	Correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C–H des chaînes hydrocarbonées de la matrice polymérique

Tableau III.1 : Les bandes d'absorption caractéristiques Silicone acrylate aliphatique [60]

2.1.2 Le spectre FTIR du cristal liquide E7

⁶⁰ Zhang, H., Tu, Y., Lu, Y., Xu, Z., Chen, C., & Xie, L. (2012, June). Study on aging characteristics of silicone rubber insulator sheds using FTIR. In *2012 IEEE International Symposium on Electrical Insulation* (pp. 83-86). IEEE

Le spectre FTIR du cristal liquide E7 révèle les bandes caractéristiques des cyanobiphényles, en particulier la bande intense du groupement nitrile $C\equiv N$ située autour de $2220\text{--}2230\text{ cm}^{-1}$, ainsi que les vibrations des cycles aromatiques des noyaux biphényles vers 1600 cm^{-1} . Ces observations confirment le maintien de l'intégrité structurale du matériau et la présence des groupements fonctionnels impliqués dans ses propriétés mésogènes et électro-optiques.

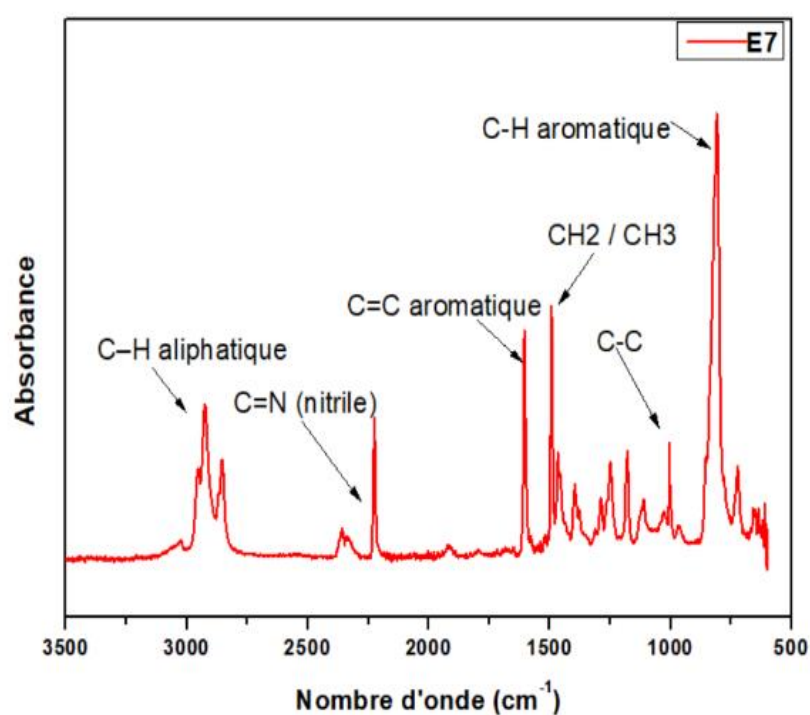


Figure III. 2 : Spectre infrarouge du cristal liquide E7.

Bande (cm ⁻¹)	Attribution	Type de vibration	Interprétation / Signification
700–900	C–H aromatique	Déformation hors plan	Caractéristique des noyaux benzéniques substitués des cyanobiphényles
800–850	Cycles aromatiques substitués	Déformation hors plan	Contribution des structures aromatiques du cristal liquide E7
1400–1450	CH ₂ / CH ₃	Déformation	Déformations des chaînes aliphatiques organiques
1000–1300	C–C / C–H aromatique	Vibrations dans le plan	Vibrations des structures aromatiques substituées
1600–1605	C=C aromatique	Élongation	Vibrations des noyaux biphényles aromatiques du cristal liquide E7
1490–1510	C=C aromatique	Élongation	Vibrations des cycles benzéniques substitués
2850–3000	C–H aliphatique	Élongation	Vibrations des chaînes alkyles des molécules du cristal liquide E7
2220–2230	C≡N (nitrile)	Élongation	Bande caractéristique des cyanobiphényles du E7, confirmant la présence du groupement nitrile

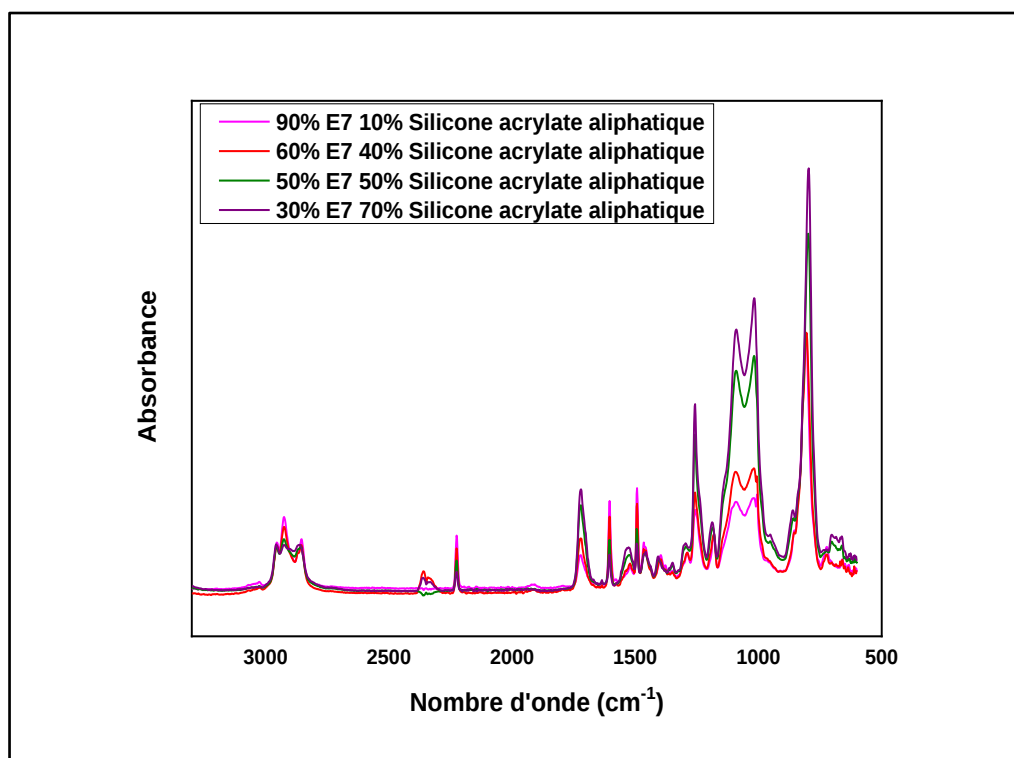
Tableau III.2 : Les bandes d'absorption caractéristiques E7.

2.1.3 Superposition de spectre FTIR du système Silicone acrylate aliphatique /cristal liquide E7

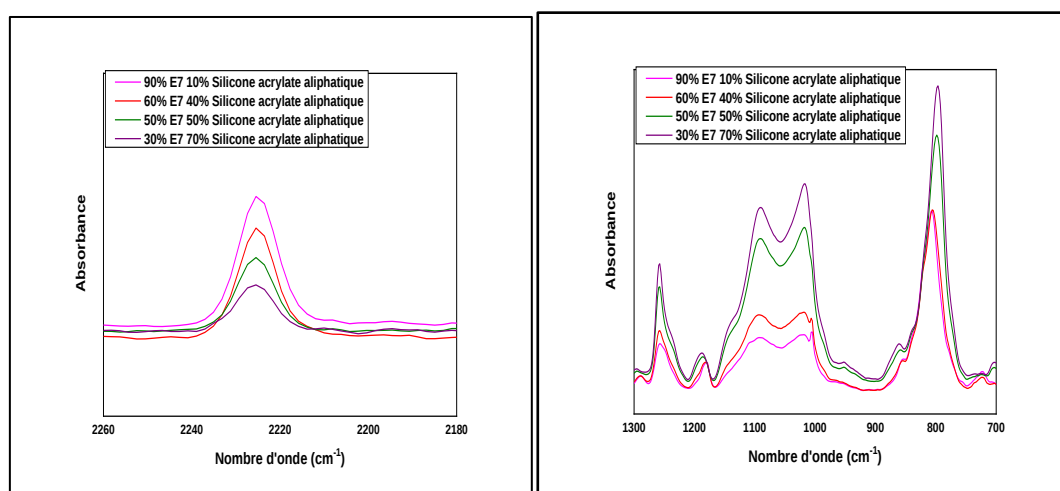
LA Figure (III.3(a)) présente la superposition des spectres FTIR du système silicone acrylate aliphatique/E7 à différentes concentrations en E7. Le silicone exhibe des bandes d'absorption caractéristiques en FTIR, associées aux différents groupements chimiques présents dans le matériau. L'intensité des pics d'absorption est directement liée à la proportion de ces groupements dans l'échantillon.

Comme le montre la figure (III.3(b)), les bandes les plus significatives sont celles correspondant aux liaisons Si–O–Si et Si–(CH₃)₂, caractéristiques du Silicone acrylate

aliphatique. Leur intensité diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en E7 dans le système. En revanche, la figure (III.3(c)) met en évidence une bande caractéristique du cristal liquide E7, dont l'intensité augmente avec l'accroissement de sa concentration, notamment celle associée au groupement $C\equiv N$, qui devient de plus en plus marquée [1].



a)



c)

b)

Figure III. 3 : Superposition des spectres du système Silicone acrylate aliphatique /E7 à différents pourcentages en E7 avec zoom sur les bandes caractéristiques du mélange.

2.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

2.2.1 Thermogramme DSC du cristal liquide E7

La Figure III.4 montre le thermogramme DSC du cristal liquide E7, révélant différentes transitions thermiques. Une transition est observée à basse température autour de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, tandis qu'un pic principal apparaît vers $58\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondant à la transition nématique–isotrope caractéristique du cristal liquide E7 lors du chauffage.

Lors du refroidissement, un pic exothermique correspondant à la transition isotrope–nématique (I-N) est observé dans la même région de température. Une transition supplémentaire observée vers $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ peut être associée à une relaxation vitreuse ou à une réorganisation structurale à basse température.

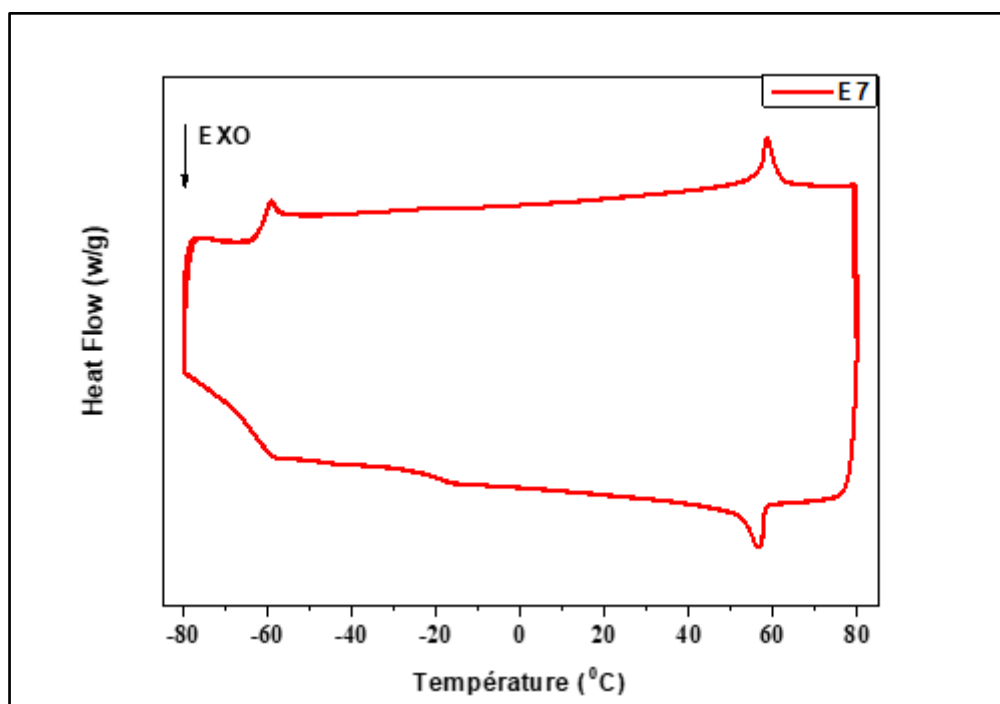


Figure III. 4 : Thermogramme DSC du cristal liquide E7.

2.2.2 Superposition de Système du Silicone acrylate aliphatique /E7

Incorporation du cristal liquide E7 dans la matrice Silicone acrylate aliphatique, les transitions thermiques caractéristiques du cristal liquide demeurent observables, mais elles deviennent plus larges et présentent une intensité plus faible. Lors du chauffage, une faible

transition est détectée entre -50 et -60 °C, tandis que la transition nématique–isotrope reste visible dans la région de 58 à 60 °C.

L'élargissement des pics ainsi que la diminution de leur intensité traduisent une modification de l'organisation des molécules mésogènes sous l'effet de leur interaction avec la matrice polymérique. La présence de Silicone acrylate aliphatique perturbe partiellement l'ordre nématique en limitant la mobilité et l'orientation collective des molécules du cristal liquide.

Par ailleurs, les compositions les plus riches en oligomère présentent des transitions thermiques moins prononcées, en raison de la dilution de la phase liquide cristalline et du confinement des domaines de cristal liquide au sein de la matrice polymérique. À l'inverse, le mélange contenant 80 % de E7 présente des transitions plus marquées que celui contenant 40 % de E7, ce qui témoigne d'une meilleure préservation de l'ordre nématique lorsque la concentration en cristal liquide est élevée.

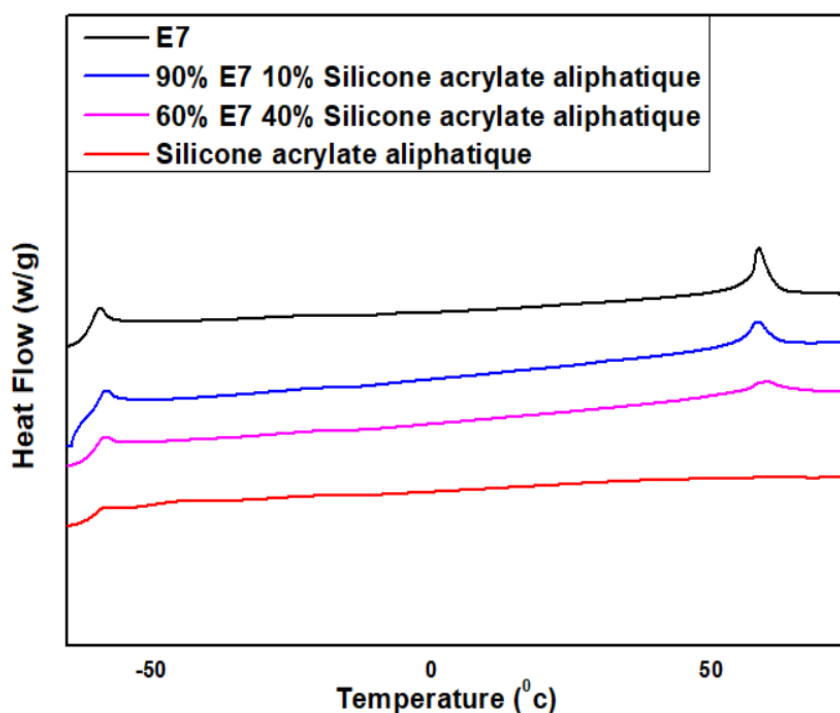


Figure III. 5 : Thermogrammes des systèmes Silicone acrylate aliphatique / E7 à différentes compositions de E7.

2.3 Analyse morphologique par microscopie optique à lumière polarisée (MOP)

2.3.1 Etude de la morphologie en fonction de la température

La microscopie optique à lumière polarisée (MOP) a été utilisée pour la caractérisation des mélanges Silicone acrylate aliphatique / E7 élaborés par la méthode TIPS. Les micrographies présentées sur la Figure (III.6) ont été obtenues lors de cycles de chauffage et de refroidissement à une vitesse de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, à partir de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, température à laquelle les domaines de cristal liquide (E7) se trouvent à l'état nématique. Les observations ont été réalisées en lumière polarisée croisée pour différentes concentrations en E7.

L'analyse de l'effet de la température sur les systèmes Silicone acrylate aliphatique / E7 a permis de mettre en évidence l'évolution de la morphologie, ainsi que les variations du nombre et de la taille des gouttelettes de cristal liquide dispersées dans la matrice. La figure III.6 illustre les morphologies du mélange Silicone acrylate aliphatique / E7 (90 %) observées à différentes températures au cours des cycles de chauffage et de refroidissement réalisés à $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Lors du refroidissement, une augmentation progressive de la taille des gouttelettes de cristal liquide est observée à partir de $56\text{ }^{\circ}\text{C}$, accompagnée de phénomènes de coalescence et de condensation lorsque la température diminue, traduisant la transition de l'état isotrope vers l'état nématique. À l'inverse, lors du chauffage, une diminution progressive de la taille des gouttelettes est observée, associée à la transition de la phase nématique vers la phase isotrope.

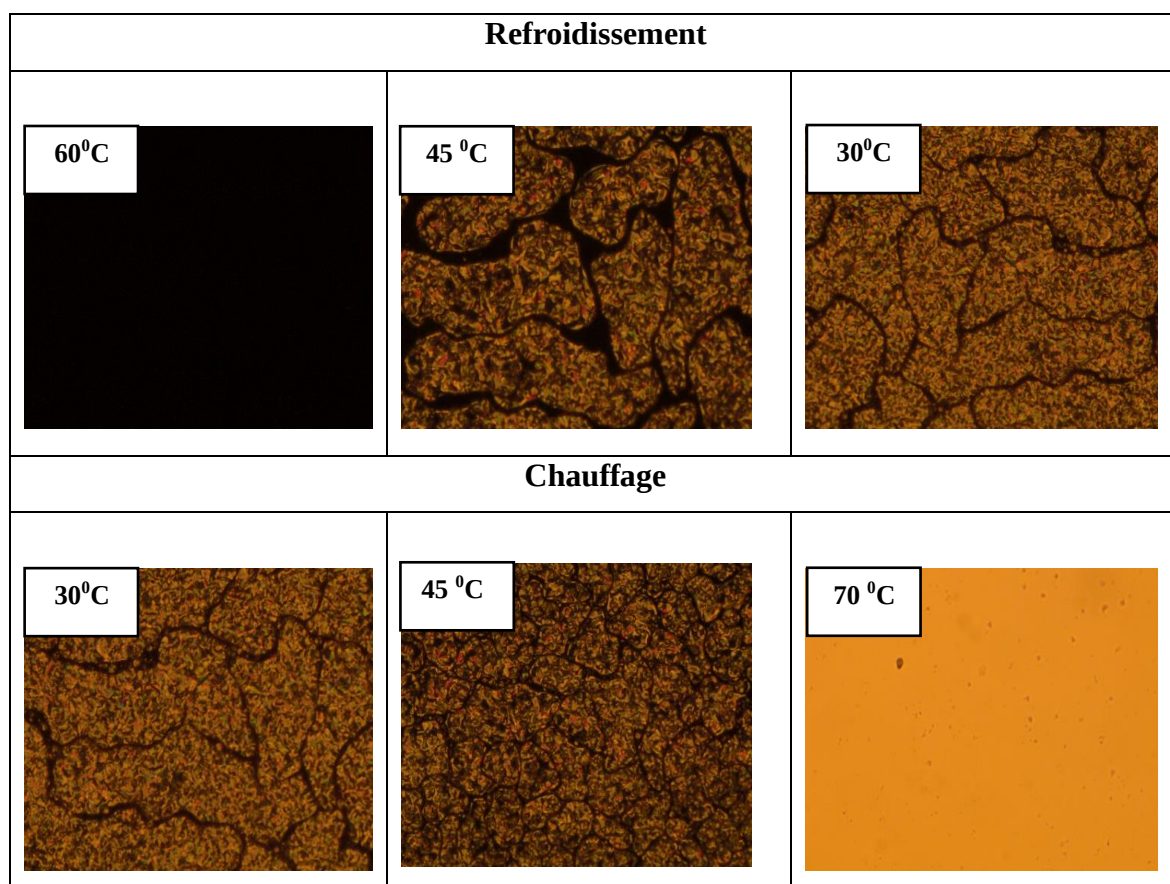


Figure III.6: Évolution morphologique du système Silicone acrylate aliphatique / E7 (90 %) en fonction de la température observés par MOP (grossissement 10X).

2.3.2 Variation de la morphologie en fonction de la composition.

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la composition du mélange sur la morphologie du système. Les observations montrent qu'à faible concentration en E7, les gouttelettes formées sont de petite taille et bien dispersées au sein de la matrice. Lorsque la proportion de E7 augmente, la taille des gouttelettes croît progressivement, jusqu'à leur coalescence dans le mélange contenant 90 % de E7. Les dimensions observées se situent à l'échelle du micromètre.

La zone sombre visible sur les images correspond à la matrice polymère. Pour le mélange contenant 20 % de E7, les micrographies en microscopie optique à lumière polarisée apparaissent majoritairement sombres, en raison de la prédominance de la matrice polymère à l'état isotrope. La faible teneur en cristal liquide conduit à la formation de domaines très fins et faiblement biréfringents, ce qui limite l'apparition de textures lumineuses sous polariseurs croisés.

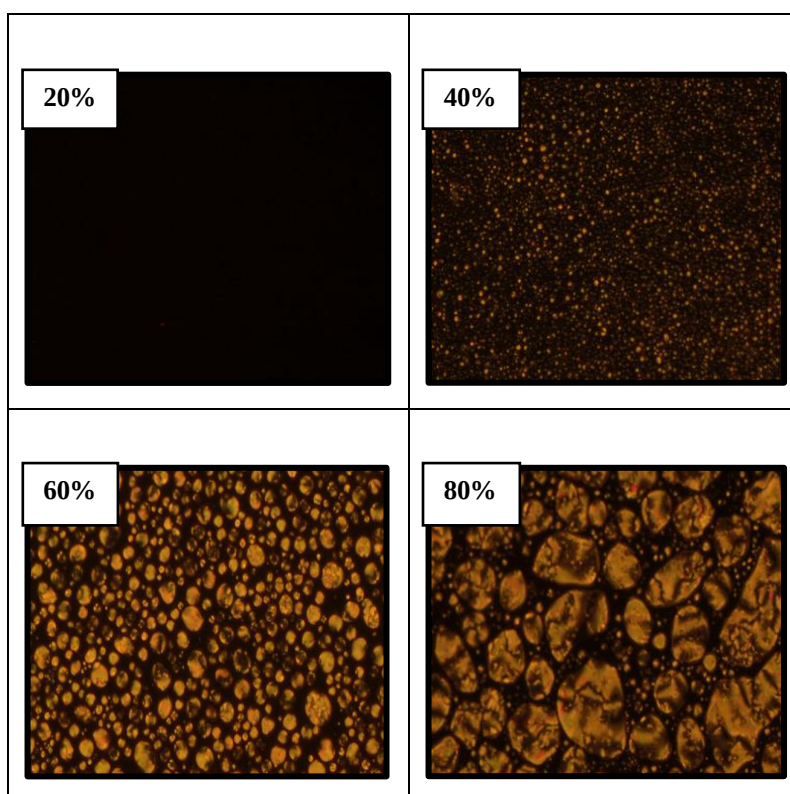


Figure III.7 : Morphologie des échantillons de Silicone acrylate aliphatique /E7 à différentes concentrations observées à 30°C : Etat nématique-isotrope.

2.4 Diagramme de phases par microscopie optique à lumière polarisée MOP

2.4.1 Diagrammes de phases du système Silicone acrylate aliphatique /E7

Les diagrammes de phases ont été établis à partir de l'étude morphologique réalisée par microscopie optique à lumière polarisée (MOP), en faisant varier la concentration du cristal liquide (E7) dans le mélange initial sur une gamme comprise entre 20 % et 100 %. L'identification des différentes morphologies ainsi que des transitions observées dans les domaines du cristal liquide a permis de déterminer les différentes régions du système et de construire le diagramme de phases correspondant.

Les résultats montrent qu'en raison de la miscibilité relativement élevée entre le silicone acrylate aliphatique et le cristal liquide E7, le système ne présente pas de zone de démixtion étendue. Les domaines nématiques du cristal liquide dispersés dans la matrice polymère (n-i) évoluent directement vers la phase isotrope (i) lorsque la température augmente. Ce comportement traduit une bonne compatibilité entre les deux constituants, en accord avec la faible valeur du paramètre d'interaction déterminé pour ce système.

À haute température, le mélange se présente sous une phase isotrope homogène dans laquelle le polymère et le cristal liquide sont totalement miscibles. Au cours du refroidissement, l'apparition de la phase nématique provoque une diminution progressive de la miscibilité entre les deux constituants, entraînant une séparation partielle des phases et la formation d'un domaine biphasique « nématique + isotrope » (Figure III. 8).

Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en E7 favorise la stabilité de la phase nématique et renforce le caractère non miscible du système. Les résultats montrent également que la température de transition nématique–isotrope $T(n-i)$ augmente progressivement avec la concentration en cristal liquide, traduisant un renforcement de l'ordre mésomorphe au sein du mélange. À forte concentration en E7, le comportement thermique du système devient proche de celui du cristal liquide pur, avec une transition plus nette, plus homogène et thermiquement plus stable. Ces observations confirment l'effet important de la composition sur l'organisation structurale et les propriétés mésomorphes du système.

Le diagramme de phases du système Silicone acrylate aliphatique/E7, établi lors du chauffage Figure (III. 8) montre une évolution de la miscibilité en fonction de la température et de la teneur en cristal liquide. À basse température, le mélange présente une miscibilité partielle caractérisée par la présence de la phase nématique. Lorsque la température augmente, la miscibilité s'améliore progressivement jusqu'à l'obtention d'une phase isotrope homogène. Par ailleurs, l'augmentation des températures de transition avec la concentration en E7 indique une stabilisation progressive de la phase nématique, mettant ainsi en évidence l'influence significative du cristal liquide sur le comportement mésomorphe du système.

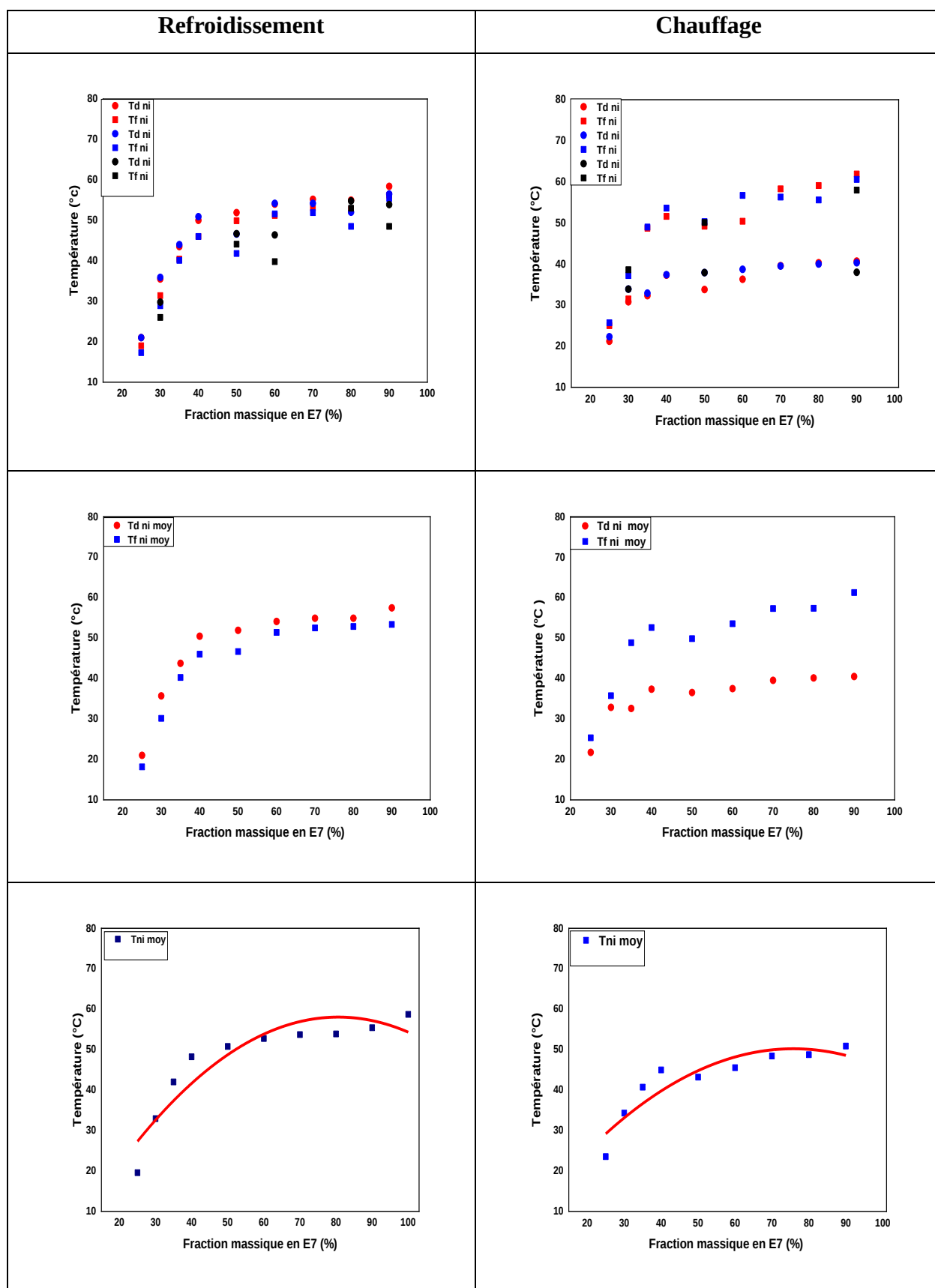


Figure III. 8 : Evolution de la transition (N-I) du mélange Silicone acrylate aliphatique / E7 déterminée lors du chauffage et du refroidissement.

3. Système Silicone acrylate aliphatique / cristal liquide recyclé CLR

3.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'identification des diverses structures chimiques contenues dans nos matériaux repose fortement sur l'outil d'analyse spectroscopique. En général, cette méthode offre des données essentielles sur l'évolution structural et les interactions chimiques des matériaux analysés. La figure I.1 représente le spectre infrarouge du cristal liquide recyclé (CLR).

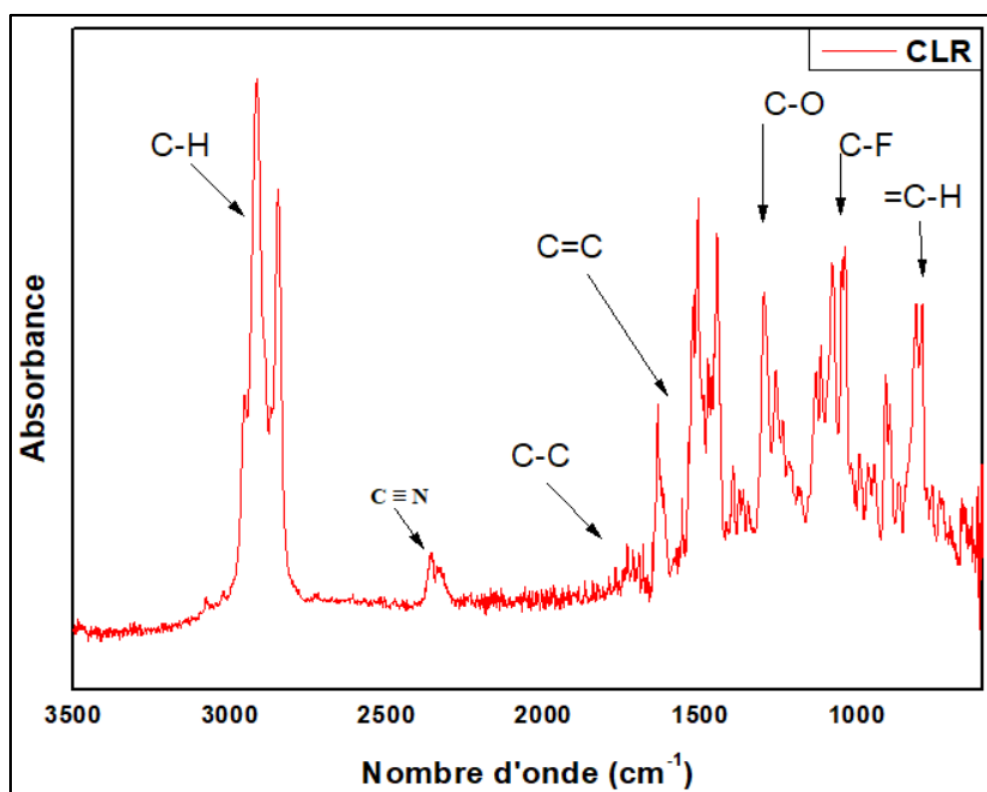


Figure III.9 : Spectre infrarouge du cristal liquide recyclé (CLR)

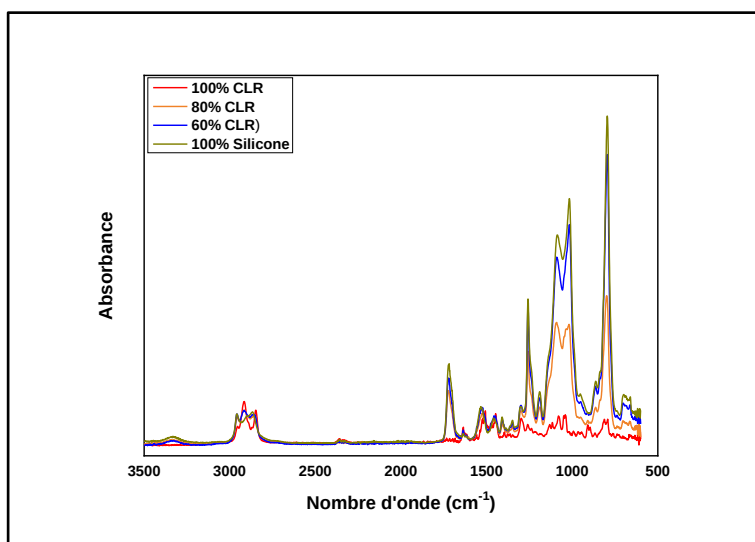
Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupe fonctionnel	Type de vibration	Interprétation scientifique
2950–2850	C–H (aliphatique)	Élongation	Correspond aux vibrations des chaînes aliphatiques organiques présentes dans la structure du cristal liquide.
2200–2230	$\text{C}\equiv\text{N}$ (nitrile)	Élongation	Bande caractéristique des cyanobiphényles, confirmant la présence du cristal liquide E7 recyclé.
1735	C=O	Élongation	Peut être associée à des fonctions carbonyles résiduelles présentes après recyclage.
1635	C=C aromatique	Élongation	Associée aux doubles liaisons des structures aromatiques du cristal liquide.
1600–1500	C=C	Élongation	Caractéristique des noyaux biphényles constituant le cristal liquide de type cyanobiphényle.
1295	C–O et vibrations aromatiques	Élongation	Liée aux vibrations du squelette aromatique substitué et à certaines contributions C–O.
830–750	C–H aromatique	Déformation hors plan	Présence des cycles aromatiques disubstitués (groupes phényle/biphényle).

Tableau III 3. : Les bandes d'absorption caractéristiques du cristal liquide recyclé (CLR)

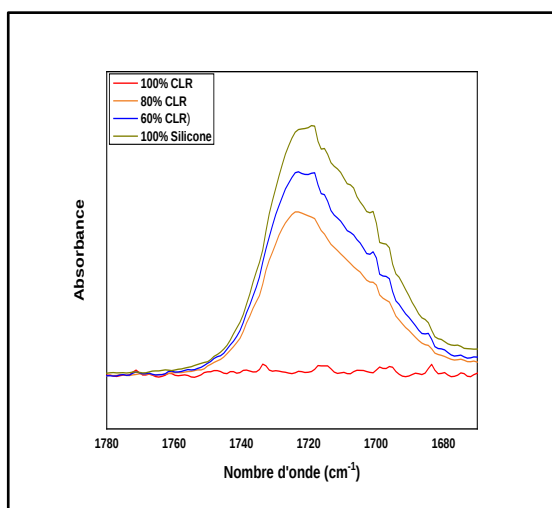
3.1.1 Superposition spectres FTIR système Silicone acrylate aliphatique /CLR

La figure (III.10) présente la superposition des spectres FTIR des systèmes à base de Silicone acrylate aliphatique/CLR élaborés avec différentes concentrations en cristal liquide recyclé (CLR). La figure III.10 (b) montre que l'intensité des bandes caractéristiques du cristal liquide recyclé (CLR), notamment celles associées aux liaisons C–H, diminue avec la réduction de sa teneur dans le système. En revanche, la figure III.10 (c) met en évidence une augmentation

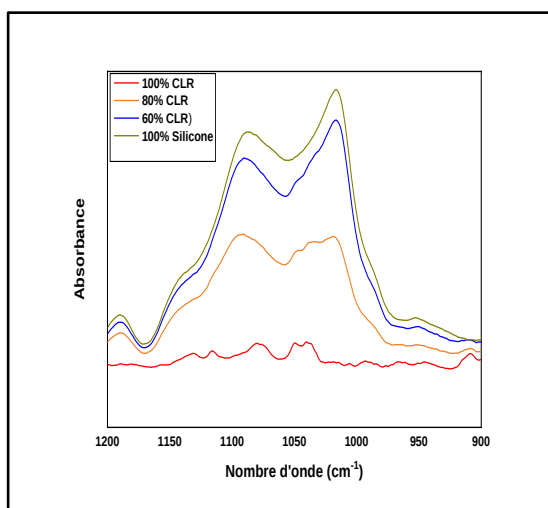
de l'intensité des bandes caractéristiques de Silicone acrylate aliphatique, attribuées principalement aux groupements Si–O–Si et Si–(CH₃)₂, lorsque sa proportion augmente. Ces variations confirment l'évolution de la composition des mélanges en fonction des concentrations respectives des deux constituants.



(a)



(b)



(c)

Figure III. 10 : Superposition spectres système Silicone acrylate aliphatique /CLR à différents pourcentages en CLR avec zoom sur les bandes caractéristiques du mélange.

3.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

La figure (III.11) montre le thermogramme du cristal liquide recyclé, mettant en évidence trois pics de transition : le premier à $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, indiquant la transition vitreuse, le second à $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$, qui correspond à une transition smectique, et enfin une transition supplémentaire.

Lors du chauffage, trois transitions caractéristiques sont observées :

- La première transition située autour de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspond à la transition vitreuse (T_g). Cette transition traduit le passage du matériau d'un état vitreux rigide vers un état plus souple et mobile. Elle apparaît généralement sous forme d'un léger changement de pente sur la courbe DSC.
- Le second événement thermique observé vers $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspond à une transition smectique–nématique (T_{sn}). À cette température, le cristal liquide passe d'une phase smectique ordonnée, où les molécules sont organisées en couches, vers une phase nématique dans laquelle les molécules conservent seulement une orientation préférentielle.
- Enfin, un troisième pic endothermique apparaît autour de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ et correspond à la transition nématique–isotrope (T_{NI}). Cette transition indique la disparition totale de l'ordre moléculaire du cristal liquide et le passage vers une phase isotrope semblable à un liquide classique. Lors du refroidissement, les transitions inverses sont observées. Le pic exothermique noté T_{IN} correspond au retour de la phase isotrope vers la phase nématique, confirmant le caractère réversible des transitions mésomorphes du cristal liquide recyclé [61].

⁶¹ Barrera, A., et al., Temperature and frequency dependence on dielectric permittivity and electrical conductivity of recycled Liquid Crystals. Journal of Molecular Liquids, 2023. 378 : p. 121572

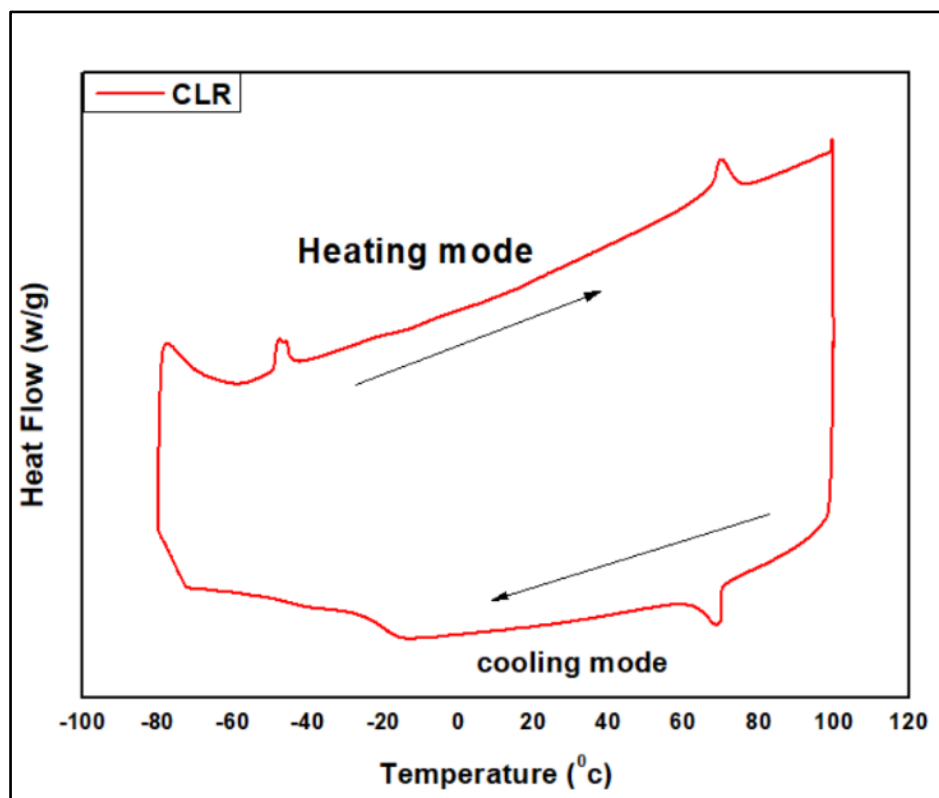


Figure III .11 : Thermogramme DSC du cristal liquide recyclé

3.2.1 Superposition de thermogrammes DSC des systèmes de (CLR) et du silicone acrylate aliphatique

Les thermogrammes DSC des systèmes à base de cristal liquide recyclé (CLR) et du silicone acrylate aliphatique montrent que la composition du mélange influence fortement le comportement thermique et l'organisation mésomorphe des composites.

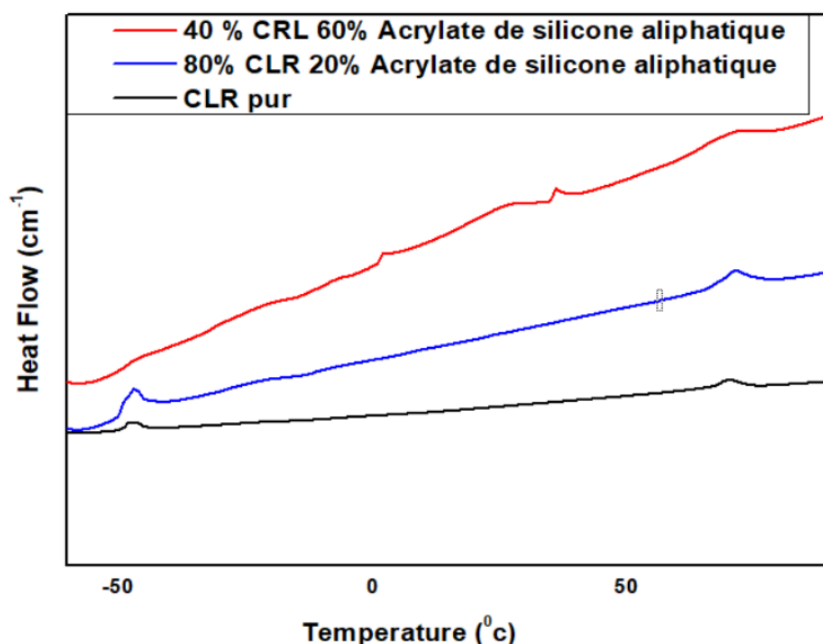


Figure III. 12 : Thermogramme des systèmes Silicone acrylate aliphatique /CLR à différentes proportions lors du deuxième chauffage.

Le cristal liquide CLR pur présente une transition nématique–isotrope (T_{ni}) bien définie autour de 70 °C, caractéristique des cristaux liquides thermotropes, ainsi qu’une faible transition à basse température proche de -50 °C attribuée à une relaxation moléculaire ou à une transition vitreuse partielle. Cela confirme que le cristal liquide recyclé conserve ses propriétés mésomorphes après recyclage.

Pour le système contenant 80 % de CLR, la transition T_{ni} reste visible mais devient légèrement plus large et moins intense, indiquant une légère perturbation de l’ordre nématique due à l’introduction de la matrice polymérique.

En revanche, dans le système contenant 60 % d’Silicone acrylate aliphatique, les transitions thermiques deviennent plus diffuses et moins marquées. Cette évolution traduit une diminution progressive de l’organisation nématique et une domination du comportement amorphe de la matrice polymérique.

Globalement, l’augmentation de la teneur en Silicone acrylate aliphatique perturbe l’ordre mésomorphe des cristaux liquides recyclés et réduit l’intensité de la transition nématique–isotrope. Ces résultats montrent que les propriétés thermiques et structurales des composites

PDLC dépendent fortement du rapport entre la phase polymérique et la phase cristal liquide [62].

3.3 Analyse morphologique par microscopie optique à lumière polarisée (MOP)

3.3.1 Etude de la morphologie du cristal liquide recyclé

La figure (III.13) montre les micrographies MOP du cristal liquide recyclé observé entre polariseur et analyseur parallèles. Les couleurs observées témoignent de son caractère biréfringent. Une texture nématique est visible entre 78 °C et 50 °C lors du refroidissement, puis disparaît en dessous de cette température, indiquant un changement de phase.

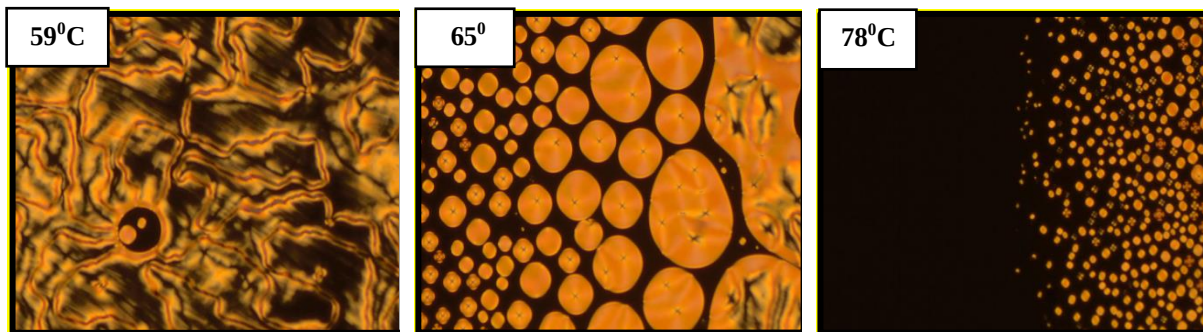


Figure III.13 : Variation de la morphologie du cristal liquide recyclé pur

Les différentes couleurs observées sous lumière polarisée résultent du caractère biréfringent du cristal liquide, traduisant la présence d'une phase anisotrope organisée. La variation de taille des gouttelettes indique une distribution hétérogène des domaines de cristal liquide au sein du matériau.

Ces observations confirment que le cristal liquide recyclé conserve une organisation nématique après recyclage et qu'il présente encore des propriétés mésomorphes similaires à celles des cristaux liquides conventionnels. La présence des textures nématiques et des croix de

⁶² Betrouni, M. S. S. (2018). *Récupération et retraitement des composants de certains déchets des Equipements Electriques et Electroniques (DEEE)* (Doctoral dissertation, Université de Lille).

Malte est typique des composites PDLC contenant des domaines de cristal liquide orientés radialement [3].

3.3.2 Variation de la morphologie en fonction de température

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la température sur la morphologie des systèmes silicone acrylate aliphatique /CLR, notamment sur la taille et la densité des gouttelettes du cristal liquide dans mélange. La figure (III.14) illustre l'évolution des textures du mélange Silicone acrylate aliphatique /CLR (40/60) % en fonction de la température lors du refroidissement et du chauffage à différentes températures, avec une vitesse de 0,5 °C/min.

Une évolution progressive des phases est mise en évidence lors du refroidissement. À haute température, le système est initialement dans un état isotrope/isotrope, traduisant une séparation de phases. En poursuivant le refroidissement, une transition vers une phase nématique–isotrope est observée, caractérisée par l'apparition de textures anisotropes liées à l'orientation des molécules de cristal liquide. Cette transition s'accompagne également d'une modification progressive de la taille et de la distribution des gouttelettes de CLR au sein de la matrice polymérique.

Lors du chauffage, une évolution progressive de la morphologie du système est également mise en évidence. À basse température, le mélange présente une phase nématique–isotrope caractérisée par des textures anisotropes liées à l'orientation des molécules de cristal liquide. Avec l'augmentation de la température, ces textures s'atténuent progressivement en raison de la diminution de l'ordre moléculaire au sein des gouttelettes de CLR. En poursuivant le chauffage, les textures anisotropes deviennent progressivement moins marquées en raison de la diminution de l'ordre moléculaire du cristal liquide. Le système évolue alors vers une région de coexistence isotrope/isotrope (I+I), traduisant une séparation de phases entre les constituants du mélange. À la température maximale étudiée (120 °C), aucune phase isotrope homogène complète n'a été observée. Cette évolution thermique s'accompagne d'une modification de la taille et de la distribution des gouttelettes de CLR dans la matrice silicone acrylate aliphatique.

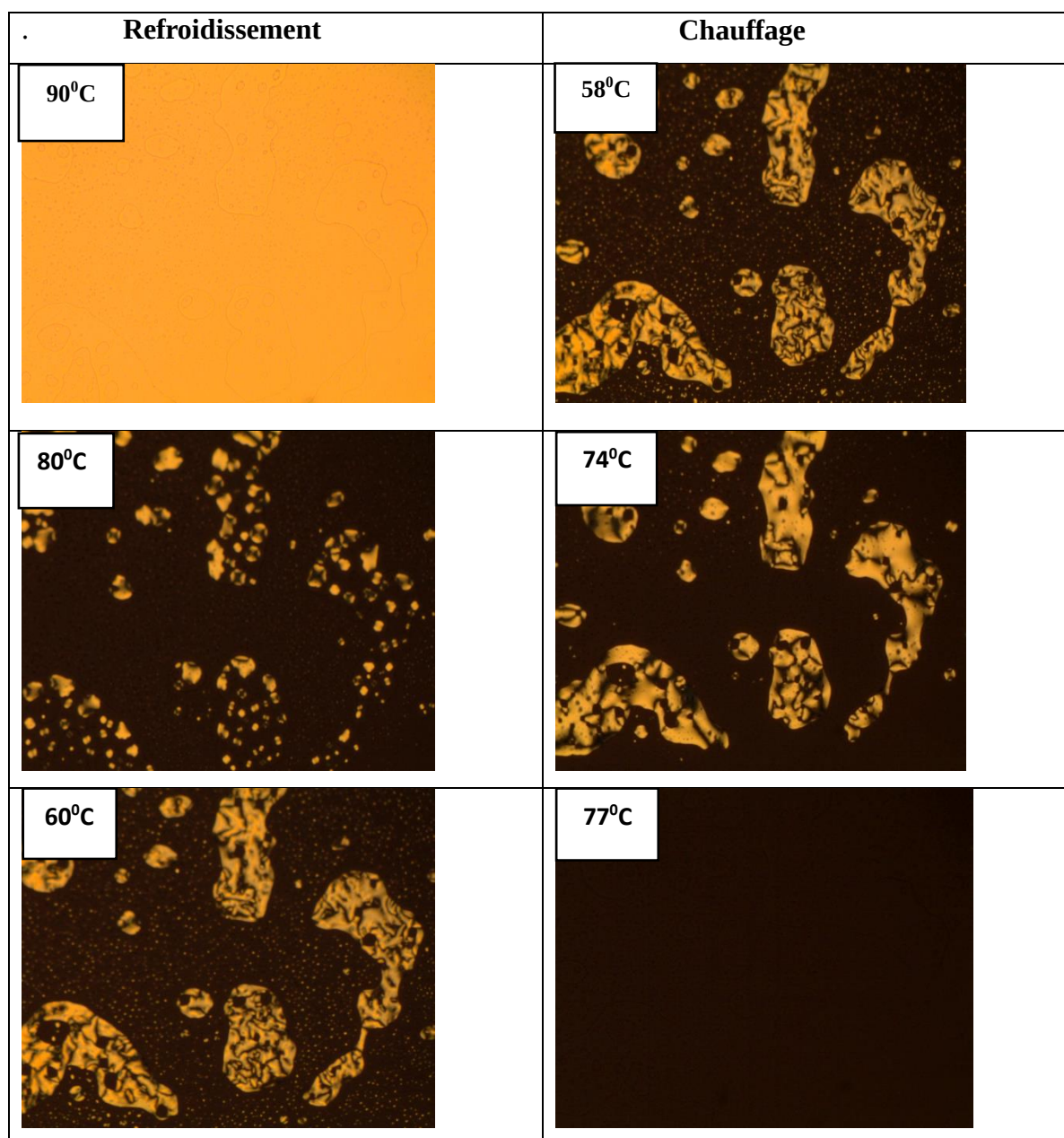


Figure III.14 : Variation de la morphologie du système en fonction de la température

3.3.3 Variation de la morphologie en fonction de composition

La figure (III.15) présente des images microscopiques obtenues lors d'un chauffage à 0,5 °C/min pour une température de 30°C, où le cristal liquide (CL) est en phase nématique. La morphologie du système dépend fortement de la concentration en CLR.

Pour les faibles concentrations (10–50 %), les gouttelettes de CL sont fines et bien dispersées dans la matrice polymérique. En revanche, pour les fortes concentrations (60–90 %), une augmentation progressive de la taille des gouttelettes jusqu'à leur coalescence à 90 % de

CLR est observée. Les dimensions des domaines sont de l'ordre du micromètre, les zones sombres correspondant à la matrice polymérique.

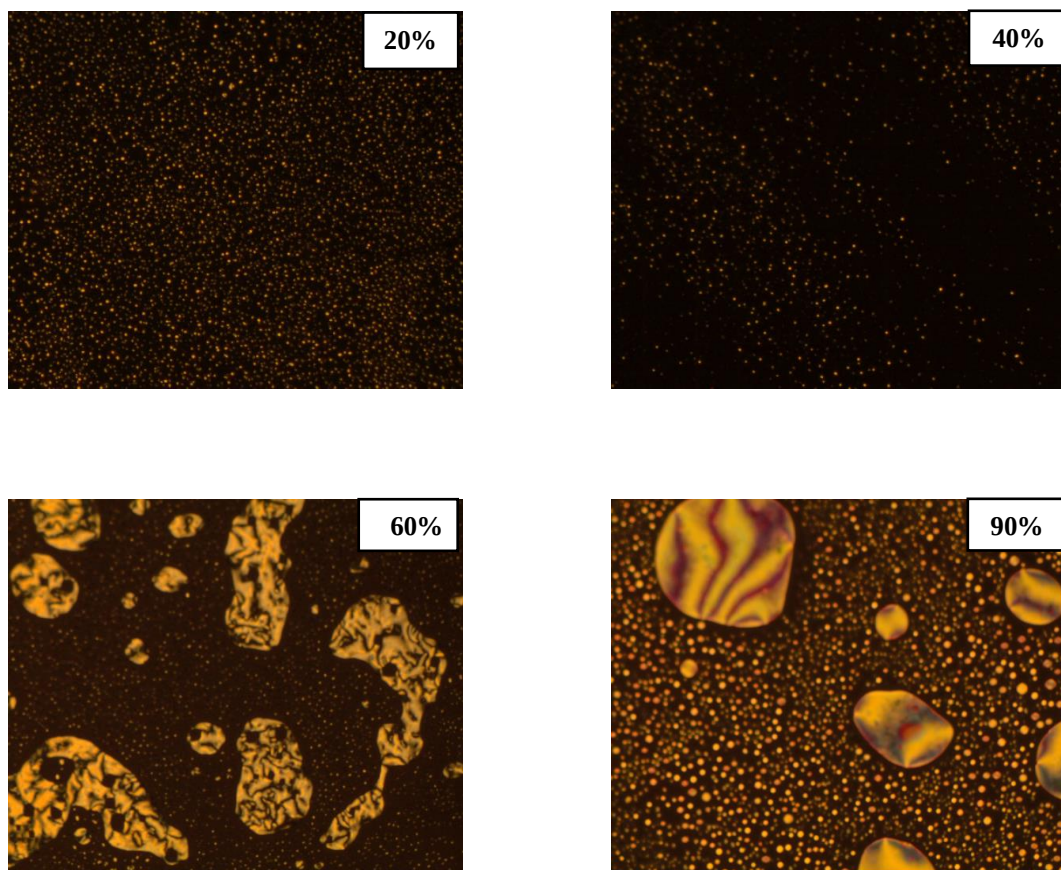


Figure III.15 : Texture des échantillons du Silicone acrylate aliphatique /CLR à différentes concentrations observées à 30°C : Etat nématique-isotrope.

3.4 Diagramme de phases par Microscope optique polariseur (MOP)

3.4.1 Diagrammes de phases du système Silicone acrylate aliphatique /Cristal liquide recyclé

Les diagrammes de phases ont été établis à partir des résultats obtenus par microscopie optique polarisée (MOP). L'identification des différentes textures ainsi que des transitions de phase observées a permis de définir les domaines de stabilité du système et de construire son diagramme de phases.

Lors du refroidissement, les mélanges contenant (10 à 50 %) de CLR présentent une transition directe de l'état isotrope vers une zone de coexistence isotrope–nématique ($i + n$). Cette transition correspond à l'apparition progressive de domaines nématiques au sein de la matrice isotrope, traduisant l'établissement progressif de l'ordre nématique sous l'effet de la diminution de la température.

En revanche, pour des concentrations plus élevées en CLR (60 à 90 %), un comportement différent est observé. Avant l'apparition de la phase nématique, une zone de coexistence isotrope–isotrope ($I + I$) est mise en évidence, traduisant la présence de deux phases isotropes de compositions différentes et une miscibilité limitée du système dans cet intervalle de concentrations. La phase nématique apparaît ensuite lors de la transition isotrope – nématique ($I + N$) au cours du refroidissement.

La présence de domaines ($I + I$) riches en CLR indique que les interactions entre les constituants deviennent suffisamment importantes pour induire une séparation de phases avant l'établissement de l'ordre mésomorphe. Ce comportement est fréquemment observé dans les systèmes polymère/cristal liquide lorsque la compatibilité thermodynamique est réduite en raison de différences de paramètres de solubilité.

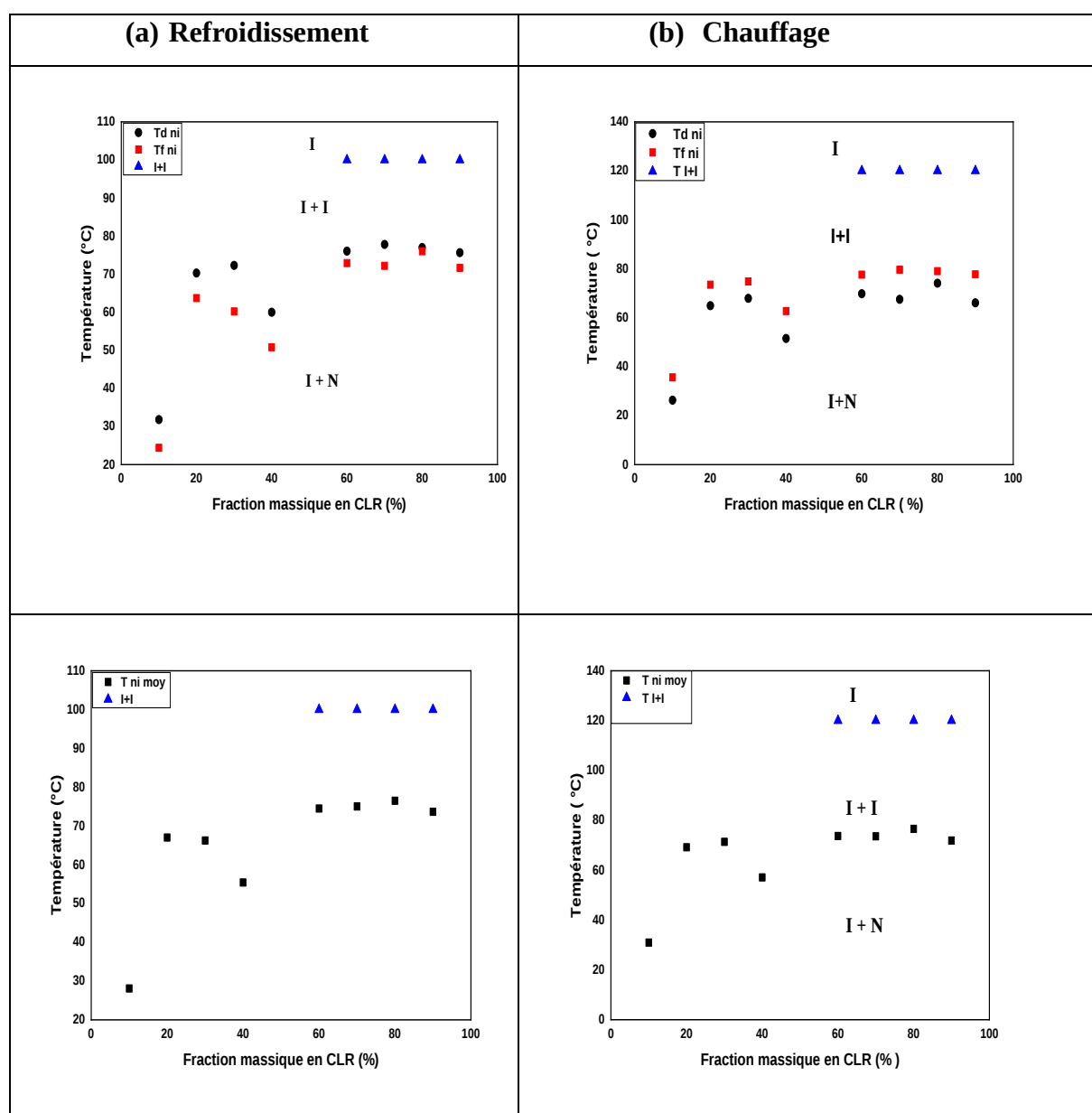


Figure III.16 : Diagrammes de phases du Silicone acrylate aliphatique /CLR

((a) Refroidissement (b) Chauffage)

Lors du chauffage, le processus inverse est observé. La phase nématique devient progressivement instable et évolue vers une zone de coexistence nématique–isotrope (N+I). La température de transition T_{ni} correspond à la disparition complète de l'ordre nématique.

Pour les mélanges contenant entre 60 % et 90 % de CLR, une zone de coexistence isotrope–isotrope (i + i) apparaît avant l'établissement d'une phase isotrope homogène.

Enfin, l'analyse de la variation des températures de transition en fonction de la fraction massique en CLR révèle que la stabilité de la mésophase est fortement influencée par la composition du système. Une augmentation de la concentration en CLR favorise la stabilisation du domaine nématique et déplace les transitions vers des températures plus élevées. En revanche, une faible concentration en CLR réduit la stabilité de l'ordre nématique et entraîne une diminution des températures de transition.

3.4.2 Comparaison des systèmes de silicone acrylate aliphatique /E7 et silicone acrylate aliphatique /CLR

L'étude comparative des systèmes Acrylate de silicone aliphatique/E7 et Acrylate de silicone aliphatique/CLR met en évidence une différence notable de miscibilité et d'organisation morphologique. Le système contenant l'E7 présente une meilleure compatibilité avec la matrice, conduisant à une morphologie plus homogène et à une séparation de phases limitée. À l'inverse, le système à base de CLR montre une démixtion plus prononcée, caractérisée par des domaines plus développés, l'apparition d'une région isotrope–isotrope (i + i) et une stabilité thermique de la phase nématique plus élevée. Ces résultats indiquent que le CLR favorise davantage la séparation de phases, tandis que l'E7 conduit à des mélanges plus homogènes avant polymérisation.

3.5 Morphologie des systèmes Silicone acrylate aliphatique/ (E7, CLR) après polymérisation.

La formation des films PDLC résulte d'un mécanisme de séparation de phases induite par la polymérisation (PIPS), conduisant à la dispersion de domaines de cristal liquide au sein d'une matrice polymérique continue. Afin d'évaluer la distribution et l'homogénéité des domaines mésogènes obtenus, la morphologie des systèmes Silicone acrylate aliphatique/ (E7, CLR) après polymérisation a été étudiée par microscopie optique polarisée.

3.5.1 Etude de la morphologie du système Silicone acrylate aliphatique /E7 après polymérisation

L'étude morphologique par microscopie optique polarisante met en évidence une structure de type PDLC, avec dispersion de domaines riches en E7 dans une matrice polymérique réticulée. La morphologie dépend de la concentration en E7 et de l'état du système (polymérisé ou non polymérisé).

Dans les systèmes polymérisés (40 % et 60 % d'E7), une séparation de phases de type isotrope–isotrope (i + i) est observée. À 40 %, les gouttelettes sont fines et homogènes, tandis qu'à 60 %, elles deviennent plus nombreuses et hétérogènes, traduisant une séparation de phases plus marquée. Contrairement au système non polymérisé, qui présente principalement la transition nématique–isotrope sans organisation PDLC structurée, la polymérisation induit une morphologie contrôlée par le réseau polymérique, favorisant la formation de microdomaines stables.

Enfin, le chauffage conduit à une phase isotrope homogène, tandis que le refroidissement rétablit la structure biphasique, confirmant le rôle de la polymérisation dans la stabilisation de la morphologie

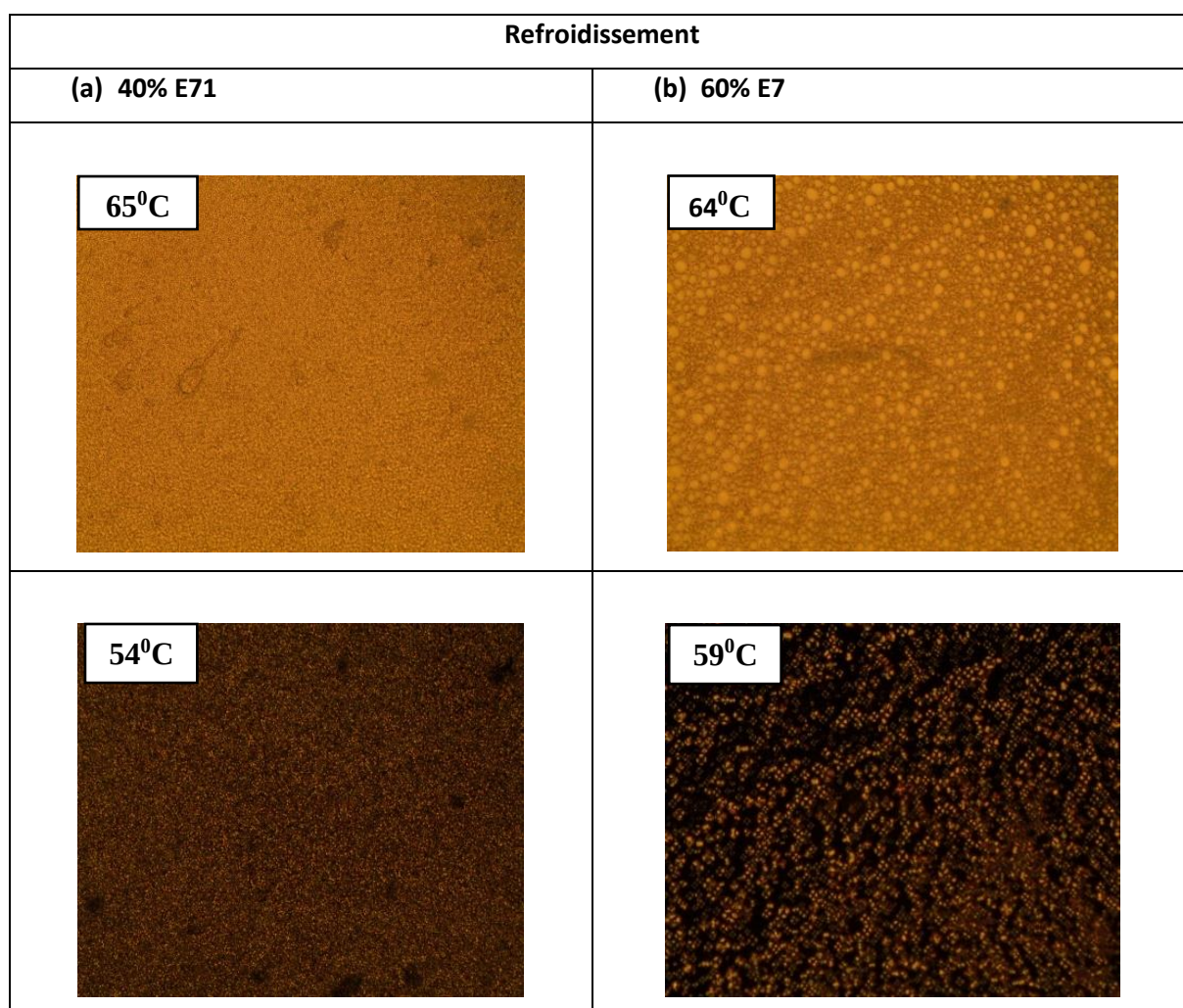


Figure III.17: Morphologie du système Silicone acrylate aliphatique/E7 après polymérisation. (a) 40% E7, (b) 60% E7 (Refroidissement).

3.5.2 Etude de la morphologie du système Silicone acrylate aliphatique /CLR après polymérisation

L'observation par microscopie optique à lumière polarisée révèle la formation d'une morphologie typique des films **PDLC**, caractérisée par une forte densité de gouttelettes sphériques de cristal liquide recyclé dispersées de manière homogène dans la matrice polymérique. La présence majoritaire de petites gouttelettes, accompagnées de quelques domaines plus grands, traduit une séparation de phases induite par la polymérisation (PIPS). Cette structure témoigne d'une bonne dispersion du cristal liquide recyclé dans le silicone acrylate aliphatique et de la formation d'un film PDLC homogène. La distribution variée des gouttelettes résulte de la croissance des domaines pendant la réticulation du polymère, tout en limitant leur coalescence.

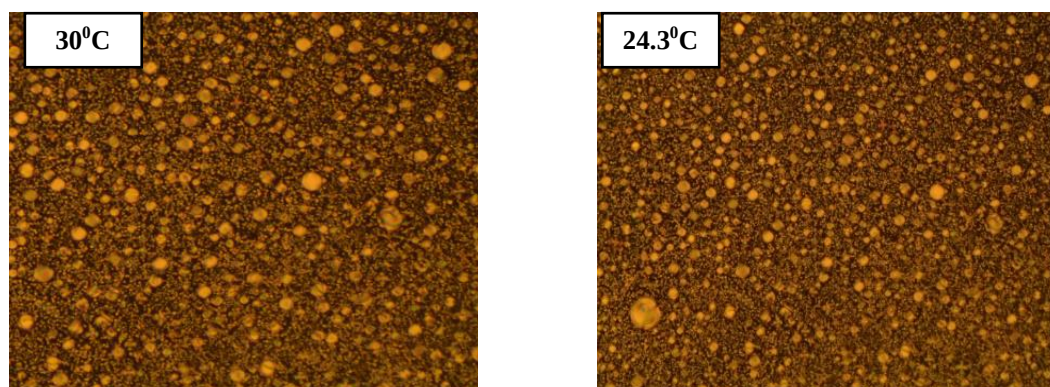


Figure III.18 : Etude de la morphologie du système Silicone acrylate aliphatique /CLR après polymérisation.

3.5.3 Comparaison des systèmes de silicone acrylate aliphatique /E7 et silicone acrylate aliphatique /CLR après polymérisation.

Les morphologies obtenues par microscopie optique à lumière polarisée montrent que les deux systèmes présentent tous deux une morphologie de type PDLC, caractérisée par la dispersion de gouttelettes de cristal liquide dans une matrice polymérique continue.

Cependant, le système à base de CLR à 40 % se distingue par une densité plus élevée de microgouttelettes, qui apparaissent plus fines et mieux réparties que dans le système contenant l'E7. Cette différence de morphologie indique une séparation de phases plus

marquée lors de la polymérisation, ainsi qu'une organisation plus homogène des domaines de cristal liquide dans le réseau polymérique.

Ainsi, sur le plan morphologique, le CLR à 40 % permet d'obtenir une structure PDLC plus développée et plus homogène que celle obtenue avec l'E7, ce qui confirme son efficacité dans la formation de films PDLC de bonne qualité.

4. Conclusion

L'étude des systèmes de silicone acrylate aliphatique /E7 et de silicone acrylate aliphatique /CLR a permis de mettre en évidence l'influence de la nature du cristal liquide et de sa concentration sur les propriétés structurales, thermiques et morphologiques des mélanges élaborés.

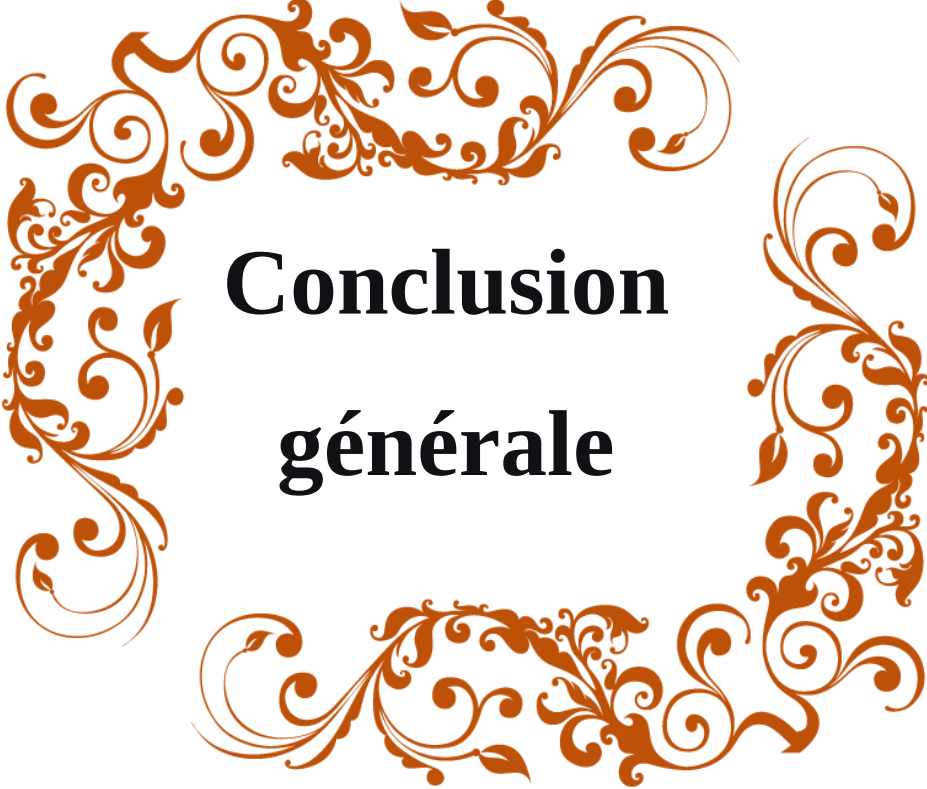
Les analyses FTIR ont confirmé la présence des groupements caractéristiques de l'acrylate de silicone aliphatique ainsi que ceux des cristaux liquides E7 et CLR, sans modification chimique significative des constituants après mélange. Les résultats DSC ont montré que les deux systèmes conservent leurs propriétés mésomorphes, avec toutefois une température de transition nématique–isotrope plus élevée pour le cristal liquide recyclé, traduisant une meilleure stabilité thermique de sa phase nématique.

L'étude morphologique par microscopie optique à lumière polarisée a révélé des différences importantes entre les deux systèmes. Le système de silicone acrylate aliphatique /E7 présente une meilleure miscibilité et une morphologie plus homogène, tandis que le système de silicone acrylate aliphatique /CLR montre une séparation de phases plus prononcée, caractérisée par l'apparition d'une région isotrope–isotrope (i + i) à forte concentration en cristal liquide. Cette démixtion plus marquée favorise le développement de domaines riches en cristal liquide et témoigne d'une compatibilité thermodynamique plus faible avec la matrice polymérique.

Après polymérisation, les deux systèmes conduisent à la formation de structures de type PDLC. En revanche, le système contenant le cristal liquide recyclé développe une densité plus élevée de microdomaines dispersés et une morphologie PDLC plus marquée que celle observée pour le système à base d'E7. Ces résultats démontrent que le cristal liquide recyclé constitue une alternative prometteuse au cristal liquide commercial E7 pour l'élaboration de films PDLC, tout en offrant une valorisation potentielle des matériaux recyclés.

Référence

[⁶²] Zhang, H., Tu, Y., Lu, Y., Xu, Z., Chen, C., & Xie, L. (2012, June). Study on aging characteristics of silicone rubber insulator sheds using FTIR. In 2012 IEEE International Symposium on Electrical Insulation (pp. 83-86). IEEE



Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de recherche s'inscrit dans la dynamique de développement de matériaux composites intelligents de type PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal), tout en répondant à une préoccupation environnementale majeure qu'est la valorisation des déchets électroniques. L'objectif principal était d'étudier le diagramme de phases d'un mélange binaire composé d'un oligomère acrylique (acrylate de silicone aliphatique) et d'un cristal liquide, en comparant les performances d'un cristal liquide commercial, le E7, avec celles d'un cristal liquide recyclé (CLR) issu d'écrans LCD en fin de vie.

L'étude approfondie du diagramme de phases du système **Silicone acrylate aliphatique / E7** a permis de mettre en évidence une excellente miscibilité entre les deux constituants. Ce système se caractérise par une transition nématique-isotrope (N-I) nette, dont la température augmente avec la concentration en cristal liquide, et par l'absence de zone de démixtion étendue. Cette compatibilité thermodynamique favorable se traduit, après polymérisation par la méthode PIPS (Polymerization Induced Phase Separation), par une morphologie de type PDLC relativement homogène, où les microgouttelettes de cristal liquide sont finement dispersées au sein de la matrice polymérique.

En substituant le E7 par le cristal liquide recyclé (CLR), notre étude a révélé un comportement de phase significativement différent. La nature multicomposant et l'hétérogénéité intrinsèque du CLR conduisent à une compatibilité plus limitée avec la matrice acrylique. Le diagramme de phases du système **Silicone acrylate aliphatique / CLR** montre l'apparition d'une zone de coexistence isotrope-isotrope (I + I) pour les fortes teneurs en CLR, témoignant d'une démixtion plus prononcée. Paradoxalement, cette moindre miscibilité s'avère bénéfique pour la formation des films PDLC. En effet, après polymérisation, le système à base de CLR présente une morphologie exceptionnellement homogène, avec une densité de microdomaines de cristal liquide plus élevée et mieux répartie que celle obtenue avec le E7. Cette structure morphologique supérieure est attribuée à une séparation de phase induite par la polymérisation plus efficace, favorisée par la thermodynamique du mélange.

Les analyses complémentaires par spectroscopie FTIR ont confirmé l'intégrité chimique des constituants après mélange, tandis que les analyses DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage) ont souligné la meilleure stabilité thermique de la phase nématique du cristal

liquide recyclé, dont la température de transition nématique-isotrope (T_{ni}) est plus élevée que celle du E7.

En synthèse, ce travail démontre que l'oligomère acrylate de silicone aliphatique constitue une matrice polymérique de choix pour l'élaboration de films PDLC, grâce à sa flexibilité, sa transparence et sa compatibilité avec les phases mésogènes. Il établit également la preuve de concept que les cristaux liquides recyclés, loin d'être un matériau dégradé, peuvent constituer une alternative durable et économiquement viable aux cristaux liquides commerciaux. Leur utilisation permet non seulement de répondre aux enjeux du développement durable en valorisant les déchets électroniques, mais aussi d'obtenir des composites PDLC aux propriétés morphologiques potentiellement améliorées.

Perspectives

Ce travail ouvre la voie à de nombreuses perspectives de recherche. Il serait pertinent de :

- **Approfondir l'étude des propriétés électro-optiques** : Mesurer les tensions de seuil et de saturation, les temps de réponse et le contraste optique des films PDLC élaborés à base de CLR, afin de quantifier leurs performances par rapport aux films E7 et d'évaluer leur potentiel pour des applications en dispositifs d'affichage ou en vitrages intelligents.
- **Caractériser la matrice polymère après polymérisation** : Déterminer le taux de conversion des doubles liaisons acrylates par FTIR, ainsi que la température de transition vitreuse (T_g) du réseau polymère par DSC, afin de corréler la structure du réseau avec la morphologie et les propriétés finales du composite.
- **Optimiser les procédés d'élaboration** : Faire varier les paramètres de polymérisation (intensité UV, température, temps d'irradiation, concentration en agent réticulant HDDA et en photoamorceur) pour contrôler finement la taille et la distribution des gouttelettes de cristal liquide, tant pour le E7 que pour le CLR.
- **Étudier la pureté et la composition exacte du CLR** : Une analyse plus poussée par chromatographie (HPLC, GC) permettrait d'identifier précisément les constituants du mélange recyclé et de mieux comprendre son comportement de phase.
- **Tester d'autres matrices polymériques et d'autres cristaux liquides recyclés** : Élargir cette étude à d'autres systèmes pour généraliser les conclusions et développer une gamme de matériaux PDLC à base de composants recyclés.

Résumé

L'établissement des diagrammes de phase des systèmes oligomère acrylique/E7 et oligomère acrylique/CLR a permis d'évaluer l'influence de la nature du cristal liquide sur les phénomènes de miscibilité et de séparation de phase. L'analyse des différents domaines de stabilité a mis en évidence l'existence de régions monophasées et biphasées caractéristiques des systèmes polymère/cristal liquide, dont l'étendue varie en fonction de la composition du mélange. Le système à base du cristal liquide commercial E7 présente des transitions de phase plus nettes ainsi qu'une meilleure homogénéité thermodynamique, traduisant une organisation moléculaire plus régulière et une compatibilité favorable avec la matrice oligomérique. À l'inverse, le système contenant le cristal liquide recyclé (CLR) se caractérise par des domaines de coexistence plus larges et des températures de transition légèrement modifiées, attribuées à la nature multi composante et à l'hétérogénéité intrinsèque du cristal liquide recyclé. Néanmoins, les résultats obtenus démontrent que le CLR conserve un comportement mésomorphe satisfaisant et une aptitude remarquable à la formation de structures PDLC par séparation de phase induite thermiquement (TIPS) et (PIPS). Cette étude met ainsi en évidence le potentiel du cristal liquide recyclé comme substitut durable et économiquement avantageux au cristal liquide commercial E7, ouvrant des perspectives prometteuses pour le développement de matériaux PDLC performants tout en contribuant à la valorisation des déchets issus des dispositifs à cristaux liquides.

ملخص

أتاح إعداد مخططات الطور لأنظمة الأوليغومير الأكريلي/البور السائل والأوليغومير الأكريلي/البور السائل المعاد تدويره تقييم تأثير طبيعة البور السائل على ظاهرتي الامتزاج والانفصال الطوري. وقد أظهر تحليل مجالات الاستقرار المختلفة وجود مناطق أحادية الطور وأخرى ثنائية الطور، وهي خصائص مميزة لأنظمة البوليمر/البور السائل، حيث يتغير مدى هذه المناطق تبعاً لتركيبة المزيج.

يتميز النظام المعتمد على البور السائل التجاري بانتقالات طورية أكثر وضوحاً وتجانساً حرارياً أفضل، مما يعكس تنظيمًا جزيئياً أكثر انتظاماً وتوافقاً جيداً مع المصفوفة الأوليغوميرية. في المقابل، يتميز النظام المحتوي على البور السائل المعاد تدويره بمجالات تعايش أوسع ودرجات حرارة انتقالية معدلة بشكل طفيف، وهو ما يُعزى إلى طبيعته متعددة المكونات وعدم تجانسه البنيوي.

Abstract

The establishment of the phase diagrams for the **acrylic oligomer/E7** and **acrylic oligomer/recycled liquid crystal (CLR)** systems made it possible to evaluate the influence of the liquid crystal nature on miscibility and phase separation phenomena. The analysis of the different stability domains revealed the presence of single-phase and two-phase regions characteristic of polymer/liquid crystal systems, whose extent varies according to the mixture composition.

The system based on the commercial liquid crystal **E7** exhibits sharper phase transitions and better thermodynamic homogeneity, reflecting a more regular molecular organization and favorable compatibility with the oligomeric matrix. In contrast, the system containing the **recycled liquid crystal (CLR)** is characterized by broader coexistence regions and slightly modified transition temperatures, which can be attributed to the multicomponent nature and intrinsic heterogeneity of the recycled liquid crystal.

Nevertheless, the obtained results demonstrate that **CLR** retains satisfactory mesomorphic behavior and a remarkable ability to form **PDLC** structures through the **Thermally Induced Phase Separation (TIPS)** process. This study therefore highlights the potential of recycled liquid crystal as a sustainable and cost-effective alternative to commercial **E7**, opening promising perspectives for the development of high-performance PDLC materials while contributing to the valorization and recycling of waste liquid crystal devices.