



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 Macromoléculaire

Par :

MOKHTARI Nihel

Et

BOUDGHENE STAMBOULI Zoubida

Sur le thème

Etude thermique de la solubilité de polysiloxane dans des cristaux liquides

Soutenu publiquement le 24 Juin 2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BEDJAOUI Lamia	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme MERAH Dounya	Maitre de conférence B	Université de Tlemcen	Examinatrice
KAZI-AOUEL Yamina	Maitre de conférence B	Université de Tlemcen	Encadrante
BOURICHE Amina	Maitre de conférences B	Université de Tlemcen	Co-encadrante

Année universitaire :2024/2025

Remerciement

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

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à notre encadrante madame **Yamina KAZI-AOUEL** maître de conférences B à l'université de Tlemcen, pour son accompagnement tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nous avons particulièrement apprécié sa disponibilité, sa rigueur scientifique et la qualité de ses conseils, qui ont grandement contribué à l'orientation et à l'enrichissement de notre travail.

Nous lui sommes reconnaissantes pour la confiance qu'elle nous a accordée et pour l'opportunité d'avoir travaillé sous sa direction. Nous sommes également reconnaissantes pour les discussions enrichissantes que nous avons eues au cours des séances de suivi. Son exigence intellectuelle nous a permis de progresser et d'affiner nos compétences de recherche.

Nous remercions notre co-encadrante madame **BOURICHE Amina** maître de conférences B à l'université de Tlemcen pour sa présence et ses précieux conseils. Nous exprimons toute notre gratitude à Madame **BEDJAOUI- ALACHAHER Lamia**, professeure à l'université de Tlemcen, pour avoir bien voulu accepter de présider le jury et honorer de sa participation cette soutenance, nous l'en remercions vivement, Que Madame **MERAH Dounya**, maître de conférence B à l'université de Tlemcen, trouve ici l'expression de nos vifs remerciements, pour avoir bien voulu juger ce travail en tant qu'examinatrice.

Nous souhaitons exprimer notre sincère reconnaissance à l'ensemble de l'équipe pédagogique de notre formation de Master Macromoléculaires monsieur **BOURAS Brahim** ainsi que toutes l'équipe de formation pour la qualité de l'enseignement dispensé, la richesse des échanges.

Chaque membre de cette équipe, par son expertise, sa disponibilité et son engagement, a contribué à notre développement académique et personnel. Nous saluons tout particulièrement leur rigueur, leur bienveillance et leur capacité à transmettre des savoirs avec passion et exigence.

Nous remercions Monsieur **Ulrich MASCHKE** directeur de recherche à l'université de Lille 1, de nous avoir aimablement fourni des cristaux liquides recyclés qui ont été utilisés lors de ce stage. Nous voudrions également remercier l'ingénieur responsable au laboratoire LRM Monsieur **Sid Ahmed BENABDELLAH** pour son engagement ainsi que Madame **Samira BENDJILLALI**, son dévouement et son aide qui ont été très précieuses. Nous remercions aussi profondément **Youcef Sid Ali BENABDELLAH** pour son aide inconditionnel pour finaliser ce travail. Nous tenons à remercier du fond du cœur les doctorantes **Manel CHOUIKHI** et **Wissem HAFFAF** ;,

nous sommes extrêmement reconnaissantes de les avoir eus à nos côtés tout au long de ce processus. Ils ont consacré du temps et de l'énergie à lire mon mémoire, à fournir des commentaires constructifs et à nous offrir des conseils judicieux. Grâce à elles, nous avons pu améliorer la clarté, la cohérence et la qualité globale de notre travail. Pour finir nous remercions **Hamid,Djazia,yousra et Yousr** pour leur présence quotidienne à nos côtés, pour leur soutien moral, leurs conseils et leur aide inestimable et primordiale.

Nous tenons a remercier profondément et au fond de nos cœurs nos parents qui on été un piliers et qui ont toujours été à nos côtés tout au long de ce parcours académique.Merci pour votre soutien inconditionnel, vos encouragements constants, et votre patience tout au long de ces années. Votre amour.

Sans votre présence bienveillante, vos conseils et votre foi en nos capacités, ce mémoire n'aurait pas vu le jour. Ce travail est aussi le fruit de vos efforts, et nous vous le dédions avec toute notre reconnaissance.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes parents Karima et Ghouti ainsi qu'à toutes ma famille Merci pour votre amour inconditionnel, votre soutien constant et vos encouragements dans chaque étape de ma vie. Sans vous, ce chemin aurait été bien plus difficile.

*À ma chère binôme Zoubida Merci d'avoir été bien plus qu'une simple binôme
Merci pour ton sérieux, ton implication, ta patience et ton sens du partage.
Chaque étape de ce travail a été marquée par ton énergie, ta persévérance et ton
soutien constant.*

*Travailler à tes côtés a été un véritable plaisir, et cette aventure n'aurait pas eu la
même saveur sans toi.*

*Te mémoire est aussi le tien, et je suis fière de ce que nous avons accompli
ensemble.*

À ma chère tante Malika MOKHTARJ

*À tous mes amies Merci pour les fous rires, les moments de répit, les mots
rassurants et les encouragements durant les moments de doute. Vous avez rendu
ce parcours plus léger et inoubliable.*

*À tous ceux et celles qui m'ont accompagnée de près ou de loin Votre présence a
été ma force.*

MOKHTARJ Niha

Dédicace

*Je dédie ce travail à mon père **Abdelhake** et à ma mère **Wahiba**,
pour leur amour, leur patience et leur soutien constant tout au long de mon
parcours.*

À mes tantes, pour leur bienveillance et leurs encouragements.

À mes cousins et cousines, pour leur présence et leurs mots réconfortants.

*À mon binôme Je tiens à adresser une pensée toute particulière à mon binôme,
Nihel, avec qui j'ai partagé cette belle aventure. Merci pour ton soutien, ta
patience, ton sérieux et ta bonne humeur tout au long de ce parcours. Ton
engagement et ta collaboration ont été essentiels à la réussite de ce travail. Ce
mémoire est aussi le fruit de notre complicité et de notre travail d'équipe. Merci
du fond du cœur*

À mes amis, pour leur accompagnement, leur écoute et leur précieuse amitié.

À vous tous, merci du fond du cœur. Ce mémoire est aussi un peu le votre.

BOUDGHENE STAMBOULI *Zoubida*

Table de Matières :

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Partie bibliographique	4
I. Les polymères.....	5
I.1. Historique des Polymères.....	5
I.2. Classification du polymère	5
I.2.1. Selon leur origine	5
I.2.2. Selon leurs structures.....	6
I.2.3. Selon leurs comportements thermiques.....	7
I.3. Applications des polymères	8
I.4. Méthode de synthèse des polymères	8
I.4.1. Polycondensation	8
I.4.2. Polymérisation en chaîne	9
II. Les cristaux liquides.....	9
II.1. Historique	9
II.2. Définition.....	9
II.3. Les différentes phases d'un cristal liquide	10
II.4. Propriété physique des cristaux liquides.....	12
II.5. Application des cristaux liquide	13
III. Matériaux composites cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC) :.....	14
III.1. Définition.....	14
III.2. Méthodes de préparation des PDLC	15
III.2.1. La technique d'émulsion	15
III.2.2. séparation de phase	15
III.2.2.1. Séparation de la phase induite par évaporation du solvant (SIPS)	15
III.2.2.2. Séparation de phase induite par la température (TIPS).....	16
III.2.2.3. Séparation de phase induite par polymérisation (PIPS).....	16
III.3. Propriété électro-optique d'un PDLC	16
III.3.1. Sans champ électrique appliqué (état OFF)	16
III.3.2. Avec champ électrique appliqué (état ON)	16
III.4. Application des PDLC.....	17
IV. Les cristaux liquides (LCD liquide cristal display) :	17
IV.1. Evolution des écrans à cristaux liquides (LCD).....	17
IV.2. Définition des cristaux liquide display :	18
IV.3. Recyclage des écrans LCD	18
V. Diagramme de phase	19
Chapitre II Matériaux et techniques de caractérisation.....	23

I. Matériaux utilisés	24
I.1. Polymères	24
I.2. Les cristaux liquides	25
II. Préparation des mélanges	26
III. Techniques de caractérisation	26
III.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	26
III.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	31
III.3. Technique d'analyse : microscope optique a lumière polarisée	35
III.3.1. Etude de la morphologie	35
III.3.2. Analyse texturale du cristal liquide recyclé et E7	36
Chapitre III : Etablissement des diagrammes de phases	40
I. Diagramme de phases par MOP :	41
I.1. L'analyse par MOP :	42
I.2. Évolution morphologique en fonction de la composition	42
II. Adaptation morphologique liée aux changements de température :	46
III. Diagramme de phases par MOP :	49
III.1. Diagrammes de phases du système p-2EHA/CLR :	49
III.2. Diagrammes de phases du système PMPS/CLR	51
III.3. Diagrammes de phases du système PMPS/E7	53
IV. Comparaison entre les différents systèmes	56
IV.1. comparaisons par rapport aux cristaux liquides	56
IV.1.1. comparaisons poly2EHA /CLR et poly 2Eha /E7	56
IV.1.2. comparaison de PMPS/CLR et PMPS / E7	57
IV.1.3. Comparaison entre de PMPS /CLR et poly2EHA /CLR	58
Conclusion générale	60

Liste des Figures :

Figure 1: Polymère linéaire [3].	6
Figure 2 : Polymères réticulés [3].	6
Figure 3 : Polymère réticulé [3].	7
Figure 4 : Oa famille de polymère.	8
Figure 5 : Orientation de la phase nématique	10
Figure 6 : Orientation la phase smectique A et C	11
Figure 7 : Orientation de la phase cholestérique	11
Figure 8 : Orientation de la phase colonnaire.	12
Figure 9: Schéma de l'indice de réfraction de la gouttelette de cristal liquide	13
Figure 10: Schéma de la cellule de Cristal liquide	14
Figure 11 : Film PDLC a) état off -b) état on -c) sans champ électrique	17
Figure 12: Structures chimique du p2-EHA et du PMPS.	25
Figure 13:a) Spectre infrarouge du cristal liquide recyclé (CLR) et b)spectre infrarouge du cristal liquide pur (E7)	28
Figure 14: b) spectre infrarouge de PMPS40000 et c) spectre infrarouge poly(2-EHA)	28
Figure 15 :Superposition spectres système p-2 - EHA/CLR à différent % en CLR avec zoom sur différentes bandes caractéristiques du mélange	29
Figure 16: Superposition spectres système PMPS/CLR à différent % en CLR avec zoom sur	30
Figure 17: Superposition spectres système PMPS/E7 à différent % en E7 avec zoom sur différentes bandes caractéristiques du mélange	32
Figure 18: Thermogrammes de système poly(2-EHA)/CLR.	33
Figure 19: Thermogrammes des systèmes PMPS/CLR	34
Figure 20: Thermogrammes des systèmes PMPS/E7.	34
Figure 21: Microscope optique a lumière polarisée	35
Figure 22: Cycle de chauffage et de refroidissement utilisé pour l'analyse MOP	36
Figure 23 : Morphologie de cristal liquide recyclée en fonction de la température	36
Figure 24 : Morphologie de cristal liquide E7[5]	37
Figure 25 : Morphologie de film PDLC poly2EHA/CLR a température constante et de différente fractions.	43
Figure 26 Morphologie de film pdlc PMPS/CLR a température constante de différente fraction	44
Figure 27 : Morphologie de film pdlc PMPS/E7 a température constante et de différente concentration.	45
Figure 28 :Morphologie de pdlc poly2EHA /CLR 70% avec des températures variées	47
Figure 29 : Morphologie de système pdlc PMPs /clr 70% a des températures variées	48
Figure 30: Diagrammes de phase du mélange poly2EHA /CLR lors du refroidissement (a) tous les points T_{NI} refroidissement (b) la moyenne début T_{NI} et fin T_{NI} (c) T_{NI} refroidissement	

Figure 31 : Diagrammes de phase du mélange poly2EHA /CLR lors du chauffage(a)Tous les points T_{NI} de chauffage (b) la moyenne début T_{NI} et fin T_{NI} (c) T_{NI} chauffage.	49
Figure 32: Diagrammes de phase de mélange PMPS/CLR de refroidissement (a) tous les points T_{NI} de refroidissement (b) la moyenne de début T_{NI} et fin T_{NI} (c) T_{NI} refroidissement	
Figure 33 : Diagrammes de phase de mélange PMPS/CLR lors du chauffage(a) tous les points T_{NI} du chauffage (b) la moyenne début et fin T_{NI} (c) T_{NI} chauffage	51
<hr/>	
Figure 34: Diagrammes de phase de mélange PMPS/E7 lors de refroidissement (a)tous les point T_{NI} de refroidissement (b) la moyenne de début T_{NI} et fin T_{NI} (C) T_{NI} refroidissement	53
Figure 35 : Diagramme de phase de mélange PMPS/E7 lors du chauffage (a) tous les points T_{NI} du chauffage (b) la moyenne début et fin T_{NI} (c) T_{NI} chauffage	
Figure 36 : Les diagrammes de phase pour les deux systèmes (a) poly2EHA/CLR b) poly2-EHA/E7 [3]	55
Figure 37 : Diagramme de phase des deux systèmes a)PMPS/CLR b) PMPS/E7	58
Figure 38: Diagramme de phase des deux systèmes (a)poly2eha/CLR (b) PMPS /CLR.....	59

Liste des Tableaux :

Tableau 1 : Les paramètres caractéristiques des polymères utilisés	24
Tableau 2: Composition du cristal liquide E7	26

Introduction générale

Cette étude s'inscrit dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire de recherche sur les macromolécules de l'université de Tlemcen et concerne le développement et l'analyse de matériaux composites à base de polymères et de cristaux liquides. L'essor fulgurant des technologies au XXème siècle a entraîné une explosion des déchets électroniques. Cette dérive résulte d'un enchaînement de facteurs globaux : urbanisation galopante, industrialisation massive, croissance effrénée de la consommation et course à l'innovation. Le monde moderne, avide de nouveauté et de performance, a ainsi généré un flux incessant de dispositifs obsolètes, transformant les DEEE en un défi environnemental majeur [1].

Le démantèlement des écrans à cristaux liquides en fin de vie pose un enjeu majeur, lié à la complexité chimique et matérielle de leur composition. Ces dispositifs intègrent une combinaison hétérogène de composants, notamment plusieurs phases de cristaux liquides (nématiques et smectiques) ainsi que divers additifs fonctionnels, ce qui rend leur valorisation extrêmement complexe. Pour répondre aux exigences environnementales actuelles, il est crucial de mettre en œuvre des stratégies de traitement spécifiques et rigoureusement encadrées, capables de récupérer efficacement les substances utiles tout en minimisant l'impact écologique [2]. Les matériaux composites de type PDLC, constitués de cristaux liquides finement dispersés dans une matrice polymérique, appartiennent à la catégorie des matériaux dits intelligents. Leur structure leur confère des propriétés optiques uniques, ouvrant la voie à de nombreuses applications technologiques, en particulier dans le domaine de l'optique avancée. Ces films innovants suscitent un intérêt croissant en raison de leur comportement électro-optique exceptionnel : ils peuvent alterner entre un état opaque et un état transparent sous l'action d'un stimulus externe, tel qu'un champ électrique, un champ magnétique ou une variation thermique [4-5].

Dans le cadre de notre étude, nous explorons des systèmes polymère/cristal liquide (CL) dans lesquels la matrice polymère et les cristaux liquides utilisés proviennent du recyclage d'écrans LCD. Les polymères dispersant des cristaux liquides (PDLC) peuvent être classés selon la structure des phases de CL au sein de la matrice. On distingue notamment les PDLC caractérisés par une dispersion hétérogène du cristal liquide dans le polymère [6-7].

Ce mémoire est divisé en trois chapitres : ✓ Le premier chapitre est consacré à une introduction générale aux cristaux liquides et aux polymères, avec un accent particulier sur les matériaux de type PDLC, leur mode de fabrication et leurs principaux domaines d'application. ✓ Le deuxième chapitre détaille les matériaux utilisés ainsi que les procédés de mise en œuvre des mélanges

polymère/cristal liquide. Il présente également les méthodes expérimentales utilisées, en décrivant les principes de fonctionnement des instruments et les protocoles analytiques adoptés. ✓ Le troisième chapitre est dédié à l'analyse et à l'interprétation des résultats expérimentaux. Une attention particulière portée à l'établissement des diagrammes de phases, obtenus à l'aide de la microscopie optique à lumière polarisée (MOP).

Enfin, la conclusion récapitule les principaux résultats de cette étude, met en évidence leur portée scientifique et propose des pistes de recherche futures pour approfondir les connaissances dans ce domaine.

Références

- [1] Capurso, I., & Gossart, C. (s.d.). *Geste de tri et consommateurs : pistes de réflexions sociologiques pour améliorer la collecte des DEEE*.
- [2] Ficher, M., Bauer, T., & Ligozat, A.-L. (s.d.). *Les DEEE numériques en France*.
- [3] Isabel, A., Petrova, K., Teresa, M., & Sotomayor, J. (2012). New polymer networks for PDLC films application. In A. De Souza Gomes (Ed.), *New polymers for special applications* (Chap.). InTech.
- [4] Nasta, E, UraSka, E., & Mucha, M. (1999). Effect of curing progress on the electro-optical and switching properties of PDLC system. *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 455–463. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990124\)71:4<455::AID-APP5>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990124)71:4<455::AID-APP5>3.0.CO;2-K)
- [5] Li, X., Yang, W.-Q., Yuan, C.-L., Liu, Z., Zhou, K., Wang, X.-Q., Shen, D., & Zheng, Z. (2017). Enhanced low-temperature electro-optical Kerr effect of stable cubic soft superstructure enabled by fluorinated polymer stabilization. *Scientific Reports*, 7, 10383.
- [6] Gogibus, N., Bouberka, Z., Bedjaoui, L., Leclercq, L., Dubois, F., Koynov, K., & Maschke, U. (2016). Thermophysical and structural properties of polymer/liquid crystal systems using polysiloxanes. In R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of analytical chemistry* (pp. 1–18). Wiley.
- [7] Park, S., Kim, H.-K., & Hong, J. W. (2010). Investigation of the photopolymerization-induced phase separation process in polymer dispersed liquid crystal. *Polymer Testing*, 29(7), 886–893.

Chapitre 1
Partie bibliographique

Introduction

Ce premier chapitre constitue une synthèse de la revue bibliographique liée à notre travail. Dans un premier temps, nous présenterons les polymères ainsi que leurs différentes classifications. Ensuite, nous aborderons les concepts fondamentaux relatifs aux cristaux liquides, en détaillant leurs phases, leurs propriétés, leurs applications récentes, ainsi que les matériaux composites polymère/cristaux liquides (PDLC).

I. Les polymères

I.1. Historique des Polymères

Les polymères, grands chaînons de la chimie, sont au cœur de nombreuses innovations technologiques et de notre quotidien. Que ce soit dans les emballages, les textiles, l'électronique, la médecine ou encore l'automobile, ils s'imposent comme des matériaux incontournables du XXI^e siècle.

I.2. Classification du polymère

I.2.1. Selon leur origine

Les polymères sont classés en trois types :

- **Polymères naturels**

Ils proviennent des règnes végétaux ou animaux et jouent un rôle important. On peut notamment citer, comme polymères naturels, les polysaccharides (comme la cellulose, l'amidon...), les protéines (comme la laine, la soie...), ainsi que le caoutchouc naturel, etc.. [1].

- **Polymères artificiels**

Les polymères naturels peuvent être chimiquement modifiés afin d'en altérer certaines propriétés. Parmi les dérivés notables issus de ces transformations, les esters celluloses comme la nitrocellulose et l'acétate de cellulose ont toujours joué un rôle important sur le plan économique [1].

- **Polymères synthétiques**

Ces polymères sont le fruit de l'ingéniosité humaine, Ils sont créés de manière artificielle. Leur fabrication repose sur la polymérisation de monomères [1].

I.2.2. Selon leurs structures

Les polymères se distinguent par la diversité dans leurs structures, qui peuvent adopter des formes linéaires, arborer des ramifications ou former des réseaux tridimensionnels réticulés. Bien que leur structure interne soit généralement amorphe, certains présentent une organisation partielle en zones cristallines.

- **Polymères linéaires**

Dans ce polymère, Chaque monomère possède une double liaison qui lui permettant de s'attacher à d'autres pour former une chaîne linéaire, de longueur finie mais pouvant devenir très longue [2].

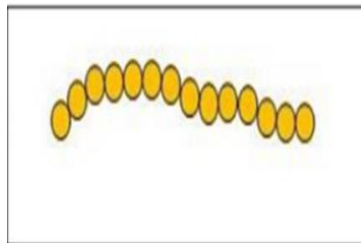


Figure 1: polymère linéaire [3].

- **Polymères réticulés**

Il s'agit de polymères présentant des réticulations, processus chimique consistant en la formation de liaisons covalentes inter-chaînes dans plusieurs dimensions spatiales. Cette étape, qui se produit lors de la polymérisation de macromolécules linéaires, engendre un réseau tridimensionnel hautement organisé, conférant au matériau des

propriétés mécaniques et thermiques spécifiques [2].

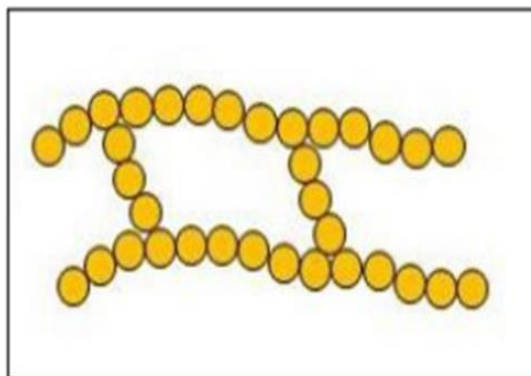


Figure 2 : polymères réticulés [3].

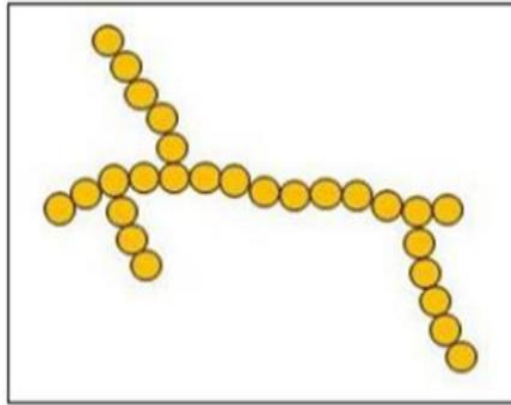


Figure 3 : polymère ramifié [3].

- **Polymères ramifiés**

Il s'agit de polymères présentant de courtes chaînes greffées sur une chaîne principale longue (Figure 3). Au-delà de la température de transition vitreuse, ces matériaux manifestent un comportement visqueux renforcé, nettement supérieur à celui des polymères à structure linéaire [2].

I.2.3. Selon leurs comportements thermiques

Les polymères se classent en trois grandes familles selon leur comportement face à la chaleur : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

Les thermoplastiques, ou thermoplastes, sont constitués de chaînes polymériques linéaires ou faiblement ramifiées, maintenues entre elles par des interactions faibles de type forces de Van der Waals. Cette architecture confère à ces matériaux la capacité de fondre ou de ramollir dans une plage de température comprise entre 80 et 225 °C, facilitant ainsi leur mise en forme par moulage et leur recyclage. Selon le degré d'organisation moléculaire, les thermoplastiques peuvent présenter une structure amorphe ou semi-cristalline.

À l'inverse, les **thermodurcissables** forment une structure rigide et irréversible lors de leur mise en forme, sous l'effet de la chaleur ou de la lumière. Leur réseau tridimensionnel, fortement réticulé, les rend infusibles et insolubles une fois durcis.

Les **élastomères**, quant à eux, sont des polymères souples et extensibles, capables de reprendre leur forme initiale après déformation. Obtenus eux aussi par réticulation, ils peuvent subir de très

fortes déformations sans se rompre. Le terme « caoutchouc » est couramment utilisé pour les désigner [5].

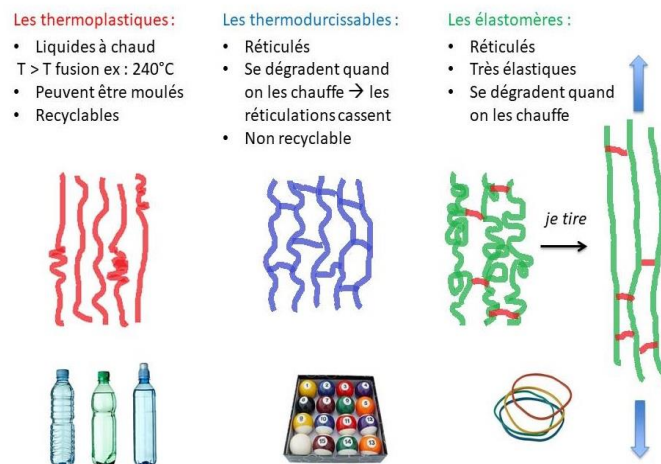


Figure 4 : la famille des polymères

I.3. Applications des polymères

Les polymères sont des matériaux essentiels et omniprésents dans notre quotidien. Grâce à leurs propriétés variées, ils sont utilisés dans de nombreux domaines : habillement, ameublement, emballage, transport, agriculture, construction, électronique, santé, et loisirs. Leur polyvalence en fait des composants clés dans la fabrication d'objets courants et industriels, contribuant ainsi largement à la vie moderne [6].

I.4. Méthode de synthèse des polymères

La formation des polymères, dit de polymérisation, repose essentiellement sur deux grands mécanismes : la polycondensation, basée sur des réactions successives entre groupes fonctionnels avec élimination de sous-produits, et la polymérisation en chaîne, caractérisée par l'addition rapide de monomères activés sans perte de matière.

I.4.1. Polycondensation

La polycondensation, aussi connue sous le nom de polymérisation par étapes, repose sur une série de réactions successives entre des monomères possédant deux ou plusieurs groupes fonctionnels réactifs. Ces interactions conduisent progressivement à la formation de macromolécules, tout en libérant de petites molécules telles que l'eau ou le méthanol. La croissance des chaînes polymères se fait de manière progressive, soit par ajout direct de

monomères, soit par combinaison d'oligomères intermédiaires. Ce processus, relativement lent, peut s'étendre sur une durée prolongée avant d'atteindre un poids moléculaire élevé [4].

I.4.2. Polymérisation en chaîne

La polymérisation radicalaire est un processus en chaîne qui se déroule en plusieurs étapes successives. Elle débute par l'amorçage, au cours duquel des radicaux libres et les centres actifs sont générés. Vient ensuite la phase de propagation, durant laquelle les monomères s'ajoutent à l'extrémité de la chaîne en croissance, tout en maintenant le site actif. La réaction peut ensuite subir un transfert de chaîne, où le centre actif est déplacé vers une autre molécule, modifiant ainsi la trajectoire de croissance. Enfin, la terminaison survient lorsque les centres actifs sont neutralisés, mettant un terme à la réaction [4].

II. Les cristaux liquides

II.1. Historique

La découverte des cristaux liquides remonte à 1854, lorsque le médecin Rudolf Virchow [7] observe un comportement particulier dans les fibres nerveuses. Quelques décennies plus tard, en 1888, le botaniste Friedrich Reinitzer[8], étudiant le cholestérol dans les végétaux, remarque des effets optiques inhabituels sous l'influence de la chaleur. Parallèlement, le physicien Otto Lehmann, utilisant un microscope polarisant avec platine chauffante, s'intéresse à la cristallisation de certaines substances. C'est lui qui, en 1890, introduit le terme « cristaux liquides » pour désigner ces phases intermédiaires entre liquide et solide.

Vers la fin du XIXe siècle, Gatterman et Ritschke synthétisent le premier cristal liquide artificiel, l'azoxyanisole. En 1922, Georges Friedel formalise la classification des cristaux liquides en trois grandes familles (nématique, smectique, cholestérique) et met en évidence leur réponse aux champs électriques. Plus tard, en 1963, Williams découvre que l'application d'une tension électrique modifie le passage de la lumière à travers ces matériaux, ouvrant ainsi la voie aux futures applications en affichage.

II.2. Définition

Un cristal liquide est un état de la matière intermédiaire entre un liquide ordinaire et un solide cristallin. Il possède certaines propriétés des liquides (comme la fluidité) tout en gardant une forme d'ordre moléculaire, comme dans un cristal.

La grande majorité des cristaux liquides qui s'appelle aussi les mésophases sont constitués des molécules organiques. Ils sont en général formés des molécules, polymères, micelles ou agrégats anisotropes ayant une forme de bâtonnet ou de disque, qui ont tendance à s'aligner le long d'une direction commune [9].

On distingue deux catégories des cristaux liquides selon les mécanismes moteurs de l'organisation. Les cristaux liquides sont dits Thermotropes lorsque la transition de phase est induite par la température et ils sont dits Lyotropes si la mésophase apparaît lors de l'ajout d'un solvant, et dépend alors de la concentration et de la température [10].

II.3. Les différentes phases d'un cristal liquide

Les cristaux liquides se répartissent principalement en trois phases : nématique, cholestérique et smectique.

- **La phase nématique**

Dans la phase nématique, les molécules s'orientent préférentiellement dans une même direction, appelée le directeur, ce qui confère à cette phase un certain ordre orienté. Cependant, à la différence des solides cristallins, elles ne présentent pas de disposition régulière dans l'espace, ce qui implique l'absence d'ordre positionnel [11].

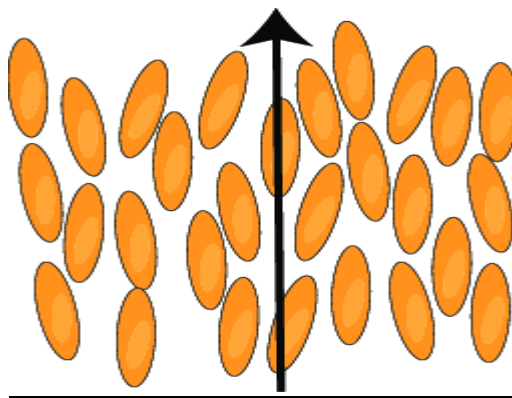


Figure 5 : Orientation de la phase nématique

- **La phase smectique**

Contrairement à la phase nématique, la phase smectique possède un ordre d'orientation et positionnel. Les molécules tendent à former des plans ou des couches et elles s'orientent

parallèlement les unes aux autres selon un vecteur directeur. Parmi les phases smectiques on peut citer : la phase smectique A, la phase smectique B et la phase smectique C [12].

Dans la mésophase smectique A, les molécules sont perpendiculaires aux couches, tandis que dans la mésophase smectique C, elles s'inclinent selon un certain angle par rapport à ces plans.

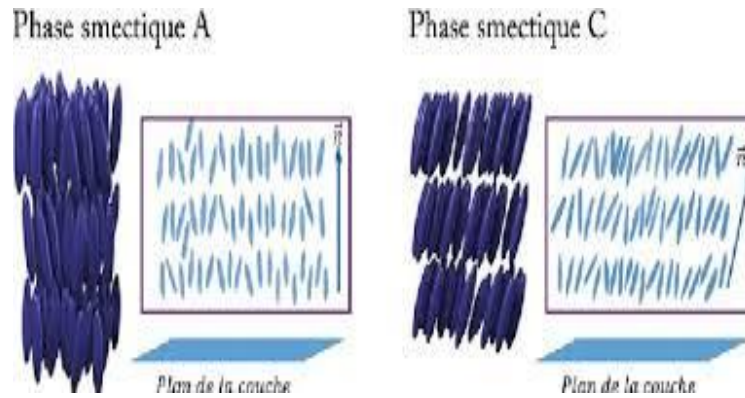


Figure 6 : Orientation la phase smectique A et C

- **La phase cholestérique**

La phase cholestérique, également appelée phase nématique chirale, est une phase mésomorphe propre aux cristaux liquides chiraux, notamment aux dérivés du cholestérol. Elle se distingue par une organisation hélicoïdale des molécules : celles-ci s'orientent localement de façon similaire à la phase nématique (parallèles les unes aux autres), mais leur direction d'orientation (appelée directeur) varie progressivement en suivant une hélice dans l'espace [11].

Phase cholestérique N^*

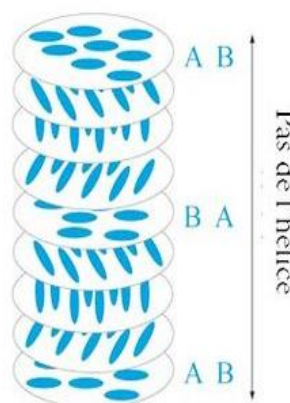


Figure 7 : Orientation de la phase cholestérique

- **La phase colonnaire**

Les molécules de forme discoïde peuvent adopter différentes organisations, notamment des phases nématiques ou smectiques. Cependant, elles ont également la capacité de s'empiler pour former des phases colonnaires, dont la géométrie peut varier, allant de l'empilement vertical à oblique

Ces phases se distinguent par des textures en éventail observées en microscopie optique, témoignant de l'agencement courbé de cylindres parallèles à densité constante. Elles peuvent être décrites comme des réseaux bidimensionnels constitués de tubes liquides [9].

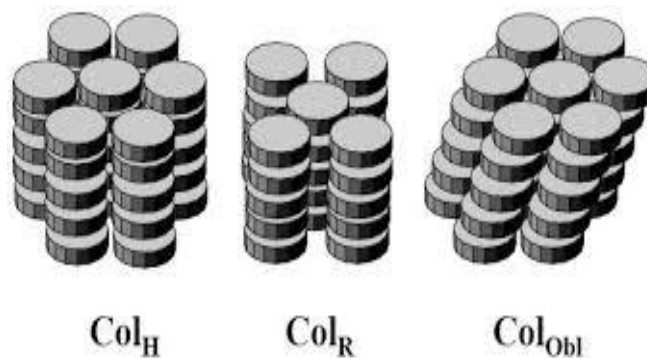


Figure 8 : Orientation de la phase colonnaire

II.4. Propriété physique des cristaux liquides

Les cristaux liquides se distinguent par des propriétés physiques très directionnelles, résultant de la forme allongée de leurs molécules et de la présence de groupes polaires. Cette orientation moléculaire engendre une forte anisotropie, qui se manifeste notamment au niveau optique, électrique, magnétique et diélectrique.

- **L'anisotropie diélectrique**

L'anisotropie diélectrique traduit la capacité des molécules de cristaux liquides à s'aligner préférentiellement lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique ou magnétique. Cette propriété est quantifiée par la différence $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, où ϵ_{\parallel} et ϵ_{\perp} représentent les permittivités mesurées respectivement dans la direction parallèle et perpendiculaire à l'axe principal des molécules en phase nématique. Si $\Delta\epsilon$ est positif, les molécules s'orientent dans le sens du champ : si $\Delta\epsilon$ est négatif, elles adoptent une orientation perpendiculaire à celui-ci [6].

- **La biréfringence d'un cristal liquide nématique**

La structure anisotrope des cristaux liquides engendre un phénomène de biréfringence, caractérisé par l'existence de deux indices de réfraction. L'indice extraordinaire correspond à la propagation d'une onde lumineuse dont la polarisation est alignée avec la direction moyenne des molécules (le directeur), tandis que l'indice ordinaire s'observe lorsque la polarisation est orientée perpendiculairement à ce dernier. La biréfringence correspond à l'écart entre les deux indices de réfraction d'un matériau anisotrope. $n = n_e - n_o$, on peut se manifester par une valeur positive ou négative, selon que la lumière se propage plus facilement dans une direction que dans une autre [13].

Dans le cas des gouttelettes de cristaux liquides nématiques, la valeur de l'indice de réfraction pour une lumière incidente formant un angle α avec la direction moyenne n de l'orientation moléculaire s'exprime à l'aide de la formule suivante :

$$n_{\alpha} = \frac{n_e \times n_o}{(n_e^2 \times \sin^2 \alpha + n_o^2 \times \cos^2 \alpha)^{0.5}}$$

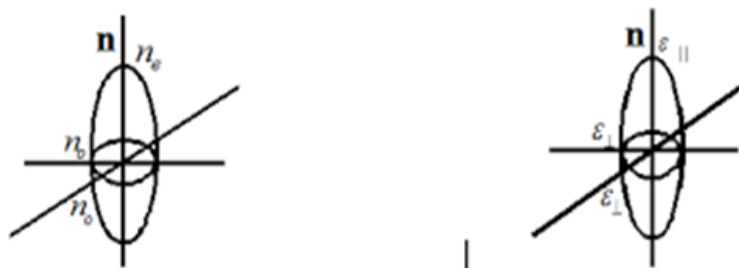


Figure 9: Schéma de l'indice de réfraction de la gouttelette de cristal liquide

II.5. Application des cristaux liquides

Les cristaux liquides présentent des propriétés optiques et mécaniques particulières, leur donnant un vaste champ d'applications dans les domaines technologiques et scientifiques. En voici quelques exemples :

- **Dans le domaine industriel**

Les cristaux liquides sont très utilisés en raison de leur capacité à former des films ultra-fins, tout en restant performants à haute température, où les perturbations extérieures ont peu d'effet.

Lorsqu'ils sont appliqués sur des surfaces telles que des circuits électroniques ou des métaux, ils deviennent de puissants outils de diagnostic : ils révèlent les défauts dans les circuits et mettent en évidence les variations de conductivité thermique sur les métaux [14].

- **Dans le domaine de l'affichage**

L'application la plus répandue des cristaux liquides est l'affichage LCD (Liquid Crystal Display), largement utilisé dans les écrans. Ce dispositif repose sur deux plaques, souvent en verre, entre lesquelles est emprisonnée une fine couche de cristaux liquides. Grâce à leur sensibilité à l'orientation de la lumière, ces matériaux permettent de moduler l'affichage. Cette propriété optique, qui fait varier la couleur selon l'angle d'observation, est également exploitée dans des domaines de sécurité et de design, comme les billets de banque, les logos ou certaines peintures décoratives [15,16].

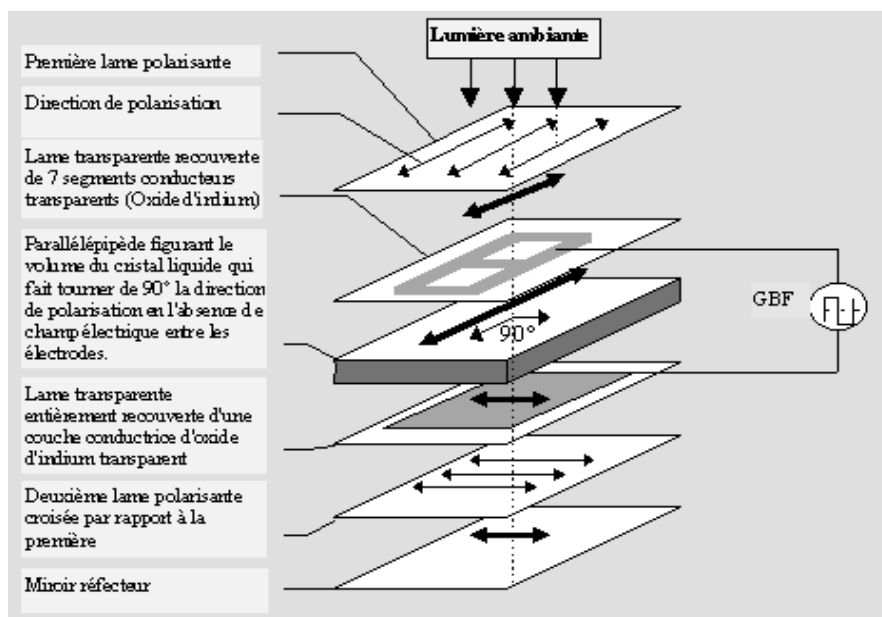


Figure 10: Schéma de la cellule de Cristal liquide

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

III.1. Définition

Les systèmes PDLC (Polymer-Dispersed Liquid Crystal), sont des matériaux composites constitués de cristaux liquides finement dispersés dans une matrice polymère. Ces systèmes combinent les propriétés optiques des cristaux liquides avec la flexibilité et la solidité des polymères [17].

Ils sont utilisés dans les fenêtres intelligentes, les cloisons de bureaux, ou pour des applications de confidentialité (verre commutable).

III.2. Méthodes de préparation des PDLC

Les PDLC peuvent être préparés selon différentes méthodes, chacune influençant la morphologie, la taille des gouttelettes de cristaux liquides et les propriétés optiques du matériau final. Parmi les plus courantes, nous citons :

III.2.1. La technique d'émulsion

La technique d'émulsion, introduite par Ferguson [18,19], permet de fabriquer des PDLC (polymères à cristaux liquides dispersés) en mélangeant rapidement un cristal liquide avec une solution aqueuse d'un polymère hydrosoluble, le plus souvent du polyalcool vinylique (PVA). Après agitation, le solvant est laissé s'évaporer, solidifiant la structure.

La taille des gouttelettes de cristal liquide dépend directement des paramètres du procédé d'émulsification, notamment la vitesse et la durée de l'agitation. Durant l'évaporation du solvant, les gouttelettes initialement sphériques subissent un rétrécissement de volume, prenant une forme elliptique, avec leur axe principal orienté dans le plan du film.

Le cristal liquide utilisé dans cette méthode possède généralement une faible solubilité dans l'eau et dans le polymère, ce qui limite les échanges entre les phases et garantit une séparation nette sans contamination significative.

Cependant, les polymères hydrosolubles comme le PVA sont hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils absorbent l'humidité de l'air, ce qui peut compromettre la stabilité à long terme et la durée de vie des films PDLC ainsi préparés.

III.2.2. Séparation de phase

III.2.2.1. Séparation de la phase induite par évaporation du solvant (SIPS)

Cette technique s'applique aux polymères thermiquement instables qui ne fondent pas avant de se décomposer. Le polymère et le cristal liquide sont d'abord dissous dans un solvant commun pour former un mélange homogène. Lors de l'évaporation du solvant, les deux phases se séparent et des gouttelettes de cristal liquide se forment. La taille de ces gouttelettes dépend principalement de la vitesse d'évaporation. Bien que simple en théorie, cette méthode requiert un contrôle précis de l'évaporation [20].

III.2.2.2. Séparation de phase induite par la température (TIPS)

. Pour obtenir ce résultat, on associe le cristal liquide à un polymère, puis on chauffe le tout jusqu'à atteindre un état isotrope homogène. Lors du refroidissement, le système subit une séparation de phase. Ce phénomène dépend fortement du ratio entre les constituants ainsi que de la rapidité avec laquelle la température est abaissée [6].

III.2.2.3. Séparation de phase induite par polymérisation (PIPS)

Le cristal liquide est incorporé à un monomère ou oligomère jouant le rôle de solvant. Sous l'effet d'un déclencheur (chaleur, lumière ou rayonnement), la polymérisation démarre, provoquant une séparation de phase. Cette séparation peut se faire par germination, croissance de gouttelettes ou décomposition spinodale. Le réseau polymère qui se forme piège alors les gouttelettes de cristal liquide dans une matrice distincte [20].

III.3. Propriété électro-optique d'un PDLC

Les PDLC tirent leur originalité de leur capacité à changer d'apparence visuelle sous l'effet d'un champ électrique externe : en l'absence de ce champ ("OFF"), ils sont opaques, mais deviennent transparents lorsqu'il est activé ("ON"). Ce comportement électro-optique repose essentiellement sur la réorganisation des microgouttelettes de cristaux liquides dispersées dans le polymère.

III.3.1. Sans champ électrique appliqué (état OFF)

Dans cet état, les gouttelettes de cristal liquide dispersées dans le film PDLC adoptent des orientations désordonnées. En traversant le film, la lumière est diffusée dans toutes les directions en raison de la variation aléatoire des indices de réfraction des cristaux liquides. Ce désordre optique réduit considérablement la transparence du matériau.

III.3.2. Avec champ électrique appliqué (état ON)

Lorsque la tension est activée, les molécules de cristal liquide s'alignent avec le champ électrique, réduisant la diffusion de la lumière. Si leur indice de réfraction s'accorde avec celui du polymère, le film devient transparent [21,22].

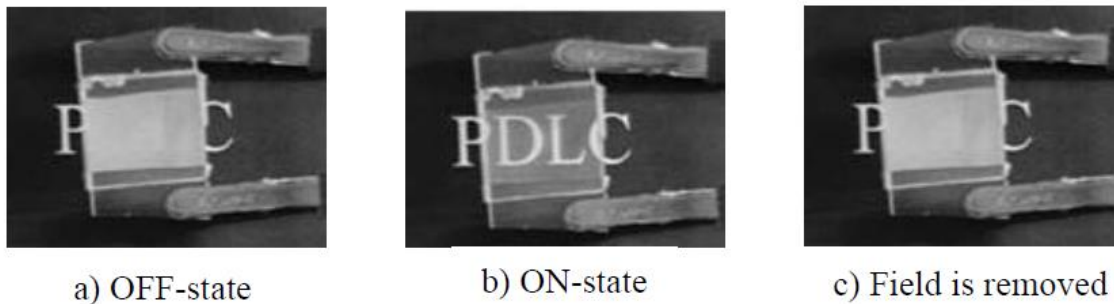


Figure 11 : Film PDLC a) état off -b) état on -c) sans champ électrique

III.4. Application des PDLC

La mise au point des films à cristaux liquides polymères dispersés (PDLC) a marqué un tournant technologique majeur, ouvrant la voie à une nouvelle génération de dispositifs optiques intelligents. Ces matériaux innovants trouvent des applications variées, notamment dans les vitrages à opacité contrôlable, où ils permettent de passer instantanément d'un état transparent à un état diffusant sous l'effet d'un champ électrique. Cette propriété est particulièrement exploitée dans les fenêtres intelligentes, les cloisons modulables, ou encore dans l'architecture pour le contrôle de la lumière et de la confidentialité [23].

IV. Les cristaux liquides (LCD liquide cristal display) :

IV.1. Evolution des écrans à cristaux liquides (LCD)

Le développement des écrans LCD a commencé en 1964 avec George Heilmeyer des laboratoires RCA. Une avancée décisive est survenue en 1970 lorsque Wolfgang Helfrich a découvert le mode nématique torsadé (T_N), rendant cette technologie viable sur le plan commercial. Les premières utilisations concernaient notamment les montres numériques et les calculatrices. En 1988, Sharp Corporation a marqué une nouvelle étape en concevant un écran couleur actif-matrice de 14 pouces basé sur la technologie des transistors en couche mince (TFT).

Cette innovation a favorisé l'expansion de l'industrie des LCD, qui est passée des petits appareils portables aux écrans plus grands destinés aux ordinateurs et aux téléviseurs. À la fin des années 1990, la production s'est déplacée vers la Corée et Taïwan. De nouvelles technologies, comme l'alignement vertical (VA), l'alignement vertical multi domaine (MVA) et la commutation dans le plan (IPS), ont été développées pour améliorer les angles de vision et le temps de réponse. Par ailleurs, des avancées dans les techniques de fabrication, notamment le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ont optimisé l'efficacité de la production. L'expertise dans ce domaine s'est également déplacée au fil du temps, passant des États-Unis au Japon, puis à la Corée et à la Chine [24].

IV.2. Définition des cristaux liquide display :

La technologie des écrans à cristaux liquides, ou LCD, repose sur l'utilisation de cristaux liquides modulables par un courant électrique, permettant de contrôler le passage de la lumière pour afficher des images. Cette avancée technologique a profondément transformé le domaine de l'affichage visuel et s'est imposée dans de nombreux appareils du quotidien, allant des micro-ondes aux ordinateurs portables, en passant par les smartphones et les téléviseurs. Les écrans LCD se distinguent par leur faible encombrement, leur légèreté et leur efficacité énergétique, ce qui en fait une option privilégiée par rapport à d'autres technologies d'affichage [25].

IV.3. Recyclage des écrans LCD

Les écrans à cristaux liquides (LCD), omniprésents dans nos téléviseurs, ordinateurs portables, smartphones et autres appareils électroniques, représentent aujourd'hui un véritable défi environnemental. Avec des millions d'unités jetées chaque année dans le monde, leur recyclage est devenu une nécessité.

Les cristaux liquides recyclés utilisés dans cette étude proviennent de la société française ENVIE2E (Lesquin, France), spécialisée dans le recyclage des équipements électroniques. Une chaîne de démontage manuel et systématique des écrans LCD a été mise en place dans le but de récupérer les cristaux liquides. Au total, 65700 dalles LCD ont été ouvertes, permettant l'extraction des molécules de cristaux liquides à l'aide d'un bain contenant un solvant organique. Le procédé d'extraction, décrit en détail dans un brevet déposé par U. Maschke et collaborateurs (2015) [25], aboutit à une solution composée des cristaux liquides, du solvant et de diverses impuretés organiques et inorganiques, notamment des ions. Les impuretés solides sont éliminées par filtration, puis le solvant est récupéré par évaporation sous vide primaire. Nous décrivons de manière générale des étapes suivies lors du recyclage des cristaux liquides des écrans LCD .

1. Collecte

Les écrans LCD en fin de vie sont collectés à partir de sources telles que les centres de recyclage électronique ou les programmes de collecte spécifiques.

2. Démontage

Les écrans LCD sont soigneusement démontés pour accéder aux couches contenant les cristaux liquides. Cela peut impliquer le retrait des panneaux de verre et des composants électroniques, tout en évitant de briser les cellules LCD.

3. Extraction des cristaux liquides

Les cristaux liquides sont extraits des panneaux LCD. Ce processus peut être réalisé en utilisant des solvants spécifiques qui permettent de séparer les cristaux liquides des autres matériaux.

4. Traitement des déchets

Les déchets générés pendant le processus de recyclage, tels que les solvants utilisés, doivent être traités conformément aux réglementations environnementales en vigueur. Les matériaux récupérés, tels que les cristaux liquides, peuvent être stockés en vue d'une utilisation ultérieure ou être envoyés à des installations spécialisées pour un traitement plus poussé.

Il est important de noter que le recyclage des cristaux liquides des écrans LCD est un processus complexe qui nécessite une expertise et des installations appropriées. Il est essentiel de se conformer aux réglementations environnementales et de prendre les précautions nécessaires pour assurer la sécurité lors de la manipulation de ces matériaux

V. Diagramme de phase

Pour analyser en profondeur les mécanismes impliqués dans la séparation de phase entre un polymère et un cristal liquide (CL), l'étude du diagramme de phases s'avère essentielle. Ce diagramme permet de visualiser les conditions thermodynamiques (température, concentration, pression) sous lesquelles les différents composants du système coexistent ou se séparent. Il constitue ainsi un outil fondamental pour anticiper les comportements structuraux du mélange au cours du processus de démixtion.

La séparation de phase dans les systèmes polymère/CL est un phénomène complexe, influencé par de nombreux facteurs. Parmi eux, les interactions interfaciales entre le polymère et le cristal liquide jouent un rôle crucial, car elles déterminent la compatibilité et la morphologie finale du matériau. Le paramètre d'ordre des molécules mésogéniques, qui reflète le degré d'alignement des cristaux liquides, a également une influence directe sur la dynamique de séparation. Par ailleurs, des phénomènes de diffusion et de relaxation moléculaire interviennent, régissant la répartition des composants à l'échelle microscopique. Enfin, l'effet du confinement – notamment dans des géométries restreintes comme les films minces – peut modifier les équilibres de phase et les cinétiques de formation des structures.

En somme, la compréhension fine de la séparation de phase dans les systèmes polymère/CL nécessite une approche multidimensionnelle, combinant thermodynamique, dynamique moléculaire et interactions interfaciales [6].

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons défini les cristaux liquides, les polymères et les composites PDLC. Tout d'abord, nous avons discuté des cristaux liquides et de leurs différentes phases. Les polymères, leur classification et leurs domaines d'application sont abordés plus loin dans ce chapitre. Ensuite, nous avons discuté en détail des composites PDLC et de la fabrication des films PDLC. Et nous nous sommes beaucoup intéressés à nos matériaux dans leurs nombreuses applications potentielles.

Références

- [1] syntheses et caracterisation d'un nouveau materiau compsite a base dr polystyrene
- [2] Bensaid M O, Ghalouci L, Hiadsi S, Lakhdari F, Benharrats N and Vergoten G 2014 Molecular mechanics investigation of some acrylic polymers using SPASIBA force field Vib. Spectrosc. 74 20–32
- [3] Optimisation rheologique et physicochimique d'un polysccharide modifiee en solution 2019
- [4] Maréchal E 1998 Polycondensation et polyaddition Plast. Compos.
- [5] Kausch H-H, Heymans N, Plummer C J and Decroly P 2001 Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques vol 14 (EPFL Press)
- [6] BOURICHE A L'effet de la matrice monomères sur les propriétés électro-optiques des films PDLC.
- [7] Collings P J 2002 Liquid crystals: nature's delicate phase of matter (Princeton University Press)
- [8] Marcuse D 1977 Loss analysis of single-mode fiber splices Bell Syst. Tech. J. 56 703–18
- [9] Piard J, Genot V, Bon C, Cheref Y and Brosseau A 2016 Synthèse et étude d'un cristal liquide cholestérique: fabrication d'un thermomètre 109
- [10] Utilisation de cristaux liquides minéraux comme " template " pour l'élaboration de solide hybride mésostructuré. Stabilisation d'un sol mixte de nanoparticules de zircone yttrée et de rubans d'oxyde de vanadium
- [11] synthese et etude des propriete de nouveaux cristaux liquide monomerique thermotrope
- [12] Perez J 1992 Physique et mécanique des polymères amorphes (Tec & Doc)
- [13] Boussoualem Y 2010 Propriétés électro-optiques et diélectriques de cristaux liquides photo-ferroélectriques
- [14] Le Barny P 2002 Les cristaux liquides Actual. Chim. 95–7
- [15] Dettwiller L 2018 Comparaison de théories sur les afficheurs à cristaux liquides Bull. Union Profr. Phys. Chim. 112 1291–302
- [16] Mitov M 2017 Les merveilleux cristaux liquides du professeur Lehmann: Le long et douloureux chemin vers une vision nouvelle de la matière Alliage Cult.-Sci.-Tech. 116–28
- [17] Zhang Y, Zhou L, Yang J, Zhang J, Hai M, Zhang L, Li F, Zhang C, Yang Z, Yang H and Zhu S 2018 Effects of crosslinking agent/diluents/thiol on morphology of the polymer matrix and electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystal Liq. Cryst. 45 728–35
- [18] Kemiklioglu E 2017 From a chiral molecule to blue phases Liq. Cryst.-Recent Adv. Fundam. Device Technol. 35
- [19] Fergason J L 1985 Polymer encapsulated nematic liquid crystals for display and light control applications SID Int. Symp. Dig. pp 268–70
- [20] SEMDANI F Élaboration et caractérisation des matériaux à base de polymères et cristaux liquides

- [21] Ahmad F, Jamil M, Lee J W, Kim S R and Jeon Y J 2016 The effect of UV intensities and curing time on polymer dispersed liquid crystal (PDLC) display: A detailed analysis study *Electron. Mater. Lett.* 12 685–92
- [22] Han C, Zhou L, Ma H, Li C, Zhang S, Cao H, Zhang L and Yang H 2019 Fabrication of a controllable anti-peeping device with a laminated structure of microlouver and polymer dispersed liquid crystals film *Liq. Cryst.* 46 2235–44
- [23] Jain A K and Deshmukh R R 2020 Polymer-Dispersed Liquid Crystal Composite Films and *Liq. Cryst. Disp. Technol.* 11
- [24] liquid crystal materials and liquid crystal displays
- [25] Barrera A, Binet C, Dubois F, Hébert P-A, Supiot P, Foissac C and Maschke U 2021 Dielectric Spectroscopy Analysis of Liquid Crystals Recovered from End-of-Life Liquid Crystal Displays *Molecules* 26 2873

Chapitre II Matériaux et techniques de caractérisation

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les différents matériaux utilisés pour la préparation de nos composites PDLC selon la méthode TIPS (Thermally Induced Phase Separation). Nous avons ensuite détaillé les principales techniques de caractérisation employées pour analyser nos échantillons. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ATR nous a permis d'identifier les différentes bandes caractéristiques et de révéler la structure chimique de nos systèmes. Nous avons ensuite étudié la microscopie optique polarisée, qui est un outil essentiel pour observer la morphologie et l'évolution des cristaux liquides en fonction du temps et de la concentration. Enfin, nous avons effectué une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) pour déterminer les températures de transition de phase, notamment la transition nématique-isotrope. Ces différentes méthodes complémentaires nous ont permis de mieux comprendre la structure, la stabilité et les propriétés physiques de nos matériaux, ouvrant ainsi la voie à une optimisation future des performances de nos PDLC.

I. Matériaux utilisés

I.1. Polymères

Notre travail a été mené en utilisant les polymères qui sont répertoriés dans le tableau 1

Tableau 1 : Les paramètres caractéristiques des polymères utilisés

Polymère	Poly(2-EHA)	PMPS 40000
Formule chimique	$[-CH_2-CH(COOC_8H_{17})-]_n$	$[-Si(CH_3)(C_6H_5)-O-]_n$
Poids moléculaire (Mn)	92 000 g/mol	40000 g/mol
L'indice de dispersité	3	1,2
Densité	0,903 g/mL à 25 °C .	1,0-1,08 g/cm ³
Température de transition vitreuse (Tg)	-55 °C	-40°C à -20°C

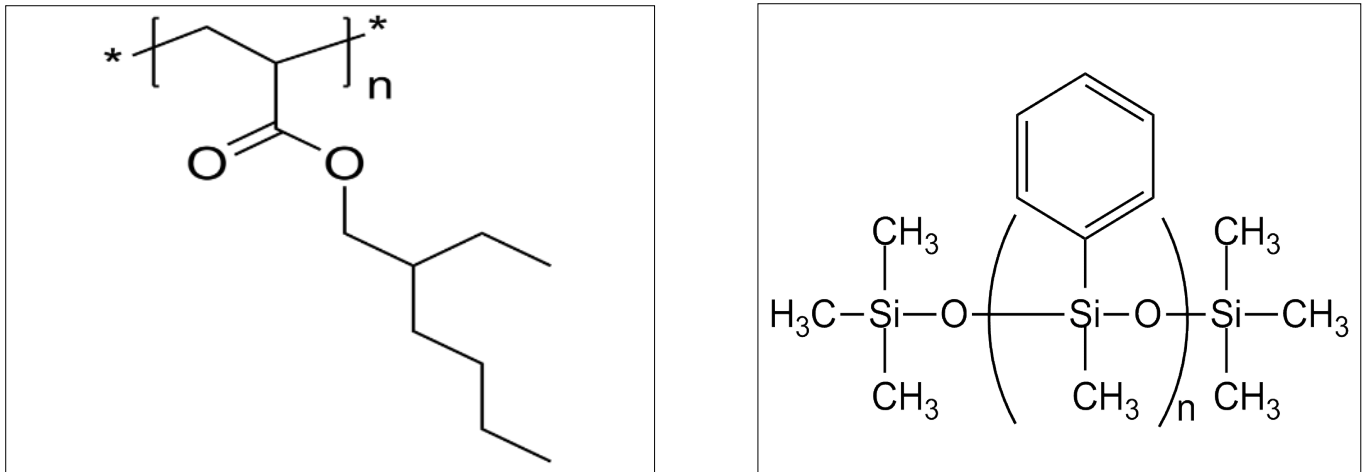


Figure 12 : Structures chimique du p2-EHA et du PMPS

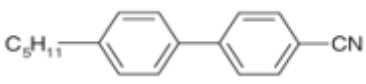
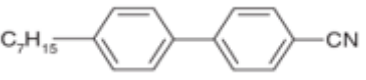
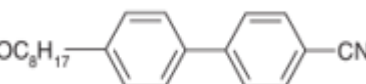
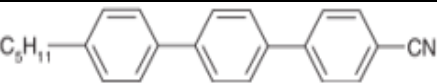
I.2. Les cristaux liquides

Dans ce travail, nous avons utilisé deux cristaux liquides : Le premier est un cristal liquide issu du recyclage industriel d'écrans LCD en fin de vie, fourni par l'entreprise française ENVIE, spécialisée dans la valorisation des déchets électroniques. En raison de la diversité des écrans collectés en termes de taille, de composition et de fabricant, le produit obtenu est un mélange de plusieurs cristaux liquides, dont la structure chimique exacte est inconnue [1]. Le second composé utilisé est le cristal liquide E7, un mélange eutectique de quatre composants mésogènes

appartenant principalement à la famille des cyanobiphényles et des cyanoterphényles. Ce mélange est largement utilisé dans les technologies d'affichage à cristaux liquides (LCD) en raison de sa large plage de température en phase nématique (de 10°C à 60°C), de sa faible viscosité rotationnelle et de sa biréfringence élevée ($\Delta n \approx 0,22$ à 589 nm), qui optimisent les performances électro-optiques des dispositifs [2].

Le Tableau 2 récapitule les compositions massiques ainsi que les températures de transition nématique-isotrope de chaque constituant [2]. Le E7 subit une transition de la phase nématique à la phase isotrope à une température de -60°C et une transition vitreuse à 60 °C [3].

Tableau 2: Composition du cristal liquide E7

Désignation	Nom IUPAC	Formule chimique	Composition	T _{NI} (°C)
5CB	4'-pentyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile		51%	35,2
7CB	4'-heptyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile		25%	42,8
8OCB	4'-(octyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile		16%	80
5CT	4-pentyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-carbonitrile		8%	240

II. Préparation des mélanges

Dans le cadre de cette étude, trois mélanges ont été élaborés afin d'analyser l'effet de la nature du polymère et du cristal liquide sur les propriétés structurales et thermophysiques de ces mélanges. Les systèmes Poly (2-EHA)/CLR, PMPS 40000/E7 et PMPS 40000/CLR ont été sélectionnés, puis comparés aux résultats antérieurement obtenus pour le système Poly(2-EHA)/E7 [3]. Ces mélanges polymère/cristaux liquides ont été élaborés avec différents teneurs en cristal liquide, variant de 10 à 100 % en masse. Les composés ont été pesés avec précision à l'aide d'une balance analytique, puis transférés dans des piluliers protégés par une feuille d'aluminium afin d'éviter toute polymérisation incontrôlée. Les mélanges ont été préparés à température ambiante et soumis à une agitation mécanique pendant 24 heures. La séparation de phase est induite par la température (TIPS).

III. Techniques de caractérisation

III.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique utilisée pour identifier les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels dans un échantillon en mesurant son absorption de la lumière infrarouge. Elle permet d'obtenir un spectre caractéristique servant de « empreinte moléculaire » [6]. Lorsque la lumière infrarouge est dirigée sur un

échantillon, certaines longueurs d'onde sont absorbées par les liaisons chimiques du matériau, provoquant des vibrations spécifiques (étirements ou déformations). Le spectre obtenu représente l'intensité de l'absorption en fonction de la fréquence (souvent exprimée en nombre d'ondes, cm^{-1}). Chaque liaison chimique ou groupement fonctionnel absorbe dans une plage caractéristique, ce qui permet l'identification qualitative et parfois quantitative des constituants [7].

L'analyse FTIR a été réalisée à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent Cary 640 en mode ATR avec une plage de nombres d'onde de 400 à 4 000 cm^{-1} , une résolution de 4 cm^{-1} et 32 balayages par échantillon (solide ou liquide). Contrairement aux spectromètres conventionnels, la technique FTIR utilise un interféromètre de Michelson pour convertir le signal en spectre par transformée de Fourier.

Dans notre étude, nous avons interprété les différents spectres infrarouges des mélanges, ainsi que ceux des polymères purs et des cristaux liquides, et tous ces résultats seront présentés dans les figures suivantes.

La figure 13 (a) correspond au spectre infrarouge du cristal liquide recyclé. On y remarque la présence des différentes bandes caractéristiques, notamment les liaisons CH_2 , $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}-\text{O}$ aromatiques, ainsi que la liaison CH_3 , ce qui indique que sa structure contient des groupes phényle.

La figure 13 (b) présente le spectre infrarouge du cristal liquide pur E7. Ce spectre met en évidence plusieurs bandes d'absorption caractéristiques, révélant la nature chimique des constituants de ce mélange. On observe tout d'abord des bandes associées aux cycles aromatiques, notamment celles correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{H}$ à 2930 cm^{-1} et $\text{C}=\text{C}$ à 1610 cm^{-1} dans les noyaux benzéniques. Par ailleurs, la présence de groupements aliphatiques est confirmée par des bandes attribuables aux chaînes alkyles linéaires ou ramifiées. Une bande notable, située aux alentours de 2220 cm^{-1} , suggère la présence de groupements nitriles ($\text{C}\equiv\text{N}$), typiques de certaines molécules présentes dans le mélange E7, telles que le 4-pentyl-4'-cyanobiphényle (5CB). Ce spectre constitue ainsi une empreinte moléculaire permettant de confirmer la composition et la structure du cristal liquide E7.

La figure 14 (a) correspond au spectre du PMPS 40000. Le spectre met bien en évidence la structure siloxane avec les bandes caractéristiques $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ($\sim 1000-1100 \text{ cm}^{-1}$), les groupements méthyle avec les bandes CH_3 ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ et 1250 cm^{-1}), les cycles aromatiques (phényles) avec les bandes $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$) et $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ (déformations hors plan), les liaisons spécifiques $\text{Si}-\text{CH}_3$ et $\text{Si}-\text{Ph}$, typiques du polyméthylphénylsiloxane.

La figure 14 (b) présente le spectre FTIR du poly(2-EHA). Celui-ci confirme que la structure du polymère est conforme à celle attendue. On remarque une bande autour de 1728 cm^{-1} correspondant à la liaison C=O de la fonction ester, et une autre vers 1245 cm^{-1} liée à la liaison C–O. Les bandes C–H indiquent la présence de chaînes aliphatiques. Enfin, l’absence de bande entre 1630 et 1640 cm^{-1} montre que la double liaison C=C a disparu, ce qui prouve que la polymérisation est bien terminée.

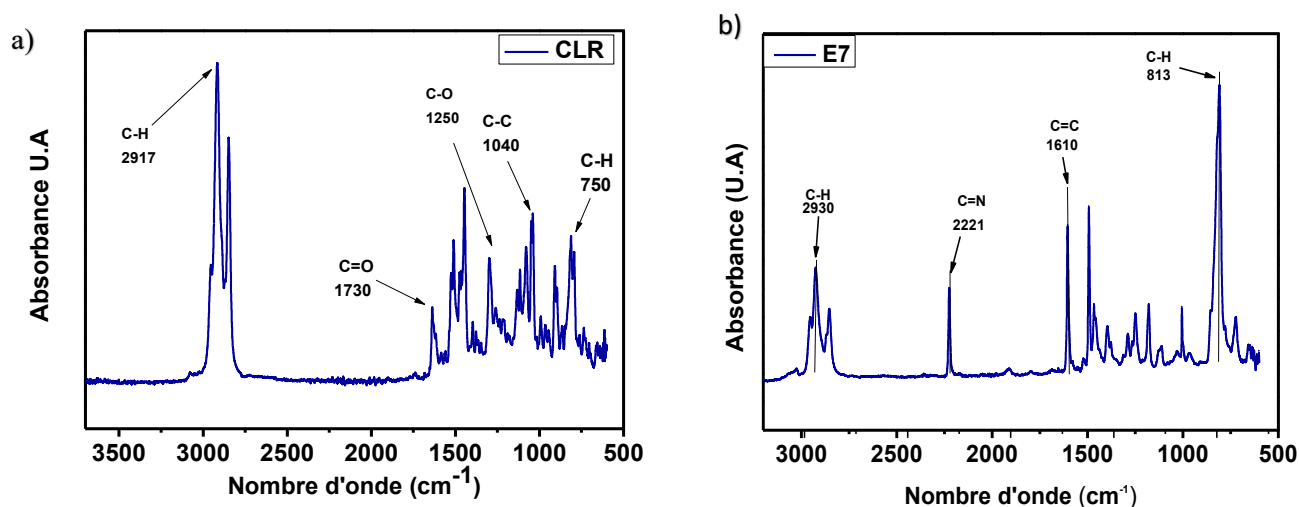


Figure 13:a) Spectre infrarouge du cristal liquide recyclé (CLR) et b) Spectre infrarouge du cristal liquide pur (E7)

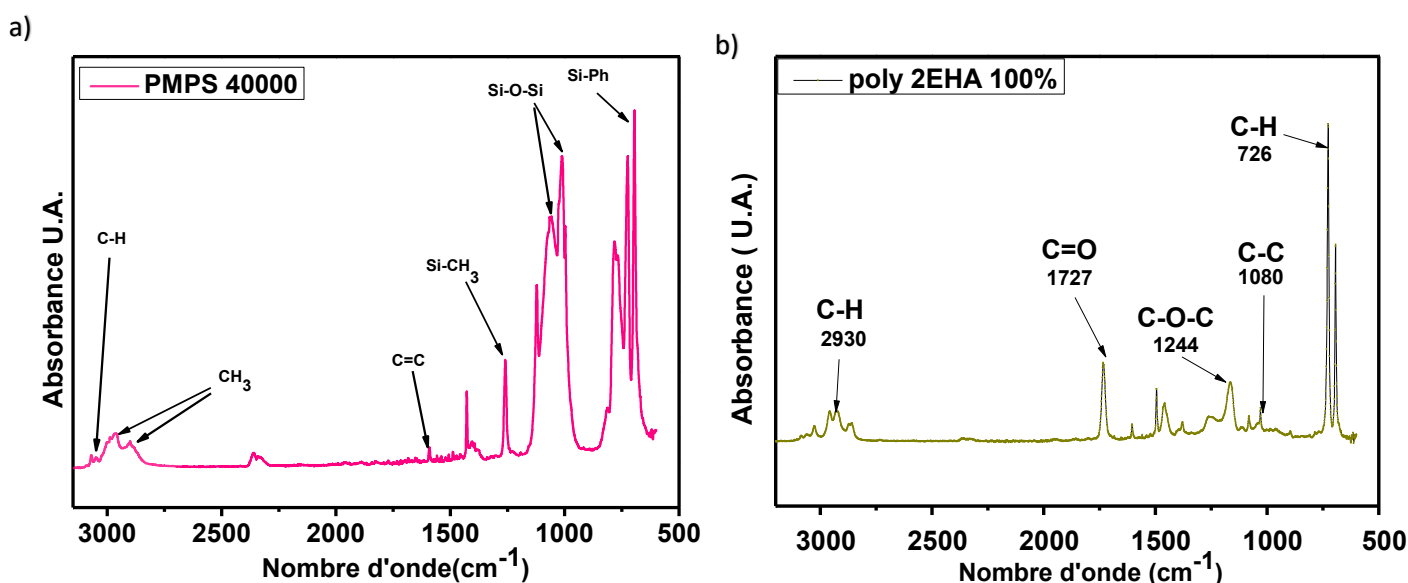


Figure 14: a) Spectre infrarouge de PMPS40000 et b) spectre infrarouge poly(2-EHA)

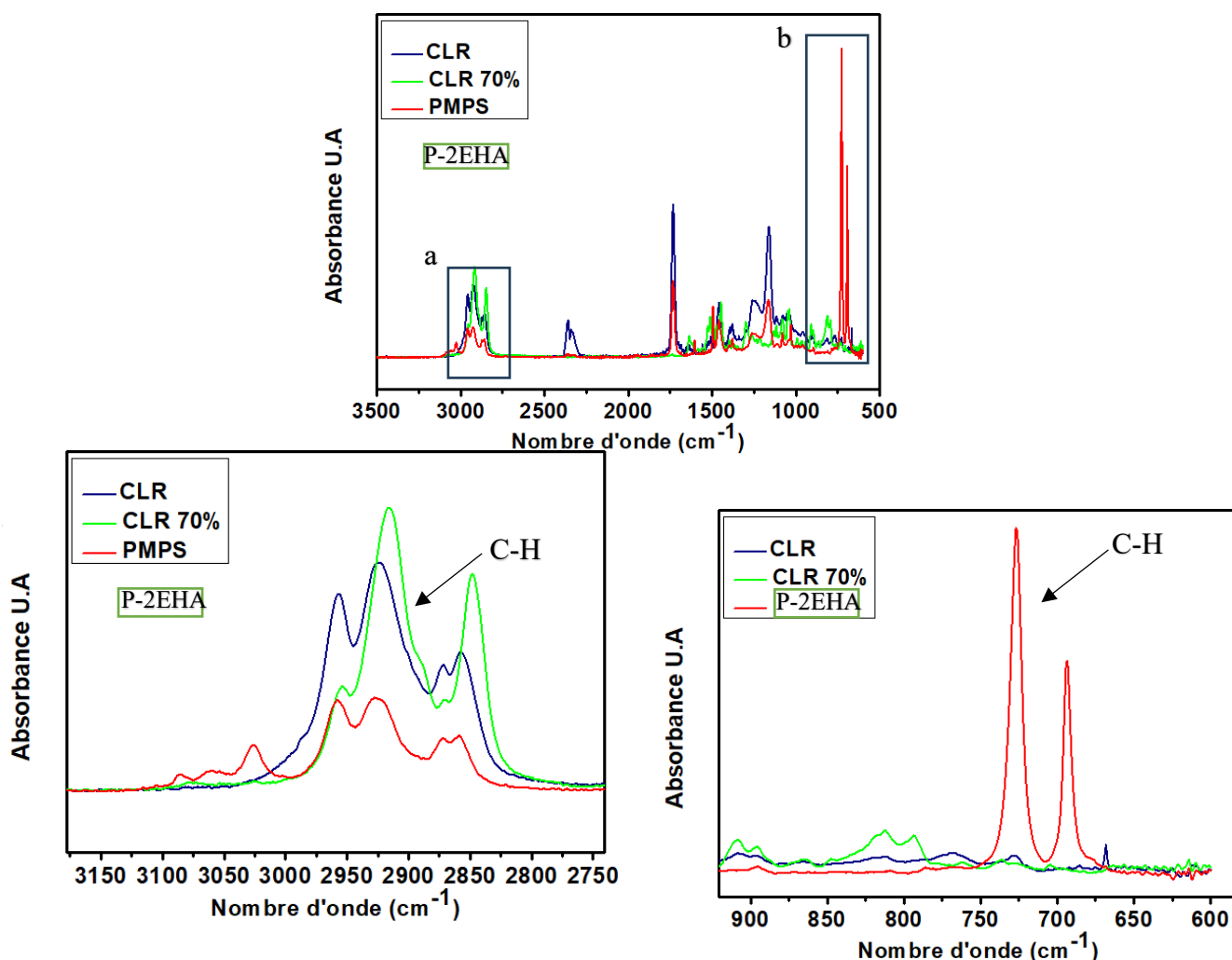


Figure 15 : Superposition spectres infrarouge de système p(2- EHA/CLR) à différent % en CLR avec zoom sur différentes bandes caractéristiques du mélange

Le spectre infrarouge présenté dans la figure 15 montre la superposition des courbes du système poly(2-EHA)/CLR (poly(2-EHA) ;70% en CLR et 100% CLR), cela indique une conservation globale des bandes caractéristiques, ce qui indique que la structure chimique de base reste inchangée. Toutefois, des variations d'intensité comme présent dans les figures 15 (a) et (b) sont visibles et traduisent une possible miscibilité ou interaction croissante entre les deux composants à mesure que la teneur en CLR augmente. Les mélanges à différents fractions en cristaux liquides CLR/PMPS et E7/PMPS ont été aussi analysés par FTIR et représentaient dans les figures 16 et 17 :

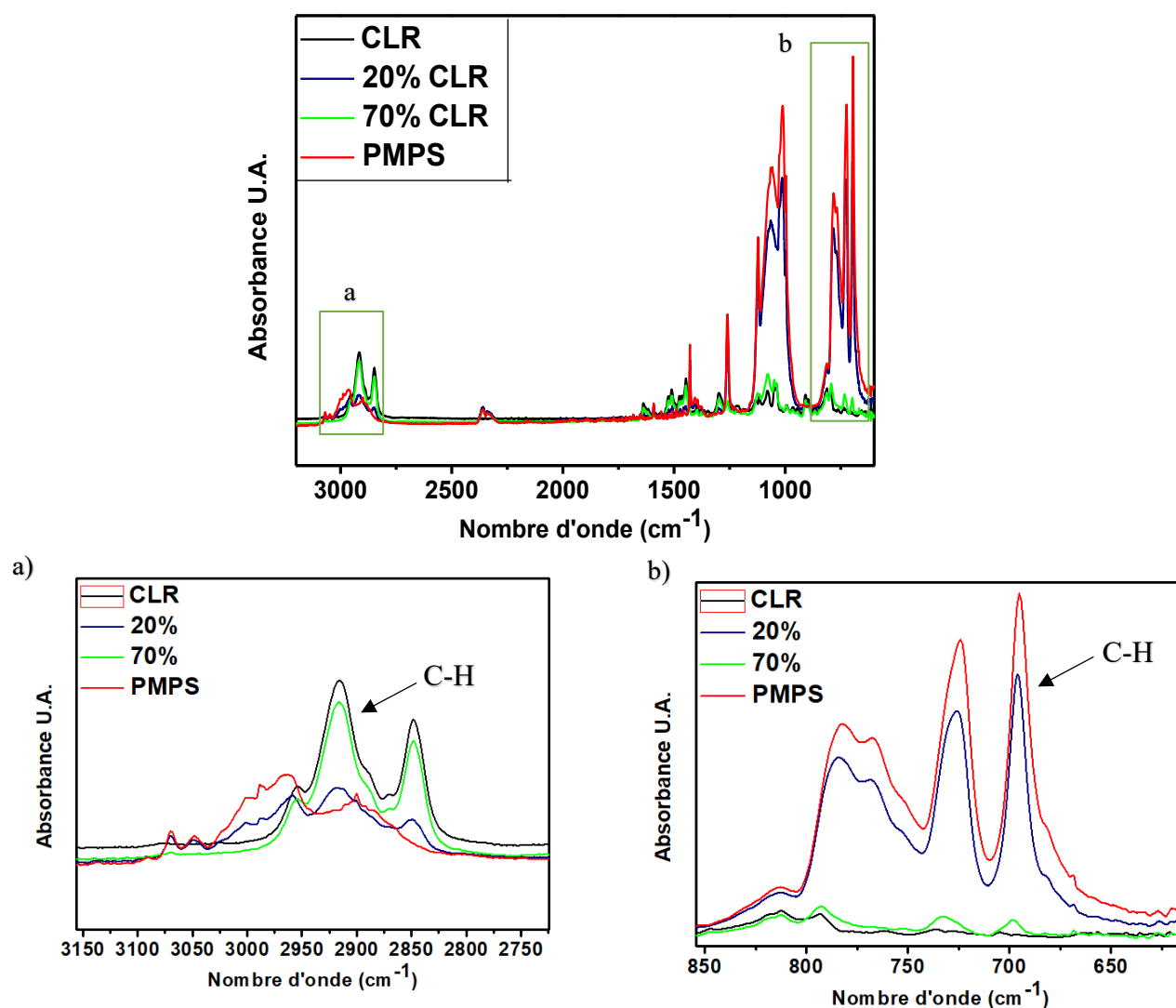


Figure 16: Superposition des spectres infrarouge de système PMPS/CLR à différent % en CLR avec zoom sur différentes bandes caractéristiques du mélange

Dans ce spectre infrarouge (Figure 16) Le spectre IR met en évidence l'évolution structurale du mélange PMPS/CLR selon la proportion de cr0istal liquide recyclé. Le PMPS pur présente des bandes caractéristiques des groupements Si-CH₃ (~1250 cm⁻¹), Si-O-Si (~1050 cm⁻¹) et Si-C/CH aromatique (~800 cm⁻¹). Le CLR, quant à lui, montre des bandes typiques du groupement nitrile (~2220 cm⁻¹), C=C aromatique (~1610 cm⁻¹) et liaisons C-H aliphatiques (~2930 cm⁻¹).

En augmentant la fraction de CLR (20% à 70%), les bandes du CLR apparaissent progressivement, tandis que celles du PMPS s'atténuent. Les zones encadrées du spectre révèlent cette transition spectrale, illustrant une bonne dispersion et intégration du CLR dans la matrice PMPS.

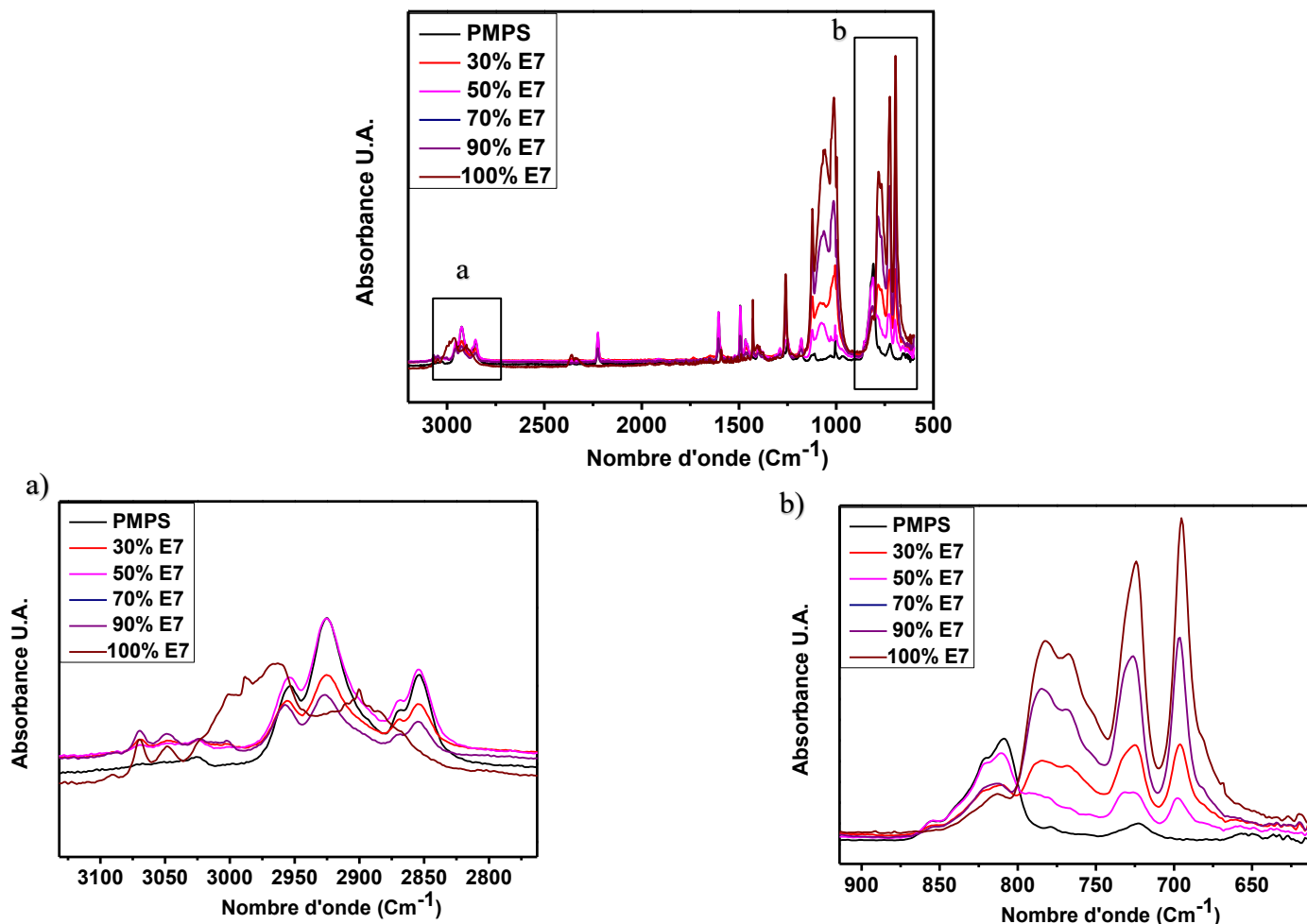


Figure 17: Superposition spectres infrarouge de système PMPS/E7 à différent % en E7 avec zoom sur différentes bandes caractéristiques du mélange

L'évolution progressive des bandes caractéristiques du cristal liquide E7 (notamment celles à 2930 cm^{-1} , 2220 cm^{-1} et 1610 cm^{-1}) avec l'augmentation de sa fraction massique dans le mélange indique une bonne incorporation dans la matrice PMPS. L'absence de nouvelles bandes ou de décalages significatifs suggère qu'il n'y a pas de fortes interactions entre le E7 et le PMPS, mais plutôt une compatibilité physique basée sur des interactions faibles.

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

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) constitue l'une des techniques d'analyse thermique les plus couramment employées pour l'étude des matériaux à cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC). Cette méthode repose sur la mesure de la différence de flux de chaleur

entre un échantillon et une référence, en fonction de la température. Lorsqu'un échantillon subit une transformation physique — telle qu'un changement de phase — la quantité d'énergie nécessaire pour maintenir sa température identique à celle de la référence varie. Cette variation dépend du caractère endothermique ou exothermique du phénomène observé. En enregistrant ces écarts de flux thermique, la DSC permet de quantifier l'énergie absorbée ou dégagée au cours de la transition. Elle est ainsi particulièrement utile pour détecter des événements thermiques tels que la fusion ou la cristallisation [8]. De plus, cette technique permet d'estimer le degré de cristallinité dans les polymères semi-cristallins, et de quantifier la fraction massique de la phase liquide cristalline séparée de la matrice polymère, notamment dans les systèmes PDLC [9].

Les analyses thermiques différentielles de nos études ont été réalisées à l'aide d'un appareil DSC Q2000 (TA Instruments), équipé d'un système de refroidissement RCS. Cette configuration permet d'effectuer des mesures dans une plage de température allant de -80 °C à 100 °C . La DSC repose sur la mesure de la différence d'énergie thermique nécessaire pour augmenter la température de l'échantillon et de la référence inerte. Lorsqu'une transformation thermique a lieu dans l'échantillon (comme une fusion), l'instrument enregistre un pic correspondant à une absorption ou à une libération de chaleur. Il existe deux types principaux d'instruments DSC : à puissance compensée et à flux de chaleur [10].

Les analyses thermiques étaient effectuées sur des échantillons pesant entre 6 et 9 mg, placés dans les creusets en aluminium de l'échantillon. Le programme thermique était de -80 °C à 100 °C , avec une vitesse de croissance de température de 5 °C/min . Chaque échantillon a été soumis au thermogramme illustré figure 18 ; figure 19 et figure 20. Chaque mesure thermique a été préparée avec un refroidissement de l'échantillon à -80 °C , suivi d'un temps de stabilisation de 2 min.

La Figure 18 représente les systèmes poly(2-EHA)/CLR à différentes fractions de cristal liquide recyclé (70 %, 90 % et 100 %). On observe des pics ou des variations d'environ $40\text{ à }50\text{ °C}$, notés T_{NI} , qui correspondent à la transition nématique-isotrope du cristal liquide (CLR). Plus la teneur en CLR est élevée, plus le pic T_{NI} est prononcé, ce qui confirme la présence d'une phase nématique dans l'échantillon. À 70 % CLR, la transition T_{NI} est encore visible, mais plus faible, en raison de l'interaction entre le CLR et le poly(2-EHA), qui limite l'ordre nématique.

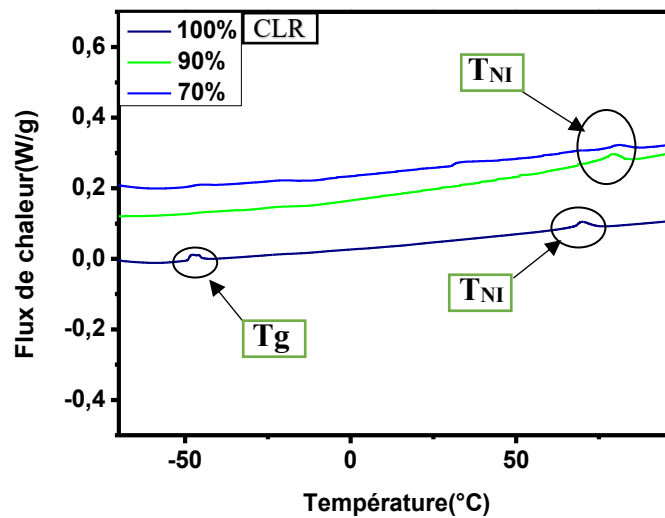


Figure 18: Thermogramme de système poly(2-EHA)/CLR en différents % en CLR.

Le thermogramme figure 19 obtenu par la DSC présente la variation du flux de chaleur en fonction de la température pour différents échantillons : CLR (Cristal Liquide Recyclé), PMPS (Polyméthylphénylsiloxane) et un mélange de 90 % en CLR. La T_{NI} est spécifique aux cristaux liquides et est marquée par un pic endothermique, correspondant à la transition de phase nématique-isotrope. Le pic du CLR, vers 70 °C, correspond à la T_{NI} de ce composé. Le CLR passe ici de la phase nématique ordonnée à la phase isotrope désordonnée. Le PMPS est un polymère amorphe dont la structure est flexible et sans mésophase. Il n'est donc pas de type nématique isotrope et ne présente aucune transition détectable. Le mélange 90 % CLR/10 % PMPS présente un pic endothermique à 65 °C, un peu atténué par rapport au CLR pur. Cela signifie que la T_{NI} est toujours présente, mais que l'ajout de PMPS modifie légèrement la transition (diminution de l'intensité du pic, ou peut-être un léger décalage ou élargissement). Cela peut s'expliquer par une perturbation du réseau mésomorphe du CLR par l'incorporation du PMPS.

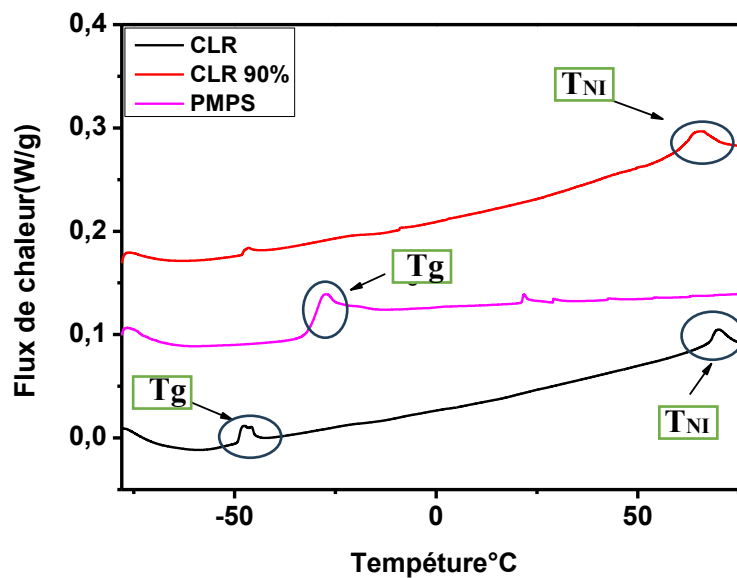


Figure 19: Thermogramme des systèmes PMPS/CLR

L'analyse thermique des systèmes PMPS/E7 présentés dans la figure 20 montre une évolution du comportement mésomorphe en fonction de la teneur en PMPS. Le liquide cristallin pur E7 présente une transition nématique-isotrope (T_{NI}) bien marquée vers 58 °C. L'ajout de 10 % de PMPS (E7 90 %) atténue l'intensité de cette transition, indiquant une perturbation partielle de l'organisation nématique. Cette perturbation devient très marquée à 30 % de PMPS (E7 70 %), le pic de T_{NI} devenant à peine détectable, indiquant une miscibilité entre la phase de CL et la matrice polymère. Le PMPS agit donc comme un perturbateur de l'ordre mésomorphe dans le système.

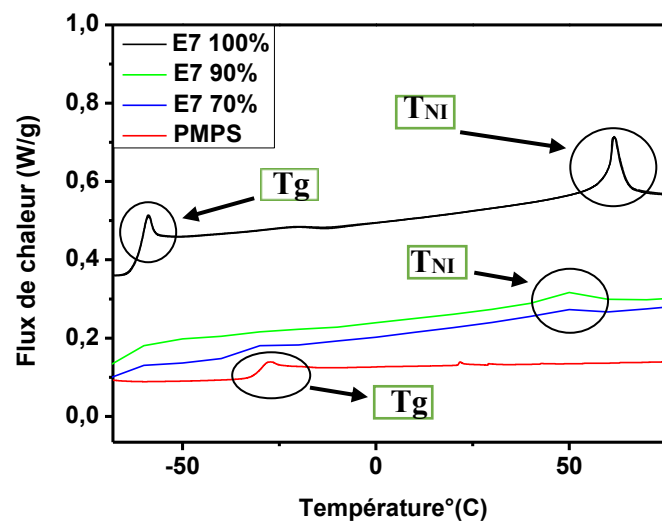


Figure 20: Thermogramme des systèmes PMPS/E7.

III.3. Technique d'analyse : microscope optique a lumière polarisée

Le microscope optique en lumière polarisée, également appelé microscope à polarisation croisée, repose sur l'utilisation de deux filtres polarisants orthogonaux : le polariseur et l'analyseur. Cet instrument est essentiel pour caractériser la morphologie des matériaux et suivre les transitions de phase, notamment le passage de l'état nématique à l'état isotrope. Grâce à la lumière polarisée, il permet de révéler les structures biréfringentes invisibles en lumière ordinaire. Aujourd'hui, les techniques avancées de caractérisation des matériaux imposent l'usage de la microscopie polarisante ou de l'analyse par rayons X pour obtenir des informations précises sur l'organisation interne des phases [11].

Cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de lumière polarisée et un matériau anisotrope tel qu'un cristal liquide. La lumière blanche est d'abord filtrée par un polariseur, qui en sélectionne une seule direction de vibration. En traversant l'échantillon, cette lumière subit un dédoublement en deux ondes polarisées orthogonalement, en raison de la biréfringence propre au matériau. Ces deux composantes, présentant des vitesses de propagation différentes, interfèrent ensuite en passant par l'analyseur, orienté à 90° du polariseur, permettant ainsi de révéler des contrastes caractéristiques des structures internes du matériau [12].

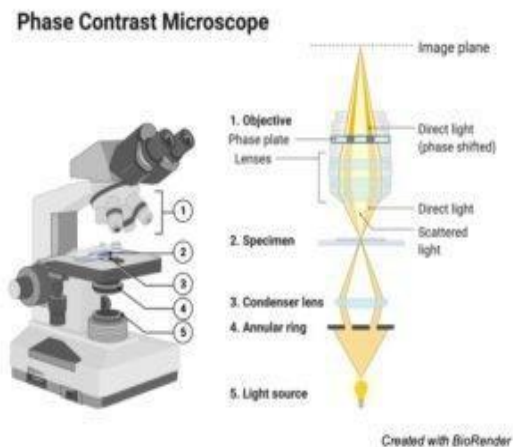


Figure 21: Microscope optique a lumière polarisée

III.3.1. Etude de la morphologie

Dans le cadre de cette étude, les échantillons préparés par la méthode TIPS (Thermally Induced Phase Separation) ont été conditionnés selon un protocole thermique précis. Le mélange polymère

est d'abord réparti sur une lame de verre, puis chauffé à une température de 120 °C à un taux de montée de 10 °C/min, dans le but d'effacer toute mémoire thermique préalable. Après un maintien isotherme de 2 minutes, une seconde lame de verre est soigneusement déposée sur la première afin d'obtenir un film mince et homogène, garantissant une meilleure reproductibilité des mesures. L'échantillon ainsi formé est ensuite soumis à une série de cycles thermiques de chauffage et de refroidissement, conformément au profil thermique présenté dans la figure 22.

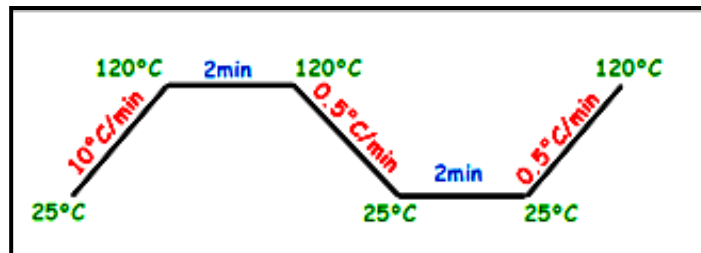


Figure 22: Cycle de chauffage et de refroidissement utilisé pour l'analyse MOP

III.3.2. Analyse texturale du cristal liquide recyclé et E7

La figure 23 illustre des clichés obtenus par microscopie optique polarisée (MOP) du cristal liquide recyclé, observé avec polariseur et analyseur alignés, à un grossissement de 10X. On y distingue une riche palette de couleurs, témoignant de la biréfringence caractéristique de ce matériau. Entre 25°C et 76.1 °C, la texture révélée adopte un motif nématique marbré. À partir de 85 °C, cette structure disparaît, laissant place à un état isotrope, confirmant la transition de phase du cristal liquide.

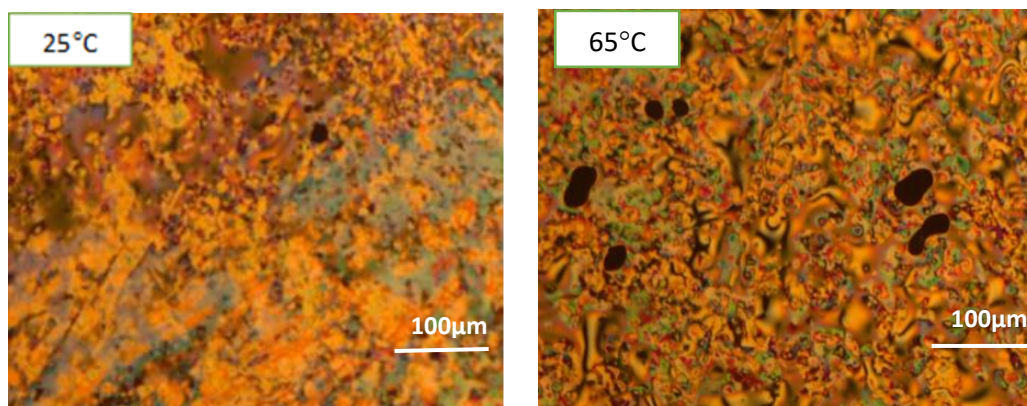
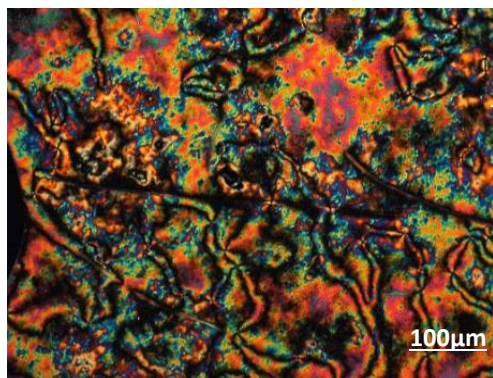


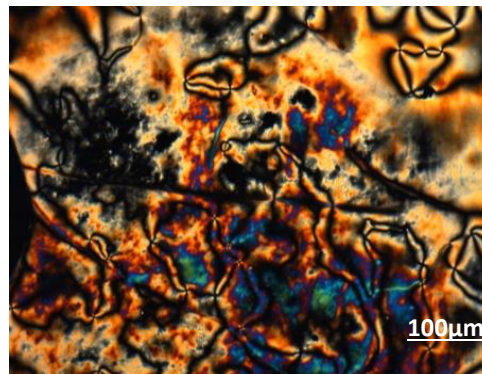
Figure23 :Morphologie de cristal liquide recyclé en fonction de la température.

La figure 24 représente les images prises sous MOP pour le cristal liquide E7 avec polariseur et analyseur parallèles et un agrandissement 10X. Nous remarquons la présence des couleurs multiples dues au caractère biréfringent de E7. Les photographies obtenues montrent une texture

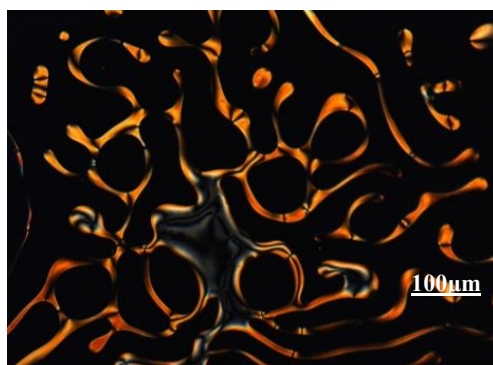
nématique marbrée entre 59°C et 61 °C. À 63°C on observe que le cristal liquide E7 est à l'état isotrope.



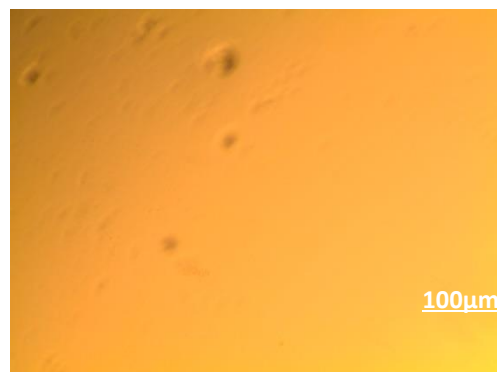
T= 45°C



T=58°C



T= 59°C



T=65°C

Figure 24 : morphologie de cristal liquide E7[5]

Conclusion :

Ce chapitre décrit le dispositif expérimental et les méthodes analytiques utilisés pour étudier les propriétés physico-chimiques des polymères et des cristaux liquides. Les matériaux utilisés pour la préparation des échantillons sont tout d'abord présentés. Plusieurs techniques complémentaires sont employées pour la caractérisation : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour identifier les groupements fonctionnels, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour étudier les transitions thermiques et la microscopie optique à lumière polarisée (MOP) pour observer la morphologie et les changements de phase. Toutes ces méthodes permettent d'obtenir une compréhension approfondie de la structure et des propriétés thermiques des matériaux étudiés. Le chapitre suivant présente une analyse détaillée des résultats de la microscopie optique.

Références

- [1] Collings, P. J. (2002). *Liquid crystals: Nature's delicate phase of matter*. Princeton University Press.
- [2] Bensaid, M. O., Ghalouci, L., Hiadsi, S., Lakhdari, F., Benharrats, N., & Vergoten, G. (2014). Molecular mechanics investigation of some acrylic polymers using SPASIBA force field. *Vibrational Spectroscopy*, 74, 20–23.
- [3] Kausch, H.-H., Heymans, N., Plummer, C. J., & Decroly, P. (2001). *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques* (Vol. 14). EPFL Press
- [4] Maréchal, E. (1998). Polycondensation et polyaddition. *Plastiques et Composites*.
- [5] Kausch, H.-H., Heymans, N., Plummer, C. J., & Decroly, P. (2001). *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques* (Vol. 14). EPFL Press.
- [6] Bouriche, A. (s.d.). *L'effet de la matrice monomère sur les propriétés électro-optiques des films PDLC*.
- [7] Collings, P. J. (2002). *Liquid crystals: Nature's delicate phase of matter*. Princeton University Press.
- [8] Marcuse, D. (1977). Loss analysis of single-mode fiber splices. *Bell System Technical Journal*, 56, 703–718.
- [9] Piard, J., Genot, V., Bon, C., Cheref, Y., & Brosseau, A. (2016). Synthèse et étude d'un cristal liquide cholestérique: fabrication d'un thermomètre. 109.
- [10] Bensaid, M. O., Ghalouci, L., Hiadsi, S., Lakhdari, F., Benharrats, N., & Vergoten, G. (2014). Molecular mechanics investigation of some acrylic polymers using SPASIBA force field. *Vibrational Spectroscopy*, 74, 20–23.
- [11] Bensaid, M. O., Ghalouci, L., Hiadsi, S., Lakhdari, F., Benharrats, N., & Vergoten, G. (2014). Molecular mechanics investigation of some acrylic polymers using SPASIBA force field. *Vibrational Spectroscopy*, 74, 20–23.
- [12] Perez, J. (1992). *Physique et mécanique des polymères amorphes*. Tec & Doc.
- [13] Boussoualem, Y. (2010). Propriétés électro-optiques et diélectriques de cristaux liquides photo-ferroélectriques.
- [14] Le Barny, P. (2002). Les cristaux liquides. *Actualités Chimiques*, 95–97.
- [15] Dettwiller, L. (2018). Comparaison de théories sur les afficheurs à cristaux liquides. *Bulletin de l'Union Professionnelle de Physique et Chimie*, 112, 1291–1302.

- [16] Mitov, M. (2017). Les merveilleux cristaux liquides du professeur Lehmann: Le long et douloureux chemin vers une vision nouvelle de la matière. *Alliage Culture-Science-Tech*, 116–128.
- [17] Zhang, Y., Zhou, L., Yang, J., Zhang, J., Hai, M., Zhang, L., Li, F., Zhang, C., Yang, Z., Yang, H., & Zhu, S. (2018). Effects of crosslinking agent/diluents/thiol on morphology of the polymer matrix and electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystal. *Liquid Crystals*, 45, 728–735.
- [18] Kemiklioglu, E. (2017). From a chiral molecule to blue phases. In *Liquid Crystals – Recent Advances in Fundamental & Device Technologies*, 35.
- [19] Fergason, J. L. (1985). Polymer encapsulated nematic liquid crystals for display and light control applications. *SID International Symposium Digest of Technical Papers*, 268–270.
- [20] Semdani, F. (s.d.). *Élaboration et caractérisation des matériaux à base de polymères et cristaux liquides*.
- [21] Ahmad, F., Jamil, M., Lee, J. W., Kim, S. R., & Jeon, Y. J. (2016). The effect of UV intensities and curing time on polymer-dispersed liquid crystal (PDLC) display: A detailed analysis study. *Electronic Materials Letters*, 12, 685–692.
- [22] Han, C., Zhou, L., Ma, H., Li, C., Zhang, S., Cao, H., Zhang, L., & Yang, H. (2019). Fabrication of a controllable anti-peeping device with a laminated structure of microlouver and polymer dispersé liquid crystals film. *Liquid Crystals*, 46, 2235–2244.
- [23] Jain, A. K., & Deshmukh, R. R. (2020). Polymer-dispersed liquid crystal composite films. *Liquid Crystals and Display Technology*, 11.
- [24]] Collings, P. J. (2002). *Liquid crystals: Nature's delicate phase of matter*. Princeton University Press
- [25] Barrera, A., Binet, C., Dubois, F., Hébert, P.-A., Supiot, P., Foissac, C., & Maschke, U. (2021). Dielectric spectroscopy analysis of liquid crystals recovered from end-of-life liquid crystal displays. *Molecules*, 26, 2873. <https://doi.org/10.3390/molecules26102873>

Chapitre III

Construction des diagrammes de phases

Introduction

Ce chapitre nous a présenté une analyse approfondie de la structure interne de composites à base de cristal liquide, observée à l'aide de la microscopie optique en lumière polarisée. Les échantillons étudiés contiennent des cristaux liquides recyclés ou de type pur (E7), incorporés en différentes proportions. L'examen morphologique issu de ces observations est complété par l'établissement d'un diagramme de phases, construit à partir du comportement thermo-optique lors de la transition nématique-isotrope. Cette démarche comparative permet de mettre en lumière les distinctions marquantes entre les différentes formulations de systèmes PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals).

I. Diagramme de phases par MOP :

Ce que montre le diagramme de phases

- **Températures de transition de phase (T_{NI} , T_{Sm} , T_g , etc.)**

Les températures de transition, telles que la transition nématique-isotrope (T_{NI}), la transition smectique (T_{Sm}) et la température de transition vitreuse (T_g), sont des indicateurs clés du comportement thermique des mélanges de cristaux liquides et de polymères. Ces transitions peuvent être observées expérimentalement à l'aide de la microscopie optique polarisée (MOP), qui permet de détecter les changements de texture associés aux différentes phases.

- **Influence de la concentration en PMPS sur les propriétés de phase du cristal liquide recyclé**

La concentration en PMPS influence la miscibilité et les transitions de phase dans les mélanges. Une concentration optimale peut favoriser la formation d'une phase mésomorphe homogène, tandis qu'une concentration trop élevée ou trop faible peut entraîner une séparation de phase ou une transition vers une phase amorphe.

- **Compatibilité entre les deux composants**

La compatibilité entre le cristal liquide recyclé et le PMPS détermine la formation de phases homogènes ou hétérogènes. Un mélange homogène présente une texture uniforme sous MOP, tandis qu'une séparation de phase se manifeste par des textures multiples ou des transitions décalées, suggérant une incompatibilité entre les composants. L'analyse par MOP permet de visualiser ces différences et de déterminer la miscibilité du système.

I.1. L'analyse par MOP

- **Identification visuelle des phases et de leurs transitions**

Le MOP est une technique puissante pour observer directement les textures caractéristiques des différentes phases des cristaux liquides. Les variations de biréfringence et les motifs observés permettent d'identifier les transitions entre les phases isotrope, nématique et smectique, fournissant ainsi des informations sur le comportement thermique du système [2].

- **Phases observées et transitions**

Dans les mélanges de PMPS et de cristaux liquides recyclés, plusieurs phases peuvent être observées :

- **Phase isotrope** : absence de biréfringence, texture sombre.
- **Phase nématique** : alignement des molécules le long d'un axe directeur, textures filamenteuses.
- **Phase smectique** : organisation en couches, textures en marbre ou en écoulement.
- **Transition vers la phase isotrope** : disparition des textures ordonnées.

Ces transitions dépendent de la température et de la concentration en PMPS et en poly(2-EHA) dans notre cas [3].

I.2. Évolution morphologique en fonction de la composition

Les systèmes p-2EHA/CLR ;PMPS /CLR ; PMPS/E7 élaborés par la méthode TIPS ont été examinés par microscopie optique en polarisation croisée. La figure 24 illustre des micrographies capturées au cours d'un chauffage progressif (0,5 °C/min), débutant à 40°C, température à laquelle les domaines de cristal liquide (CL) se trouvent en phase nématique. Chaque cliché correspond à un mélange contenant une proportion différente de CLR ou E7. Il ressort de cette analyse que les mélanges à faible teneur en CLR ou E7 présentent des gouttelettes de petite taille, lesquelles croissent progressivement avec l'enrichissement en CL, atteignant une coalescence marquée à 70% de CLR ou E7. Ces structures ont des dimensions micrométriques. Les zones sombres visibles correspondent à la matrice polymère.

Système p-2EHA/CLR

A 40°C :

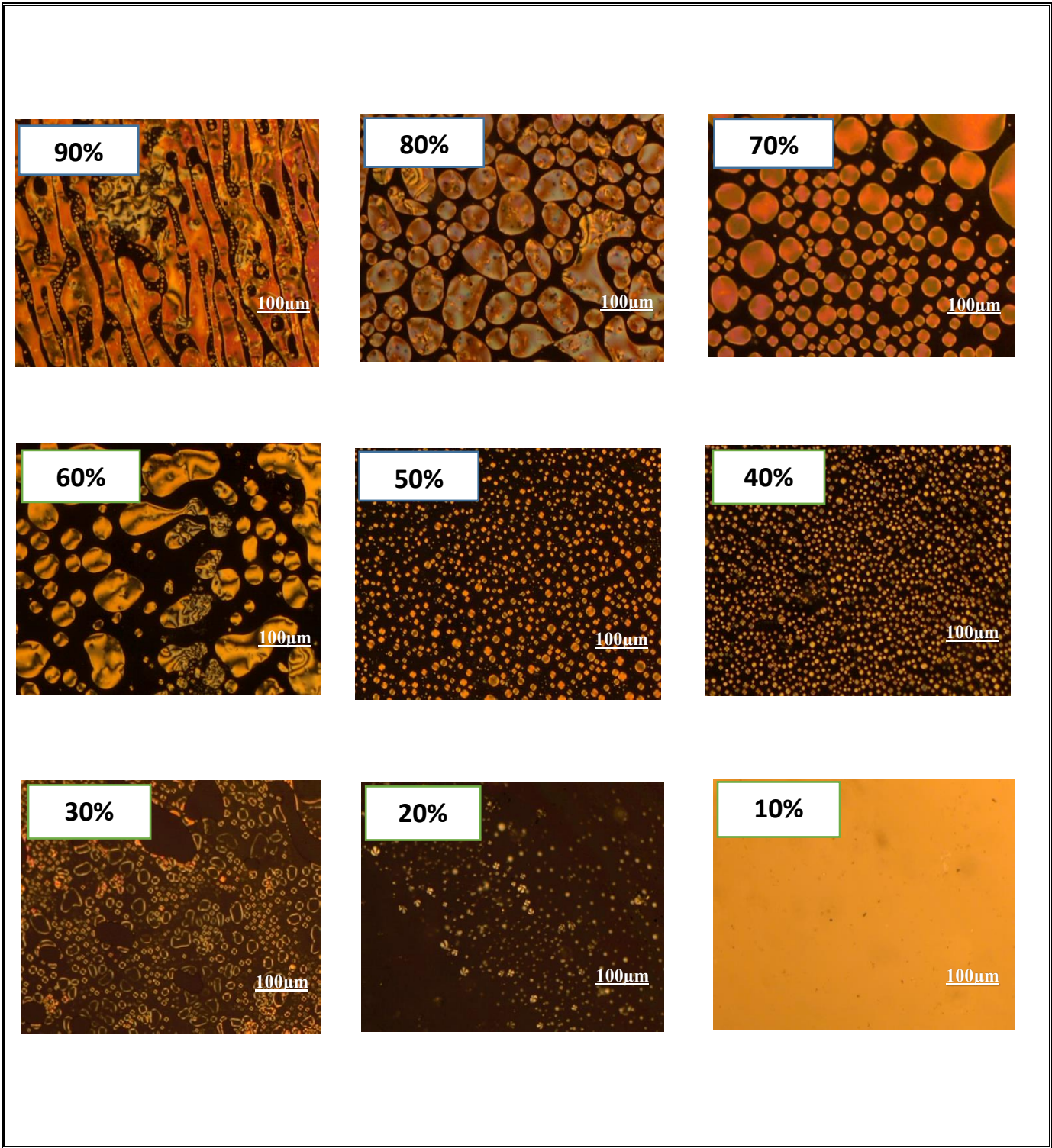


Figure 24 : Morphologie de film PDLC poly(2-EHA/CLR) a température constante et de différentes fractions

Pour des teneurs en CLR comprises entre 10 et 30 %, la morphologie reste homogène, voire presque uniforme, avec très peu — voire aucune — séparation de phase visible. À cette concentration et à la température considérée, le CLR est majoritairement dissous dans la matrice de poly(2-EHA), ce qui limite fortement la nucléation. En conséquence, les domaines de cristal liquide sont absents ou trop petits pour être distingués. Lorsque la teneur en CLR atteint 40 à 50 %, considérée comme une plage optimale pour les films PDLC, de petites microgouttelettes sphériques apparaissent, bien dispersées au sein de la matrice polymère. En augmentant la concentration à 60–70 %, on observe une croissance des gouttelettes, qui deviennent progressivement plus grandes et irrégulières, tandis que le CLR commence à s'imposer comme phase continue. Enfin, à des teneurs élevées (80–90 %), la morphologie évolue vers des structures anisotropes, fibrillaires ou alignées, parfois en bandes. À ce stade, la structure devient instable et souvent désorganisée, reflet d'un déséquilibre dans la séparation de phase

Système PMPS/CLR

A T=60°C

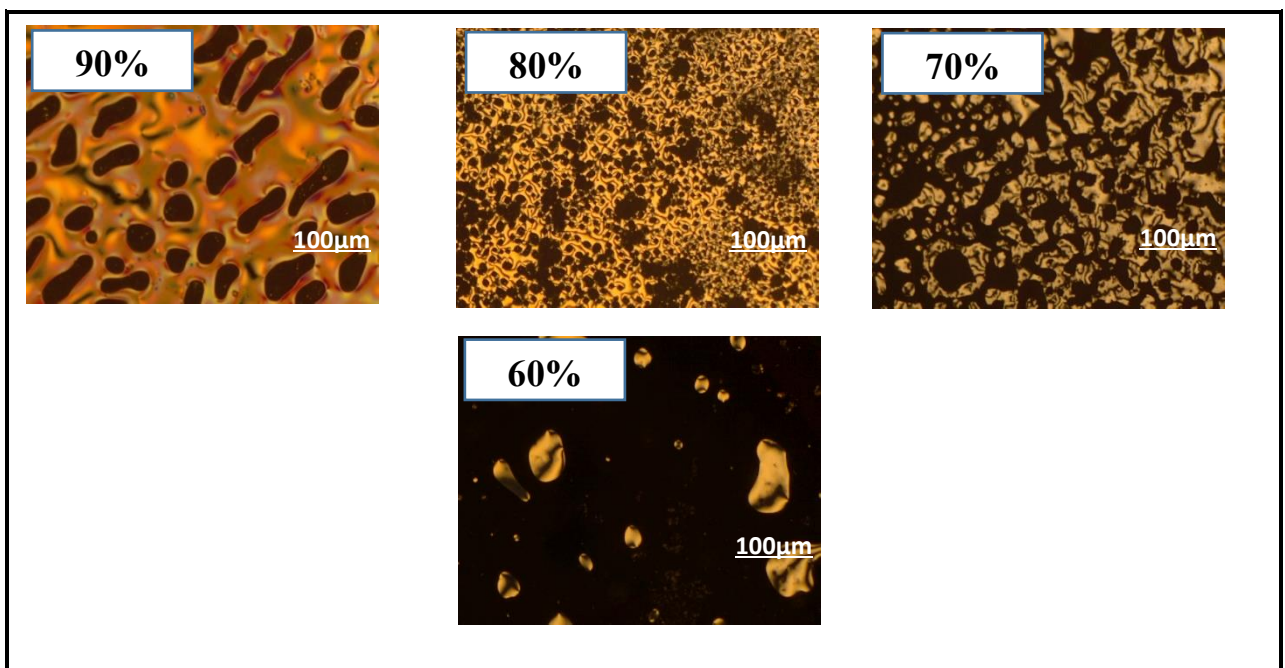


Figure 25 : Morphologie de film PDLC PMPS/CLR à température constante de différentes fractions

À 60 % de CLR, la morphologie se caractérise par des gouttelettes bien définies, de taille relativement large. Lorsque la teneur en CLR atteint 70 %, un réseau plus dense de microgouttelettes apparaît, avec des formes irrégulières, parfois allongées.

À 80 % de CLR, la structure devient nettement plus complexe : on observe une distribution dense de petits domaines. Enfin, à 90 % de CLR, on assiste à une inversion de phase complète. Le cristal liquide (CLR) forme désormais la phase continue, tandis que le PMPS se retrouve sous forme d'inclusions dispersées ou de fibrilles. La morphologie adopte alors un aspect lamellaire ou canaliculaire, avec des domaines allongés et alignés, caractéristiques de cette inversion.

Système PMPS/E7 :

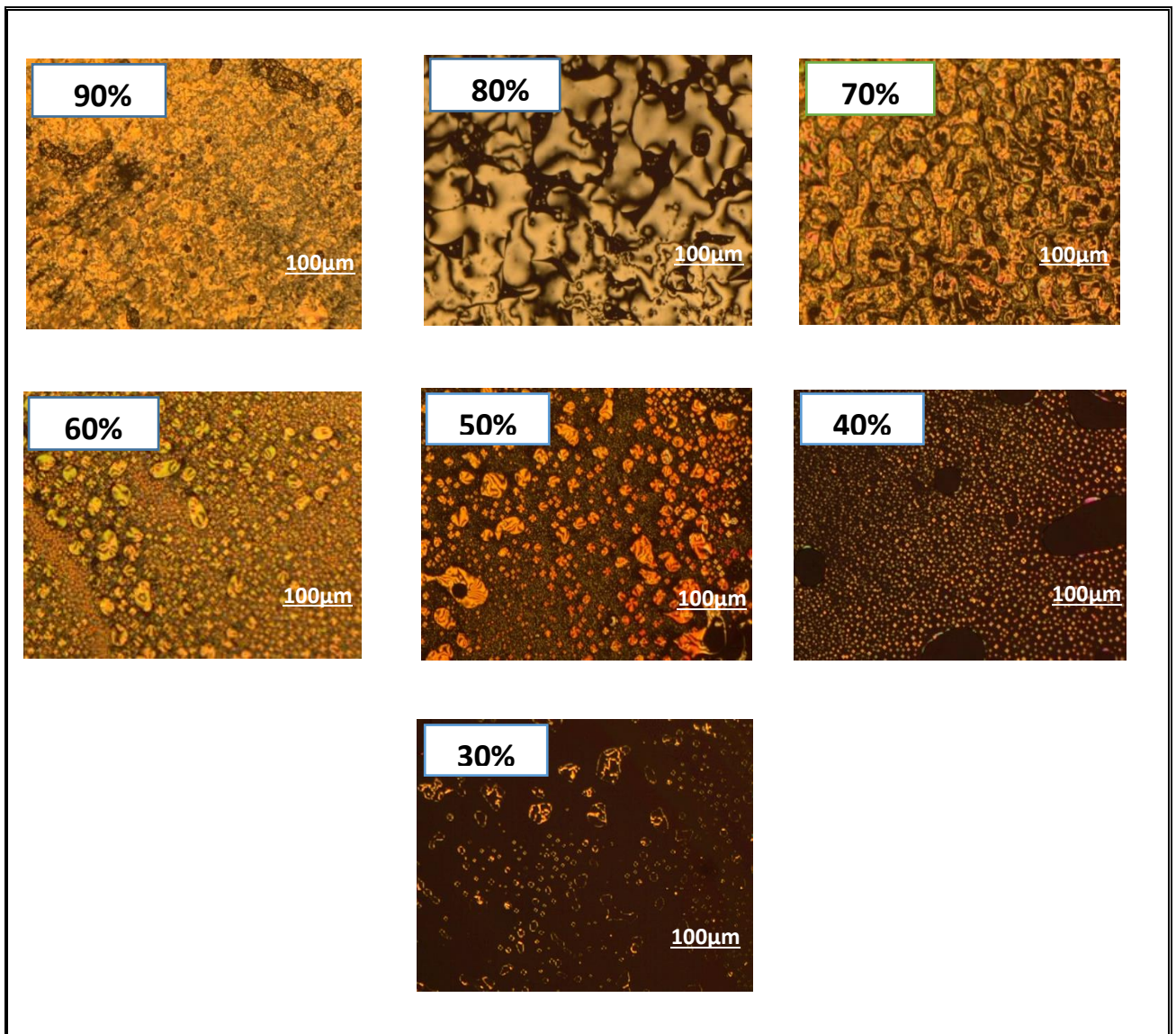


Figure 26 : Morphologie de film PDLC PMPS/E7 a température constante et de différente concentration.

À faible teneur en E7 (30–40 %), la morphologie observée est homogène, caractérisée par de très petites gouttelettes sphériques uniformément réparties dans la matrice. Lorsque la teneur en E7 atteint un niveau optimal (50–60 %), on observe la formation de gouttelettes plus grandes et plus nombreuses. La structure devient alors plus dense et homogène, avec des domaines bien définis.

À cette concentration, la séparation de phase est idéale, ce qui laisse présager d'excellentes propriétés électro-optiques.

Lorsque la teneur en E7 est plus élevée (70–80 %), les domaines deviennent plus irréguliers, parfois allongés ou fusionnés. On s'approche alors d'une transition morphologique : la phase continue commence à s'inverser et le cristal liquide tend à devenir majoritaire.

Enfin, à très forte teneur en E7 (90 %), une inversion de phase est clairement observée : le cristal liquide (E7) constitue désormais la phase continue, tandis que le PMPS se retrouve sous forme d'inclusions dispersées.

II. Adaptation morphologique liée aux changements de température

Nous avons exploré comment les variations de température modifient la configuration morphologique des systèmes p-2EHA/CLR, PMPS/CLR et PMPS/ E7, en influençant la formation, le nombre et les dimensions des gouttelettes de CLR et E7 dans le mélange. La figure suivante représente la morphologie de fraction 70% en CLR de système p2EHA /CLR A différente température de chauffage avec une vitesse de chauffage de l'ordre de 0.5°C/min . L'analyse a porté sur l'impact de la température sur la morphologie des systèmes p-2EHA/CLR et PMPS /CLR PMPS /E7, notamment en ce qui concerne la taille et la densité des gouttelettes de CLR.

Système poly2EHA/CLR

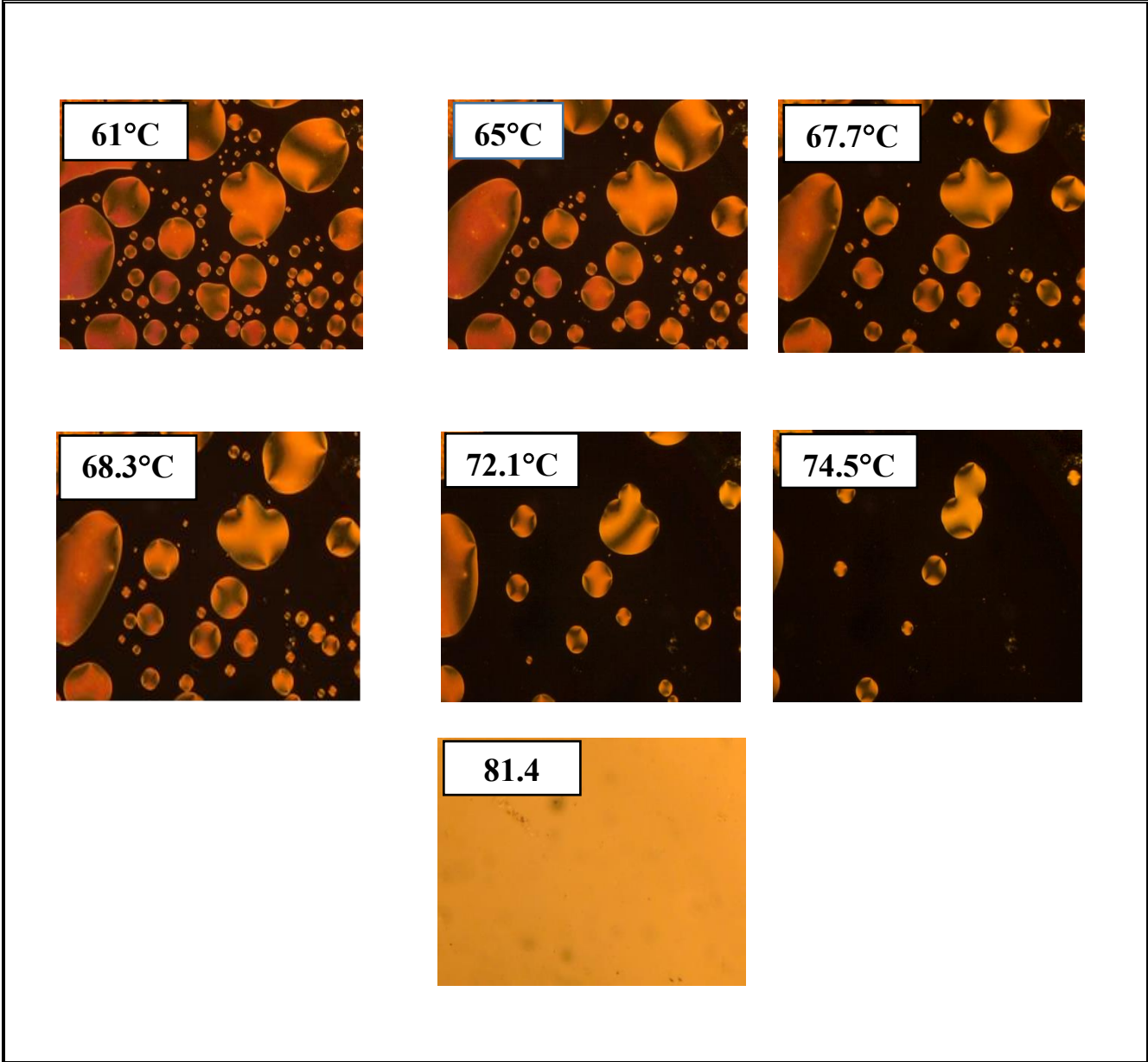


Figure 27 : Morphologie de PDLC poly(2-EHA /CLR) 70% avec des températures variées

Pour PMPS /CLR

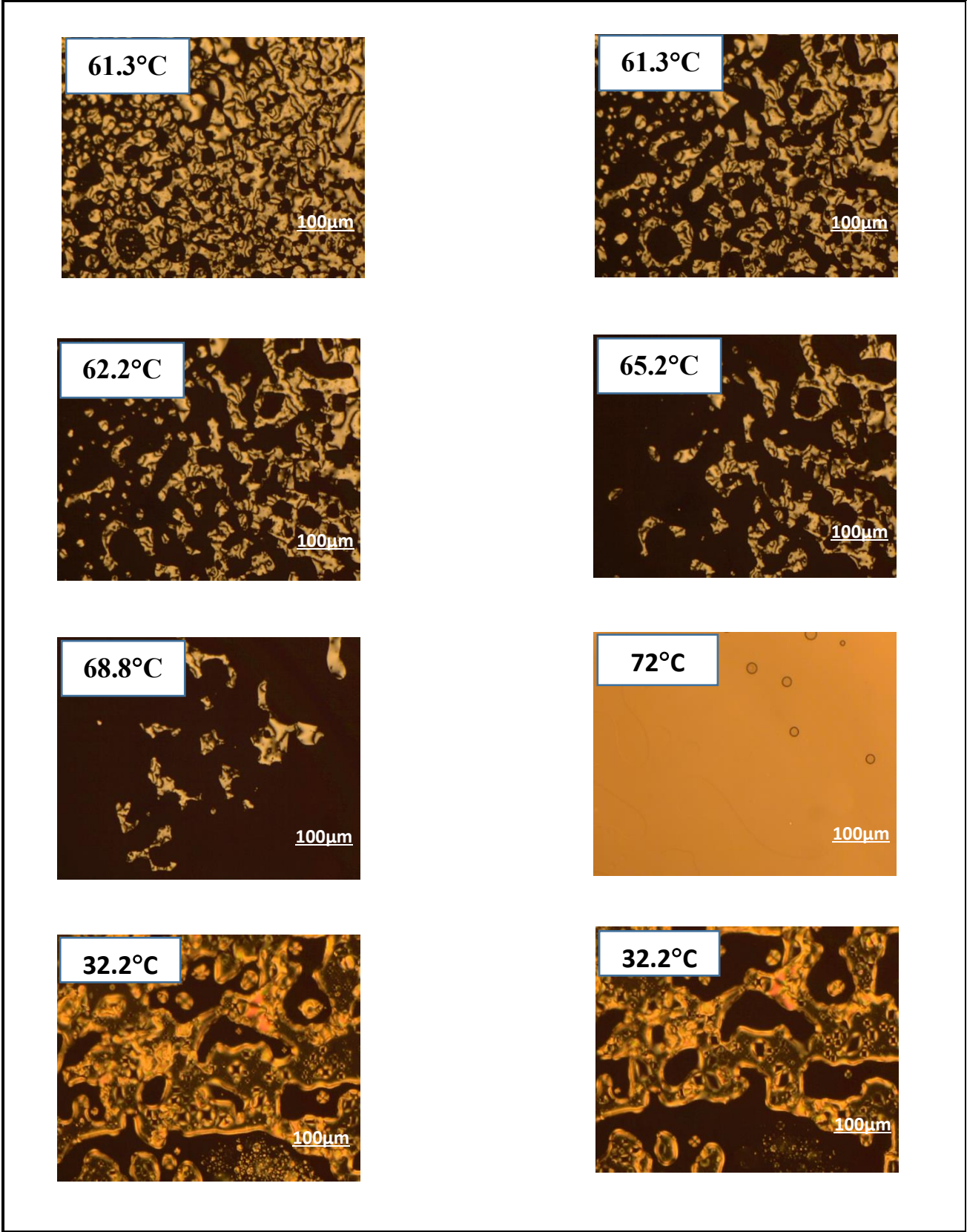


Figure 28 : Morphologie de système PDLC PMPS /CLR 70% à des températures variées

Pour le système PMPS/E7

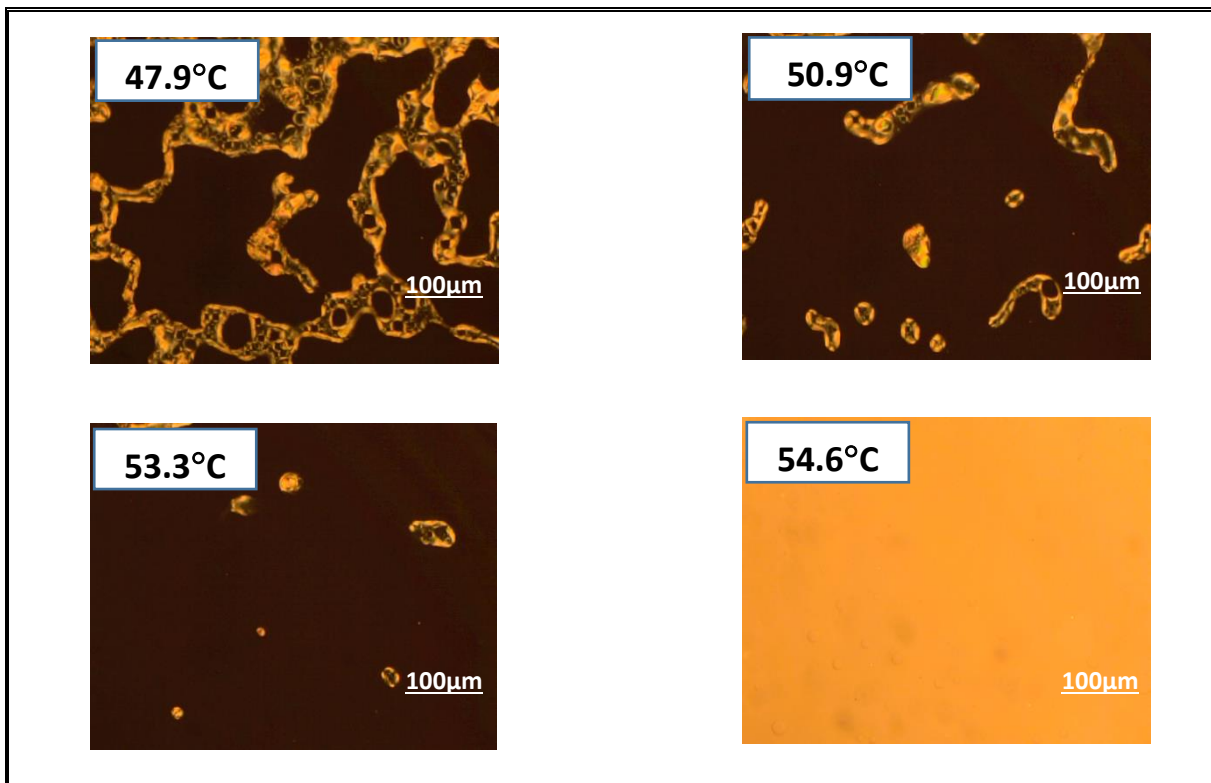


Figure 29: Morphologie de système PMPS /E7 70 % à des températures variées.

III. Diagramme de phases par MOP :

III.1. Diagrammes de phases du système p-2EHA/CLR :

L'élaboration du diagramme de phases repose sur l'observation morphologique via MOP, en fonction d'une concentration croissante de cristal liquide, allant de 10 % à 100 % dans le mélange de départ. Le diagramme de phases a été établi à partir des structures identifiées et des transitions observées au sein des phases à cristal liquide.

La biréfringence et l'alignement du directeur nématique dépendent de la configuration optique utilisée. En l'absence de transition isotrope-isotrope dans notre système, les images ont été systématiquement acquises en polariseurs croisés, dans la région nématique-isotrope.

La transition de phase entre l'état nématique isotrope et l'état isotrope (I) est une transition du premier ordre, caractérisée par une discontinuité du paramètre d'ordre [4].

Les données expérimentales ont été recueillies lors des cycles de chauffage et de refroidissement de trois échantillons contenant différentes concentrations en CLR, afin d'assurer la reproductibilité et la robustesse des mesures.

Il apparaît que la température de transition nématique-isotrope (T_{NI}) demeure globalement stable quelle que soit la concentration en CLR, à l'exception des faibles concentrations où une diminution notable de la T_{NI} est observée à partir de 40 % en CLR. Par ailleurs, une légère hystérèse thermique est constatée entre les courbes de chauffage et de refroidissement pour l'ensemble des échantillons. Cette différence peut être expliquée par la nature du polymère hôte, une matrice linéaire dans laquelle les gouttelettes de cristal liquide sont dispersées de façon aléatoire, tant à l'intérieur du réseau polymérique qu'à sa surface.

Dans le mélange poly(2-EHA)/cristal liquide, c'est surtout la transition N+I (nématique-isotrope) qui domine. Cela montre que le polymère et le cristal liquide sont partiellement miscible.

À cause de cette mauvaise compatibilité, ils forment deux phases séparées dans le matériau.

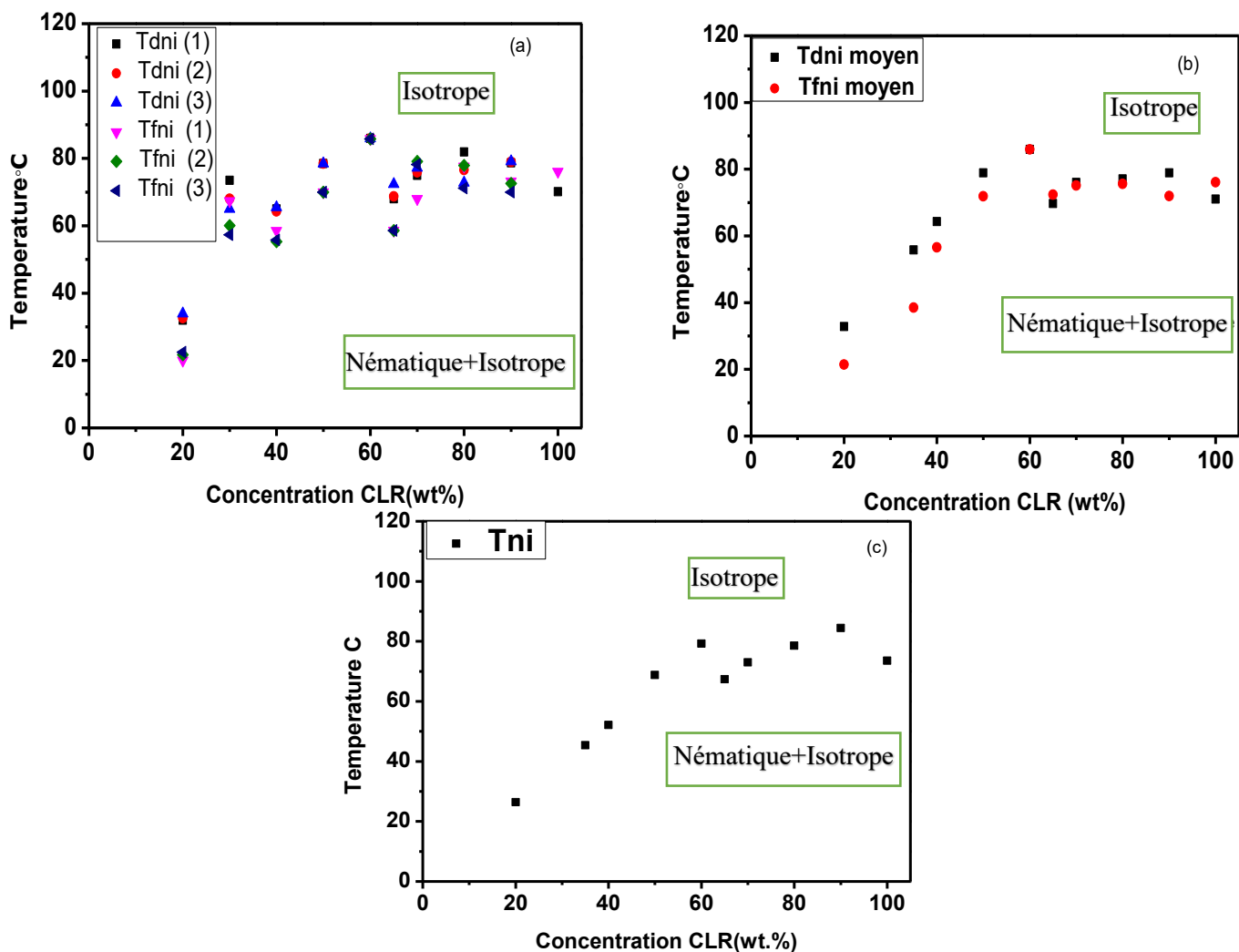


Figure 30: Diagrammes de phase du mélange poly2EHA /CLR lors du refroidissement (a) tous les points T_{NI} refroidissement (b) la moyenne début T_{NI} et fin T_{NI} (c) T_{NI} refroidissement

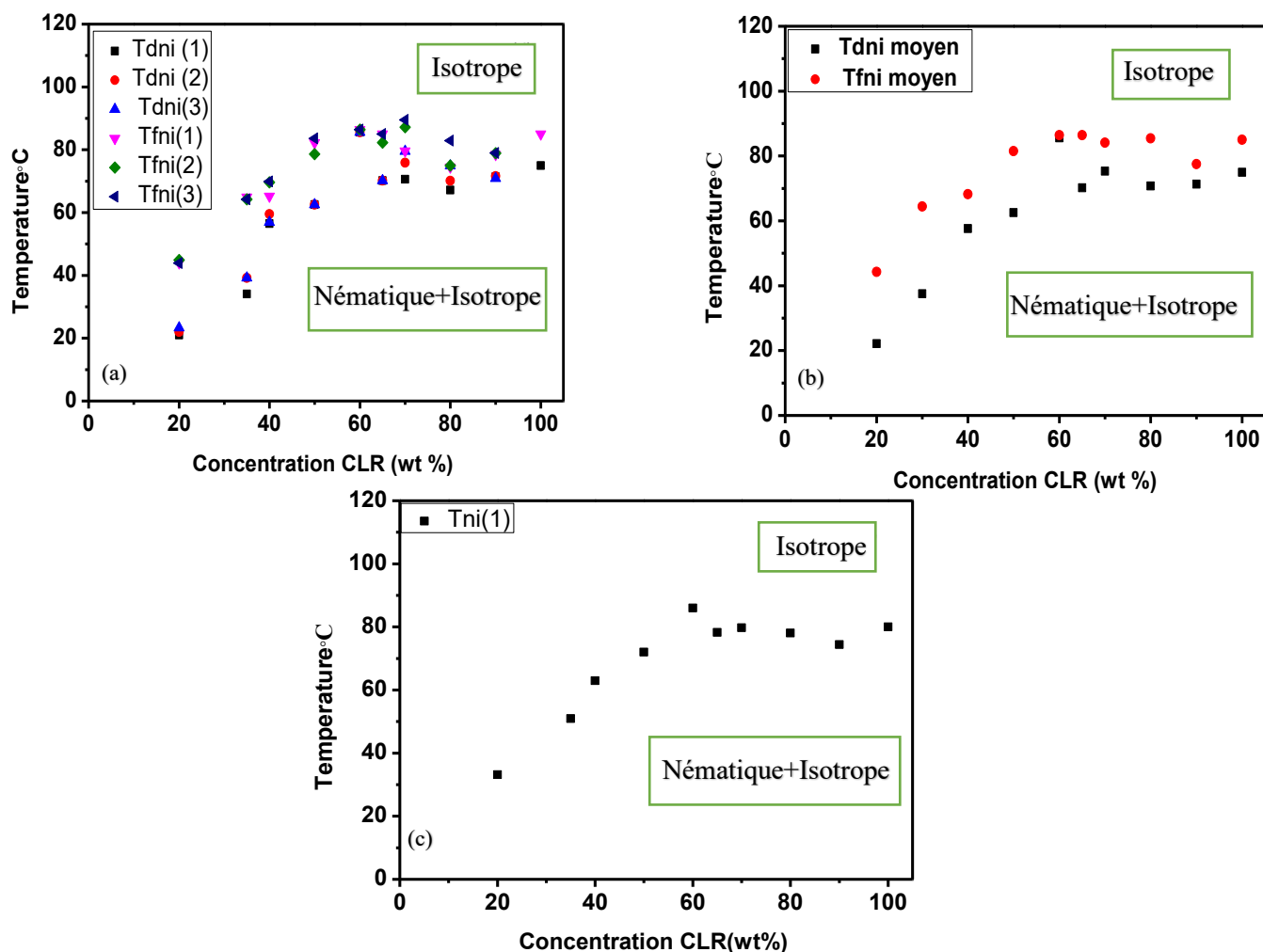


Figure 31: Diagrammes de phase du mélange poly2EHA /CLR lors du chauffage (a) Tous les points T_{NI} de chauffage (b) la moyenne début T_{NI} et fin T_{NI} (c) T_{NI} chauffage.

III.2. Diagrammes de phases du système PMPS/CLR

Nous avons remarqué qu'à faibles concentrations en cristal liquide, le système présente un large domaine isotrope, sans apparition d'une phase intermédiaire de type isotrope + isotrope (I + I), traduisant une bonne homogénéité du mélange. En revanche, à fortes concentrations en cristal liquide, une transition élargie entre les phases nématique et isotrope (N + I) est observée, suggérant une miscibilité préférentielle à haute teneur en cristal liquide. Ce comportement met en évidence l'influence de la composition sur la stabilité des phases et la nature des transitions dans le système PMPS /CLR .

On conclut dans le système PMPS/CLR, à faible concentration en cristal liquide, on observe surtout le domaine isotrope (I), ce qui signifie que le cristal liquide est miscible avec le polymère.

En revanche, quand la concentration en cristal liquide augmente, le domaine N+I devient dominant. Cela montre que le polymère et le cristal liquide est moyennement miscible. À des concentrations très élevées, une certaine compatibilité réapparaît, ce qui suggère une miscibilité partielle entre les deux composants.

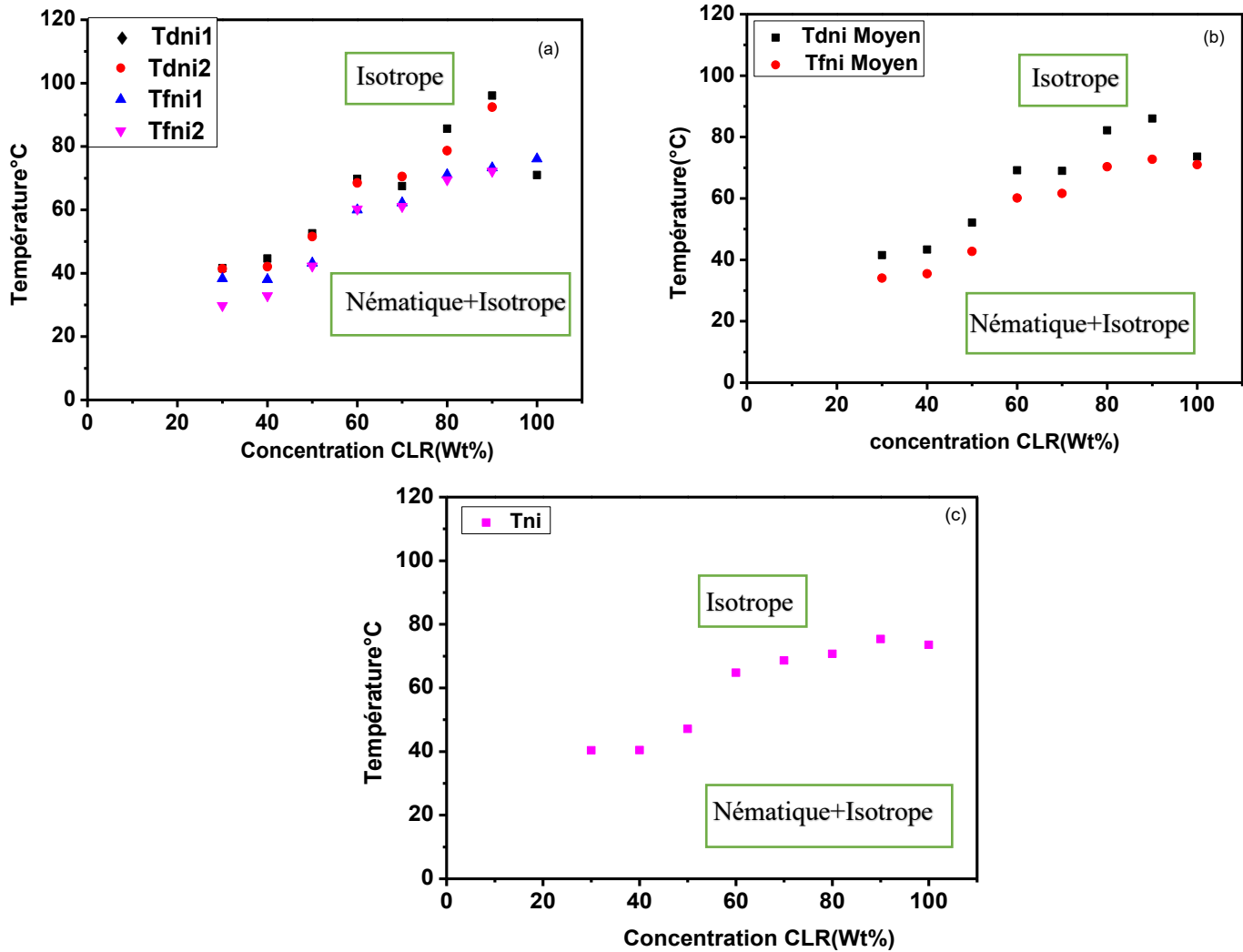


Figure 32 : Les diagrammes de phase de mélange PMPS/CLR de refroidissement (a) tous les points T_{NI} de refroidissement (b) la moyenne de début T_{NI} et fin T_{NI} (c) T_{NI} refroidissement

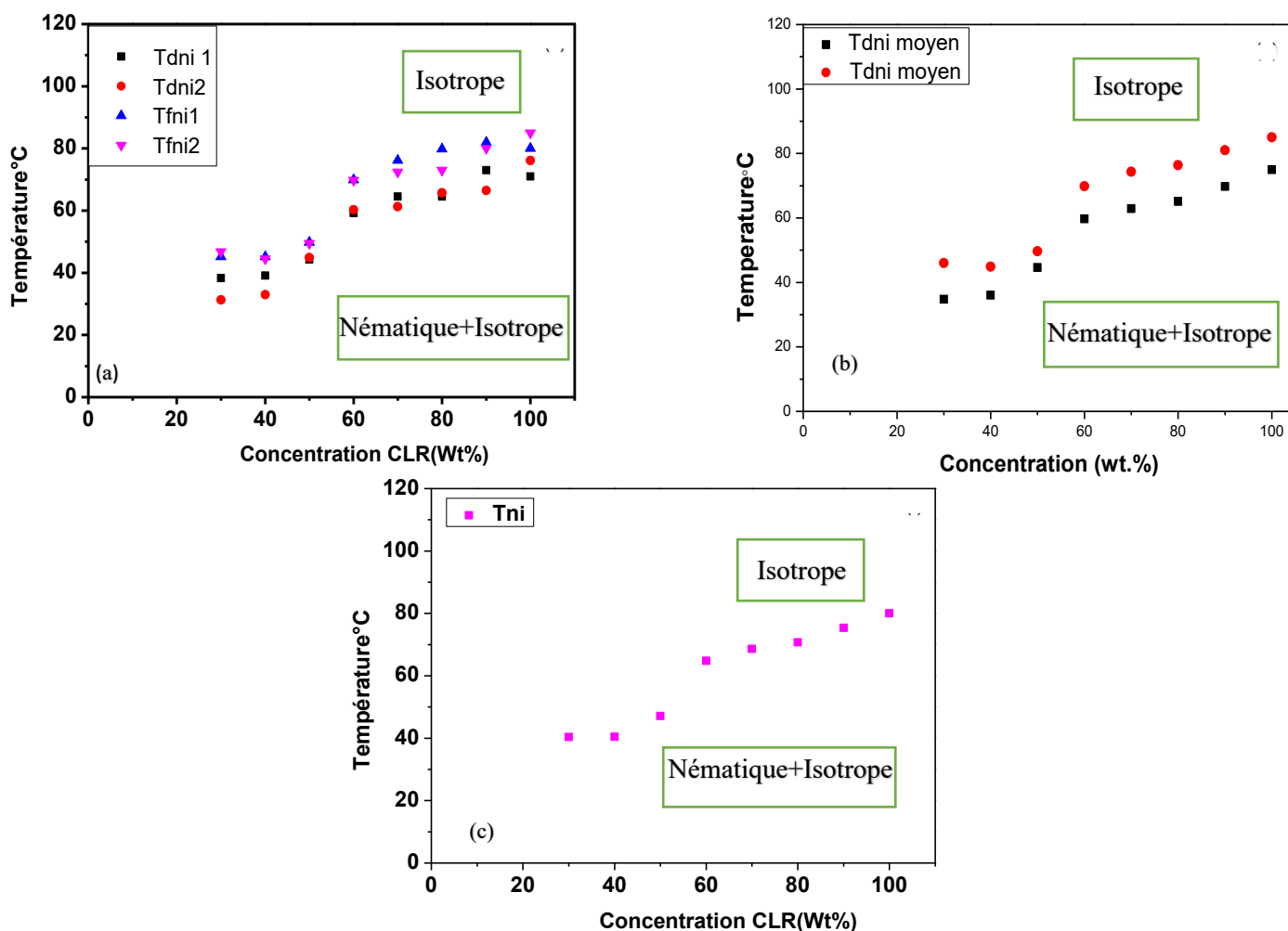


Figure 33: Les diagrammes de phase de mélange PMPS/CLR du chauffage (a) tous les points T_{NI} du chauffage (b) la moyenne début et fin T_{NI} (c) T_{NI} chauffage

III.3. Diagrammes de phases du système PMPS/E7

On remarque une large zone où il reste entièrement dans la phase isotrope. À l'intérieur de cette zone, on observe une transition entre deux états isotropes (I + I) ou le polymère et le cristal liquide ne sont pas miscible, mais celle-ci se produit sur une plage de température très étroite. De la même façon, le passage entre les phases nématique et isotrope (N + I) se fait aussi dans une zone très réduite. Cela montre que les différentes phases sont bien séparées et que les transitions sont assez nettes et les zones de non miscibilité ((N+I) et (I+I)) sont importantes que celle de la zone de miscibilité.

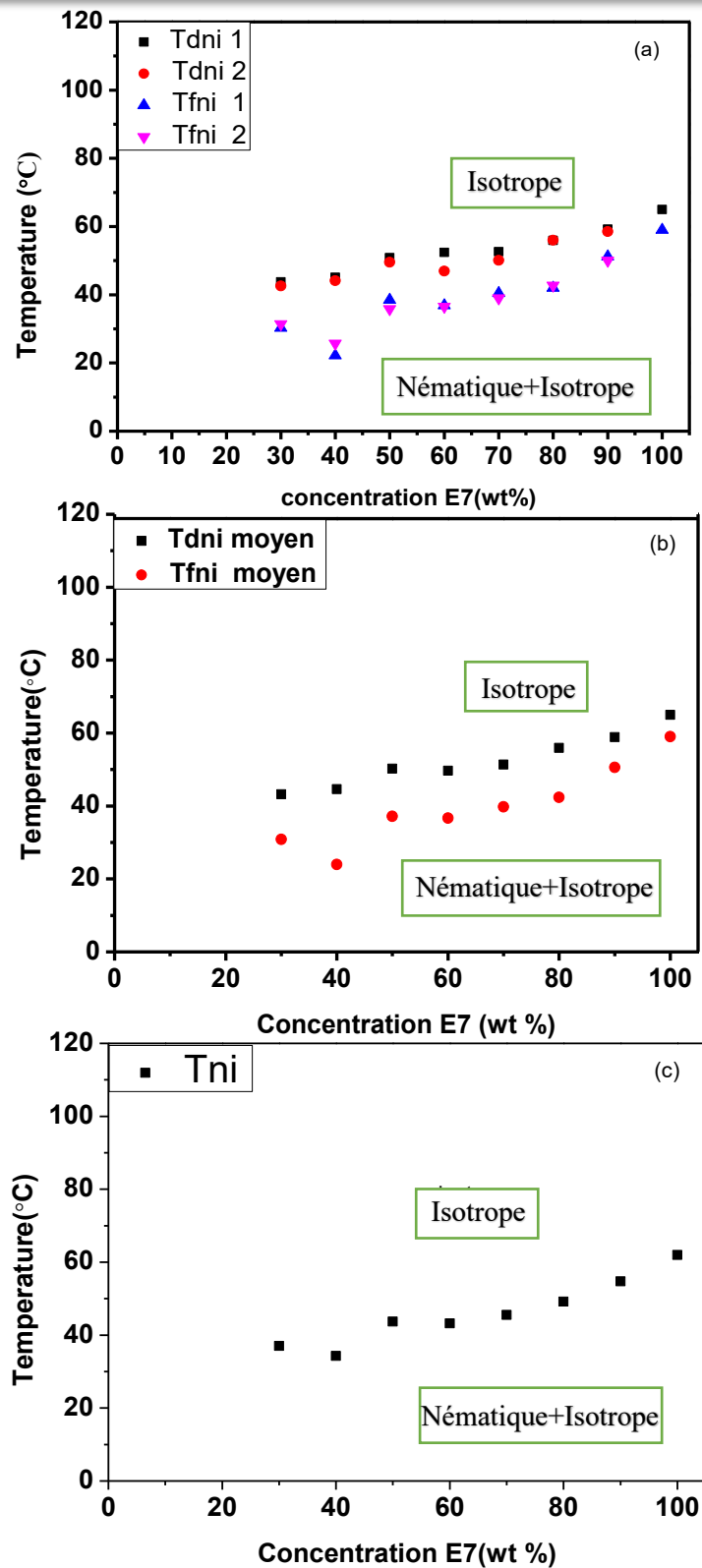


Figure 34 : Diagrammes de phase de mélange PMPS/E7 de refroidissement (a) tous les points T_{NI} de refroidissement (b) la moyenne de début T_{NI} et fin T_{NI} (c) T_{NI} refroidissement

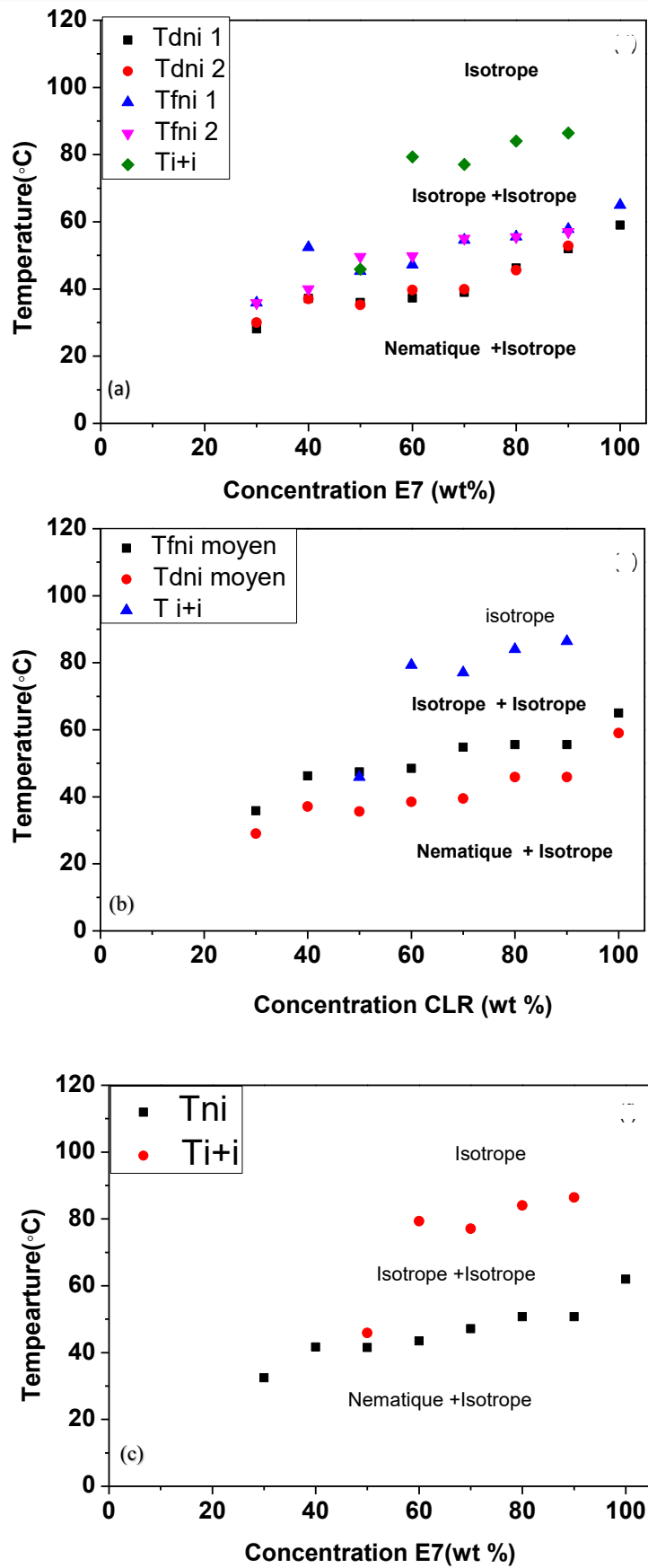


Figure 35 : Diagrammes de phase de mélange PMPS/E7 du chauffage (a) tous les points T_{NI} de chauffage (b) la moyenne de début et fin T_{NI} (c) T_{NI} chauffage.

IV. Comparaisons entre les différents systèmes

IV.1. comparaisons par rapport aux cristaux liquides

IV.1.1. comparaisons poly2EHA /CLR et poly 2eha /E7

Pour le système poly(2-EHA)/E7, on observe trois types de phases : nématique + isotrope (N + I), isotrope + isotrope (I + I) et isotrope (I). La phase I est assez étroite, tandis que la phase de coexistence N + I apparaît sur une large gamme de températures. La température de transition nématique-isotrope (T_{NI}) augmente à faible teneur en cristal liquide, puis semble se stabiliser pour atteindre une valeur élevée pour une certaine concentration. Pour le système poly(2-EHA)/CLR (figure 30) et (figure 31), on ne retrouve par contre que deux types de phases : N + I et I, sans phase de type I + I intermédiaire. La phase I est plus large, surtout à faible concentration en cristal liquide. La T_{NI} augmente avec l'ajout de cristal liquide pour finalement atteindre un maximum à de fortes concentrations, puis se stabiliser. En conclusion, si le système poly (2-EHA)/E7 présente une organisation de phase plus complexe avec une phase intermédiaire (I + I) absente dans le système poly(2EHA)/CLR, il ressort également des différences dans le comportement thermique de ces deux systèmes : la T_{NI} augmente davantage dans le système CLR avant de se stabiliser à forte concentration, alors que dans le système E7, la croissance de la T_{NI} est à privilégier à faible concentration, puis elle reste constante.

Pour le système PMPS/CLR (figure 32) et (figure 33), on ne retrouve que deux domaines de transitions : les transitions nématique + isotrope (N+I) et isotrope (I). Le domaine N+I se restreint légèrement aux faibles fractions massiques de cristal liquide. À l'inverse, le domaine isotrope (I) est relativement plus petit aux faibles fractions de cristal liquide et plus grand aux fortes fractions. Ceci indique une interaction faible ou modérée entre le polymère (PMPS) et le cristal liquide (CLR), qui conduit à la formation d'un domaine de phase mixte (N+I) à faible fraction de cristal liquide.

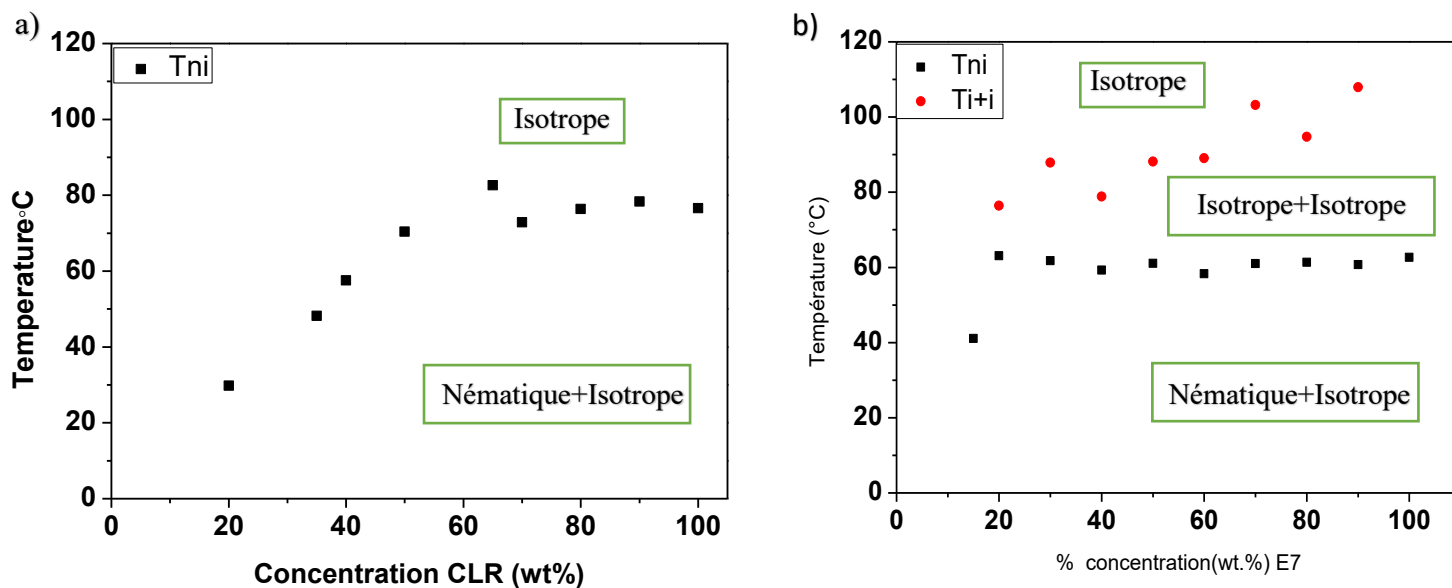


Figure 36: Les diagrammes de phase pour les deux systèmes (a) poly2EHA/CLR b) poly2-EHA/E7 [3].

IV.1.2. comparaison de PMPS/CLR et PMPS / E7

Pour le système PMPS/CLR, on ne retrouve que deux domaines de transitions : la transition nématique isotrope (N+I) et la transition isotrope (I). Le domaine N+I se restreint légèrement aux faibles fractions massiques de cristal liquide, mais a tendance à se réduire aux fortes fractions volumiques. À l'inverse, le domaine isotrope (I) est relativement plus petit aux faibles fractions de cristal liquide et plus grand aux fortes fractions. Ceci indique une interaction faible ou modérée entre le polymère PMPS et le cristal liquide CLR, qui conduit à la formation d'un domaine de phase mixte (N+I) à faible fraction de cristal liquide. Pour le système PMPS/E7, on en retrouve 3 : N+I (domaine nématique et domaine isotrope), I+I (deux phases isotropes séparées) et I. Le domaine N+I est ici plus petit que les autres, indiquant qu'il est relativement moins stable. L'apparition du domaine I+I, qui n'existe pas pour le système PMPS/CLR, indique que le polymère et le cristal liquide E7 sont compatibles différemment, probablement en raison de la structure de l'E7. Cette structure implique des interactions plus complexes qui mènent à une séparation de phase isotrope en plus de la phase mixte habituelle. En résumé, le système PMPS/CLR se comporte comme un système binaire simple avec un domaine de phase N+I dominant à forte fraction, et le système PMPS/E7 comporte un diagramme de phase plus complexe avec un domaine N+I plus petit au profit des transitions I+I et I de plus en plus large, indiquant une interaction différente des composants et une séparation de phase plus importante.

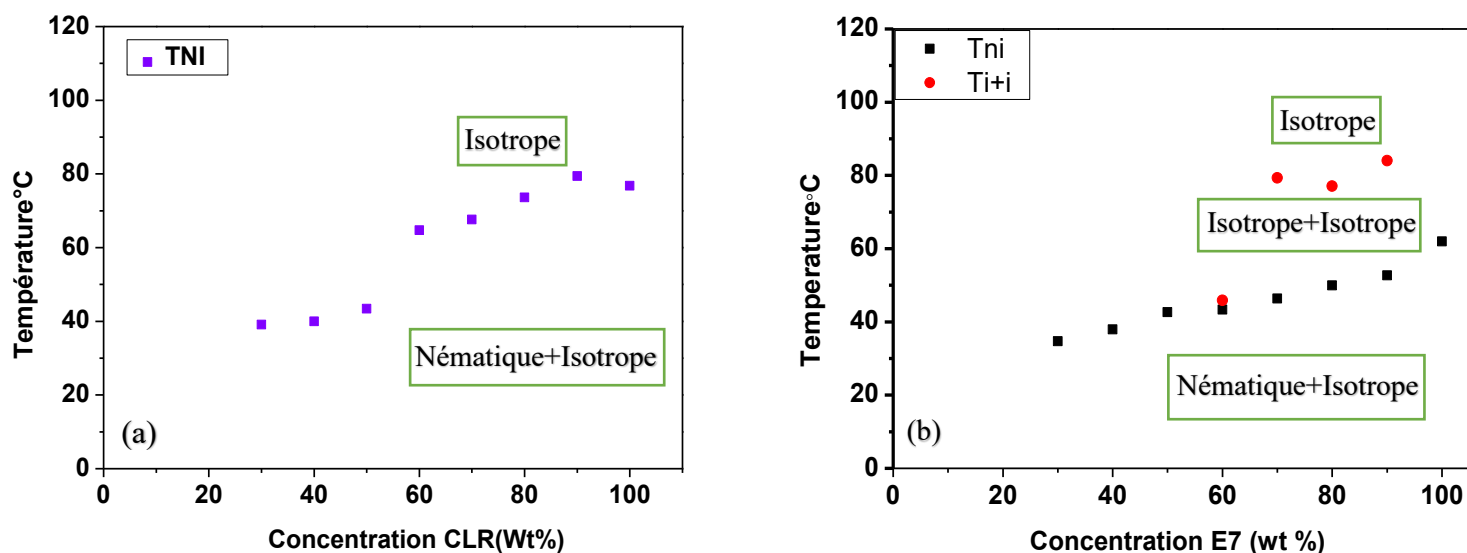


Figure 37 : Diagrammes de phase des deux systèmes a)PMPS/CLR ; b) PMPS/E7

IV.1.3. Comparaison entre de PMPS /CLR et poly2EHA /CLR

Les systèmes PMPS/CLR et poly(2-EHA)/CLR présentent des comportements de transition de phase fondamentalement opposés, révélant l'influence déterminante de la matrice polymère sur l'organisation du cristal liquide. Dans le cas du PMPS/CLR, la phase de coexistence nématique-isotrope (N+I) est très restreinte, laissant place rapidement à une phase isotrope (I) dominante. Ce comportement traduit une interaction limitée entre les chaînes de PMPS et les mésogènes du CLR, qui ne favorise pas une stabilité prolongée de la phase mixte. À l'inverse, dans le système poly(2EHA)/CLR, la situation s'inverse radicalement : le domaine N+I s'élargit considérablement, témoignant d'un meilleur couplage entre le polymère et les cristaux liquides, ce qui stabilise la coexistence des deux phases sur une large plage de température. Cependant, cette stabilité accrue de la phase N+I se fait au détriment du domaine I+I, qui devient étroit voire marginal, suggérant une faible propension à la séparation de deux phases isotropes. En somme, le système PMPS/CLR privilégie une transition rapide vers le désordre isotrope, tandis que poly(2-EHA)/CLR favorise une coexistence prolongée entre ordre et désordre, d'interaction polymère-cristal liquide diamétralement opposées. révélant deux dynamiques

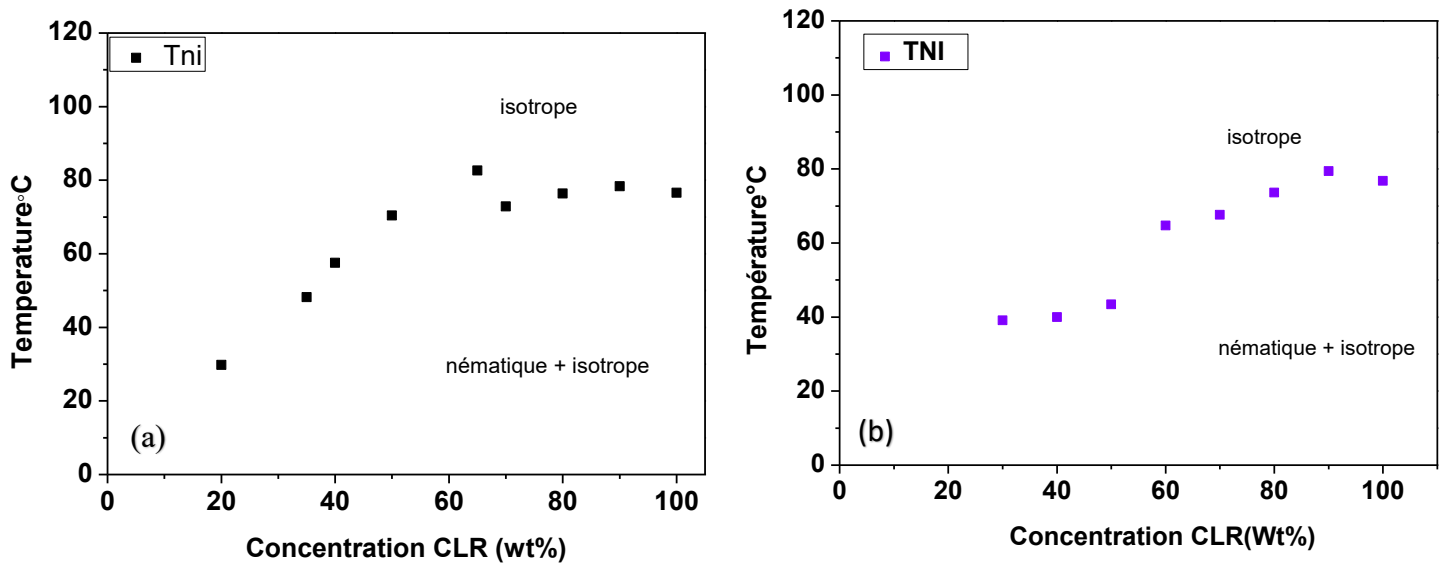


Figure 38: diagrammes de phase des deux systèmes (a)poly2-EHA/CLR ; (b) PMPS /CLR

Conclusion :

Ce chapitre présente les résultats d'observations réalisées par microscopie optique polarisée sur des composites préparés avec différentes concentrations de LC, recyclé et pur (E7). Les morphologies révélées par microscopie optique polarisée (MOP) ont été analysées et des diagrammes de phase ont été établis à partir du suivi thermo-optique de la transition de phase nématique-isotrope. Cette étude comparative a pour objectif de mettre en évidence les différences entre les différents systèmes PDLC étudiés.

Références

- [1] Beaudoin, M.-A. (2008). *Structure moléculaire et polymorphisme liquide cristallin: Synthèse, caractérisation et simulation atomistique de cristaux liquides* [Thèse de doctorat, Bibliothèque et Archives Canada]. Library and Archives Canada.
- [2] Pellat-Finet, P. (2009). *Optique de Fourier: Théorie métaxiale et fractionnaire*. Springer Science & Business Media.
- [3] Beaudoin, M.-A. (2008). *Structure moléculaire et polymorphisme liquide cristallin: Synthèse, caractérisation et simulation atomistique de cristaux liquides* [Thèse de doctorat, Bibliothèque et Archives Canada]. Library and Archives Canada.
- [4] Thoen, J., Marynissen, H., & Van Dael, W. (1982). Temperature dependence of the enthalpy and the heat capacity of the liquid-crystal octylecyanobiphenyl (8CB). *Physical Review A*, 26(6), 2886–2892. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.26.2886>

Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude était d'étudier les cristaux liquides dispersés dans des polymères (PDLC) par la méthode TIPS. Ces hybrides ont été fabriqués à partir de poly(acrylate de 2-éthylhexyle) (p-2-EHA) et de polyméthylphénylsiloxane (PMPS), avec des cristaux liquides recyclés d'écrans LCD industriels, et avec du PMPS et des cristaux liquides E7. Ce nouveau matériau est destiné à des applications dans divers domaines technologiques et industriels. Le développement de ces polymères à cristaux liquides dispersés représente une avancée majeure dans le domaine des matériaux intelligents, ouvrant la voie à de nouveaux dispositifs innovants et à des systèmes adaptatifs capables de répondre à l'évolution des besoins. Le premier chapitre de cette étude propose une revue détaillée de la littérature sur les méthodes de préparation des cristaux liquides et des polymères, ainsi que sur les composites PDLC et leurs diverses applications. Le deuxième chapitre se concentre sur les méthodes de caractérisation utilisées et leurs principes de fonctionnement. Des techniques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la microscopie optique polarisée (MOP) ont été utilisées pour analyser en profondeur les propriétés thermiques et structurales des systèmes PDLC étudiés. Les résultats obtenus grâce à ces techniques ont permis de conclure que la spectroscopie FTIR a permis d'identifier les bandes d'absorption du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) (p-2-EHA) et des cristaux liquides recyclés (CLR), et que ces bandes s'affaiblissent progressivement avec la diminution de la teneur en CLR. L'analyse thermique DSC permet de détecter les transitions de phase dans différents systèmes PDLC, tandis que la microscopie MOP permet d'identifier les phases de cristaux liquides et de suivre la température de transition nématique-isotrope. Le chapitre 3 décrit une analyse morphologique approfondie de la microscopie optique polarisée (MOP), en se concentrant sur l'effet de la température sur la morphologie des mélanges étudiés. Les expériences de chauffage sur les films PDLC montrent également des changements d'état du matériau, illustrant leur potentiel pour la modulation de la lumière. En résumé, ces études approfondies sur les propriétés et le comportement des systèmes PDLC ont permis d'améliorer la compréhension de ces matériaux intelligents et d'ouvrir la voie à des applications innovantes, notamment pour la conception de fenêtres d'opacité contrôlables.

Résumé :

Le présent mémoire concerne le développement et l'étude de nouveaux matériaux composites de type PDLC qui comprennent des cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère fabriquée par la méthode de préparation TIPS. Les compositions préparées sont des mélanges de poly(2-éthylhexyl acrylate) et de cristal liquide recyclé, des polyméthylphénylsiloxanes et de cristal liquide recyclée et des polyméthylphénylsiloxanes cristal liquide E7. Les formulations ont été préparées, et les composés développés ont été étudiés à l'aide du FTIR, de la DSC et de la microscopie optique.

Abstract

This thesis concerns the development and study of new PDLC-type composite materials that comprise liquid crystals dispersed in a polymer matrix manufactured by the TIPS preparation method. The compositions prepared are blends of poly(2-ethylhexyl acrylate) and recycled liquid crystal, polymethylphenylsiloxanes and recycled liquid crystal and polymethylphenylsiloxanes liquid crystal E7. The formulations were prepared, and the compounds developed were studied using FTIR, DSC and optical microscopy.

ملخص

تتكون من بلورات سائلة PDLC تتعلق هذه الأطروحة بتطوير ودراسة مواد مركبة جديدة من نوع التركيبات التي تم تحضيرها عبارة عن TIPS مشتتة في مصفوفة بوليمرية مصنعة بطريقة تحضير خلطات من بولي (2-إيثيل هكسيل أكريلات) وبلورات سائلة معاد تدويرها، وبولي ميثيل فينيل تم E7 سيلوكسانس وبلورات سائلة معاد تدويرها وبلورات سائلة من بولي ميثيل فينيل سيلوكسانس والفحص DSC و FTIR تحضير التركيبات ودراسة المركبات التي تم تطويرها باستخدام تقنية المجهر البصري.