

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID TLEMEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE DE MAGISTER

EN PHYSIQUE DES POLYMERES

Présenté par :

M^{lle} Amina BOURICHE

Thème :

*Étude électro-optique des films PDLC à base de matrice
acrylique*

Soutenu le 27/06/2012 devant le jury composé de :

M^{lle}. Amina NEGADI

Professeur à l'U.A.B.Tlemcen

Présidente de Jury

M^r. Ulrich MASCHKE

Directeur de Recherches (UST Lille)

Examineur

M^r. Tewfik BOUCHAOUR

Professeur à l'U.A.B.Tlemcen

Examineur

M^r. Abdelkader BERRAYAH

Professeur à l'U.A.B.Tlemcen

Examineur

M^{me}. Lamia BEDJAOU

Professeur à l'U.A.B.Tlemcen

Encadreur

Année universitaire : 2011-2012

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules du département de physique de la faculté des sciences de l'Université de Tlemcen, sous la direction du Professeur **Lamia BEDJAOUI**. Ma plus grande gratitude va à mon encadreur, pour sa disponibilité et la confiance qu'elle m'a accordée. Je vais profiter pendant longtemps du savoir et du savoir-faire dont j'ai pu bénéficier au cours de nombreuses discussions. J'aimerais aussi la remercier pour l'autonomie qu'elle m'a accordée, et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Mademoiselle **Amina NEGADI** Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce travail et honorer de sa participation cette soutenance, je l'en remercie vivement.*

*Que Monsieur **Ulrich MASCHKE** Directeur de Recherches au CNRS à l'université de Lille 1, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail.*

Pour avoir accepté d'examiner de ce travail, j'exprime mes plus vifs remerciements à monsieur le professeur Tewfik BOUCHAOUR Professeur à l'Université de Tlemcen .

Je remercie aussi monsieur Abdelkader BERRAYAH Professeur à l'Université de Tlemcen, de me faire l'honneur pour s'être intéressé à ce travail et avoir bien voulu l'examiner et le juger en tant que examinateur.

Enfin, je termine par ma famille, mes parents et mes grands parents qui ont fait que ce mémoire a pu se passer dans les meilleures conditions. Leur soutien moral m'a permis d'avoir un esprit serein pendant cette thèse pour effectuer un travail de recherche qui m'a beaucoup satisfait.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	1
<i>Table de matières</i>	3
<i>Table de Figures</i>	8
<i>Introduction générale</i>	11
 <i>Chapitre I. Concepts généraux sur les cristaux liquides, les polymères et les composites polymères/cristaux liquides</i>	
<i>I. Généralité sur les cristaux liquides</i>	15
<i>I.1 Historique</i>	15
<i>I.2 Définition</i>	15
<i>I.3 Les catégories de cristal liquide</i>	16
<i>I.3.1 Les thermotropes</i>	17
<i>I.3.2 Les lyotropes</i>	18
<i>I.4 Quelques phases du cristal liquide</i>	18
<i>I.4.1 La phase nématique</i>	18
<i>I.4.2 La phase smectique</i>	19
<i>I.4.3 La phase cholestérique (N*)</i>	20
<i>I.4.4 La phase smectique C chirale (S*_C)</i>	21
<i>I.4.5 La phase colonnaire</i>	22
<i>I.5 Propriétés des cristaux liquides</i>	23
<i>I.5.1 La biréfringence (anisotropie des indices de réfraction)</i>	23
<i>I.5.2 L'anisotropie diélectrique</i>	24

Table de matières

<i>I.2 Les polymères.....</i>	<i>24</i>
<i>I.2.1 Différents types de polymère.....</i>	<i>25</i>
<i> I.2.1.1 Les homopolymères.....</i>	<i>25</i>
<i> I.2.1.2 Les copolymères.....</i>	<i>26</i>
<i> I.2.1.3 Les polymères réticulés.....</i>	<i>26</i>
<i>I.2.2 La fonctionnalité.....</i>	<i>27</i>
<i>I.2.3 Synthèse de polymères.....</i>	<i>27</i>
<i> I.2.3.1 La polycondensation.....</i>	<i>28</i>
<i> I.2.3.2 La polymérisation en chaîne.....</i>	<i>28</i>
<i>I.2.4 Classification des polymères.....</i>	<i>29</i>
<i>II.5 Structure des polymères.....</i>	<i>31</i>
<i>III. Les polymères cristaux liquides.....</i>	<i>32</i>
<i>IV. Les cristaux liquides dispersés dans une matrice de polymères (PDLC) : matériaux électro-optiques.....</i>	<i>33</i>
<i>IV.1 Les PDLCs diffusants.....</i>	<i>33</i>
<i>IV.1 Les méthodes de préparation des PDLC.....</i>	<i>34</i>
<i>IV. 1.1 La microencapsulation.....</i>	<i>34</i>
<i>IV. 1.2 La séparation de phases.....</i>	<i>35</i>
<i> IV. 1.2.1 Séparation de phases induite par polymérisation PIPS.....</i>	<i>35</i>
<i> IV.1.2.2 Séparation de phases induite par la température TIPS.....</i>	<i>36</i>

Table de matières

<i>IV.1.2.3 Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS.....</i>	<i>36</i>
<i>IV.2 Les PDLC diffractants ou holo-PDLC.....</i>	<i>38</i>
<i>IV.3 Effet des nanoparticules sur les propriétés électro-optiques des PDLC</i>	<i>39</i>
<i>IV.4 L'ancrage et configuration des gouttelettes de cristaux liquides</i>	<i>40</i>
<i>IV.4.1 L'ancrage.....</i>	<i>40</i>
<i>IV.4.2 La configuration des gouttelettes.....</i>	<i>41</i>
<i>IV.5 Applications des films PDLCs.....</i>	<i>42</i>
<i>V. Influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés des PDLC.....</i>	<i>45</i>
<i>V. 1 L'influence du cristal liquide.....</i>	<i>45</i>
<i>V.2 Influence de la partie polymère.....</i>	<i>46</i>
<i>V.3 Influence de la nature du monomère</i>	<i>46</i>
<i>V.4 Nature du rayonnement</i>	<i>47</i>
• <i>Effet de la nature de rayonnement.....</i>	<i>47</i>
• <i>Rayonnement UV.....</i>	<i>48</i>
<i>VI. Conclusion</i>	<i>48</i>
Chapitre II : Présentation des méthodes de caractérisations	
<i>I. Caractérisation par microscope optique.....</i>	<i>50</i>
<i>I.1 Introduction</i>	<i>50</i>
<i>I.2 Préparation des échantillons.....</i>	<i>51</i>
<i>I.3 Conditions d'observation au MOP</i>	<i>52</i>
<i>II. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier.....</i>	<i>53</i>

Table de matières

<i>II.1 Principe.....</i>	<i>54</i>
<i>II.2 Dispositif expérimental</i>	<i>55</i>
<i>III. Caractérisation électro-optique.....</i>	<i>56</i>
<i>III.1 Introduction</i>	<i>56</i>
<i>III.2 Préparation des cellules électro-optiques.....</i>	<i>56</i>
<i>III.3 Montage électro-optique</i>	<i>57</i>
<i>III.3.1 Rampe de tension appliquée.....</i>	<i>57</i>
<i>III.4 Réponse électro-optique des films PDLC.....</i>	<i>58</i>
<i>III.4.1 Définition de la réponse électro-optique.....</i>	<i>58</i>
<i>III.4.2 Paramètres influençant les réponses électro-optiques.....</i>	<i>60</i>
<i>III.4.2.1 Opacité d'un film dans l'état OFF.....</i>	<i>61</i>
<i>III.4.2.2 L'épaisseur du film</i>	<i>61</i>
<i>III.4.3 Tension de réponse électro-optique</i>	<i>62</i>
<i>III.4.4 Hystérésis.....</i>	<i>64</i>
<i>III.5 Analyse électro-optique.....</i>	<i>64</i>
<i>III.5.1 Dynamique de réorientation des molécules de cristal liquide</i>	<i>64</i>
<i>III.5.2 L'effet de température sur l'anisotropie du CL.....</i>	<i>67</i>
<i>Chapitre III : Elaboration et caractérisation électro-optiques des films PDLC</i>	
<i>I. Elaboration des films PDLC.....</i>	<i>69</i>
<i>I.1 Le cristal liquide.....</i>	<i>69</i>

Table de matières

<i>I.2 Les monomères.....</i>	<i>73</i>
<i>II. L'élaboration des composites polymère / cristal liquide.....</i>	<i>74</i>
<i>II.1 Dispositifs d'irradiation UV pour l'élaboration des films</i>	<i>75</i>
<i>II.2 Conditions d'élaboration des films</i>	<i>76</i>
<i>II.2.1 concentrations des réactifs</i>	<i>76</i>
<i>II.2.2 Température de polymérisation... ..</i>	<i>77</i>
<i>III. Caractérisation morphologique des systèmes acryliques/CL.....</i>	<i>78</i>
<i>IV. Caractérisation par spectroscopie infrarouge</i>	<i>80</i>
<i>IV.1 Analyse des spectres IRTF.....</i>	<i>80</i>
<i>V. Caractérisation électro-optique</i>	<i>85</i>
<i>V.1 Introduction</i>	<i>85</i>
<i>V.2 Manipulation.....</i>	<i>86</i>
<i>Conclusion générale</i>	<i>96</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>98</i>

Liste des Figures

Figure I.1 : Les phases: solide, liquide et cristal liquide.....	16
Figure I.2 : Forme bâtonnet d'un cristal liquide thermotrope et de son vecteur directeur n.....	17
Figure I.3 : Forme discotique d'un cristal liquide thermotrope et de son vecteur directeur n.....	18
Figure I.4 : Illustration de la phase nématique.....	19
Figure I.5 : Illustration de la phase smectique A (a) et smectique C (b).....	20
Figure I.6 : Illustration schématique de la phase cholestérique.....	21
Figure I.7 : Illustration schématique de la superstructure hélice de la phase SC* et les directions des vecteurs de polarisation Ps, ainsi que la direction respective du vecteur sur le rôle le cône d'inclinaison.....	22
Figure I.8 : Représentation de la phase colonnaire hexagonale.....	23
Figure I.9 : Description de l'indice de réfraction moyen n d'une gouttelette de cristal liquide.....	24
Figure I.10 : Polymère à molécules réticulées (Réseau tridimensionnel de macromolécule).....	26
Figure I.11 : Voies, Types et Procédés de polymérisation.....	27
Figure I.12 : Synthèse "classique" de polyesters par polycondensation d'un diacide avec un diol.....	28
Figure I.13 : Configurations moléculaires schématiques : a) thermoplastique, b) thermodurcissable [16] et c) élastomère.....	31
Figure I.14 : Macromolécule de polymère cristal-liquide linéaire.....	32
Figure I.15 : Macromolécule de polymère cristal-liquide en peigne.....	33
Figure I.16 : Schéma de la microencapsulation.....	34
Figure I.17 : Préparation de film PDLC par calibration des pores.....	37
Figure I.18 : Processus de formation d'un matériau holo-PDLC.....	38
Figure I.19 : Effet des nanoparticules sur la réponse électro-optique des films PDLC.....	40

Liste des Figures

Figure I.20 : à gauche l'ancrage homogène (planaire) et à droite l'ancrage homéotrope.....	41
Figure I.21 : Configurations des gouttelettes.....	42
Figure I.22 : Principe de fonctionnement d'une cellule PDLC.....	43
Figure I.23 : vitrage 'obturateur' à cristaux liquides.....	44
Figure II.1 : Appareillage de Microscope Optique à lumière Polarisée	51
Figure II.2 . Variation de la température appliquée durant les mesures au MOP.....	52
Figure II.3 . Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange de ABu/HDDA/0.5% Darocur /70% E7 dans la bande $700-3200\text{ cm}^{-1}$	55
Figure II.4 : Schéma du montage utilisé pour l'étude électro-ptique	57
Figure II.5 . Rampe de tension appliquée.....	58
Figure II.6 : Courbe électro-optique « modèle » obtenue pour un film PDLC fonctionnant en mode normal élaboré par rayonnement UV.....	59
Figure II.7 : Dynamique de réorientation des molécules de cristal liquide confinées dans une gouttelette de structure bipolaire. Les configurations a), b), c) et d) représentent les orientations possibles des molécules soumis à un champ électrique.....	66
Figure II.8 ,à gauche : l'indice de réfraction ordinaire et extraordinaire d'un matériau cristal liquide, n_p est l'indice de réfraction du polymère. Milieu :la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'angle Θ de polarisation de la lumière. A droite :la transmittance de la cellule 0 l'état ON et l'état OFF en fonction de la température.....	67
Figure III. 1 , Représentation tridimensionnelle et formule chimique du cristal liquide 5CB.....	70
Figure III.2 : Formule chimique développée et composition du mélange nématique E7.....	72
Figure III.3 . Photo MOP du cristal liquide E7correspond à un chauffage.....	71
Figure III.4 : Les monomères utilisés.....	72
Figure III.5 . La balance utilisée.....	74

Liste des Figures

Figure III.6 : Le dispositif d'irradiation utilisé.....	75
Figure III.7: Superposition des diagrammes de phase des systèmes 2-EHA/E7 et TPGDA/E7 (a) et 2-EHA/5CB et TPGDA/5CB (b)	78
Figure III.8: Superposition des diagrammes de phase des systèmes 2-EHA/E7 irradié(a) 2-EHA/5CB irradié (b).....	79
Figure III.9: Spectre du cristal liquide E7 pur.....	80
Figure III.10 : Spectre du monomère EHA/HDDA/0.5% Daracur.....	81
Figure III.11: Spectre du monomère ABu/HDDA/2% Daracur.....	81
Figure III.12 : Superposition des spectres des mélanges 2-EHA/HDDA/Daracur/E7 non irradié et 2-EHA/HDDA/Daracur/E7.....	83
Figure III.13: Photo d'échantillon « PDLC » PABu/E7 (40%/60%).....	85
Figure III.14 : Réponse électro-optique d'un composite PABu/5CB (40%/60%).....	87
Figure III.15: Réponse électro-optique d'un composite PABu/5CB (40%/60%).....	88
Figure III.16: Réponse électro-optique d'un composite PABu/5CB (40%/60%).....	88
Figure III.17 : Réponse électro-optique d'un composite PABu/E7 (40%/60%).....	90
Figure III.18: Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 0.5% Daracur.....	91
Figure III.19: Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 0.5% Daracur.....	92
Figure III.20: Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 0.5% Daracur.	92
Figure III.21: Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 2 % Daracur.....	93
Figure III.22: Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 2 % Daracur.....	93
Figure III.23: Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 2 % Daracur.....	94
Figure III.24: Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 2 % Daracur.....	94
Figure III.25: Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 0.5 % Daracur.....	95

INTRODUCTION GENERALE

Ce mémoire réalisé au laboratoire de recherche sur les Macromolécules à la faculté des sciences de l'université de Tlemcen, s'inscrit dans le cadre de la collaboration du "Laboratoire International Associé" (LIA) entre l'université de Lille 1 et l'université de Tlemcen.

L'étude des matériaux composites polymère /cristal liquide regroupe plusieurs champs de recherche. L'étude des cristaux liquides (CLs) en soit est très diversifiée et la compréhension des phénomènes physiques associés aux CLs ont attiré l'attention des physiciens pendant plusieurs décennies. Le travail de plusieurs chimistes a aussi été nécessaire pour créer les cristaux liquides ainsi que les diverses matrices de polymère importantes pour les applications désirées.

Les films PDLC, découverts dans les années 1980 par Craighead [1], Ferguson [2,3] et Doane [4,5], consistent en une dispersion de micro ou nano gouttelettes de cristal liquide, de bas poids moléculaire, dans une matrice polymère. Leur intérêt tient à leurs intéressantes propriétés électro-optiques, comme l'atteste le nombre croissant de publications, qui leur sont consacrés. La caractéristique importante des films à microgouttelettes est le passage d'un état opaque (OFF) à un état transparent (ON). Ces matériaux peuvent, en effet, commuter d'un état fortement diffusif à un état transparent par application d'un champ externe (électrique, magnétique...). Grâce à leurs propriétés électro-optiques très intéressantes, ces matériaux ont fait l'objet de plusieurs études intensives pour des applications dans les domaines de la visualisation, des vitrages à opacité contrôlée, des composants optiques et dans le domaine des télécommunications où ils peuvent être utilisés comme filtres optiques.

Le sujet de ce mémoire concerne donc la caractérisation d'un film PDLC à base de monomère acrylique et l'étude de ses propriétés électro-optiques. La motivation principale de notre travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites PDLCs à microgouttelettes pour des applications électro-optiques basés sur l'effet de commutation entre l'état opaque et l'état transparent par application d'un champ électrique.

Ce travail constitue un regroupement de contributions personnelles jumelé aux efforts d'autres chercheurs et collaborateurs. Les contributions de ces derniers sont identifiées au moment de leur utilisation avec les références correspondantes. Les contributions personnelles se trouvent au niveau de toutes les manipulations expérimentales.

Ainsi,

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique dans laquelle on présente les définitions de base sur les cristaux liquides et les différentes structures qu'ils peuvent présenter, ainsi que sur les polymères et leurs applications. En second lieu, les matériaux composites PDLC sont définis et décrits de façon détaillée et l'accent est mis sur leur préparation ainsi que leur principale fonctionnalité électro-optique.

Dans **le second chapitre**, on présente les méthodes de caractérisation expérimentale utilisée pour la caractérisation de ces matériaux composites de type PDLC. Une attention particulière est donnée à l'explication de la technique de mesure concernant la Microscopie Optique à lumière Polarisée (POM) pour établir des diagrammes de phases obtenus expérimentalement, la caractérisation par Spectroscopie Infrarouge pour suivre la cinétique de polymérisation et la caractérisation électro-optique pour l'étude de la transmittance des films PDLCs.

Dans **le troisième chapitre**, une étude détaillée sur la préparation et la caractérisation électro-optique et spectroscopique des matériaux PDLCs a été faite par l'élaboration d'un mélange des monomères de type acrylique (l'Acrylate de n-Butyle (ABu) ou le 2-Ehtyl Hexyl acrylate (2-EHA)), et d'un cristal liquide nématique 5CB (4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle) corps pur ou E7 (mélange de quatre cristaux liquides).

L'élaboration est achevée par l'utilisation de la source d'irradiation UV statique. Une caractérisation par spectroscopie a été faite pour les monomères, les cristaux liquides et les systèmes monomère/cristal liquide.

Enfin, nous terminerons notre travail par une *conclusion générale*, dans laquelle les résultats obtenus sont résumés en présentant les perspectives des travaux futurs.

CHAPITRE I

CONCEPTS GÉNÉRAUX SUR LES CRISTAUX LIQUIDES, LES POLYMÈRES ET LES MATÉRIAUX COMPOSITES “PDLC”

Le but de ce chapitre est de rappeler les caractéristiques principales des composites polymères-cristaux liquides et de leurs constituants (cristaux liquides et polymères).

Cette présentation sera axée sur les structures des phases liquides cristallines et les structures moléculaires des polymères. Les méthodes de préparation des composites seront présentées ainsi que les principales propriétés de ces matériaux liées aux applications. Un accent particulier sera donné à la séparation de phases des composés polymères et cristaux liquides.

I. Généralités sur les cristaux liquides :

I. 1 Historique :

On doit la découverte des cristaux liquides (CLs) à un botaniste autrichien nommé Friedrich Reinitzer en 1888. Comme c'est très souvent le cas, celle-ci fut faite tout à fait par hasard ... Reinitzer étudiait le rôle du cholestérol dans les plantes et c'est en observant le comportement sous l'effet de la température d'une substance organique, le benzoate de cholestérol, qu'il observa deux points de fusion.

En fait, il constata qu'en chauffant son échantillon solide. Ce dernier se changeait tout d'abord en un liquide trouble (phase cristal liquide), puis s'il fit cette découverte, le physicien Otto Lehmann étudiait le comportement de substances lors de leur cristallisation, ce dernier fut un des premiers scientifique à utiliser un microscope polarisant muni d'une platine chauffante. Ainsi, Reinitzer fit part de sa découverte à Lehmann, sachant qu'elle l'intéresserait beaucoup, et il étudier ainsi ce qu'il appela lui-même les « cristaux liquides » [6]. Cependant, c'est George Friedel, célèbre cristallographe français du début du XXe siècle, qui le premier définit clairement les différentes catégories de cristaux liquides, expliqua l'effet du champ électrique sur l'orientation des molécules et parla d' « états mésomorphes » dans un traité célèbre intitulé « Etats mésomorphes de la matière »[7] en indiquant qu'il s'agissait de véritables états de la matière ayant des structures moléculaires intermédiaires (mésomorphes) entre celles des cristaux et des liquides ordinaires.

I.2 Définition :

Les cristaux liquides sont définis comme une classe de matériaux anisotrope, c'est-à-dire, que leurs propriétés sont dépendantes de la direction dans laquelle elles sont mesurées. Les CLs sont en fait une catégorie de molécules qui possèdent une double « identité ». D'ailleurs comme le nom l'indique, les CLs sont des molécules qui se comportent à la fois comme cristal et comme un liquide, selon leur fluidité et leur ordre. L'ordre moléculaire présent dans les CLs est le facteur déterminant pour leurs propriétés anisotropes.

L'orientation des CLs est due au fait que les molécules possèdent un dipôle et/ou un substituant polarisable. Cette orientation rendant les cristaux liquides très anisotropes est une caractéristique qui donne des propriétés optiques très intéressantes aux cristaux liquides. D'ailleurs, la très grande majorité des applications et de la recherche sur les cristaux liquides sont dans le domaine de l'optique [8] et de l'électro-optique [9].

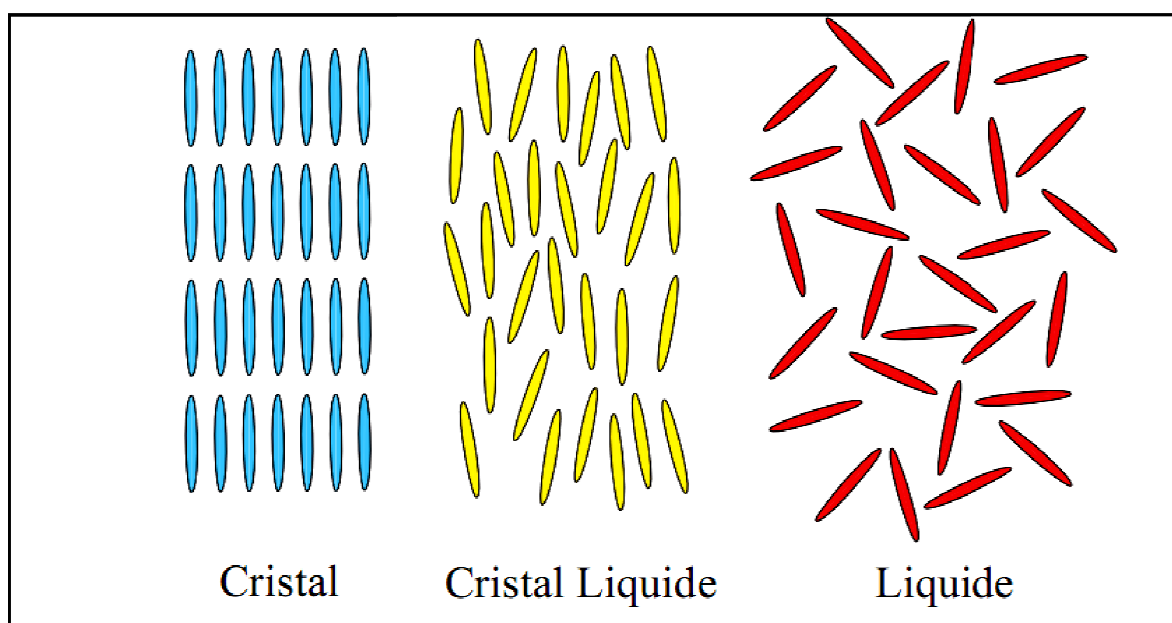


Figure I.1 : Les phases : solide, liquide et cristal liquide.

I.3 Les catégories de cristal liquide :

L'état mésomorphe possède des propriétés intermédiaires entre celle d'un cristal solide, constitué d'atome ou de molécules rangées avec un ordre de position et d'orientation et celles d'un liquide, où aucun ordre de position n'existe. Les cristaux liquides présentent un grand nombre de mésophases de symétries différentes.

Pour préciser la nature du matériau mésogène on fait la distinction entre des CLs : thermotropes et lyotropes.

I.3.1 Les thermotropes :

La phase cristal liquide apparait par variation de la température, on peut ainsi passer d'un état solide à un état liquide induit thermiquement en rencontrant plusieurs mésophases. Ces CLs peuvent être séparés en deux types, soit les CLs énantiotropiques et les CLs monotropiques.

Les cristaux liquides énantiotropiques peuvent atteindre leur phase cristal liquide en augmentant ou en diminuant la température (les deux façons possibles) tandis que les cristaux liquides monotropiques peuvent atteindre la leur d'une seule façon, soit en chauffant, soit en refroidissant, mais pas les deux. Classiquement, il y a deux types de cristaux liquides thermotropes. Il y a d'abord ceux dont les molécules ont une forme de bâtonnets (partie centrale rigide) et qui ont une géométrie anisotrope (figure 1.1), et il y a ceux en forme de disque (figure 1.2) qui consiste en un corps aromatique (plusieurs cycles aromatiques adjacents), les discotiques. Les mésophases thermotropes ont pour origine des forces de dispersion anisotropes entre les molécules (Van der Waals, polaires, polaires induits, liaisons hydrogène,...).

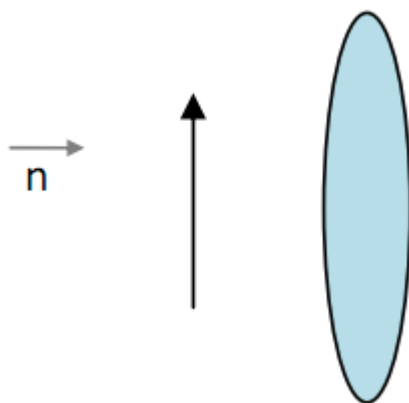


Figure I.2 : Forme bâtonnet d'un cristal liquide thermotrope et de son vecteur directeur n .

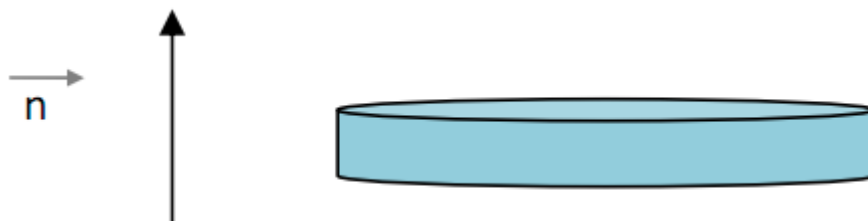


Figure I.3 : Forme discotique d'un cristal liquide thermotrope et de son vecteur directeur n .

I.3.2 Les lyotropes :

Les cristaux liquides lyotropes atteignent leur phase cristal liquide par interaction avec un solvant (et non par changement de température). Les mésogènes lyotropes sont amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils sont composés d'une partie lyophile (attirée par le solvant) et d'une partie lyotrope (repoussée par le solvant). Ceci crée la formation de micelles où les parties lyophobes se regroupent ensemble et les parties lyophiles s'étendent dans le solvant en protégeant les parties lyophobes.

I. 4 Quelques phases du cristal liquide :

Nous avons vu que outre les trois phases « ordinaires » -solide, liquide, gaz- il existe une autre phase moins connue soit la phase cristal liquide. Or, cette phase peut se subdiviser en plusieurs autres phases ayant toutes des degrés d'ordre différent. Evidemment, toutes ces phases ne sont pas présentes chez tous les cristaux liquides.

I.4.1 La phase nématique :

La première phase que l'on peut observer lorsqu'on part de la phase liquide et que l'on diminue la température est la phase nématique. Cette phase est la plus connue, la plus simple et aussi celle que l'on trouve le plus souvent dans les cristaux liquides.

Les molécules de cette phase sont toutes alignées en moyenne dans la même direction \vec{n} , cette organisation est définie par le paramètre d'ordre orientationnel $\langle S \rangle$ mais elles n'ont cependant pas d'ordre positionnel (figure 1.4).

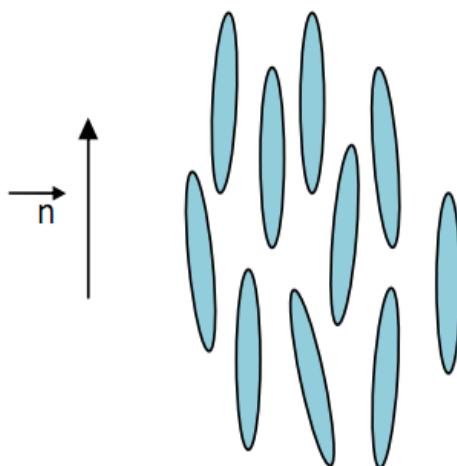


Figure I.4 : Illustration de la phase nématique.

I.4.2 La phase smectique :

La phase smectique est semblable à la phase nématique en ce sens que dans les deux cas les molécules sont alignées suivant un même axe directionnel. Par contre, dans la phase smectique, il y a un ordre translationnel qui est absent de la phase nématique. Les molécules tendent à former des plans ou des couches, ce qui crée un ordre positionnel (ou translationnel). Il existe plusieurs variantes de cette phase smectique. Sans toutes les mentionner et les décrire, disons que les deux plus connues sont la phase smectique A (S_A) et la phase smectique C (S_C). Dans la mésophase smectique, l'axe directeur est perpendiculaire aux plans tandis que dans la mésophase smectique C, il forme un angle avec les plans (Figure 1.5).

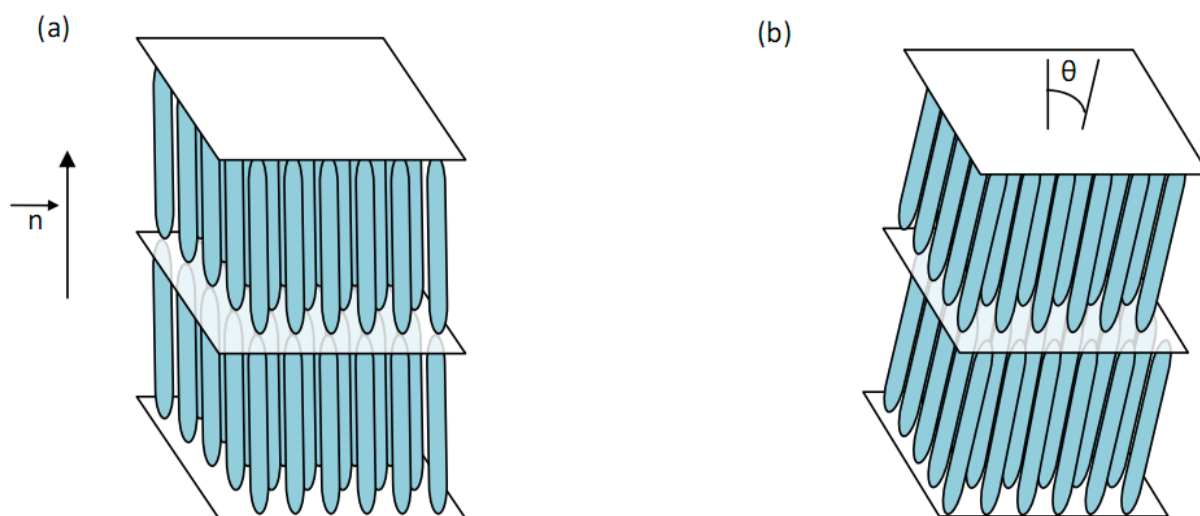


Figure 1.5 : Illustration de la phase smectique A (a) et smectique C (b).

Lorsque les molécules mésogènes comportent un carbone asymétrique, elles sont dites chirales (non superposables à leur image dans un miroir). Une torsion hélicoïdale apparaît alors dans les structures des mésophases présentées précédemment ; on parle des phases cholestériques N^* et smectique torsadée S_C^* .

I.4.3 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 n'est pas fixée dans l'espace comme dans une phase nématique. La direction pivote progressivement à travers l'échantillon. La figure 1.6 rend compte de cette caractéristique. Les directions changeantes à travers le pas décrivent en fait un mouvement hélicoïdal. Le pas est la distance déterminée afin que la direction pivote d'un tour dans un échantillon comme sur la figure I.6.

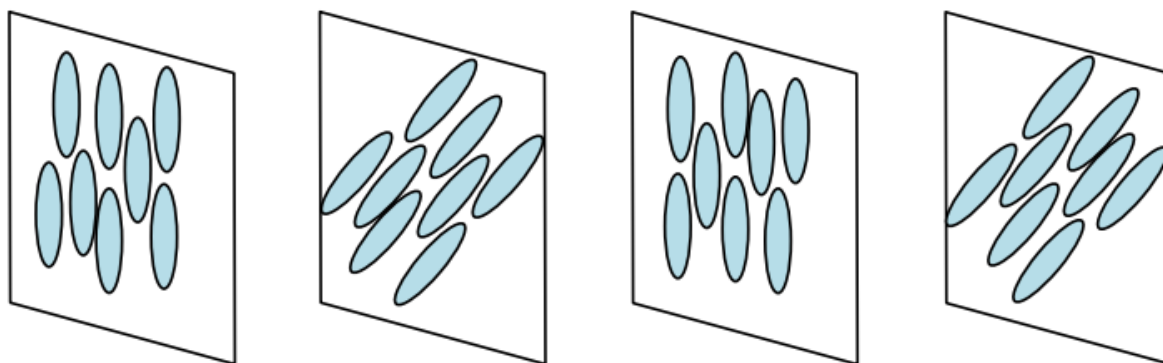


Figure 1.6 : Illustration schématique de la phase cholestérique

I.4.4 La phase smectique C chirale (S_C^*) :

Dans la phase smectique C chirale l'axe de l'hélice est perpendiculaire aux couches et fait donc un angle Θ avec la direction locale des molécules. L'absence de plan de symétrie fait que la composante moyenne P_y du moment dipolaire n'est plus nécessairement nulle (Figure 1.7). Ceci implique que la phase S_C^* de molécules chirales, présente une polarisation spontanée perpendiculaire au plan d'inclinaison des molécules [10]. Si les molécules portent un moment dipolaire permanent perpendiculaire, la structure est compatible avec l'existence d'une polarisation spontanée suivant cet axe. Ainsi, la phase S_C^* est qualifiée de ferroélectrique.

La ferroélectricité prévue et démontrée par Meyer et al en 1975 [10] apparaît dans les cristaux liquides smectiques C chiraux dans lesquels une structure torsadée se superpose à la structure smectique, avec un axe hélicoïdal perpendiculaire aux plans smectiques. L'apparition d'un moment dipolaire permanent permet alors un couplage entre ce moment dipolaire et le champ électrique appliqué, ce qui constitue la différence fondamentale avec les nématiques dans lesquels le couplage est dû au dipôle induit par le champ électrique lui-même [11].

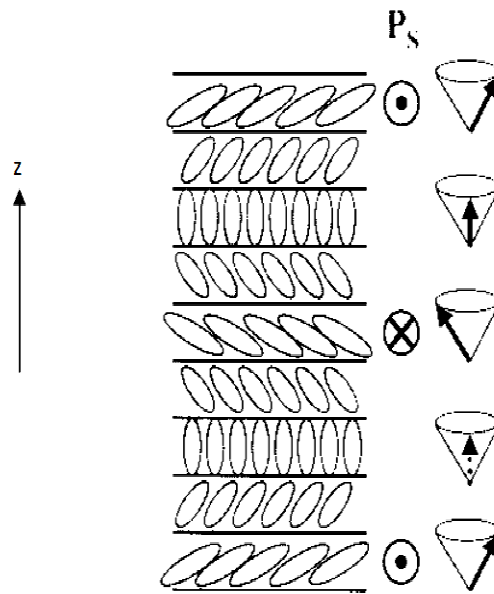


Figure I.7 : Illustration schématique de la superstructure hélice de la phase SC^* et les directions des vecteurs de polarisation P_s , ainsi que la direction respective du vecteur sur le rôle le cône d'inclinaison.

I. 4.5 La phase colonnaire :

Une grande part de l'intérêt porté ces dernières années aux recherches dans le domaine des mésophases colonnaires a son origine dans la découverte en 1977 par **Chandrasekhar** [12]. Les molécules en forme de disque peuvent présenter des phases cristal liquide colonnaires [13].

Dans la phase colonnaire hexagonale (figure I.8), ces molécules s'empilent comme des assiettes pour former des colonnes qui s'arrangent suivant un réseau hexagonal bidimensionnel. Les colonnes sont fluides en ce sens que les distances entre deux molécules d'une même colonne fluctuent plus ou moins fortement et qu'il n'y a pas d'ordre à grande distance. D'autre part il n'existe aucune corrélation de position entre les molécules appartenant à deux colonnes voisines. Il n'y a pas d'ordre de position dans les colonnes. Les colonnes s'arrangent suivant un réseau hexagonal.

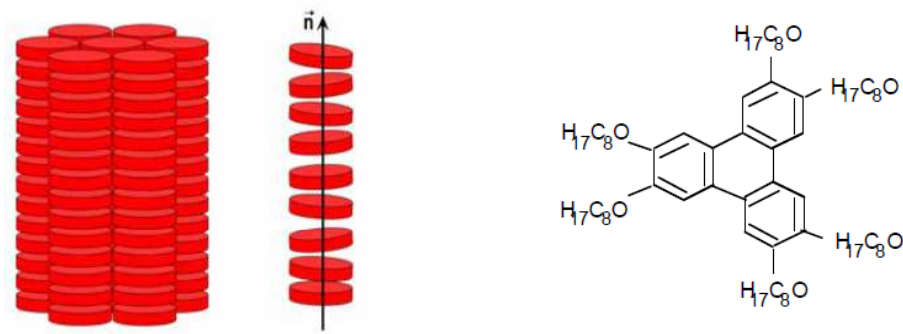


Figure I.8 . Représentation de la phase colonnaire hexagonale.

I.5 Propriétés des cristaux liquides :

Les cristaux liquides ont une géométrie et une nature particulière, où les mésophases présentent des propriétés anisotropes : la biréfringence et l'anisotropie diélectrique. La nature anisotrope des cristaux liquides est responsable de la propriété optique exploitée dans différentes applications.

I. 5.1 La biréfringence (anisotropie des indices de réfraction) :

L'anisotropie du cristal liquide amène à une biréfringence du système : il possède deux axes optiques et deux indices de réfraction.

On définit la biréfringence [14] par $\Delta n = n_e - n_o$ où n_e et n_o sont respectivement les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire du cristal liquide définis sur la figure I.9. Δn peut être positif ou négatif.

L'indice de réfraction d'une gouttelette de cristal liquide nématique suivant un angle θ par rapport à une direction moyenne n du nématique est donné par:

$$n_{\theta} = \frac{n_e \times n_o}{(n_e^2 \sin^2 \theta + n_o^2 \cos^2 \theta)^{1/2}} \quad (\text{I.1})$$

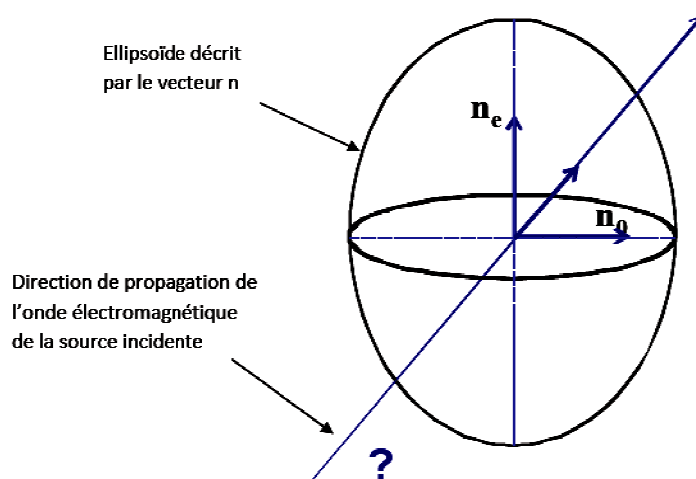


Figure I.9 : Description de l'indice de réfraction moyen n d'une gouttelette de cristal liquide.

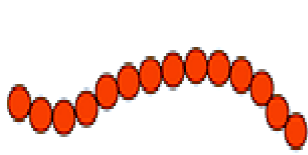
I.5.2 L'anisotropie diélectrique :

L'anisotropie diélectrique [15] caractérise la propriété intrinsèque d'une molécule lui permettant de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique. On la note $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$ où $\varepsilon_{//}$ et ε_{\perp} sont les constantes diélectriques mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe principal du cristal liquide nématique.

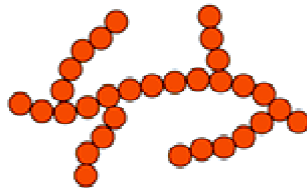
Quand $\Delta\varepsilon$ est positive, les molécules s'orientent parallèlement à la direction du champ appliqué et quand elle négative, elles s'orientent de façon perpendiculaire au champ.

II. Les polymères :

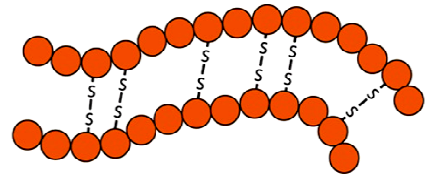
Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif de faible masse moléculaire appelé monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros : partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes [16]. Les polymères peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés.



a- Linéaire



b- ramifié



c- réticulé

II.1 Différents types de polymère :

Il existe trois types de polymères :

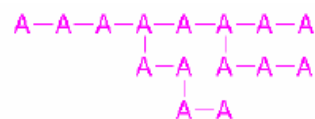
- les homopolymères,
- les copolymères,
- les polymères réticulés.

II.1.1 *Les homopolymères* : sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le polyéthylène. Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles.

➤ Homopolymères linéaires



➤ Homopolymères branchés



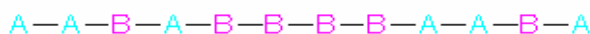
➤ Homopolymères étoilés



II.1.2 *Les copolymères* : sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères.

Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons :

❖ Le mode statistique



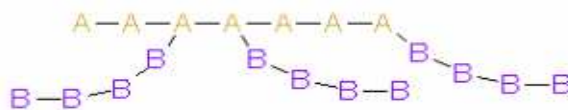
❖ Le mode alterné



❖ Le mode de séquencé



❖ Le mode greffé



II.1.3 *Les polymères réticulés* : les structure des ce type sont, en général, préparées à partir de prépolymères linéaires ou ramifiés de faible poids moléculaire, réticulés sous l'effet de la chaleur en présence de catalyseur. La structure est tridimensionnelle. On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles.

Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le noeud de réticulation (noeud chimique) ; ces polymères sont dit réticulés, ce sont en générale les élastomères et les thermodurcissables. (Figure I.10)

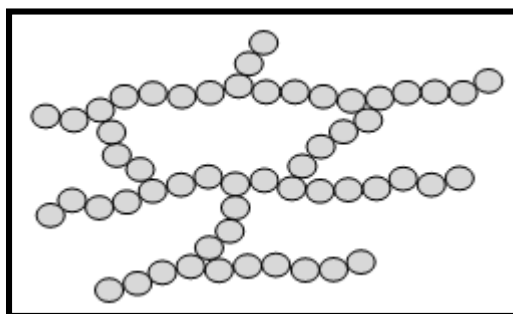
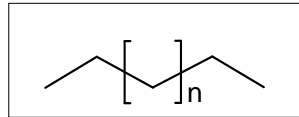


Figure I.10 : Polymère à molécules réticulées (Réseau tridimensionnel de macromolécule).

II.2 La fonctionnalité :

Le polymère le plus simple étant le polyéthylène:



La valeur typique du nombre de monomères qui vont former une molécule de polymère de polyéthylène est de l'ordre de 20000, ce qui correspond à une longueur de molécule de 3 microns. Le polyéthylène est un exemple de polymère à structure linéaire et formé d'une espèce de monomère uniquement. C'est la *fonctionnalité* du monomère qui détermine la structure du polymère. Ce paramètre désigne le nombre de sites réactifs par monomère. Chaque site ne pouvant participer qu'à une liaison avec un autre monomère. Deux cas sont à distinguer en ce qui concerne la fonctionnalité:

- Fonctionnalité, $f=2$: La polymérisation conduit à des structures linéaires.
- Fonctionnalité, $f=3$: La polymérisation conduit à des structures branchées ou réticulées.

I.3 Synthèse de polymères :

La synthèse des polymères est appelée la polymérisation. Il existe deux grandes méthodes de synthèse : la polycondensation et la polymérisation en chaîne [17].

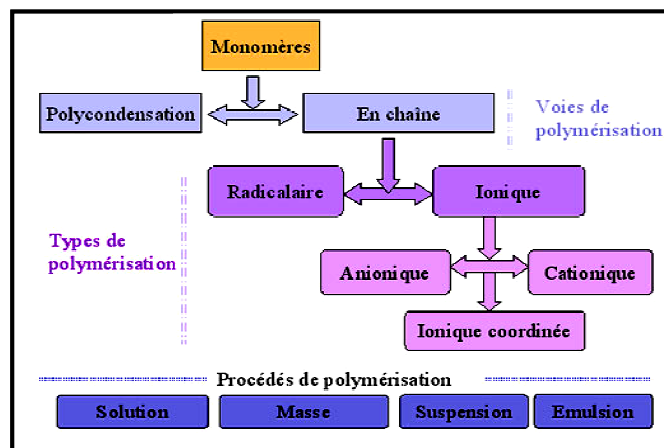


Figure I.11. Voies, Types et Procédés de polymérisation.

II.3.1 La polycondensation :

La polycondensation est également désignée par le terme « polymérisation par étapes ». La formation de la macromolécule se fait par des réactions de condensation successives entre les fonctions chimiques des monomères di ou polyfonctionnels. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules, l'eau en générale. Dans cette voie de polymérisation, la chaîne grossit soit par addition de monomères, soit par addition d'oligomères. Cette polymérisation est longue et peut durer plusieurs heures.

Exemple :

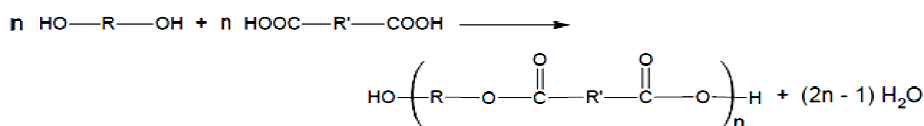


Figure I.12. Synthèse "classique" de polyesters par polycondensation d'un diacide avec un diol.

II.3.2 La polymérisation en chaîne :

La polymérisation radicalaire suit un mécanisme de réaction en chaîne. L'espèce active est un radical libre, elle s'applique à un grand nombre de monomères. Cette polymérisation comporte trois étapes essentielles : l'amorçage, la propagation et la terminaison de chaînes.

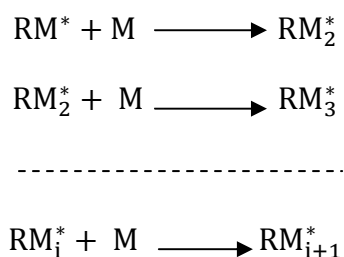
➤ Amorçage (ou *initiation*)

-Décomposition de l'amorceur : la décomposition d'une molécule conduit à des radicaux R^* . Cette réaction est lente et se produit tout au long de la polymérisation. Les amorceurs comportent une liaison faible susceptible de se rompre sous l'action de la chaleur d'un rayonnement par dissociation homolytique. Il existe deux grandes familles d'amorceurs : les peroxydes (comportant une liaison $-\text{O}-\text{O}-$) et les azotiques (comportant une liaison $-\text{N}=\text{N}-$). Ces molécules sont souvent symétriques et produisent alors deux radicaux identiques par dissociation.

- Addition du radical (R^*) sur le monomère M : cette réaction conduit à la formation du centre actif RM^* .

➤ Propagation :

La propagation est la séquence des réactions d'addition du monomère M sur un centre actif RM^* , conduisant ainsi à la croissance de la chaîne macromoléculaire.



➤ Terminaison :

Les réactions de terminaisons sont celles qui conduisent à la destruction des centres actifs et à la fin des réactions de la croissance des chaînes.



II.4 Classification des polymères :

Il y a beaucoup de manières de classer les polymères ; ce classement peut se faire [18] :

- a) *soit en fonction de leur origine* : c'est-à-dire les polymères naturels, artificiels (élaborés chimiquement à partir d'un monomère naturel) ou synthétiques (les monomères utilisés n'existent pas dans la nature).
- b) *soit en fonction de l'ordre moléculaire*, c'est-à-dire suivant l'organisation spatiale des molécules. Dans ce cas, la structure moléculaire permet de définir soit des polymères à structure cristallines ou semi cristallines, soit des polymères à structure amorphe.
- c) *soit suivant l'usage* : polymères comme matériaux de structure (aspect mécanique) ; polymères comme matériaux fonctionnels (fonction électrique ou optique...).

d) *soit suivant leurs applications industrielles.*

e) *soit suivant leur comportement mécanique à la chaleur et au refroidissement :*

❖ Les thermoplastiques : Les polymères thermoplastiques sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées. La cohésion entre les chaînes moléculaires est assurée par des liaisons secondaires (Van der Waals ou hydrogène...). Ils sont sensibles à l'effet de la température et des solvants. Ils sont rigides à basse température et leur rigidité diminue par une élévation de la température.

❖ Les élastomères : ce sont des matériaux amorphes. ils sont constitués de macromolécules linéaires avec quelques pontages entre des chaînes, ces liaisons étant assurées par des atomes. Un élastomère est un polymère présentant des propriétés «élastiques», obtenues après réticulation. Le terme de caoutchouc est un synonyme courant d'élastomère.

Lorsque l'on abaisse la température d'un élastomère, il quitte l'état caoutchoutique pour devenir vitreux, au passage de la température vitreuse T_g . A l'état vitreux, il perd son aptitude aux grandes déformations il devient dur et cassant à très basse température.

Les matériaux élastomères sont aujourd'hui largement utilisés en tant que solutions antivibratoires pour des domaines très variés, tels que l'automobile, l'aéronautique, l'industrie, ... [19].

❖ Les thermodurcissables : ils sont amorphes et sont formés par un réseau tridimensionnel de macromolécules. Ils sont rigides, en tenant compte de leur taux de réticulation (10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères). Ces matériaux thermodurcissables sont très employés comme matrice dans les matériaux composites structuraux ; ils sont utilisés très souvent au dessus de leur température de transition vitreuse T_g qui est en général élevée.

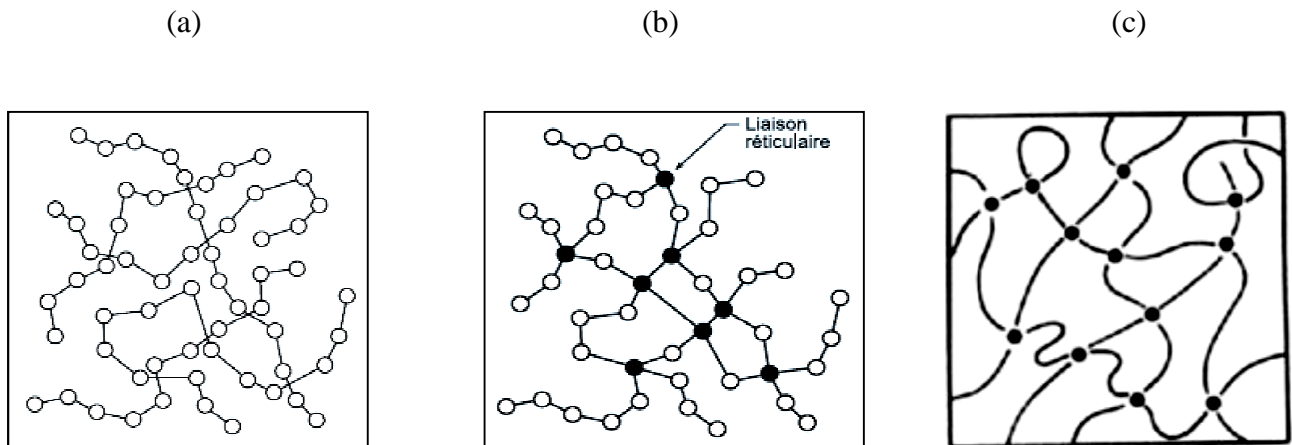


Figure I.13 , Configurations moléculaires schématiques : a) thermoplastique, b) thermodurcissable [20] et c) élastomère.

II.5 Structure des polymères :

Il existe plusieurs grandes catégories de polymères :

- **Les polymères cristallins** : ils sont formés uniquement de zones cristallines. Ces matériaux sont essentiellement de taille fortement réduite ; ils ne sont abordés qu'au travers des polymères semi-cristallins utilisés plus couramment. Les polymères cristallins sont des solides ordonnés à grande distance.
- **Les polymères semi-cristallins** : ils comportent des zones cristallines donc organisées et des zones amorphes désordonnées. Les polymères orientés ou fibre font partie de cette famille cristalline.
- **Les polymères amorphes** : lorsque l'arrangement régulier des chaînes macromoléculaires n'est pas possible, on obtient un **polymère amorphe** (ou **vitreux**), le plus souvent en pelote statistique. Les élastomères font partie des polymères amorphes.

III. Les polymères cristaux liquides :

Les Polymères Cristaux Liquides (PLC) [21] sont définis par l'association d'une chaîne de polymère avec des molécules mésogènes et présentent des propriétés thermotropes lorsqu'ils sont étudiés en fondu. Ces matériaux allient les propriétés mésomorphes du motif mésogène aux propriétés viscoélastiques du squelette polymère. Les PCL ont, de plus, la propriété de posséder une température de transition vitreuse, ce qui donne la possibilité de pouvoir conserver l'orientation de la phase en refroidissant en dessous de cette température. Il existe différents types de PCL.

Ceux dit linéaires (ou en chaîne) dans lesquels les mésogènes rigides sont attachés l'un à l'autre par une chaîne flexible de polymère (figure I.14).

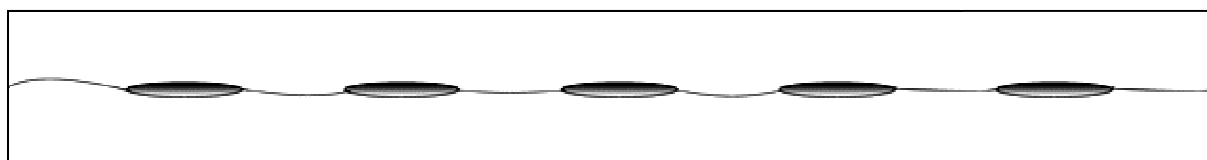


Figure I.14 , Macromolécule de polymère cristal-liquide linéaire.

L'autre type ce dit en peigne (Polymère Cristal Liquide en Peigne PCLP) dans lesquels sont constitués d'une chaîne polymère flexible (squelette) comportant sur chaque monomère un groupe pendant ou mésogène. Celui-ci est constitué d'un bâtonnet et d'un groupe terminal. Il est relié au squelette par l'intermédiaire d'un chaînon flexible (figure I.15).

L'intérêt de ces matériaux est évident puisqu'ils combinent les propriétés d'orientation à longue distance des cristaux-liquides aux propriétés mécaniques des polymères.

Il est également possible de geler une orientation donnée, en passant sous la température de transition vitreuse.

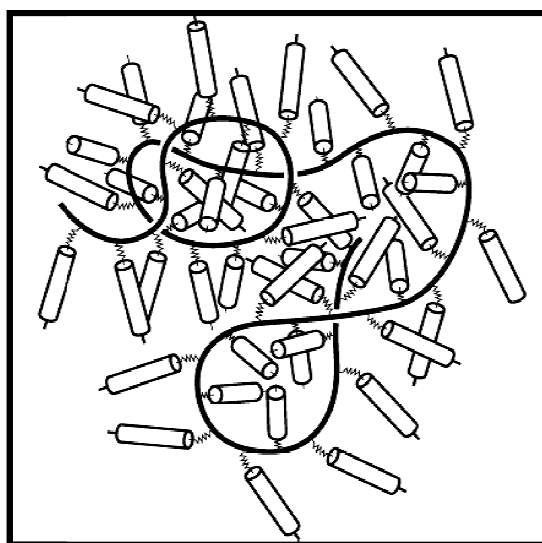


Figure I.15 : Macromolécule de polymère cristal-liquide en peigne.

IV. Les cristaux liquides dispersés dans une matrice de polymères (PDLC): matériaux électro-optiques :

IV.1 Les PDLCs diffusants :

Les cristaux liquides (CL) sont de plus en plus employés non seulement dans les affichages mais dans la préparation de nouveaux matériaux avec les propriétés peu usuelles [22]. Parmi ces matières premières de CL, les cristaux liquides dispersés dans un polymère (PDLC) qui sont des matériaux composites constituent des gouttelettes de tailles submicroniques du cristal liquide immergés aléatoirement dans une matrice de polymère. [23-26]

Ces matériaux composites ont suscité ces dix dernières années beaucoup d'intérêt, tant pour leurs potentialités d'application au niveau de la visualisation (affichage, valves optiques, fenêtres optiques électro-commutables,...) que pour leur richesse au plan fondamental (comportement du cristal liquide en confinement géométrique) [27-38].

IV.2 Les méthodes de préparation des PDLC :

Ces matériaux électro-optiques sont réalisés à partir d'une quantité variable de cristal liquide de faible masse molaire et de polymère. Ils se présentent sous forme de films fins dont la morphologie est fonction de leur méthode de préparation. Il existe deux méthodes principales pour préparer ces composites dits PDLC : l'émulsion ou encapsulation et la séparation de phases [39].

IV.2.1 La microencapsulation :

L'émulsion est la première méthode utilisée pour l'élaboration de PDLC [40]. 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 [41-43], ce qui peut réduire de manière conséquente les performances électro-optiques du composite obtenu.

Le principal avantage [44] de cette méthode est la faible dissolution du CL dans la matrice et son application simple aux grandes surfaces rigides ou souple comme la fabrication de grandes enseignes lumineuses. L'inconvénient de ce système [45] est la distribution des tailles de gouttes et les défauts représentés par les canaux de communication entre les différentes gouttes.

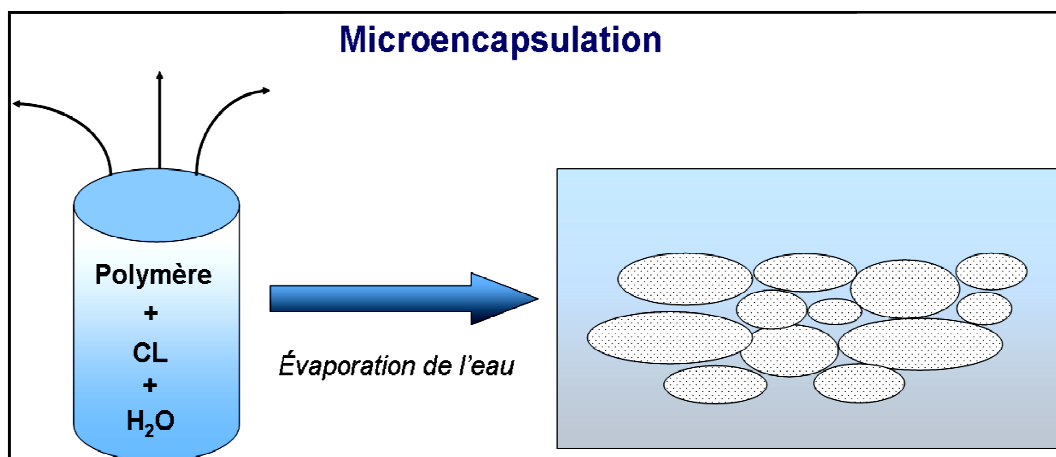


Figure I.16 : Schéma de la microencapsulation.

IV.2.2 La séparation de phases :

La préparation peut être induite soit par polymérisation [4,41], par refroidissement [46] ou par évaporation de solvant [47].

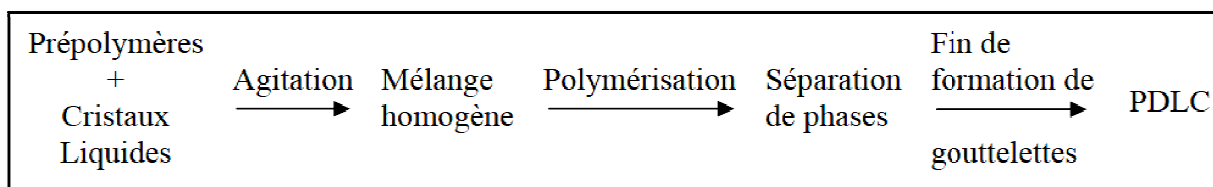
IV.2.2.1 Séparation de phases induite par polymérisation PIPS :

Deux types de réactions chimiques peuvent avoir lieu pour ce type de séparation : par réaction en chaîne ou par polycondensation.

Le monomère ou le prépolymère doit dissoudre le cristal liquide de faible masse moléculaire ensuite la polymérisation est amorcée par voie thermique, par bombardement électronique ou par voie photochimique. Le principe de cette séparation est basé sur la diminution de la miscibilité du cristal liquide lors de la croissance de la matrice polymère. Cette miscibilité s'annule pour donner une séparation des phases qui conduit à la formation de microgouttelettes. [41, 48-49] La structure de la matrice (qui peut être un polymère linéaire, ramifié ou un réseau tridimensionnel), est liée à la nature du monomère (mono, bi ou polyfonctionnel).

La nature, la concentration des composants du mélange, les conditions opératoires et la température influent sur la cinétique de la réaction ainsi que sur la viscosité et la diffusion moléculaire. Expérimentalement [50], plus la polymérisation est rapide, plus les gouttelettes sont de petites tailles et à la fin, une morphologie « swiss cheese » est obtenue.

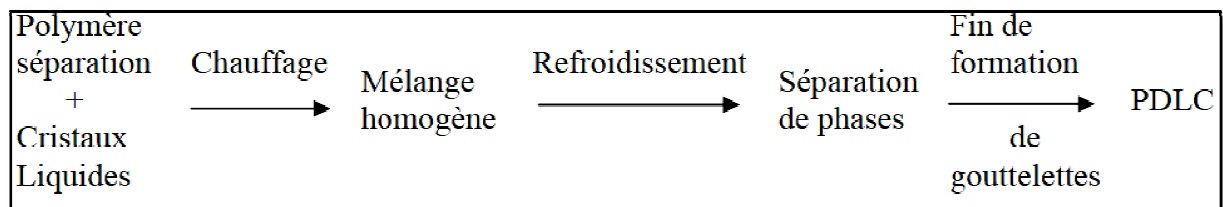
Dans le cas inverse, à une forte concentration de CL, la phase continue sera celle du mésogène où le polymère est dispersé, connu sous le nom de gels. Le processus PIPS est illustré sur le schéma suivant :



Cette technique permet une bonne maîtrise de la polymérisation, ainsi que l'emploi d'un grand nombre de monomères et de cristaux liquides. Aussi, l'élaboration des films composites polymère-cristal liquide par la méthode PIPS est devenue l'un des modes de préparation de PDLC privilégié.

IV.2.2.2 Séparation de phases induite par la température TIPS :

L'intérêt de cette méthode est que les polymères thermoplastiques sont solubles uniquement à haute température avec le cristal liquide. Le mélange est chauffé à une certaine température de façon que la solution soit isotrope. Le refroidissement de ce mélange mène à une séparation de phase qui est fonction de la cinétique de refroidissement et de la composition du mélange, c'est à dire de la concentration en cristal liquide. Dans le cas général, la taille des gouttelettes décroît avec la vitesse de temps avec la diminution du nombre de cristaux liquides. [51-52]. Le schéma suivant décrit les principales étapes du processus TIPS :

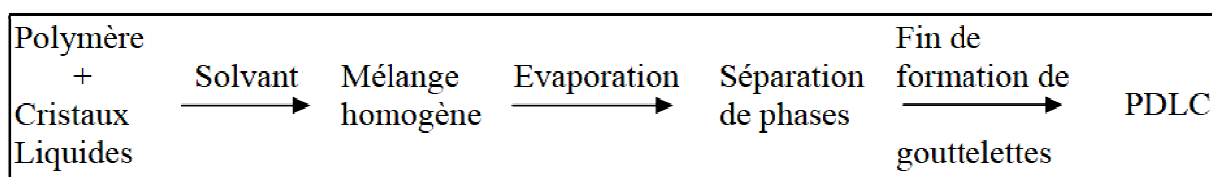


IV.2.2.3 Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS :

La troisième manière d'induire une séparation de phases est par l'évaporation d'un solvant qui a préalablement servi à solubiliser le cristal liquide et le polymère. Au fur et à mesure qu'on laisse le solvant s'évaporer, les molécules du cristal liquide forment des gouttelettes qui vont continuer de grandir aussi longtemps qu'il y aura évaporation du solvant. Ainsi, si l'évaporation est rapide, les gouttelettes n'auront pas beaucoup de temps pour grossir et elles seront petites.

Par contre, si l'évaporation est très lente, les molécules du cristal liquide auront le temps de se rassembler pour former des gouttelettes relativement grosses comme l'a démontré J.L. West. [53] Cette observation a également été réalisée par B.K. Kim et al. [54] avec une étude électro-optique du mélange polystyrène/E7. Il analyse également au microscope électronique la variation de la morphologie avec la concentration en CL.

La méthode de SIPS donne une morphologie des matériaux PDLC qui ne correspond pas forcément à celle de l'état d'équilibre thermodynamique.



Il existe d'autres méthodes pour la conception de film PDLC qui sont largement utilisées dans l'industrie, dont une qui consiste à synthétiser un polymère avec des billes dissolvables dans un solvant de tailles homogènes [55]. Ces billes sont ensuite dissoutes dans un solvant adéquat, il reste alors le film polymérique avec des pores vides de tailles calibrées. Celui-ci est alors disposé en sandwich par deux lames de verre, et par capillarité, les pores sont remplis de cristal liquide CL (figure I.17)

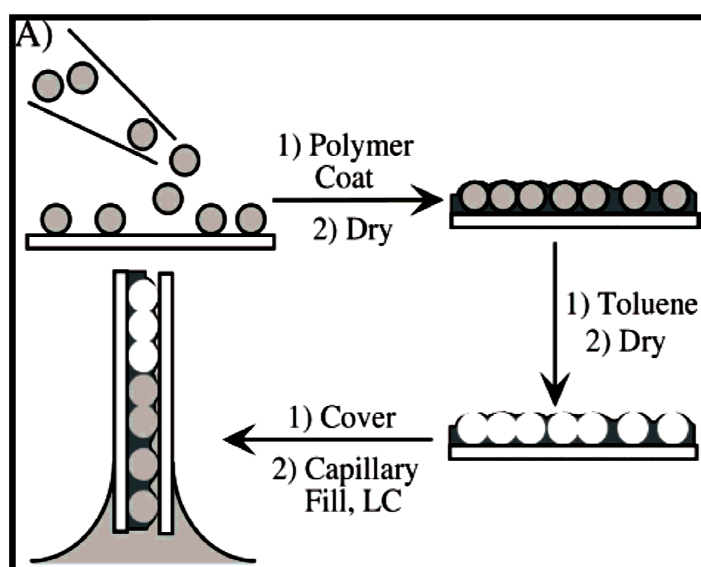


Figure I.17 : Préparation de film PDLC par calibration des pores.

IV.2 Les PDLC diffractant ou holo-PDLC :

Les holo-PDLC se différencient des PDLC par une structure stratifiée de domaines riches et pauvres en cristal liquide. Cette stratification vient de la technique d'exposition holographique, la photo-polymérisation étant initiée par une figure d'interférence [56].

Les matériaux composites holo-PDLCs sont formés par l'illumination holographique d'un mélange photosensible contenant le photopolymère, le monomère, et le cristal liquide (LC) avec un modèle d'interférence de frange créé par un appareillage d'exposition d'holographe.

Le gradient périodique d'intensité de la lumière résultant de l'illumination holographique induit le transport de masse du monomère dans les régions lumineuses et les CLs légers dans les régions foncées. Par conséquent, des lamelles riches de polymère et de CL sont respectivement formées. [57-61].

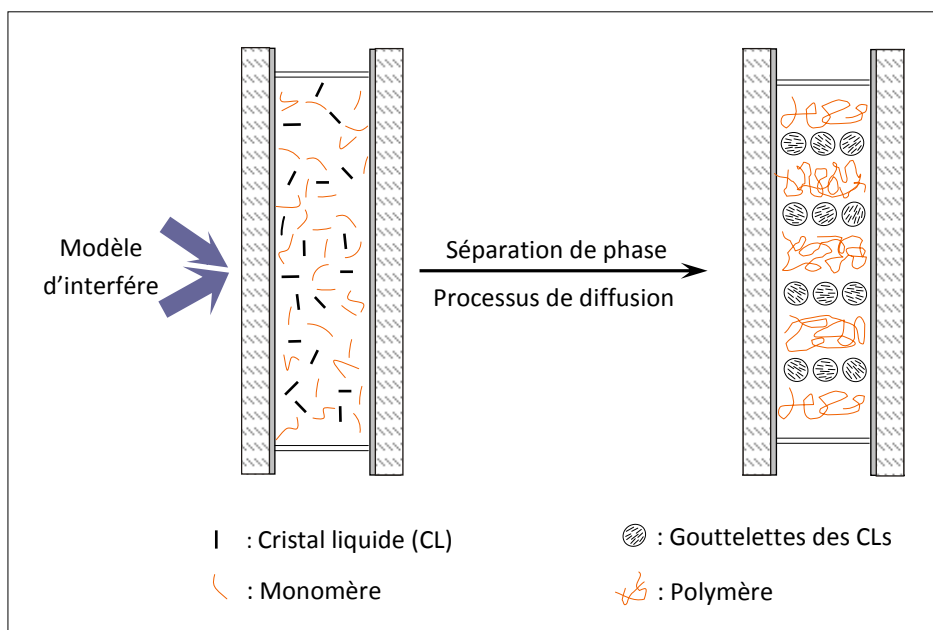


Figure I.18. *Processus de formation d'un matériau holo-PDLC.*

Les matériaux holographiques sont extensivement étudiés pour les applications électro-optiques [62-64]. Un sous ensemble important pour les matériaux dynamiques holographiques est le composite polymère holographique cristaux liquides (HPDLC), ce qui a des applications potentielles suffisantes comme : *affichage à panneau plat réfléchissant, objectif permutable, commutateur pour la télécommunication et autres applications électro-optiques* [65-71].

Les H-PDLC commutables font l'objet de plusieurs applications [72-78], les réseaux en transmission aussi bien que ceux en réflexion. Dans leurs travaux [78-80], Sutherland et al ont étudiés les deux systèmes mais les H-PDLC électriquement commutables. Les caractéristiques des réseaux destinés au stockage d'information [81-83] aussi bien que ceux utilisés en télécommunications [84] ont été investigués.

Aussi, plusieurs groupes de recherche essayent d'optimiser et évaluer des nouveaux matériaux, des temps d'expositions, et la procédure de préparation [85-89] pour atteindre des meilleures efficacités de réflexion et de diffraction, faible temps de commutation et faible temps de réponse.

Les réseaux de Bragg commutables H-PDLC sont utilisés en télécommunication [90] ou encore en tant qu'éléments actifs dans les dispositifs de traitement spectral [91-92].

IV.3 Effet des nanoparticules sur les propriétés électro-optiques des films PDLC :

Il est intéressant d'étudier l'effet d'incorporation des nanoparticules (NPs) dans un matériau composite cristaux liquides dispersés dans un polymère et affecter leurs propriétés électro-optiques [93]. L'incorporation des nanoparticules du métal dans une microstructure est particulièrement importante en raison de la possibilité d'excitation extérieure du plasma à l'interface du NPs-polymère et leur influence sur les propriétés électro-optiques des PDLC.

Zhu et al [94], ont observé une réponse électro-optique plus rapide dans le cas des films contenant des NPs d'argent (Ag). Yaroshchik et al [95], ont utilisés des NPs inorganiques et ont observé que les caractéristiques angulaires améliorent la transmission lumineuse des films PDLC.

Sharma et al, présentent le grand changement des propriétés électro-optiques des PDLCs contenant des NPs d'or (Au). La figure I.19 présente la variation de la transmission relative en fonction d'un champ électrique extérieur appliqué (1Hz) pour : « échantillon 1 » (PDLC sans NPs Au), « échantillon 2 » (PDLC synthétisé par addition de 0.01 g de NPs Au) et « échantillon 3 » (PDLC synthétisé par addition de 0.02 g de NPs Au) [93].

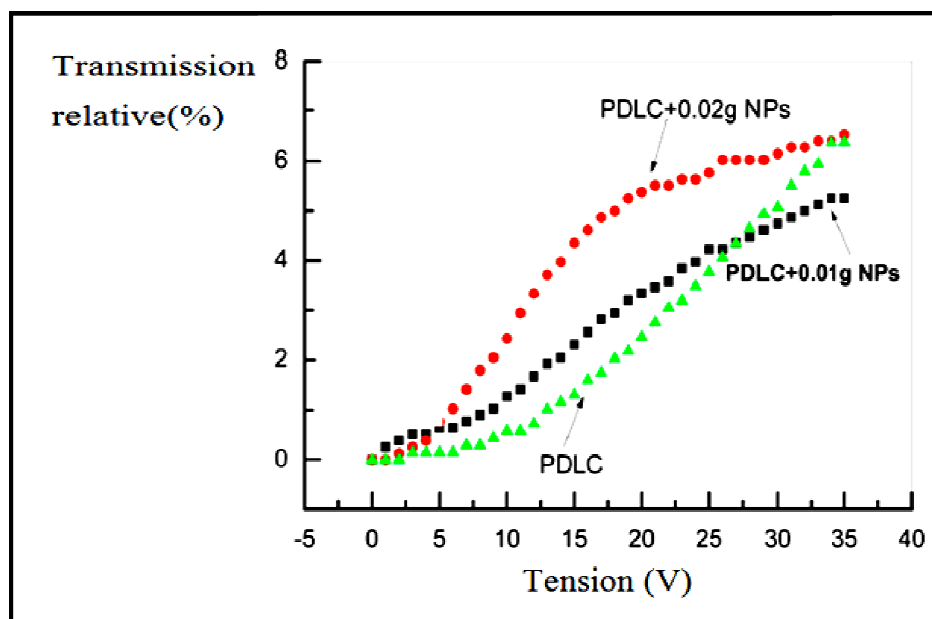


Figure I.19 . Effet des nanoparticules sur la réponse électro-optique des films PDLC.

IV.4 L'ancrages et configuration des gouttelettes de cristaux liquides :

IV.4.1 L'ancrage :

Lorsqu'on confine un cristal liquide entre deux lames de verre, l'état de surface des lames va influencer l'orientation du directeur. En traitant de manière appropriée les surfaces on peut favoriser près des surfaces une orientation privilégiée : on parle d'ancrage.

On distingue deux types d'ancrage :

- ❖ ancrage planaire : le directeur est parallèle au plan des lames.
- ❖ ancrage homéotrope : le directeur est perpendiculaire au plan des lames.

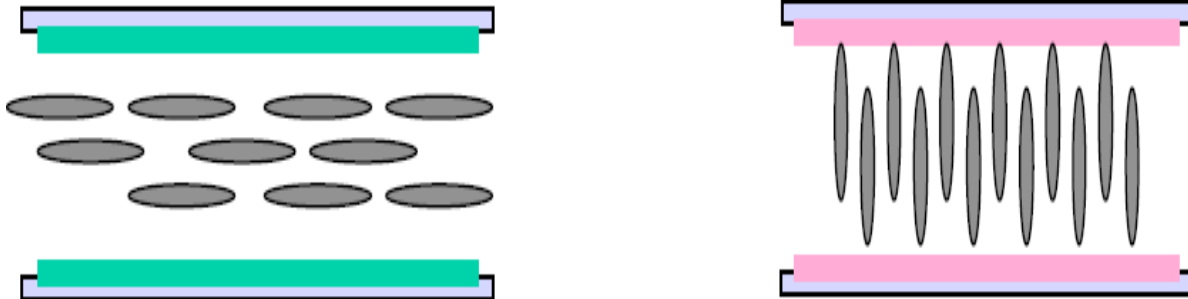


Figure I.20 : à gauche l'ancrage homogène (planaire) et à droite l'ancrage homéotrope.

Le type d'ancrage est déterminé par de nombreux facteurs : la composition des molécules de cristal liquide et leur forme, la composition de la paroi, la nature et la portée des interactions intermoléculaires et molécule-paroi etc.

IV.4.2 La configuration des gouttelettes :

Lorsqu'un PDLC est exposé à un faisceau laser, la photo polymérisation commence et des chaînes de polymère solides se forment. À mesure que ces chaînes se forment, elles repoussent le cristal liquide [96]. Des microgouttelettes apparaissent et se combinent entre elles pour former des gouttelettes. La configuration des molécules dans les gouttelettes dépend de la phase du cristal liquide et de la condition d'ancrage entre le cristal liquide et le polymère. La condition d'ancrage détermine l'alignement des molécules en contact avec le polymère. En tenant compte de ces conditions, trois configurations de gouttelettes minimisant l'énergie sont obtenues : radiale, bipolaire et axiale (figure I.21).

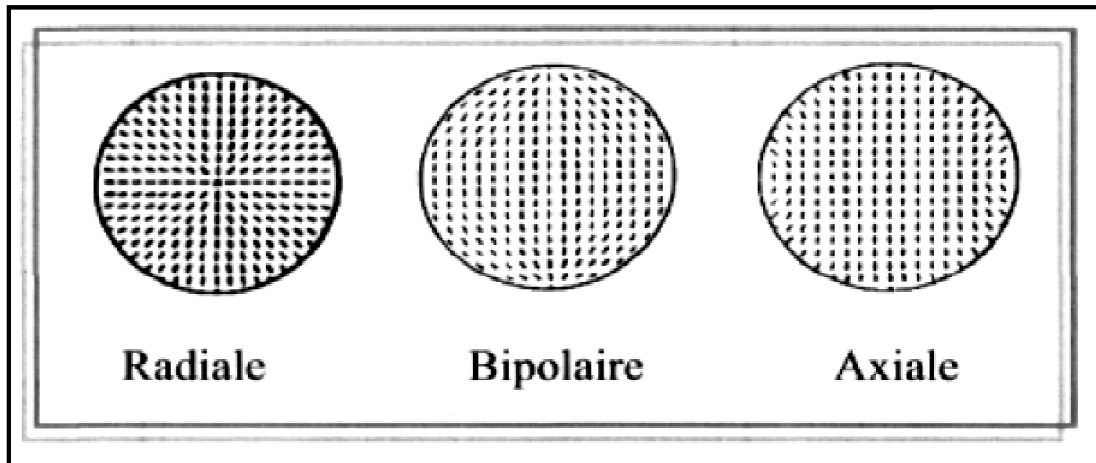


Figure I.21 , Configurations des gouttelettes.

IV.5 Applications des films PDLCs :

Les principales perspectives d'application pour les composites polymères/cristaux liquides sont basées sur leur fonctionnalité électro-optique. Elle consiste à contrôler à l'aide d'un champ électrique ou magnétique, l'opacité de films réalisés à partir de ces matériaux bi-phasiques [97].

Les films PDLC minces contenant des gouttelettes en cristal liquide dispersées dans la matrice polymère peuvent commuter d'un état opaque non transparent vers un état transparent en appliquant une tension à travers le film. En absence du champ électrique (état off), le directeur dans chaque gouttelette est orienté de manière aléatoire et les domaines de CL présentent par rapport à eux et par rapport à la matrice polymère des indices de réfraction différents. La lumière incidente est diffusée et l'échantillon apparaît opaque. Cette opacité peut être contrôlée par :

- La biréfringence et l'anisotropie diélectrique positive du CL.
- La différence entre les indices de réfraction du polymère et des domaines riche en cristal liquide.
- La dispersion et la taille des gouttelettes par rapport à la longueur d'onde du rayonnement.
- La densité du nombre de gouttelettes.

- L'épaisseur de l'échantillon.

Dans la figure I.22, le principe de fonctionnement d'une cellule PDLC est présenté et ceci en appliquant un champ électrique. Dans l'état transparent, le polymère et le cristal liquide ont le même indice de réfraction tandis que dans l'état non transparent ces indices diffèrent.

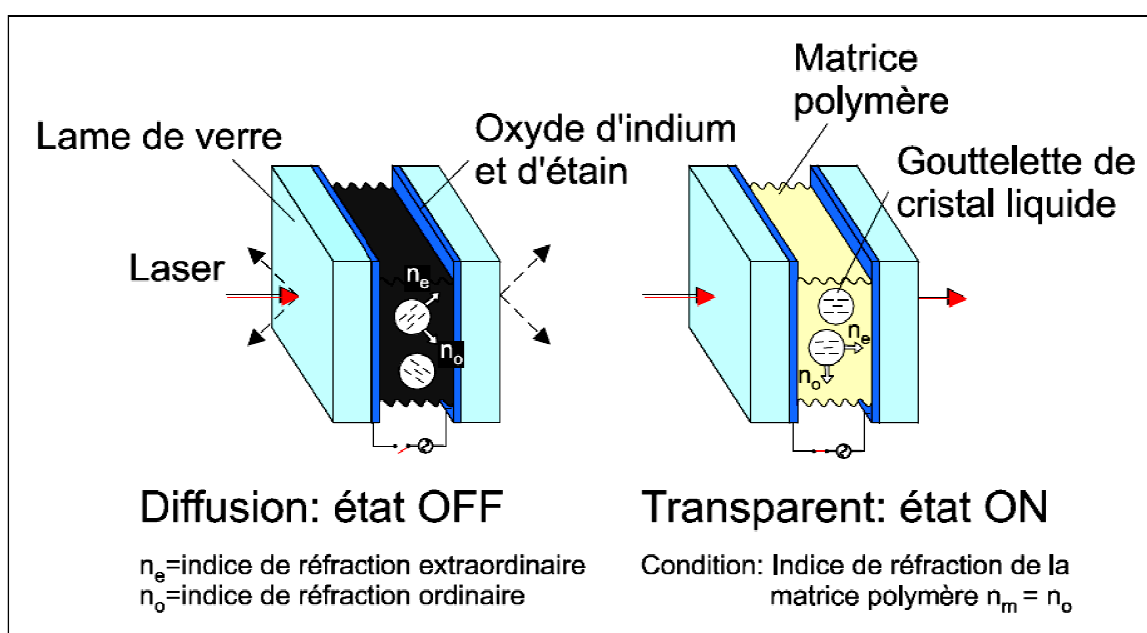


Figure I.22 : Principe de fonctionnement d'une cellule PDLC.

Nous citons l'exemple d'un obturateur à cristaux liquides [98] apte à passer de l'état diffusant à l'état transparent sous l'effet d'une tension alternative de quelques dizaines de volts. Le film actif est constitué d'une matrice polymère contenant de fines gouttelettes de cristaux liquides (PDLC). Ces vitrages, qui sont commercialisés, même avec des dimensions importantes (plusieurs m^2) sont plutôt utilisés pour les bureaux, banques, hôtels, hôpitaux ... Les applications domestiques sont encore peu diffusées. Lorsqu'aucune tension électrique n'est pas appliquée, le vitrage est translucide (opaque). Le vitrage est devient transparent si la tension électrique est appliquée. Il n'y a pas d'effet de 'mémoire' : le vitrage redevient translucide dès que la tension électrique est supprimée.

Le temps de réponse est très court (inférieur au $1/10^{\text{ème}}$ de seconde). Un exemple est donné sur la figure I.23.

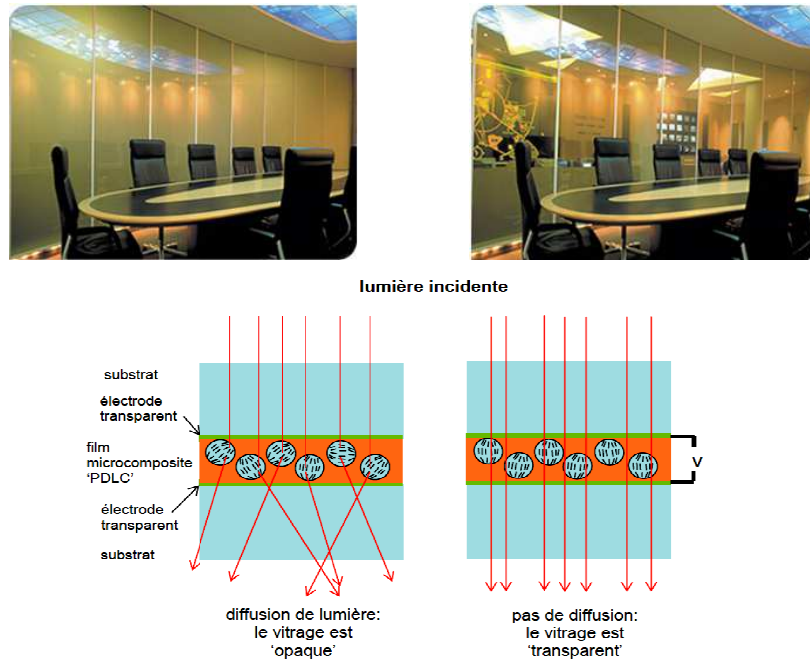


Figure I.23: vitrage 'obturateur' à cristaux liquides.

A droite : le vitrage est 'opaque' (pas de tension électrique).

A gauche : le vitrage est 'transparent' (tension électrique appliquée).

Ils existent d'autres applications potentielles telles que les filtres optiques [99], les capteurs optiques, l'holographie et le stockage optiques qui peuvent être réalisés dans un film à nanogoutte.

V. Influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés des PDLC :

Les microstructures des films nématiques dispersées présentent un aspect critique en grande partie pour les performances des propriétés électro-optiques finales des films des PDLC [100] comme :

- L'épaisseur du film
- La taille et la forme des domaines de CL
- Morphologie des polymères
- La fraction volumique du cristal liquide dissoute dans la matrice polymère
- Le degré de réticulation dans la polymérisation des systèmes PDLC

De nombreux travaux réalisés dans le domaine des composites polymères/cristaux liquides concernant la nature des constituants de départ, leurs proportions respectives, la méthode de préparation utilisée (TIPS, PIPS, SIPS), la température et la nature du solvant utilisé dans le cas de la méthode d'élaboration SIPS. Les différents aspects qui peuvent être étudiés se résument dans les points suivants.

V.1 L'influence du cristal liquide :

La nature du cristal liquide, ses propriétés intrinsèques comme sa viscosité, sa biréfringence, ses constantes élastiques, son anisotropie diélectrique et ses interactions vis-à-vis du constituant polymère comme son affinité chimique ou sa miscibilité, peuvent intervenir directement de différentes manières sur les propriétés des composites polymères/ cristaux liquides.

Une étude a montré, que pour un polymère donné et suivant la nature du cristal liquide employé, les valeurs des tensions appliquées peuvent varier suivant le mode d'élaboration utilisé [101]. Par exemple, pour des cristaux liquides fluorés, on observe en général une diminution des tensions appliquées, comparativement à l'utilisation d'un cristal liquide de même structure moléculaire, sans fluor.

La morphologie des PDLC dépend, entre autres de la concentration en cristal liquide dans le mélange initial. Il a été montré qu'une proportion plus élevée de cristal liquide conduisait à une taille de gouttelette plus grande [102]. Pour les faibles concentrations en cristal liquide, les molécules restent dispersées dans la matrice polymère monophasique formée.

Une augmentation de la concentration du cristal liquide au sein du mélange conduit généralement à la diminution des performances électro-optiques, comme les tensions de seuil et de saturation [103-104].

V.2 Influence de la partie polymère :

La matrice polymère a un effet crucial sur les propriétés des films PDLC suivant sa nature et la méthode de préparation utilisée.

Comme nous l'avons vu précédemment, la méthode principale utilisée pour former des composites polymères/cristaux liquides est la méthode PIPS à partir des monomères.

On utilise des monomères mono-, di-ou polyfonctionnels afin d'obtenir un polymère linéaire, ramifié, ou encore un réseau plus ou moins dense. On imagine que la masse molaire en poids de la partie polymère va influencer les propriétés finales des matériaux biphasiques. Par exemple, plus la masse d'un polymère linéaire formé est élevée, plus la compatibilité entre les molécules de cristal liquide et le polymère va diminuer. De même, pour un système qui donne un réseau peu réticulé, on peut prévoir que l'ajout d'un agent réticulant (un monomère trifonctionnel) va diminuer la distance moyenne entre nœuds de réticulation et former un réseau plus dense qui engendrera une taille des gouttelettes plus petites.

V.3 Influence de la nature du monomère :

L'utilisation de plusieurs monomères a aussi une grande influence sur les propriétés des films PDLC. Huang et al. [105] ont montré qu'il était possible, en utilisant des monomères différents polymérisés ensemble, de former une fine couche de polymère différente de la matrice à l'interface avec les molécules de cristal liquide. Cette méthode permet notamment, par le choix judicieux des monomères de départ, d'imposer un ancrage particulier à l'interface, indépendamment du choix de la matrice polymère.

V.4 Nature du rayonnement :

On a vu auparavant que la méthode la plus utilisée pour la préparation des matériaux composites polymères/cristaux liquides est la séparation de phases induite par photo polymérisation par le rayonnement ultraviolet (UV) ou le bombardement électronique (EB). Ces deux types d'irradiation UV et EB sont des rayonnements de natures différentes. Le rayonnement UV est électromagnétique alors que les électrons accélérés appartiennent aux rayonnements particulaires. La dose d'irradiation de ces deux rayonnements est différente.

La dose en rayonnement EB représente la qualité d'énergie absorbée par unité de masse alors que la dose en rayonnement UV représente la qualité d'énergie absorbée par unité de surface.

Pour une même formulation, on peut en général utiliser indifféremment l'un ou l'autre de ces rayonnements. Les applications de rayonnement UV sont nombreuses dans différents secteurs d'activités : on peut citer à titre d'exemple le séchage de peintures, colles, adhésifs, revêtement, éléments optiques holographiques, etc. Dans la plupart des cas, il s'agit de déposer, sur un substrat, une formulation constituée de composés monomères et oligomère de bas poids moléculaire puis de la durcir aux UV. Le bombardement électronique permet des applications plus spécifiques comme le greffage ou la désinfection.

- **Effet de la nature de rayonnement**

Des travaux récents, sur la préparation des films PDLC par les deux rayonnements UV et EB, précisément sur la question de tailles et de formes des gouttelettes de cristal liquide ségréger dans la matrice polymère, ont montré que pour les deux types de rayonnement EB et UV, les tailles sont de l'ordre de quelque dizaine de nanomètres à quelques centaine de nanomètres.

On a observé une morphologie plus homogène et monodispersée sont observée pour les films EB, contrairement aux films obtenus par UV les films présente une morphologie polydispersée concernant la taille et la forme des objets avec la présence d'un grand nombre de gouttelettes interconnectées engendrant ainsi des réponses électro-optiques différentes pour les deux rayonnements [106].

- **Rayonnement UV**

- a- Notion de dose et de débit de dose du rayonnement**

La dose de rayonnement UV représente en général la quantité d'énergie absorbée par unité de surface. On l'exprime en milli Joule par cm^2 (mJ/cm^2). Le débit de dose représente l'énergie absorbée par unité de temps et de surface. Il est fixé par la puissance de la lampe. Il est d'ailleurs à noter, que dans le cas de polymérisation de monomères ou d'oligomères sous rayonnement, on peut rencontrer des phénomènes de réticulation ou de dégradation si de fortes doses sont appliquées.

- b- Temps de l'irradiation**

En maintenant l'intensité de la lampe UV constante, plus le temps de polymérisation augmente, plus la taille moyenne des gouttelettes diminue [107-108] et la distribution de leur taille est plus uniforme [108]. Une augmentation des tensions de réponses liée à la diminution de la taille des gouttelettes est alors observée.

VI. Conclusion

L'analyse bibliographique montre que la méthode d'élaboration, la nature et la proportion des constituants de départ, leur miscibilité, la nature du rayonnement, et aussi le temps et la vitesse de polymérisation sont des facteurs importants qui peuvent intervenir lors de la préparation de ces films PDLC. Ce qui rend compte de la complexité de la compréhension tous ces paramètres qui influent directement sur la forme, la taille et la densité des inclusions de cristaux liquides dans les matériaux.

Notre travail a pour objectif de faire une étude électro-optique pour un système Acrylate de n-butyle(Abu)/Agent réticulant/CL, en se basant sur des travaux antérieurs effectués par des nombreux chercheurs au sein de notre laboratoire.

Sachant que les propriétés électro-optiques sont étroitement liées à la structure morphologique de ces mélanges, nous les avons tout d'abord situés par rapport aux autres systèmes acryliques déjà étudiés et pour les quels des diagrammes de phases ont été établies. Cette comparaison préalable nous permettra de justifier le choix des pourcentages en masse du monomère, de l'agent réticulant et celui du CL.

CHAPITRE II

PRESENTATION DES METHODES DE CARACTERISATION

I. Caractérisation par microscope optique :

I.1 Introduction :

L'analyse par microscope optique permet nous de se renseigner sur la morphologie des matériaux. La taille limite au dessous de laquelle une structure est encore observable, est de l'ordre du micron [109]. Pour des dimensions d'objet inférieures à cette taille, on a généralement recours au microscope à balayage électronique. En opérant en lumière polarisée, le microscope optique, appelé MOP, permet de distinguer les domaines mésophases par rapport aux structures isotropes. Cette technique est très souvent utilisée dans la littérature, pour étudier la morphologie et les transitions de phases (exemple passage de l'état nématique à l'état isotrope) pour les composites polymères et cristaux liquides.

La connaissance des températures de transitions en fonction de la composition du PDLC permet alors de tracer le diagramme de phases correspondant. La figure II.1 représente le microscope optique à lumière polarisée.

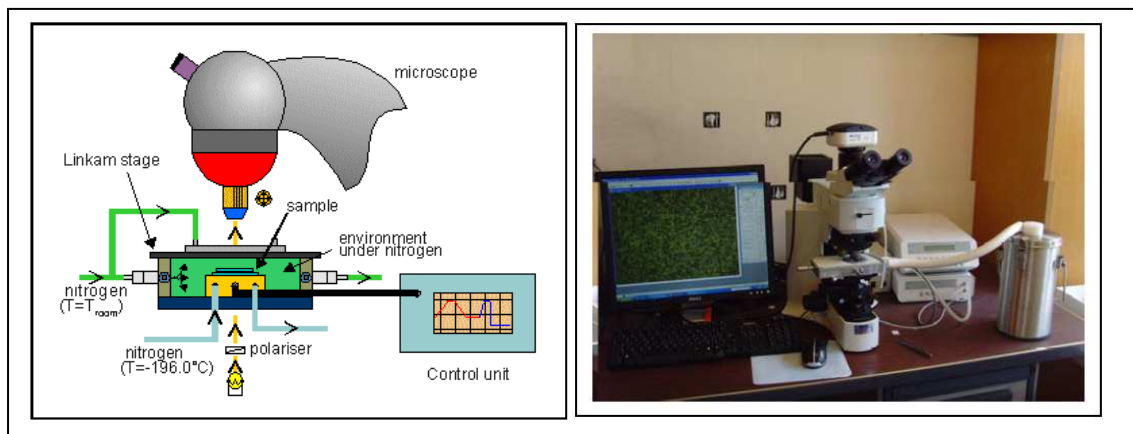


Figure II.1 : Appareillage de Microscope Optique à lumière Polarisée.

I.2 Préparation des échantillons :

Pour l'étude des échantillons préparés par la méthode TIPS, le mélange, posé sur une lame de verre, est chauffé à 15°C au dessus de la température menant à la phase isotrope. Une seconde lame est déposée au dessus de la première. L'ensemble est maintenu dans l'état isotrope environ 20 minutes. Finalement, le tout est refroidi et laissé au repos 5 minutes à température ambiante. L'échantillon est alors prêt pour l'analyse microscopique. Dans le but de vérifier la reproductibilité des résultats, tous les échantillons ont subi le même traitement thermique représenté par la figure II.2. Ils subissent trois cycles de montée et descente en température durant lesquels les mesures sont réalisées.

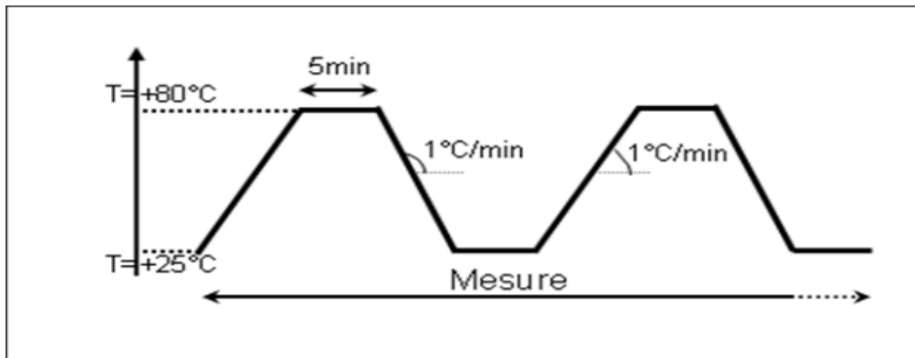


Figure II.2: Variation de la température appliquée durant les mesures au MOP.

I.3 Conditions d'observation au MOP [110]:

Afin d'obtenir des résultats reproductibles et comparables, il faut tout d'abord chercher les conditions d'observation optimales qui conviennent à l'ensemble des échantillons, puis les retenir pour l'ensemble de l'étude.

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

II. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier

II.1. Principe

Pour vérifier la conversion des monomères [111] du système précurseur, nous avons également procédé à une analyse spectroscopique infrarouge des échantillons modèles.

Cette technique est largement utilisée pour la caractérisation des polymères [112-113]. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre alors une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption ; celle-ci dépendra également de la géométrie de la molécule et de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le signal détecté apparaît comme un interférogramme qui sera ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Lorsqu'on applique une dose D , sa disparition peut être évaluée par le taux de conversion :

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

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Informations qualitatives : les longueurs d'onde, auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques.
- Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption.

II.2 Dispositif expérimental :

La plupart des spectromètres actuels opérant dans l'IR détectent et analysent le signal de l'échantillon à l'aide de la transformée de Fourier : à la sortie de l'échantillon, un interféromètre de Michelson transforme le rayonnement en une série de signaux dont les longueurs d'ondes et les intensités sont différentes. Le signal total est détecté et traité mathématiquement (transformée de Fourier) par un ordinateur relié au spectromètre qui fournit un spectre comme celui représenté sur la figure II.3.

Les spectres fournis dans notre étude proviennent d'un FTIR –ATR modèle Cary 650, utilisé en transmission et également sur un Perkin Elmer 2000.

II.3 Description d'un spectre :

La figure représente le suivi cinétique de la polymérisation du mélange ABu/HDDA/0.5%DArocur et 70% E7 sous rayonnement UV.

La bande d'absorption du spectromètre IR est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Nous sommes intéressées au spectre dans la bande 700 et 3200 cm^{-1} pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques et les liaisons cyanures caractérisant les cristaux liquides. Cette étude permet nous de confirmer la conversion totale des liaisons (C=C) acryliques polymérisables situées à 1637 cm^{-1} .

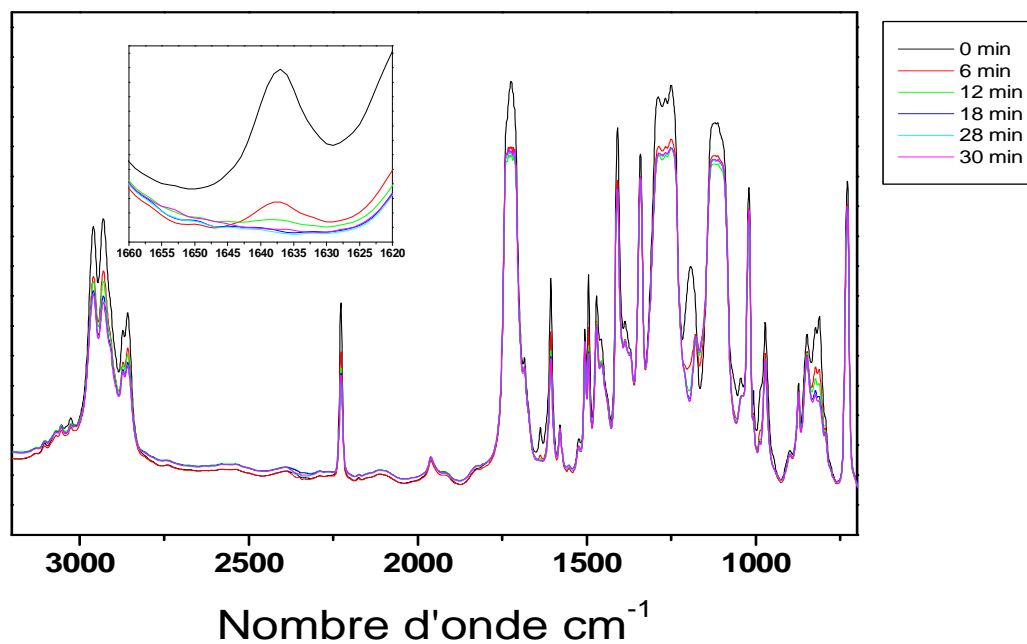


Figure II.3 : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange de ABu/HDDA/0.5% Darocur/70% E7 dans la bande 700-3200 cm^{-1} .

Les spectres obtenus pour un mélange acrylique ont été reportés sur la figure II.3 en fonction de l'avancement de la polymérisation sous irradiation UV.

III. Caractérisation électro-optique :

III.1 Introduction :

Pour caractériser la réponse électro-optique d'un film PDLC, on utilise habituellement la méthode simple qui consiste à mesurer l'intensité de lumière transmise par celui-ci lorsqu'il est soumis à un champ électrique externe. Ces études peuvent être, par ailleurs, faites en fonction des nombreuses conditions expérimentales qui peuvent être utilisées suivant que l'on modifie la fréquence et le type de tension appliqués, la forme du signal, la longueur d'onde de la source, une source diffuse ou collimatée, la distance entre la photodiode et l'échantillon.

Dans cette méthode, l'échantillon à étudier est placé sur un support horizontal ou vertical. Une source lumineuse diffuse et traverse l'échantillon perpendiculairement à sa surface, soit directement, soit après réflexion sur un miroir et une photodiode recueille l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon à l'angle nul.

III.2 Préparation des cellules électro-optiques :

Pour mesurer la réponse électro-optique des composites polymères/cristaux liquides, différents types de cellules peuvent être utilisées. Il existe des cellules préformées d'épaisseurs contrôlées (5, 10, 15 μm) que l'on remplit par capillarité. Ce type de cellule qui permet un contrôle précis de l'épaisseur, paramètre déterminant pour la réponse électro-optique, présente, cependant, l'inconvénient que pour certaines compositions, le chauffage nécessaire au milieu afin de diminuer sa viscosité, peut donner des films présentant des inhomogénéités qui se forment lors du refroidissement de la cellule et suite aux éventuels problèmes de pré polymérisation thermiques.

Sur l'une des deux, on applique deux morceaux d'adhésive double face (de 25 μm d'épaisseur). On dépose ensuite une goutte du mélange précurseur et on recouvre avec l'autre lame afin que les deux faces électro-conductrices soient confondues et permettent ainsi l'application d'une tension aux bornes de l'échantillon. On peut contrôler l'épaisseur entre les deux lames à l'aide d'un micromètre *Electronic OUTSIDE 0-25mm avec précision de 0.001mm* ou par une adhésive double face d'épaisseur (contrôle qualitatif).

III.3 Montage électro-optique :

Pour la caractérisation électro-optique de nos films, nous avons utilisé le montage représenté schématiquement par la figure II.4. L'échantillon à caractériser est placé sur un support disposé verticalement. Le faisceau lumineux provenant d'un laser **He-Ne** monochromatique rouge ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) traverse l'échantillon perpendiculairement à sa surface et l'intensité lumineuse transmise à l'angle zéro (angle de collection de $\pm 1^\circ$) est recueillie par une photodiode. Une tension sinusoïdale de fréquence **1 KHz** est appliquée aux bornes de l'échantillon à l'aide d'un logiciel dédié à ce type d'étude (Viewdac 2.2 de Keithley). La fréquence de travail a été fixée à 1 KHz afin de pouvoir réaliser des comparaisons avec les nombreuses études antérieures menées au laboratoire à cette même fréquence.

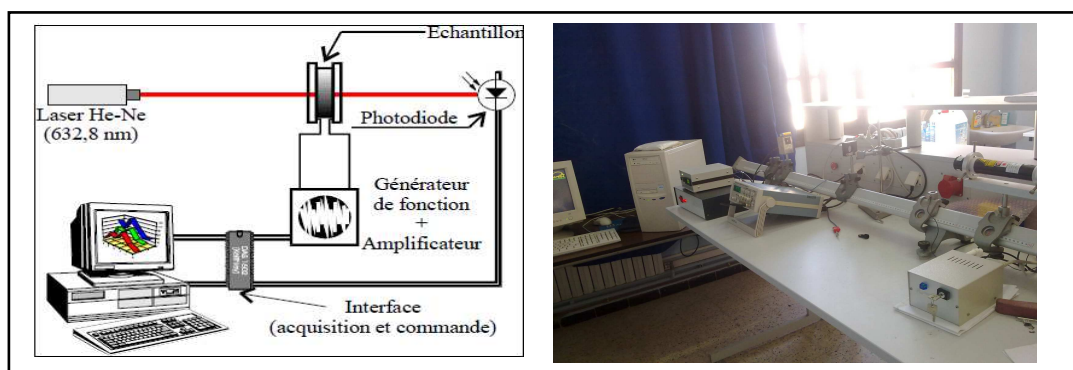


Figure II.4 : Schéma du montage utilisé pour l'étude électro-optique.

III.3.1 Rampe de tension appliquée :

Si on applique une rampe triangulaire d'un signal sinusoïdale, c'est-à-dire augmente linéairement avec le temps, la tension de 0 volt jusqu'à une tension donnée V_{\max} qu'on diminue ensuite linéairement cette tension jusqu'à 0 volt, on peut mesurer en particulier les valeurs de tension de seuil et de saturation.

- La tension est augmentée linéairement durant 60s de 0 à V_{\max}
- Ensuite la tension est diminuée linéairement entre 60 et 120s de V_{\max} à 0,
- Enfin on étudie la relaxation du film pendant 60s.

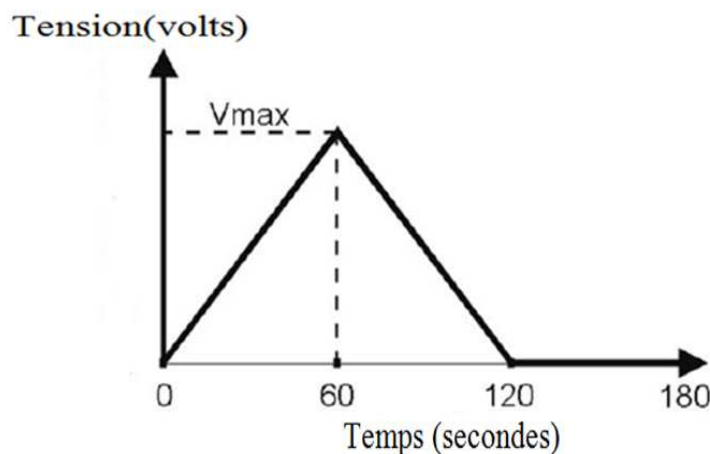


Figure II.5: Rampe de tension appliquée.

III.4 Réponse électro-optique des films PDLC :

III.4.1 Définition de la réponse électro-optique :

La réponse électro-optique « typique » d'un film PDLC, fonctionnant en mode direct, est représentée sur la figure II.6. La tension sinusoïdale, appliquée au film, varie linéairement avec le temps. Cette courbe électro-optique montre clairement qu'il s'établit, au début, un plateau où la transmittance (T_{OFF}) est basse, l'échantillon reste opaque.

A partir d'une certaine tension appelée tension de seuil (V_{10}), la transmittance commence à croître graduellement, en fonction du voltage appliqué, jusqu'à atteindre une valeur maximale de saturation où l'échantillon est complètement transparent (T_{ON}). Après la coupure du champ électrique, le film commence à revenir à son état initial, avec une descente de la transmittance accompagnée d'une hystérésis. La transmittance passe par un plateau au début ensuite elle décroît avec l'abaissement de la tension jusqu'à ce que la tension s'annule complètement et le film redevient opaque. La valeur maximale de la tension était suffisante pour que l'échantillon puisse atteindre la transmission maximale.

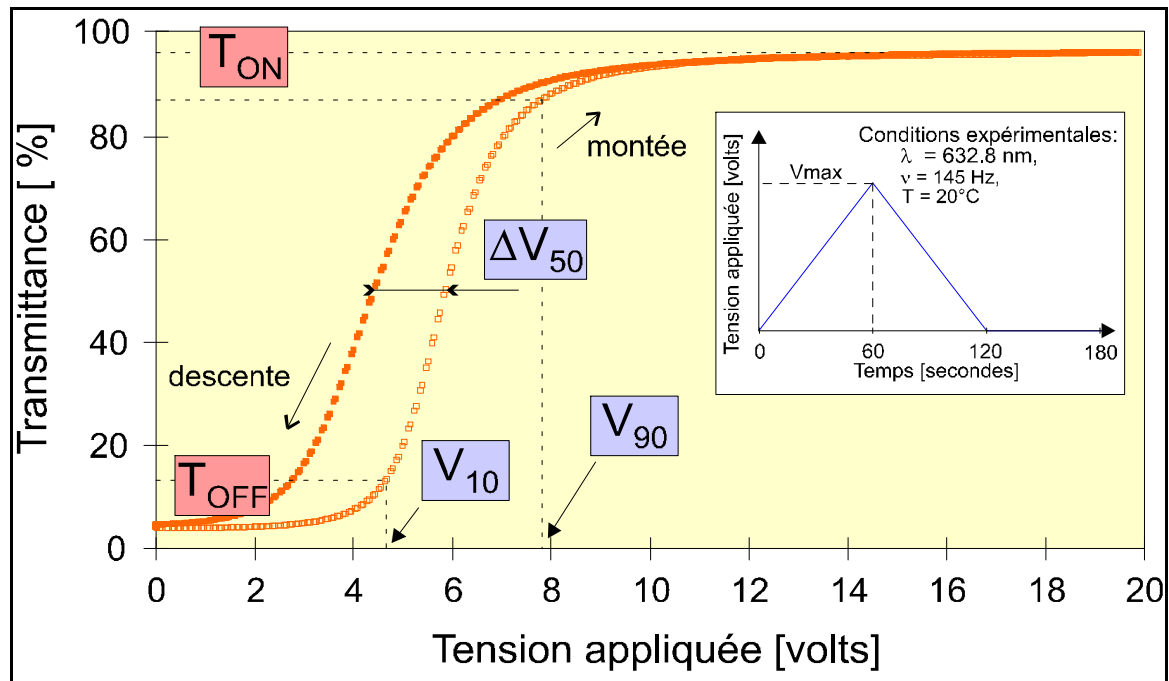


Figure II.6: Courbe électro-optique « modèle » obtenue pour un film PDLC fonctionnant en mode normal élaboré par rayonnement UV.

A partir de cette courbe, on définit différentes grandeurs caractéristiques :

- **La transmittance $T_{OFF\ ini}$** correspond à l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon sans application de la tension (état OFF).
- **La transmittance $T_{OFF\ fin}$** correspond à l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon sans application de la tension due à l'effet de mémoire après application du champ électrique (état OFF).
- **La transmittance T_{ON}** correspond à la transmission maximale de l'échantillon (état ON) est obtenue en appliquant une tension maximale au film.
- **La tension de seuil V_{10}** correspond à la tension à appliquer pour obtenir 10 % de la transmission maximale de l'échantillon (T_{10}).
- **La tension de saturation V_{90}** correspond à la tension à appliquer pour obtenir 90 % de la transmission maximale de l'échantillon (T_{90}).

○ *L'hystérésis* ΔV_{H50} : lorsque la tension diminue, généralement le retour de l'échantillon dans son état opaque est retardé. Ceci est à l'origine d'un décalage entre la courbe électro-optique obtenue lors de la descente en tension.

Cette hystérésis est évaluée à travers la valeur ΔV_{H50} qui représente la différence entre les tensions en montée et en descente à 50 % de transmission.

Certains paramètres sont en particulier essentiels lors de la conception d'écrans de visualisation comme le contraste, défini par la différence entre les transmittance à l'état Off et à l'état ON, et les temps de réponse qui sont de deux sortes :

Le temps de montée τ_m nécessaire pour atteindre la transmittance maximale à partir de l'application de la tension et le temps de descente τ_d pour que l'échantillon retrouve son état initial après coupure du champ électrique. Dans la littérature, la tension appliquée est en général sous forme de signal créneau et les temps de montée et de descente sont souvent définis comme les temps nécessaires pour passer de 10% à 90% et de 90% à 10% de la transmittance maximale.

L'effet de mémoire observe sur les courbes électro-optiques des films irradiés par UV, c'est-à-dire la différence entre le $T_{OFF\ ini}$ et le $T_{OFF\ fin}$ est essentiellement due à l'inhomogénéité des réseaux formés.

III.4.2 Paramètres influençant les réponses électro-optiques :

La qualité optique d'un matériau PDLC peut être évaluée par sa réponse électro-optique. Dans la littérature, les conditions opératoires utilisées pour obtenir la courbe précédente sont différentes d'une étude à une autre et rendent difficile la comparaison des résultats. La réponse électro-optique d'un film PDLC dépend par exemple de la longueur d'onde de la source lumineuse (lumière mono- ou polychromatique). Ainsi, il est possible d'obtenir des courbes électro-optiques différentes pour une même cellule étudiée avec un laser monochromatique pour différentes valeurs de longueur d'onde. De même, la nature du détecteur, la fréquence et la forme du signal appliqué, la température et bien d'autres paramètres sont variables.

III.4.2.1 Opacité d'un film dans l'état OFF :

Comme nous l'avons déjà décrit, la transmittance à l'état OFF d'un composite PDLC, en mode direct, est gouvernée par la diffusion de la lumière incidente à travers la cellule et dépend du diaphragme devant le détecteur. Elle est influencée principalement par :

↳ La biréfringence Δn du cristal liquide

Plusieurs auteurs [114-117] ont constaté que l'augmentation de l'anisotropie optique du cristal liquide améliore l'opacité de l'échantillon PDLC. Dans l'état OFF, les directeurs sont orientés au hasard d'une gouttelette à l'autre avec un indice compris entre les valeurs des indices extraordinaire n_e et ordinaire n_o . Par conséquent, plus la biréfringence est grande, moins la chance d'égaliser l'indice de la goutte et l'indice n_p du polymère est probable.

↳ La taille et la densité des gouttes

De nombreux travaux concluent qu'il existe une taille optimale de gouttelette [118-121] pour laquelle la réponse électro-optique est performante. En dessous et au-dessus de ce diamètre, les objets trop petits ou trop gros, par rapport à la longueur d'onde de la lumière, diffusent donc moins bien. Ils montrent également que plus le nombre d'objets important, moins la lumière est transmise. En variant la concentration en CL, on trouve un compromis entre la densité et la taille des gouttelettes et une opacité optimale de l'échantillon.

III.4.2.2 L'épaisseur du film :

L'épaisseur du film peu influe sur la valeur de la transmittance dans l'état ON pour peu qu'il soit possible d'appliquer une tension électrique suffisante pour aligner les molécules de cristal liquide dans toutes les gouttelettes. Cependant, comme l'accord entre les indices de réfractions de la matrice polymère et du cristal liquide n'est jamais parfait, on constate en général une légère diminution de la transmittance avec l'épaisseur. Par contre, la diminution de la transmittance dans l'état OFF, T_{OFF} , dépend beaucoup plus de l'épaisseur de l'échantillon [122-126].

En se plaçant dans des conditions où ne se produit pas de diffusion multiple, cette variation suit en général une loi de type exponentielle de la forme :

$$\frac{I_{transmise}}{I_0} = e^{-\beta\sigma d} \quad (\text{II.1})$$

$$T_{off} (\%) = 100 \times \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.2})$$

$$\ln T_{OFF} = -\beta\sigma d \quad (\text{II.3})$$

- $I_{transmise}$: Intensité lumineuse transmise perpendiculaire à l'échantillon.

- I_0 : Intensité incidente normale,

- β : Densité en nombre de gouttelettes par unité de volume,

- σ : La section efficace de diffusion d'une gouttelette,

- d : L'épaisseur de l'échantillon.

Plus l'épaisseur de l'échantillon augmente plus la tension à appliquer pour avoir une transmission maximale est importante. Cette dépendance est théoriquement linéaire dans le cas de gouttelettes de forme oblongues avec ancrage planaire.

III.4.3 Tension de réponse électro-optique

En appliquant un champ électrique extérieur à un échantillon, on induit un champ électrique local [127] E' , à l'intérieur de la gouttelette, exprimée par :

$$E' = 3 \frac{V}{d} \left(\frac{\rho_P}{\rho_{CL}} + 2 \right)^{-1} \quad (\text{II.4})$$

où V est la tension aux bornes du film et ρ_p et ρ_{CL} sont respectivement, les résistivités du polymère et du cristal liquide pur.

De nombreux modèles théoriques permettent d'expliquer le comportement d'un cristal liquide nématique sous l'action d'un champ électrique extérieur selon la configuration de la gouttelette et la forme de la cavité. Pour le cas le plus classique d'un ancrage planaire dans une cavité ellipsoïdale, une modélisation permet de prévoir la tension de saturation V_{90} à appliquer pour commuter une gouttelette de CL nématique dans une configuration bipolaire :

$$V_{90} = \frac{d}{3a} \left(\frac{\rho p}{\rho_{CL}} + 2 \right) \left[\frac{K(l^2 - 1)}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon} \right]^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

- a : le petit axe de l'ellipsoïde,
- l : le rapport du petit axe sur le grand axe de l'ellipsoïde,
- K : est la constante élastique du CL pur (on suppose $K=K_{11}=K_{22}=K_{33}$),
- ε_0 est la permittivité du vide et $\Delta \varepsilon$ l'anisotropie diélectrique du CL pur.

Les paramètres qui influencent de saturation sont :

✓ *La résistivité*

Différentes approches ont été proposées afin d'essayer de contrôler ce paramètre et ont fourni les informations suivantes : la résistivité de la matrice polymères est fonction du taux de réticulation du polymère et la tension de saturation augmente linéairement avec ρ_p . Une dose de rayonnement ultraviolet (UV) trop élevée peut conduire à la formation excessive de porteurs de charges qui affaiblit la résistivité ρ_{CL} du CL et entraîne une augmentation de la tension de saturation [128-129].

✓ *La forme et la taille des gouttelettes*

Une étude sur des films préparés par cisaillement ou par laminage [130] a montré que plus les gouttes sont allongées (valeur du rapport l élevée), plus la valeur V_{90} est grande. La commutation de l'échantillon devient également plus difficile lorsque le diamètre des gouttes diminue [131]. Cependant ce résultat reste valable tant que la taille des gouttes est petite devant l'épaisseur du film.

✓ *L'épaisseur du film*

Pour des échantillons très fins, il est possible d'observer une augmentation de la tension de saturation à cause de l'aplatissement des gouttes aux bords des électrodes [132].

III.4.4 *Hystérésis*

Le retour à l'état OFF initial est souvent accompagné d'une hystérésis [133] qui dépend des conditions utilisées pour l'analyse électro-optique et notamment de la vitesse d'application du champ électrique. Ce phénomène est encore mal compris et dépend fortement du temps d'application du cycle de la tension appliquée à l'échantillon. L'hystérésis dépend aussi de la morphologie des gouttes puisque les valeurs sont plus faibles pour des formes allongées. Les forces de rappel du réseau sont également à l'origine de ce résultat. L'ampleur de l'hystérésis dépend donc principalement des interactions entre le cristal liquide et la matrice polymère.

Toutes ces grandeurs caractérisant les réponses électro-optiques dépendent à la fois des propriétés physiques des constituants purs (indice de réfractifs, constante diélectrique et élastique, résistivité), de la morphologie du film (épaisseur, taille, forme et densité des gouttes de CL) et tous ces paramètres influent sur les performances électro-optiques de ces matériaux.

III.5 Analyse électro-optique

III.5.1 *Dynamique de réorientation des molécules de cristal liquide :*

En effet, Drzaic [134] a proposé un modèle qui explique la dynamique de réorientation des molécules de cristal liquide en phase nématique lors de l'application d'un champ électrique et lors de son extinction. Il se place dans le cas le plus général d'une gouttelette ellipsoïdale dans la configuration bipolaire. Pendant l'application d'un champ électrique, les molécules au centre de la gouttelette s'alignent rapidement avec le champ.

Ce mécanisme mène la gouttelette dans la configuration II.7b), où les défauts bipolaires sont toujours placés près de leur position initiale sans champ. Puisque la plupart des molécules sont alignées avec le champ dans cette première étape, la différence de transmittance entre II.7a) et II.7b) est importante.

Cependant, le champ du directeur dans la configuration II.7b) ne correspond pas à la plus basse énergie élastique possible pour la gouttelette (en présence de champ). La gouttelette peut minimiser son énergie élastique en déplaçant les points de défauts dans la position II.7c). Ce mécanisme est lent et ne fait pas varier beaucoup la transmittance de la gouttelette. Le temps de montée correspond donc au temps mis par les molécules pour passer de la configuration II.7a) à la configuration II.7b). Lors de la suppression du champ, les molécules au centre de la gouttelette relaxent rapidement, mais en absence de force extérieure et à cause des défauts et des molécules à la surface de la gouttelette, le champ de directeur reste plus ou moins aligné comme au II.7c). La transmittance dans ce cas ne varie pas beaucoup. Finalement, la gouttelette reprend sa configuration initiale II.8 a). Le mouvement des molécules à la surface et la rotation des défauts se font plus lentement. La différence de transmittance entre II.7d) et II.7a) est importante. Le temps de descente correspond donc au temps mis par les molécules pour passer de la configuration II.7d) à la configuration II.7a).

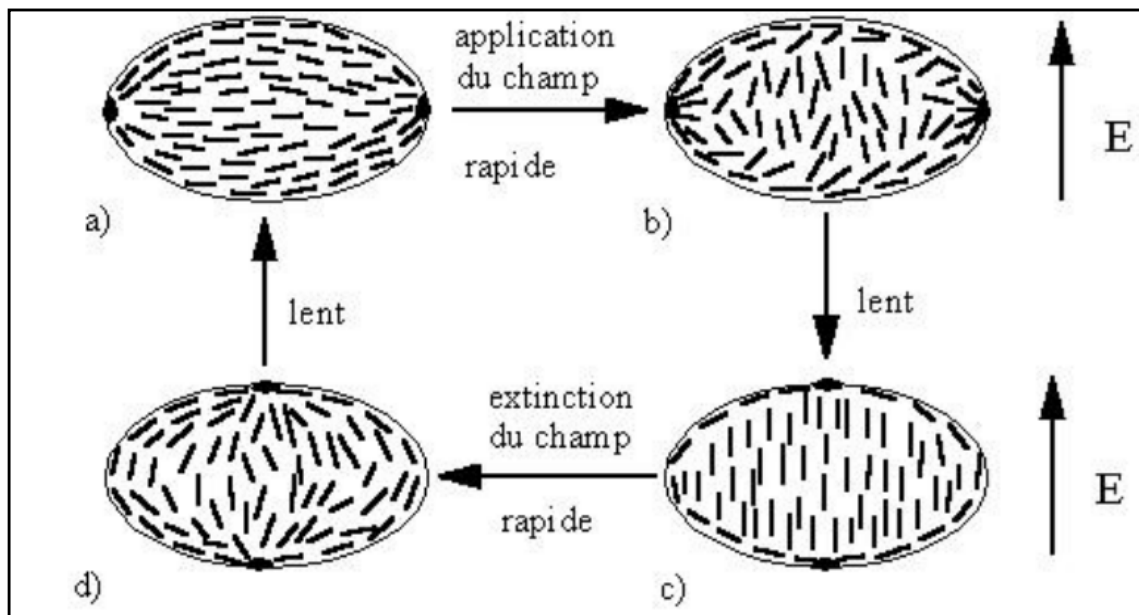


Figure II.7. Dynamique de réorientation des molécules de cristal liquide confinées dans une gouttelette de structure bipolaire. Les configurations a), b), c) et d) représentent les orientations possibles des molécules soumis à un champ électrique.

III.5.2 L'effet de température sur l'anisotropie du CL :

La question qui se pose : *Quelle est la dépendance de la transmittance d'une cellule PDLC avec la température ?*

La figure II.8 montre la dépendance de l'indice de réfraction de la température d'un matériel cristal liquide CL et d'un polymère.

En conséquence la distribution des gouttelettes et leur densité sont pratiquement identiques quelque soit l'épaisseur de l'échantillon pour une concentration donnée.

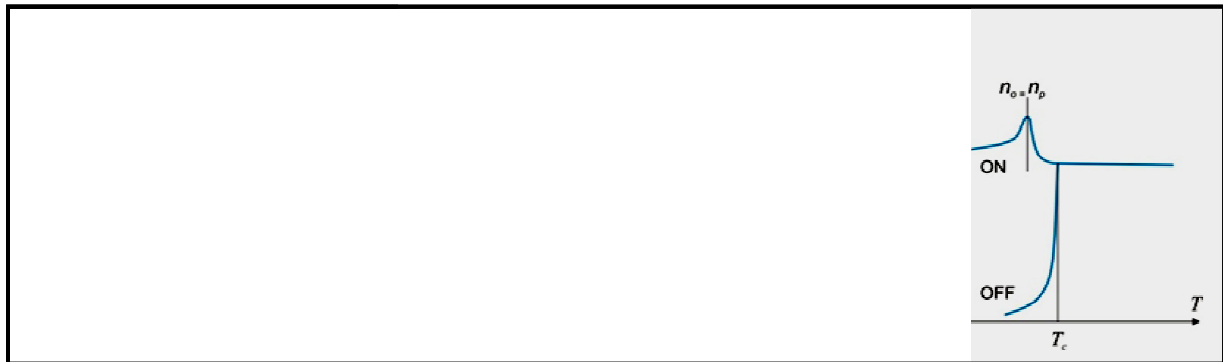


Figure II.8 :à gauche : l'indice de réfraction ordinaire et extraordinaire d'un matériau cristal liquide, n_p est l'indice de réfraction du polymère. Milieu :la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'angle θ de polarisation de la lumière. A droite :la transmittance de la cellule à l'état ON et l'état OFF en fonction de la température.

Dans la phase nématique, quand la température est diminuée, l'indice de réfraction ordinaire du cristal liquide n_o diminue, et l'indice extraordinaire n_e est augmenté, aussi, $\Delta n = n_e - n_o$ augmente avec la diminution de la température.

A l'état OFF, la diffusion de la lumière est plus forte et la transmittance diminue avec la diminution de la température.

A l'état ON, l'incidence est normale, la transmittance est atteinte le maximum quand $n_o = n_p$. Donc, lorsque la température diminue, les augmentations de la transmittance commencent (à condition que $n_o > n_p$), et atteignent le maximum pour que $n_o = n_p$, et puis diminuent à nouveau (lorsque $n_o < n_p$). [135]

CHAPITRE III

ELABORATION ET CARACTERISATION DES FILMS PDLC

On s'intéresse dans ce chapitre, à l'élaboration et à la caractérisation spectroscopique et électro-optique des matériaux PDLCs. Ces systèmes hétérogènes sous forme de films minces sont constitués d'une matrice polymère incluant des gouttelettes de cristal liquide de dimensions micrométriques. L'étude par spectroscopie infrarouge permet nous de confirmer la conversion totale des liaisons acryliques après polymérisation sous UV. Ces matériaux qui diffusent énormément la lumière, peuvent commuter d'un état opaque à un état transparent ; ils sont caractérisés optiquement par une transmittance T_{OFF} , relativement faible, et une transmittance T_{ON} , très importante atteinte par l'application d'un voltage d'intensité relativement modeste. De ce fait, ces matériaux possèdent un bon contraste optique, leur conférant diverses et importantes applications électro-optiques comme les fenêtres à opacité variable, les obturateurs optiques et les écrans de visualisation en particulier.

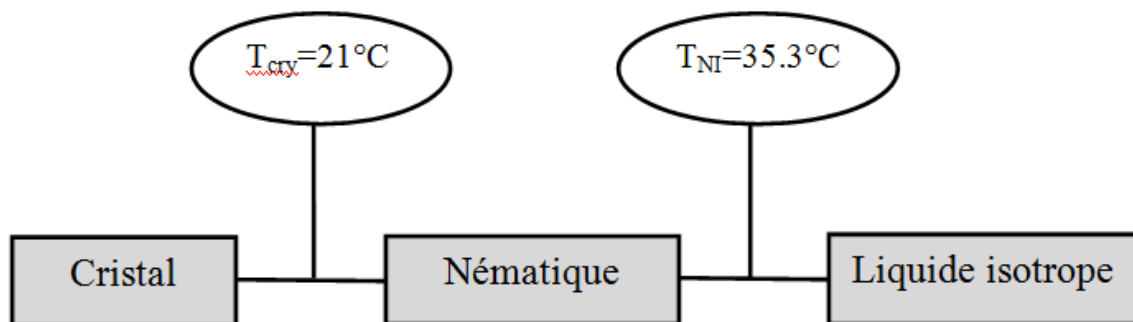
I. Elaboration des films PDLC

Différents types de matériaux sont disponibles pour fabriquer des systèmes à base de matériaux PDLC. Les photopolymères offrent l'avantage d'être relativement sensibles et permettent de travailler à basse intensité. Ils possèdent une haute résolution, une longue durée de vie et un coût de production très bas. Le choix des matériaux a un effet prononcé sur les propriétés optiques et électriques des composites formés. Les mélanges destinés à la fabrication des cristaux liquides dispersés dans une matrice de polymère sont une combinaison d'un monomère, d'un photo-amorceur, d'un agent réticulant et d'un cristal liquide.

I.1 Le cristal liquide :

Il est important que le cristal liquide soit disponible en quantité suffisante, de composition et de propriétés thermiques, optiques et électro-optiques bien définies. Le choix a porté sur un premier cristal liquide nématique *4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle* appelé **5CB** fourni par SYNTHON Chemicals GmbH KG.

Il possède une température de cristallisation $T_{\text{cry}} = 21^\circ\text{C}$ et une température nématique-isotrope est $T_{\text{NI}} = 35.3^\circ\text{C}$ [136]. Entre ces deux températures le CL est nématique.



Les indices de réfraction extraordinaires et ordinaires (n_e et n_o) sont respectivement 1.6812 et 1.5540 mesuré à une longueur d'onde $\lambda = 546.1 \text{ nm}$ [137]. Sa formule chimique est la suivante :

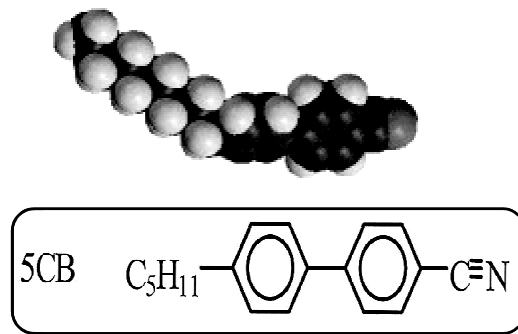


Figure III. 1. Représentation tridimensionnelle et formule chimique du cristal liquide 5CB.

Le choix du cristal liquide joue un rôle très important dans la performance des cellules électro-optiques. Presque toutes les publications se rapportent sur l'utilisation du cristal liquide avec une anisotropie diélectrique positive ($\Delta\epsilon > 0$). Des valeurs élevées de la biréfringence optique Δn et de l'anisotropie électrique $\Delta\epsilon$ sont des paramètres importants dans le choix du cristal liquide car ils donnent une diminution des champs de commutation.

Le deuxième cristal liquide utilisé dans cette étude est le cristal liquide appelé E7. Il a été préparé en mélangeant trois molécules cyanobiphényles (CB) :

- le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle (K15, 5CB)
- le 4-cyano-4'-n-heptyl-biphényle (K21, 7CB)
- le 4-cyano-4'-n-octyloxy-biphényle (M24, 8OCB)

et une molécule cyanoterphényle (CT) :

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

Son indice de réfraction ordinaire est déterminé à l'aide d'un réfractomètre de type « ATAGO 1T » relié à un thermomètre digital est de l'ordre de 1.52915 à 20.6°C à la longueur d'onde $\lambda=589\text{nm}$. Ce cristal liquide est un mélange eutectique de quatre cristaux liquides purs avec une composition massique bien définie [138] (figure III.2).

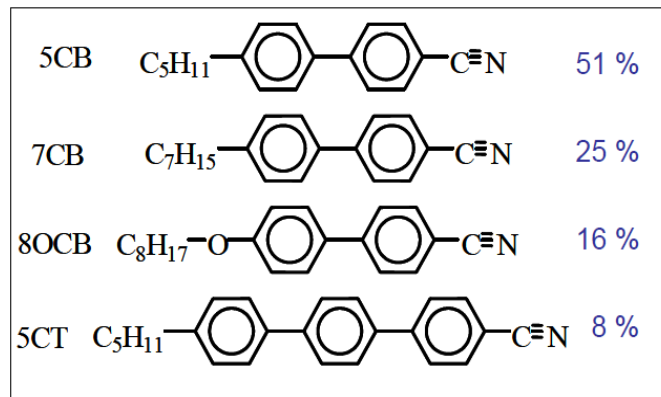


Figure III.2 : Formule chimique développée et composition du mélange nématique E7.

Une caractérisation a été faite par la microscopie optique à lumière polarisée pour ce cristal liquide (E7), les photos suivantes représentent la morphologie de ce dernier pour différentes températures et permettent de déterminer sa température nématique qui est de l'ordre de 61°C. Ce qui est prévu par la littérature puisque selon le fournisseur Merk E7 possède un large domaine nématique, il s'étend de -60 à 61°C. Ces températures correspondent à la température vitreuse et à la température nématique-isotrope du CL.

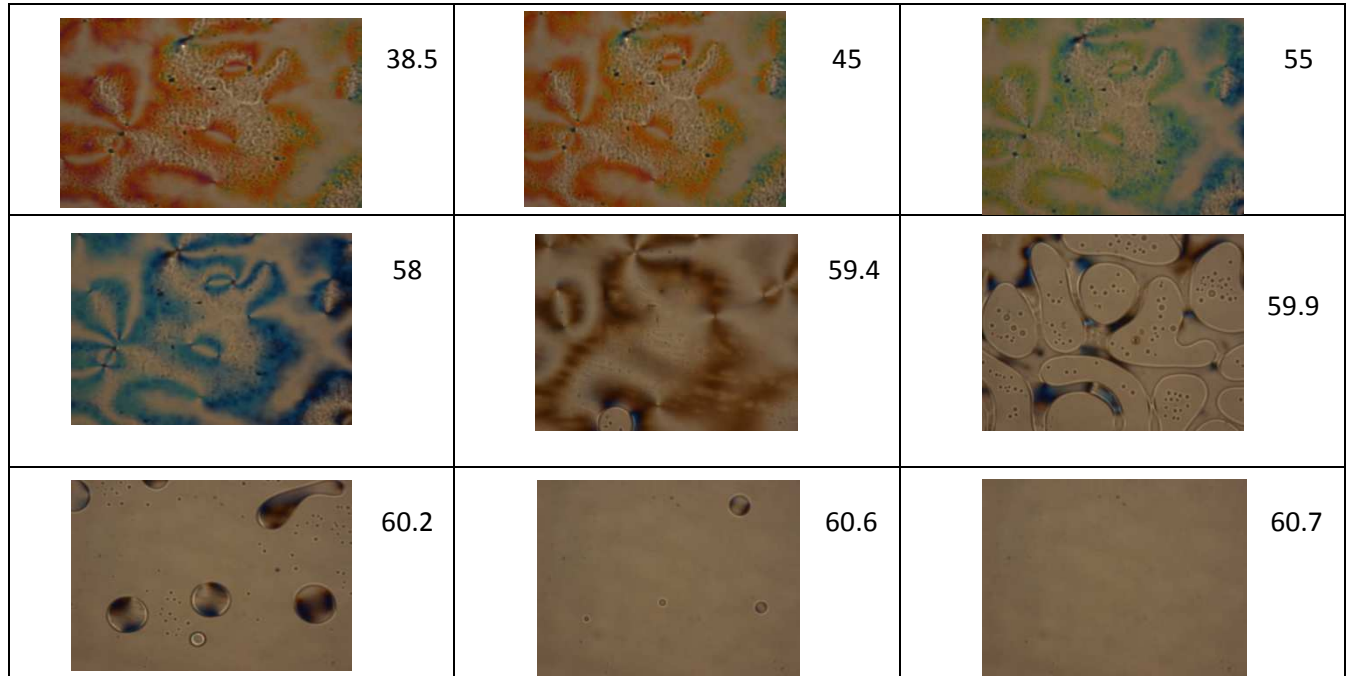


Figure III.3 : Photo MOP du cristal liquide E7 correspondant à un chauffage.

I.2 Les monomères

Les monomères choisis pour notre étude sont le n-butyl-acrylate (ABu) et le 2-éthyl hexyl acrylate (2-EHA) obtenu tous les deux de chez Aldrich. Le Tripropylène glycol-diacrylate TPGDA fourni par Cray Valley (France), L'agent réticulant 1,6- Hexanediol diacrylate (HDDA) est fourni par Aldrich, sa pureté est de 80%. Le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1 (DAROCUR 1173) de Ciba-Geigy est utilisé comme un photo-amorceur.

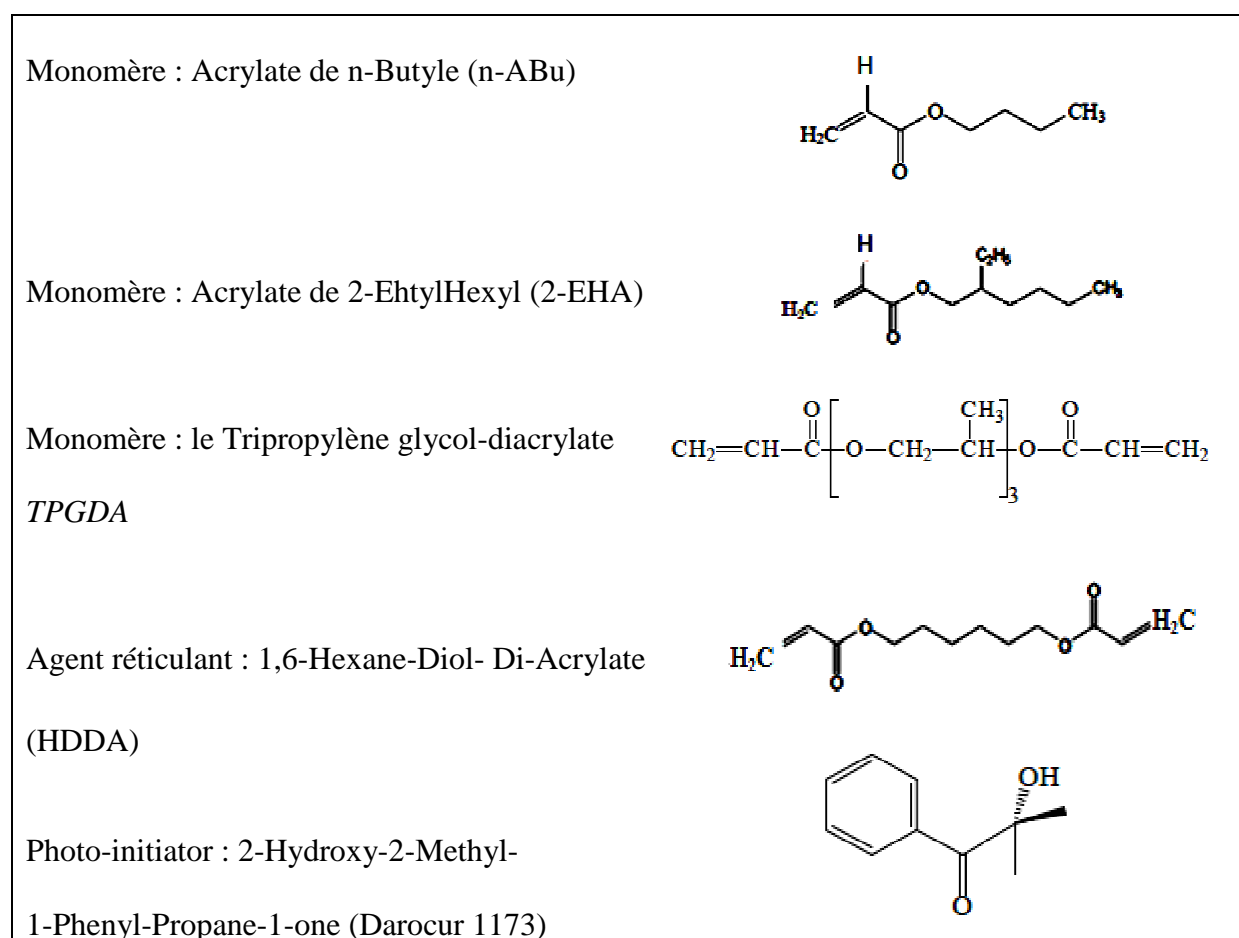


Figure III.4 : Les monomères utilisés.

II. L'élaboration des composites polymères / cristal liquide :

La méthode retenue, pour l'élaboration des composites polymères-cristaux liquides, est la polymérisation sous lampe U.V. qui présente les avantages suivants :

- elle peut être réalisée à température ambiante,
- elle ne nécessite pas de solvant,
- par cette méthode la morphologie des gouttelettes peut être contrôlée
- des polymères thermoplastiques et thermodurcissables peuvent être utilisés,

Les PDLC diffusants s'obtiennent alors par la méthode PIPS, en exposant une goutte du mélange réactionnel (monomère + agent réticulant + photo-amorceur / cristal liquide) à une source d'irradiation UV, la longueur d'onde correspond à la longueur d'absorption du photo-amorceur. La gouttelette est emprisonnée entre deux plaques de verre conductrices dont l'épaisseur est contrôlée par un scotch double face de 25 μm d'épaisseur.

Sur le plan expérimental, la manipulation a été réalisée dans une salle de très faible luminosité pour limiter les risques de dégradation du photo amorceur et des fonctions acryliques. En outre, à l'issue de la pesée à l'aide d'une balance de la figure III.5, les différents composants ont été mis dans un pillulier enrobé de papier aluminium pour le protéger de la lumière.

Les mélanges monomère/CL contenant des quantités $x\%$ de CL et $(1-x)\%$ de monomère, en poids massique, ont été agités mécaniquement pendant une période de 2 heures à une vitesse de 220 tr/min à l'aide d'un agitateur mécanique du marque *Haier* (220 RPM), jusqu'à ce qu'ils soient devenus homogènes avant la polymérisation.

Sur la face conductrice d'une lame de verre, on dispose une quantité de la solution homogène puis l'ensemble est recouvert par une autre lame de verre pour que les deux faces conductrices soient confondues.

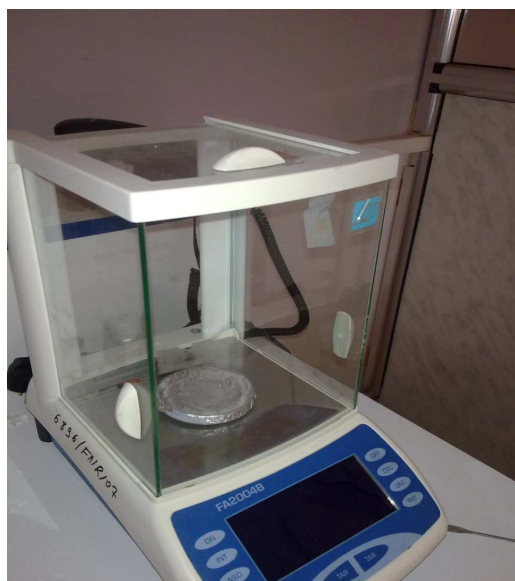


Figure III.5 : La balance utilisée.

II. 1 Dispositifs d'irradiation UV pour l'élaboration des films :

Les films PDLC sont préparés par la méthode de séparation de phases induite par polymérisation sous UV. Pour notre étude, nous avons utilisé un dispositif d'irradiation UV statique où l'échantillon, exposé sous la lampe UV, est maintenu immobile pendant la polymérisation dont la durée de 30-40 minutes. Pour que l'intensité de la lampe soit fixée, nous évitons de faire varier la dose en maintenant la distance entre l'irradiation et l'échantillon constante.

En effet, divers effets thermiques (chaleur apportée par le type de rayonnement et échauffement dû à la chaleur de polymérisation) peuvent influencer les cinétiques de polymérisation/réticulation ainsi que la cinétique de séparation de phases et ensuite les caractéristiques des composites formés pendant la polymérisation. On mesure la dose à l'aide d'un radiomètre (UV integrator, Primarc UV technology) qui donne directement les valeurs reçues en mJ/cm^2 . Ce composé est exposé sous UV à l'aide d'un dispositif d'irradiation (figure III.6).



Figure III.6. Le dispositif d'irradiation utilisé.

II. 2 Conditions d'élaboration des films :

II.2.1 Concentrations des réactifs :

Cette étude porte essentiellement sur le mélange ABu/HDDA/Darocur/5CB et ABu/HDDA/Darocur/E7. La composition en ABu/HDDA/Darocur constituant le réseau est de 40% dans le mélange et celle du CL de 60%, nous obtenons ainsi PABu/5CB et PABu/E7 [139]. Pour cela, différents pourcentages en agent réticulant et en photo-amorceur ont été considérés. La transmittance de la lumière et les tensions de seuil et de saturation dépendent fortement de la composition du mélange. En effet, Amundson et al. ont montré qu'il est plus intéressant de se placer proche de la limite de solubilité du système CL/monomère avant le processus polymérisation/réticulation [140].

Un autre mélange a été étudié, il s'agit du 2-EHA/HDDA/Darocur/E7. Dans ce cas, la composition en 2-EHA/HDDA/Darocur constituant le réseau est de 30% dans le mélange et celle du E7 est de 70% conduisant ainsi au système P2-EHA/E7.

II.2.2 Température de polymérisation :

La température de polymérisation est un facteur très important dans la formation de la morphologie finale des composites polymères/cristaux liquides. Si on polymérise à une température élevée, on va retarder le moment où se produit la séparation de phases (UCST). La température peut donc jouer directement sur la taille, la forme et la répartition des domaines qui démixent.

D'autres auteurs [141] ont montré que des films PDLC polymérisés à température plus élevée montraient des temps de réponse et un contraste moins importants. Ces dernières tendances vont bien dans le sens d'une diminution de la taille moyenne des inclusions dans la matrice formée. La température de polymérisation peut également influencer sur la forme des gouttelettes. En effet suivant la température de polymérisation, des études [142] ont montré qu'il est possible d'obtenir des formes de gouttelettes sphériques ou non sphériques.

Nolan et al. [100] ont étudié la variation de la tension de saturation en fonction de la température et de la puissance de la lampe UV. Leurs résultats montrent, qu'à une épaisseur donnée et pour certaines plages de température de polymérisation, la tension de saturation augmente avec l'intensité de la lampe en passant par un maximum avant de prendre une valeur plateau inférieure à ce maximum.

Notre étude porte sur l'élaboration des composites polymères/cristaux liquides, par séparation de phases induite par polymérisation sous rayonnement UV. Nous utilisons Darocur 1173 comme photo-amorceur et 60% ou 70% du cristal liquide ; pour la température de polymérisation, qui joue un rôle très important sur la cinétique de polymérisation et la morphologie, nous effectuons les expériences à des basses températures (autour du 15°C et 25°C).

III. Caractérisation morphologique des systèmes acryliques/CL :

La miscibilité entre un CL est le monomère est un critère particulièrement important pour réaliser les films PDLC. En effet pour des conditions données de concentration et de température, la réaction de photo-polymérisation qui aboutit à la formation du réseau doit avoir lieu dans une phase thermodynamiquement stable et homogène, ayant les propriétés mésomorphes souhaitées.

Pour cela avant l'élaboration des films PDLC, nous devons procéder à l'étude des diagrammes de phases entre le CL et le monomère. Ce diagramme n'a pas pu être déterminé dans le cas de ABu mais plutôt dans le cas du 2-EHA et le TPGDA dans des études antérieures effectuées par Kara Slimane. S et al [143].

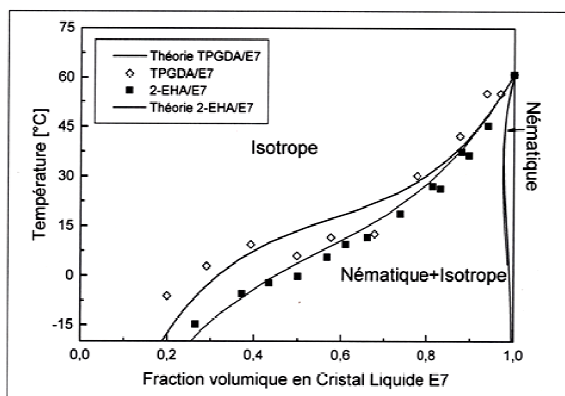
Les diagrammes de phases expérimentaux correspondants aux systèmes (TPGDA,2-EHA)/5CB et (TPGDA, 2-EHA)/E7 ont été modélisés à la base de la théorie de Flory-Huggins des mélanges à l'état isotrope. Lorsque la température est inférieure à la température de transition nématique-isotrope, la théorie de Flory-Huggins est combinée à celle de Maier-Saupe pour décrire la partie nématique du CL.

Les figures III.7(a) et III.7(b) montrent les diagrammes de phases expérimentaux et théoriques de deux mélanges monomères (TPGDA, 2-EHA)/E7 et (TPGDA, 2-EHA)/5CB [144]. La tendance des diagrammes est semblable pour chacun des mélanges. Le système 2-EHA montre une miscibilité plus élevée avec le cristal liquide (5CB ou E7) par rapport au mélange avec le monomère TPGDA ; comme par exemple dans le cas du monomère avec E7 et pour des concentrations en cristal liquide inférieures à 55% la température de transition de la phase N+I vers I continue à descendre avec la même allure alors que pour le système avec le TPGDA elle diminue mais faiblement.

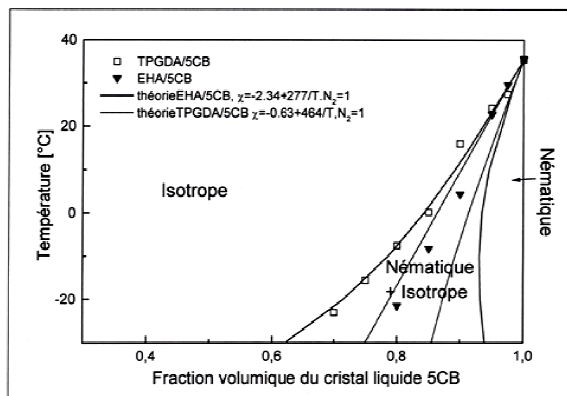
Si on compare la structure de ABu et 2-EHA, on remarque qu'elles sont similaires. On peut prévoir que la miscibilité entre ABu et le cristal liquide (5CB et E7) l'est aussi. A la base de cette étude, le mélange ABu/CL est isotrope à la température ambiante autour de 60% aussi bien dans le cas du 5CB que dans le cas du E7.

Par contre les figures III.8 (a) et III.8 (b) montrent les diagrammes de phases expérimentaux et théoriques des mélanges 2-EHA/E7 et 2-EHA/5CB irradiés qui présente une allure différente puisqu'une phase isotrope-isotrope apparaît. A partir de ces courbes, les systèmes choisis pour notre étude à savoir PABu/5CB, PABu/E7 et P2-EHA/E7 dans certaines proportions peuvent correspondre au domaine de leur d'application (domaine nématique-isotrope), à la température ambiante.

Le choix du pourcentage en CL peut éventuellement mener à l'obtention des films PDLC qui peuvent être testés en électro-optique.

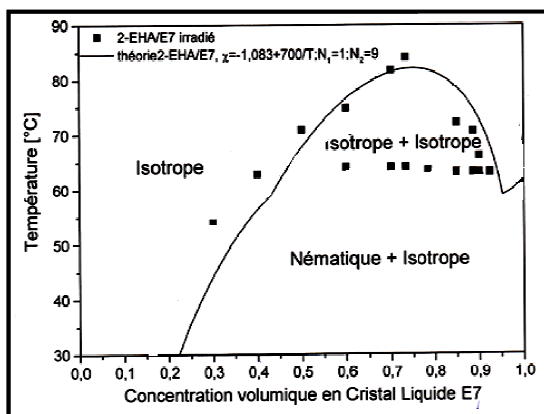


(a)

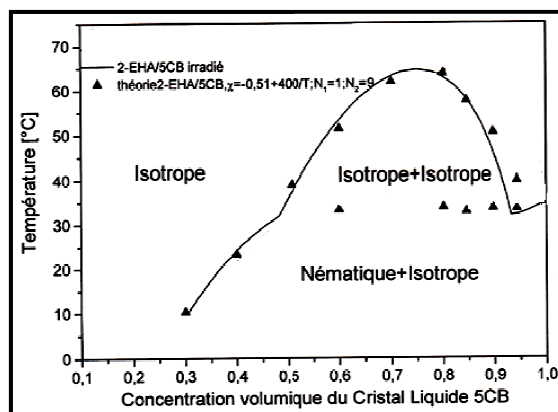


(b)

Figure III.7. Superposition des diagrammes de phase des systèmes 2-EHA/E7 et TPGDA/E7 (a) et 2-EHA/5CB et TPGDA/5CB(b).



(a)



(b)

Figure III.8. Diagrammes de phases des systèmes 2-EHA/E7 irradié (a) et 2-EHA/5CB irradié (b).

IV. Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

Cette analyse se fait par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des monomères et des CLs seuls et les systèmes monomère/CL préparés par rayonnement UV.

Pour les différents systèmes que nous avons étudiés par spectroscopie infrarouge, il est possible de suivre la disparition des bandes d'absorption de la double liaison acrylique à 810 et à 1637cm^{-1} .

IV.1 Analyse des spectres IRTF

Les spectres du monomère et du cristal liquide préparés ont été enregistrés pour pouvoir attribuer par la suite les bandes d'absorbance pour les mélanges polymères/cristal liquide. Les échantillons sont déposés directement dans la cellule ATR pour être analysés.

Sur la figure III.9, le spectre du E7 est représentée. Il montre une bande d'absorption caractéristique du groupement cyanure ($\text{C}\equiv\text{N}$) à 2225cm^{-1} . Comme le E7 est un mélange eutectique de trois cyanobiphényles et un terphényle, il présente une bande d'absorption en plus que le 5CB, (la bande (C-O) présente dans le 8OCB).

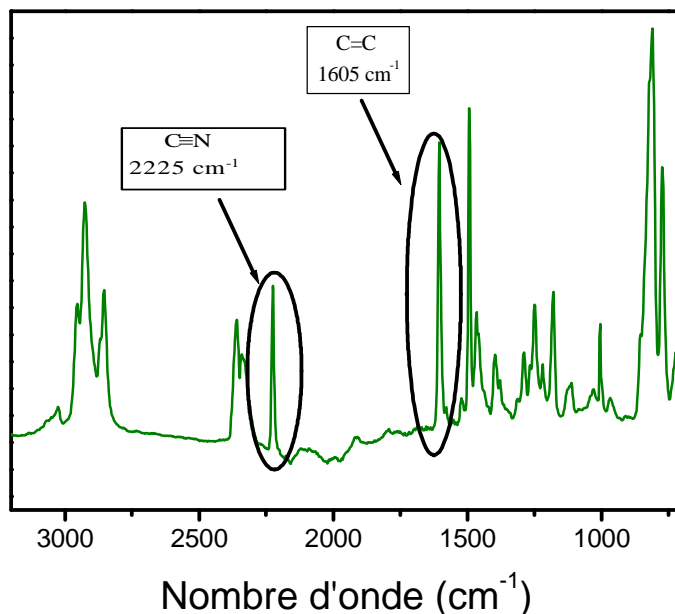


Figure III.9. Spectre du cristal liquide E7 pur

Nom	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Description des vibrations
ν C-H	3072, 3053, 3041, et 3029	Elongation du C-H aromatique
ν C \equiv N	2226	Elongation de cyanure
	1941	Bandes de combinaison
ν C=C	1605, 1495	Bandes d'élongation du phényle
ν C=C, δ_s CH ₂ et δ_{asym} CH ₃	1468, 1458	Elongation du phényle, déformation symétrique du CH ₂ et déformation asymétrique du CH ₃
δ C-H	1399	Déformation CH de la chaîne latérale
δ_s CH ₃	1380	Déformation symétrique du CH ₃
ν C-C	1291	Elongation de C-C du bi-phényle
δ C-H	1181, 1007	Déformation dans le plan du CH aromatique
CH ₃	968	Balancement du CH ₃ terminal

Tableau III.1. Attribution des bandes d'absorption observées pour E7.

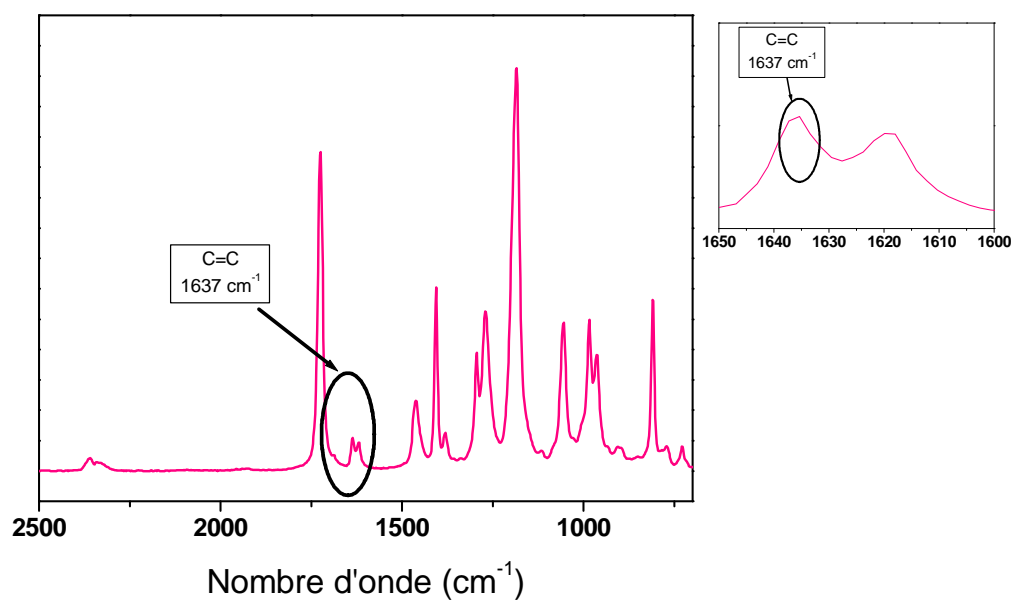


Figure III.10. Spectre du monomère EHA/HDDA/0.5% Daracur.

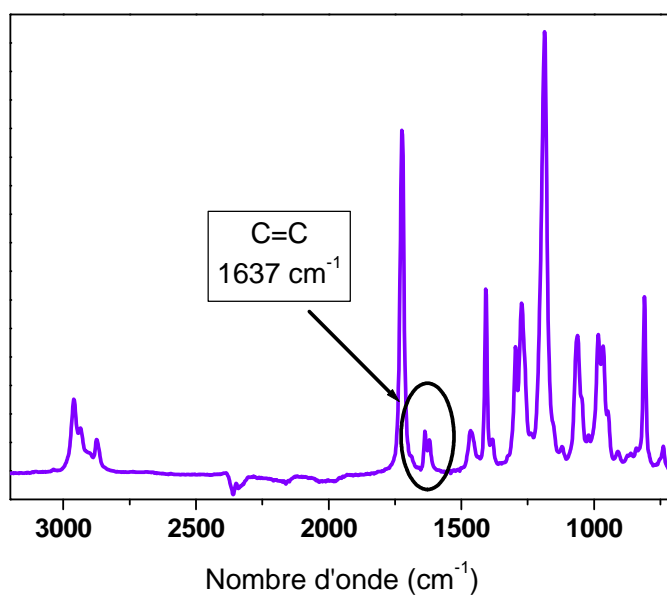


Figure III.11. Spectre du monomère ABu/HDDA/2% Daracur.

Nom	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Description des vibrations
$\nu_{\text{asym}} \text{CH}_3$	2960	Elongation asymétrique du CH_3
$\nu_{\text{asym}} \text{CH}_2$	2937	Elongation asymétrique du CH_2
$\nu_{\text{sym}} \text{CH}_2$	2875	Elongation symétrique du CH_2
$\nu \text{C=O}$	1731	Elongation du C=O
$\delta_{\text{asym}} \text{CH}_3$	1466	Déformation asymétrique du CH_3
$\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$	1387	Déformation symétrique du CH_3
$\nu_{\text{asym}} \text{CCO}$ et νCO	1272	Elongation du CO et asymétrique du CCO
$\nu \text{C-C}$	1177	Elongation du squelette C-C , torsion du CH_2 , déformation du CH et balancement du CH_2
$\nu \text{C=C}$	1637-810	Elongation de l'acrylate

Tableau III.2 : Attribution des bandes d'absorption observées pour les mélanges ABu/HDDA/Darocur et 2-EHA/HDDA/Darocur.

Les figures III.10 et III.11 représentent les spectres des mélanges (EHA/2%HDDA/0.5% Darocur) et (ABu/2%HDDA/2% Darocur) respectivement non irradiés. Comme les structures des deux mélanges sont similaires, les bandes caractéristiques sont celles des doubles liaisons acryliques, elles apparaissent à 1637 et 810 cm^{-1} . En présence du CL, cette dernière ne sera pas visible. La seule bande d'absorption qui sera suivie lors de la polymérisation est à 1637 cm^{-1} .

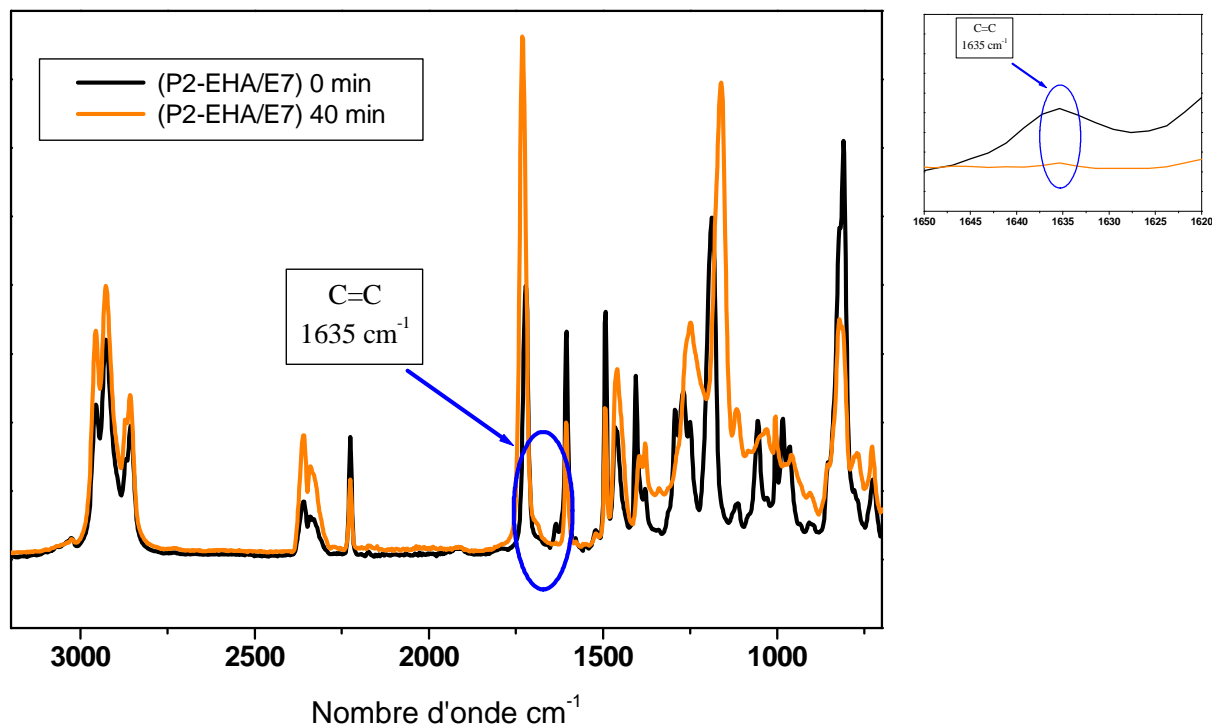


Figure III.12 : Superposition des spectres des mélanges 2-EHA/HDDA/Daracur/E7 non irradié et 2-EHA/HDDA/Daracur/E7 irradié.

Après polymérisation, on observe une diminution de l'intensité pour la bande d'absorption à 1637 cm^{-1} pour disparaître au bout de 40 minutes (Figure III.12).

L'analyse par spectroscopie nous confirme la conversion totale des liaisons acryliques après polymérisation.

V. Caractérisation électro-optique

V. 1 Introduction

Les matériaux PDLC présentent un intérêt considérable grâce à leurs intéressantes propriétés électro-optiques qui sont basées sur un effet de diffusion dont l'intensité peut être modulée par un champ externe. Ce phénomène trouve son origine dans la variation d'indice de réfraction des gouttelettes suite à la réorientation des molécules de cristal liquide qui présentent une forte anisotropie diélectrique, électrique et magnétique. Dans un film PDLC, la lumière incidente peut subir divers processus différents comme la diffusion, l'absorption la diffraction ou la transmission à un degré modulé selon la sélectivité spectrale du film.

Un grand nombre d'études électro-optiques ont été réalisées sur des échantillons PDLC élaborés sous rayonnement UV. Nolan et al ont étudié la variation de la tension de saturation en fonction de la température et de la puissance de la lampe UV d'un système acrylique en utilisant TL 205 comme cristal liquide. Leurs résultats montrent qu'à une épaisseur donnée et pour certaines plages de température de polymérisation, la tension de saturation augmente avec l'intensité de la lampe donc avec la dose et passe par un maximum avant de prendre une valeur plateau inférieure à ce maximum.

Les performances électro-optiques des films PDLC préparés par rayonnement UV comme les tensions de seuil et de saturation, la transmittance à l'état OFF et à l'état ON, les temps de réponse et le contraste dépendent de plusieurs paramètres comme la taille et la forme des gouttelettes et l'architecture du réseau polymère en particulier. Ces paramètres sont influencés par les conditions d'irradiation UV comme la dose d'irradiation et le temps d'exposition au rayonnement. Notre objectif consiste maintenant à effectuer une étude sur les propriétés électro-optiques des mélanges acryliques en présence du CL (5CB ou E7), élaboré par la méthode de séparation de phases induite par polymérisation sous une source d'irradiation UV.

Notons que l'ensemble des résultats électro-optiques présentés sont calibrés par rapport à la transmission maximale d'une cellule constituée par deux lames de verre conductrices, collées avec l'adhésif double face, et en remplaçant le mélange par la glycérine, pour sa propriété de transparence pour la lumière visible et aussi parce qu'elle évite les réflexions air/verre pendant les mesures de calibration.

V. 2 Manipulation

Les mélanges initiaux sont préparés dans des pilluliers et laissés sous agitation mécanique, à température ambiante pendant 2 heures. Au moment de leur utilisation, ces mélanges montrent une apparence homogène, et séparation de phase après polymérisation sous UV, le composite est hétérogène et il apparaît opaque (figure III.13).



Figure III.13. Photo d'échantillon « PDLC » PABu/E7 (40/60).

Pour la caractérisation électro-optique, on applique à chacun des échantillons préparés, le cycle suivant :

- Mesure du T_{OFF} initial
- Application et suivi de la réponse électro-optique pour des tensions de 20 à 240 volts avec des pas de 20 volts. Ces tensions sont appliquées suivant la rampe indiquée dans la figure II.7, jusqu'à l'obtention d'un plateau de saturation de la transmittance.

Nous avons retenu uniquement les échantillons qui donnent une forme de courbe électro-optique présentant un plateau et qui étaient donc complètement "commutés". On a notamment écarté les échantillons épais qui nécessitaient de grandes valeurs de tensions de saturation.

Les épaisseurs des cellules ont été mesurées à l'aide d'un micromètre, aux endroits où le faisceau du laser a traversé l'échantillon lors de l'étude électro-optique. Dès que les échantillons sont récupérés à la sortie du dispositif d'irradiation UV, la séparation de phases s'est déjà produite ; cela atteste de la rapidité avec laquelle la séparation de phase se produit.

Echantillons	% masse n- ABU	Masse (mg) n- ABU	% masse HDDA	Masse (mg) HDDA	% masse Darocur	Masse (mg) Darocur	% masse 5CB	Masse (mg) 5CB	% masse ABu	Masse (mg) ABu	T (°C)
1	97.56	1951.2	0.609	12.18	1.82	36.4	62.79	64.3	37.80	38.1	23°C
							62.7	125.4	37.2	79.4	
							56.52	120.4	43.47	92.6	17°C
2	98.46	1993.8	0.78	15.2	0.7506	15.2	67.91	81.5	32.08	35.8	17°C
3	94.6	482.2	1.84	9.4	3.55	18.1	56.57	60.7	43.42	43.6	25°C
							61.71	64.8	38.28	40.2	
							67.68	71.2	32.31	34	
							56.68	60.2	43.31	46	
4	93.32	936.7	3.77	38	2.97	29	61.66	127.9	38.33	79.5	26°C
5	91.95	919.8	4.8	47.9	3.25	33	59.62	59.8	40.38	40.2	20°C
6	93.88	478.6	4.03	27.8	2.09	10.6	58.51	154.2	41.48	109.3	29°C
7	94.83	532	4.26	23	0.92	5.1	58.87	148.3	41.13	103.8	
8	92.8	185.5	8.2	4.1	6.3	3.1	60.91	61.4	39.09	39.4	33°C
9	94.9	1898.4	2.1	42.2	2.99	59.8	59.98	302.3	40.02	201.7	23°C
							60.09	314.7	39.9	209	
							60.72	310.1	39.28	200.6	
							59.81	300.1	40.18	201.6	
10	96.53	2009.2	1.96	41.4	2.86	60.4	59.6	300.3	40.66	203.5	20°C
							60.37	305.4	39.62	200.4	
11	96	1921.1	2	40.2	1.99	39.8	60.08	304.2	39.92	202.1	20°C
							59.52	304.2	40.57	207.7	
12	95.94	1930.7	2.022	40.7	2.037	41	60.47	305.6	39.53	202.6	15°C

Tableau III.3 : Tableau récapitulatif de tous les mélanges préparés (ABu/5CB).

Sur le tableau III.3, nous avons recensé douze échantillons ayant des paramètres différents, le pourcentage du HDDA et le pourcentage du Darocur. Comme ces manipulations ont été faite à l'ambient, les températures sont différentes selon que l'on est opéré en hiver ou en été.

Les seuls échantillons qui ont donnés des réponses électro-optiques sont les échantillons 3,4 et 9. Ces réponses sont représentées sur les figures (III.14, III.15 et III.16). Ces courbes représentent la transmittance en fonction de la tension appliquée pour différentes températures. Les épaisseurs des films obtenus sont de l'ordre 30-100 μm .

Bien que l'étude sur l'échantillon 1 a été faite à une température de 23°C (région nématique), aucune réponse n'a été obtenue probablement à cause du faible pourcentage de l'agent réticulant ou de l'épaisseur du film.

Pour le test des échantillons, nous avons opéré à des températures inférieures à celle de la température de transition cristalline du 5CB qui est de 21°C. Au dessous de cette température les films préparés ont montré des phases cristallines.

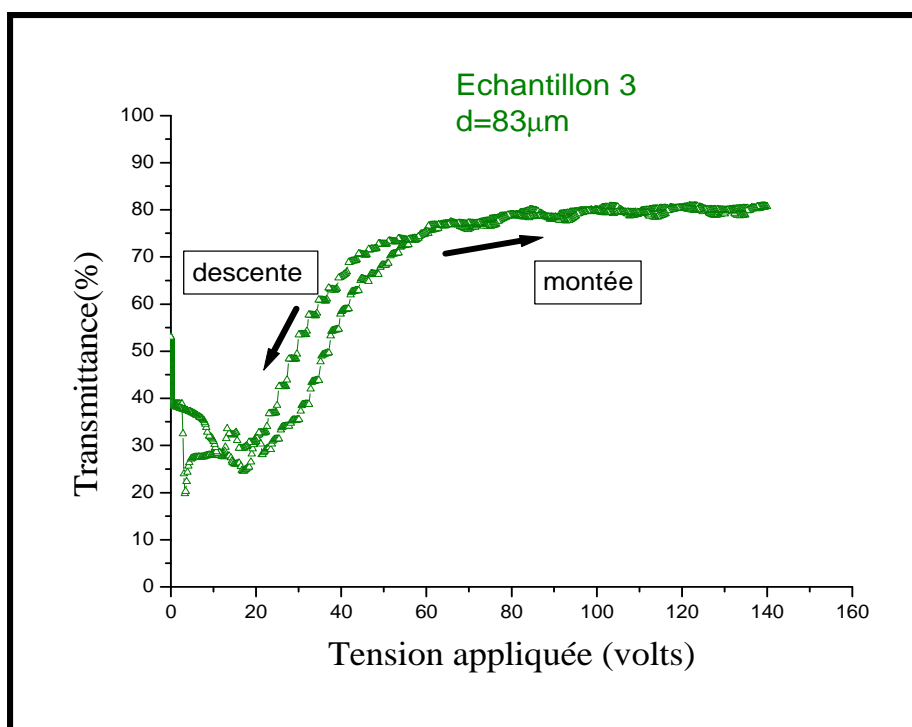


Figure III.14 : Réponse électro-optique d'un composite PABu/5CB (40%/60%).

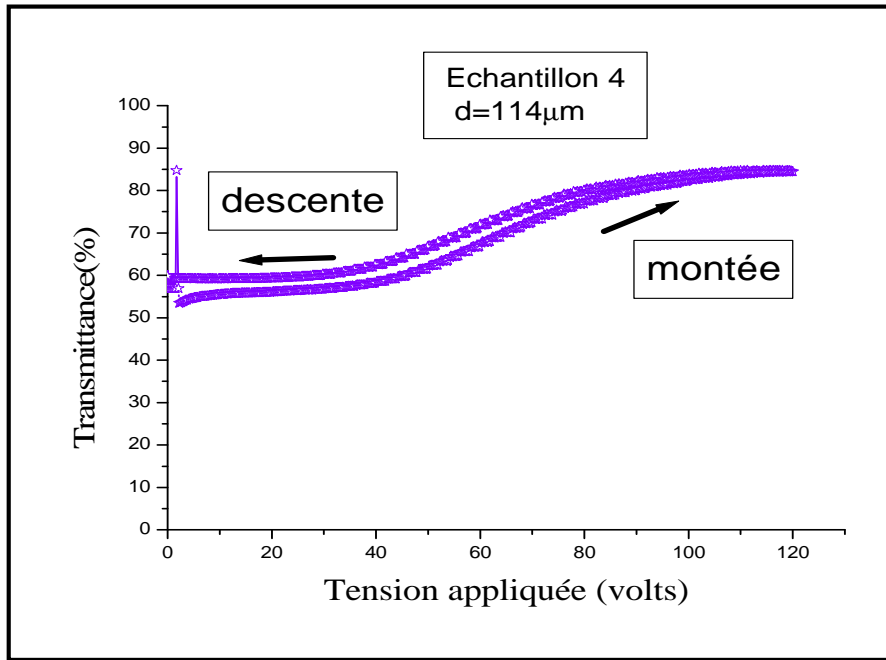


Figure III.15. Réponse électro-optique d'un composite PABu/5CB (40%/60%)

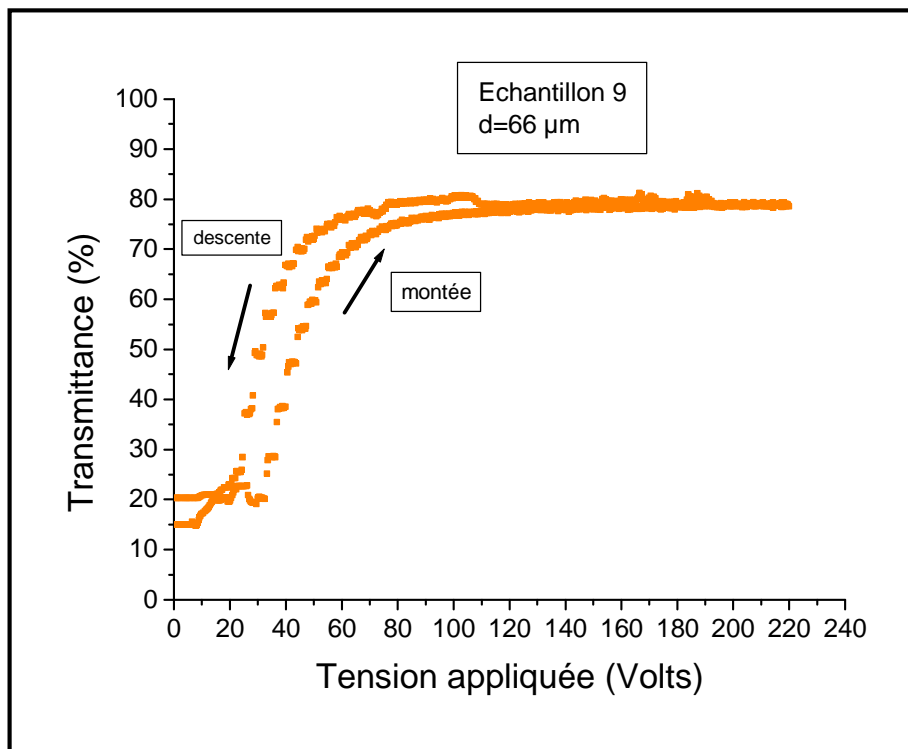


Figure III.16. Réponse électro-optique d'un composite PABu/5CB (40%/60%)

D'autres mélanges ont été préparés en utilisant un autre cristal liquide appelé le E7. Le Tableau III.4 rassemble les mélanges Abu/HDDA/ Darocur /E7 obtenus en maintenant les pourcentages en HDDA et en Darocur fixe.

Echantillons	% masse n- ABU	Masse (mg) n- ABU	% masse HDDA	Masse (mg) HDDA	% masse Darocur	Masse (mg) Darocur	% masse 5CB	Masse (mg) 5CB	% masse ABu	Masse (mg) ABu	T (°C)
13	95.85	1977	2.08	43	2.07	42.7	60.17	309.4	39.83	204.8	16°C
							59.76	301.5	40.23	203	
							60.1	309	39.9	205.1	
14	96	1921	2	40.2	1.99	39.8	59.7	301.4	40.29	203.4	
15	95.85	1977	2.08	43	2.07	42.7	59.14	305.9	40.85	211.3	17°C
							60.42	305.4	39.57	200	
							60.58	308.8	39.41	200.9	
16	65.94	1930.7	2.022	40.7	2.037	41	70.27	359.6	29.72	152.1	15°C

Tableau III.4 : Tableau récapitulatif des mélanges ABu/HDDA/Darocur/E7.

Pour l'un des échantillons, nous avons représenté sur la figure III.17 la réponse électro-optique.

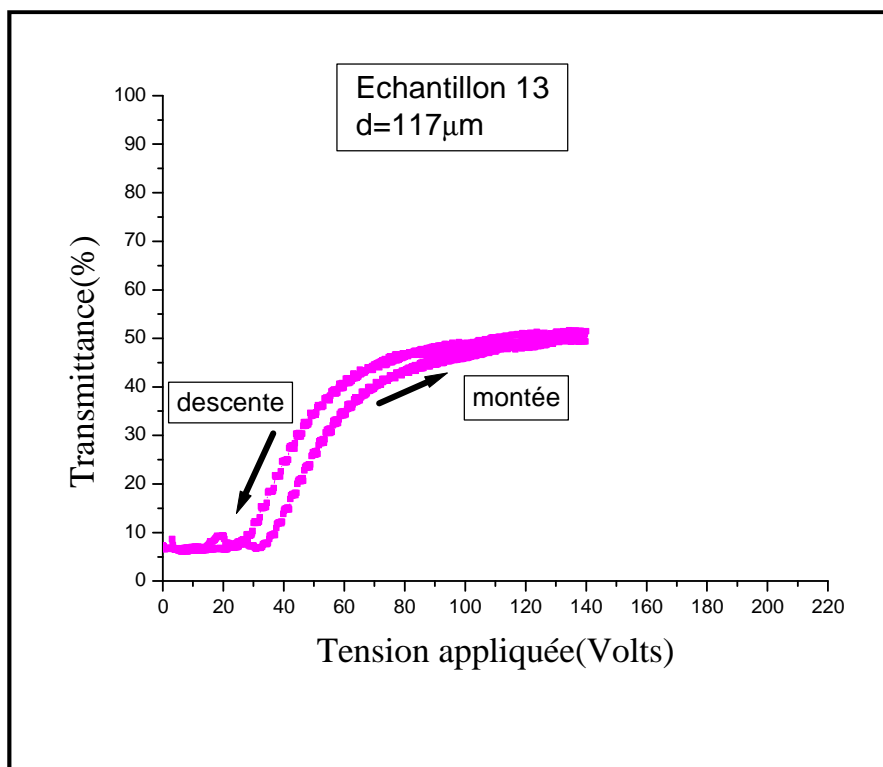


Figure III.17 . Réponse électro-optique d'un composite PABu/E7 (40%/60%).

Tous les films préparés dans le cas du PABu ont donné des épaisseurs assez élevés et une mauvaise reproductibilité pour les réponses électro-optique. Notre objectif est d'obtenir des films plus minces pour cela nous avons enlevé les espaceurs utilisés jusque là en intégrant une autre matrice acrylique qui utilise le 2-EHA à la place de l'ABu.

De la même manière que les premiers mélanges, une étude spectroscopique infrarouge a montré que la conversion de la polymérisation du nouveau système est totale au bout de 40 minutes (Figure III.12). L'aspect des films est opaque à l'état « off » et en plus nous avons réussi à reproduire des films plus fins qui donnent des réponses électro-optiques.

Les résultats expérimentaux d'une analyse électro-optique des films PDLC élaborés avec 2-EHA /HDDA/Darocur et 70% E7 sont données par les figures suivantes où nous représentons la transmittance en fonction de la tension appliquée. Le tableau III.5 recense tous les mélanges préparés du 2-EHA/ HDDA/Darocur/E7.

% masse 2-EHA	Masse (mg) 2-EHA	% masse HDDA	Masse (mg) HDDA	% masse Darocur	Masse (mg) Darocur	% masse E7	Masse (mg) E7	% masse 2-EHA	Masse (mg) 2-EHA	T (°C)
97.2	490	2.2	10.3	0.6	3.1	69.2	206	30.8	91.6	25
96	480.3	1.99	9.9	2.01	10.1	70.19	212	29.8	90	26

Tableau III.5. Tableau récapitulatif des mélanges 2-EHA/HDDA/Darocur/E7.

Les figures III.18, III.19 et III.20 représentent les réponses électro-optiques des films PDLC avec 0.5% du Darocur 1173.

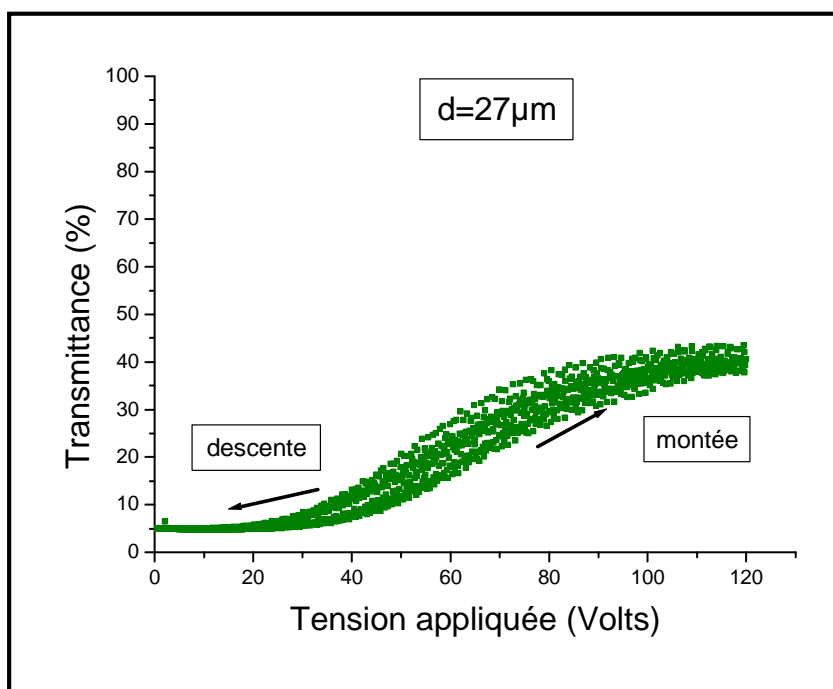


Figure III.18. Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 0.5% Darocur.

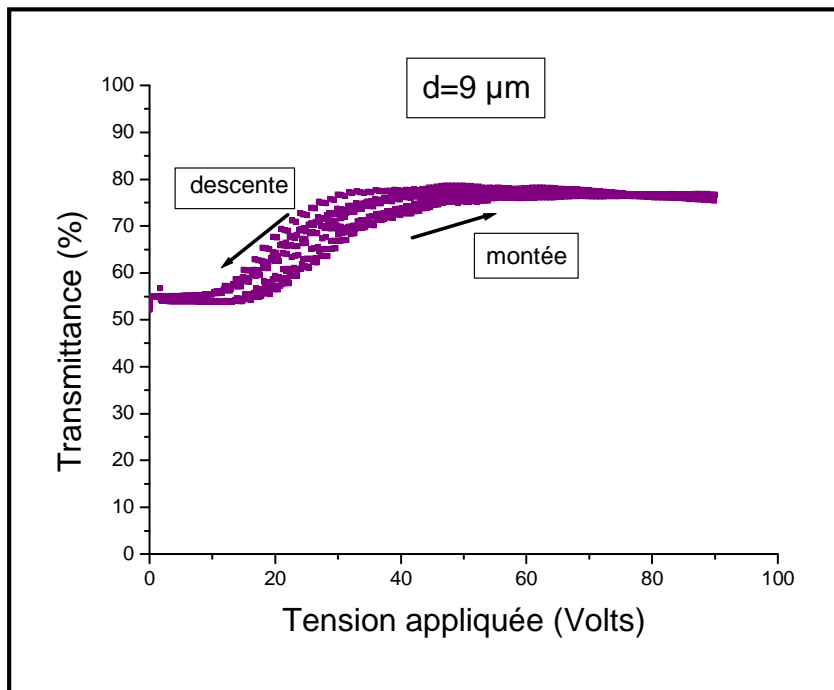


Figure III.19. Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 0.5% Darocur.

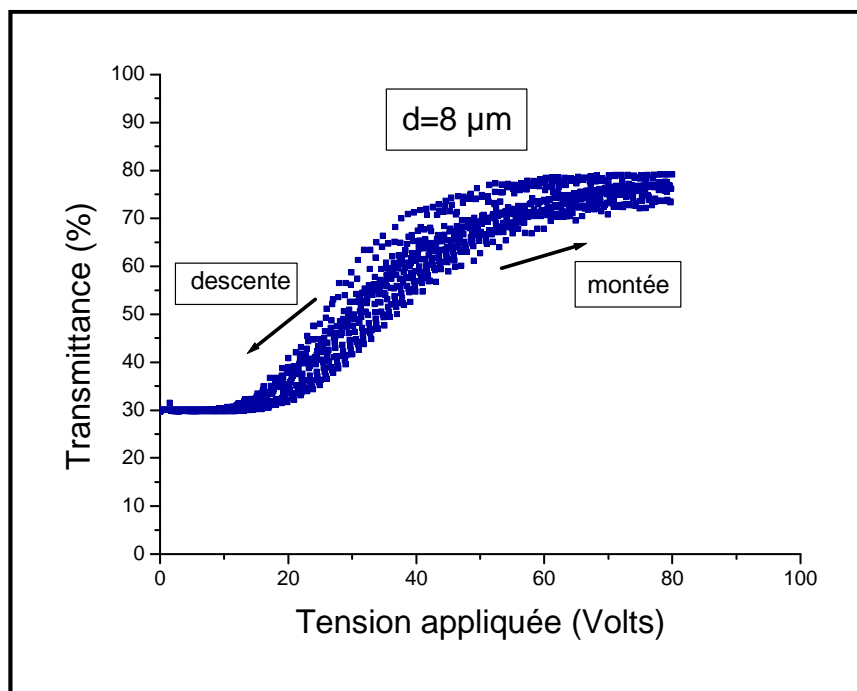


Figure III.20. Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 0.5% Darocur.

Les réponses électro-optiques des films PDLC préparés avec 2% du darocur ont donnés des réponses plus reproductibles comme le montrent les figures (III.21, III.22, III.23 et III.24).

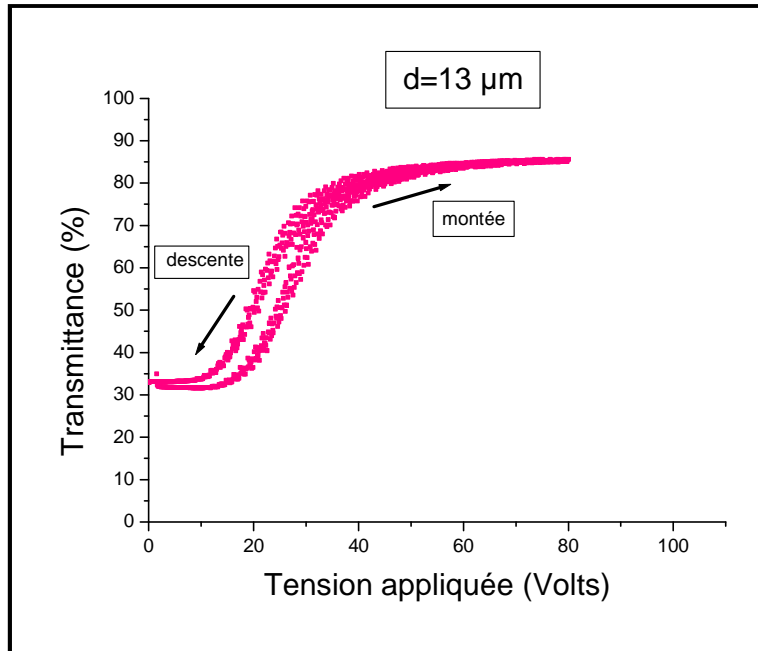


Figure III.21. Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 2 % Darocur.

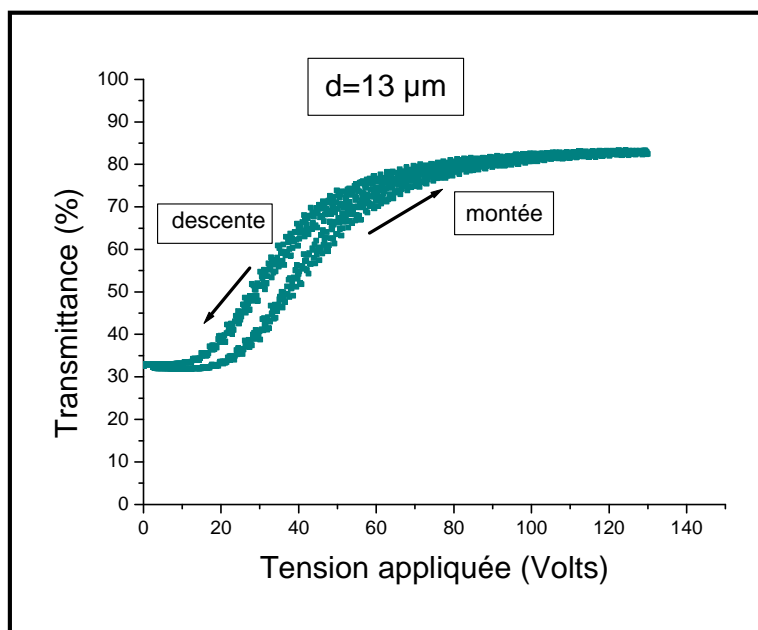


Figure III.22. Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 2 % Darocur.

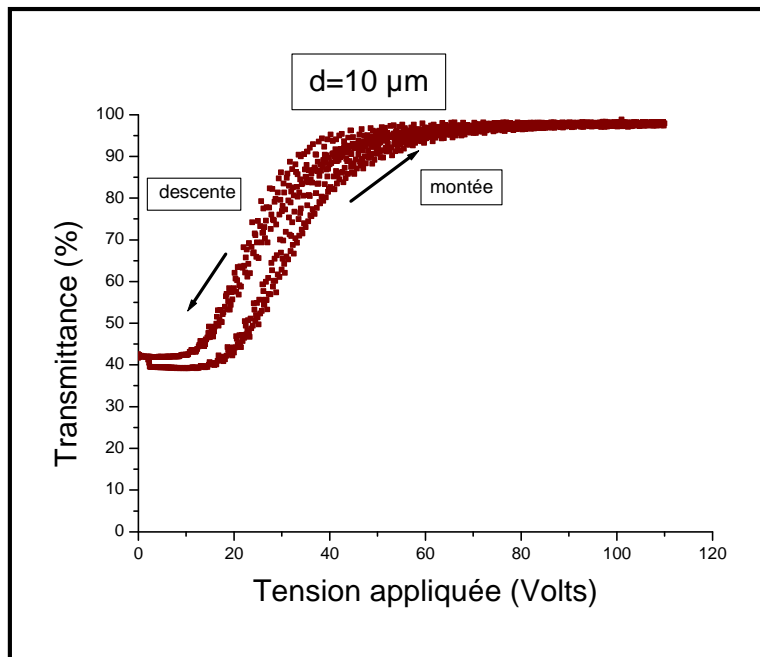


Figure III.23. Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 2 % Darocur.

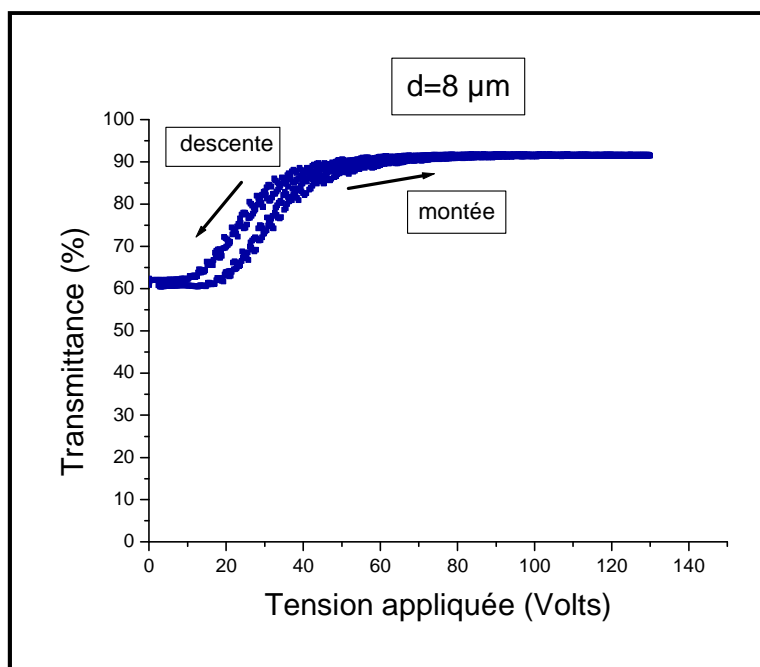


Figure III.24. Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ E7 avec 2 % Darocur.

Avec le système P2-EHA, les épaisseurs des films obtenus sont minces et donnent des réponses électro-optiques.

Néanmoins la reproductibilité reste insuffisante à certaines conditions opératoires à savoir la lampe UV utilisée pour la polymérisation et le laser utilisé lors des tests électro-optiques. Une étude morphologique est aussi nécessaire. Elle nous renseignera sur la morphologie des films PDLC obtenus.

Nous envisageons par la suite d'intégrer d'autres monomères acryliques en tenant compte de ces conditions.

La même étude a été faite au sein du laboratoire à Lille pour un mélange du 2-EHA/HDDA/E7 avec 0.5% du Darocur. La figure III.25 représente une réponse électro-optique d'un film PDLC qui a une épaisseur de 10 μ m. Ceci nous a aidé pour orienter le choix de nos systèmes.

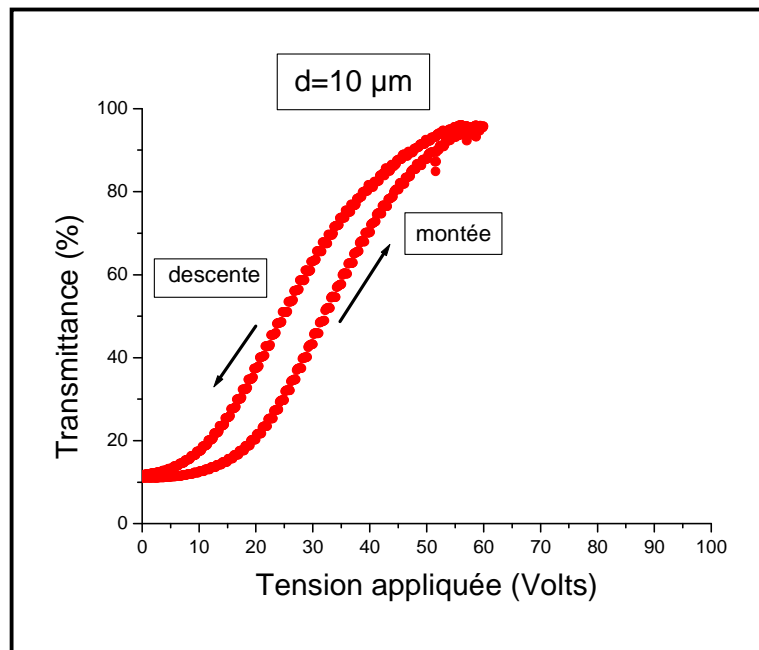


Figure III.25. Réponse électro-optique d'un composite 2-EHA/HDDA/ 70% E7 avec 0.5 % Darocur.

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail à travers ce manuscrit à pour but d'élaborer des matériaux composites polymères/cristaux liquides par séparation de phases induite par polymérisation sous rayonnement UV pour des applications industrielle différentes.

Afin de réaliser cette étude, nous avons utilisé un mélange initial homogène constitué d'un cristal liquide CL (5CB ou E7) et un système modèle de nature acrylique comme l'ABu ou le 2-EHA. Dans ces systèmes un réseau est obtenu après polymérisation.

Ce travail concerne l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites de type PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals) constitués d'une dispersion de cristaux liquides confinés sous forme de microgouttelettes à l'état nématique, dans une matrice polymère solide. Ces matériaux permettent de créer des systèmes possédant de nombreuses et intéressantes fonctionnalités électro-optiques.

Ce manuscrit présente une approche qui consiste à optimiser les propriétés électro-optiques des films PDLC à base de ABu / HDDA/Darocur/CL ou 2-EHA/ HDDA/Darocur/CL. L'élaboration de nos échantillons a été effectuée par la méthode de séparation de phases induite par polymérisation. Elle consiste à obtenir un mélange homogène du monomère (ABu ou 2-EHA), de l'agent réticulant (HDDA), du photo amorceur (Darocur 1173) et du cristal liquide (5CB, E7) en l'irradiant par la suite sous UV.

Les réactions de polymérisation a été suivi par spectroscopie infrarouge. La bande d'absorption acrylique à 1637 cm^{-1} , caractéristique du monomère disparaît totalement au bout de 30-40 minutes indiquant une conversion totale.

Les propriétés électro-optiques de ces matériaux hétérogènes sont étroitement liées aux propriétés morphologiques et structurales des gouttelettes nématiques constituant les films PDLC. Pour améliorer la qualité d'un film PDLC il faut, à une épaisseur donnée, l'hystérésis, les tensions seuil et de saturation soient faibles.

L'élaboration des films PDLC montre qu'ils sont opaques avant application d'un champ électrique. Les courbes électro-optiques nous apportent les informations préliminaires suivantes :

- La transmittance T_{ON} atteint dans certains cas les 90%.
- Les tensions seuils V_{10} et V_{90}
- L'hystérésis apparaît toujours
- Comparer T_{OFF} avant et après application d'un champ électrique.

Les résultats préliminaires obtenus semblent satisfaisants néanmoins l'optimisation est envisagée.

Comme perspective à ce travail, nous prévoyons d'effectuer la même étude sur les matériaux composites polymère/cristal liquide, en tenant compte l'effet de température, de l'agent réticulant, le photo-amorceur ainsi que la concentration du CL ou du polymère en étudiant la morphologie de tous ces films PDLC. Cette étude pourra être étendue à d'autres matrices acryliques.

Références bibliographiques

- [1] :H. G.Creighead, J. Cheng, S.Hackwood, «*New display based on electrically induced index-matching in an inhomogenous medium.* » *Appl. Phys. Lett.* **40**, 22(1982)
- [2] :J. L. Fergason, « *Encapsulated liquid crystal and method.* », *US Patent* **4,435,047** (1984).
- [3] :J. L. Fergason, *SID Digest*, 68 (1985).
- [4] :J.W. Doane, N. A. Vaz, B.G. Wu, S. Zumer, « *Field controlled light scattering from nematic microdroplets.* » *Appl.Phys. Lett.* **48**, 269 (1986).
- [5] :J.W. Doane, G.Chidichimo, N. A. Vaz, *Light modulating material comprising a liquid crystal dispersion in a plastic matrix, US Patent* **4, 688, 900** (1987).
- [6]: P.J.Collings, *liq,Cryst.*,222 (1990).
- [7] : G.Fridel, *Annales de physique*, **18**, 273 (1922)
- [8]: L. Bouteiller, P.Le Barny, *Liq.Cryst.*, **21**, 157 (1996).
- [9] : M. Le Contellec, B.Hepp, « *Les thecniques d’affichage et de visualisation* », CEETAM, Orsay, édité par J.P.Budin (1992).
- [10]: R.B.Meyer, L.Liebert, L.Strzeleck, P.Keller, *J.Phys.Lett.*,**36**, 69 (1975).
- [11] : Blandine LAUDE-BOULESTEIX, Thèse de l’Université du l’école polytechnique.
- [12] : Chandrasekhar .S, Sadashiva K., Suresh.K. A., *Pramana* **9** ,471(1977).
- [13] : Noémie BUFFET, Thèse de L’UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

- [14] : B. Scheuble, *Kontakte*, Darmstadt, SID (1998).
- [15]: D.Coates, J.Mater. Chem.5, 2063 (1995).
- [16]: W.kurz, J.P.Mercier, G.Zambelli « *Traité des matériaux .Voll : Introduction à la science des matériaux* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [17] : D.W. VAN KREVELEN, K. TE NIJENHUIS, *PROPERTIES OF POLYMERS*, Stephen Jay Gould, 1941(2002).
- [18] : Patrick Combette, Isabelle Arnoult, « *Physique des polymères* » (2005).
- [19] : Tony Demerville , *Les élastomères, des matériaux à la conquête de l'espace*, MATÉRIAUX & TECHNIQUES 5, 2009.
- [20] : *Ralph M. Paroli, Karen K.Y. Liu et Terrance R. Simmons*, *Membranes de couverture en polyoléfine thermoplastique*, (1999).
- [21] : Caroline PUJOLLE-ROBIC, *Thèse de l'Université de Paris XI ORSAY* (2002).
- [22]: Corrado Bacchiocchi, *Order and dynamics inside H-PDLC nanodroplets: an ESR spin probe study*, (2009).
- [23]: S.Chanderasekhar, *Liquid Crystal* (Cambridge University Press, Cambridge, New York) (1977).
- [24]: S.Kumar , *Liquid Crystal :Experimental Study of Physical Proprties and Phase transitions* (Cambridge, UK) (2001).

- [25]: J.W.Doane , A.Golemme, J.L.West, J.B.Whitehead, and B.G.Wu, *Mol. Cryst.Liq.Cryst.* **165**, 511(1998).
- [26]: S.C.Sharma, *Mater.Sci.Eng.,B* **168**, 5 (2010).
- [27]: M. Petit, A. Daoudi, M. Ismaili, J. M. Buisine, *'Distortion and unwinding of the helical structure in polymer-stabilized short-pitch ferroelectric liquid crystal'*, *The European Physical Journal E*, Vol. **20**, 327(2006).
- [28]: M. Petit, A. Daoudi, M. Ismaili and J.M. Buisine, *'Electroclinic Effect in a Chiral Smectic- A Liquid Crystal Stabilized by an Anisotropic Polymer Network'*, *Physical Review E*, Vol. **74**, 8, 2006.
- [29]: M. Petit, A. Daoudi, M. Ismaili, J.M. Buisine and A. Da costa, *'Effect of the Polymer Network Density Formed in Short Pitch Ferroelectric Liquid Crystal on the Electroclinic Effect'*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **487**, 73, 2008.
- [30] : M. Petit, J. Hemine, A. Daoudi, M. Ismaili, J. M. Buisine and A. Da Costa, *'Effect of Network Density on Dynamics of the Soft and the Goldstone Modes in Short-Pitch Ferroelectric Liquid Crystals Stabilized by an Anisotropic Polymer Network'*, *Physical Review E*, **79**, **9**, (2009).
- [31]: T. Takahashi, T. Umeda, H. Furue and S. Kobayashi, *'Modeling and Computer Simulation of the Electrooptic Response of Polymer-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Cells'*, *Japanese*

Journal of Applied Physics, **38**, 5995(1999).

[32]. H. Furue, Y. Koizumi and H. Yokoyama, '*Molecular Alignment Structure and Switching of a Ferroelectric Liquid Crystal Stabilized by a Polymer Network Created in the SmA Phase*',

Molecular Crystals and Liquid Crystals, **437**, 202(2005).

[33]. C.A. Guymon, L.A. Dougan, P.J. Marten, N.A. Clark, D.M. Walba and C.N. Bowman,

'*Polymerization Conditions and Electrooptic Properties of Polymer-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystals*', Chemistry of Materials, **10**, 2388(1998).

[34]. J. Nourry, P. Sixou, M. Mitov, M. Glogarova and A.M. Bulnov, '*Evolution of the Switching*

Current during the Preparation of Polymer Network-Ferroelectric Liquid Crystal Microcomposites', Liquid Crystals, **27**, 42(2000).

[35]. C.A. Guymon, E.N. Hoggan, N.A. Clark, T.P. Rieker, D.M. Walba and C.N. Bowman, '*Effects of Monomer Structure on their Organization and Polymerization in a Smectic Liquid Crystal*',

Science, **275**, 59, (1997).

[36]. P.S. Drzaic, '*Liquid Crystal Dispersion*', World Scientific, Paris, (1995).

[37]. C.A. Guymon and C.N. Bowman, '*Polymerization Behavior and Kinetics during the*

Formation of Polymer-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystals', Macromolecules, **30**, 1600

(1997).

- [38]: Y.K. Fung, D.K. Yang, S. Ying, L.C. Chien, S. Zumer and J.W. Doane, '*Polymer Networks Formed in Liquid Crystals*', *Liquid Crystals*, **19**,801(2000).
- [39]: M.Mucha, *Prog. Polym. Sci.* **28**, 845(2003).
- [40]: S. R. Challa, S. Wang, J.L. Koenig, *Appl Spectroscop* **49**.3, 267-272 (1995).
- [41]: N.A.Vaz, G.W. Smith.G. P. Montgomery *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **146**(1987).
- [42]: A. Fuh. O. Caporaletti, *J. Appl.Phys.* **66**.5278 (1989).
- [43]: J.W.Doane, *liquid Crystal Application and Uses*, Ed. B. Bahadur **361** (1990)
- [44]: J. L. Ferguson, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* **16**, 68 (1985).
- [45]: Mohamed Réda BENMOUNA, Thèse de L'Université de Tlemcen (2007).
- [46]: B.G.Wu, J.L.West, J.W. Doane, *J.Appl.Phys***62**, 3925 (1987).
- [47]: J.L.West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **157**, 427(1988).
- [48]: G. L. West, *Mol. Cryst. Liq Crus.* **157**, 427(1988).
- [49]: B. K .Kim .Ysok, C. H. Choi, *J. Polym., Sci Part B. Polym., Phys***33**, 713(1995).
- [50]: A. Fuh. O. Caporaletti, *J. Appl.Phys.* **66**,5278 (1989).
- [51]: S. R. Challa, S. Wang, J.L. Koenig, *Appl Spectroscop* **49**, 272 (1995).
- [52]: B. K Kim.Ysok, *J. Polym, Pat. B. polym. Phys* **32**,361 (1994).
- [53]: B.G. Wu, J.L. West, J.W. Doane, *J. Appl. Phys.*, **62**, 3925 (1987).
- [54]: B.K. Kim, Y.S. Ok, C.H. Choi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **33**, 707 (1995).
- [55]: B.J.Luther, G.H.Springer, D.A. Higgins, *Chem. Mater*, **13**,2281(2001).
- [56]: Bertrand CAILLAUD, Laurent DUPONT, Sébastien MASSENOT, Raymond CHEVALLIER,

Jean-Louis DE BOUGRENET DE LA TOCNAÏE, *Micro structuration des composites cristaux liquides ...*, Article **2.4** (2004).

[57] : T.J. White, L.V. Natarajan, N.P. Tondiglia, P.F. Lloyd, T.J. Bunning, C.A. Guymon, *Macromolecules* **40**, 1121 (2007).

[58]: R.T. Poque, L.V. Natarajan, S.A. Siwecki, V.P. Tondiglia, R.L. Sutherland, T.J. Bunning, *Polymer* **41**, 733 (2000).

[59]: E.H. Kim, B.K. Kim, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 2008 (2006).

[60]: P. Malik, K.K. Raina, *Opt. Mater.* **27**, 613 (2004).

[61]: J. He, B. Yan, B. Yu, S. Wang, Y. Zeng, Y. Wang, *Eur. Polym. J.* **43**, 2745 (2007).

[62]: Marshall.A.J, Blyth. J, Davidson.C.A.B, Lowe C.R., *Anal Chem* **75**,4423(2003).

[63]: Oh.H.J, Kim.E.K. *Macromolecules* **41**, 7160(2008).

[64]:Wu.Y, Natansohn.A, Rochon.P. *Macromolecules* **37**,6090(2004).

[65]: Cho.Y.H, Shin.C.W, Kim.N, Kim.B.K, Kawakami Y., *Chem Mater* **17**,6263(2005).

[66]: Natarajan. L.V, Brown. D.P, Wofford. J.M, Tondiglia.V.P, Sutherland.R.L, Lloyd. P.F, et al. *Polymer* **47**, 4411(2006).

[67] : Kyu.T, Chiu.H.W. *Polymer*;**42**,9173(2001).

[68]: Ramsey.R.A, Sharma. S.C, Vaghela. K, *Appl Phys Lett*; **88**, 121(2006).

[69]: Duran. H, Meng. S, Kim. N, Jun Hu, Kyu T, Natarajan LV, et al. *Polymer* **49**,534(2008).

- [70] : He, J, Yan, B, Yu, B, Wang, S, Zeng Y, Wang Y. *Eur Polym J.* **43**, 2745 (2007).
- [71]: Nwabunma, D, Kyu, T, *Macromolecules* **32**, 664 (1999).
- [72]: R.L. Sutherland, LV Nataranjan, VP Tondiglia, TJ Bunning, *Chem. Mater.* **5**, 1533 (1993).
- [73]: T.J. Bunning, LV Nataranjan, VP Tondiglia, RL Sutherland, W Adams, *Polymer*, **36**, 2699 (1995).
- [74]: A.Y.G. Fuh, T.C. Ko, M.S. Tsai, C.Y. Huang, LC Chien, *J. Appl. Phys.* **83**, 679 (1998).
- [75]: C.C. Bowley, P.A. Kossyrev, G.P. Crawford, S Faris, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 9 (2001).
- [76]: M. Jazbinsek, I.D. Olenik, M. Zgonik, A.K. Fontecchio, G.P. Crawford, *J. Appl. Phys.* **90**, 3831 (2001).
- [77]: C.C. Bowly, GP Crawford, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2235 (2000).
- [78]: T.J. Bunning, L.V. Nataranjan, V.P. Tondiglia, R.L. Sutherland, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 83 (2000).
- [79]: R.L. Sutherland, L.V. Nataranjan, V.P. Tondiglia, T.J. Bunning, W.W. Adams, *Diffraction and Holographic Optics Technology II*, **133**, 2404 (1995).
- [80]: A.Y.G. Fuh, C.Y. Huang, M.S. Tsai, J.H. Chen, L.C. Chien, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **35**, 630 (1996).
- [81]: K. Tanaka, K Kato, S Sakai, *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers* **25**, 37 (1994).

- [82]: L.H. Domash, G.P. Crawford, AC Ashmead, RT Smith, MM Popovich, J Storey, *Proc. SPIE*, **46,4107** (2000).
- [83]: K. Kato, T Hisaki, M date, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **38**, 1466 (1999).
- [84]: L.V. Nataranjan, R.L. Sutherland, V.P. Tondiglia, TJ Bunning, RM Neal, *Proc. SPIE* **3143**, **182** (1997).
- [85]: L.H. Domash et al, *Proc. SPIE* **2689**, **188** (1996).
- [86]: F. Simoni, Cipparrone, A.Mazzulla, P. Pagliusi, *Chem. Phys.* **245**, 429 (1999).
- [87]: Y.J. Liu, B Zhang, Y Jia, KS Xu, *Opt. Commun.* **218**, 27 (2003).
- [88]: B.Zhang, Y.J.Liu, Y. Lia, *Acta Phys Sin.* **52**, 91 (2003).
- [89]: Yeralan, J.Gunther, D. Ritums, R. Cid, M.Popovich, *Opt. Eng.*, **41**, 1774 (2002).
- [90]: Y.J. Liu, X.W.Sun, J.H. Liu, H.T. Dai, K.S.Xu, *Applied Physics Letters*, **86**,041115 (2005).
- [91]: J.L. Kaiser, R. Chevallier, J.L. de Bougrenet de la Tocnaye, H. Xianyu, G. Crawford, *Applied Optics*, **43**,5996 (2004).
- [92]: A. Hinojosa and S. C. Sharma, "Effects of Gold Nanoparticles on the Electro-Optical Properties of Polymer-Dispersed Liquid Crystal", *Appl. Phys. Lett.* **97**, 081114 (2010).
- [93]: T.Zhu, B.Tan, X. Pan, W.Tao, and J.Xu, Proceeding of the symposium on Photonics and Optoelectronics, Wuhan, China New York ,4 (2009).
- [94]: O.V.Yaroshchuk, L.O. Dolgov, *Opt.Mater.(Amsterdam, Neth.)* **29**, 1097(2007).

- [95]: R. L. Sutherland, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, T. J. Bunning, *Bragg Gratings in an Acrylate Polymer Consisting of Periodic Polymer-Dispersed Liquid-Crystal Planes*, Chem. Mater, **5**, 15, (1993).
- [96]: N.Gogibus, U.Maschke, B.Ewen, X.Coqueret, M.Benmouna, *Mol.Cryst.Liq.Cryst*, **375**, 225 (2002).
- [97]: S.R. Challa , S.Wang, J.L. Koenig. *Appl. Spectroscop.* **49**, 272 (1995).
- [98] : F. Bloisi, P. Terrecuso, L.Vicari, Light propagation in PDLC polarizers . J. Opt. Soc. Am.A **14**, 662 (1997).
- [99]: Serge ETIENNE, *Les verres à couches, 2ème partie, Lab. Phys. des Matér, UMR CNRS 7756, Nancy* (2009).
- [100]: P.S.Drzaic , Chapitre 2 (Recipes) *Liquid crystals Dispersion* . World Scientific.
- [101]: P.Nolan, E.Jolliffe, D.Coates , **2**, *SPIE* 2408(1995).
- [102]: F.Nicoletta, M.Santangelo, H.-A.Hakemi, C.Caruso, G. Chidichimo, *On the Onset of Phase Separation in Polymer Dispersed Liquid Crystal Film. Mol. Cryst.Liq.Cryst.* **299**, 353 (1997).
- [103]: D.A.Higgins, *Probing the Mesoscopic Chemical and Physical Properties of polymer Dispersed Liquid Crystals. Adv.Mat.* **12**, 251 (2000).
- [104]: B. G.Wu, J.L.West, J.W. Doane, *Angular discrimination of light transmission through polymer-dispersed liquid-crystal films .J.Appl.Phys* **62**, 3925 (1987).

- [105]: J.P.Fouassier , J.F.Rabek(eds), *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*,
Volume 1 (*Fundamentals and Methods*), Elsevier Applied Science, London (1993).
- [106]:F.Gyselinck, U.Maschke, A.Traisnel, X.Coqueret, *Electro-optical, spectroscopie, and calorimetric investigation of electron beam and ultraviolet-cured PDLC .Liq. Cryst.* **27**, 421 (2000).
- [107]: J. W.Doane, A.Golemme, J.L.West, J.B.Whitehead, B.G.Wu, *Mol. Liq. Cryst.Liq.Cryst.* **165**, 511(1988).
- [108]:E. Nastel, E.Zuranska, M.Mucha,*J.Appl.Polym.Sci.***71**,455(1989).
- [109]: F. Benmouna et al., *J.Polym.Sci.B* **37**, 1841(1999).
- [110] : F. Roussel et al., *Physical Review E* **65**, 11706(2001).
- [111] : G. John, M. Morita, *Macromolecules*, **32**, 185-1858 (1999).
- [112] : F.Z Abdoune, Thèse de doctorat de l'Université de Tlemcen (2006).
- [113] : R. Hadji, Thèse de doctorat de l'Université de Lille 1 (2008).
- [114] : U.Maschke, F.Roussel, J.M.Buisine, X.Coqueret, *J.Thermal Anal.* **51**, 737(1998).
- [115] :V. Allochery, F.Roussel, J.M. Buisine, *Mol. Cryst.liq.Cryst.* **329**,227(1999).
- [116]: H. Nomura, S.Suzuki, Y.Atarashi, *Electrooptical Propreties of polymer film Contaning Nematic Liquid Crystal Microdroplets . Jpn. J .App.Phys.* **29**, 522 (1990).
- [117]: D. Coates, Greenfield , I.C.Sage , G.Smith, *Proc. SPIE* **1257**, 37 (1990).

- [118] : P. S. Drzaic, A. M. Gonzales, *Refractive index gradients and light scattering in polymer – dispersed liquid crystal films* .*Appl. Phys. Lett.* **62**, 1332 (1993).
- [119]J.-W. Han, T. J. Kang, G. Park, J. *the Korean Physical Society* **36**, 156(2000).
- [120]G. P. Montgomery, J.L. West , Tamura-Lis, *Light scattering from polymer-dispersed liquid crystal films: Droplet size effects*.*J. Appl. Phys* **69**, 3 , 1605(1991).
- [121]J. L. West, *ACS Symposium Series* **435**, Chapitre **32**, 475(1990).
- [122]: A. Miyamoto, H. Kikuchi, Y . Morimura, T.Kajiyama, *New Polymeric Mater*:**2**, 1, 27 (1990).
- [123]: H. S. Kitzerow, *liq. Cryst***16**, 1 (1994).
- [124]: K. Amundson, A.von Blaaderen , P .Wiltzius, *Phys.Rev. E* **55**, 1664 (1997).
- [125]: S. C. Jain, D.K. Rout, S. Chandra, *Mol. Cryst. Liq.Cryst.* **188**, 251 (1990).
- [126]:U. Maschke, X.Coqueret, C. Loucheux, *J.Appl.Polym.Sci.* **56**, 1547 (1995).
- [127]:F.Nicoletta , M .Santangelo , H.-A.Hakemi, C. Caruso, G. Childichimo, *On the Onest of phase Separation in Polymer Dispersed Liquid Crystal Films*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst***299**, 353 (1997).
- [128]: J. D. Le Grange, S.A. Carter, M. Fuentes, J. Boo, A.E. Freeny, W. Cleaveland, T.M.Miller, “Dependence of the electro–optical proprieties of polymer dispersed liquid crystals on the photopolymerization process” *J. Appl. Phys.* **81**, 5984 (1997).
- [129]J. Erdmann, J. W. Doane, S. Zumer , G. Chidichimo, *SPIE* **32**, **1080** (1989).
- [130]:B.-G. Wu, J.H. E. Erdmann, J. W. Doane, *Liquid ,Crystal* **5**, 1453 (1989).
- [131]:P. S. Drzaic, A. Muller, *Liquid Crystals* **5**, 1467 (1989).
- [132]:H.Murai, T. Gotoh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **226**, 13 (1993).
- [133]:R. Atkins, J.West, *SPIE* **1665**, 280 (1992).

- [134]: P.S .Drzaic, *Liq.Cryst.*, 1543 (1988,).
- [135]: B. Bahadur, *Liquid crystals: applications and uses* (Singapore: World Scientific) (1992)
- [136] : F.Z.Elouali et al./Physics Procedia **2** ,1410 (2009).
- [137]: A. Hussain, A.S. Pina, A.C.A. Roque, *Bio-recognition and detection using liquid crystals*,**25**, 8 (2009).
- [138]: Licrilite Brochure ,Merck Liquid Crystals,(1994).
- [139] : R.Vendamme, Thèse de Doctorat, Université de Lille 1 (2004).
- [140] : K.Amundson, A.von Blaaderen, P.Wiltzius, *Phys.Rev.E***55**, 1646(1997).
- [141] : C.H.Noh, J.E.Jung, Y.W.Jin, D.S.Sakong, *Syn.Met.* **71**, 2253 (1995).
- [142] :C.Serbutoriez, J.G.kloosterboer, H.M.J.Boots, F.A.M.A.Paulissen, F. J. Touwslager , *Liq Cryst.***22**,145(1997).
- [143] : S.Kara Slimane, Thèse de doctorat de l'Université de Tlemcen (2006).
- [144] : F.Roussel, U.Maschke, J.M.Buisine, X.Coqueret, M. Benmouna , *phys.Rev E* **62**, 2316(2000).

Résumé

Les composites polymères-cristaux liquides (Polymer Dispersed Liquid Crystal PDLC) sont constitués d'une dispersion de gouttelettes de mésogène dans une matrice macromoléculaire. De tels matériaux sont électro actifs et donc peuvent être employés dans les domaines de l'affichage et des écrans. L'objectif général de ce travail est la compréhension des phénomènes de séparation de phases et la compréhension des propriétés électro-optiques - base des applications- selon les spécificités architecturales et moléculaires introduites par les différents constituants des composites dans l'espoir d'obtenir de "bons" PDLC. Les composites ont été élaborés à partir de mélanges de monomère acrylique monofonctionnel (l'acrylate de butyle) et d'un cristal liquide (5CB ou E7) qui sont ensuite soumis à un rayonnement Ultra- Violet pour induire un processus de séparation de phases par la polymérisation (PIPS). La caractérisation électro-optique des mélanges polymérisés ont été ensuite effectuées afin de comprendre le comportement sous champ électrique des systèmes étudiés. Les études électro-optiques ont montré que certains composites présentaient une transmittance élevée pour des tensions relativement faibles. Ceci tend à confirmer la bonne disposition de ces systèmes dans le domaine de l'affichage.

Mots clé : *Cristal Liquide, Matériaux composite PDLC, caractérisation électro-optique, séparation de phase induite par polymérisation, monomère acrylique.*

Summary

The liquid crystal-polymer composites (Polymer Dispersed Liquid Crystal PDLC) consist of a dispersion of droplets of mesogenic in a macromolecular matrix. Such materials are electrically active and therefore can be used in the fields of displays and screens. The overall objective of this work is to understand the phenomena of phase separation and understanding of electro-optical properties - based applications, according to the specific architectural and molecular introduced by the different constituents of the composites in the hope of obtaining "good" PDLC. The composites were prepared from mixtures of monofunctional acrylic monomer (butyl acrylate) and a liquid crystal (5CB or E7) which are then subjected to ultraviolet radiation to induce a phase separation process by polymerization (PIPS). The electro-optical characterization of polymerized mixtures was then conducted to understand the behavior under an electric field of the systems studied. The electro-optical studies have shown that some composites exhibited high transmittance for relatively low voltages. This tends to confirm the willingness of these systems in the area of the display.

Keywords : *Liquid Cristal, The liquid Cristal-polymer composites PDLC, The electro-optical characterization, Polymerization induced the phase separation, acrylic monomer.*

ملخص

المركب الكريستال السائل و البوليمر (تفرق الكريستال السائل في البوليمر) يتكون من تشتت من قطرات من الكريستال السائل في مصفوفة البوليمر. هذه المواد هي نشطة كهربائياً، وبالتالي يمكن استخدامها في مجالات العروض والشاشات. الهدف العام من هذا العمل هو فهم ظاهرة مرحلة الانفصال وفهم الخصائص الكهروضوئية في التطبيقات القائمة، وفقاً للمحدد المعمارية والجزيئية التي أدخلتها مكونات مختلفة من المركبات على أمل الحصول على PDLC "جيد". أعد المركب من خليط من مونمر أكريليك وحيد (بيوتيل أكريلات) والكريستال السائل (E7 أو CB5) التي يتعرض للأشعة فوق البنفسجية للحث على عملية فصل مرحلة من قبل البلمرة (PIPS). وأجريت بعد ذلك توصيف الكهربية البصرية من خلاط بلمرة لفهم السلوك تحت مجال كهربائي للأنظمة التي تمت دراستها. وقد أظهرت الدراسات الكهربية والبصرية التي عرضت بعض المركبات نفاذية عالية التوترات المنخفضة نسبياً. هذا ما يؤكد استعمال هذه الأنظمة في مجال العرض..

كلمات البحث: *الكريستال السائل، والمواد المركبة PDLC، والكهربية الضوئية توصيف وفصل المرحلة التي تحدثها البلمرة، مونومر الاكريليك*