

Dans ce premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique du cristal liquide, les polymères, les réseaux de polymères et les composites polymère/cristal liquide pour les quels les principales caractéristiques, les propriétés thermodynamiques et les méthodes de synthèses de ces matériaux seront exposés.

## **I. L'état de cristal liquide :**

### **I. 1. Historique :**

L'originalité des cristaux liquides tient au fait qu'il est très facile d'agir sur leur structure, par des agents physiques extérieurs. Les cristaux liquides ont présenté il y a plus d'un siècle un intérêt purement académique, mais à la suite de longs travaux et de la mise en évidence de nouveaux effets d'une importance technologique considérable, l'étude de ces corps connaît, depuis les années soixante dix, un développement rapide.

-Au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle, Virchow, Mettenheimer et Valentin [38] ont remarqué que la fibre nerveuse qu'ils étudiaient formait une substance fluide qui montrait un état étrange lorsqu'on l'observait sous lumière polarisée. Ils n'ont pas réalisé que c'était une phase inconnue mais la première observation des cristaux liquides leur est tout de même attribuée.

-En 1877, Otto Lehmann [39, 41] utilisa un microscope à lumière polarisée avec un système à température échelonnée pour observer les phases de transition de certaines substances et trouva que l'une d'elles passait par une phase liquide trouble pendant la transition liquide/solide. Il remarque aussi que cette phase trouble était optiquement anisotrope (terme que nous définirons plus tard) et qu'elle possédait simultanément des propriétés d'un liquide (fluidité, formation de gouttelettes, coalescence des gouttes par contact, etc.) et des propriétés d'un cristal solide. Mais Lehmann pensa que ceci était une simple phase d'imperfection.

-En 1888, les botanistes autrichiens F.Reinitzer et R. Virchow [40] menèrent les mêmes expériences et furent les premiers à suggérer que cette phase trouble était une nouvelle phase. Ils furent les premiers à mettre en évidence l'état cristal liquide et déposèrent un brevet de découverte.

-Le premier cristal liquide synthétique, le p-azoxyanisole, a été produit par Gatterman et Ritschke, à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle [42]. Depuis, de nombreuses substances peuvent être synthétisées et il est possible de produire des cristaux liquides avec certaines propriétés définies.

- P.Chatelain a développé une méthode permettant d'aligner les molécules dans une direction par rapport aux parois qui entourent le cristal liquide [43].

- En 1922, G. Friedel [44] définit clairement les trois grandes catégories de cristaux liquides et expliqua l'effet du champ électrique sur l'orientation des molécules.

-Entre les deux guerres, Oseen et Zöcher [45] développèrent les bases mathématiques pour l'étude des cristaux liquides.

-Dans les années cinquante, l'américain Brown, le russe Chistiakoff et les britanniques Gray et Frank participèrent au regain d'intérêt pour les cristaux liquides. Maier et Saupe formulèrent une théorie microscopique; Frank, Leslie et Ericksen des théories sur les systèmes statiques et dynamiques [46, 47].

- En 1963, Williams découvrit que la lumière ne passait pas de la même manière à travers un cristal liquide lorsqu' il était stimulé par une charge électrique [48].

- En 1968, Heilmeyer, [49, 50] un scientifique du R.C.A. conçut un système utilisant ce concept. Le succès du prototype marqua le début de la technologie des LCD (liquid crystals display). Mais un matériau stable était nécessaire pour la commercialisation des premiers LCDs.

## **I. 2. Organisation structurelle :**

Les matériaux communément appelés "Cristaux liquides" sont des arrangements cristallins possédant donc les propriétés spécifiques du cristal mais aussi d'autres caractéristiques propres à la phase cristal liquide qui n'existe que dans certains cristaux.

Un cristal liquide est caractérisé par un ordre tridimensionnel d'orientation et de position alors qu'il y a à la fois désordre d'orientation et de position dans un liquide.

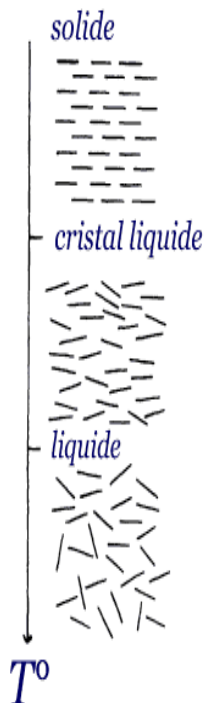
Dans cette phase intermédiaire appelée mésophase les molécules de cristal liquide possèdent la capacité de couler comme un liquide ordinaire, mais peuvent aussi s'organiser en domaine mono-cristallin comme dans les solides [51].

### I. 2. 1. La notion d'ordre au sein du cristal:

Une phase cristal liquide est caractérisée par un certain ordre d'orientation des molécules et un désordre de position au moins partiel (Figure I. 1).

- ✓ Dans un solide, les molécules sont contraintes à occuper seulement certaines positions: c'est **l'ordre positionnel**.
- ✓ Ces positions spécifiques contraignent les molécules de s'orienter en fonction des autres: c'est **l'ordre orientationnel**.

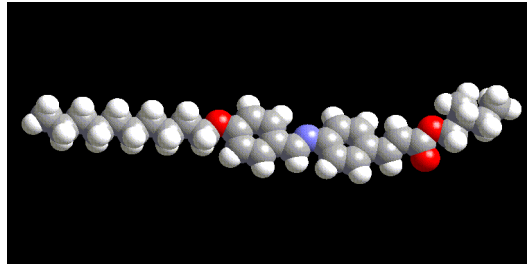
Prenons l'exemple du matériau utilisé par Reinitzer [40] lors de ses expériences en 1888:



- A  $20^\circ\text{C}$  on est en phase solide, les molécules du cristal sont rangées avec un ordre de position et d'orientation.
- A  $71^\circ\text{C}$ , le solide fond, mais le "liquide" résultant est trouble. L'ordre positionnel a disparu mais toutes les molécules ont plus ou moins gardé leur orientation d'origine.
- Si on continue à augmenter la température, on remarque un autre changement à  $85^\circ\text{C}$ . Le liquide trouble devient clair. On a obtenu une phase liquide classique où ne subsiste aucun ordre.

**Figure I. 1:** Le cristal liquide est une phase intermédiaire entre la phase solide et la phase liquide.

L'élongation permet de fortes forces d'attraction lorsque les molécules sont alignées parallèlement. De plus, les molécules se rencontrent moins lorsque celles-ci tendent toutes vers la même direction. Cela permet de stabiliser les phases alignées. L'extrémité flexible semble donner plus de liberté à la molécule afin qu'elle puisse se positionner plus facilement entre les autres molécules alors que celles-ci se déplacent de manière chaotique.



*Figure I. 2 : Les caractéristiques des molécules constituant les cristaux liquides.*

-La molécule doit être de forme allongée. Elle doit être plus longue que large, de façon significative.

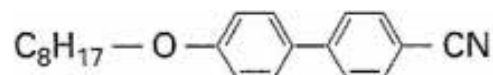
-La molécule doit être rigide en son centre.

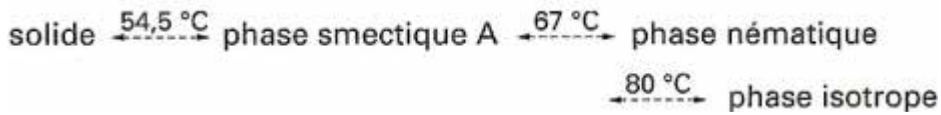
On a coutume de distinguer les cristaux liquides thermotropes, pour lesquels les transitions de phases sont induites par des variations de températures, des cristaux liquides lyotropes [52-54] dont les changements d'état sont contrôlés par la dilution par un solvant.

**I. 2. 1. a. Les cristaux liquides thermotropes**, sont constitués de molécules organiques dont la géométrie conditionne fortement les structures mésomorphes. Un cœur rigide formé de cycles aromatiques donne la forme générale du motif mésogène. Les molécules allongées (dites calamitiques), en forme de bâtonnets produisent généralement des phases nématique et smectique.

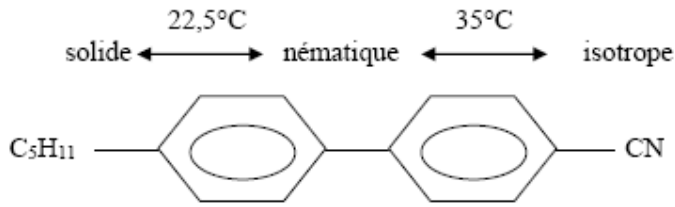
Exemples :

- p-n-octyloxy-p'-cyanobiphényle (8OCB)





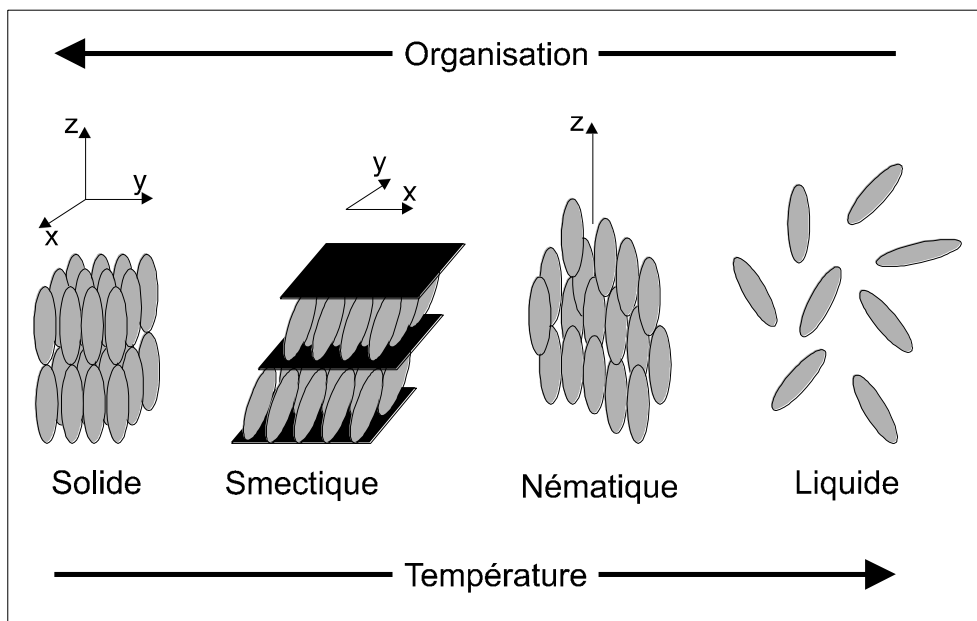
- 4'-n-Pentyl-4-cyanobiphényle (5CB)



Les molécules en formes de disques (discoïdes) génèrent plutôt des phases nématiques et colonnaires.

**I. 2. 1. b. Les cristaux liquides lyotropes**, sont obtenus par mise en solution de molécules de tensioactifs (savon) dans un ou plusieurs solvants. Le motif mésogène est un assemblage supramoléculaire : les molécules amphiphiles de tensioactifs s'organisent en film ou membrane séparant les parties aqueuses et hydrophobe. Selon leur topologie, ces films forment des micelles, des lamelles ou des cylindres qui peuvent s'ordonner en phase nématique, smectique ou colonnaire.

**I. 2. 2. Les différents types d'ordre d'un cristal liquide thermotrope :**

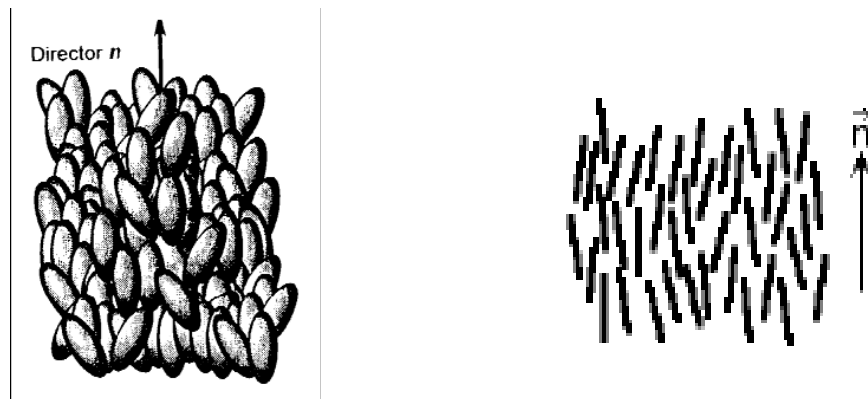


**Figure I.3 :** Organisation des cristaux liquide dans les principales mésophases : cristal (solide), smectique, nématique et liquide (isotrope).

Pour la structure de type bâtonnets on passe progressivement par augmentation de température d'une phase solide à des phases smectique, nématique puis isotrope, comme l'illustre la figure I. 3. Les différentes phases liquides cristallines se caractérisent par le degré d'organisation des molécules en fonction de la température. Les caractéristiques des principales mésogènes sont les suivantes : [55, 56]

### I. 2. 2. 1. La phase nématique ( $N$ ) :

Les molécules qui possèdent des forces intermoléculaires et restent parallèles par rapport aux autres, forment le cristal nématique. La phase nématique est fluide, mais les molécules s'alignent parallèlement, même si elles se déplacent aléatoirement. On a donc un ordre orientationnel, mais pas d'ordre positionnel. La direction moyenne locale des axes moléculaires est alors repérée par un vecteur  $n$  unitaire, le directeur de la phase nématique. En représentant schématiquement les molécules nématogènes (c'est-à-dire pouvant donner une phase nématique) par des formes elliptiques allongées, une "image microscopique" d'une phase nématique parallèle donnerait le schéma de la figure I.4. Cette phase est la plus connue, la plus simple et aussi celle que l'on retrouve le plus souvent dans les cristaux liquides.

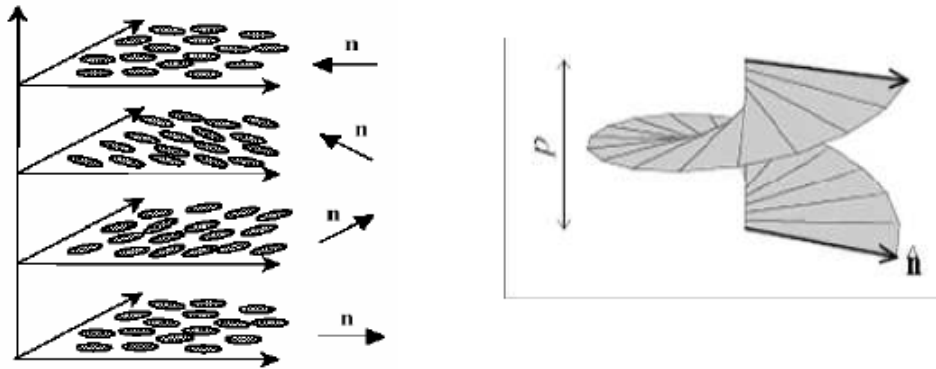


**Figure I.4 :** Alignement global des molécules suivant le directeur nématique moyen dans une phase nématique.

### I. 2. 2. 2. La phase cholestérique ( $N^*$ ) :

La phase cristal cholestérique ou encore cristal chiral nématique (la molécule est chirale) est une phase différente: les molécules possèdent des forces

intermoléculaires qui favorisent l'alignement, avec un léger angle. Dans cette phase, la direction n'est pas fixée dans l'espace comme dans une phase nématique. La direction pivote progressivement à travers l'échantillon.



*Figure I. 5 : La structure de la phase cholestérique et l'orientation du directeur dans une phase cholestérique en fonction du pas d'hélice.*

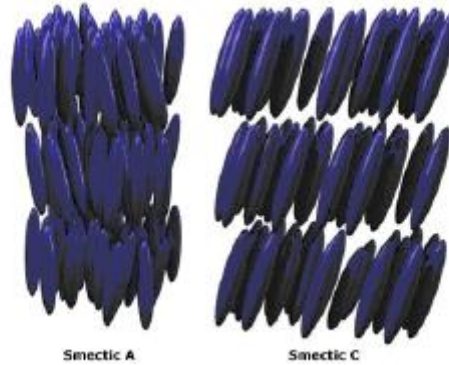
Ceci mène à la création d'une structure hélicoïdale : l'axe directeur tourne progressivement le long d'un axe perpendiculaire que l'on appelle l'axe hélicoïdal. Le pas de l'hélice, est d'un ordre de grandeur bien supérieur aux dimensions moléculaires (~3000 Angström). Cet effet de rotation présent dans les cristaux cholestériques produit des propriétés optiques intéressantes.

### **I. 2. 2. 3. La phase smectique (S) :**

Une substance peut posséder l'une ou l'autre phase mais pas les deux. La troisième phase est la phase smectique, (du grec savon). Dans les smectiques, les molécules sont davantage ordonnées (la plus proche du solide) : leurs centres dans des plans parallèles les uns aux autres. Il existe un grand nombre de phases smectiques bien que deux sous classes aient été plus largement étudiées :

- *les smectiques A* dans lesquels les molécules ont leur grand axe perpendiculaire aux plans.

- *les smectiques C* dans lesquels le grand axe est incliné par rapport aux plans, de telle sorte que les molécules peuvent tourner sur un cône d'axe perpendiculaire aux plans.



*Figure I. 6: Structures des smectiques A et C.*

Les premiers chercheurs remarquèrent que ces phases de cristal liquide possédaient des propriétés mécaniques évoquant celles du savon.

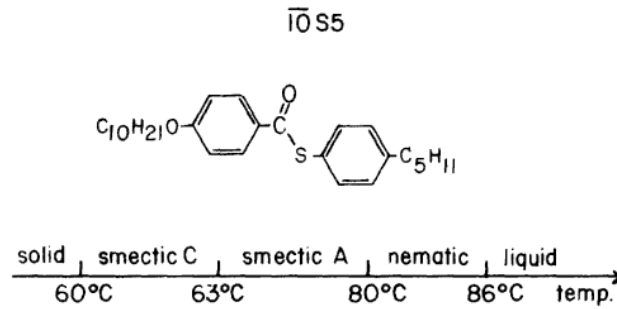
En plus de l'ordre orientationnel présent, on a aussi un ordre positionnel: les molécules tendent vers la même direction et s'arrangent en couches. Pour être plus précis, les molécules tendent à se placer en plans espacés avec peu de molécules entre ces couches. L'épaisseur entre ces couches est de l'ordre de 20 à 30 Angström (soit la dimension d'une molécule). Mais à l'intérieur des plans, il n'existe pas d'ordre positionnel, donc en un sens, l'ordre positionnel est unidimensionnel.

Bien que beaucoup de matériaux ne possèdent qu'une phase cristal liquide, il n'est pas rare qu'une substance unique soit pourvue de plus d'une de ces phases.

Voici un exemple d'une molécule possédant les phases smectiques C, smectique A, et nématique:

En fait, il vient que, lors d'une élévation progressive de la température, le cristal liquide dans sa forme solide va passer dans deux états différents avant de devenir liquide. Et ceci dépend de la nature de la molécule qui compose le cristal.





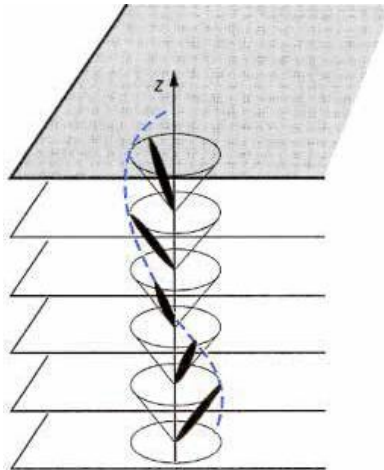
- Si la molécule est non chirale, le solide passe par la phase smectique, puis nématique.

-Si la molécule est chirale, le solide passe par la phase smectique, puis cholestérique.

#### I. 2. 2. 4. La phase smectique C chirale $S_C^*$ :

En présence de chiralité, un smectique C ( $S_C^*$ ) développe une torsion du directeur  $n$  le long de la normale aux couches (axe  $z$ , figure I. 7).

L'hélicité de la phase smectique C chirale apparaît donc comme un compromis qui abaisse l'énergie de torsion (par rapport à la phase smectique C à torsion nulle) au prix d'une certaine énergie de courbure. Le pas des phases smectiques C chirales est fréquemment de l'ordre du micromètre et donne lieu à des réflexions sélectives de la lumière.



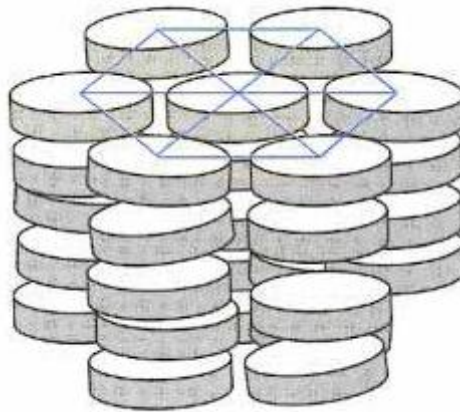
**Figure I. 7 :** Mésophase smectique C chirale ( $S_C^*$ )

La rotation du directeur sur un cône rend impossible l'alignement sans défaut d'une phase smectique C chirale par ancrage planaire sauf pour de très faibles épaisseurs

(inférieures au pas) .Dans ce cas, la structure en hélice est déroulée à celle d'une phase smectique C non chirale.

### **I. 2. 2. 5. La phase colonnaire :**

Dans ces phases, découvertes en 1977 par l'équipe de Chandrasekhar en inde, les molécules en formes de disque (ou de cône) s'empilent dans des colonnes (infiniment longues ) qui peuvent glisser les unes sur les autres (pas de corrélation de position entre colonnes) ;les molécules peuvent être perpendiculaires ou inclinées d'un angle quelconque par rapport à l'axe des colonnes ;en toute rigueur,l'ordre de position des molécules est à courte portée le long d'une colonne ; toutefois il existe cas ou l'empilement est très régulier :on parle alors de phase (ordonnées) par opposition aux phase dites (désordonnées) ou la distance entre molécules dans une colonne fluctue fortement ;mais il n'y a pas lieu de faire une distinction formelle entre ces des types de phase , qui,toutes , doivent être considéré comme des liquides a une dimension ; par contre les colonnes s'arrangent parallèlement entre elles en forme un réseau bidimensionnel qui peut être hexagonal rectangle ou oblique de ce point de vue,les phases colonnaires sont des cristaux a deux dimensions [44] :



*Figure I. 8 : La phase colonnaire.*

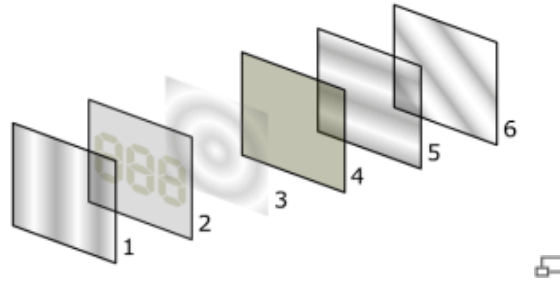
### **I. 3. Applications des cristaux liquides :**

Très active jusqu'en 1930, la recherche sur les cristaux liquides connut un relatif sommeil jusqu'en 1958. Le renouveau et l'essor de la discipline à partir de 1960 sont dus à l'apparition de nouveaux cristaux liquides de synthèse, à l'intérêt théorique

suscité par leurs propriétés critiques et structurales variées et surtout à leurs applications technologiques parmi lesquelles les plus réussies sont les affichages [57].

#### ▪ *L'écran ACL*

L'application la plus connue des cristaux liquides est l'écran à cristaux liquides mieux connu sous le sigle anglais « LCD ».



**Figure I. 11 :** Écran à cristaux liquides.

1. Filtre de polarisation (vertical) ;
2. Verre avec électrodes correspondant au filtre vertical ;
3. Cristaux liquides ;
4. Verre avec électrodes correspondant au filtre horizontal ;
5. Filtre horizontal pour bloquer/laisser passer la lumière
6. Surface réfléchissante.

La propriété de certains cristaux liquides de faire tourner le plan de polarisation de la lumière est exploitée dans les écrans ACL. L'écran ACL est constitué de deux polariseurs croisés dont les directions de polarisation forment un angle de  $90^\circ$  encadrant une couche de cristaux liquides : la lumière qui passe par le premier polariseur est bloquée par le second lorsque sa direction de polarisation n'est pas modifiée par les cristaux liquides.

#### ▪ *Les thermomètres*

La variation de l'angle de torsion de l'hélice en fonction de la température est utilisée par le thermomètre frontal à affichage digital.

#### ▪ *Les vitrages*

Conçus en s'inspirant des écrans ACL, des vitrages incluent des cristaux liquides sous forme de gouttelettes immobilisées dans un polymère entre deux électrodes en ITO mais ne comportent pas de polarisant. Ce vitrage passe d'un état opaque (comme une

vitre dépolie), en l'absence de tension, à un état transparent (comme une vitre ordinaire) dès qu'il est polarisé, sans que la luminosité change.

▪ ***La cagoule pour soudure à l'arc :***

L'une des plus récentes applications apporte un grand confort aux soudeurs à l'arc : l'assombrissement est réalisé de manière automatique par détection du niveau lumineux, en moins d'une milliseconde.

▪ ***La médecine et les cristaux liquides :***

Les cristaux liquides se révèlent très efficaces pour réaliser une vraie " carte de températures "du corps, en transformant les rayons infrarouges émis par la chaleur corporelle en couleurs visibles. On peut ainsi détecter des tumeurs, qui ont une température élevées, ou de visualiser le parcours du sang lorsque l'organisme est soumis à des conditions extrêmes

▪ ***L'industrie et les cristaux liquides :***

Un avantage des cristaux liquides est qu'ils peuvent aisément être mis sous forme de films très fin mais néanmoins très efficaces pour des températures élevées , car les influences extérieures sont alors négligeables . Appliqué sur un circuit électronique ou sur un métal il permet d'en visualiser les défauts ("points chauds" pour les circuits électroniques ou vice de conductivité thermique pour un métal).

▪ ***Les écrans dans notre société :***

Grâce à l'évolution récente et rapide des sciences et des techniques, on a observé ces dernières années l'apparition et l'évolution de nombreuses nouvelles technologies: téléphones portables, informatique, industrie de pointe...

## **II. Réseaux et gels chimiques de polymère :**

### **II. 1. Les polymères :**

#### **II. 1. 1. Définitions :**

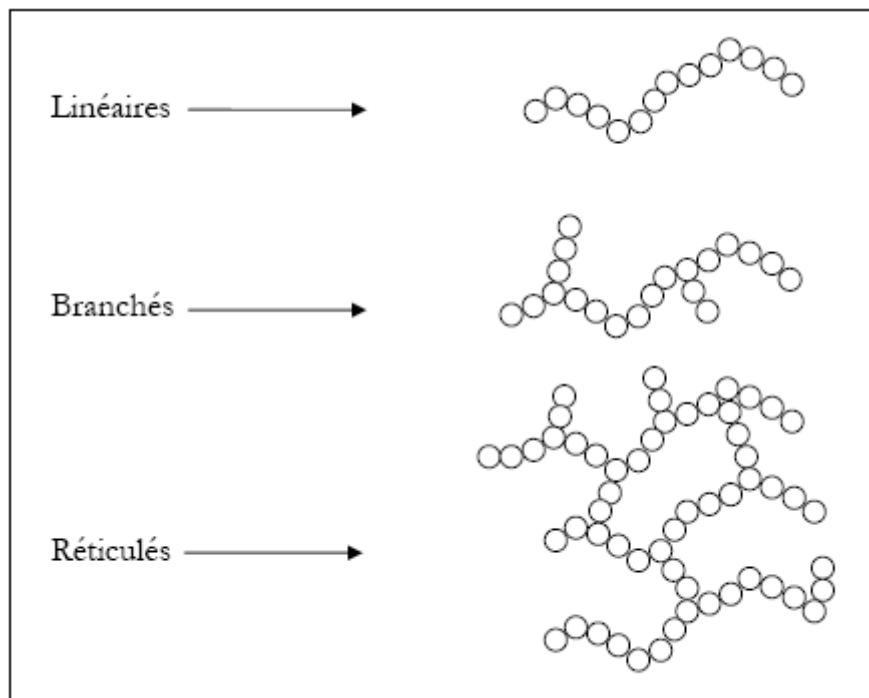
Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules (macromolécules) formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de

polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères; lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère.

Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type de monomère dont le motif se répète dans la molécule, alors que les copolymères sont constitués de plusieurs types de monomères.

Selon que les enchaînements covalents se développent dans une, deux ou trois directions de l'espace, on distingue les macromolécules mono-, bi- et tridimensionnelles. La dimensionnalité d'une macromolécule est directement liée à la fonctionnalité des unités constitutives, c'est-à-dire au nombre de liaisons établies avec leurs voisins [58].

Les macromolécules monodimensionnelles comportent d'abord les macromolécules linéaires décrites par la formule  $(-A-)_n$ . Le trajet de la chaîne dans l'espace est une courbe. A cette catégorie appartiennent les grands polymères industriels : polymères polyvinyliques (PE, PP, PVC, PS, ...etc).



**Figure I. 12** : différents types de macromolécules : linéaire ; branché ; réticulé.

Une macromolécule linéaire peut présenter des accidents de structure sous la forme de chaînes latérales ou ramifications, de faible longueur par rapport à celle de la chaîne principale ou squelette.

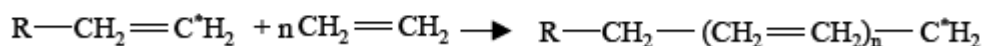
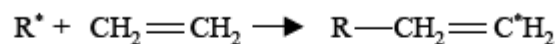
On parle alors de polymère ramifié. Polymères linéaires et polymères ramifiés sont des thermoplastiques. Les macromolécules tridimensionnelles ont une structure en réseau.

La formation du réseau ou réticulation peut se faire pendant la synthèse des macromolécules ou à partir de chaînes linéaires déjà polymérisées (vulcanisation du caoutchouc). Deux grandes classes de polymères sont associées à une structure en réseau : les élastomères (réseaux lâches) et les thermodurcissables (réseaux denses) [59, 60].

## II. 1. 2. Synthèse des polymères :

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe essentiellement deux classes de réactions de polymérisation qui se différencient par leur cinétique réactionnelle: la polycondensation et la polymérisation en chaîne, communément appelée polymérisation [61, 62].

✓ La polymérisation en chaîne ou polyaddition, dans laquelle les unités monomères sont additionnées une à une à un centre actif. La majorité des polymères vinyliques, comme les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène, polybutadiène), le polystyrène, le poly(méthyl méthacrylate), le poly(chlorure de vinyle), le poly(acétate de vinyle) et le polyacrylonitrile, sont produits par polymérisation en chaîne.



✓ La polymérisation par étapes ("step growth" polymerization) ou polycondensation, dans laquelle des espèces réactives comportant des groupes fonctionnels réagissent entre elles de manière aléatoire. Les polycondensats



spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit atactique : il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe [63].

### II. 1. 3. Classification des polymères :

Cette classification est la plus utilisée car les propriétés physico-chimiques d'un matériau sont en relation directe avec sa structure, et elles sont aussi déterminantes pour le choix d'une application industrielle. Les trois grandes familles de polymères sont [64] :

- Les polymères *thermoplastiques*, ou thermoplastes : Ils sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées. ces polymères sont sensibles à l'effet de la température, et aussi aux solvants, et peut donc être répété un grand nombre de fois sans modification de la structure et sans altération des propriétés.
- Les *élastomères* : ils sont obtenus au début à partir de polymères linéaires ayant des liaisons secondaires extrêmement faibles. On peut donc considérer ces matériaux comme des liquides très visqueux. Ensuite, on réalise un pontage entre les chaînes ce qui confère au polymère une structure tridimensionnelles. Nous remarquerons qu'à cause du pontage, les élastomères sont difficilement recyclables.
- Les polymères *thermodurcissables* : ils sont fortement réticulés ; le taux de réticulation est de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères. Pour cette raison les caractéristiques physico-chimiques des thermodurcissables sont en général bien supérieures à celles des thermoplastes, surtout en ce qui concerne la résistance à la température. Le qualificatif thermodurcissable vient à l'origine du fait que pour obtenir une réticulation on procédait par cuisson du polymère. Ainsi, ils sont insolubles et infusibles ; ces matériaux ne sont donc pas recyclables. La mise en œuvre de ces polymères est beaucoup moins rapide et leur mise en forme doit se faire avant la cuisson.

### II. 1. 4. Structure des polymères :

Les polymères peuvent être selon leur structure [65] :



- *Les polymères amorphes*, caractérisés par une absence d'ordre des chaînes macromoléculaires. Celles-ci s'enlacent les unes les autres, se replient sur elles mêmes.
- *Les polymères semi-cristallins*, caractérisés par la présence d'arrangements réguliers des chaînes macromoléculaires. Celles-ci adoptent quelques structures appartenant aux 14 réseaux de Bravais. Les plus courantes sont les structures triclinique, monoclinique, orthorhombique, quadratique et rhomboédrique.

## **II. 2. Les réseaux de polymère :**

### **II. 2. 1. Définition :**

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomères multifonctionnels, dans le cas de monomère mono-fonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant ; ils sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur degré de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C. Le comportement viscoélastique des polymères photo-réticulés dépend principalement de la structure chimique, de la fonctionnalité, de la masse moléculaire et de la concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation et du taux de polymérisation [63].

La structure des réseaux de polymères réels n'est jamais parfaite. Une des principales raisons est que la réticulation des chaînes peut introduire et /ou de fixer des imperfections structurelles (extrémité de chaînes pendantes, boucles ou enchevêtrements) dans la structure du réseau. Le type et le degré d'imperfections dépendent notamment de la façon dont le réseau a été formé.

### **II. 2. 2. Formation des réseaux de polymères :**

La formation d'un réseau peut en effet, être réalisée de plusieurs manières :

### II. 2. 2. 1. Polymérisation réticulante :

Elle consiste la copolymérisation radicalaire ou ionique d'un monomère mono-fonctionnel et d'un agent réticulant multi fonctionnel, polycondensation ou polyaddition. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour amorcer ce genre de synthèse comme l'amorçage thermique ou photochimique [66-68].

### II. 2. 2. 2. Réticulation de chaînes de polymères linéaires :

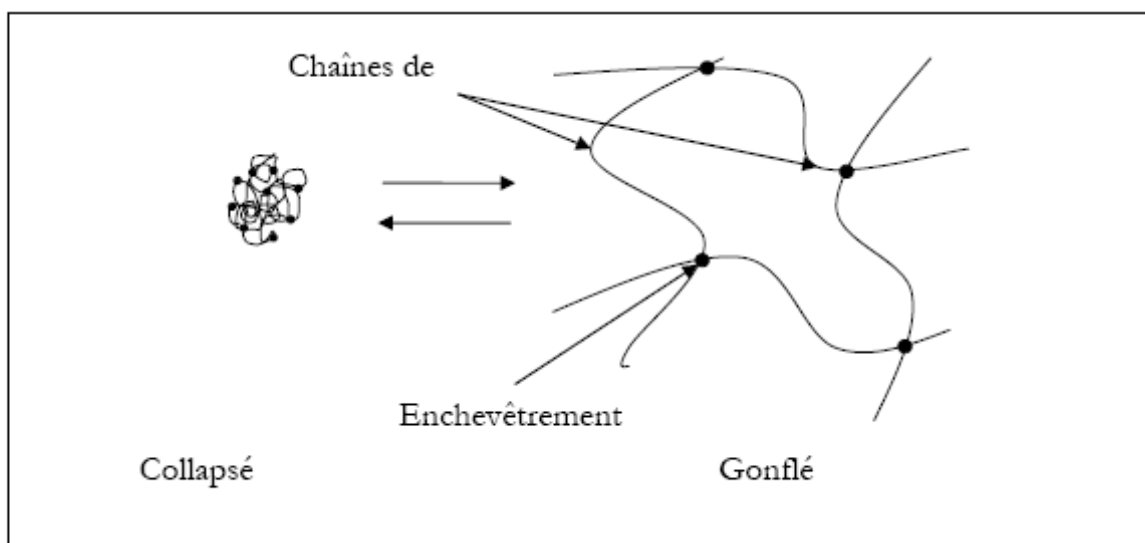
Cette seconde technique consiste à réticuler de façon covalente des chaînes de polymères préexistantes à l'aide d'un agent de réticulation ou alors à faire réagir entre elles des chaînes de polymères possédants, des extrémités réactives.

Le nombre et la position des différents points de réticulation sur les chaînes de polymères influencent l'architecture et les propriétés du polymère [69-71].

### II. 3. Gels :

#### II. 3. 1. Généralités :

Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés (réticulés) gonflés avec un liquide. La souplesse, l'élasticité et la capacité d'absorber un fluide les rendent des



*Figure I. 13 : Schéma représentant les gels dans leur deux états (collapsé et gonflé).*

matériaux uniques [72]. Dans un état sec, le gel est un matériau solide. Cependant, il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement quand un solvant est ajouté. Les molécules du solvant sont emprisonnées dans le gel [73]. Les propriétés du gel, y compris son équilibre et son aspect dynamique, sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide (figure I. 13).

Une des propriétés très importantes pour les gels, est leur capacité de subir un changement brusque de volumes [74] suivant les conditions extérieurs où ils se trouvent. Ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 1000 fois leur volume original, c'est le cas par exemple des gels super absorbants des couches culottes. Une autre application très importante des gels est la fabrication des muscles artificiels [75].

### **II. 3. 2. Etude des phénomènes de transitions de phases dans les gels:**

L'existence de transition de phases dans les gels a été observée principalement dans le cas de réseau de polyélectrolytes. Ces transitions de phases ont ouvert la voie à l'étude des gels de polymères intelligents. Ces gels constituent aujourd'hui un domaine de recherche très actif [76-79].

Les transitions de phases des gels sont un des phénomènes les plus importants qui nous permettent de mettre en valeur les grands principes régissant les interactions moléculaires qui existent dans les polymères synthétiques et biologiques. Typiquement, les gels modifient de façon importante leurs volumes en réponse à un faible changement de son environnement : température, composition du solvant, champ électrique ou mécanique, lumière, pH... La découverte de ces phénomènes a ouvert la porte à une grande variété d'applications et de technologies dans des domaines aussi variés que la chimie, la physique, la médecine, l'agriculture et dans encore bien d'autres domaines.

### **II. 4. Applications des polymères :**

Les polymères industriels de grande consommation sont des matériaux légers, ayant de bonnes propriétés mécaniques et un faible prix de revient. Ils remplacent

avantageusement les matériaux traditionnels, comme le bois ou les métaux. Les cinq familles les plus utilisées sont les polyvinyloxy ou PVC (pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité); les polyéthylène ou PE (emballages transparents, pièces rigides); les polypropylène ou PP et les polystyrène ou PS (pièces rigides, fibres); les polyesters saturés (cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères); les polyesters insaturés (films, fibres textiles, matériaux composites); les polyuréthane ou PU. Citons également les élastomères, qui proviennent pour certains de ces différentes familles et/ou du caoutchouc naturel, et dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques.

Pour de plus faibles tonnages, mais avec une forte valeur ajoutée, il existe également des polymères spécialement "dessinés" pour des applications plus particulières. Parmi ceux-ci, on retrouve les grandes familles déjà citées, mais aussi les polymères fluorés comme le Téflon ou les polymères minéraux comme les silicones. Un effort particulier est alors mené sur la mise en oeuvre des conditions de synthèse et de mise en forme d'une part, et sur la composition chimique des monomères et des différents additifs spécifiques à l'application désirée d'autre part. Ainsi, on peut ajouter des stabilisants pour obtenir des matériaux résistants à la chaleur, aux ultraviolets ou au feu, des plastifiants pour adapter la rigidité des matériaux à l'usage désiré, des charges inertes ou renforçantes pour obtenir des matériaux composites, dont la résistance mécanique est bien plus élevée que celle des matières plastiques ordinaires [71].

Par ailleurs les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt notamment dans le secteur de l'électronique. Contrairement à la plupart des polymères, qui sont isolants, ceux-ci sont composés d'unités monomères telles que le polymère final contienne un grand nombre de liaisons délocalisées. Ces polymères pourraient avoir des applications très intéressantes dans le domaine des composants électriques et électroniques embarqués (aéronautique, astronautique), puisqu'ils sont très légers, mais aussi dans des applications plus courantes telles que les vêtements chauffants et les films transparents pour le désembuage de vitres [80].

Si les polymères ont pris une si grande importance dans la vie quotidienne, c'est en raison de leur très grande versatilité, de leur faible prix de revient et de leur légèreté par rapport aux matériaux traditionnels qu'ils remplacent. L'avenir semble se profiler vers des matériaux "à la carte", de plus en plus complexes et qui allient les propriétés des différents composants de départ.

### **III. Les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLCs):**

Les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLCs) sont une classe relativement nouvelle des matériaux hétérogènes constitués d'une dispersion de microgouttelettes de cristal liquide dans une matrice de polymère solide et plus ou moins flexible [81]. Ces matériaux présentent un intérêt considérable grâce à leurs propriétés électrooptiques. Ils peuvent en effet commuter entre un état opaque fortement diffusif (état off) et un état transparent (état on) après application d'un champ électrique.

Les systèmes PDLC qui sont toujours étudiés pour maintes applications (valves optiques, affichage, fenêtres commutables, polariseurs, filtres optiques, holographie...) comportent plusieurs avantages tels la facilité de fabrication, la facilité d'utilisation à grande échelle, la stabilité, la vitesse de leur temps de réponse et le fait de ne pas nécessiter l'emploi de polariseurs qui absorbent près de la moitié de la lumière incidente.

Différentes mésophases peuvent être utilisées pour élaborer ces matériaux : la phase nématique, la phase cholestérique ainsi que les phases smectiques A et C\*.

#### **III. 1. Elaboration:**

Des cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère ont été préparés de plusieurs manières différentes comprenant : encapsulation (émulsification) et la séparation de phase. Actuellement le dernier processus est devenu la méthode privilégiée de la préparation des films PDLCs.

Chaque méthode conduit à des PDLCs avec différentes propriétés et caractéristiques.

Amorce	Cristal liquide	Traitement
Résine d'oligomère+styène ou diacrylate, +un initiateur UV.	W-52 (mélange d'isothiocynètes), 6CB	UV
Polyester d'acrylate aromatique dilué dans le tripropylèneglycol diacrylate+un photoinitiateur (TPO).	E7 (le dérivé de cyano-paraphénylène)	EB, UV
Epoxy thermacurable d'acrylique photocurable+ L'ether diglycidyl de glycole poly-(propylène) (DER736) / dicyanoamide (DICY) (valeur de fraction).	E7	UV, thermique
Ether diglycidyl de bisphénole A (DGEBA) aliphatique triglycérade (EPON 812) + durcisseurs : Capture 3-800, Capture EH-30, Devcon 5B.	5CB, 7CB, E7, E8	Thermique
Résine de Devcon 5Å de mélange de Tris-composant, résine d'Epon 812 et le durcisseur Capture 3-800 dans 1 :1 :2 proportions volumétriques.	E7	Thermique
Monomère d'acrylate monofonctionnel : acrylate phénylique d'éther de éthylène-glycol (EGPEA, Aldrich)+2 poids % Darocur1173.	E7	UV
Le polymère photocurable NOA-65 (thiolène-polymérisation)	E7	UV, EB
Divers systèmes d'acrylate (monomérique, oligomérique et multifonctionnel)	Divers CLs	UV, EB
Divers acide d'acrylate + L'initiateur d'acide benzoïque.	W-52	UV, thermique

**Tableau I. 1:** Matériaux impliqués pour la préparation de PDLC.

Le tableau I. 1 montre des exemples des matériaux qui sont utilisés pour la préparation des PDLC [82].

Parmi les facteurs influant sur les propriétés du composite PDLC sont la taille et la

morphologie des gouttelettes, les types de polymère et de cristal liquide utilisé, et les vitesses de refroidissement et de chauffage dans la préparation.

### **III. 1. 1. Encapsulation :**

La microencapsulation est la première méthode utilisée pour l'élaboration de PDLC [83]. Une solution hétérogène composée d'un mésogène et d'un mélange aqueux, contenant l'agent polymère encapsulant, est donc mélangée mécaniquement jusqu'à l'obtention d'une émulsion de dispersion importante. Cette émulsion est ensuite appliquée sous forme d'un film, puis mise à sécher. Le composite obtenu après évaporation de l'eau, présente une grande polydispersité au niveau de la taille des inclusions de cristal liquide. Il n'est pas rare d'observer jusqu'à l'interconnexion de plusieurs gouttelettes [84, 85], ce qui peut réduire de manière conséquente les performances électrooptiques du composite obtenu. Pour ces raisons, et bien que la microencapsulation soit le seul procédé industriel de préparation de PDLC, cette méthode est en léger recul au profit des techniques de séparation de phases citées précédemment qui offrent un meilleur contrôle de la taille des inclusions de mésogène.

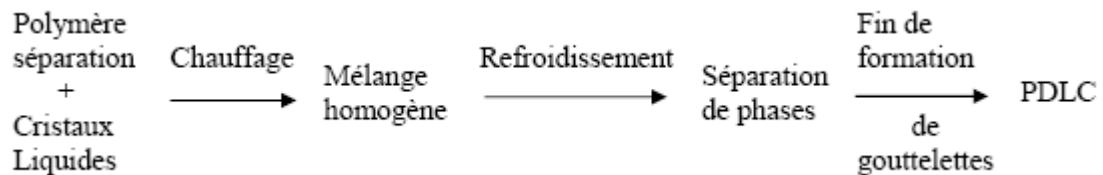
### **III. 1. 2. Séparation de phases :**

Contrairement à la préparation par émulsion, la méthode par séparation de phases [2] a comme point de départ un mélange initialement homogène du cristal liquide avec un polymère ou un monomère ; elle consiste, en premier lieu, à préparer un mélange homogène composé d'une part de CL de bas poids moléculaire et d'autre part d'un prépolymère ou d'un polymère [3, 86]. La seconde étape consiste à induire un processus de démixtion qui conduira à ségréguer les mésogènes en microgouttelettes, soit par polymérisation [12], soit par la variation de la température [87], soit par évaporation d'un solvant [88]. Ces trois processus sont discutés dans la section suivante.

#### **✓ Séparation de phase Induite Thermiquement TIPS :**

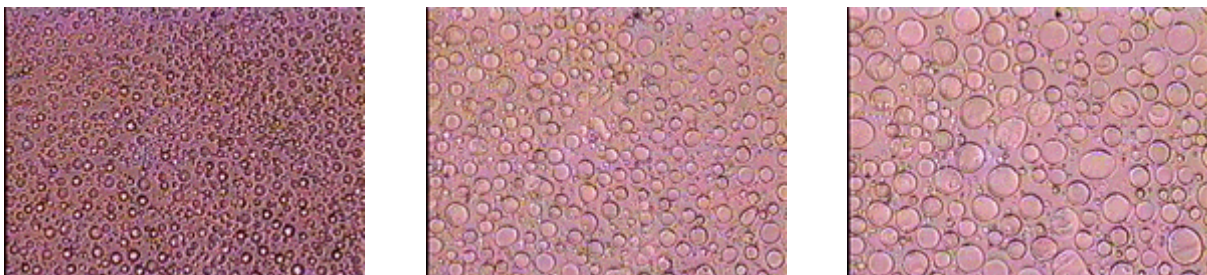
La séparation de phases induite thermiquement, ou la TIPS, est utilisée quand le réseau de polymère a une température de fonte au-dessous de sa température de

décomposition. Dans cette méthode, un mélange homogène d'un cristal liquide et d'un polymère fondu est formé. La solution est refroidie à un taux spécifique pour induire la séparation de phase. Les gouttelettes de cristal liquide commencent à former pendant que le polymère durcit. Les gouttelettes continuent à se développer jusqu'à ce que la température de transition vitreuse du polymère soit atteinte. Le schéma suivant décrit les principales étapes du processus TIPS.



La taille de gouttelette est affectée par la vitesse du taux de refroidissement de la solution de polymère fondu/cristal liquide. Les vitesses rapides de refroidissement tendent à produire de petites gouttelettes parce qu'il n'y a pas le temps suffisant pour former de grandes particules. Par conséquent, la taille de gouttelette et le taux de refroidissement sont reliés inversement.

Les images suivantes sont pri du processus de TIPS à trois étapes différentes. Notez que les gouttelettes se développent dans la taille comme le temps passe.



*Figure I. 13 : Les étapes de la séparation de phase induite thermiquement*

La taille des gouttelettes de CL est régie par la vitesse de refroidissement et dépend de certains nombres des paramètres (citons ; la viscosité, potentiel chimique, etc...). Les polymères tels que poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) et poly(vinyl formaldéhyde)(PVF) forment la dispersion des gouttelettes avec le CL



cyanobiphenyle. Par contre la séparation de phases induite par polymérisation exige de plus grandes concentrations de CLs pour ces films [3].

✓ ***Séparation de phase Induite par Polymérisation PIPS :***

Selon Mucha [82], la méthode la plus utilisée pour la préparation d'un film de PDLC est la PIPS. La séparation de phases est induite par polymérisation de monomère soit par réaction en chaîne, soit par polycondensation. Un cristal liquide de bas poids moléculaire est tout d'abord dissous dans la solution monomère et / ou de polymère. La polymérisation est en suite amorcée soit par voie thermique, photochimique ou encore par bombardement électronique [89, 90]. Lors de l'avancement de la réaction, et dans l'allongement des macromolécules la solubilité [88, 91] entre le cristal liquide et le polymère diminue jusqu'au passage de la barrière de miscibilité, donnant alors naissance à la séparation de phases qui conduit à la formation de microgouttelettes de mésogènes.

Plusieurs facteurs influencent la taille des gouttelettes et la densité. Ce sont la nature, la concentration des différents composants du mélange, les conditions expérimentales de synthèse et la température qui influent sur la cinétique de réaction, ainsi que la viscosité et la diffusion moléculaire. L'expérience a montré que plus la polymérisation est rapide, plus les inclusions sont de petites tailles [92] et à la fin, une morphologie « swiss cheese » est obtenue.

Dans le cas inverse, à une forte concentration de CL, la phase continue sera celle du mésogène où le polymère est dispersé, connu sous le nom de gels. Le processus PIPS est illustré sur le schéma suivant :

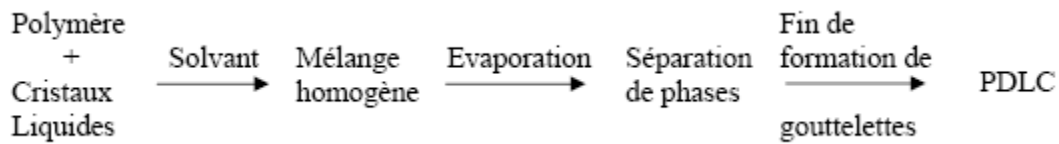


✓ ***Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS :***

Le troisième type commun de séparation de phases s'appelle séparation induite par évaporation du solvant, ou la SIPS. Elle est utilisée pour les thermoplastiques dont la

température de décomposition de polymère ou de cristal liquide est inférieure à la température de fusion. Ce processus exige que le cristal liquide et le polymère soient dissous dans un solvant. Lorsque le solvant s'évapore, la séparation de phases a lieu.

Le facteur principal affectant la taille de gouttelette dans le SIPS est le taux d'évaporation de solvant. De même que dans le cas des TIPS, la taille de gouttelette augmente pendant que le taux de d'évaporation du solvant diminue.



La combinaison du processus d'évaporation de solvant suivi du recuit thermique ajoute la flexibilité et la facilité de préparation des films commerciaux de PDLC

### III. 2. Ancrage et configuration :

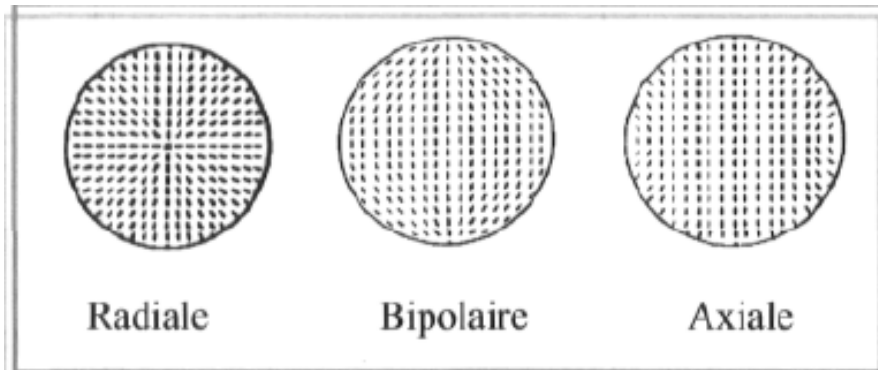
La nature de la matrice polymère influence non seulement la taille des gouttes de cristal liquide, mais également l'organisation interne de la goutte. Cette dernière peut être observée et étudiée à l'aide de la microscopie polarisante [93], par diffusion de la lumière [94], micro-spectroscopie infrarouge [95] ou bien par résonance magnétique nucléaire [96] sur de grosses gouttes nématiques sphériques. A l'échelle de la goutte, les molécules de CL s'adsorbent avec une orientation à l'interface avec la matrice polymère qui exerce des forces de rappel. C'est ce qu'on appelle l'*ancrage*.

On peut distinguer deux types d'ancrages :

- l'ancrage homéotrope* : où l'axe des molécules de crista liquide ancrées est perpendiculaire à la surface de la goutte, les structures radiales [97], et axiales [98] sont favorisées.
- l'ancrage planaire* : les molécules à l'interface sont parallèles à la surface de la goutte, les structures binodales [99-101] et concentriques [102] sont plus communément observées.

De plus, l'ordre de la mésophase est conservé par des forces élastiques qui existent entre les molécules de cristal liquide. Le cristal liquide adopte une configuration qui minimise l'énergie entre les forces élastiques et de rappels présents à l'interface.

La figure I. 14 illustre certains exemples des configurations les plus communes pour une goutte sphérique de cristal liquide.



**Figure I. 14 :** Quelques exemples de configurations pour une goutte de cristaux liquides.

La configuration **radiale** se produit quand les molécules de cristal liquide sont ancrées avec leurs longues hanches perpendiculaires aux murs de gouttelette. Cet arrangement est montré dans la figure I. 14.

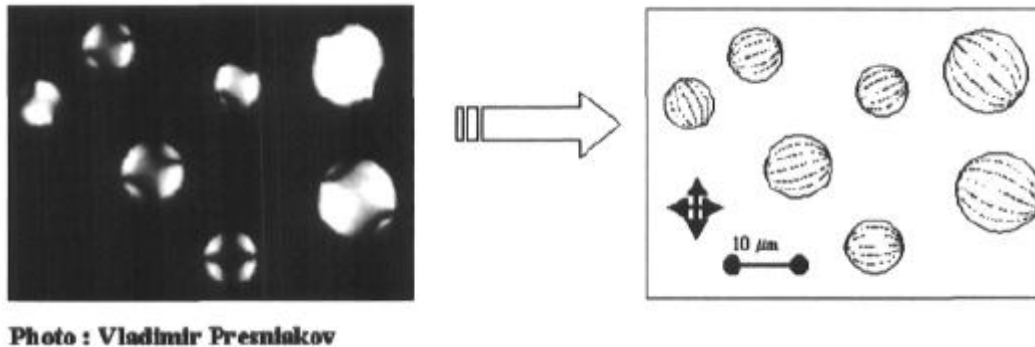
La configuration **axiale** des gouttelettes de cristal liquide se produit également quand les molécules sont orientées perpendiculairement à l'interface de gouttelette, mais quand seulement il y a un faible ancrage extérieur. (Voir la figure I. 14).

Quand un champ électrique est appliqué à une gouttelette radiale, les molécules adoptent la configuration axiale. La configuration radiale est retournée quand le champ est enlevé.

La configuration **bipolaire** est obtenue par ancrage tangentiel des molécules de cristal liquide. Ceci crée deux défauts de point aux poteaux de la gouttelette et est montré dans la figure I. 14 [103].

Les propriétés optiques d'un élément diffractif utilisant un système de polymère et de cristal liquide vont dépendre grandement de la forme des gouttelettes, de la

concentration du CL et de la configuration des molécules dans les gouttelettes. Une façon de déterminer quelle configuration les gouttelettes prennent est de polymériser très lentement un échantillon contenant une grande concentration de CL (ici 50 %). On peut alors observer les gouttelettes au microscope en lumière polarisée entre des polariseurs croisés (Figure I. 15).



*Figure I. 15 : Photo en lumière polarisée et schéma des gouttelettes de CL dans la matrice de polymère.*

La figure I. 15 observée au microscope montre une configuration bipolaire. La position des deux singularités sert de référence pour définir l'axe principal de la gouttelette [104-106] (grand axe dans le cas d'une gouttelette elliptique).

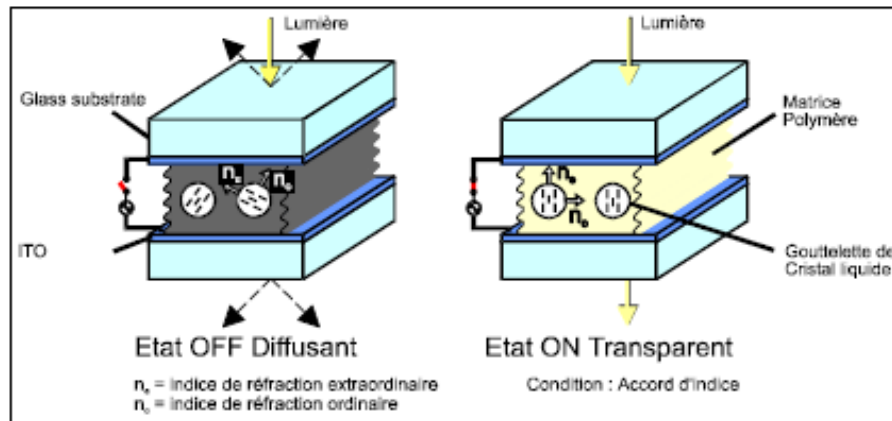
### III. 3. Applications électro-optiques des composites PDLC :

Un schéma de principe des systèmes électro-optiques utilisant un PDLC est présent par la figure I. 16. Le composite est placé en sandwich entre deux électrodes, constituées de lames de verre dont une face est recouverte d'une couche conductrice et transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). En l'absence de champ électrique, l'orientation moyenne des directeurs moléculaires de cristal liquide dans le Cristal liquide est aléatoire.

La différence d'indice de réfraction entre le cristal liquide ségrégué et la matrice macromoléculaire conduit à un matériau d'aspect laiteux et opaque et qui va diffuser la lumière (état OFF).

Lors de l'application d'un champ électrique entre les électrodes de la cellule, les directeurs moléculaires s'orientent dans la direction du champ.

Un faisceau d'indice normal traverse les gouttelettes avec un indice de réfraction égal à  $n_0$ , indice ordinaire des molécules de cristal liquide. Si cet indice est proche de celui de la matrice polymère, le film apparaît clair et transparent (état on).



**Figure I.16 :** Représentation schématique de la constitution et du fonctionnement électro-optique d'un film composite cristaux liquides et polymères de type PDLC.

Après extinction du champ, les directeurs retournent à leur état aléatoire et le film devient laiteux et opaque (état off).

L'indice de réfraction au sein d'une gouttelette de CL nématique aligné est donné par la relation suivante :

$$n(\alpha) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{(n_o \sin \alpha)^2 + (n_e \cos \alpha)^2}}$$

Où  $\alpha$  est l'angle entre la direction de la lumière incidente et la direction moyenne des molécules,  $n_o$  et  $n_e$  sont les indices de réfraction respectivement perpendiculaire et parallèle au directeur moléculaire (Figure I. 17).

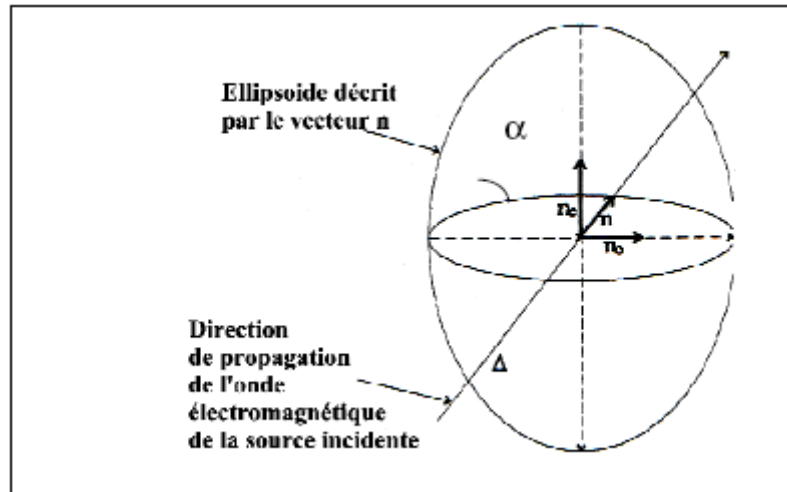


Figure I. 17 : Ellipsoïde des indices de réfraction.

Cependant, le cristal liquide dans une gouttelette n'est pas parfaitement aligné, et ceci notamment à cause des effets d'ancrage des molécules sur l'interface cristal liquide-polymère. L'indice de réfraction du cristal liquide au sein d'une gouttelette est alors obtenu à partir d'indices moyens  $\bar{n}_o$  et  $\bar{n}_e$  :

$$n = \frac{\bar{n}_o \bar{n}_e}{\sqrt{(\bar{n}_o \sin \alpha)^2 + (\bar{n}_e \cos \alpha)^2}}$$

En comparaison aux dispositifs réalisés à partir du CL nématique seulement, les PDLCs possèdent des avantages importants.

En effet, ils sont résistants aux chocs et permettent de fabriquer des écrans de grandes dimensions sur une substance flexible.

De plus, ils ne nécessitent ni traitement de surface ni utilisation de polariseurs, qui ont l'inconvénient d'absorber une partie importante de la lumière.

Ces systèmes présentent donc un intérêt pour les applications telles que les dispositifs d'affichage ou encore les vitrages à opacité réglable.

Ils peuvent également être utilisés dans la conception des modulateurs optiques, d'interrupteurs optiques, de capteurs, de protection solaire, de polariseurs non absorbants, de dispositif à effet mémoire [3].

## VI. Conclusions :

Dans ce premier chapitre, nous avons réalisé une étude bibliographique sur les cristaux liquides, les polymères et les réseaux de polymère. Ensuite nous avons

présenté les propriétés ainsi que les méthodes de préparation pour les quelles des mélanges de polymères et de cristaux liquides sont citées.

Dans le second chapitre, nous allons poursuivre l'étude bibliographique en présentant les bases des formalismes théoriques décrivant les propriétés thermodynamiques des mélanges polymères (linéaire ou réticulé) / cristal liquide. Ces formalismes sont basés sur les théories de Flory Huggins dans le cas des polymères linéaires, Flory et Rehner dans le cas des polymères réticulés et celle de Maier Saupe est utilisée pour décrire la partie nématique présente dans le cristal liquide.