



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

M^{lle} BENCHOHRA Sara

Sur le thème

***Les propriétés morphologiques et électro-optiques
du système Isobornyle acrylate / cristal liquide***

Soutenu publiquement le 3 Octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mm BEDJAOUIL	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mm HADJOU BELAID.Z	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examinatrice
M ^{elle} BOURICHE.A	Maître de Conférences B	Université de Tlemcen	Encadrante

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

Remerciements

Tout d'abord, je veux remercier à Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force et le courage pour continuer ce travail et terminer mes études.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules de la faculté des sciences de l'Université de Tlemcen, sous la direction du **Dr. BOURICHE Amina** qui m'a guidée avec une patience et une gentillesse remarquables, en plus de ses précieux conseils qui m'ont permis de réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à madame **ALCHAHER-BEDJAOUI Lamia**, Professeur à l'université de Tlemcen, de me faire l'honneur pour s'être intéressé à ce travail et d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie aussi madame **HADJOU BELAID Zakia**, Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen d'avoir bien voulu l'examiner et le juger ce travail en tant que examinatrice.

Je voudrais remercier, l'ingénieur responsable au laboratoire LRM, Monsieur **BENABDELLAH Sid Ahmed** pour son aide, et pour les conseils précieux qu'il m'a donné au cours des manipulations.

Mes remerciements vont enfin à ma famille surtout à mes chères parentes qui m'ont permis de réaliser ce travail dans les meilleurs conditions, qui m'ont soutenu et encouragée. Mes remerciements s'adressent également à mes deux frères et ma sœur.

Je dédie un merci particulier à ma meilleur amie Sara qui m'a aidé tout au long de mes études à l'université, en plus de son soutien, et m'a donné le courage.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Concepts généraux	5
I. Les cristaux liquides	6
I.1. Historique	6
I.2. Définition	6
I.3. Types des Cristaux Liquides	7
I.4. Les différentes phases d'un cristal liquide	7
I.5. Les propriétés des cristaux liquides	9
I.6. Applications des cristaux liquides	11
II. Les polymères	13
II.1. Monomères	13
II.2. Polymères	14
II.2.1. Définition	14
II.2.2. Fonctionnalité	14
II.2.3. Classification des polymères	14
II.2.3.1. Selon l'architecture	14
II.2.3.2. Selon la structure de la chaîne	16
II.2.3.3. Selon leurs propriétés physico-chimiques	16
II.2.3.4. Selon leur origine	18
II.2.4.1. La polycondensation	18
II.2.4.2. Polymérisation en chaîne	18
II.2.5. Applications des polymères	19
III. Matériaux composites PDLC	20
III.1. Historique	20
III.2. Définition	20
III.3. Elaboration des PDLC	21
a) Micro-encapsulation	21
b) Séparation de phase	21

III. 4. Propriétés électro-optiques	23
III. 5. Paramètres influençant sur les réponses électro-optiques	23
III.6. Applications des composites PDLC.....	24
IV. Conclusion.....	25
Chapitre II : Méthodologies expérimentales	30
I. Matériaux utilisés	31
I.1. Le cristal liquide	31
I. 2. Le monomère	32
I. 3. Photo-amorceur	33
I.4. Agent réticulant	33
II. Elaboration des matériaux utilisés	34
II. 1. Préparation des mélanges	34
II. 2. Agitation mécanique	35
II. 3. Préparation des cellules	35
II. 4. Polymérisation sous Rayonnement UV	36
III. Techniques d'analyses expérimentales	37
III. 1. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	37
III. 1.1. Principe	37
III. 1.2. Dispositif expérimental	38
III. 2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	39
III. 2.1. Principe	39
III. 2.2. Caractérisation des matériaux	40
III. 3. Caractérisation par microscopie Optique à lumière Polarisée (MOP)	41
III. 3.1. Principe et dispositif expérimental	41
III. 3.2. Conditions d'observation au MOP	43
III. 4. Caractérisation électro-optique	43
III. 4.1. Introduction.....	43
III.4.2. Spectroscopie UV-visible.....	44
III. 4.3. Réponse électro-optique des films PDLC	45

IV. Conclusion	47
Chapitre III : Résultats et discussions	49
I. caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier	50
II. Etude de la morphologie du PDLC par MOP	56
III. Caractérisation par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	58
IV. Caractérisation électro-optique	59
V. Conclusion.....	66
Conclusion générale	68

Liste des Figures

Figure I.1 : Un cristal liquide calamitique et discotique	7
Figure I.2 : Structure des mésophases N (a), SA (b) et SC (c)	8
Figure I.3 : Mésophases N* (a) et SC* (b)	9
Figure I.4 : Description de l'indice de réfraction moyen n d'une gouttelette de cristal liquide	10
Figure I.5 : Schéma d'un écran LCD (afficheurs à cristaux liquides) avec la composition des cellules TN.....	11
Figure I.6 : Image d'une carte bancaire avec un écran à cristal liquide	12
Figure I.7 : Détection des cellules cancéreuses KB par émulsion de microgouttelettes à cristaux liquides(LC).....	12
Figure I.8 : Lentilles de contact à cristaux liquides une coupe commutable idéale	13
Figure I.9 : Une cellule LC typique et transversale de la manière dont une lentille LC pourrait fonctionner.....	13
Figure I.10 : Polymères linéaires	15
Figure I.11 : Polymère ramifié	15
Figure I.12 : Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes	16
Figure I.13 : Les polymères thermoplastiques avant et après le chauffage	17
Figure I.14 : Les polymères thermodurcissables avant et après le chauffage	17
Figure I.15 : Schéma de la microencapsulation	21
Figure I.16 : Fonctionnement de PDLC	23
Figure I.17 : Application des PDLC sur les vitrages à opacité contrôlée	25
Figure I.18 : Image d'un écran d'affichage OLED	26
Figure II.1 : Structure chimique du cristal liquide 5CB	31
Figure II.2 : Structure générale d'un monomère acrylique	32
Figure II.3 : Structure chimique du monomère IBOA	33
Figure II.4 : Structure chimique du 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one (Darocur 1173)	33
Figure II.5 : Hexanediol diacrylate	34
Figure II.6 : La balance électrique utilisé pour la pesé des mélanges	35

Figure II.7: Appareil d'agitation mécanique	35
Figure II.8: Dispositif d'irradiation UV	36
Figure II.9: le film PDLC du système IBOA/5CB.....	36
Figure II.10: Interférogramme en sortie du détecteur.....	39
Figure II.11: Dispositif de mesure pour l'analyse DSC.....	39
Figure II.12: Photographie du dispositif expérimental de la DSC.....	40
Figure II.13: Programme de température pour l'analyse DSC.....	41
Figure II.14: Représentation du fonctionnement d'une analyse en MOP.....	41
Figure II.15: Photographie du dispositif expérimental du MOP.....	42
Figure II.16: Programme de température pour l'analyse MOP.....	43
Figure II.17 : Représentation schématique du spectrophotomètre.....	44
Figure II.18: Photographie du l'appareil UV-visible.....	45
Figure II.19: Photographie du dispositif expérimental de l'analyse électro-optique.....	45
Figure II.20: Courbe électro-optique « modèle » d'un film PDLC.....	46
Figure III.1 : Spectre FTIR de monomère IBOA avant polymérisation.....	50
Figure III: Spectre FTIR du cristal liquide 5CB.....	51
Figure III.3 : Superposition des spectres du mélange IBOA/5CB (60/40) avant et après polymérisation en fonction du temps.....	53
Figure III.4 : Superposition des spectres du mélange IBOA/5CB (70/30) avant et après polymérisation en fonction du temps.....	53
Figure III.5 : Agrandissement de la zone de disparition de la liaison C=C à 1637 cm ⁻¹ pour le mélange IBOA/5CB (60/40).....	54
Figure III.6 : Agrandissement de la zone de disparition de la liaison C=C à 1637 cm ⁻¹ pour le mélange IBOA/5CB (70/30).....	54
Figure III.7: La conversion du cinétique de polymérisation à différents temps pour les deux compositions ((a) : (40/60%), (b) : (30/70%)).....	55
Figure III.8 : La morphologie du composite IBOA/5CB à compositions: (40/60) et (30/70) à température ambiante de 25°C.....	56
Figure III.9: 'évolution de la morphologie du système IBOA/5CB (40/60) en fonction de la température.....	57
Figure III.10: l'évolution de la morphologie du système IBOA/5CB (30/70) en fonction de la température.....	57
Figure III.11 : Thermogramme du cristal liquide 5CB.....	58

Figure III.12 : Thermogramme DSC du monomère IBOA.....	59
Figure III.13 : Réponses électro-optique du film IBOA/5CB (40/60%) en fonction de l'épaisseur du film.....	60
Figure III.14 : Effet de l'épaisseur du film sur Ton et Toff des composites IBOA/5CB (40/60%).....	61
Figure III.15: les spectres de transmittance en fonction du longueur d'onde à différents tension pour 4 épaisseurs différents.....	62
Figure III.16 : Spectres de transmittance en fonction du longueur d'onde à différents tension pour 4 épaisseurs différentes.....	65

Liste des tableaux

Tableau I.1: L'exemple des polymères et leur utilisations.....	20
Tableau II.1: Les paramètres caractéristiques du monomère IBOA.....	32
Tableau II.2: Les constituants et la composition massique de mélange.....	34
Tableau II.3: Les compositions des mélanges préparés.....	34
Tableau III.1: Bandes caractéristiques de monomère IBOA.....	51
Tableau III.2: Bandes caractéristiques de cristal liquide 5CB.....	52

Introduction générale

Les films PDLC qui sont un sujet important de nombreuses recherches académiques et industrielles, ont attiré de plus en plus d'attentions et d'investissements au cours des dernières décennies [1], promettant de larges perspectives d'application dans le domaine des fenêtres intelligentes. Un film PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal) est un matériau composite convertible, appartenant à une classe de technologies activées électriquement, photoniquement et thermiquement, appelées «Smart Glass». Le film transformable auto-adhésif intelligent est une véritable innovation sur le marché des produits convertibles. Les scientifiques ont développé ces matériaux composites pour répondre aux besoins des nouvelles technologies dédiées aux applications optiques et électro-optiques, tels que les écrans de projection [2], les fenêtres commutables [3], ou les systèmes holographiques [4].

Le cristal liquide dispersé en polymère (PDLC) est un système à deux phases constitué de domaines de cristal liquide (CL) sous la forme de gouttelettes incorporées dans une matrice polymère [5], ces gouttelettes de la taille d'un micron dispersées dans une matrice polymère en phase continue sont responsables du comportement unique du PDLC. La caractéristique importante de ces matériaux est le passage d'un état opaque (OFF) à un état transparent (ON), au contact d'une charge électrique. Lorsque le courant circule, chaque gouttelette de cristal liquide est activée pour s'aligner en parallèle, permettant à la lumière de passer, ce qui conduit à la transparence. Lorsque la charge électrique est absente, les gouttelettes de cristal liquide sont orientées de manière aléatoire. La lumière est fortement dispersée, elle ne pénètre pas de manière rectiligne et donc, résultant en opaque.

Il existe différentes méthodes pour réaliser ces matériaux composites, mais tous sont basés sur la séparation de phases entre le cristal liquide et la matrice polymère : microencapsulation, TIPS, PIPS, SIPS. Pour notre étude, la technique utilisée est la séparation de phases induite par polymérisation sous rayonnement ultraviolet (PIPS).

Ce travail a pour but d'élaborer et de caractériser des films minces de PDLC à base du monomère Isobornyl acrylate IBOA avec le cristal liquide 5CB (IBOA/5CB), ou nous avons étudié la morphologie et les caractéristiques électro-optiques de ces films. On se fixe pour une tâche essentielle, l'étude du comportement de la réponse électro-optique de ces films en fonction de la composition des mélanges initiaux. Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules LRM à l'Université de Tlemcen.

Introduction générale

Nous avons consacré trois chapitres à ce travail :

Le premier chapitre est une étude bibliographique liée aux concepts généraux des cristaux liquides, les polymères et les matériaux PDLC ou ils sont décrits. L'accent est mis sur leurs préparations ainsi que leurs principales fonctionnalités électro-optiques.

Dans **le deuxième chapitre**, nous présentons les différents matériaux utilisés pour réaliser un film PDLC ainsi que sa méthode d'élaboration en plus des différentes techniques d'analyses utilisées au cours de cette étude.

Le **dernier chapitre** expose et discute les résultats expérimentaux obtenus par différentes technique ou nous avons étudié la cinétique de polymérisation à l'aide du FTIR. L'étude thermique a été faite par deux techniques : la microscopie optique à lumière polarisée MOP ou nous avons suivi la morphologie et par l'analyse enthalpique différentielle DSC afin de définir les caractéristiques physique du nos systèmes. L'étude électro-optique des films PDLC irradiés par la source d'irradiation UV est établie. Les résultats électro-optiques obtenus font l'objet de cette partie.

Enfin, nous présentons une **conclusion générale** dans laquelle nous soulignons les points essentiels de notre étude et nous dressons quelques **perspectives** qui pourraient servir de point de départ pour d'autres sujets de recherche sur ce thème.

Références bibliographiques

1. **DA Higgins.** *Probing the mesoscopic chemical and physical properties of polymer-dispersed liquid crystals*, vol 12. **2000**
2. **Kikuchi, H., Fujii, T., Kawakita, M., Fujikake, H., & Takizawa, K.** *Optical Engineering : Design and fabrication of a projection display using optically addressed polymer-dispersed liquid crystal light valves*, vol 39. **2000**
3. **Liu, Y. J., Ding, X., Lin, S-C. S., Shi, J., Chiang, I-K., & Huang, T. J.** *Advanced Materials : Surface acoustic wave driven light shutters using polymer-dispersed liquid crystals*, vol 23. **2011**
4. **Su, Y-C., Chu, C-C., Chang, W-T., & Hsiao, V. K. S.** *Characterization of optically switchable holographic polymer-dispersed liquid crystal transmission gratings*. *Optical Materials*, vol 34. **2011**
5. **Li Zhang, Zhiqing Shi, Taoyu He, Yawen Liu & Yinghan Wang.** *Effects of the chain length of crosslinking agent and dye-doped amount on the electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystal films prepared by nucleophile-initiated thiol-ene click reaction*. **2019**

Chapitre I

Concepts Généraux

Dans ce chapitre on traitera les concepts importants des cristaux liquides qui nous permettant de bien comprendre toute la richesse du projet de recherche. Dans un premier temps, les différentes familles de cristaux liquides seront décrites ainsi que les types de mésophases existantes. Dans le deuxième volet, quelques notions de base sur les polymères seront présentées. Nous finirons ce chapitre par les méthodes de préparation des composites PDLC ainsi que leurs différentes et importantes applications.

I. Les cristaux liquides :

I.1. Historique :

Les cristaux liquides (CLs) ont un rôle important dans la science et la technologie des matériaux. Le début de leur découverte remonte au XIX^e siècle en 1877, Otto Lehmann a remarqué lors de l'utilisation d'un microscope à lumière polarisée que l'une des substances utilisée passait par un état intermédiaire, optiquement anisotrope [1], pendant le refroidissement de l'état liquide à l'état solide. Le même phénomène a été observé en 1888 par un botaniste autrichien nommé Friedrich Reinitier dans un matériau appelé benzoate de cholestérol. Ce phénomène a créé une nouvelle phase que Otto Lehmann l'a appelé les cristaux liquides. En 1969, Meyer [2] a mis une structure de cristal liquide en gouttelettes pour que les molécules aient des orientations spécifiques.

I.2. Définition :

Le cristal liquide est un état de la matière dont les propriétés se situent entre celles du cristal solide et celles de liquide isotrope [3]. Cet état est appelé mésophase, et ce dernier est caractérisé par une température de passage d'une phase à l'autre. Les cristaux liquides possèdent quant à eux un ordre en orientation et position à longue portée tout en conservant un désordre de type liquide dans au moins l'une des directions de l'espace donc le cristal liquide peut s'écouler comme un liquide. En générale, les cristaux liquides sont constitués de cœur rigide et polarisable sous forme de bi ou ter phényles, sur lesquels sont greffés par des chaînes aliphatiques flexibles en ses extrémités.

I.3. Les types de cristaux liquides :

Il existe plusieurs types de cristaux liquides [4] dont les principaux sont :

- **Les cristaux liquides thermotropes** : sont des substances, où la phase est obtenue en faisant varier une variable d'état intensive, telle que la température [5]. Lorsqu'on augmente la température la phase de ces matériaux change d'un état solide à un état liquide. Dans ce type, il y'a des CLs calamitiques formés par un noyau central rigide sous forme de deux noyaux benzoïque greffés par des chaînes aliphatiques, en forme de bâtonnets. Les CLs discotiques sont des molécules en forme de disque.

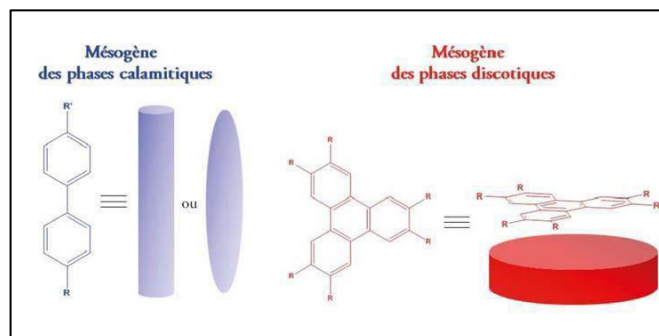


Figure I.1 : un cristal liquide calamitique et discotique

- **Les cristaux liquides lyotropes** : basés sur l'auto-assemblage de molécules amphiphiles dans l'excès d'eau [6]. Ces cristaux liquides combinés par deux constituants : un solvant (généralement l'eau) et une dérivée mésogène. Le solvant n'a pas un effet de diluer, les molécules amphiphiles de tensioactifs sont organisées sous forme de film ou membrane pour que les parties hydrophile et hydrophobe soient séparées.
- Il y'a aussi les polymères à cristaux liquides qui se trouve dans un état mésomorphe.

I.4. Les différentes phases d'un cristal liquide :

Il y'a deux classes des mésophases : les mésophases achirales : nématique (N), smectique A (S_A), smectique C (S_C), smectique B (S_B) et les mésophases chirales : cholésterique (N^*), smectique C* (S_{C^*}) :

A. Les mésophases achirales :

- **La phase nématique** : Dans les phases dites nématiques, seul un ordre d'orientation est présent sans l'ordre positionnel [7]. Dans cette phase, les molécules sont orientées dans la même direction. Les molécules possèdent une même orientation moyenne (directeur \vec{n}) mais leurs centres de gravité sont distribués de manière aléatoire comme dans la phase liquide [8].
- **La phase smectique** : les molécules sont disposées en couches équidistantes, orientées parallèlement les unes aux autres, avec la même direction. Quand la température baisse, l'orientation des molécules change par rapport à l'axe d'empilement des couches, et les phases smectiques sont triées dans l'ordre suivant : $S_A \rightarrow S_C \rightarrow S_B$.

- ✓ La phase smectique **A** : dans ce cas le directeur \vec{n} est perpendiculaire au plan.
- ✓ La phase smectique **B** : est la même que la phase précédente, le directeur \vec{n} perpendiculaire au plan mais dans cette phase les molécules organisées sous forme de réseau hexagones dans chaque couche.
- ✓ La phase smectique **C** : le directeur \vec{n} fait un angle constant avec le plan.

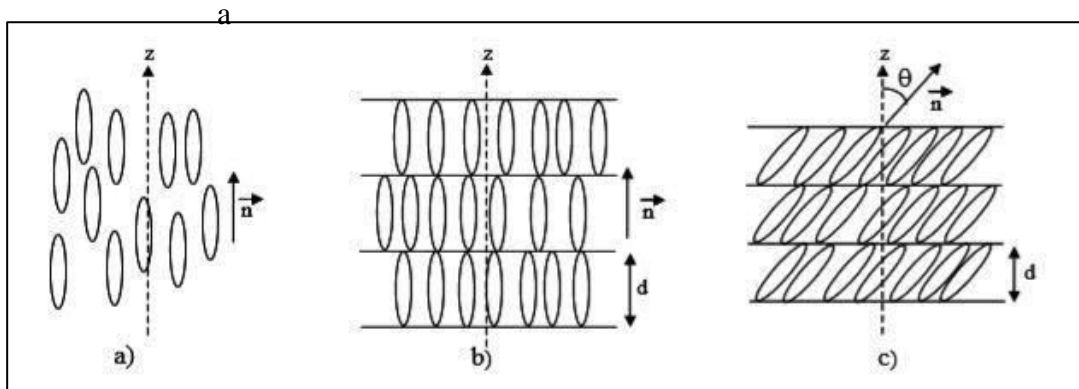


Figure I.2: Structure des mésophases N (a), S_A (b) et S_C (c).

B. Les mésophases chirales : L'introduction des molécules chirales nous donne ce type des mésophases, comme les phases smectique C* et les phases cholestériques N* :

- **La phase cholestérique :** La condition nécessaire à la formation de la mésophase cholestérique, ou chirale nématique, est la présence d'un centre chiral lié chimiquement aux molécules ou additif optiquement actif. Un tel centre détermine les mésogènes hélicoïdaux [9] : où le directeur \vec{n} tourne le long d'un axe appelé l'axe hélicoïdal, cet axe est perpendiculaire.
- **La phase smectique C* :** dans cette phase l'axe d'hélice est perpendiculaire aux couches smectiques [10].

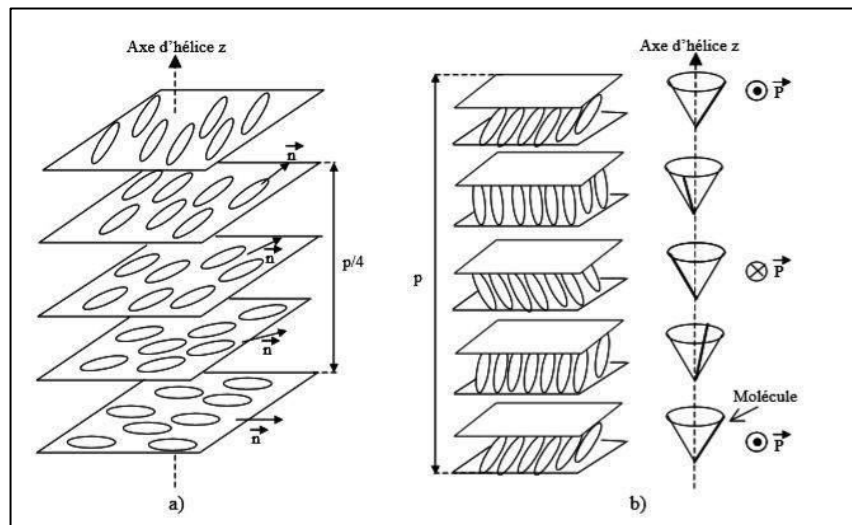


Figure I.3 : Mésophases N* (a) et SC* (b) (p : pas hélicoïdal, P : polarisation spontanée).

I.5. Les propriétés des cristaux liquides :

La géométrie et la présence des groupements polaires dans les cristaux liquides donnent une forte anisotropie des propriétés optiques des cristaux liquides [11] : la biréfringence et l'anisotropie diélectrique. Grâce à ces propriétés, les cristaux liquides sont utilisés dans de nombreuses applications.

- **La biréfringence** : Lorsque la lumière polarisée se propage à l'intérieur d'un matériau ayant deux indices ou plus de réfraction, elle se divise en deux composantes (faisceaux ordinaires et extraordinaires) [12]. Ce phénomène est appelé biréfringence (double réfraction) est défini par $\Delta n = n_e - n_o$, où n_e et n_o sont respectivement les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire du cristal liquide. Δn peut être positif ou négatif. Pour une gouttelette d'un cristal liquide nématique, l'indice de réfraction suivant un angle α par rapport à la direction moyenne n donné par l'équation suivante [13]:

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

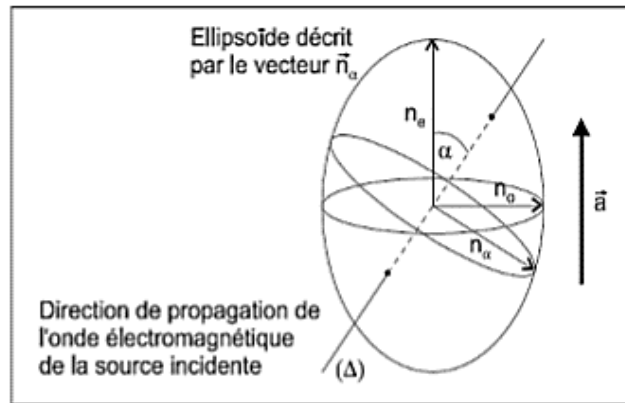


Figure I.4: Description de l'indice de réfraction moyen n d'une gouttelette de cristal liquide.

- **L'anisotropie diélectrique** :

Dans une phase nématique les molécules du CL montrent un ordre d'orientation préférentiel. Pour cet ordre, un cristal liquide présente une anisotropie diélectrique, les composantes parallèle ($\epsilon_{//}$) et perpendiculaire (ϵ_{\perp}) de la constante diélectrique dépendent fortement de la température et de la fréquence [3]. Dans cette propriété les molécules ont la capacité de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique. On la note $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$:

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

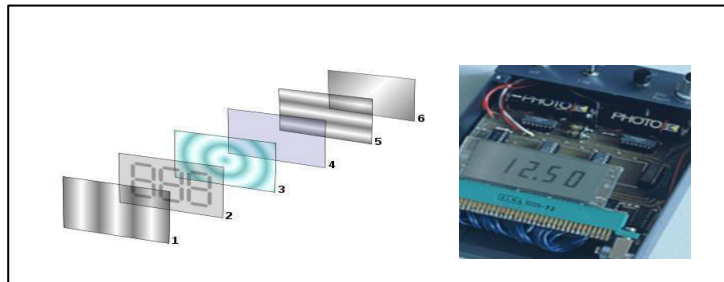
- Si $\Delta\epsilon < 0$ les molécules s'orientent perpendiculairement au champ électrique.

Ce type de comportement peut en particulier être utilisé dans des applications spécifiques aux composites polymères - cristaux liquides [14].

I.6. Applications des cristaux liquides :

Les cristaux liquides sont utilisés dans les dispositifs électro-optiques en raison de leurs indices de réfraction anisotropique et leur capacité à se réorienter en réponse à une tension [15] [16]. Il peut donc être utilisé dans un large éventail des applications, particulièrement dans le domaine de l'affichage et des écrans plats et aussi dans le domaine de médecine. On cite quelque application :

- ✚ On utilise pour l'affichage, des cellules TN « twisted nematic » [17], repose sur la polarisation, permet l'affichage digital de la lumière. Ces cellules peuvent aussi être utilisées avec des piles. L'effet twisted nematic est fondé sur le réalignement précisément contrôlé de molécules de cristaux liquides entre différentes configurations moléculaires sous l'effet d'un champ électrique.



- 1 et 5 : Filtres polarisants de direction de polarisation perpendiculaire
- 2 : Électrode avant
- 3 : Cristaux liquides en phase nématique
- 4 : Électrode arrière
- 6 : Miroir

Figure I.5: Schéma d'un écran LCD (afficheurs à cristaux liquides) avec la composition des cellules TN.

Et parmi les technologies les plus répandues :

La technologie des écrans multiplexes classiques utilisant principalement des cristaux liquides en phase nématique [18].

- ✚ La nouvelle carte bancaire, présentée comme l'arme antifraude en ligne ultime. Le principe de cette carte : un écran à cristaux liquides au dos de la carte modifie toutes les 15 minutes le code de sécurité associé à la carte [19].



Figure1.6 : Une carte bancaire avec un écran à cristal liquide

- ✚ L'exploration de nouvelles technologies basées sur le LC pour le diagnostic avancé du cancer et identifier les biomarqueurs du cancer gagne invariablement de l'intérêt [18]. Il y a des défis qui demeurent des obstacles avant que ces technologies puissent être transposées d'un environnement de recherche à une application clinique.

Le principe : l'orientation et la direction de CL sont sensibles à la quantité de dosage immunologique qui est appliquée à la surface. En effet, lorsque la concentration de biomolécules de cancer atteint une valeur critique, le CL génère une réponse optique du sombre au clair dans une petite plage de concentration. Ce changement de phénomène caractéristique n'est pas observé dans les méthodes conventionnelles en raison de l'adsorption de la lumière visible ou UV. La réponse optique produite est très précise et reproductible [20].

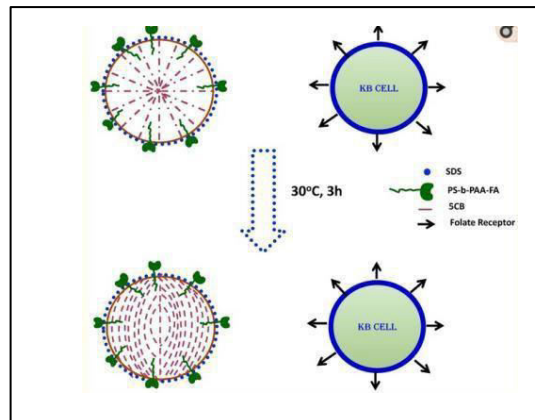


Figure I.7 :Détection des cellules cancéreuses KB par émulsion de microgouttelettes à cristaux liquides (LC): les cellules cancéreuses KB interagissent avec les microgouttelettes LC. Ces microgouttelettes LC contiennent de l'acide folique (bloc conjugué) qui permet la formation de configuration radiale par copolymérisation [20].

✚ Les lentilles de contact à cristaux liquides commutable idéale est un appareil électrique qui peut modifier sa puissance focale lorsqu'il est déclenché par l'utilisateur ou la situation [21]. Ces lentilles sont l'une des solutions possibles à la presbytie, ce dernier c'est un trouble lié à l'âge où le cristallin de l'œil se durcit de sorte que la focalisation sur des objets proches devient de plus en plus difficile.

La figure I.9 illustre les indices de réfraction n_e et n_o qui sont observés lorsque le cristal liquide est parallèle à la surface du substrat en fonction de la polarisation de la lumière incidente, et seul le n_o est observée lorsque le cristal liquide est alignée perpendiculairement à la surface, pour une lumière polarisée parallèlement à la direction de n_e .



Figure I.8 : lentilles de contact à cristaux liquides
une coupe commutable idéale

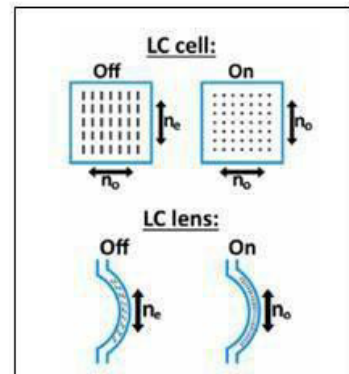


Figure I.9 : une cellule LC typique et
transversale de la manière dont une
lentille CL pourrait fonctionner.

II. Les polymères

II.1. Monomères

Un monomère est une molécule de petite taille de faible masse moléculaire, principalement organique, se lie chimiquement à d'autres molécules pour former un polymère supramoléculaire.

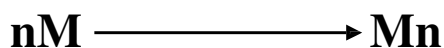
Un monomère s'attache à d'autres monomères, parfois des centaines ou des milliers, par des liaisons chimiques, généralement covalentes, formant des macromolécules appelées polymères [22].

II.2. Polymères

II.2.1. Définition :

C'est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de nombreuses petites molécules appelées monomères qui sont liées entre elles pour former de longues chaînes [23]. Les monomères sont reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes [24]. Les polymères se présentent soit sous forme de liquide soit solide à température ambiante.

Le polymère peut être trouvé de manière naturelle ou par synthèse organique (réaction de polymérisation). Lorsqu'un polymère est obtenu à partir de deux ou de plusieurs monomères différents, il est appelé copolymère. Dans le cas contraire, on parle alors d'homopolymère.



Où **M** est la molécule de monomère, **Mn** est la molécule de polymère, **n** le nombre de motifs monomères de la macromolécule (le degré de polymérisation).

II.2.2. Fonctionnalité :

La fonctionnalité c'est le nombre de sites réactifs (ou sites actifs). Un monomère doit comporter au moins un groupe fonctionnel. Chaque groupe fonctionnel d'une molécule de monomère contient un ou plusieurs sites réactifs (ou sites actifs) capables de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère. Si le nombre de fonctionnalité du monomère est inférieur à deux, il ne se forme que des composés de faible masse moléculaire ou des polymères formés d'un nombre relativement peu élevé de molécules composantes (oligomères). Un nombre de fonctionnalité égal à deux permet la synthèse de polymères linéaires. Ces polymères sont appelés thermoplastiques, parce qu'ils ont la particularité de solubilité dans les solvants organiques. Un nombre de fonctionnalité supérieur à deux permet la formation de polymères réticulés (des réseaux tridimensionnels), comme les élastomères et les résines tridimensionnelles.

II.2.3. Classification des polymères :

Il existe plusieurs manières de classer les polymères selon les propriétés retenues pour les caractériser, nous indiquons ci-après quelque classification les plus courantes :

II.2.3.1. Selon l'architecture :

- Polymères linéaires : Les polymères linéaires sont constitués de longues chaînes qui ne comporte pas d'autres ramifications que les substituant latéraux déjà présents sur le monomère. La figure I.10 donne les différents exemples de polymères linéaires. (**a** : homopolymère, **b** : copolymère statistique, **c** : copolymère alterné, **d** : copolymère séquencé).

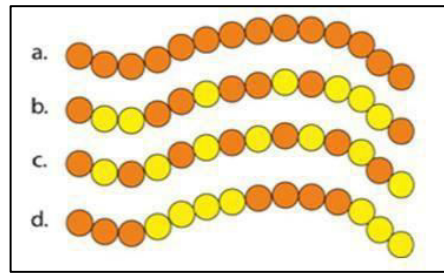


Figure I.10: Polymères linéaires

- Polymères ramifiés sont des chaînes pouvant se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation et former des polymères possédant des ramifications plus ou moins importantes. Lorsqu'on augmente la température en passant la température de transition vitreuse ils deviennent plus visqueux que les polymères linéaires [25]

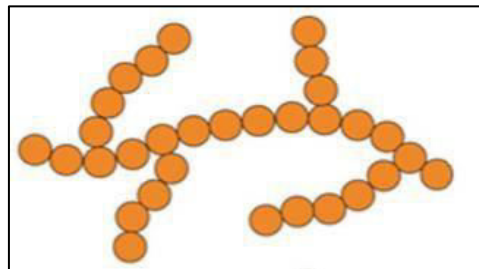


Figure I.11: Polymère ramifié.

- Polymères réticulés (ou tridimensionnels) : La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, en général, préparée à partir de pré-polymère linéaire ou ramifié sous l'effet de la chaleur en présence de catalyseur. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique). Les polymères réticulés ce sont en général les élastomères et les thermodurcissables [26]

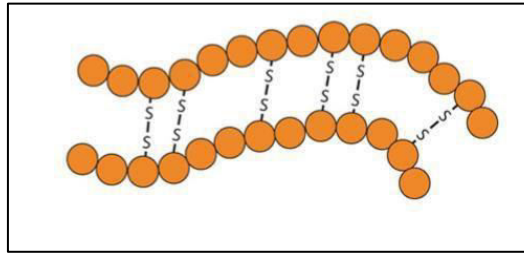


Figure 1.12 : Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

II.2.3.2. Selon la structure de la chaîne :

- **Polymères amorphes :**

On obtient des polymères amorphe (ou vitreux) lorsque l'arrangement des chaînes est irrégulier [26]. Aux basses températures les polymères sont durs et cassants par contre, aux hautes températures, ils sont mous et visqueux. Physiquement, ils sont caractérisés par la Tg.

- **Polymères cristallins :**

Les chaînes macromolécules se trouvent à l'état ordonné (arrangement régulier) pour former un matériau solide.

- **Polymères semi-cristallin :**

Ils contiennent des zones amorphes et des zones cristallines. Les fibres font partie de cette famille des polymères [27].

II.2.3.3. Selon leurs propriétés physico-chimiques (le comportement thermique) :

- Les polymères thermoplastiques : sont constitués de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène par exemple. Ils peuvent être dissous dans certains solvants, et passer de l'état rigide à l'état malléable par une faible élévation de la température. Ce processus est en général réversible, ce qui confère à ces polymères une certaine facilité de mise en œuvre et de recyclage [18].

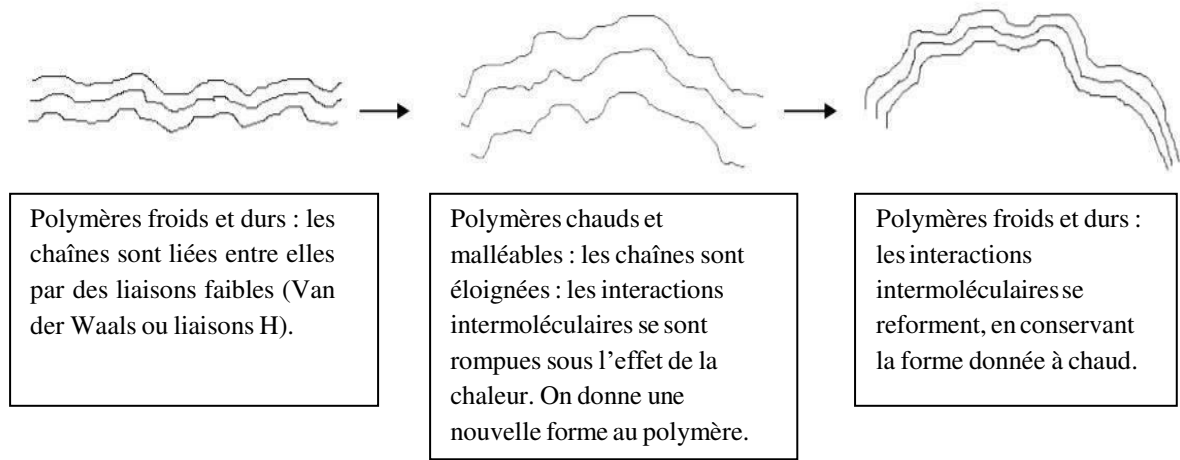
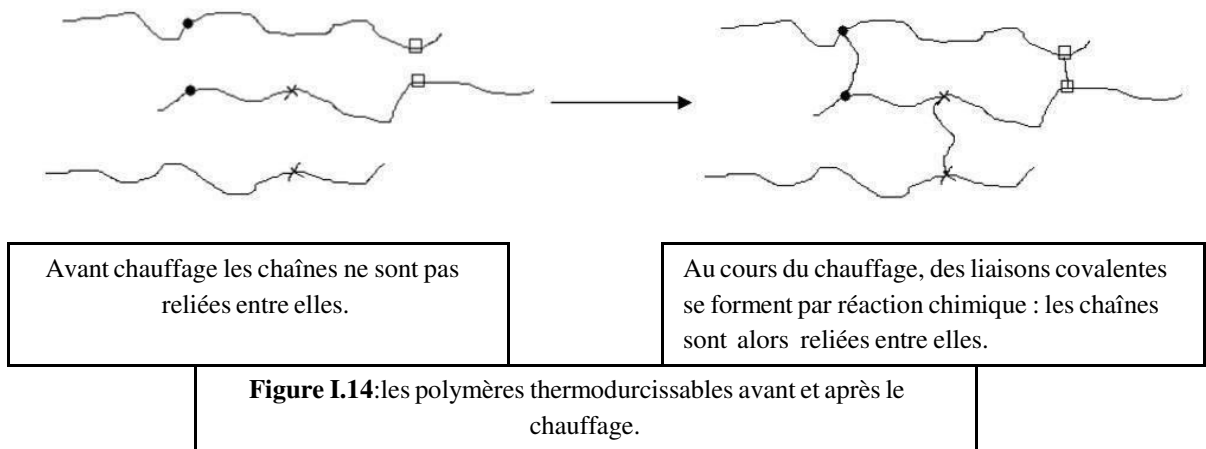


Figure I.13 : les polymères thermoplastiques avant et après le chauffage.

- Les élastomères : sont des matériaux obtenus à partir des polymères linéaires avec des liaisons secondaires très faibles. Ces matériaux sont ainsi considérés comme des liquides très visqueux. L'introduction d'un certain nombre de liaisons pontales entre les chaînes confère aux élastomères une structure tridimensionnelle. Leur caractéristique principale est leur grande déformabilité. Ceci est principalement dû à leur faible densité de réticulation.
- Les polymères thermodurcissables : sont des polymères fortement réticulés, ils forment un réseau tridimensionnel. Ils sont obtenus par réaction chimique : les réticulations (liaisons covalentes) sont formées au cours du chauffage et ne peuvent ensuite plus être rompues. Les liaisons qui existent entre les chaînes sont des liaisons fortes qui confèrent aux polymères une résistance mécanique nettement supérieure à celles des thermoplastiques [18]. Les polymères thermodurcissables sont insolubles, infusibles et non recyclables.



II.2.3.4. Selon leur origine :

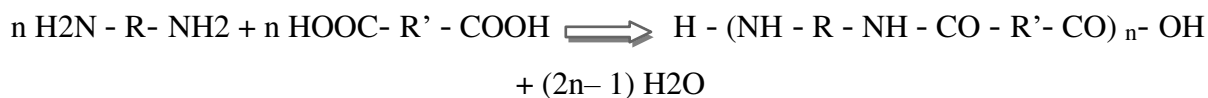
- Polymères naturels (biopolymères) : Ils existent dans la nature. Il est courant de les diviser selon son origine végétale, animale ou minérale, exemple :
 - Cellulose et la lignine (végétale).
 - Le diamant et le graphite (minérale).
 - ADN et ARN (animale).
- Polymères artificiels (semi-synthétiques) : sont obtenue par modification chimique de polymères naturels à fin d'améliorer quelques propriétés.
- Polymères synthétiques : sont des polymères préparés dans le laboratoire. On les obtient par polymérisation de molécules monomères préparées à partir de produits organiques (hydrocarbures), exemple : polyéthylène (PE), polypropylène (PP).

II.2.4. Synthèse des polymères :

On distingue deux grandes méthodes de synthèse : la polymérisation en chaîne et la polycondensation :

II.2.4.1. La polycondensation :

Les réactions de polycondensation ou de polymérisation par étapes consistent en l'union de molécules di ou polyfonctionnelles (c'est-à-dire portant plusieurs fonctions chimiques : acide, alcool, amine, etc.) par des réactions chimiques de condensations successives entre les fonctions chimiques des monomères (d'estérification, d'amidification, d'anhydrification, etc.). Ces réactions peuvent se faire avec élimination (polycondensation proprement dite) ou sans élimination (polyaddition) de petites molécules tel que l'eau, l'ammoniaque ... etc. Un exemple est fourni par les polyamides, qui sont préparés à partir de diamines et de diacides avec élimination de molécules d'eau selon le schéma réactionnel suivant [28] :



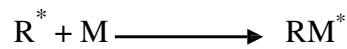
II.2.4.2. Polymérisation en chaîne :

La polymérisation en chaîne nécessite la présence de centres actifs. Les centres actifs peuvent être des radicaux, des anions et des cations. Ils interagissent avec la molécule de monomère puis assurent une croissance rapide du polymère par addition successive des monomères dans la réaction en chaîne.

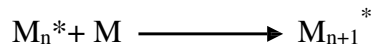
La croissance de la macromolécule ne s'arrête que lorsque le centre actif a disparu [29]. Ainsi, une réaction de polymérisation comporte trois étapes : amorçage, propagation, terminaison :

L'amorçage : Dans la première étape, l'amorceur va se décomposer et générer des radicaux R*(ou des ions).

La deuxième étape est l'addition des premiers radicaux sur la première unité du monomère qui conduit à la formation du centre actif RM*. Cette réaction est lente et se produit tout au long de la polymérisation.



La propagation : c'est la principale étape, où ça se passe l'addition successive de molécules de monomères sur une extrémité active conduisant à l'allongement de la chaîne macromoléculaire.



La terminaison : c'est la réaction qui conduit à la désactivation de l'espèce ou de l'extrémité active et arrêt de la croissance de la chaîne [11].



II.2.5. Applications des polymères :

Les polymères ont des propriétés physico-chimiques qui permettent leur utilisation dans de nombreuses applications. Ils sont utilisés dans l'industrie de l'emballage qu'il s'agisse de l'emballage des produits alimentaires à usage ménager ou l'emballage de transport. Ils sont également employés dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, du loisir et de l'agriculture [30]. Il existe des polymères qui sont spécifiquement modifiés par addition ou par greffage de réactifs à des fins industrielles. En plus des polymères conducteurs, ils sont utilisés dans le secteur électronique. Ce tableau présente quelques polymères avec leur domaine d'applications :

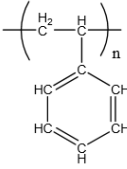
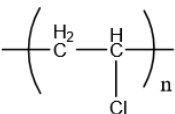
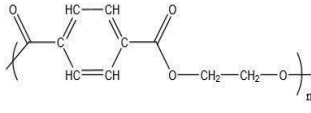
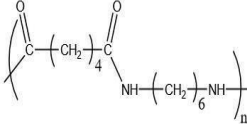
Polymère	Représentation	Utilisation
PE (Polyéthylène)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	Sac poubelle Sac plastique Bouteille de produit d'entretien
PS (Polystyrène)		Isolant thermique Emballage
PVC (Polychlorure de vinyle)		Revêtement de sol
Polyester Exemple : PET (Polyéthylène téréphtalate)		Fibres textile : vêtement de sport, maillot de bain Bouteille d'eau minérale.
Polyamide Exemple : Nylon 6,6		Fibres textile Corde de guitare

Tableau I.1: Exemple des polymères et leurs utilisations.

III. Matériaux composites PDLC :

III.1. Historique :

La technologie de PDLC a été inventée aux États-Unis en 1980. Le premier brevet basé sur la méthode de la microémulsion, obtenu par J. L. Ferguson en 1984 (31). Doane et al [32] proposèrent en 1985 une méthode de création de films PDLC utilisant le principe de séparation de phases.

III.2. Définition :

Les PDLC (polymer dispersed liquid crystal) : sont une sorte de matériau composite, constitués de gouttelettes de cristaux liquides de taille micrométrique dispersés dans

une phase macromoléculaire continue plus au moins flexible ([33] – [34]- [35]). Le PDLC est un matériau fonctionnel important pour ses propriétés électro-optiques uniques [36]. La caractéristique la plus intéressante du PDLC est sa capacité à transmettre la lumière sous l'action d'un champ électrique externe [37].

III.3. Elaboration des PDLC:

Il y'a deux méthodes principales de préparation des composites polymères/cristaux liquides : la première méthode par émulsion ou dite micro-encapsulation et la deuxième méthode par séparation de phases :

III.3.a. Micro-encapsulation:

Cette technique est la première et la plus simple à utiliser pour préparer des films PDLC [38], elle est basée sur l'agitation mécanique du mélange hétérogène qui consiste en un cristal liquide et l'eau (non solvant) contenant le polymère (soluble dans l'eau). Puis, en laissant l'eau s'évaporer, on obtient une dispersion de gouttelettes de cristal liquide dans la matrice de polymère dans laquelle elles sont insolubles.

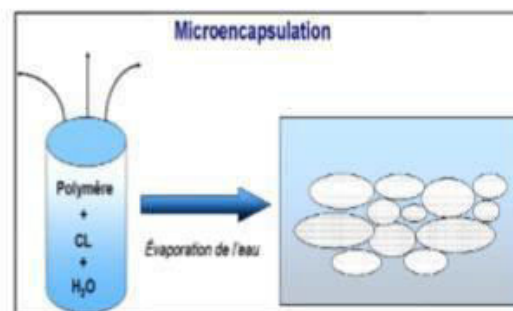


Figure I.15 : Schéma de la microencapsulation.

III.3.b. Séparation de phase:

La première étape du processus conduisant à la séparation de phases consiste à préparer une solution homogène d'un cristal liquide de faible poids moléculaire et d'un polymère ([39], [40]). Dans la seconde étape, le mélange est stimulé pour former des gouttelettes de cristal liquide. Ce qui peut être fait de trois façons différentes :

- **Séparation de phases induite thermiquement (TIPS: Thermally Induced Phase Separation):**

Ce type est couramment utilisé pour les polymères thermoplastiques qui fondent en dessous de leur température de décomposition. Dans ce processus, un mélange binaire d'un polymère et d'un cristal liquide forme une solution homogène à hautes températures [41]. Ensuite, le mélange a été refroidi à une vitesse spécifique pour provoquer une séparation de phases. Lorsque le polymère durcit, des domaines LC apparaissent [42]. Les paramètres qui affectent ce processus sont principalement les proportions des composants mis en œuvre et la cinétique du refroidissement du mélange [43].

- **Séparation de phases induite par polymérisation (PIPS : Polymerisation Induced Phase Separation) :**

C'est la méthode la plus utilisée pour la préparation d'un film PDLC. Lors de ce processus, le composite est obtenu par séparation de phases induite par polymérisation d'un mélange homogène de cristal liquide et de monomères. La polymérisation peut être amorcée par voie thermique ou photochimique (rayonnement Ultraviolet) ou par bombardement électronique ([44], [45]). Lors de la réaction, les macromolécules s'allongent et la solubilité diminue entre le cristal liquide et le polymère jusqu'à ce qu'il passe la barrière de mélange, ce qui correspond à la séparation de phase et à la formation de microgouttelettes de cristal liquide ([46], [47]). La taille des gouttelettes dépend notamment de la nature et de la concentration des constituants et de la vitesse de polymérisation.

- **Séparation de phases induite par évaporation de solvant (SIPS : Solvent Induced Phase Separation) :**

Cette méthode est utilisée pour les polymères dont le point de fusion est supérieur à la température de décomposition et qui forment une solution hétérogène avec le cristal liquide. A partir d'un mélange homogène ternaire de solvant organique volatile / polymère thermoplastique / cristal liquide, où le cristal liquide et le polymère sont solubles dans le solvant commun, mais ne se dissolvent pas entre eux, le solvant s'évapore et on provoque ainsi la démixtion du cristal liquide [14].

III.4. Propriétés électro-optiques :

La caractéristique la plus intéressante de PDLC est leur capacité à transmettre la lumière sous l'action d'un champ électrique externe, c'est-à-dire qu'ils peuvent commuter d'un état « off » diffusant vers un état « on » transparent.

Absence du champ appliqué "état OFF" : dans cet état, la cellule est opaque car les gouttelettes de cristal liquide sont en position non adressée, une orientation aléatoire. Le faisceau de lumière est incident perpendiculairement à la surface de film PDLC, et en revanche les indices de réfraction de cristal liquide sont orientés de façon aléatoire. Il en résulte une transmission lumineuse limitée à travers la cellule.

Application du champ électrique " état ON" :Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes des électrodes du obturateur, la cellule passe d'un état opaque (diffusion de la lumière) à un état clair (état transparent), parce que les gouttelettes de cristal liquide vont s'aligner parallèlement à ce champ (si leur anisotropie diélectrique est positive) et si l'indice de réfraction de la matrice polymère et celui de cristal liquide sont très proches [48], le matériau est optiquement homogène pour un rayon traversant perpendiculairement l'échantillon [14].

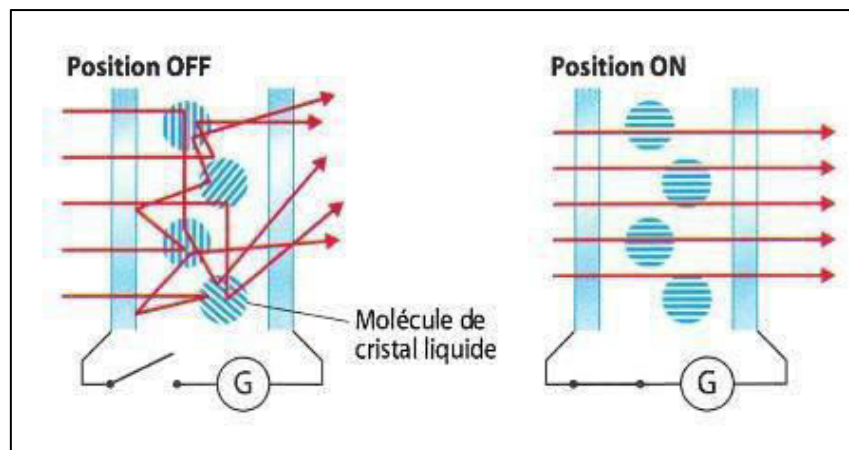


Figure I.16 : Fonctionnement de PDLC.

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

Il y'a plusieurs paramètres qui affectent la réponse électro-optique des films PDLC tels que :

- L'épaisseur du film
- La taille et la forme des domaines de CL
- La morphologie des polymères
- La composition et l'indice de réfraction du polymère et du cristal liquide
- Le degré de réticulation dans la polymérisation des systèmes PDLC
- La tension de réponse électro-optique
- La fréquence et la nature du signal appliqué
- Influence du cristal liquide : les propriétés du cristal liquide sont intervenant dans les propriétés finales des films PDLC comme : sa viscosité, sa concentration, ses constantes élastiques, sa biréfringence, son anisotropie diélectrique, ses interactions avec le polymère (affinité chimique et miscibilité).
- La dose du rayonnement et le temps de l'irradiation : L'augmentation de l'intensité du rayonnement UV conduit à des gouttelettes de tailles plus petites ([49], [50]).

III.6. Applications des composites PDLC :

Au cours des trois dernières décennies, la technologie PDLC a conquis de vastes intérêts dans la recherche universitaire et le développement industriel, grâce à ses applications telles que les films, volets et les fenêtres commutables électriquement sur une grande surface [51]. Parmi les applications des composites polymère/cristal-liquide : les vitrages à opacité contrôlée et les écrans d'affichages (OLED).

- **Vitrages à opacité contrôlée :** Le principe de base de ce type d'application est le passage d'un état opaque à un état transparent en appliquant un champ électrique (fonctionnement dit en mode normal), ou en passant de l'état transparent à l'état opaque (fonctionnement dit en mode inverse). Ces vitrages sont utilisés pour les bureaux, banques, hôtels, hôpitaux ...

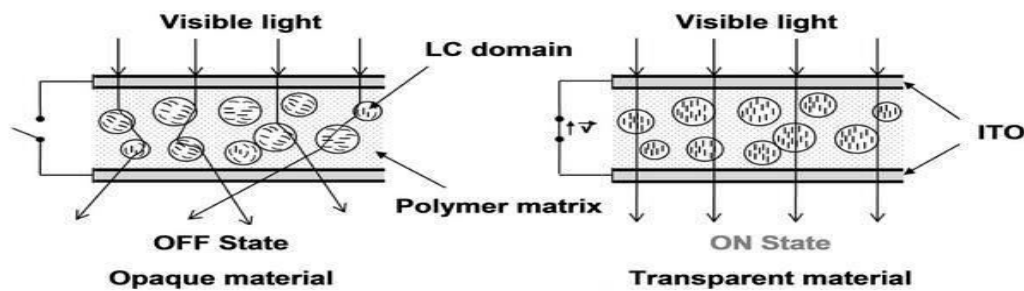


Figure I.16: Application des PDLC sur les vitrages à opacité contrôlée.

- Le film PDLC est utilisé pour améliorer l'efficacité lumineuse pour une diode électroluminescente organique (OLED : Organic Light Emitting Diode). Ce dernier est un composant électronique qui permet de produire de la lumière et est utilisé pour l'affichage dans le domaine des écrans plats. Le film PDLC sera pris en sandwich entre l'OLED et le polariseur circulaire (utilisé pour éliminer la réflexion de la lumière ambiante des interfaces), Dans le film, les gouttelettes de cristaux liquides sont alignées unis directionnellement le long de la direction normale du film et présentent une diffusion sélective [52].



Figure I.18 :Image d'un écran d'affichage OLED

IV. Conclusion:

Dans cette étude bibliographique, nous avons présenté des concepts généraux sur les cristaux liquides, les polymères et les matériaux composites polymères/cristaux liquides. Pour les matériaux composites de type PDLC, on a présenté le mode de fonctionnement et les différentes méthodes d'élaboration (microencapsulation, TIPS, PIPS, SIPS). Il a été mis en évidence que les propriétés électro-optiques sont fortement dépendantes de la composition de mélange initiale, la nature de chaque constituant, ainsi que la morphologie des gouttelettes de CL. On a aussi mentionné l'intérêt considérable de nos matériaux dans de nombreuses applications électro-optiques comme les vitrages à opacité contrôlée, les écrans d'affichage (OLED)...etc.

L'objectif de notre travail c'est de faire une étude électro-optique pour un système l'isobornyle acrylate/ HDDA/ darocur/CL.

Références Bibliographiques

1. **Mme Bouadjela selma.** *Insertion des nanoparticules SiO₂ dans les matériaux composites PDLC.* Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen Thèse de magister **2016**
2. **R.B.Meyer.** *phys.Rev .Lett, 22 918-920. 1969*
3. **Mohiuddin Munna, Farhana Anwar and Ronald A. Coutu Jr.** *Technologies : Nematic Liquid Crystal Composite Materials for DC and RF Switching. USA: s.n, vol 7. 2019*
4. **C. G'Sell, J. M. Naudin.** *Introduction à la mécanique des polymères : Institut National polytechnique de Lorraine: s.n, 1995*
5. **Ingo Dierking, Shakhawan Al-Zangana.** *Nanomaterials: Lyotropic Liquid Crystal Phases from Anisotropic Nanomaterials, vol.7. 2017*
6. **Yiming Huang, Shuangying Gui.** *Factors affecting the structure of lyotropic liquid crystals and the correlation between structure and drug diffusion. 2018*
7. **Norvez Sophie.** *Cristaux liquides d'un état insoupçonné de la matière aux écrans plats. 2017*
8. **Genes, P.G. de.** *The physics of Liquid crystals. Clarendon Press Oxford: s.n, 1974*
9. **Shibaev, V.** *liquid crystalline polymers . Moscow state University Moscow Russia: s.n, 2016*
10. **Dubois, F.** *Elaboration et caractérisation électro-optique et diélectrique de composites à C.L Ferroélectriques dispersés dans une matrice polymère. Thèse de doctorat 2004*
11. **M.Medjdoub.** *Effets des nanoparticules de TiO₂ sur la réponse électro-optique du matériau composite PDLC à base de matrice acrylique. Université Abou Bekr belkaid de Tlemcen master 2014*
12. **Hindi, Sherif S. Z.** *Birefringence of bio-based liquid crystals . Jeddah 21589, Saudi Arabia: s.n, 2016*
13. **Y. Goto, T. Inukai, A. Fujita, D. Demus.** *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a Molecular Crystals and Liquid Crystals: New Nematics with High Birefringence, vol 260. 1995*
14. **Frédéric, Gyselinck.** *Thèse de Doctorat : élaboration de composites polymères cristaux liquides : approche comparative de deux méthodes de polymérisation sous rayonnement. Chimie Organique et Macromoléculaire. Lille : Université des sciences et technologie 2000*
15. **J.W et al.** *Handbook of Liquid Crystals 2nd ed. Wiley-VCH: Weinheim. Germany : s.n, 2014*
16. **Kumar, S.** *Liquid Crystals: Cambridge University Press: Cambridge, UK: ISBN 978-0-521- 18794-7 s.n, 2001*
17. **Helfrich, M. Schadt and W.** *Applied Physics Letters : Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal. Appl, vol. 18. 1971*
18. **Zaouche Chouaib.** *Etude comparative des diagrammes de phase de certains systèmes composites à base de polymères/cristaux liquides. Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen : thèse de magister 2015*
19. **Cuny, Delphine.** *Une carte bancaire antipiratage à cryptogramme dynamique. 2016*

20. **Jayalakshmi Vallamkondu, Edwin Bernard Corgiat, Gollapelli Buchaiah, Ramesh Kandimalla, and P. Hemachandra Reddy.** *Liquid Crystals: A Novel Approach for Cancer Detection and Treatment*, vol 10 . **2018**
21. **James Bailey, Philip B. Morgan , Helen F. Gleeson and J. Cliff Jones.** *Crystas : Switchable Liquid Crystal Contact Lenses for the*, vol.8. **2018**
22. <https://www.aquaportail.com/definition-2467-monomere.html>.
23. **Namazi Hassan.** *Bioimpactes: Polymers in our daily life*, vol 10. **2017**
24. **D.W. Van Krevelen, K. Te nijenhuis.** *properties of polymers : Mechanical properties of polymers containing fillers* , vol 37, **2009**
25. **Bensaid Mohamed ouassini .** *Etude Des polymères Par Dynamiques Moléculaire. Master en physique des polymères. Université d'Oran des sciences et de la technologie Mohamed Boudia.* **2015**
26. **A.Bouriche.** *Thèse de magister de l'Université de Tlemcen* **2012**
27. **Hamri Salah.** *Etude thermophysique de la diffusion de molécules de base poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques. Département de physique Université de Tlemcen : Thèse de doctorat* **2013**
28. **Montagne, G.W. Ehrenstein.** *Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications. Hermès, Paris : s.n,2000*
29. http://mms2.ensmp.fr/mat_paris/elaboration/polycop/Ch_4_Elab_Polymeres.
30. **H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly.** *Traité des matériaux: Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, s.n, vol14.* **2001**
31. **H. Hakemi.** *Liq Cryst Today: Industrial development of plastic PDLC*, vol 8, **1998**
32. **J.W. Doane, N.A. Vaz, B.G. Wu et S.Zumer.** *Appl. Phys: Microelectronics Reliability : Dielectric properties of films formed by vacuum evaporation of silicon monoxide*, vol 7. **1986**
33. **Cheng, Z et al.** *ACS Applied Materials & Interfaces : NIR-VIS-UV light-responsive actuator films of polymer-dispersed liquid crystal/graphene oxide nanocomposites*, vol 7. **2015**
34. **Yu, L et al.** *Materials Chemistry C : Photomechanical response of polymer-dispersed liquid crystals/graphene oxide nanocomposites*, vol 2. **2014**
35. **Doane, J.W., et al.** *Materials Chemistry C: Polymer dispersed liquid crystals for display application*, vol 2. **1988**
36. **Zhang Y, Zhou L, Yang J, et al.** *Liq Cryst : Effects of crosslinking agent/diluents/thiol on morphology of the polymer matrix and electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal*, vol 7. **2017**
37. **P. Mormile¹, P. Musto², L. Petti¹, G. Ragosta², P. Villano².** *Applied Physics B: Lasers and Optics: Electro-optical properties of a PDLC based on unsaturated polyester resin*, vol 70. **2000**
38. **Vijay Kumar Thakur, Michael R.Kessler.** *livre:liquid crystalline polymers. USA: s.n,vol 30.* **2016**
39. **Doane, J.W.** *World Scientific: Liquid Crystals - Applications and Uses . Singapore : s.n, vol 10.* **1990**
40. **West, J.L.** *Liquid Crystalline polymers. Ed. A. Weiss, C.K. Ober, Washington: s.n, vol 34.* **1985**
41. **Sparavigna, Amelia Carolina.** *Polymer dispersed liquid crystals and related electro-optical devices an overview. Torino, Italy: s.n, vol 20.* **2019.**

42. **S.Bronnikov a, S. Kostromin & Vjacheslav Zuev.** *Russian Academy of Science : Polymer-Dispersed Liquid Crystals. s.n, vol 52. 2013*
43. **D. Nwabunma, T. Kyu.** *Polymer : Phase behavior, photopolymerization, and morphology development in mixtures of eutectic nematic liquid crystal and photocurable monomer, vol 42 . 2001*
44. **U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, J.Appl. Polym :** *Comments on “a new copolymerization equation”*, vol 56 .**1995**
45. **N.A. Vaz, G.W. Smith, G.P. Montgomery, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 197, 83. 46. J.L.**
46. **West, Mol.Cryst. Liq. Crys.157, 427 .1988**
47. **N.A. Vaz, G.W. Smith, G.P. Montgomery, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 146, 17. 1987**
48. **Sun, Y et al.** *Molecules: Effect of a Polymercaptan Material on the Electro-Optical Properties of Polymer-Dispersed Liquid Crystal. Films, vol 22. 2016*
49. **J. D. Margerum, A. M. Lackner, J. H. Erdmann, E. Sherman.** *Precision Engineering: Innovative Optics for Shaping and Focusing Industrial CO2 Lasers, s.n, vol 13. 1991.*
50. **S. A. Carter, J. D. Le Grange, W. White, J. Boo, P. Wiltzius, J. Appl. Phys, vol 81, 1997.**
51. **H. Hakemi, O. Pinshow , D. Gal-Fuss.** *Plastic Liquid Crystal Technology: Evaluation of Polymer Dispersed Liquid Crystal (PDLC) for Passive Rear Projection Screen Application. Italy: s.n, vol 80. 2019.*
52. **Jinghua Jiang, Greg mcgraw, Ruiqingma, Juliebrown, et Deng-Ke Yang.** *Optics express : Selective scattering polymer dispersed liquid crystal film for light enhancement of organic light emitting diode. Universal Display Corporation, USA: s.n, vol 25. 2017.*

***Chapitre II : Méthodes de
préparation et aperçu sur
les techniques d'analyses***

Dans ce chapitre, nous exposons les différentes méthodes de caractérisations utilisées au cours de cette étude. Nous avons commencé par la présentation des différents produits qui seront utilisés dans la suite de ce travail. Dans la deuxième partie nous avons commencé par la présentation de la méthode de caractérisation spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**) ensuite les méthodes thermiques telles que l'analyse thermo-optique qui est la microscopie optique à lumière polarisé (**MOP**) et l'analyse enthalpique différentielle (**DSC**). Enfin nous avons analysé nos films PDLC à l'aide d'un spectromètre **UV-visible** afin d'étudier leurs propriétés électro-optiques

I. Matériaux utilisés :

I.1. Le cristal liquide :

Le cristal liquide que nous allons utiliser dans cette étude, c'est un cristal liquide nématique thermotrope : 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle appelé 5CB, couramment utilisé avec la formule chimique $C_{18}H_{19}N$. Le cristal liquide 5CB subit une transition de phase d'un état cristallin à un état nématique à $24^{\circ}C$ et il passe d'un état nématique à un état isotrope à $35^{\circ}C$ ($T_{NI}=35^{\circ}C$). Sa transition vitreuse est à $-65^{\circ}C$. La molécule mesure environ 20 \AA de long. Les indices de réfraction extraordinaires et ordinaires (n_e et n_o) sont respectivement 1.6812 et 1.5540 mesuré à une longueur d'onde $\lambda = 546.1 \text{ nm}$ [1]. Ce cristal liquide présentant une partie souple (chaîne aliphatique) et une partie rigide (groupements phényles), comme indiqué dans la figure II.1:

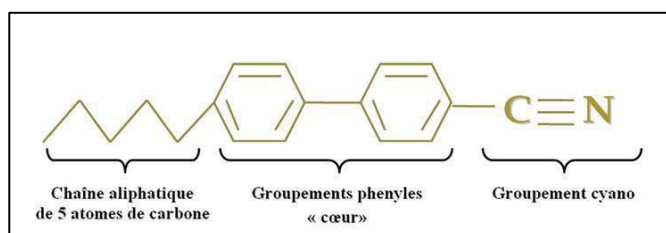


Figure II.1: Structure chimique du cristal liquide 5CB

Le cristal liquide 5CB présente une anisotropie diélectrique positive ($\Delta\epsilon > 0$), ceci est principalement dû au groupement polaire $C \equiv N$ (cyano). Il possède des valeurs élevées de la biréfringence optique $\Delta n = 0.1272$ et de l'anisotropie électrique $\Delta\epsilon$, ce qui joue un

rôle important dans le choix du cristal liquide car ils donnent une diminution des champs de commutation.

I.2. Le monomère :

Le monomère utilisé est un ester qui contient un groupement vinylique. Les acrylates sont connus pour être parmi les monomères les plus réactifs et polymérisant [2].

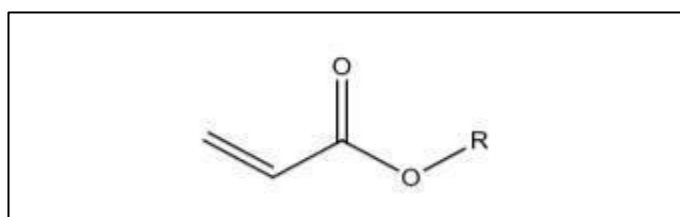


Figure II.2: Structure générale d'un monomère acrylique

Le monomère utilisé dans cette étude est l'acrylate d'isobornyl IBOA. C'est un monomère monofonctionnel. Les paramètres principaux de notre monomère, sont représentés sur le tableau II.1 :

Monomère	IBOA
formule chimique	C ₁₃ H ₂₀ O ₂
masse molaire moyenne en poids MW	208.3g/mol.
Indice de réfraction	1,476
Densité	0,986 g / ml à 25 ° C

Tableau II.1: Les paramètres caractéristiques du monomère

La structure chimique du monomère donnée sur la figure II.3 :

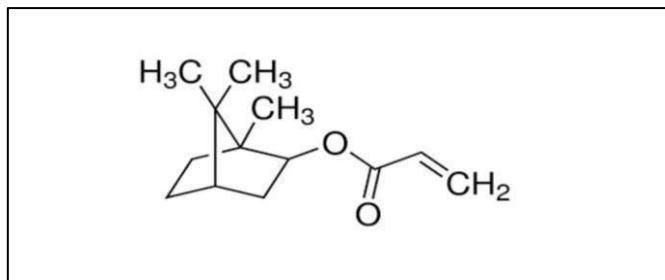


Figure II.3: Structure chimique du monomère IBOA

I.3. Photo-amorceur :

Pour la préparation des films PDLCs par une photo-polymérisation, il est nécessaire d'utiliser un photo amorceur, lorsque ce dernier s'attaque à une molécule de monomère, il brise une liaison double carbone-carbone (C=C). Le monomère devient alors un radical libre. Le photo amorceur employé dans cette étude est le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one, qui est un photo-amorceur radicalaire connu sous le nom commercial « Darocur 1173 ». Il se présente sous forme d'un liquide incolore.

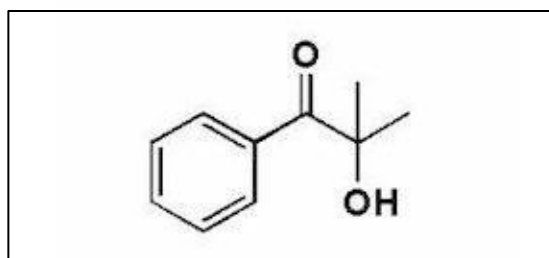


Figure II.4: Structure chimique du 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one (Darocur 1173).

I.4. Agent réticulant:

1,6-Hexanediol diacrylate HDDA est un monomère d'ester acrylate difonctionnel. Il est particulièrement utile pour une utilisation dans des applications de durcissement à la lumière ultraviolette. Sa formule chimique est $C_{12}H_{18}O_4$, et possède une masse molaire moyenne en poids : 226.27 g/mol.

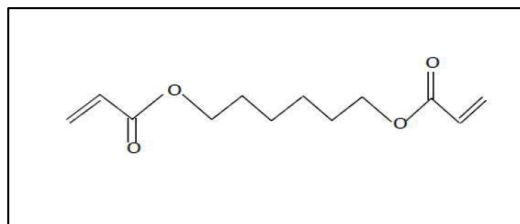


Figure II.5: 1,6-Hexanediol diacrylate

II. Elaboration des matériaux utilisés:

II.1. Préparation des mélanges:

Sur le plan expérimental, nous avons utilisé une balance pour peser les différents composants qui sont mis dans des piluliers enrobés de papier aluminium pour les protéger de la lumière. Le premier mélange de 1000 mg c'est le pré-polymère IBOA constitué des quantités suivantes :

Matériau	Composition (%)	Masse (mg)
IBOA	99.4%	994
Daroucur 1173	0.5%	5
HDDA	0.1%	1

Tableau II.2: Les constituants et la composition massique du mélange

Puis, les mélanges pré-polymère /CL, de masse environ de 100 à 200 mg, contenant des quantités $x\%$ en poids de CL, $(100-x)\%$ en poids de pré-polymère. Les compositions des mélanges préparés sont regroupées dans le tableau II.3 :

Matériaux	1 ^{ère} Composition	2 ^{ème} Composition
IBOA	40%	30%
5CB	60%	70%

Tableau II.3: Les compositions des mélanges préparés



Figure II.6: La balance électrique utilisés pour la pesé des mélanges

II.2. Agitation mécanique :

Après la préparation des mélanges, ils sont agités mécaniquement à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 24 heures, jusqu'à ce qu'ils soient devenus homogènes.



Figure II.7 : L'appareil d'agitation mécanique

II.3. Préparation des cellules :

La préparation des cellules varie selon les techniques d'analyses. Une goutte du mélange pré-polymère/CL est déposée en sandwich entre :

- une feuille de polyéthylène téréphtalate (PET) et face NaCl pour les analyses infrarouges.
- deux lames en verre très fines pour l'analyse par microscopie optique et pour l'analyse DSC.
- deux lames de verre. Ces lames sont recouvertes intérieurement d'une couche électroconductrice d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) pour les mesures électro-optiques.

II.4. Polymérisation sous rayonnement UV :

La méthode de préparation des films PDLCs c'est la séparation de phase induite par polymérisation sous rayonnement UV (PIPS). La cellule préparée est placée sous le dispositif d'irradiation Ultra-Violet constitué de deux lampes fluorescente TL08, la bande d'absorption de cette lampe c'est 365 nm, et l'intensité est de 0.64 mW/cm^2 . L'échantillon reçoit une dose d'irradiation et est maintenu immobile pendant la polymérisation pour une durée de 40 minutes. La température reste quasi-constante et varie entre 25 et 28°C indépendante de la durée d'irradiation. Avant la polymérisation, le mélange montre une apparence homogène, après polymérisation et séparation de phases, le composite devient opaque.



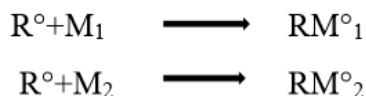
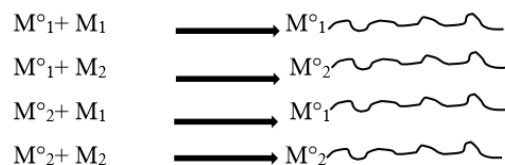
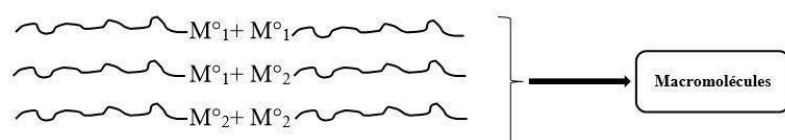
Figure II.8: Dispositif d'irradiation UV



Figure II.9 : le film PDLC du système IBOA/5CB

II.5. Mécanisme de la réaction :

La réaction de photopolymérisation dans les systèmes monomère/CL a été effectuée en trois étapes :

Amorçage :**Propagation:****Terminaison :****III. Techniques d'analyses expérimentales :****III.1. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :****III.1.1.Principe :**

La spectroscopie infrarouge est une technique largement utilisée pour la caractérisation des polymères ([3],[4]). Elle permet notamment de suivre la cinétique de polymérisation par calcul du degré d'avancement ou encore les modifications chimiques des systèmes polymères. Le principe de cette technique est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Elle permet d'analyser des fonctions chimiques dans le matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Quand la longueur d'onde (énergie) fournie par le faisceau lumineux est proche de celle de l'énergie de vibration de la molécule, ce dernier absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité transmise sera enregistrée. La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le lointain IR entre 25 et 1000 μm ($4000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$), le moyen IR entre 2,5 et 25 μm ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) et le proche IR entre 0,75 et 2,5 μm ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Le moyen IR correspond aux vibrations fondamentales des molécules.

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

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

où A est l'absorbance, I_0 l'intensité incidente, I_t l'intensité transmise par l'échantillon, ε le coefficient d'extinction molaire ($l/\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), ℓ la longueur du trajet optique correspondant dans notre cas à l'épaisseur traversée (cm) et c la concentration en espèces absorbantes (mol/l). Suivant la loi de Beer-Lambert, qui stipule que l'absorbance à une longueur d'onde donnée d'une espèce est directement proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Ainsi pour calculer la disparition d'une espèce qui absorbe à une longueur d'onde λ quand on applique une dose D, on utilisera la formule :

$$\text{Conversion}(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{(A_\lambda)_{(D)}}{(A_\lambda)_{(D=0)}}\right) \quad \dots\dots\dots(2)$$

Les spectres donnent des informations quantitatives et qualitatives :

- Informations qualitatives : les longueurs d'onde, auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption [5].

III.1.2. Dispositif expérimental :

Une goutte de la solution polymérique a été insérée en sandwich entre une plaque NaCl et un film PET, et puis l'ensemble a été placé au spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe la radiation et les intensités de l'absorption. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure II.10). L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. La transformation de l'interférogramme en spectre est effectuée automatiquement par le logiciel de pilotage de la mesure. Il est donc nécessaire d'effectuer un background avant chaque mesure (spectre pris avant chaque mesure).

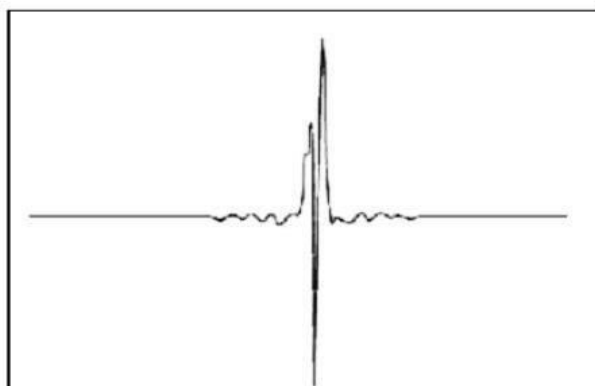


Figure II.10: Interférogramme en sortie du détecteur

III.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

III.2.1. Principe:

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : **D**ifferential **S**canning **C**alorimetry) est une technique largement utilisée pour caractériser les propriétés thermophysiques des matériaux PDLCS. Son principe est basé sur la différence de débit de chaleur entre une substance et une référence, mesurée en fonction de la température, tandis que l'échantillon est soumis à un programme de température contrôlée [2]. Généralement, le programme de température est conçu de telle sorte que la température du support d'échantillon augmente linéairement avec le temps. La substance de référence doit avoir une capacité thermique bien définie sur la gamme de températures d'analyse.

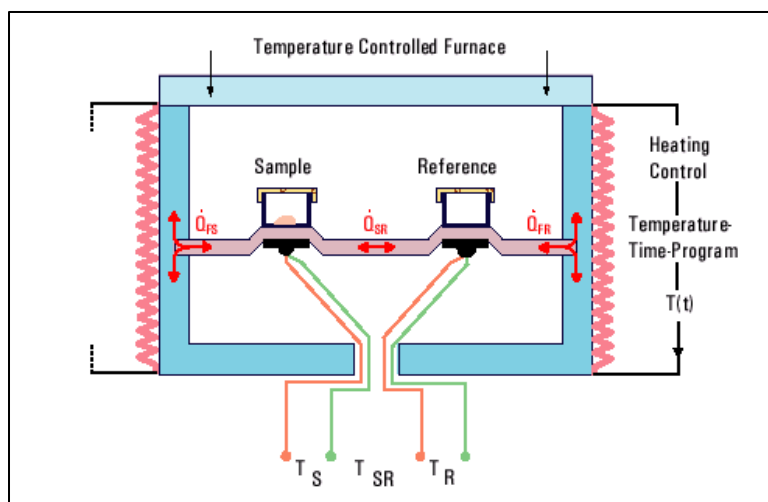


Figure II.11: Dispositif de mesure pour l'analyse DSC

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage fournit des informations sur les transitions de phases ([6],[7])telles que la cristallisation et la fusion, cela est détecté en mesurant la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Cette technique peut permettre d'estimer le pourcentage de cristallinité dans un polymère semi-cristallin et est particulièrement utilisée dans les composites PDLCs liquides pour quantifier la fraction massique du cristal liquide ségrégué entre le polymère et le cristal liquide ([8],[9]). La DSC est en général pilotée par un ordinateur et équipée d'un système de refroidissement à l'azote liquide. La DSC utilisée dans notre travail est la Q 2000 (TA Instruments) équipée d'un bloc de refroidissement (RCS), nous pouvons alors opérer de -90°C à 400°C .



Figure II.12: Photographie du dispositif expérimental de la DSC

III.2.2. Caractérisation des matériaux :

Les échantillons qui sont mis dans des creusets en aluminium, ont des masses variant de 5 à 11mg. Pour nos expériences le programme de température choisi est de -80°C à 70°C avec une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les échantillons sont refroidis à la température -72°C pendant 2 min pour que l'équilibre thermique soit atteint, ensuite la température va passer de -80°C à 70°C à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et reste 2 min à cette température après il est refroidi à -80°C à la même vitesse. Le programme est représenté par la figure II.13.

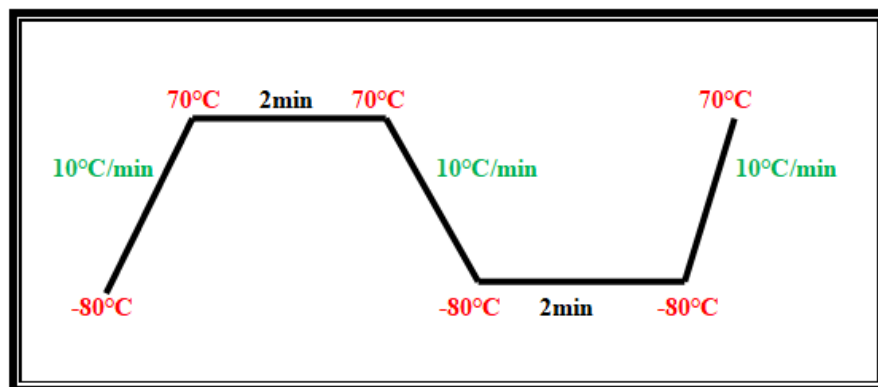


Figure II.13: Programme de température pour l'analyse DSC

III.3. Caractérisation par microscopie Optique à lumière Polarisée (MOP) :

L'analyse par microscope optique à lumière polarisée nous permet de déterminer la morphologie ainsi que les transitions de phases (exemple passage de l'état nématique à l'état isotrope) pour les composites polymères et cristaux liquides. La taille limite au-dessous de laquelle une structure est encore observable, est de l'ordre du micron [6]. L'analyse en MOP aide à identifier les domaines mésophases par rapport aux structures isotropes. Le MOP exploite le phénomène de biréfringence pour l'étude des mésophases [10].

III.3.1. Principe et dispositif expérimental :

Le microscope en lumière polarisée est un microscope optique dont la technologie repose sur l'utilisation d'un faisceau de lumière polarisée. Le principe de cet appareil est représenté sur la figure II.14 la lumière passe dans un premier polariseur, qui polarise la lumière blanche. Cette dernière passe au travers d'un échantillon liquide cristallin et il en résulte deux composantes dues à la biréfringence du matériau. Ces composantes passent ensuite dans l'analyseur qui polarise la lumière perpendiculairement au polariseur.

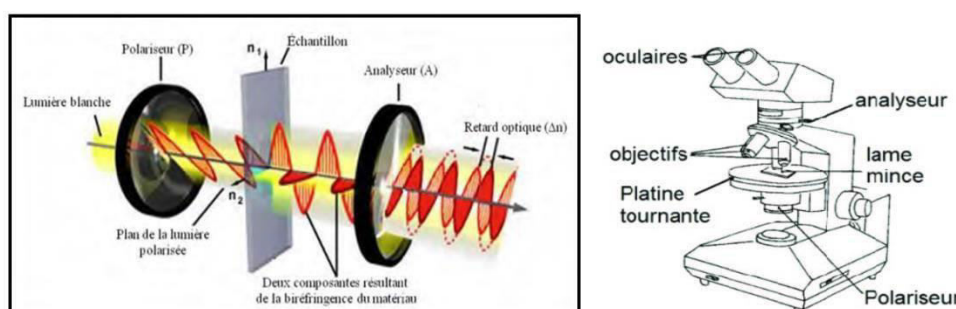


Figure II.14 : Représentation du fonctionnement d'une analyse en MOP



Figure II.15: Photographie du dispositif expérimental du MOP

La présence de zones éclairées en sortie prouve que l'état de polarisation de l'onde initiale a été modifié lors de la traversée de l'échantillon et donc que celui-ci se trouve dans un état anisotrope (état cristallin ou mésomorphe). L'absence de lumière met au contraire en évidence l'isotropie du matériau : l'échantillon est alors dans l'état liquide isotrope. Une platine chauffante permet de modifier la température de l'échantillon et donc de relever les différentes températures de transition entre les mésophases, et entre l'état mésomorphe et l'état isotrope.

Comme nous l'avons dit précédemment que l'échantillon est déposé en sandwich entre deux lames de verre. Les échantillons ont subi à un traitement thermique représenté par la figure II.16 (chauffage et refroidissement).

Le chauffage et refroidissement est assuré par un système LINKAM associé au microscope MOP. Le MOP (Olympus) est équipé par une caméra d'acquisition « Live » et est piloté par un logiciel adapté.

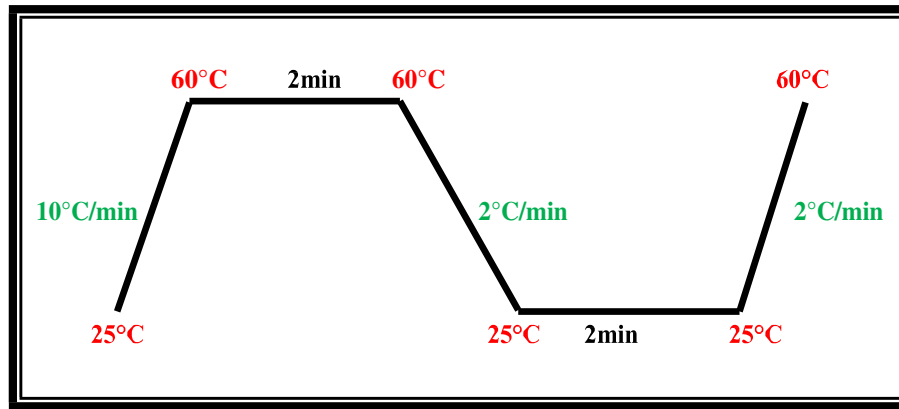


Figure II.16: Programme de température pour l'analyse MOP

III.3.2. Conditions d'observation au MOP:

- Le mode en transmission et sous une lumière polarisée nous donne les meilleures observations.
- Le choix de l'objectif est important en fonction de la nature et la composition du composite pour avoir les meilleurs images ou morphologies.
- La mise au point est d'abord effectuée quand l'analyseur et le polariseur sont croisés car l'image est plus nette. Un cliché est alors enregistré. Si le polariseur et l'analyseur sont croisés, l'image apparaît opaque et les gouttelettes de cristal liquide montrent clairement et s'ils sont parallèles nous regardons clairement la phase isotrope.

III.4. Caractérisation électro-optique :

III.4.1. Introduction:

Pour effectuer les analyses des propriétés électro-optiques d'un film PDLC, on mesure l'intensité de la lumière transmise par le PDLC lorsqu'il est soumis à un champ électrique externe. Cette étude est réalisée selon des conditions expérimentales qui peuvent être utilisées, et représentée par la modification de la fréquence, le type de tension appliquée, la longueur d'onde de la source, la distance entre la photodiode et l'échantillon et la forme du signal. Nous avons réalisé l'étude électro-optique à l'aide du dispositif UV-visible.

III.4.2. Spectroscopie UV-visible:

La spectroscopie ultraviolet visible ou UV-Vis est l'une des techniques analytiques les plus communes en laboratoire. Il s'agit de mesurer l'absorption ou la densité optique d'un produit chimique spécifique dans la solution.

Dans la spectroscopie UV-Vis, un faisceau de lumière (colorée en rouge) passe à travers un échantillon à une longueur d'onde spécifique dans le spectre UV (200 à 400 nm) nm ou visible (400 à 800 nm). Si l'échantillon absorbe une partie de la lumière, la totalité de la lumière ne sera pas traversée ou transmise. La transmission est le rapport de l'intensité de la lumière transmise (I) à la lumière incidente (I_0), et est corrélée à l'absorbance. L'absorbance est définie comme:

$$A = \log_{10}(I_0/I) \dots\dots\dots (3)$$

Et la transmittance définie par la relation :

$$T = I/I_0 \text{ c'est-à-dire que } A = -\log T \dots\dots\dots (4)$$

L'absorbance peut être utilisée de manière quantitative, pour obtenir la concentration d'un échantillon. Il peut également être utilisé de manière qualitative, pour identifier un composé en faisant correspondre l'absorbance mesurée sur une gamme de longueurs d'onde, appelée spectre d'absorbance [11].

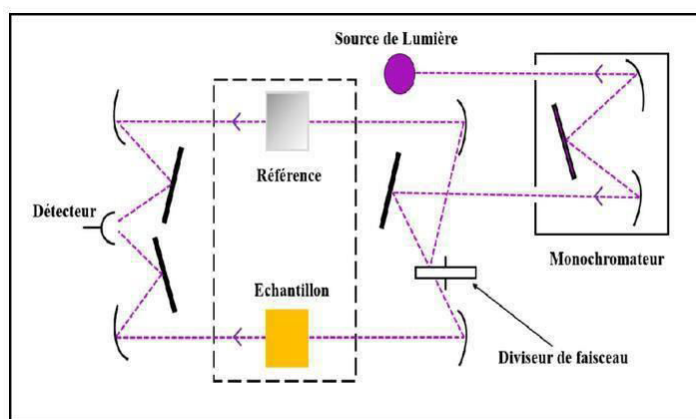


Figure II.17: Représentation schématique du spectrophotomètre

L'appareil UV-visible (Figure II.18) est équipé d'un logiciel qui nous permet de faire un balayage en fréquences ou de travailler à une fréquence donnée. Pour notre étude électro-optique, on met notre cellule dans l'appareil UV-visible, La cellule est connectée à un générateur électrique, puis on fixe la longueur d'onde du faisceau UV-visible à 638 nm.

Le logiciel de l'appareil permet de mesurer la transmittance de la lumière à travers l'échantillon. Nous avons étudié deux modes : à longueur d'onde fixe et à balayage (une gamme de longueur d'ondes située entre 200 et 800 nm).

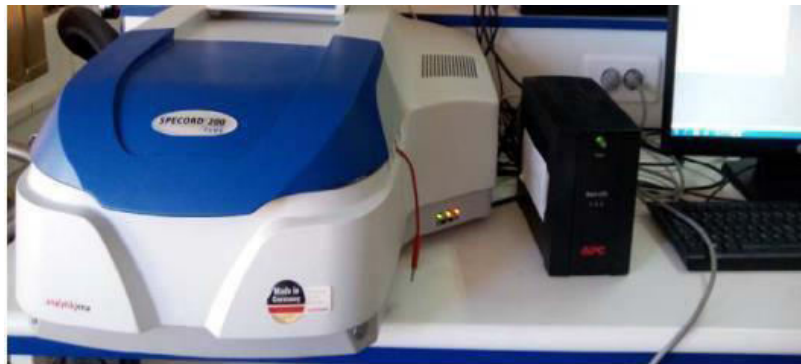


Figure II.18 : Photographie du l'appareil UV-visible



Figure II.19: Photographie du dispositif expérimental de l'analyse électro-optique

III.4.3. Réponse électro-optique des films PDLC :

La figure II.18 représenté la réponse électro-optique d'un film PDLC. La courbe électro-optique montre que au début, l'échantillon est resté opaque parce que la transmittance (T_{OFF}) est très basse.

A partir d'une certaine tension appelée tension seuil (V_{10}), la transmittance commence à s'élever en fonction du voltage appliqué, jusqu'à atteindre une valeur maximale c'est-à-dire le plateau où l'échantillon est complètement transparent (T_O). Après avoir coupé le champ électrique, la transmittance commence à diminuer avec l'abaissement de la tension jusqu'à ce que la tension s'annule complètement et le film redevient opaque.

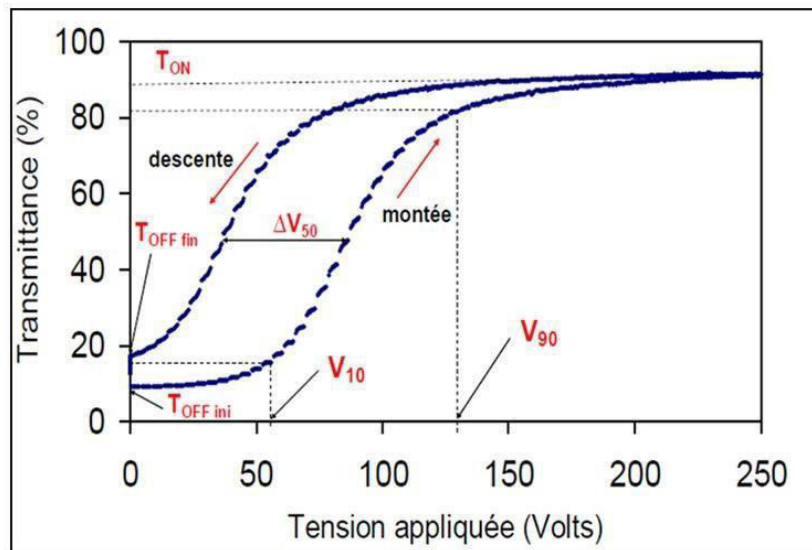


Figure II.20: Courbe électro-optique « modèle » d'un film PDLC

Dans cette courbe il y'a des grandeurs caractéristiques, on les définit comme suit :

- **La transmittance T_{OFF}** : c'est la valeur de l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon sans application de la tension (état OFF).
- **La transmittance T_{ON}** : correspondant à la valeur maximale de la transmittance (état ON). Elle est obtenue par l'application de la tension maximale au film.
- **La tension de seuil V_{10}** : c'est la tension à appliquer pour obtenir 10% de la transmission maximale de l'échantillon.
- **La tension de saturation V_{90}** : c'est la tension à appliquer pour obtenir 90% de la transmission maximale de l'échantillon.
- **L'hystérésis ΔV_{50}** : représente la différence entre les tensions en montée et en descente à 50% de transmission, car lorsque la tension diminue, généralement le retour de l'échantillon dans son état opaque est retardé. Ceci explique le décalage entre la courbe électro-optique obtenue lors de la descente en tension, et cela dû à la méthode d'élaboration utilisée ainsi que les conditions de mesures. Ce décalage est un effet de mémoire provenant d'une relaxation plus ou moins lente des molécules se trouvant près l'interface.

IV. Conclusion:

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents matériaux utilisés dans l'élaboration de nos matériaux composites polymères/cristaux liquides à concentration de 60% et 70% en cristal liquide. Les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail ont été détaillées telles que la spectroscopie infrarouge, la microscope optique à lumière polarisée et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC.

Références Bibliographiques

1. **G. John, M. Morita.** *Macromolecules*. 32, 185-1858 (1999).
2. **N. Zeggai .** *Etude thermophysique des copolymères réticulés à base de l'Isobornylacrylate : Approche expérimentale et modélisation.* université Abou-Bekr Belkaid –Tlemcen **2018**
3. **F.ZAbdoune,** *Thèse de doctorat de l'Université de Tlemcen.* **2006**
4. **R. Hadji,** *Thèse de doctorat de l'Université de Lille 1.* **2008**
5. **Dali-Youcef, Boumédiène.** *caractérisation de différents réseaux de polymères en présence de solvants isotropes et anisotropes.* **2009**
6. **F. Benmouna, A. Daoudi, F. Roussel, J.M. Buisine, X. Coqueret, U. Maschke, J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.** 37,1841. 1999.
7. **Y. Derouich,** *Thèse doctorat, Université de Lille1.* **2010**
8. **G. W. Smith, G. M. Ventouris, et J. L. West.** *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A Molecular Crystals and Liquid Crystals : A Calorimetric Determination of Fundamental Properties of Polymer-Dispersed Liquid Crystals ,*vol 213. **1992**
9. **V. Allouchery, F. Roussel, et J.-M. Buisine.** *Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst: Thermodynamic and Electro-Optic Characteristics of UV- Cured Monofunctional Acrylate/Nematic Liquid Crystal Mixtures* **1999**
10. **Dierking, I.** *Textures of liquid Crystals.* Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. **2003**
11. <https://www.jove.com/v/10204/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy>.

Chapitre III
Résultats et Discussions

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

I. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse spectroscopique nous permet d'identifier les différentes structures chimiques de nos matériaux et de suivre aussi la cinétique de polymérisation des différents systèmes monomériques en présence et en absence du cristal liquide. En générale, les acrylates ont certaines bandes d'absorbance caractéristique telles que la double liaison (C=C), notamment la bande située à 810 cm^{-1} et l'autre à 1635 cm^{-1} . La figure III.1 présente un spectre infrarouge correspondant au monomère isobornyl acrylate IBOA où nous avons présenté l'absorbance en fonction du nombre d'onde. Cette figure montre les différentes bandes qui caractérisent le monomère IBOA. Les bandes situées à 810 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} correspondent aux double liaisons C=C. La bande située à 1735 cm^{-1} correspondant à la liaison C=O. la bande située à 1271 cm^{-1} correspondant à la liaison C-O et la bande située à 900 cm^{-1} correspondante à la liaison C-H ([1], [2], [3]).

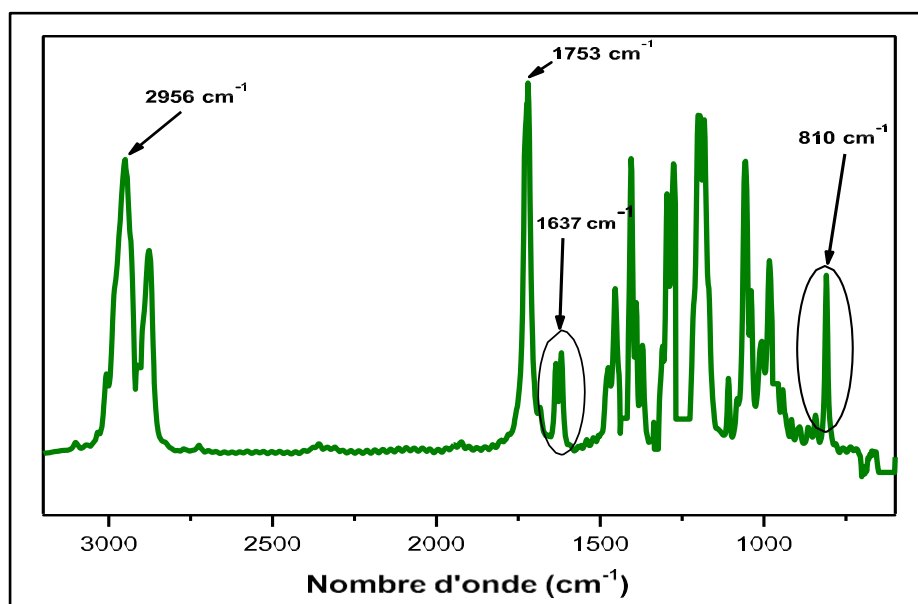


Figure III.1 : Spectre FTIR de monomère IBOA avant polymérisation

V (cm ⁻¹)	Bande	Description des Vibrations
2956	V _{asym} CH ₃	élongation asymétrique de CH ₃
1735	v C=O	Elongation de C = O
1466	δ _{asym} CH ₃	Déformation asymétrique de CH ₃
1387	δ _{sym} CH ₃	Déformation asymétrique de CH ₃
1272	V _{asym} CCO et vCO	élongation de CO et déformation asymétrique de CCO
1177	vC-C	élongation du squelette C-C, torsion de CH ₂ , déformation de CH et CH ₂
1637-810	vC=C	élongation de l'acrylate

Tableau III.1 : Bandes caractéristiques de monomère IBOA.

La figure III.2 présente le spectre de cristal liquide 5CB. L'échantillon est déposé directement dans la cellule ATR pour être analysé. Ce cristal liquide est caractérisé par la bande C≡N cyanobiphényl situé à 2225 cm⁻¹ et en plus le spectre montre les absorptions caractéristiques suivantes en cm⁻¹ : 3029 (C-H aromatiques), 1640 (C=C) ; 1610-1500 (C=C aromatiques) ; 1260-1050 (C-O-C aromatiques), 968(CH3 terminal).

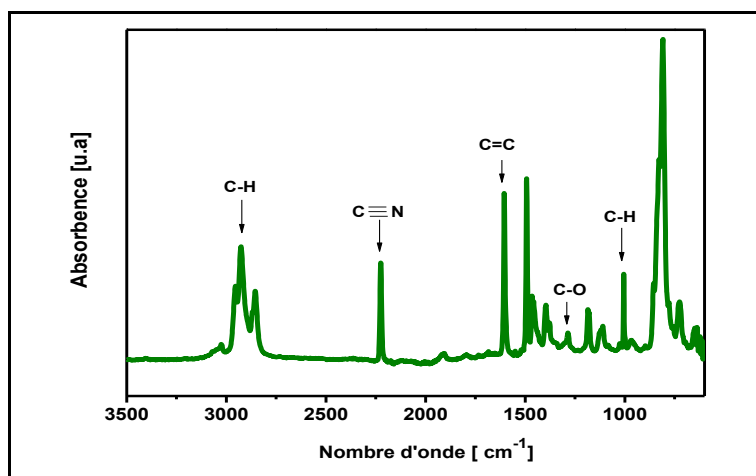


Figure III.2 : Spectre FTIR du cristal liquide 5CB

V (cm ⁻¹)	Bande	Description des Vibrations
3072, 3053, 3041, 3029	ν C-H	Elongation du C-H Aromatique
2226	ν C \equiv N	Elongation de cyanure CN
1607, 1494	ν C=C	Bandes d'élongation du Phényle
1468, 1458	δ sCH ₂ , δ asymCH ₃	Déformation symétrique du CH ₂ et déformation asymétrique du CH ₃
1399	δ C-H	Déformation C-H de la chaîne latérale
1380	δ sCH ₃	Déformation symétrique du CH ₃
1291	ν C-C	Elongation de C-C du Biphényle
1181, 1007	δ C-H	Déformation dans le plan du C-H aromatique
968	ρ CH ₃	Balancement du CH ₃ Terminal

Tableau III.2 : Bandes caractéristiques de cristal liquide 5CB

La figure III.2 montre les différentes bandes qui caractérisent le cristal liquide 5CB. On peut se limiter à 3 bandes importantes, la bande située à 2227 cm⁻¹ correspondant à la fonction nitrile C \equiv N, une bande d'élongation du phényle à 1607 cm⁻¹ et un massif autour de 800-1000 cm⁻¹ correspondant à la déformation de la liaison C-H aromatiques.

La cinétique de polymérisation a été effectuée pour différents temps d'exposition sous rayonnement UV du pré-polymère IBOA/5CB. La figure III.3 et la figure III.4 représentent le spectre infrarouge du pré-polymère IBOA/5CB (40/60) et (30/70) avant et après polymérisation avec l'agrandissement de la zone située entre 1630 et 1640 cm⁻¹.

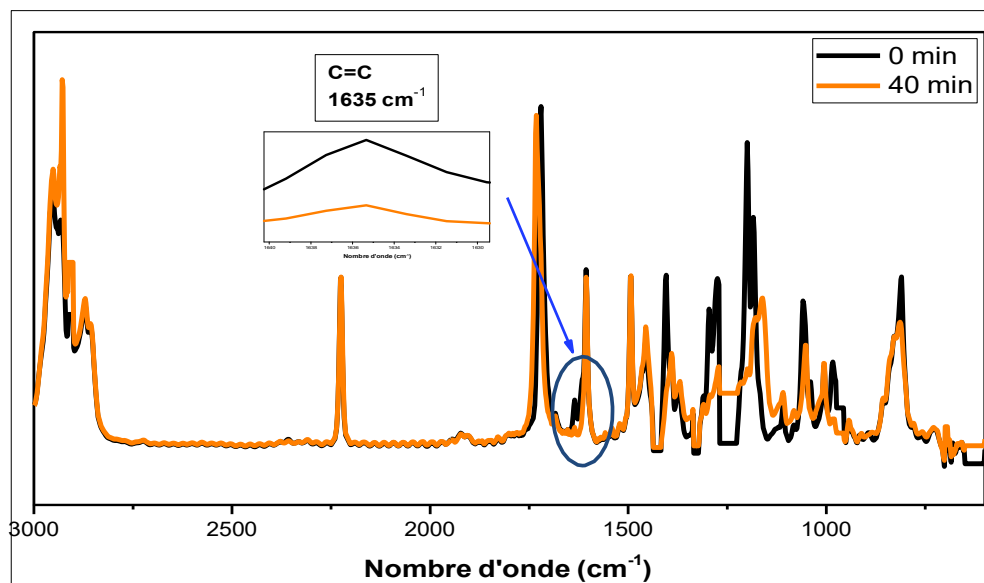


Figure III.3 : Superposition des spectres du mélange IBOA/5CB (60/40) avant et après polymérisation en fonction du temps

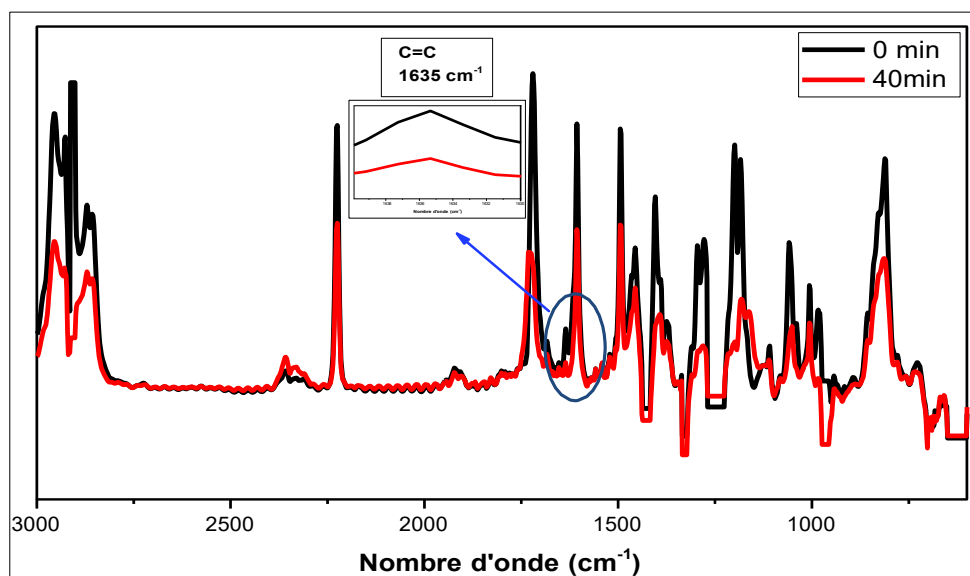


Figure III.4 : Superposition des spectres du mélange IBOA/5CB (70/30) avant et après polymérisation en fonction du temps

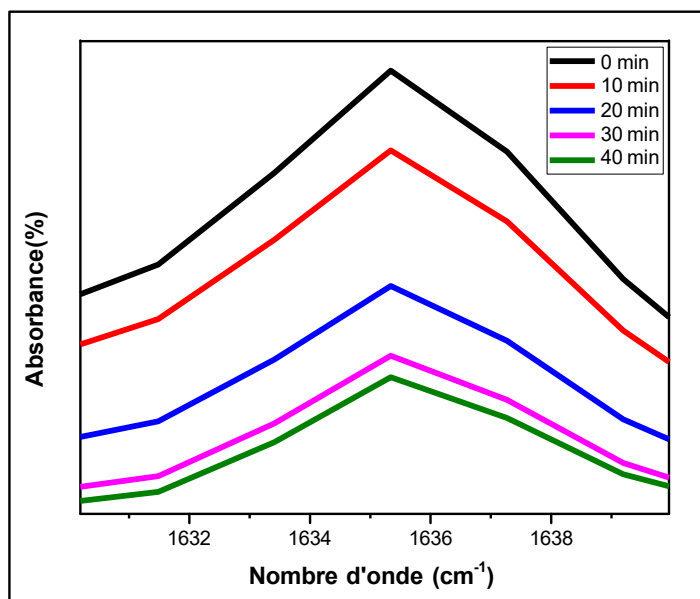


Figure III.5 : Agrandissement de la zone de la disparition de la liaison C=C à 1637 cm^{-1} pour le mélange IBOA/5CB (60/40)

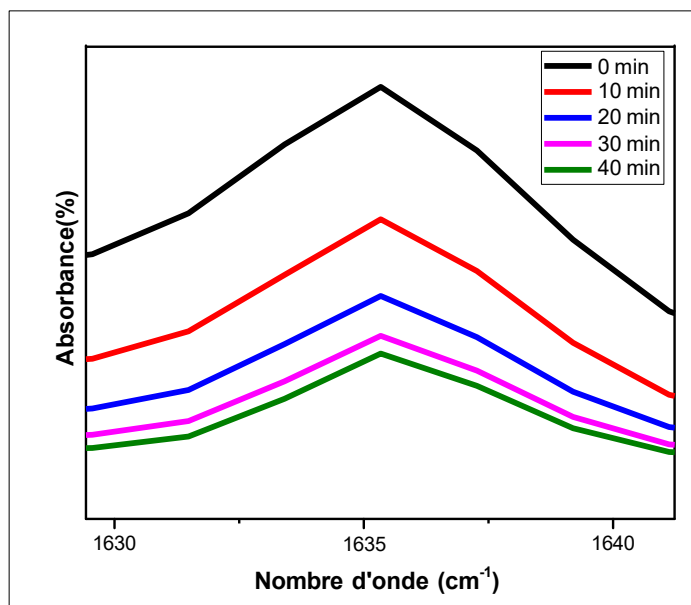


Figure III.6 : Agrandissement de la zone de la disparition de la liaison C=C à 1637 cm^{-1} pour le mélange IBOA/5CB (30%/70%)

A partir des figures III.5, III.6, nous remarquons clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition sous rayonnement UV. Ce qui est traduit par la diminution d'une bande caractéristique des acrylates, située à 1637 cm^{-1} et correspondant aux doubles liaisons acryliques. Au bout de 40 minutes, on obtient une conversion presque totale, cette dernière est estimée à 80%. Dans la figure III.7 (a) et (b) nous présentons les taux de conversion en fonction du temps de polymérisation. La figure (a) correspond au mélange à 60% en 5CB qui monte un maximum de conversion autour de 95%, et la figure (b) est celle du mélange à 70% en 5CB qui montre un taux de conversion maximal autour de 80%. Ce qui signifie que la présence du cristal liquide en forte proportion ralentie la polymérisation.

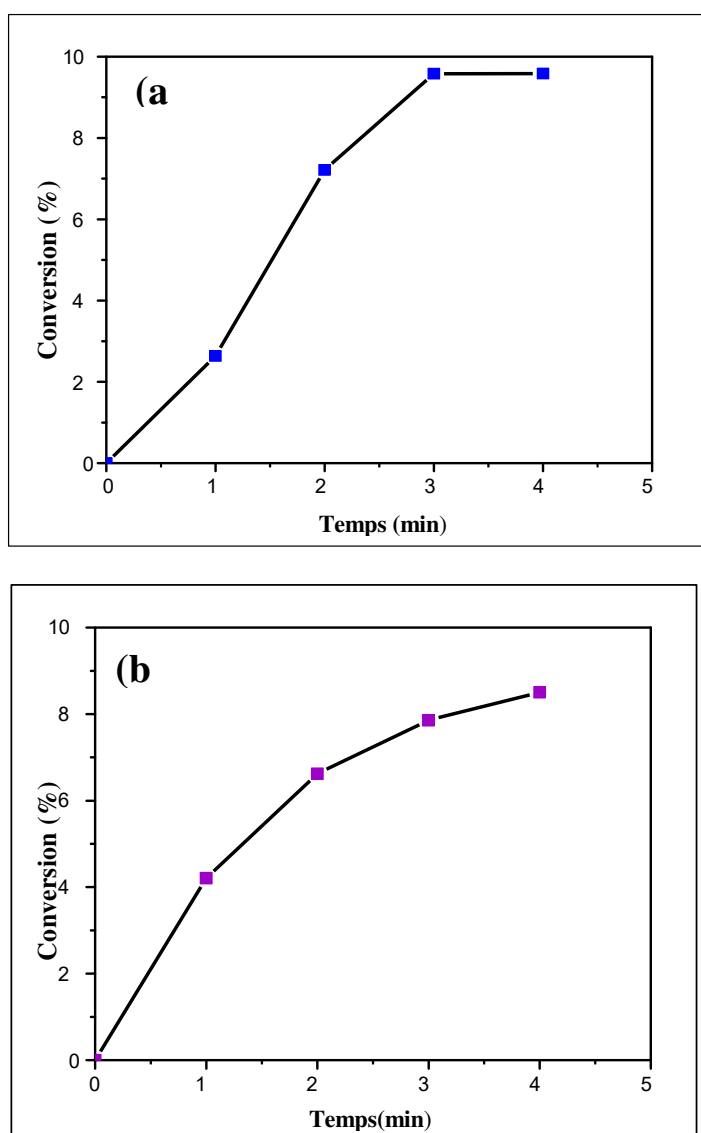


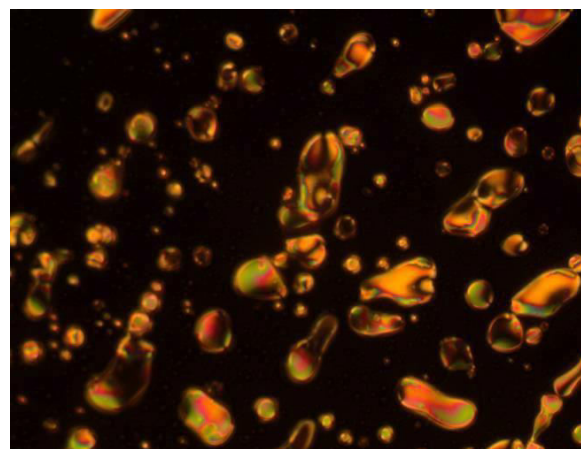
Figure III.7 : La conversion du cinétique de polymérisation à différents temps pour les deux compositions ((a) : (40/60%), (b) : (30/70%))

II. Etude de la morphologie du PDLC par MOP

Nous avons utilisé le MOP pour révéler la morphologie du notre système ainsi que pour déterminer les températures de transition. Nous avons étudié deux compositions différentes du système IBOA/5CB ((40/60)% et (30/70) %). Pour chaque concentration, nous avons préparé trois échantillons afin d'obtenir des résultats reproductibles et comparables. Les clichés ont été enregistrés avec un grossissement de 10X. La figure III.8 représente des morphologies obtenues à la température ambiante 25°C du mélange IBOA/5CB. Nous remarquons que les tailles des gouttelettes de CL pour la composition à 40% en IBOA et 60% en 5CB sont très petites par rapport aux tailles des gouttelettes de CL dans le mélange à 30% en IBOA et 70% en 5CB.



40% IBOA/60% 5CB



30% IBOA/70% 5CB

Figure III.8 : La morphologie du composite IBOA/5CB à la température ambiante de 25°C

Les figures III.9 et III.10 montrent respectivement l'évolution de la morphologie du système IBOA/5CB (40/60)% et (30/70)% en fonction de la température. Ces photos sont prises dans une rampe de montée (chauffage) pour une vitesse de 2°C/min à différentes températures. Pour l'intervalle de température entre 22 à 27°C, nous distinguons deux phases une phase nématique qui correspond au 5CB et une phase isotrope qui celle du polymère. La température de transition nématique isotrope du 5CB est autour de 29°C dans le mélange à 60% en CL et elle est de l'ordre de 33°C pour les mélanges à 70% en 5CB. Au-delà de ces températures nous distinguons deux phases isotropes. Une seule phase isotrope est observée à 44°C.

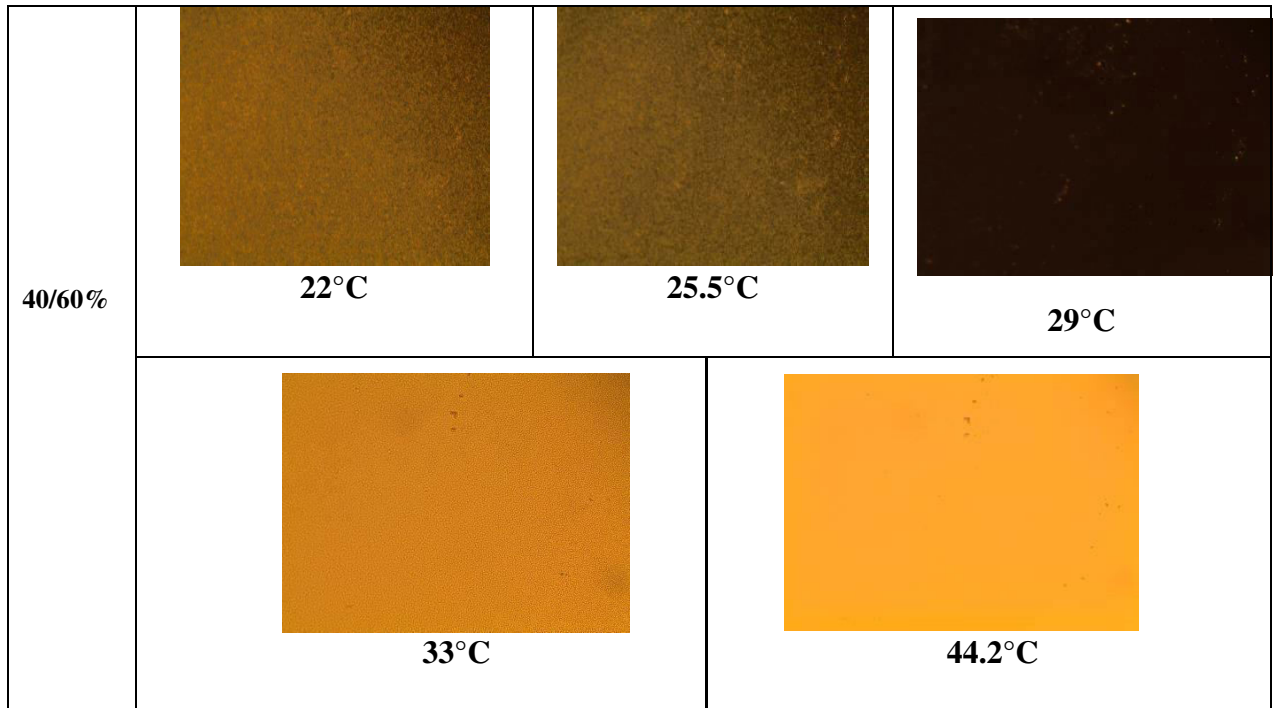


Figure III.9 : L'évolution de la morphologie du système IBOA/5CB (40/60) en fonction de la température

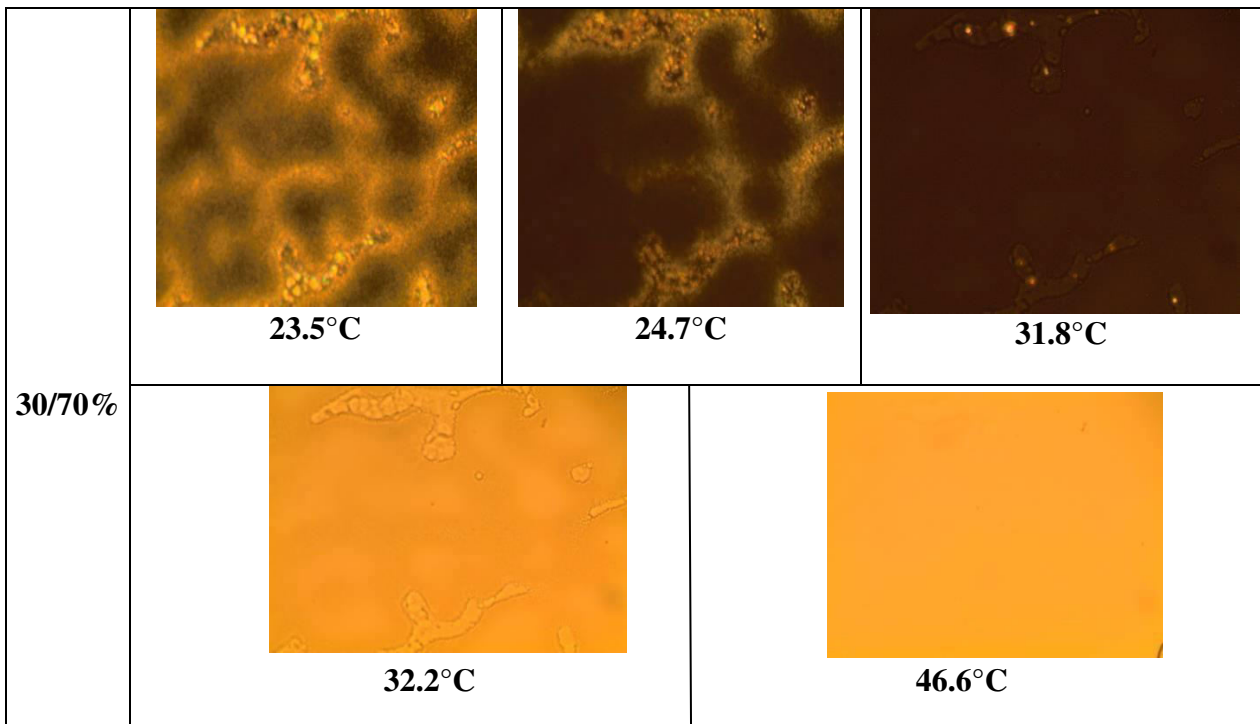


Figure III.10 : L'évolution de la morphologie du système IBOA/5CB (30/70) en fonction de la température

III. Caractérisation par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) :

La DSC et le MOP sont deux techniques complémentaires. Cette partie d'étude va nous permettre de déterminer les différentes températures de transitions telles que la transition vitreuse, la transition nématique- isotrope du cristal liquide. Les résultats d'une DSC présentent sous la forme d'un thermogramme montrant le flux de chaleur en fonction de la température. Nous présentons des mesures dans la plage de température de -80°C à 60°C où les différentes transitions thermodynamiques du composite ont lieu avec une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

La figure III.11 présente le thermogramme du cristal liquide 5CB. Ce dernier montre quatre transitions : une transition vitreuse à -64°C suivie d'une cristallisation à froid autour de -27°C , une température de fusion à 25°C et une température de transition nématique – isotrope à 36.5°C .

Les polymères présentent fréquemment une T_g même si le polymère est semi-cristallin et n'est pas totalement amorphe [4]. La T_g «classique» est observée sous la forme d'un changement endothermique progressif du flux thermique ou de la capacité calorifique de la DSC [5]. Le polymère IBOA a été caractérisé par la DSC et la figure III.12 illustre son thermogramme. Ce monomère possède une température de transition vitreuse situé à 54°C .

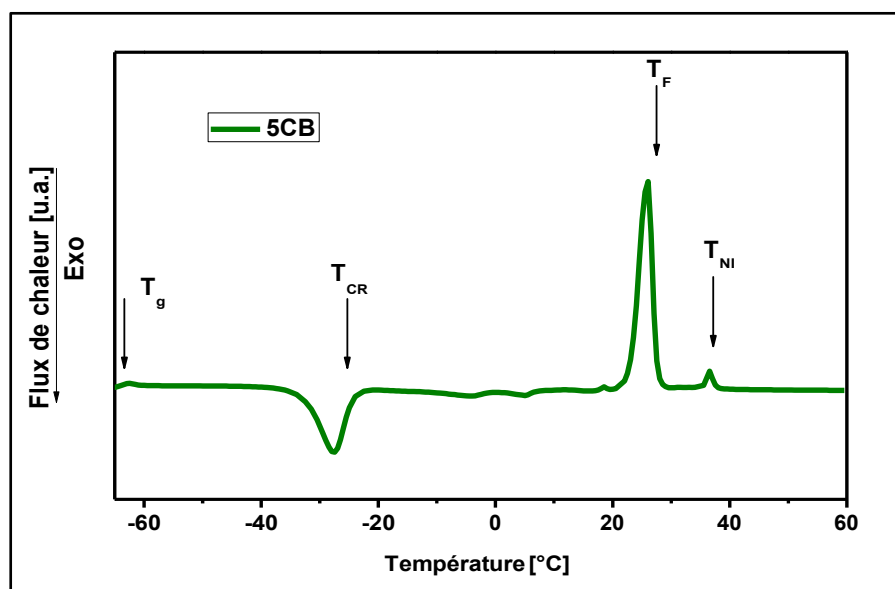


Figure III.11 : Thermogramme du cristal liquide 5CB.

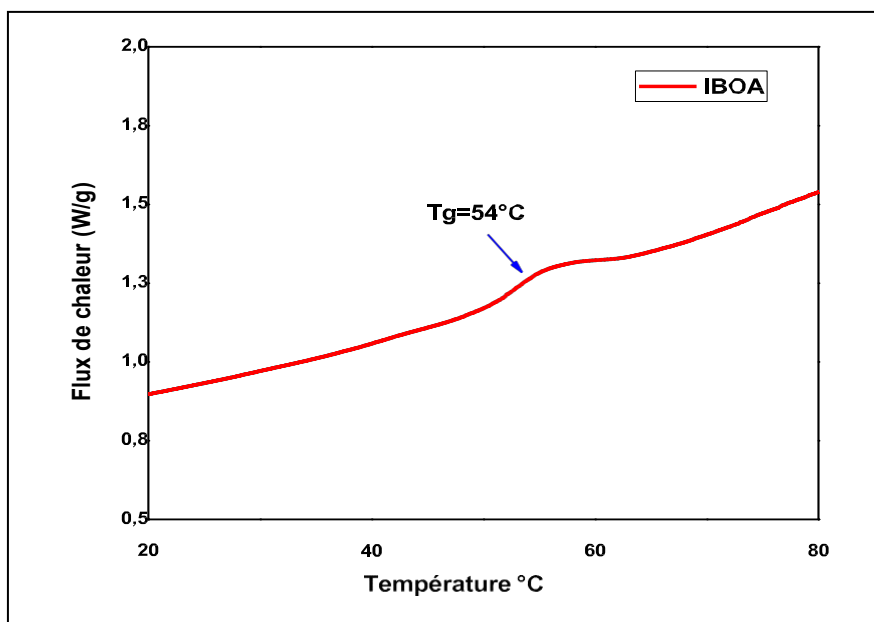


Figure III.12 : Thermogramme DSC du monomère IBOA.

IV. Caractérisation électro-optique :

La caractérisation électro-optique consiste à faire un spectre UV-visible d'un échantillon PDLC alors qu'il est soumis à un champ électrique. Plusieurs échantillons IBOA/5CB ont été préparés en présence de 0.5% en masse du Darrocur.

On commence, en premier lieu, de mesurer la transmission optique sans champ appliqué, ensuite on mesure en second lieu la transmission pour chacune des tensions appliquées prises avec un pas de 5 volts dans le domaine 5-120 volts jusqu'à l'obtention d'un plateau de saturation (état ON). La courbe électro-optique s'obtient en traçant les variations de la transmission en fonction du voltage appliqué à la longueur d'onde 636 nm. Les épaisseurs des échantillons ont été mesurées à l'aide d'un micromètre, aux endroits où le faisceau de lumière a traversé l'échantillon lors de l'étude électro-optique.

Les résultats électro-optiques du système IBOA/5CB sont donnés par les figures suivantes où nous représentons la transmittance en fonction de la tension appliquée des films obtenus. Nous avons travaillé sur deux compositions (40/60%) et (30/70%) de système IBOA/5CB. La figure III.13 montre des données représentatives des changements de la transmittance en tant que fonctions de la tension d'application pour des échantillons à 60% en 5CB et 40 % en IBOA avec différentes épaisseurs à la longueur d'onde 636 nm.

Ces courbes montrent le comportement général de PDLC. Pour les échantillons qui ont des épaisseurs faibles présentent un T_{OFF} initial de 50 à 52% et un T_{ON} atteint les 90%. Pour les échantillons avait des épaisseurs plus élevées les T_{OFF} est plus faibles autour de 20 à 40% avec des T_{ON} de 80%

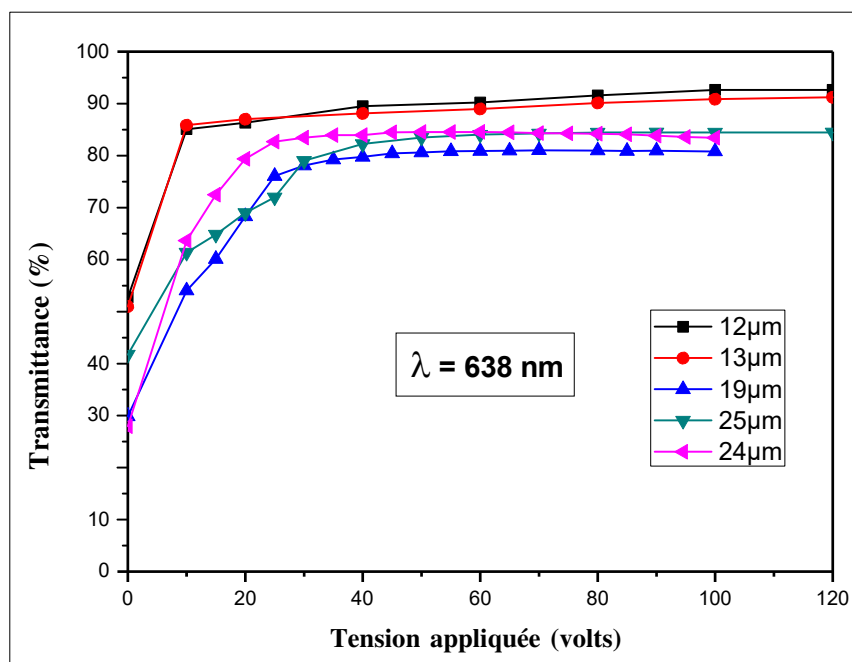


Figure III.13 : Réponses électro-optique du film IBOA/5CB (40/60%) en fonction de l'épaisseur du film.

La transmittance à l'état transparent T_{ON} montre une tendance décroissante à l'augmentation de l'épaisseur et la tendance de la transmittance hors de l'état T_{OFF} est également similaire mais beaucoup plus faible comme il montre dans la figure III.14. En conséquence, le PDLC plus fin indique la différence de contraste la plus élevée. La tension de rotation peut être classée en tension de seuil et tension de saturation. La tension de seuil V_{th} a été définie comme la tension correspondant à 10% de la transmittance entre les transmittances minimum et maximum, et la tension de saturation V_{sat} a été définie à 90%. Habituellement, le V_{sat} change avec le V_{th} de manière synchrone [6]

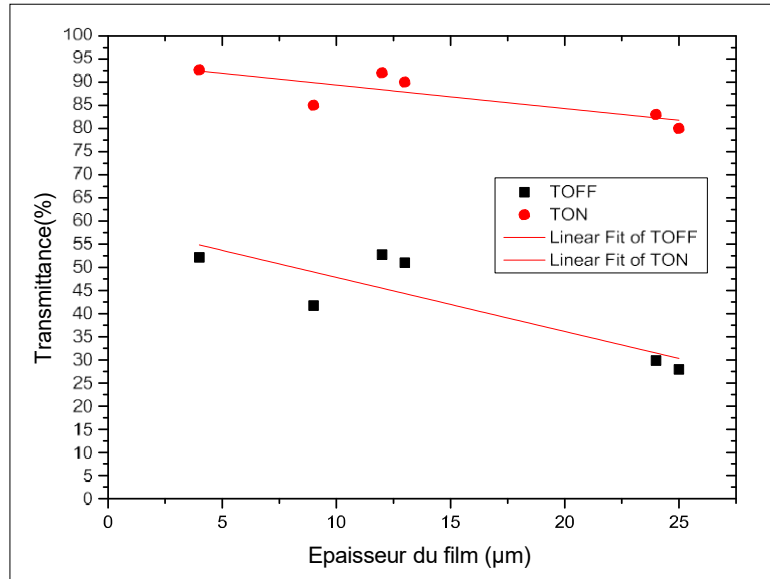
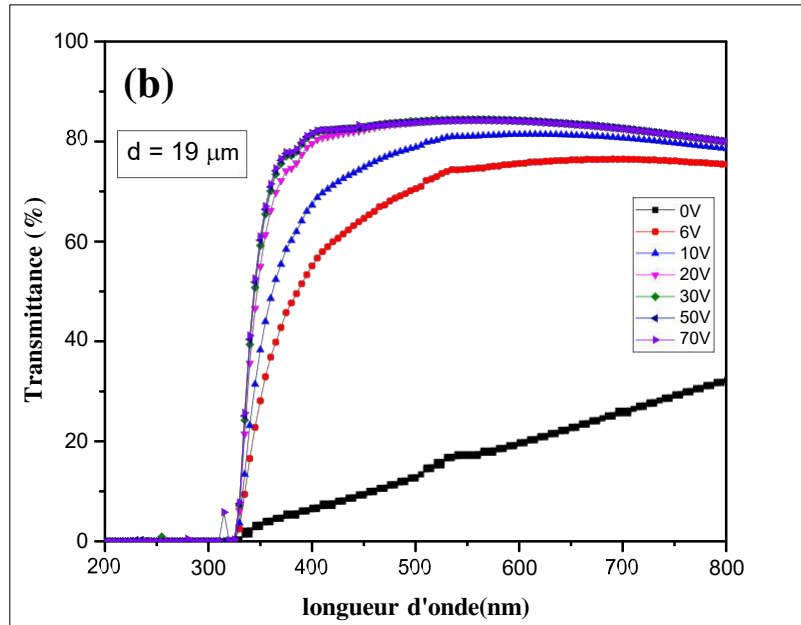
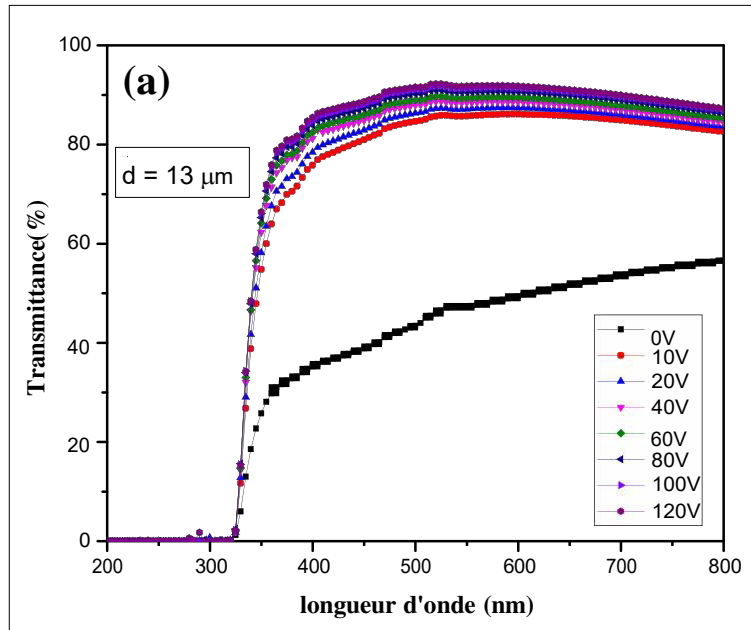


Figure III.14 : Effet de l'épaisseur du film sur Ton et Toff des composites IBOA/5CB (40/60%)

Les spectres de transmittance des films PDLC ont été mesurés à différentes tensions d'application pour quatre échantillons représentatifs, comme le montre la figure III.15. Ces échantillons avaient des tensions de seuil, des temps de réponse et des épaisseurs différents, car ils étaient synthétisés avec des conditions différentes. Pour tous les spectres, la transmittance dans la région ultraviolette est très faible, ce qui est la propriété de la matrice polymère en général.

Les données de haute tension sur la figure III.15 montrent un comportement spectral d'états saturés avec un spectre relativement plat. Il est à noter que les pentes sont dans la même direction pour tous les échantillons, ce qui signifie que la gouttelette LC partiellement alignée est plus réfléchissante pour la lumière de plus courte longueur d'onde [7]. Lorsque les tensions dans la plage de V_{th} à V_{sat} sont appliquées, les directeurs LC à l'intérieur des grosses gouttelettes LC sont pour la plupart alignés, mais les directeurs près de la surface des petites gouttelettes ne sont pas alignés mais ancrés au mur.



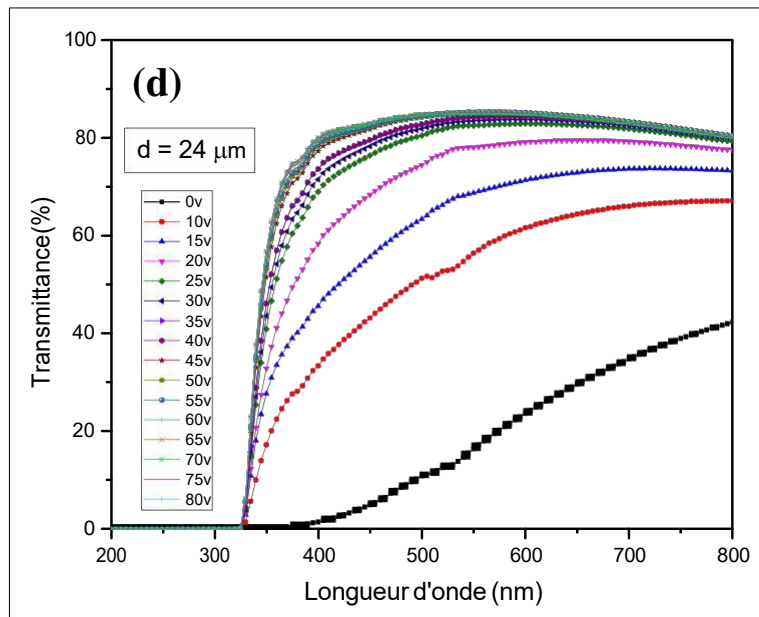
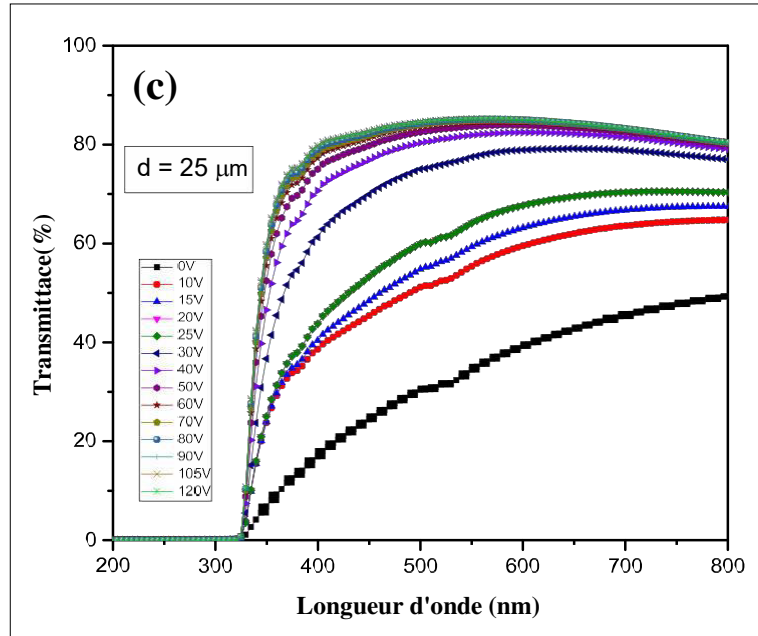
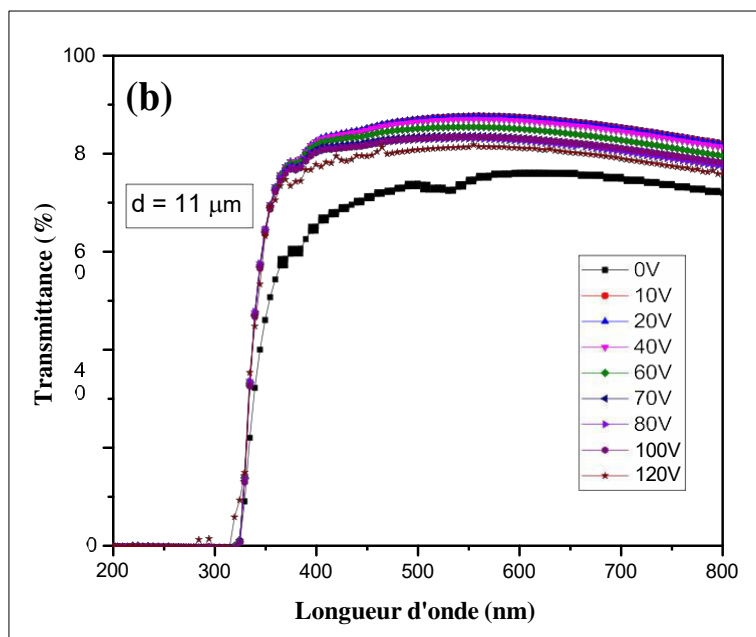
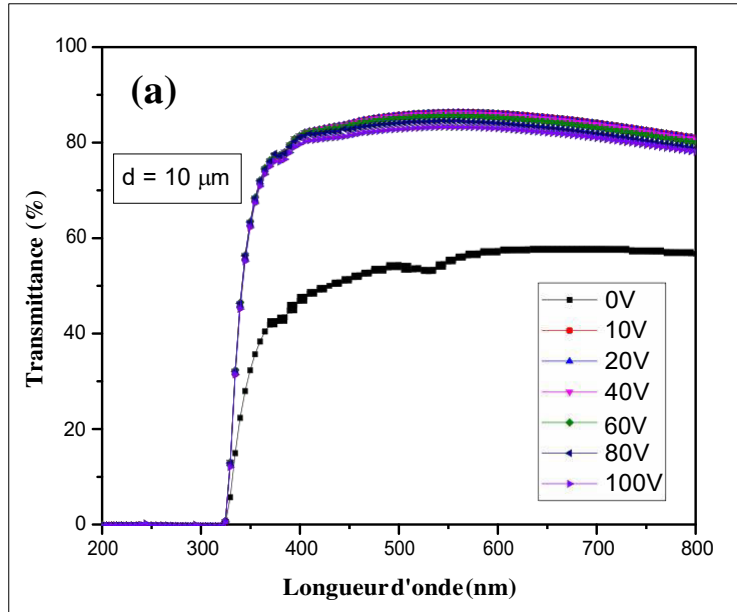


Figure III.15: Spectres de transmittance en fonction du longueur d'onde à différents tension pour 4 épaisseurs différents

Pour la composition (30/70%), nous avons commencé notre étude et nous avons analysé quelque échantillon présentés dans la figure III.16 mais malheureusement nous n'avons pas pu finir notre étude à cause de la situation sanitaire de la COVID-19.



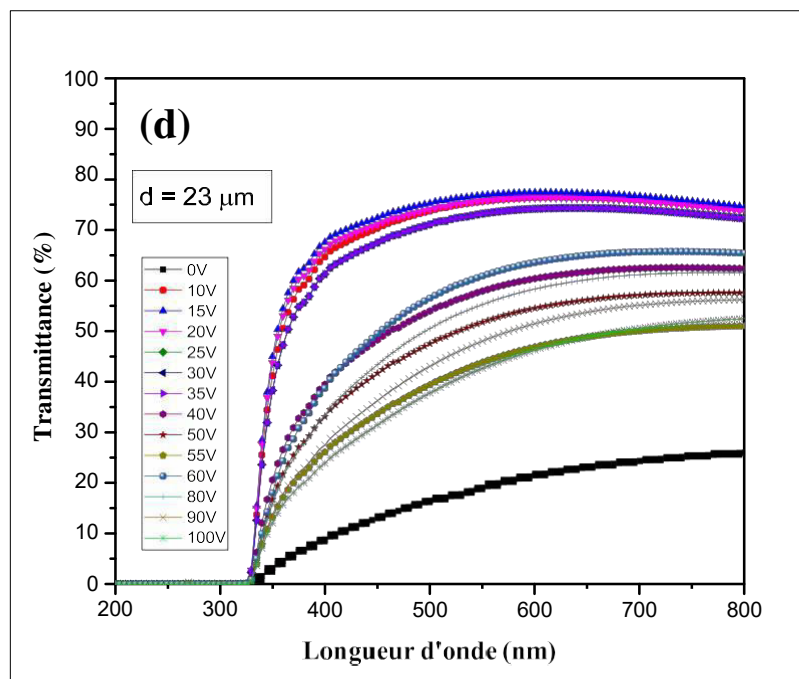
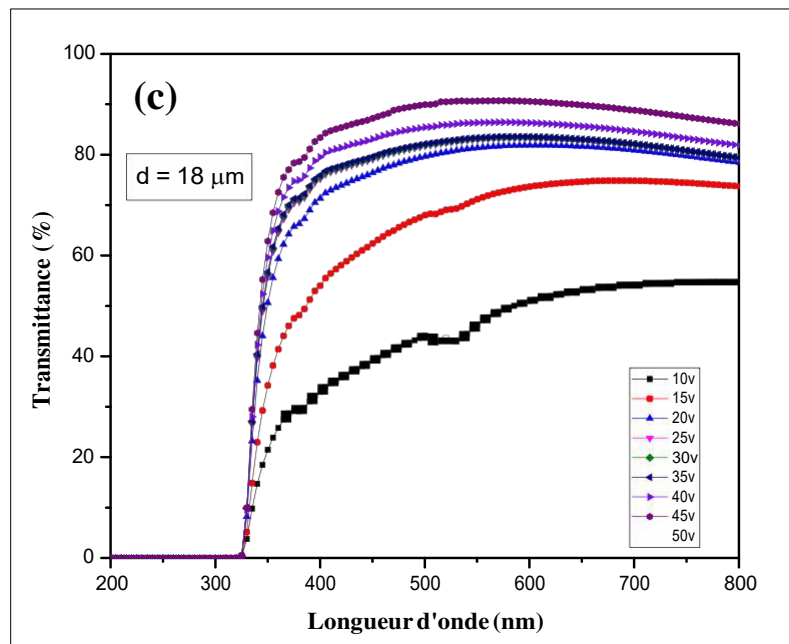


Figure III.16 : Spectres de transmittance en fonction du longueur d'onde à différents tension pour 4 épaisseurs différentes.

Conclusion:

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié les systèmes IBOA/5CB par différentes techniques de caractérisation. Une analyse infrarouge a été faite pour nos systèmes où nous avons étudié la cinétique de polymérisation. Ensuite, nous avons fait une analyse thermique à l'aide de deux techniques différentes : la microscopie optique à lumière polarisée MOP et la calorimétrie différentielle DSC. Les propriétés électro-optiques ont eu lieu dans notre étude ou nous avons analysé les films PDLC à l'aide d'un spectrophotométrie UV-visible couplé avec un générateur de tension.

Références Bibliographiques

1. **J.R. Lizotte, T.E. Long.** *Macromol. Chem. Phys: Stable free radical polymerization kinetics of alkyl acrylate monomers using in situ FTIR spectroscopy: Influence of hydroxylcontaining monomers and additives*, vol 205. **2004**
2. **J.C. Dobson, A. Hinchliffe.** *Of Molecular. J. Mol. Struct*, vol 27. **1975**
3. **B.D. Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke.** *Macromol. Symp : Phase Behavior of Poly(n-butyl acrylate) and Poly(2- ethylhexyl acrylate) in Nematic Liquid Crystal E7*, vol 303. **2011**
4. **A.A. Goodwin, G.P. Simon.** *Polymers: Glass transition behaviour of poly (ether ether)*, vol 37. **1996**
5. **N. Zeggai.** *Etude thermophysique des copolymères réticulés à base de l'Isobornylacrylate : Approche expérimentale et modélisation. Université Abou-Bekr Belkaid -Tlemcen : 2018*
6. **Xiaokang Ding, Ming Cao, Huijing Liu, Hui Cao, Wenbo Li and Huai Yang.** *Liquid Crystals: A study of electro-optical properties of PDLC films prepared by dual UV and heat curing*, vol 35. **2008**
7. **Yura Kim, Dayeon Jung, Seyoon Jeong, Kwangyoon Kim, Woosuk Choi, Yongho Seo.** *Current Applied Physics : Optical properties and optimized conditions for polymer dispersed*, vol15. **2014**

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites polymères/cristaux liquides obtenus par la méthode de séparation de phases induite par polymérisation sous rayonnement UV (PIPS).

Le système utilisé est un mélange homogène formé à partir de cristal liquide 5CB, de monomère acrylique : l'isobornyle acrylate (IBOA), de l'agent réticulant (HDDA), du photo amorceur (Darrocur 1173) en l'irradiant par la suite sous UV. Le temps d'irradiation UV des échantillons est de 40 min, temps nécessaire pour la formation d'un réseau polymère. La disparition de bande d'absorption acrylique à 1637 cm^{-1} après photopolymérisation a été suivie par spectroscopie infrarouge.

L'étude thermophysique par analyse calorifique différentielles DSC nous a permis de déterminer la température de transition vitreuse « Tg » de la matrice polymérique IBOA du composite ainsi que les différentes températures caractéristiques du cristal liquide 5CB (la température de transition vitreuse Tg et la température nématique isotrope T_{NI}).

L'étude de la morphologie par MOP a permis de montrer l'évolution de la taille des gouttelettes du cristal liquide 5CB suivant la concentration en CL 5CB dans le mélange ; ainsi plus la concentration de 5CB est importante (70%) plus la taille des gouttelettes est importante avec une densité faible. Pour les faibles concentrations en cristal liquide (60%), on obtient des matériaux PDLC avec des gouttelettes de CL de petites tailles.

Les propriétés électro-optiques de ces matériaux liées aux propriétés morphologiques et structurales des gouttelettes nématiques constituant les films PDLC.

Le film PDLC montre qu'il est opaque avant application d'un champ électrique. Les courbes électro-optiques nous donnent des informations préliminaires suivantes :

- La transmittance T_{ON} atteint dans certains cas les 90%.
- Les tensions seuils V₁₀ et V₉₀.
- Effet de l'épaisseur du film PDLC sur la réponse électro-optique.

Résumé : Le contenu de ce travail est l'élaboration et la caractérisation des mélanges IBOA/5CB de type PDLC. Les PDLCs (Polymer Dispersed Liquid Cristal) sont des matériaux composites convertibles constitués de domaines de cristal liquide (CL) sous la forme de gouttelettes incorporées dans une matrice polymère. Ces matériaux sont électro actifs et donc peuvent être employés dans les domaines de l'affichage et des écrans plats. L'objectif général de ce travail est la compréhension des phénomènes de séparation de phases ainsi que les propriétés électro-optiques - base des applications- selon les constituants des composites PDLC. Ces systèmes sont élaborés par photopolymérisation sous rayonnement UV d'un mélange composé de monomère isobornyl acrylate (IBOA) et le cristal liquide 5CB, en présence du photo-amorceur Darocur1173 et l'agent réticulant 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA). Des études par microscope optique (MOP) et par analyse différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées pour connaître les températures de transition de ces matériaux en fonction de la composition de ces systèmes. La caractérisation électro-optique des mélanges polymérisés ont été ensuite effectuées afin de comprendre le comportement sous l'effet d'un champ électrique des systèmes étudiés. Les résultats électro-optiques ont montré que certains composites présentaient une transmittance élevée pour des tensions relativement faibles.

Mots clés : *Cristal Liquide, PDLC, photopolymérisation, électro-optique, photo-amorceur, l'agent réticulant.*

Abstract: The content of this work is the elaboration and characterization of IBOA/5CB mixtures of PDLC type. PDLCs (Polymer Dispersed Liquid Crystal) are convertible composite materials consisting of domains of liquid crystal (LC) in the form of droplets embedded in a polymer matrix. These materials are electro-active and can therefore be used in the fields of display and flat screens. The general objective of this work is the understanding of phase separation phenomena and the electro-optical properties - the basis of applications - according to the constituents of PDLC composites. These systems are developed by photopolymerization under UV radiation of a mixture of isobornyl acrylate monomer (IBOA) and the liquid crystal 5CB, in the presence of the photoinitiator Darocur1173 and the cross-linking agent Hexanediol diacrylate (HDDA). Optical microscope (MOP) and differential scanning calorimetry (DSC) studies were carried out to determine the transition temperatures of these materials as a function of the composition of these systems. The electro-optical characterization of the polymerized mixtures was then carried out in order to understand the behaviour under the effect of an electric field of the studied systems. The electro-optical results showed that some composites exhibited high transmittance at relatively low voltages.

Key words: *Liquid Crystal, PDLC, photopolymerization, electro-optical, photoinitiator, cross-linking agent.*

ملخص : محتوى هذا العمل هو تطوير وتوصيف مخاليط من نوع PDLC. PDLCs (البوليمر السائل المشتت) عبارة عن مواد مركبة قابلة للتحويل تتكون من مجالات الكريستال السائل (CL) في شكل قطرات مدمجة في مصفوفة بوليمر. هذه المواد نشطة كهربائياً وبالتالي يمكن استخدامها في مجالات الشاشات والشاشات المسطحة. الهدف العام من هذا العمل هو فهم ظواهر فصل الطور وكذلك الخصائص الكهروضوئية - أساس التطبيقات - وفقاً لمكونات مركبات PDLC. يتم إنتاج هذه الأنظمة عن طريق البلمرة الضوئية تحت الأشعة فوق البنفسجية لمزيج مكون من مونومر إيزوبورنيل أكريليت (IBOA) وكريستال سائل 5CB ، في وجود photo-amorceur Darocur1173 وعامل التشابك Hexanediol diacrylate (HDDA). تم إجراء دراسات المجهر الضوئي (MOP) وتحليل المسح التفاضلي (DSC) لمعرفة درجات حرارة الانتقال لهذه المواد كدالة لتكوين هذه الأنظمة. تم بعد ذلك إجراء التوصيف الكهروضوئي للمخاليط المبلرة لفهم السلوك تحت تأثير المجال الكهربائي للأنظمة المدروسة. أظهرت النتائج الكهروضوئية أن بعض المركبات أظهرت نفاذية عالية عند الفولتية المنخفضة نسبياً. مصطلحات علمية : الكريستال السائل ، PDLC ، البلمرة الضوئية ، البصريات الكهربائية ، البادئ الضوئي ، عامل الربط المتشابك.

