



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des polymères

Par :

M^{elle} AIS Hadjer

Sur le thème

Etude électro-optique des composites polymères/cristal liquide recyclé à partir des écrans LCD

Soutenu publiquement le 25 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BOUSSAID Abdelhak	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
Mme HADJOU BELAID Zakia	MCA	Univ. Tlemcen	Examinatrice
Mme SELADJI Yasmine	MCA	Univ. Tlemcen	Examinatrice
Mr MEHTAR TANI Nabil	E.P.W.G	Wilaya Tlemcen	Examinateur
Melle BOURICHE Amina	MCB	Univ. Tlemcen	Encadrante
Mme BEDJAOUI Lamia	Professeur	Univ. Tlemcen	Co-encadrante

Année Universitaire : 2022 ~ 2023

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été fait au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de l'Université de Tlemcen (Algérie)

Tout d'abord, je remercie le bon Dieu, le tout-puissant, de m'avoir donné la patience et le courage pour réaliser ce travail

*Je voudrais adresser toute mes sincères remerciement à mon encadrante **Melle BOURICHE Amina**, Maitre de conférences classe B pour sa patience, sa disponibilité, ses judicieux conseils, sa gentillesse remarquable et avoir eu la patience de répondre à mes innombrables questions.*

*Je remercie aussi mon co-encadrante **Mme BEDJAOUI Lamia**, Professeur à l'université de Tlemcen pour son suivi constant et ses orientations fructueuses.*

*Je remercie aussi **Mr BOUSSAID Abdelhak**, Professeur à l'université de Tlemcen d'avoir accepté de présider le jury de ce travail.*

*Je remercie et j'exprime toute ma reconnaissance à **Mme HADJOU BELAID Zakia**, Maitre de conférences classe A de me faire l'honneur pour s'être intéressé à ce travail et avoir bien voulu l'examiner.*

*J'exprime ma gratitude au **Mr MEHTAR Nabil**, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être rapporteur de mon travail. Je tiens à lui exprimer tous mes remerciements pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.*

*Mes sincères remerciements et ma gratitude vont aussi à **Mme SELADJI Yasmine**, Maitre de conférences classe A à l'Université de Tlemcen, responsable d'incubateur d'entreprise d'Université de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner ce travail. Que vous soyez assuré de mon entière reconnaissance.*

*Je remercie spécialement à **Mr MASCHKE Ulrich**, Directeur de Recherche à l'Unité Matériaux et Transformation UMET Lille1 pour ses aides et ses soutiens.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à **Mr BENABDELLAH SID AHMED** ingénieur responsable au laboratoire LRM pour son aide, son soutien et pour les conseils précieux qu'il m'a donné au cours de manipulation.*

Je remercie tous les membres de laboratoire de Recherche sur les macromolécules LRM à Tlemcen, tous les enseignants de département de physique, tous l'équipe de centre I2E, ainsi mes collègues de la promo 2022-2023 physique des polymères

Merci à toutes et à tous.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A la mémoire de ma mère, c'est vrai qu'elle n'est pas avec nous pour récolter les fruits de ses sacrifices et pour voir que je suis entraînée de réaliser son rêve, mais elle est la plus présente

A mon père, mon héros, mon ami et la plus idéale personne dans le monde, pour le goût à l'effort qu'il a suscité en moi de sa rigueur

A ma belle maman, qui m'a constamment encouragée et soutenue tout au long de ces années

A ma sœur Meryem et mes frères Ahmed et Yasser qui m'ont donné la force, les conseils et des fois les ordres non seulement pour mes études mais aussi pour ma vie

A ma belle-sœur Meriem, mon beau-frère Moussa et les petits : Mohammed, Rayhana , Siredj din, Yaakoub

A mes amies, Reyanne et Kawther qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années

A toute la famille AIS et ISLI et tous personnes m'aider de près ou de loin durant mes études

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

Remerciements

Dédicace

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX.....i

LISTE DES ABDEVEATIONS.....v

Introduction générale.....1

Chapitre I : Partie bibliographique

I. Les polymères4

I.1.Historique4

I.2.Définition polymères4

I.3.Différents types de polymères6

I.4.Synthèse des polymères8

I.5.Structure des polymères9

I.6. Les familles des polymères9

II. Les cristaux liquides10

II.1 Historique10

II.2. Définition11

II.3. Les différentes phases d'un cristal liquide11

II.3.1. La Phase Nématique12

II.3.2. La phase choléstérique12

II.3.3. La Phase Smectique13

II.4. Propriétés des cristaux liquides13

II.4.1. La biréfringence (anisotropie des indices de réfraction)13

II.4.2. L'anisotropie diélectrique14

II.5. Les applications des cristaux liquides15

III. Matériaux composites cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC)16

III.1. Introduction16

III.2. Définition17

TABLE DES MATIERES

III.3. Méthodes de préparation des PDLC	18
III.3.1. Micro-encapsulation	18
III.3.2. La séparation de phase	18
III.4. Caractéristiques électro-optiques	19
III.5. La réponse électro-optique	21
III.6. Applications des composites PDLC	22
IV. Les écrans à cristaux liquides (LCD : Liquide Crystal Display)	24
IV.1. Définition d'un écrans LCD	24
IV.3. Fonctionnement d'un écran à cristaux liquides	24
IV.4. Recyclage des écrans LCD	25
V. Conclusion	27
VI. Références	28

Chapitre II :Partie expérimentale

I. Matériaux utilisés	30
I.1. Le cristal liquide recyclé	31
I.2. Mode opératoire	32
II. Technique de caractérisation	34
II.1. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	34
II.1.1. Principe	34
II.1.2. Résultat obtenu par FTIR	35
II.2. Caractérisation par microscope optique à lumière polarisé MOP	42
II.2.1. Principe	42
II.2.2. Etude de la morphologie par MOP	42
II.3. L'analyse enthalpique calorimétrique (DSC)	44
II.3.1. Principe	44
II.3.2. Condition opératoire	45
II.4. Analyse mécanique dynamique (DMA)	47
II.4.1. Principe	47
II.4.2. Caractérisation par DMA	48
II.5. Le Rhéomètre	55
II.5.1. Principe	55
II.5.2. Résultat obtenu par le Rhéomètre	63

TABLE DES MATIERES

III. Etude électro-optique	63
III.1. Montages électro-optiques	63
III.2. Résultat obtenu	64
IV. Conclusion	65
VI. Références	66
<i>BUSINESS MODEL CANEVAS (BMC)</i>	68
CONCLUSION GENERALE	77

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : a) Hermann Staudinger, b) Berthelot.....	4
Figure I.2 : La forme des différents types des polymères.....	5
Figure I.3 : la forme des différentes familles des copolymères.....	7
Figure I.4 : Polymère à molécules réticulées.....	8
Figure I.5 : Les différentes étapes de la polymérisation en chaîne	9
Figure I.6 : Structure des polymères.	10
Figure I.7 : les différentes familles des polymères.....	10
Figure I.8 : Portraits d’Otto Lehmann devant son microscope à lumière polarisée (à gauche), de Friedrich Reinitzer (au centre) et de Rudolf Virchow (à droite).	11
Figure I.9 : Illustration de la phase nématique.	12
Figure I.10 : Illustration de la phase cholestérique.....	13
Figure I.11 : représentation schématique des phases smectique A ,B et C.....	14
Figure I.12 : Modèle d’indice de réfraction moyen n d’une gouttelette de cristaux liquide	15
Figure I.13 : Orientations préférentielles en fonction de $\Delta\varepsilon$ des molécules de cristal liquide par rapport au champ électrique appliqué.	16
Figure I.14 : Schéma général d’une cellule à cristal liquide.....	16
Figure I.15 : Schéma de la microencapsulation.	20
Figure I.16 : Film PDLC : A) état OFF, B) état ON, C) champ électrique retiré.....	20
Figure I.17 : Courbe électro-optique « modèle » obtenue pour un film PDLC.....	21
Figure I.18 :application des PDLC sur l’imagerie ultrasonore	23
Figure I.19 : Application PDLC sur les vitrages à opacité contrôlée	23
Figure I.20 : Composant d’un écrans LCD	24
Figure I.21 : Structure d’un écran à cristaux liquides (coupe latérale). L’écran est constitué d’un dispositif d’éclairage (1), d’une surface diffusante (2), du panneau de cellules de cristaux liquides (3), de plusieurs films améliorant l’affichage (4) et d’une surface protectrice (5).....	25
Figure I.22 : Les étapes d’ouverture d’un panneau LCD donnant accès aux LC. (a,b) Ouverture manuelle du plaques de verre en sandwich à l’aide d’un scalpel. (c) Séparation des deux plaques de verre, côté gauche, avant du panneau composé de filtres de couleur et d’une matrice noire ; sur le côté droit, côté arrière. (d) molécules de CL collectées avec des aspects translucides et légèrement visqueux.	26
Figure I.23 : Illustration du recyclage des écrans LCD pour obtenir du CL.....	27
Figure II.1 : Cristal liquide recyclé (CLR)	32

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

<i>Figure II.2 : un moule en Teflon</i>	33
<i>Figure II.3 : a) pastille en 60%IBOA/40% CLR, b) pastille en 40% IBOA /60% CLR....</i>	33
<i>Figure II.4 : Appareil spectromètre FTIR à transformée de Fourier</i>	35
<i>Figure II.5: Spectre infrarouge du cristal liquide recyclé (CLR).</i>	36
<i>Figure II.6 : Superposition des spectres du (99%IBOA, 0.5% HDDA, 0.5 % Darocur) avant et après polymérisation.....</i>	37
<i>Figure II.7 : la disparitions de la liaison C=C du (99%IBOA, 0.5% HDDA, 0.5 % Darocur) situé à : a) 1637 cm-1 , b) 810 cm-1</i>	38
<i>Figure II.8 : Superposition des spectres du 80% IBOA / 20% 2-EHA avant et après polymérisation.....</i>	38
<i>Figure II.9: Superposition des spectres du mélange à 30% IBOA /70% CLR avant et après polymérisation.....</i>	39
<i>Figure II.10 : Superposition des spectres du mélange 30% (IBOA/ 2-EHA) /70% CLR avant et après polymérisation.....</i>	40
<i>Figure II.11: Microscope optique à lumière polarisée</i>	42
<i>Figure II.12 : photo MOP du film PDLC élaboré à partir du cristal liquide recycle (70% CLR/30%IBOA).....</i>	43
<i>Figure II.13 : DSC Q2000 de la société TA Instruments</i>	44
<i>Figure II.14 : (a)Transition thermique dans les polymères, (b) Principe de l'analyse enthalpique différentielle d'un polymère.</i>	45
<i>Figure II.15 : le cycle de température</i>	45
<i>Figure II.16: thermogramme du mélanges IBOA /CLR.....</i>	46
<i>Figure II.17: Dispositif DMA Q800 de TA Instruments.....</i>	47
<i>Figure II.18: le module de stockage E' d'IBOA à la présence de 0.5% Darocur en fonction de la concentration du HDDA</i>	49
<i>Figure II.19 : le module de perte E'' d'IBOA à la présence de 0.5% Darocur en fonction de la concentration du HDDA</i>	50
<i>Figure II.20 : la variation du tan δ pour différentes concentrations d'agent réticulant (HDDA).....</i>	51
<i>Figure II.21: le module de stockage E' d des mélanges IBOA/CLR en fonction de la température</i>	52
<i>Figure II.22: le module de perte E'' des mélanges IBOA/CLR en fonction de la température</i>	53
<i>Figure II.23: la variation du tan δ des mélanges IBOA/CLR en fonction de la température</i>	54

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

<i>Figure II.24: La variation de la Tg des mélanges (IBOA/CLR) en fonction de concentration de IBOA .</i>	55
<i>Figure II.25 : Rhéomètre dyscovery TA instrement, mode plan-plan</i>	57
<i>Figure II.26 : Le module de stockage pour des différents concentration d'IBOA.....</i>	58
<i>Figure II.27 : Module de perte en fonction de la température avec différents pourcentage d'IBOA.</i>	58
<i>Figure II.28 : Module de facteur de perte (tan delta) en fonction de la température avec différents pourcentage d'IBOA</i>	59
<i>Figure II.29 : Température de transition vitreuse en fonction de différent pourcentage d'IBOA.</i>	60
<i>Figure II.30 : superposition de la température de transition vitreuse des composites IBOA/CLR a différente concentration par la DMA et le rhéomètre</i>	61
<i>Figure II.31 : la variation de la viscosité complexe en fonction de la température avec différents pourcentage d'IBOA</i>	62
<i>Figure II.32 : Schéma du montage utilisé pour l'étude électro-optique.</i>	63
<i>Figure II.33 : Rampe de tension appliquée.....</i>	64
<i>Figure II.34 : Réponse électro-optique d'un film PDLC (IBOA-CLR) (50%/50%)</i>	65

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : les composants utilisés et leurs structures chimiques et leurs propriétés caractéristique	31
Tableau II.2 : Constituants et composition massique des mélanges pré polymère (IBOA - 2-EHA -Darocur-HDDA).....	32
Tableau II.3: Attribution des bandes de vibration observées pour le cristal liquide recyclé	36
Tableau II.4 : Taux de conversion en fonction de la composition des mélanges	41
Tableau II.5 : Les températures de la transition vitreuse des mélanges IBOA/CLR obtenu par l'étude DMA	54

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS ET ACRONYMES

LISTE D'ABREVIATION

CL : Cristal Liquide.

PDLC : Polymer Dispersed Liquid Crystals.

LCD : Liquid Crystal Display.

ITO : Oxyde d'Indium et d'étain.

CLR : cristal liquide recyclé

n_e : Indice de réfraction extraordinaire.

n_o : Indice de réfraction ordinaire.

$\Delta\epsilon$: Anisotropie diélectrique.

ϵ_{\perp} : Constante diélectrique mesurée perpendiculairement.

$\epsilon_{//}$: Constante diélectrique mesurée parallèlement.

PIPS : Séparation de phases induite par polymérisation.

SIPS : Séparation de phases induite par évaporation de solvant.

TIPS : Séparation de phases induite thermiquement.

HDDA: 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate.

IBOA : Isobornyle acrylate.

2-EHA : 2-Ethylhexyl acrylate.

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MOP : microscope optique à lumière polarisé

DSC : Analyse enthalpique calorimétrique

DMA : analyse mécanique dynamique

BMC : Business Model Canvas.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Cette étude s'inscrit dans la continuité des recherches effectuées sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites polymère/cristal liquide au sein de notre Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, à l'université de Tlemcen en Algérie en collaboration avec l'Unité Matériaux Et Transformation, à l'université de Lille 1 en France.

Depuis le 20^{ième} siècle, le monde a subi une croissance exponentielle de la quantité des déchets d'équipement électrique et électronique (DEEE). Ce type des déchets est produit à cause de développement social et culturel de la société, l'expositions des villes [1], la croissance économique et les producteurs industrielles.

Les déchets DEEE qui rassemblent tout l'électroménager, l'électronique, la téléphonie, les téléviseurs et les ordinateurs constitue plus de 5% des déchets municipaux mondiaux et représentent la catégorie des déchets qui croit le plus rapidement [2], pour cela la meilleure solution de ce problème est le recyclage et la réutilisation de ces déchets et surtout les écrans LCD qui contient une quantité importante des cristaux liquides.

Les matériaux composites « PDLC » (Polymer Dispersed Liquid Crystals) constitués d'un cristal liquide dispersé dans une matrice polymérique. Ces matériaux intelligents peuvent appliquer dans nombreux domaines optiques [3], comme les vitrages à opacité contrôlée et les écrans de visualisation, grâce à leur propriété électro-optique basée sur la transmittance optique [4]. La recherche sur ces matériaux a rapidement augmenté au cours des dernières décennies et s'étend maintenant à des domaines au-delà des fenêtres intelligentes [5] et des affichage [6] y compris les films diffusés [7], les films quantiques (DQ) [8] et les composants des diodes électroluminescentes organiques (OLED) [9], des transistors à effet de champs (FET) [10], du stockage d'énergie [11] et la récolte d'énergie solaire [12].

L'objectif de notre travail est l'élaboration, la caractérisation et l'étude électro-optique des films PDLC de types IBOA / cristal liquide. Le cristal liquide utilisé est un cristal liquide recyclé (CLR) à partir des écrans LCD dans une entreprise de recyclage à Lille, suite à la collaboration avec Pr. Ulrich MASCHKE directeur de Recherche à l'Unité Matériaux et Transformation UMET Lille 1 (France) qui nous a fourni ces nouveaux CLR. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisés afin d'étudier les propriétés des mélanges polymère/CLR tels que : la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), le Microscope a lumière polarisé (MOP), l'Analyse

INTRODUCTION GENERALE

Calorimétrie Différentielle (DSC), l'Analyse Dynamique Mécanique (DMA), le Rhéomètre et l'étude électro-optique.

Nous avons consacré trois chapitres à ce travail :

- **Le premier chapitre** est réservé pour la recherche bibliographie, dans un premier temps nous avons présente les polymères et leurs principales caractéristiques, les cristaux liquides ainsi que les matériaux composites polymère/cristal liquide et leurs applications récentes. Nous avons aussi donné une aperçue sur le recycle des cristaux liquides à partir des écrans LCD
- **Le deuxième chapitre**, nous avons décrit les matériaux utilisés, les méthodes d'élaboration des mélanges polymère/cristal liquide et les techniques de caractérisations expérimentales utilisées. Ensuite nous avons présenté et discuté les résultats expérimentaux obtenues.
- **Pour le dernier chapitre**, nous avons présenté notre projet qui a pour but de développer les procédés de recyclage et le traitement des déchets des écrans LCD, leur étude économie ainsi leur BMC.

En fin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale, dans laquelle nous soulignerons les points essentiels de notre étude.

Références :

- [1] Capurso, I., & Gossart, C. Geste de tri et consommateurs: pistes de réflexions sociologiques pour améliorer la collecte des DEEE (Doctoral dissertation, Dépt. Langues et Sciences Humaines (Institut Mines-Télécom Business School (Institut Mines-Télécom)); Università degli Studi di Milano-Bicocca). 2015.
- [2] Erwann. F, DURABLE, Deloitte Développement, DEPROUW, Alice, et al. Rapport Annuel du registre des déchets d'équipements électriques et électroniques. Expertises. France: ADEME, 2018.
- [3] Mouquinho, A. I., Petrova, K., Barros, M. T., & Sotomayor, J. New polymer networks for PDLC films application. *New Polymers for Special Applications*, 139-164. 2012.
- [4] Dzhons, M. M., Bulgakova, S. A., Pantyukhina, I. A., & Kazantzeva, I. A. Effects of chemical structure and composition of the polymer matrix on the morphology and electro-optical performance of polymer-dispersed liquid crystal films. *Liquid Crystals*, 38(10), 1263-1268. 2011.
- [5] Hemaïda, A., Ghosh, A., Sundaram, S., & Mallick, T. K. Evaluation of thermal performance for a smart switchable adaptive polymer dispersed liquid crystal (PDLC) glazing. *Solar Energy*, 195, 185-193. 2020.
- [6] Fahad, M., Ye, H., Jeon, S., Hong, J. H., & Hong, S. K. Enhancement of reflective optical properties using photoluminescence-polymer-dispersed liquid crystal with added chiral dopant. *Science of Advanced Materials*, 8(9), 1745-1751, 2016.
- [7] Zhou. L, Chen. G, Shen. W, Zhang. C, & Lanying. Z, Effect of functionality of thiol on the optical properties of liquid crystals/polymer composite films. *Liquid Crystals*, 48(3), 313-321, 2021.
- [8] Zhang. S, Li. C, Wang. Q, Zhou. L, Saeed. M , Wang, X., ... & Yang. H, Fluorescence enhancement and encapsulation of quantum dots via a novel crosslinked vinyl-ether liquid crystals/polymer composite film. *Polymer*, 207, 122834, 2020.

INTRODUCTION GENERALE

[9] Jiang. J, McGraw. G, Ma. R, Brown. J, & Yang. D. K, Selective scattering polymer dispersed liquid crystal film for light enhancement of organic light emitting diode. *Optics Express*, 25(4), 3327-3335, 2017.

[10] Seo. J, Nam. S, Jeong. J, Lee. C, Kim. H, & Kim. Y, Liquid crystal-gated-organic field-effect transistors with in-plane drain–source–gate electrode structure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(1), 504-510, 2015.

[11] Rastogi. A, Polymer Dispersed Liquid Crystals (PDLCs): A Mini Review. *Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 6(1), 71-75, 2022.

[12] Nasir. N, Hong. H, Rehman. M. A, Kumar. S, & Seo. Y, Polymer-dispersed liquid-crystal-based switchable glazing fabricated via vacuum glass coupling, *RSC advances*, 10(53), 32225-32231, 2020.

CHAPITRE I
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre récapitule la partie bibliographie de notre travail. Dans un premier temps, nous commencerons par la présentation des polymères et leurs classifications. Dans le deuxième volet, des notions générales sur les cristaux liquides, leurs différentes phases, leurs propriétés, leurs applications récentes et aussi les matériaux composites polymère/cristaux liquides (PDLC) seront décrites. Nous finirons ce chapitre par la présentation du procédé du recyclage des cristaux liquides à partir des écrans LCD.

I. Les polymères :

I.1. Historique :

Le terme polymère est utilisé pour la première fois en 1866 par **Berthelot** lors d'une de ses observations, comme il désigne probablement le premier polymère synthétique (polystyrène). Même si la notion de macromolécules a été annoncée au début de XIXe siècle, de nombreux chercheurs ne voient que des agrégats ou micelle. Cette notion n'apparaît que tardivement dans l'histoire de la chimie, dans les années 1920, avec les travaux d'**Hermann Staudinger**. Il est le premier à proposer la notion de polymère comme connue aujourd'hui [1], il a ainsi ouvert l'idée vers des études physique et chimie plus systématique de la synthèse, de la structure et de comportement polymère solide [2]. Il a obtenu le prix Nobel en 1953 pour ses travaux.



Figure I.1: a) Hermann Staudinger, b) Berthelot

I.2. Définition polymères :

Les polymères sont des macromolécules obtenues en répétant des unités constitutives (également appelées unités répétitives), qui comprennent un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes. Le terme polymère (du grec *polys* signifi "**beaucoup, peu**" et *meros* signifi "**unité, partie**")

comprend tout matériau formé par la répétition d'un grand nombre n de petites molécules de faible poids moléculaire appelées monomères. Sachant qu'un monomère c'est des molécules de base liées entre elles par une liaison primaire (liaison covalente) (elle peut être insaturée ou cyclique par exemple) [2].

- Les polymères peuvent être classés selon leur origine en 3 classes :
 - **Polymère naturel** : comme par exemple : caoutchouc naturel, cellulose et protéine
 - **Polymère artificiel** : Obtenu par modification de polymères naturels tels que : Méthylcellulose
 - **Polymère synthétique** : obtenus à partir de monomères qui n'existent pas dans la nature, exemple : les plastiques et les adhésifs
- Les polymères peuvent être selon leur architecture : **Linéaires** comme des polymères solubles flexibles. De point de vue solubilité, **Ramifiés** d'ont les propriétés sont proches de celles des polymères linéaires, mais leur morphologie est différente. Ou **Réticulés** qui forment des réseaux qui sont insolubles et infusibles.

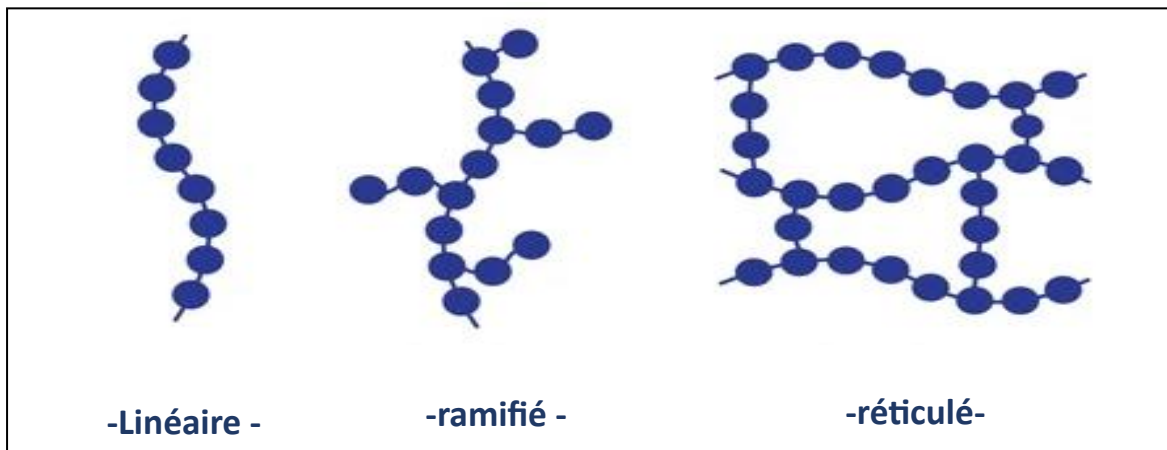


Figure I.2 : La forme des différents types des polymères


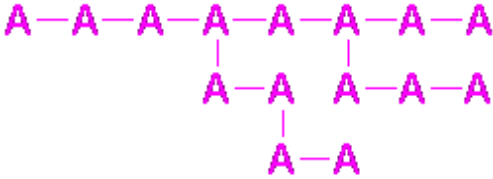
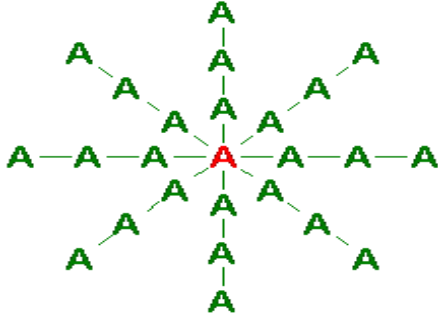
I.3. Différents types de polymères :

Il existe trois types des polymères : Les homopolymères, les copolymères et les polymères réticulés.

➤ **Les Homopolymères :**

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. On cite, le polyéthylène. D'on A sera l'unité de l'homopolymère.

Parmi les différents types d'homopolymères, nous trouvons :

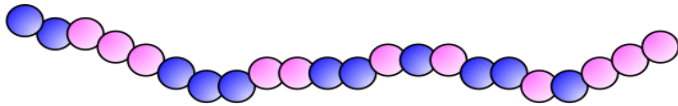
- Les homopolymères linéaire 
- Les homopolymères branchés 
- Les homopolymères étoiles 

➤ **Les Copolymères :**

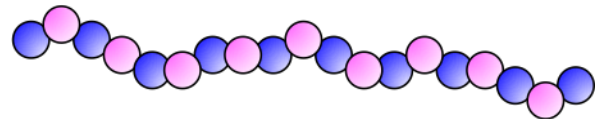
Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer sous différentes familles. On parle alors de modes de copolymères

Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons :

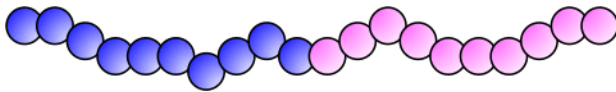
- Le mode statistique
- Le mode alterné
- Le mode de séquencé
- Le mode greffé



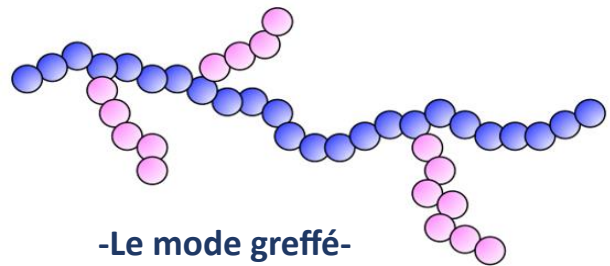
-Le mode statistique -



-Le mode Alterné -



-Le mode séquence -



-Le mode greffé-

Figure I.3 : la forme des différentes familles des copolymères

➤ Les Polymères Réticulés :

Ce type des polymères sont préparées à partir de pré-polymères linéaires ou ramifiés de faible poids moléculaire, réticulés sous l'effet de la chaleur en présence de catalyseur [3]

Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique). Ces polymères sont dits réticulés, en générale les élastomères et les thermodurcissables [4].

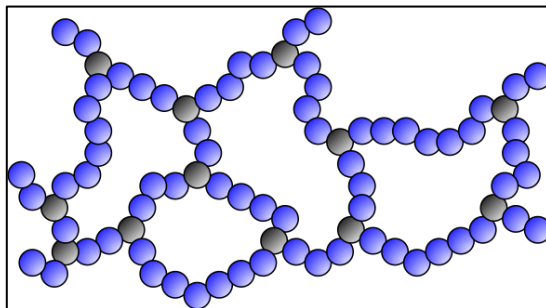


Figure I.4 : Polymère à molécules réticulées

I.4.Synthèse des polymères :

La synthèse des polymères est appelée polymérisation. Il existe deux principales méthodes de synthèse : **la polymérisation en Chaîne** et la **Polycondensation** [5].

Comme toute réaction en chaîne, **la polymérisation en chaîne** implique trois étapes fondamentales, **l'amorçage**, la **propagation** et la **terminaison**, qui s'ajoutent à des réactions secondaires, telles que celles désignées par le terme de transfert génétique. Elle nécessite la création d'un centre actif (souvent à l'aide d'un réactif appelé Initiateur). Selon la nature chimique du centre actif utilisé, on parlera de polymérisation radicalaire ou ionique (anionique ou cationique)

- L'amorçage implique la création du premier centre actif porté molécule monomère.
- La croissance de la macromolécule est alors complétée par l'ajout continu de molécules monomères au niveau du centre actif situé en bout de chaîne, c'est la phase de propagation.
- Si leur structure chimique le permet, les centres actifs peuvent disparaître deux par deux lors de réactions de terminaison par couplage (cas de la polymérisation radicalaire).
- Une chaîne en croissance peut aussi subir une réaction secondaire et transférer son centre actif à une nouvelle espèce. Celle-ci peut alors devenir à son tour centre actif et réagir éventuellement avec le monomère.

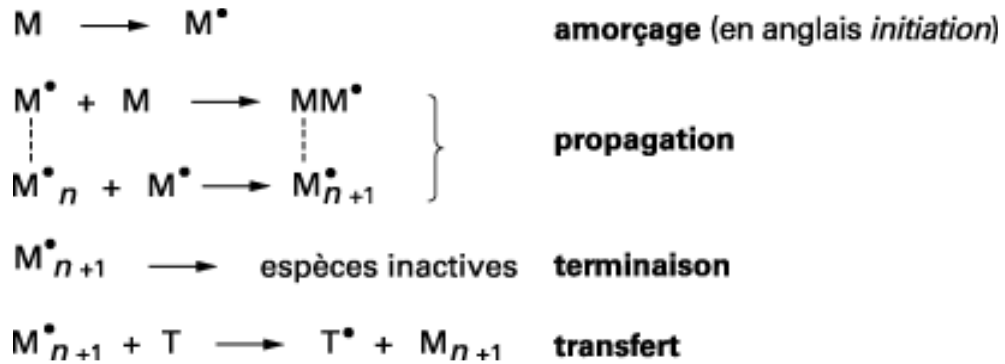
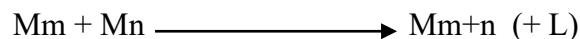


Figure I.5 : Les différentes étapes de la polymérisation en chaîne.

La polymérisation par étapes (**la polycondensation**) met en œuvre des monomères porteurs de fonctions chimiques (alcool, acide, amine, époxyde...) qui réagissent les uns avec les autres pour donner dans un premier temps des produits de faible masse molaire (Oligomères), toujours porteurs de fonctions réactives, puis des macromolécules de plus en plus longues. On obtient au cours du temps de moins en moins d'espèces moléculaires [6]



I.5. Structure des polymères :

On distingue trois catégories de polymères :

- **Les polymères amorphes** : Les polymères amorphes sont des polymères composés de régions amorphes dans lesquelles les molécules sont disposées de manière aléatoire, possèdent des propriétés mécaniques et physiques très différentes en raison de leur structure et de leur température
- **Les polymères cristallins** : ce sont des polymères avec une région cristalline où les molécules sont disposées dans un motif partiel [7]
- **Les polymères semi-cristallin** : ce type de polymères possède les deux zones à la fois une désordonnée (amorphe) et l'autre ordonnée (cristalline).

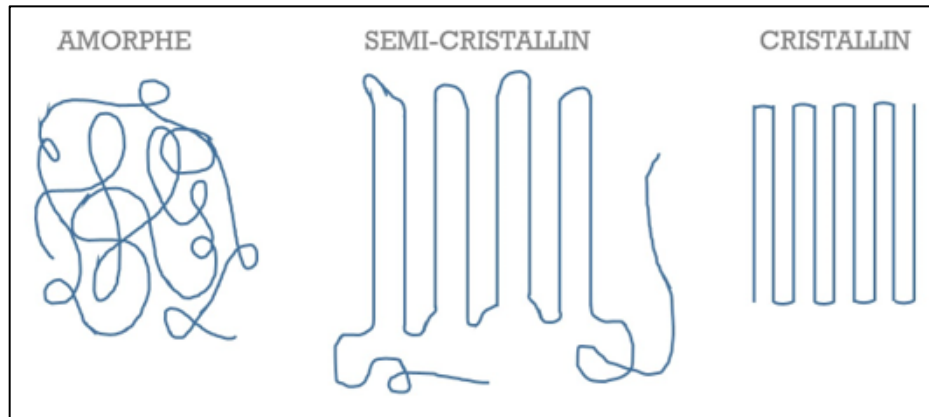


Figure I.6 : Structure des polymères.

I.6. Les familles des polymères :

On distingue trois grandes familles des polymères : thermodurcissable, thermoplastique et élastomère

Les thermoplastiques aussi appelés thermoplastes, sont constitués de chaînes plus au moins linéaires liées entre elles par des forces de Van Der Waals. Selon la régularité de leurs chaînes, ces polymères peuvent être cristallisés (semi cristallins) ou non (amorphe). Due la faiblesse des forces de Van Der Waals, la majorité des thermoplastes courants ramollissent ou fondent dans une plage de température entre 80 et 225°C. Par contre, **les thermodurcissables** durcissent et prennent forme sous l'effet de la chaleur ou de la lumière. Ils sont des polymères rigides sous forme d'un réseau tridimensionnelle avec un taux de la réticulation élevé.

Les Elastomères sont des polymères présentant des propriétés « élastiques », obtenues après réticulation. Ils supportent de très grandes déformations avant rupture. Le terme de caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère [8]

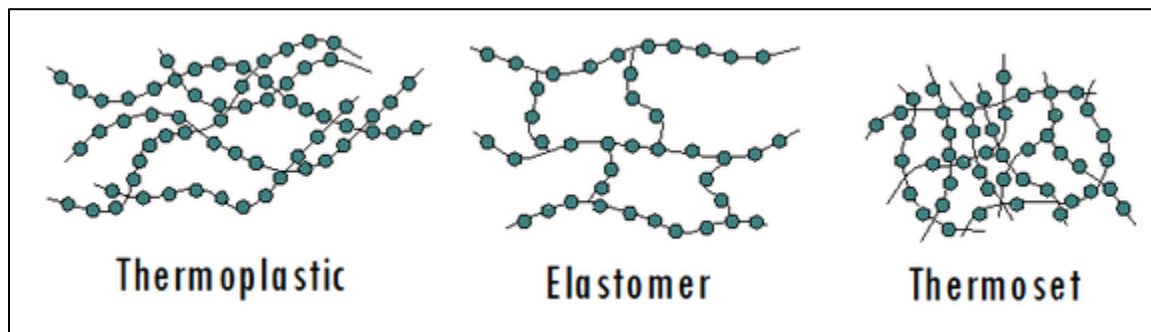


Figure I.7 : les différentes familles des polymères

II. Les cristaux liquides :

II.1 Historique :

Les cristaux liquides sont découverts pour la première fois par R. Virchow (médecin) en 1854 sur les fibres nerveuse [9]. En 1888, le botaniste Friedrich Reinitzer [10] étudiait le rôle de cholestérol dans les plantes, il observe des phénomènes colorés étranges sous l'effet de la température, en même temps le physicien Otto Lehmann étudiait le comportement de substance lors de leur cristallisation à l'aide d'un microscope polarisant muni d'une platine chauffante. Ce dernier proposa le nom de « cristaux liquides » à ces substances en 1890.

L'azoxyanisole est le premier cristal liquide synthétique fut produit par Gatterman et Ritschke à la fin du 19^{ème} siècle. En 1922, G. Friedel définit clairement les trois grandes catégories de cristaux liquides et explique l'effet de champ électrique sur l'orientation des molécules. En 1963, Williams découvrit que la lumière ne passait pas de la même manière à travers un cristal liquide lorsqu'il était stimulé par une charge électrique.



Figure I.8 : Portraits d'Otto Lehmann devant son microscope à lumière polarisée (à gauche), de Friedrich Reinitzer (au centre) et de Rudolf Virchow (à droite).

II.2. Définition :

Le cristal liquide (CL) est un état intermédiaire de la matière dont les propriétés se situent entre les états liquides et les états solides. Les cristaux liquides sont des molécules de type cyano biphényle possédant un grand axe moléculaire, et donc fortement polarisées. Un cristal est caractérisé

par un ordre tridimensionnel d'orientation et de position alors qu'il y a à la fois un désordre d'orientation et de position dans un liquide [11].

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

On distingue deux catégories des cristaux liquides selon les mécanismes moteurs de l'organisation. Les cristaux liquides sont dits **Thermotropes** lorsque la transition de phase est induite par la température et ils sont dits **Lyotropes** si la mésophase apparaît lors de l'ajout d'un solvant, et dépend alors de la concentration et de la température [12].

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

Les cristaux liquides sont classés en trois groupes principaux : **nématique, cholestérique et smectique**

II.3.1. La Phase Nématique :

Dans cette phase, les molécules sont parallèles en moyenne à une direction donnée appelée le directeur \vec{n} . Les centres de gravité des molécules sont répartis statistiquement dans tout l'espace, comme dans un liquide isotrope, les molécules peuvent se déplacer librement en tous sens du moment qu'elles restent en moyenne parallèles à \vec{n} . Cette possibilité explique la grande fluidité des nématiques ainsi que l'anisotropie des viscosités selon la direction dans laquelle la contrainte est appliquée [13].

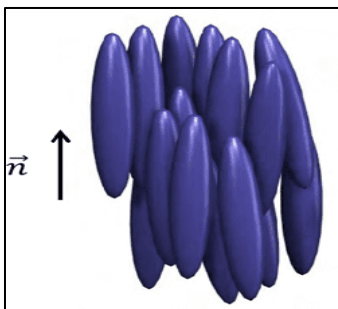


Figure I.9 : Illustration de la phase nématique.

II.3.2. La phase cholestérique :

La phase cholestérique est encore appelée phase nématique chirale (les molécules constituant le cristal liquide sont chirales). Localement, les molécules tendent à s'aligner selon un directeur \vec{n} mais ce directeur varie dans l'espace de manière Hélicoïdale. Les plans contenant les molécules n'ont aucune réalité physique et sont seulement destinés à aider la représentation.

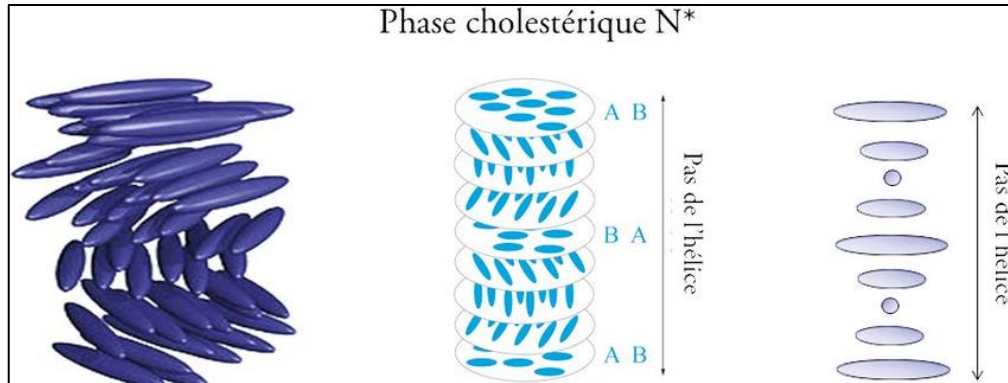


Figure I.10 : Illustration de la phase cholestérique

Les plans contenant les molécules n'ont aucune réalité physique et sont seulement destinés à aider la représentation.

II.3.3. La Phase Smectique :

Contrairement à la phase nématique, la phase smectique possède un ordre orientationnel et positionnel. Les molécules tendent à former des plans ou des couches et elles s'orientent parallèlement les unes aux autres selon un vecteur directeur \vec{n} . Parmi les phases smectiques on peut citer : la phase smectique A, la phase smectique B et la phase smectique C [14].

- **La phase smectique A (Sem A)** : c'est la moniale organisée comparer aux autres, dans cette phase le directeur \vec{n} est perpendiculaire au plan.
- **La phase smectique B (Sem B)** : cette phase est la même que la précédente sauf que les molécules sont organisées sous forme d'un réseau hexagonal dans chaque couche.
- **La phase smectique C (Sem C)** : le directeur \vec{n} fait un angle constant avec le plan.

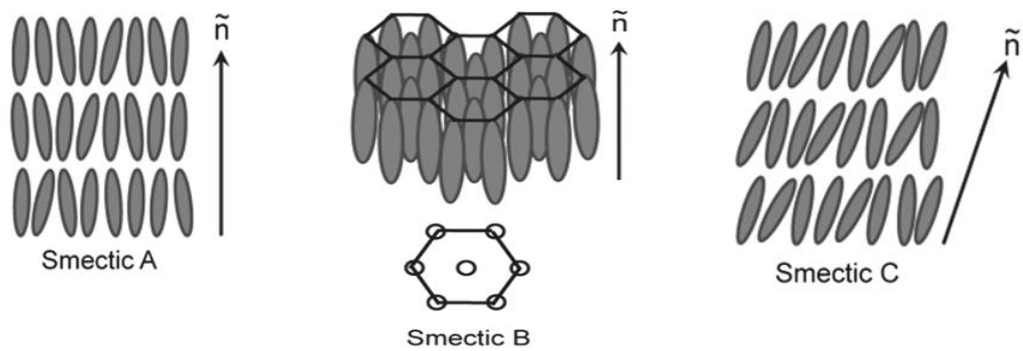


Figure I.11 : représentation schématique des phases smectique A, B et C

II.4. 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 [15]

II.4.1. La biréfringence (anisotropie des indices de réfraction) :

Considérons une gouttelette de cristal liquide Nématique orientée suivant le directeur \vec{a} . La biréfringence est définie par :

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (\text{I.1})$$

Avec n_e et n_o sont les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire moyens de la mésophase définis sur la figure I.12 ou l'indice extraordinaire est mesuré si l'onde incidente est polarisée parallèlement à la direction du directeur et l'indice ordinaire est mesuré si l'onde est polarisée perpendiculairement à la précédente .

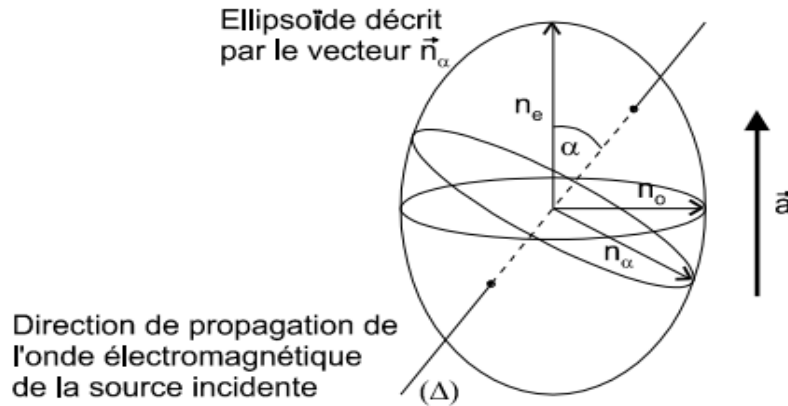


Figure I.12 : Modèle d'indice de réfraction moyen d'une gouttelette de cristaux liquide

Pour une gouttelette d'un cristal liquide nématique, l'indice de réfraction suivant un angle α par rapport à une direction moyenne \vec{n} du nématique est donné par :

$$n_{\alpha} = \frac{n_e \times n_o}{n_e^2 \sin^2 \alpha + n_o^2 \cos^2 \alpha} \tag{I.2}$$

II.4.2. L'anisotropie diélectrique :

Chaque cristal liquide possède une composante de la permittivité le long de son directeur $\epsilon_{//}$, et une autre composante perpendiculaire au directeur ϵ_{\perp} . On définit donc l'anisotropie.

Diélectrique comme étant la différence des deux composantes selon l'équation suivantes [16] :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp} \tag{I.3}$$

Le signe de $\Delta\epsilon$ dépend de la position relative des dipôles engendrés par la structure chimique de la molécule. Cette anisotropie diélectrique est à l'origine de l'orientation des molécules sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique.

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

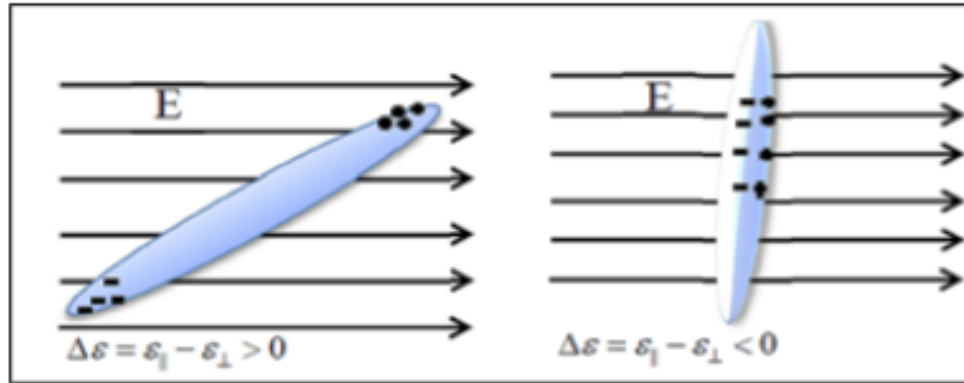


Figure I.13: Orientations préférentielles en fonction de $\Delta\epsilon$ des molécules de cristal liquide par rapport au champ électrique appliqué.

II.5. Les applications des cristaux liquides :

Les cristaux liquides sont présents dans la vie de tous les jours et continuerons à être largement utilisées dans le futur, nous n'en évoquerons ici quelques exemples.

➤ **Affichage à cristaux liquides :**

L'application la plus connue des cristaux liquides est l'affichage à Cristaux Liquides (ACL) aussi connu dans le commerce sous le sigle anglais « LCD » (Liquid Crystal Display). L'affichage à cristaux liquides est constituée de deux plaques de support généralement en verre, liées l'une à l'autre par un joint périphérique, fournissant une fine cavité remplie des cristaux liquides [17]. La propriété du changement de couleur par rapport à l'angle d'observation a aussi été utilisée dans les billets de banque, sur certains logos, ou certaines peintures décorative [18].

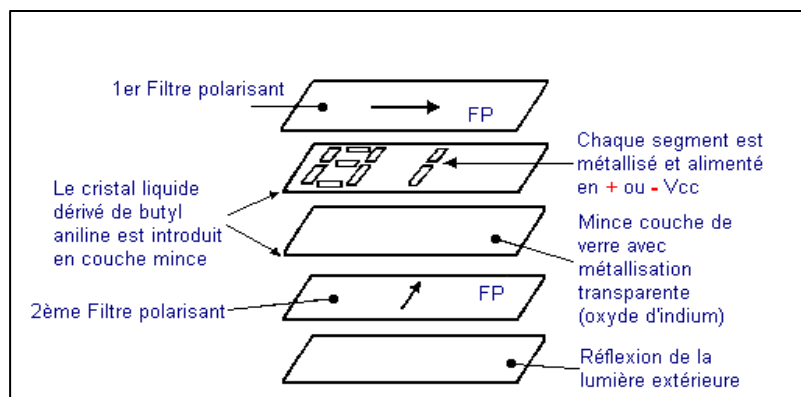


Figure I.14 : Schéma général d'une cellule à cristal liquide

- **En médecine**, les cristaux liquides ont été utilisés intensivement comme phase stationnaire en chromatographie [18]. Ils se révèlent très efficaces pour réaliser une vraie carte de températures du corps et détecter les tumeurs et on peut aussi visualiser le parcours du sang lorsque l'organisme est soumis à des conditions extrêmes.
- **Dans l'industrie**, les cristaux liquides sont largement utilisés parce qu'ils peuvent aisément être mis sous forme de films très fins et très efficaces pour des températures élevées, car les influences extérieures sont alors négligeables. Si on les applique sur un circuit électronique ou sur un métal ils permettent de visualiser les défauts pour les circuits électroniques ou la conductivité thermique pour le métal [19].
- Il y a encore des applications de cristaux liquides en alimentation, en télécommunication, en électronique, en biologie comme des capteurs biologique et dans d'autres domaines tels que les matériaux composites cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (Polymer Dispersed Liquid Crystal : PDLC), qui seront évoqués dans ce travail par la suite [20].

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

III.1. Introduction :

Les composites polymère-cristaux liquides ont suscité un grand intérêt au cours de la dernière décennie, en raison de leur potentiel d'applications qu'en visualisation (affichages, valves optiques, fenêtres électro-optiques, etc.) [21].

III.2. Définition :

Les PDLC sont des matériaux électro-optiques relativement nouveaux. Ce sont des matériaux hétérogènes constitués de gouttelettes de cristaux liquides dispersées dans une matrice polymère solide et plus ou moins flexible [21]. Ces matériaux ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés électro-optiques [21]. Ils peuvent en effet basculer entre un état opaque très diffus (état off) et un état transparent (état on) après application d'un champ électrique [22]

III.3. Méthodes de préparation des PDLC :

Il existe deux méthodes principales pour la préparation des PDLC : micro-encapsulation et la séparation de phase.

III.3.1. Micro-encapsulation :

La micro-encapsulation ou bien l'émulsion est la première et la plus simple technique utilisée pour la préparation des films PDLC.

Dans ce cas, un cristal liquide est mélangé à un polymère dissous dans l'eau. Lorsque l'eau est évaporée, le cristal liquide est entouré d'une couche de polymères. Des milliers de ces minuscules « capsules » sont produites et distribuées dans le polymère en vrac. Les gouttelettes produites avec cette méthode ont tendance à être de taille non uniforme et peuvent même être interconnectées entre elles. Les matériaux fabriqués par encapsulation sont appelés NCAP ou phase incurvée nématique alignée. [23]

III.3.2. La séparation de phase :

Les méthodes les plus courantes de préparation des films PDLC sont les méthodes de séparation de phase, y compris la séparation de phase induite par polymérisation (PIPS) séparation de phase induite par refroidissement (TIPS) et la séparation de phase induite par évaporation de solvants (SIPS).

- **La séparation de phase induite par polymérisation (PIPS) :**

Cette méthode consiste à induire la séparation de phases par polymérisation. On doit d'abord préparer une solution homogène entre le cristal liquide et un monomère, après on initie une réaction de polymérisation. La polymérisation peut être amorcée par voie thermique ou photochimique (rayonnement ultra-violet) ou par bombardement électronique. Au cours de la réaction, les macromolécules s'allongent et la solubilité entre le cristal liquide et le polymère jusqu'au passage de la barrière de miscibilité qui correspond à la séparation de phases pour avoir la formation de microgouttelettes de cristal liquide.

La taille des gouttelettes de cristal liquide dépend de la concentration des différents constituants et la vitesse de polymérisation (intensité des rayonnements). On peut dire aussi que plus le temps de polymérisation augmente plus la taille moyenne des gouttelettes diminue [24]

- **La séparation de phase induite par refroidissement (TIPS) :**

CL est d'abord miscible avec des polymères thermoplastiques fondus à des températures élevées. Pour de nombreux mélanges binaires formés de polymères et de petites molécules, le refroidissement de la dernière solution conduit à une séparation de phase entre CL et polymère. Cette méthode est moins utilisée pour préparer des films minces PDLC. Les propriétés des couches minces obtenues par le mode « TIPS » sont généralement difficiles à produire et sont très instables à haute température, en effet CL et polymère sont miscibles [25]

- **La séparation de phase induite par évaporation de solvant (SIPS) :**

Cela se produit lorsque le polymère et le CL dissous dans le même solvant sont mélangés. L'évaporation du solvant provoque une séparation de phases. Les domaines CL débutent à se développer lorsque le polymère sort de la solution et que la croissance s'arrête lorsque le solvant est complètement éliminé. Le fondamental facteur affectant la taille des gouttelettes CL est le taux d'évaporation. Semblable à l'effet de la vitesse de refroidissement dans les TIPS, la taille des gouttelettes diminue avec l'augmentation de la vitesse d'évaporation du solvant. [25]

III.4. Caractéristiques électro-optiques :

La figure I.15 montre un schéma fonctionnel d'un système électro-optique utilisant PDLC. Pris en sandwich entre deux électrodes, le composite est constitué d'une lame de verre recouverte sur une face d'une couche conductrice et transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). En l'absence de champ électrique, l'orientation moyenne des directeurs moléculaires des cristaux liquides dans la goutte est aléatoire. La différence d'indice de réfraction entre le cristal liquide séparé et la matrice macromoléculaire donne au matériau un aspect laiteux et opaque et diffuse la lumière (état off)

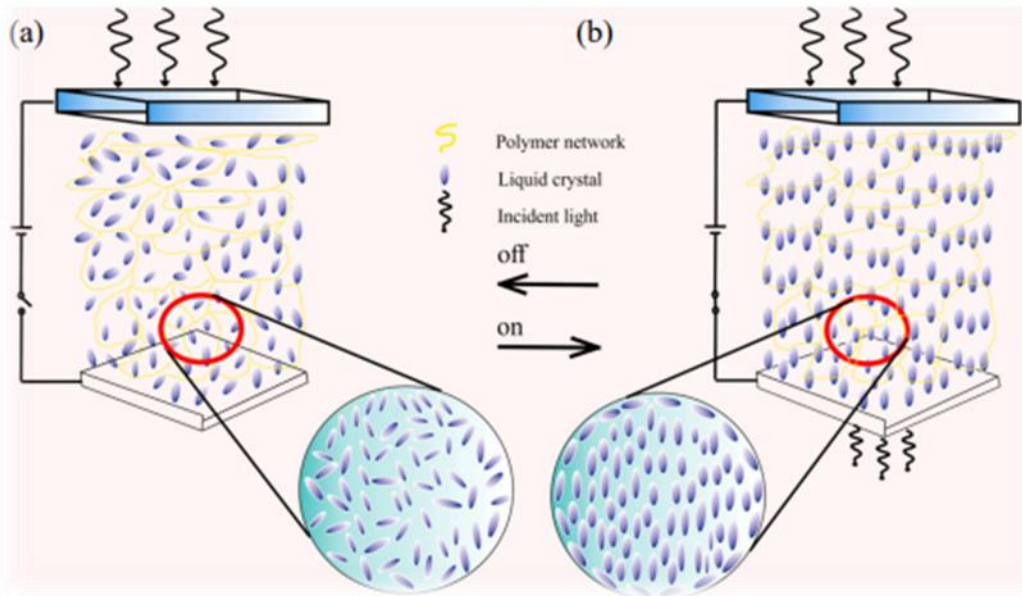


Figure I.15 : Principe de fonctionnement d'un dispositif à cristaux liquides dispersé par polymère (PDLC).

Lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les électrodes de la batterie, le directeur moléculaire s'oriente dans la direction du champ électrique. Un faisceau d'incidence normale traverse la gouttelette avec un indice de réfraction égal à n_o , l'indice de réfraction ordinaire des molécules de cristaux liquides. Si cet indice est proche de celui de la matrice polymère, le film apparaît clair et transparent (état on). Après la fin de la scène, les réalisateurs reviennent leur état aléatoire et le film redeviennent laiteux et opaques (état off) [26]

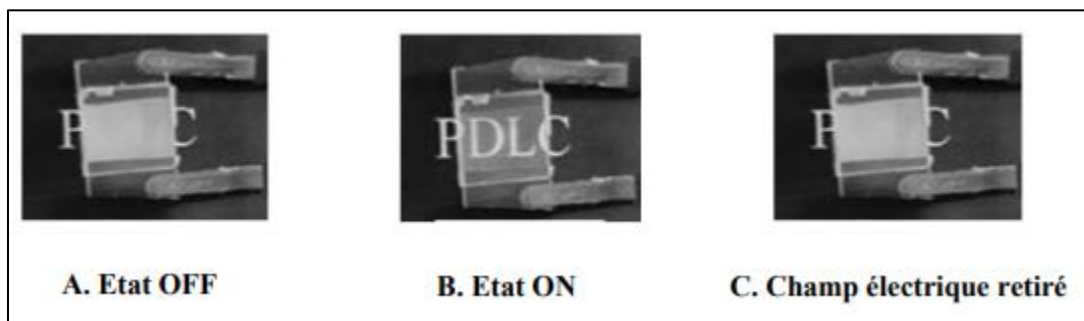


Figure I.16 : Film PDLC : A) état OFF, B) état ON, C) champ électrique retiré.

III.5. La réponse électro-optique :

Les propriétés électrooptiques auxquelles s'intéressent les spécialistes sont nombreuses et certains paramètres électrooptiques sont prioritaires pour les diverses applications électrooptiques comme la tension de seuil, la tension de commande, le contraste de l'image et les temps de réponse. La figure I.17 est une démonstration de la réponse électro-optique "classique" des films PDLC, avec une tension suffisante appliquée pour obtenir une transmittance maximale et constante

Dans l'état initial, aucune tension n'est appliquée, l'échantillon est opaque et la lumière transmise est très faible. Cet état est caractérisé par l'arrêt de la transmission et est appelé T_{OFF} . Lorsque la tension est augmentée, le film devient de plus en plus transparent, jusqu'à la valeur plateau de la transmission maximale, également connue sous le nom d'état passant. La caractéristique de cet état est que la transmission est dans l'état de conduction, appelé T_{ON} . La tension a ensuite été diminuée linéairement jusqu'à 0 V et l'échantillon est revenu à son état opaque initial. Ce retour à l'état d'arrêt initial s'accompagne généralement d'hystérèse. Cette hystérèse dépend des conditions utilisées pour l'analyse électro-optique, notamment de la vitesse d'application du champ électrique.[27]

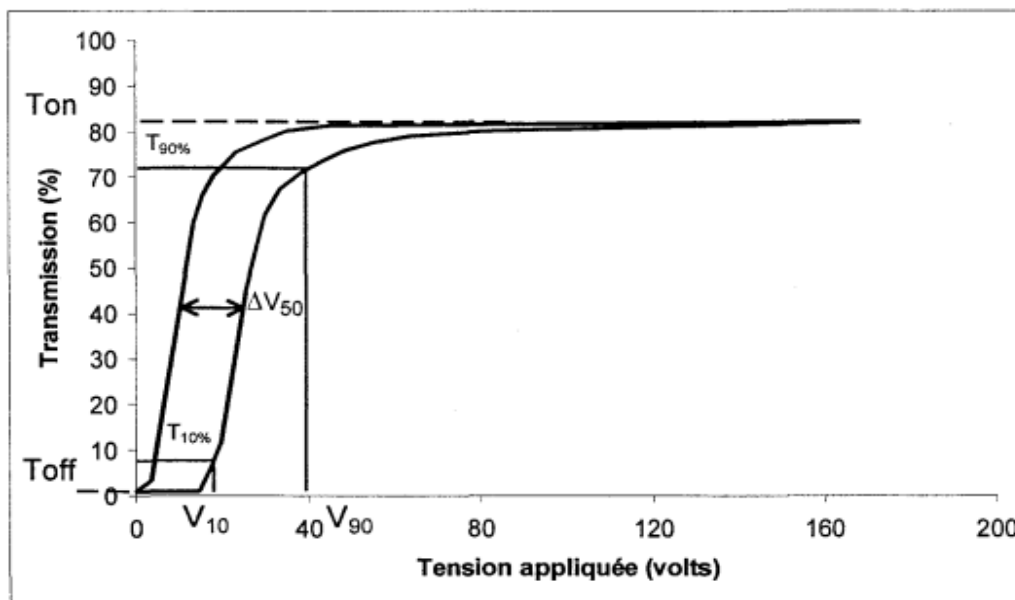


Figure I.17: Courbe électro-optique « modèle » obtenue pour un film PDLC

Fonctionnant en mode normal.

On peut définir plusieurs caractérisations à partir de la figure I.17 :

- Le T_{off} qui correspond à la transmission initiale de l'échantillon.
- Le T_{on} qui correspond à la transmission maximale de l'échantillon.
- Le T_{10} qui correspond à 10% de la transmission maximale de l'échantillon.
- Le T_{50} qui correspond à 50% de la transmission maximale de l'échantillon.
- Le T_{90} qui correspond à 90% de la transmission maximale de l'échantillon.
- La tension seuil, appelée V_{10} qui correspond à la tension à appliquer pour obtenir T_{10} .
- La tension de saturation, appelée V_{90} qui correspond à la tension à appliquer pour obtenir T_{90}
- L'hystérésis, notée ΔV_{50} , qui correspond à la différence de tension obtenue pour T_{50} entre la montée et la descente en tension.

III.6. Applications des composites PDLC :

- **L'application de PDLC dans les fenêtres intelligentes :**

“Smart Windows” est l'un des applications les plus réussies pour les PDLC. En utilisant les champs électriques externes pour réguler l'orientation des molécules CL, les fenêtres intelligentes des PDLC peuvent présenter une transmission de lumière électriquement commutable. Bien que les fenêtres intelligentes de PDLC aient été développées depuis de nombreuses années et commercialisées, l'amélioration de la performance et le développement des nouveaux PDLC fonctionnels ont toujours été des points importants dans la recherche.

- **L'application des PDLC à l'imagerie ultrasonore et aux essais aux ultrasons :**

Les ultrasons constituent une méthode efficace pour réaliser des essais non destructifs, dans lesquels des ondes dont les fréquences se situent généralement entre 50 KHz et 10 MHz sont utilisées. Des rapports antérieurs ont prouvé que les CL sont sensibles aux champs ultrasonores et l'effet acousto-optique dans les CL a également été démontré. L'échographie peut être utilisée pour induire le changement d'orientation des molécules mésogéniques, conduisant ainsi à la variation de la performance optique des CL [28]

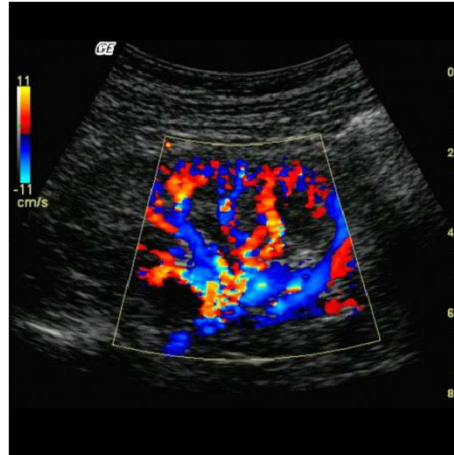


Figure I.18 : application des PDLC sur l'imagerie ultrasonore

- **Vitrage à opacité contrôlée :**

Le mécanisme de l'application est de partir d'un état opaque (qui n'existe pas champ électrique) à l'état transparent (en présence d'un champ électrique). Cette technique est généralement utilisé dans les bureaux, les banques, les hôtels, les hôpitaux [29]

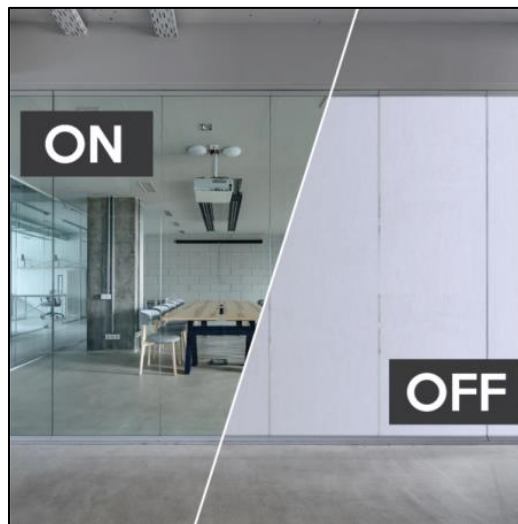


Figure I.19 : Application PDLC sur les vitrages à opacité contrôlée.

IV. Les écrans à cristaux liquides (LCD : Liquide Crystal Display) :

IV.1. Définition d'un écran LCD :

Un écran à cristaux liquides (LCD) est un type de technologie d'affichage qui utilise des cristaux liquides qui s'ouvrent ou se ferment lorsqu'ils sont stimulés par un courant électrique. L'écran LCD est considéré comme une innovation majeure dans les dispositifs d'affichage et est fréquemment utilisé dans l'électronique principale comme les fours à micro-ondes, les ordinateurs portables, les smartphones et les téléviseurs. La technologie LCD est préférée aux autres technologies d'affichage car elle est plus légère, plus fine et utilise moins d'énergie [32].

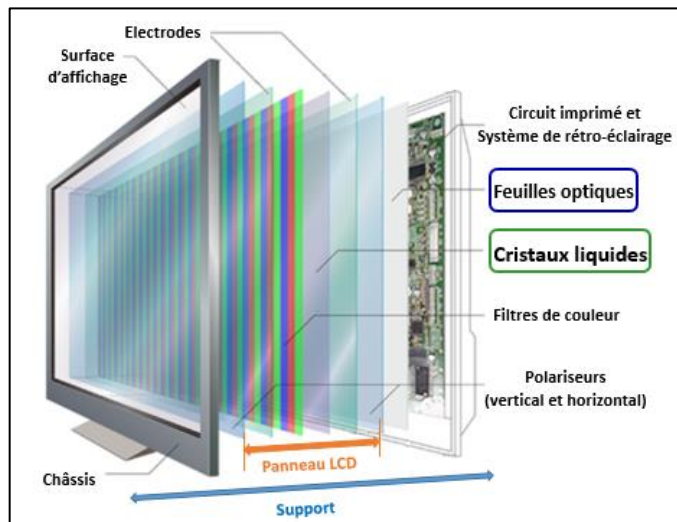


Figure I.20 : composant d'un écran LCD

IV.3. Fonctionnement d'un écran à cristaux liquides :

Les deux principaux éléments du système d'affichage LCD sont les suivants :

- L'ensemble des cellules LCD constitue les éléments de base de l'affichage des images et le contrôle pour le faire passer (allumer) ou s'arrêter (cellules éteintes).
- Une source de lumière révèle l'image affichée par les cellules LCD ; elle peut être mélangée avec l'écran d'affichage ou externe (lumière environnementale).

L'écran dans son ensemble est constitué de la juxtaposition en sandwich de plusieurs surfaces planes, dont le panneau d'affichage constitué des cellules de cristaux liquides. Devant le panneau,

divers films permettent l'amélioration de la qualité d'affichage (antireflet, anti-éblouissement, augmentation du rendement lumineux, etc.). Derrière le panneau, la source lumineuse est diffusée de manière à obtenir un éclairage uniforme sur toute la surface de l'écran. Chaque couche est extrêmement fine, l'épaisseur de l'écran est due principalement au dispositif d'éclairage. [31]

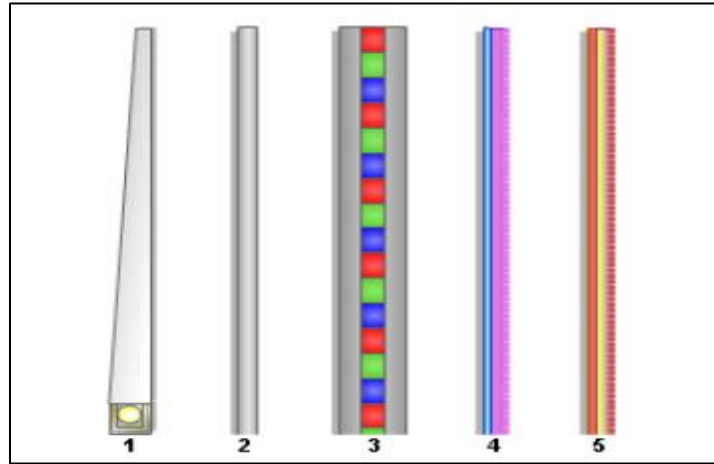


Figure I.21 : Structure d'un écran à cristaux liquides (coupe latérale). L'écran est constitué d'un(e) : dispositif d'éclairage (1), surface diffusante (2), panneau de cellules de cristaux liquides (3), films améliorant l'affichage (4) et surface protectrice (5)

IV.4. Recyclage des écrans LCD :

Les mélanges de CL recyclés ont été fournis par la société française de recyclage EN VIE2E, Lesquin, France. Une ligne de démontage ordonné et manuel des dalles LCD est mise en place à des fins de recyclage. Afin d'extraire les CL, 65 700 panneaux LCD ont été ouverts et les molécules de CL ont été extraites à l'aide d'un bain de solvant organique. Supplémentaire des informations sur le processus d'extraction des CL appliqué ont été développées dans un brevet déposé par U. MASCHKE et al. (2015) [32]. La solution résultante contient des molécules CL, le solvant organique, ainsi que des impuretés organiques et inorganiques, en particulier des ions. Les impuretés solides ont été filtrées, suivies par évaporation du solvant sous vide primaire (recyclage du solvant).

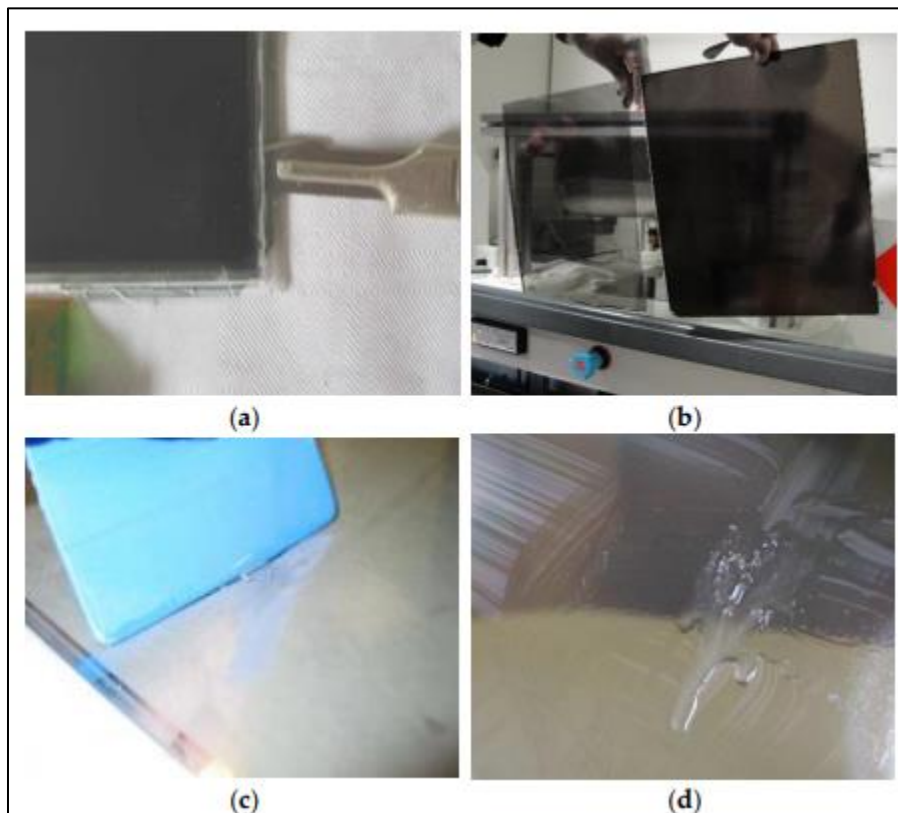


Figure I.22 : Les étapes d'ouverture d'un panneau LCD donnant accès aux LC [32]

(a,b) Ouverture manuelle des plaques de verre en sandwich à l'aide d'un scalpel.

(c) Séparation des deux plaques de verre, côté gauche, avant du panneau composé de filtres de couleur et d'une matrice noire ; sur le côté droit, côté arrière.

(d) molécules de CL collectées avec des aspects translucides et légèrement visqueux

Les échantillons contenant les CL récupérés présentent une couleur vert-noir atypique. Cette couleur pourrait être attribuée à la dissolution de la colle utilisée pour assembler les deux plaques de verre dans la dalle LCD et/ou à d'autres matériaux dissous lors du processus d'extraction. Afin d'augmenter la pureté des mélanges CL, d'autres étapes de purification sont nécessaires.

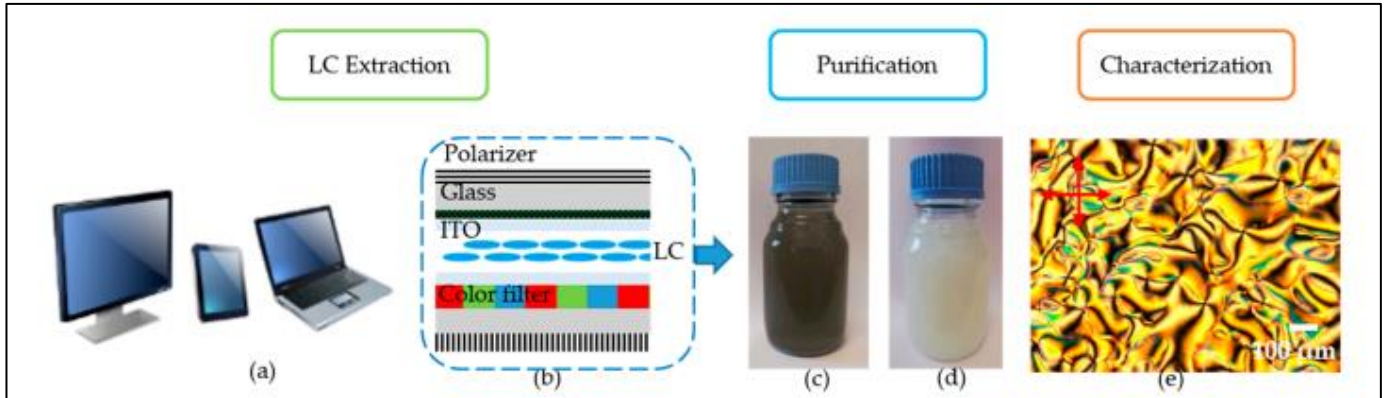


Figure I.23 : Illustration du recyclage des écrans LCD pour obtenir du CL [33].

V. Conclusion :

Dans ce premier chapitre, nous avons décrit les cristaux liquides, les polymères ainsi que les matériaux composites PDLC. Dans un premier temps, nous avons décrit les polymères, leurs classifications et leurs domaines applications. Les cristaux liquides et leurs différentes phases ont lieu dans la deuxième partie de ce chapitre. Par la suite, les matériaux composites PDLC et leurs applications ont été décrits d'une façon détaillée. Nous avons montré l'intérêt considérable de nos matériaux dans de nombreuses applications potentielles. Le procédé de recyclage des CL à partir des écrans LCD a été présenté à la fin de ce chapitre.

Références :

- [1] OUDET.B. Polymères, structure et propriétés. Edd Masson .1994
- [2] Kurz, W., Mercier, J. P., & Zambelli, Traité des matériaux: Introduction à la science des matériaux. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1991.
- [3] Lehm. J. M, chimie et physico-chimie des polymères, Ed. Dunod, Paris, 127-128, 2002
- [4] Combette, P., & Ernoult, I. Physique des polymères. Presses inter Polytechnique,2005.
- [5] Decker, C. Polymérisation sous rayonnement UV. Ed. Techniques Ingénieur,2000.
- [6] Thierry.H. Fontaine.L Jean-Luc .S . Chimie des polymères. Edition Lavoisier. Paris .2014.
- [7] Fond, C., & G'ssell, C. Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphases. Mécanique & industries, 3(5), 431-438,2002.
- [8] KAUSCH, Hans-Henning, HEYMANS, Nicole, PLUMMER, Christopher John, et al. Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [9] Collings, P. J. Liquid crystals: nature's delicate phase of matter. Princeton University Press , 2002.
- [10] Marcuse, D. Loss analysis of single-mode fiber splices. Bell system technical journal, 56(5), 703-718,1977.
- [11] P.S.DRZAIC .Liquide Crystal Dispersions , World Scientific .Singapore .1995 .
- [12] Guiot, C. Utilisation de cristaux liquides minéraux comme «template» pour l'élaboration de solide hybride mésostructuré. Stabilisation d'un sol mixte de nanoparticules de zircone yttrée et de rubans d'oxyde de vanadium (Doctoral dissertation, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc), 2009.
- [13] Arpin, M., Strazielle, C., & Skoulios, A. Étude de la phase nématique d'un poly (téréphtalamide de paraphénylène). Journal de Physique, 38(3), 307-313, 1977.
- [14] Perez, J. Physique et mécanique des polymères amorphes. Tec & Doc, 1992.

[15] Kim, Y., Jung, D., Jeong, S., Kim, K., Choi, W., & Seo, Y. Optical properties and optimized conditions for polymer dispersed liquid crystal containing UV curable polymer and nematic liquid crystal. *Current Applied Physics*, 15(3), 292-297, 2015.

[16] HADJOU BELAID. Z. Cinétique de séparation de phases dans les mélanges polymères/cristaux liquides. Département de physique. Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Thèse doctorat .2013

[17] Dettwiller, L. Comparaison de théories sur les afficheurs à cristaux liquides. *Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie*, 112(1009), 1291-1302,2018.

[18] Mitov, M. (2017). Les merveilleux cristaux liquides du professeur Lehmann: Le long et douloureux chemin vers une vision nouvelle de la matière. *Alliage: Culture-Science-Technique*, (78), 116-128, 2017.

[19] Le Barny, P. Les cristaux liquides. *Actualite Chimique*, (3), 95-97, 2002.

[20] Guermouche, M. H., Guermouche, S., Ammar-Khodja, F., Bayle, J. P., & Rogalski, M. Étude thermodynamique de 4 cristaux liquides contenant des substituants dioxyethylene par analyse enthalpique différentielle et chromatographie en phase gazeuse. In *Journal de Physique IV (Proceedings)* (Vol. 113, pp. 21-24). EDP sciences,2004.

[21] Zhang, Y., Zhou, L., Yang, J., Zhang, J., Hai, M., Zhang, L., ... & Zhu, S. Effects of crosslinking agent/diluents/thiol on morphology of the polymer matrix and electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystal. *Liquid Crystals*, 45(5), 728-735, 2018.

[22] Ding, X., Cao, M., Liu, H., Cao, H., Li, W., & Yang, H. A study of electro-optical properties of PDLC films prepared by dual UV and heat curing. *Liquid Crystals*, 35(5), 587-595 ,2008.

[23] Ahmad, F., Jamil, M., Lee, J. W., Kim, S. R., & Jeon, Y. J. The effect of UV intensities and curing time on polymer dispersed liquid crystal (PDLC) display: a detailed analysis study. *Electronic Materials Letters*, 12, 685-692,2016.

[24] Vijay ,K, Michael R.,livre :liquid crystalline polymers. USA :s.n., 2016.

[25] Bronnikov, S., Kostromin, S., & Zuev, V. Polymer-dispersed liquid crystals: progress in preparation, investigation, and application. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 52(12), 1718-1735,2013 .

- [26] Dubois, F. Elaboration et caractérisations électro-optique et diélectrique de composites à cristaux liquides ferroélectriques dispersés dans une matrice polymère. Université du Littoral Côte d'Opale, 2004.
- [27] Wu, Y., Cao, H., Duan, M., Li, E., Wang, H., Yang, Z., ... & He, W. Effects of a chemically modified multiwall carbon nanotubes on electro-optical properties of PDLC films. *Liquid Crystals*, 45(7), 1023-1031, 2018
- [28] Zhang, H., Miao, Z., & Shen, W. Development of polymer-dispersed liquid crystals: From mode innovation to applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 107234,2022.
- [29] Jain, A. K., & Deshmukh, R. R. (2020). An overview of polymer-dispersed liquid crystals composite films and their applications. *Liq. Cryst. Disp. Technol*, 1, 68, 2020
- [30] Sylvain TOURANCHEAU. Caractérisation objective et modélisation psychovisuelle du flou de mouvement sur les écrans à cristaux liquides. Impact sur la qualité perçue. l'Université de Nantes.Thèse de doctorat. 2009
- [31] Moundoungou, I., Boubberka, Z., Fossi Tabieguia, G. J., Barrera, A., Derouiche, Y., Dubois, F., ... & Maschke, U. End-of-Life Liquid Crystal Displays Recycling: Physico-Chemical Properties of Recovered Liquid Crystals. *Crystals*, 12(11), 1672.2022
- [32] Barrera, A., Binet, C., Dubois, F., Hébert, P. A., Supiot, P., Foissac, C., & Maschke, U. Dielectric spectroscopy analysis of liquid crystals recovered from end-of-life liquid crystal displays. *molecules*, 26(10), 2873.2021

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans ce chapitre, nous exposons la partie expérimentale de notre travail, ou nous avons commencé par la présentation des différentes compositions utilisées dans notre étude. Pour la détermination des différentes bandes caractéristiques nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Ensuite, nous avons fait l'analyse thermo-optique par le microscope à lumière polarisée (MOP) afin d'étudier la morphologie de nos échantillons, ainsi nous avons étudié le comportement thermique de nos systèmes à l'aide d'une calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse mécanique par la DMA nous a permis d'étudier les propriétés mécaniques dynamiques des mélanges, et pour déterminer les propriétés de certains échantillons nous avons argumenté notre travail par l'étude rhéologique à l'aide d'un rhéomètre. En fin et pour déterminer l'application de nos matériaux nous avons utilisé l'étude électro-optique.

I. Matériaux utilisés :

Pour réaliser notre étude, les produits principaux utilisés sont regroupés dans le tableau II.1.

I.1. Le cristal liquide recyclé :

Pour notre étude, nous avons travaillé avec un nouveau cristal liquide recyclé à partir des écrans LCD. Suite aux collaborations avec le directeur de Recherche à l'Unité Matériaux et Transformation UMET Lille1, Ulrich MASCHKE qui nous a fourni ces cristaux liquides recyclés (CLR).



Figure II.1 : Cristal liquide recyclé (CLR)

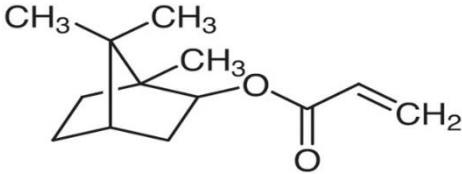
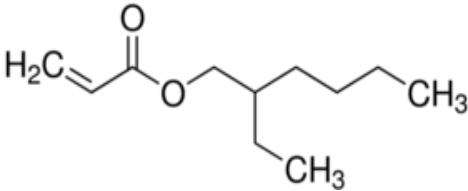
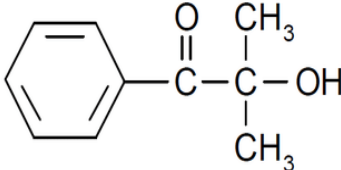
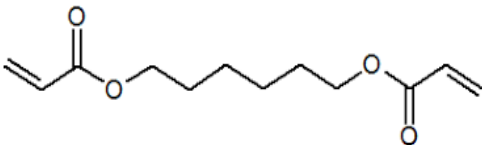
Produit	Formule chimique	Structure chimique	Propriété caractéristique
Acrylate d'Isobornyle (IBOA)	$C_{13}H_{20}O_2$		Masse molaire : 208,3g/mol Densité : 0,97 g/cm³ à 25°C Température de transition vitreuse : 94°C Viscosité : 7,5 mPa.S
2-Ethylhexyl acrylate (2-EHA)	$C_{11}H_{20}O_2$		Masse molaire : 184,27g/mol Densité : 0,887 g/cm³ à 20°C Viscosité : 6,2634mPa.S à 20°C Apparence : transparent
2-hydroxy-2-méthyl-1-phenylpropane-1-one (Darocur-1173)	$C_{10}H_{12}O_2$		Masse molaire : 164,2g/mol Densité : 1,08g/cm³ Viscosité : 25mPa. S à 20°C Apparence : transparent
1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)	$C_{12}H_{18}O_4$		Masse molaire : 226,27g/mol Densité : 1,01 g/cm³ Viscosité : 7 mPa.S Apparence : transparent

Tableau II.1 : les composants utilisés, leurs structures chimiques et leurs propriétés caractéristiques.[1-4]

I.2.Mode opératoire :

Dans une balance analytique, nous avons pesé les différents composés, puis nous les avons mis dans les piluliers recouverts d'une feuille d'aluminium pour éviter la polymérisation incontrôlée, cette préparation est faite à température et atmosphère ambiante

- Au début nous avons préparé des mélanges monomériques composé du quatre éléments et de différentes concentrations, comme nous avons montré dans le tableau II.2 :

	Composition (%) Darocur	Composition (%) HDDA	Composition (%) IBOA	Composition (%) 2-EHA
Mélange 1	0.5	0.5	99	0
Mélange 2	0.5	0	99.5	0
Mélange 3	0.5	5	94.5	0
Mélange 4	0.5	0.5	69.5	19.5

Tableau II.2 : *Constituants et composition massique des mélanges pré polymère (IBOA -2-EHA - Darocur-HDDA)*

- A fin d'étudier l'effet du cristal liquide recyclé sur les propriétés mécanique et thermique du monomère IBOA, nous avons préparé des mélanges (IBOA/CLR) avec différentes concentrations massiques allant de 100% jusqu'à 0% en IBOA. Ensuite, nous avons préparé des copolymères (80% IBOA/20% 2-EHA) en présence du cristal liquide recyclé, mais nous n'avons pas pu préparer toute la gamme de concentration vu que l'aspect flexible du nos pastilles. Afin de confirmer l'homogénéité des mélanges, nous les avons agités mécaniquement pendant 24 h.

Pour notre étude, nous avons préparé des pastilles afin de faire des analyses par les différentes techniques, nous avons versé une masse de 1,5g des mélanges préparés précédemment dans un moule en téflon (figure II.2).



Figure II.2 : un moule en Teflon

Ensuite, on place ce moule rempli par la solution dans la boîte en verre transparente étanche sous un courant du gaz d'azote pour éliminer toutes molécules de dioxygène dans l'air qui peuvent arrêter ou ralentir la réaction [4]. Nous avons mis les mélanges sous rayonnement UV pendant 50 minutes pour pouvoir former des réseaux de polymères.

La figure suivante montre un exemple des pastilles préparés en 60% IBOA /40% CLR et 40% IBOA/60% CLR.

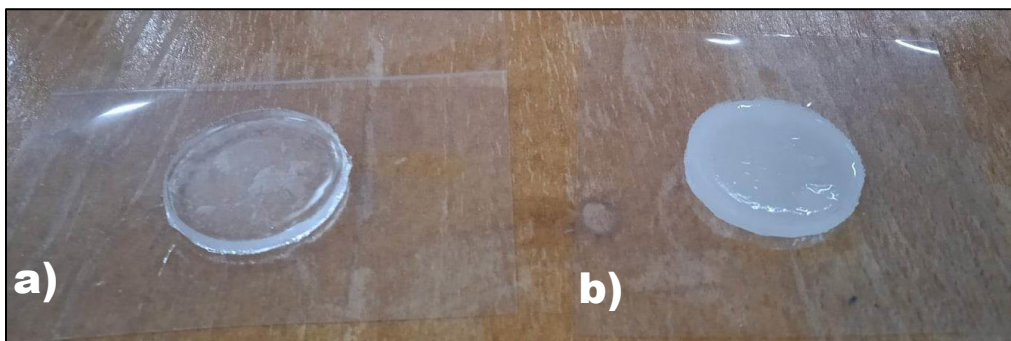


Figure II.3 : a) pastille en 60%IBOA/40% CLR, b) pastille en 40% IBOA /60% CLR.

- Les films PDLC sont élaborés par la méthode de séparation de phase induite par photopolymérisation (PIPS) sous rayonnement Ultra-Violet. Pour préparer les films PDLC, nous avons mis une quantité des mélanges monomère/CLR entre deux lames de verre. Le temps de polymérisation est maintenu à 50 minutes.

- La lampe Ultra-Violet (UV) utilisée est constituée de deux lampes fluorescentes TL08, la bande d'absorption de cette lampe est de 365 nm, et une intensité de 0.64 mW/cm².

II. Technique de caractérisation :

II.1. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

II.1.1. Principe :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique couramment utilisée par la caractérisation des polymères et pour vérifier la conversion des monomères [5], cette technique est très pratique au sein de notre laboratoire [6].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé, elle permet via la détection des vibrations caractéristique des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques dans le matériaux [7] lorsque la longueur d'onde 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 réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm⁻¹ (2,5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration moléculaire. D'après la loi de Beer-Lambert :

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

A est l'absorbance, I_t l'intensité transmise par l'échantillon, I₀ l'intensité incidente, ε est le coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹), ℓ est la longueur du trajet optique en cm et c la concentration en espèce absorbante (mol/L).

D'après cette loi on peut dire que l'absorbance d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à sa concentration molaire. Donc, quand on applique une dose D sa disparition peut être jugé par le taux de conversion donnée comme ci -dessous :

$$\text{Conversion \%} = 100 \times \left(1 - \frac{A_{C=C(D)}}{A_{C=C(D=0)}} \right) \quad (\text{II.2})$$

A l'aide du spectre on peut tirer deux sortes des informations :

- Informations qualitatives : les longueurs d'onde absorbé par l'échantillon sont caractéristiques des groupements chimiques présentes dans le matériau analysé.
- Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption.

Pour notre travail, nous avons utilisés le FTIR – ATR modèle Cary 640 pour faire les analyses du nos échantillons, c'est une méthode d'échantillonnage non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substance que ça soit solide ou liquide. Elle profite des propriétés physiques de la lumière pour obtenir des informations sur la composition et la structure de l'échantillon analysé.



Figure II.4 : Appareil spectromètre FTIR à transformée de Fourier

II.1.2. Résultat obtenu par FTIR :

L'analyse spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier nous a permis d'identifier les différentes structures chimiques des matériaux élaborés précédemment. La figure II.5 présente un spectre infrarouge correspondant au cristal liquide recyclé pure. Ce spectre nous montrons les différentes bandes d'absorption caractéristique telle que la bande située à 2913 cm^{-1} correspondant à la liaison CH_2 asymétrique, la liaison acrylique ($\text{C}=\text{C}$) située à 1640 cm^{-1} . Il est aussi caractérisé par la liaison $\text{C}-\text{O}$ aromatique à 1258 cm^{-1} et CH_3 terminal à 968 cm^{-1} . Les principales bandes caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.3, ce mélange est constitué de phényle

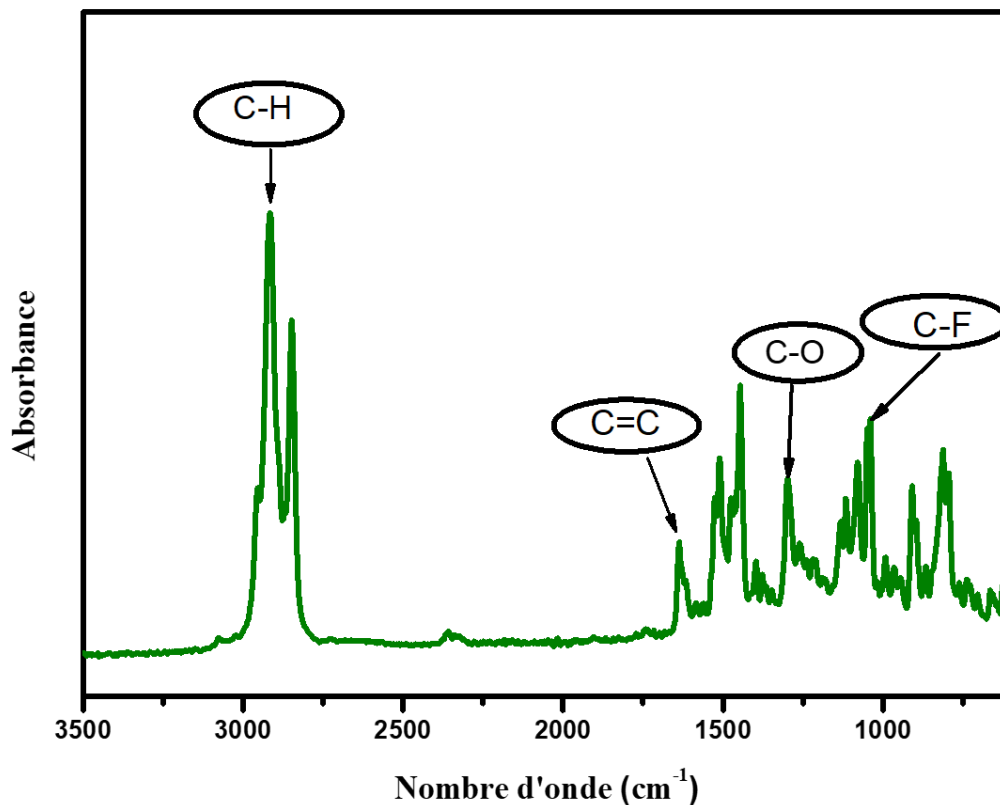


Figure II.5: Spectre infrarouge du cristal liquide recyclé (CLR).

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Nom	Description des vibrations
2700-3100	C – H	Elongation C-H
1635	ν C=C	Bandes d'élongation C=C
1504	ν C=C	Bandes d'élongation phényle
1399	δ C – H	Déformation C-H de la chaîne latérale
1387	$\delta_{\text{sym}}\text{CH}_3$	Déformation symétrique de CH_3
1300	ν C – O	Elongation du CO
1117	ν C – C	Elongation du squelette Carboné
1075	δ C – H	Déformation dans le plan du C-H
1038		aromatique
1040	C - F	
907	CH_3	Balancement du CH_3 terminal
813	ν C = C	Elongation aromatique

Tableau II.3: Attribution des bandes de vibration observées pour le cristal liquide recyclé

Les mélanges monomériques préparés ont été aussi analysés avant et après polymérisation et la figure II.6 illustre la superposition des spectres infrarouges obtenue par le FTIR correspondant au mélange à 99% en IBOA en présence de 0,5% HDDA et 0,5% Darocur. On observe une bande d'élongation asymétrique du CH_3 à 2961 cm^{-1} , une bande d'élongation très forte aux liaisons $\text{C}=\text{O}$ au voisinage de 1719 cm^{-1} , nous avons montré la bande $\text{C}=\text{C}$ située à 1637 cm^{-1} , il y a aussi un squelette carboné de la liaison $\text{C}-\text{C}$ à 1175 cm^{-1} , comme nous avons remarqué l'apparition de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ située à 810 cm^{-1} . La superposition des spectres nous ne montrons aucune différence au niveau des pics d'absorbance mais l'intensité est diminuée après polymérisation. La disparition des bandes $\text{C}=\text{C}$ acryliques situés à 810 cm^{-1} et à 1637 cm^{-1} au bout de 50 minutes de polymérisation, et pour montrer cette disparition nous avons fait un agrandissement sur $[820-800]\text{ cm}^{-1}$ et sur l'intervalle $[1645-1625]\text{ cm}^{-1}$, les courbes obtenues sont représentées dans la figure II.7.

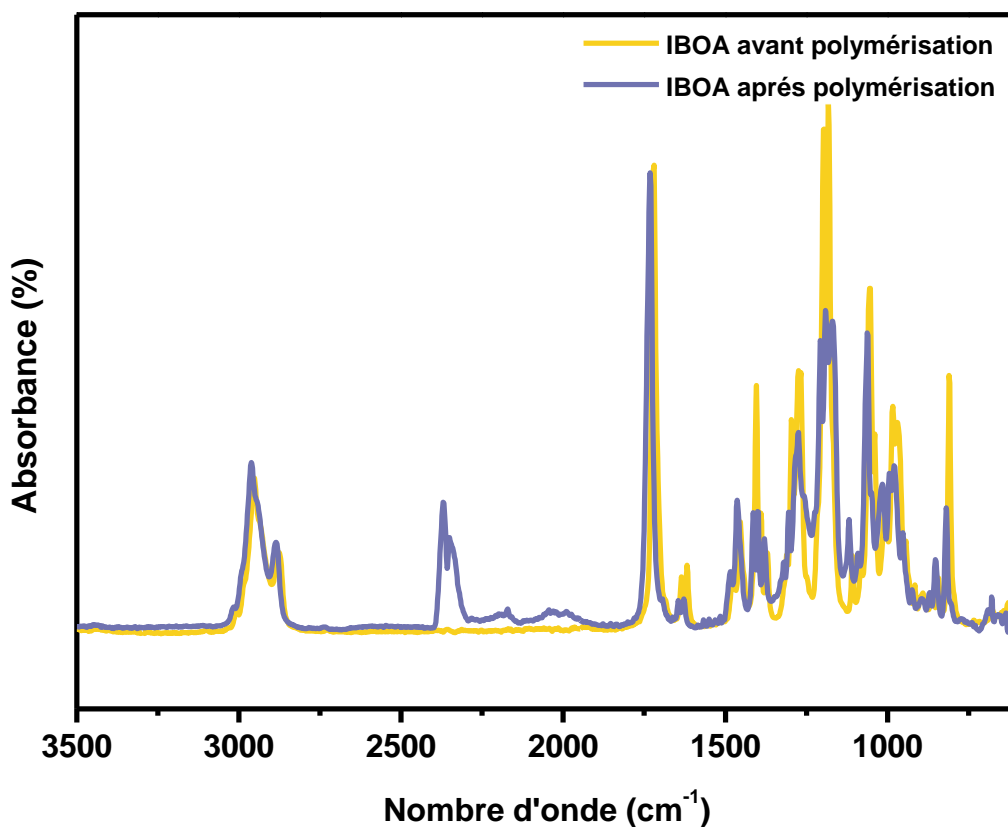


Figure II.6 : Superposition des spectres du (99%IBOA, 0.5% HDDA, 0.5 % Darocur) avant et après polymérisation

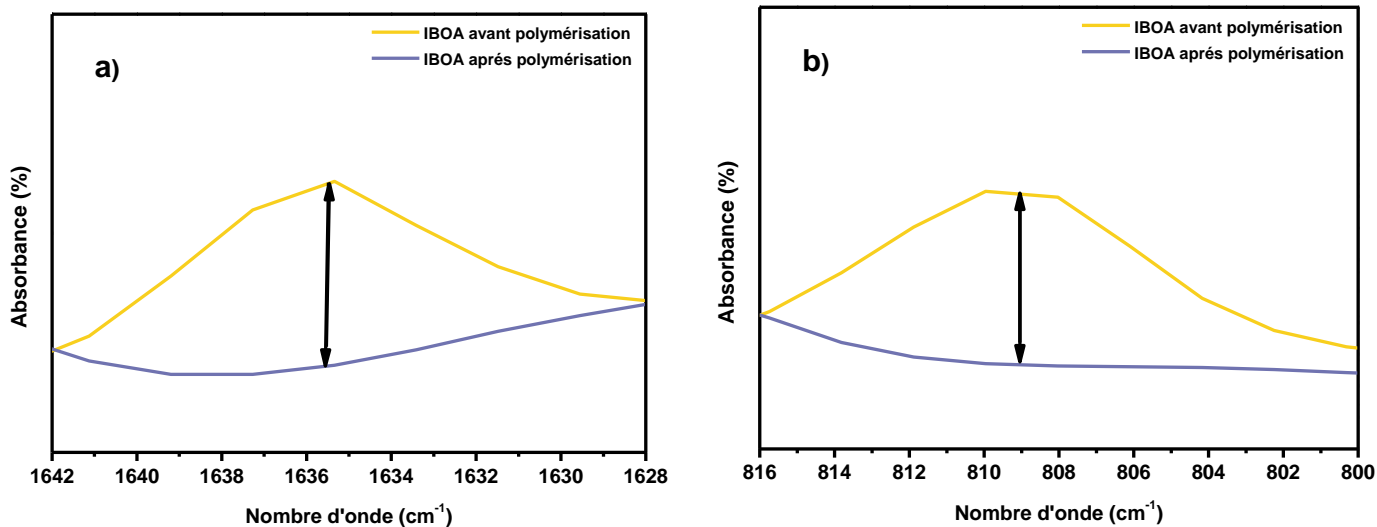


Figure II.7 : la disparitions de la liaison C=C du (99%IBOA, 0.5% HDDA, 0.5 % Darocur) situé à : a) 1637 cm^{-1} , b) 810 cm^{-1}

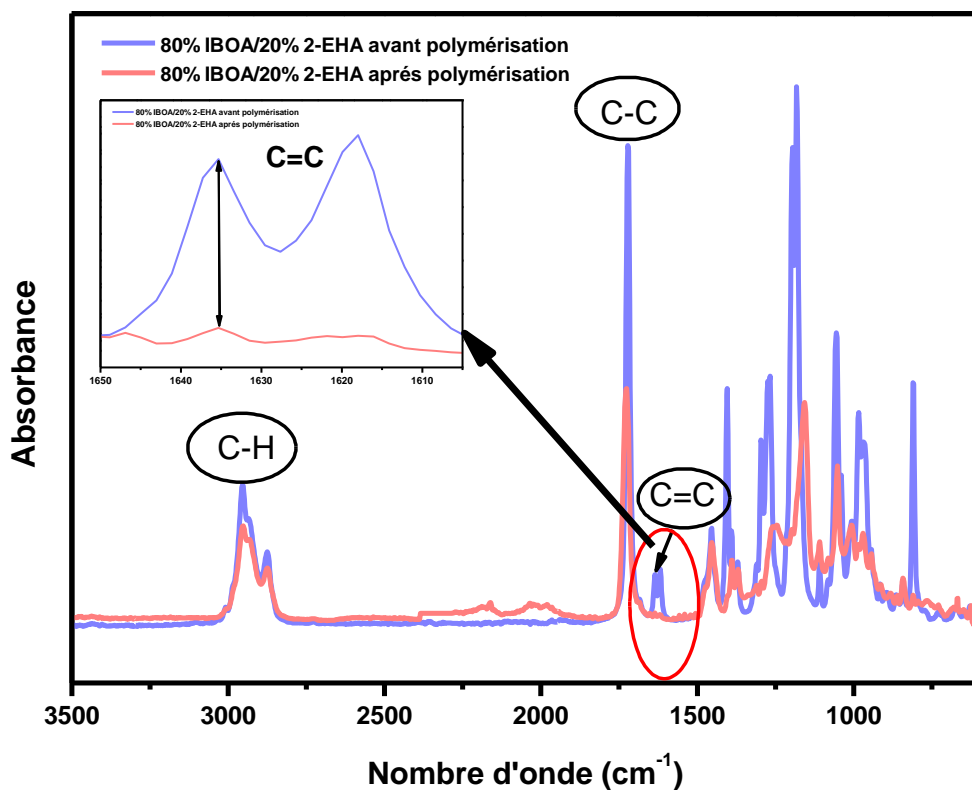


Figure II.8 : Superposition des spectres du copolymère 80% IBOA / 20% 2-EHA avant et après polymérisation

La figure II.8 présente la superposition des spectres FTIR des mélanges à 80% IBOA et 20% 2-EHA avec 0,5% Darocur et 0,5% HDDA avant et après polymérisation. Nous remarquons les mêmes bandes caractéristiques que le spectre du monomère IBOA avant et après polymérisation (figure II.6) avec une diminution de l'intensité des pics d'absorption après polymérisation. La disparitions des bandes acryliques C=C situé à 1637 cm^{-1} et 810 cm^{-1} après 50 minutes de polymérisation.

Pour étudier l'effet de l'ajout du cristal liquide recyclé sur nos mélanges, les figures II.9 et II.10 montrent un exemple d'un mélange à 70% en (CLR) avec 30% en (IBOA) et un mélange de 70% CLR avec 30% (IBOA/2-EHA) obtenues par le FTIR avant et après polymérisation respectivement.

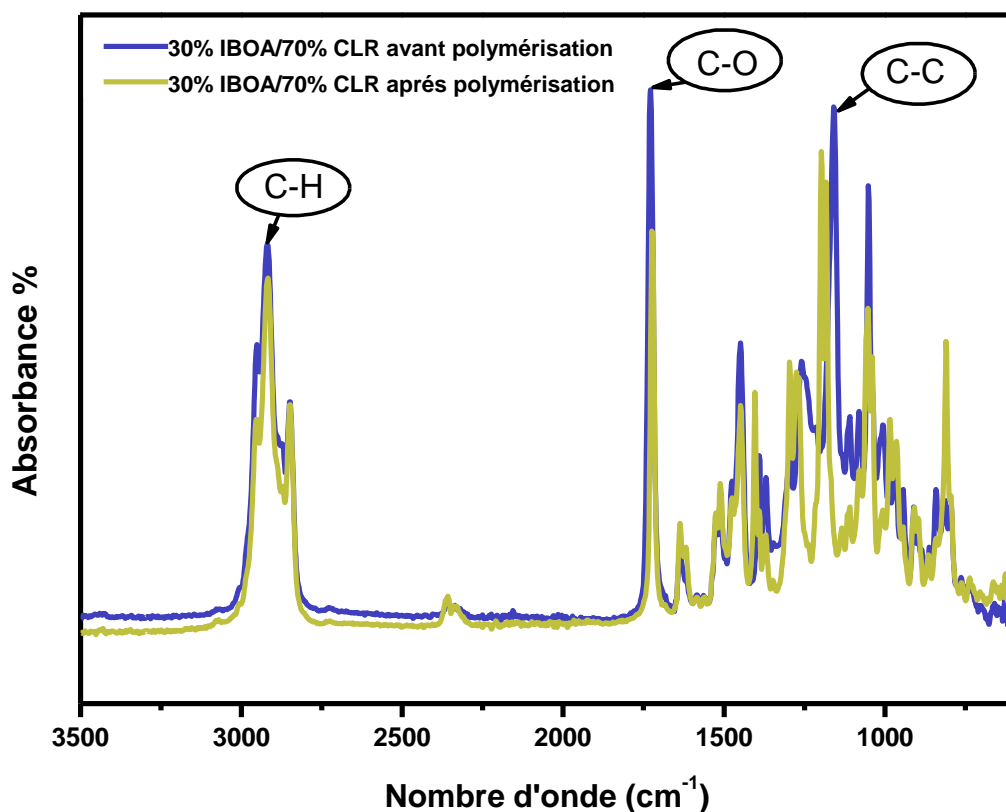


Figure II.9: Superposition des spectres du mélange à 30% IBOA / 70% CLR avant et après polymérisation

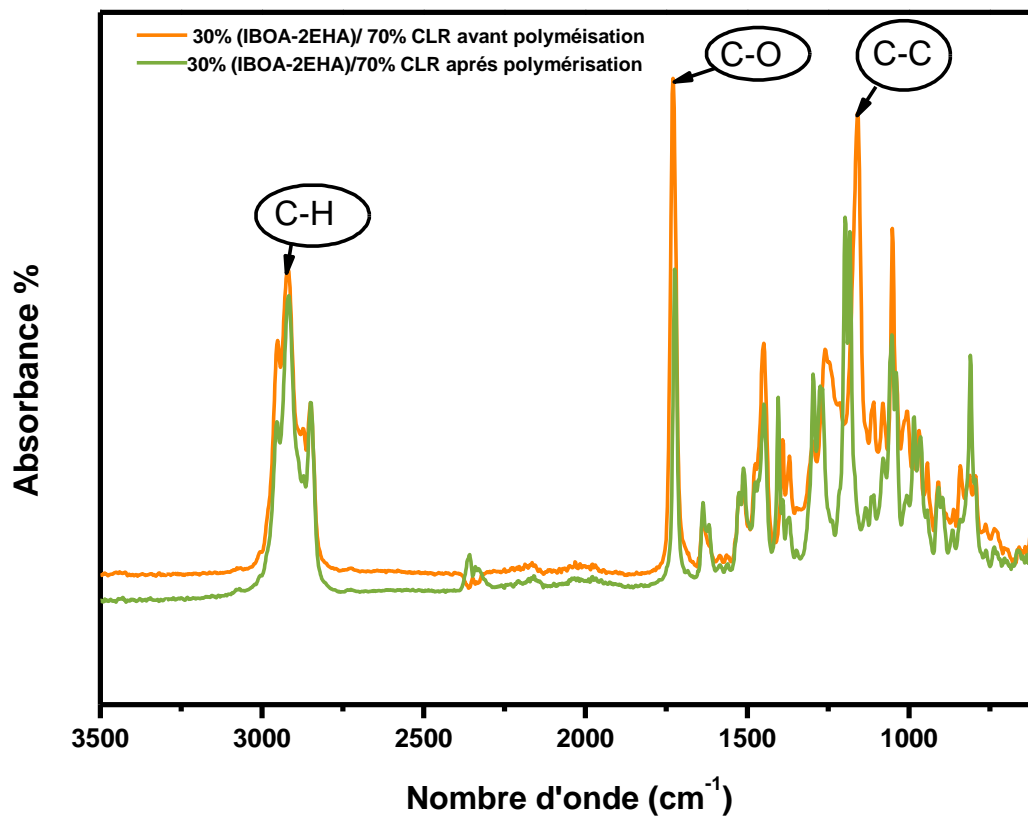


Figure II.10 : Superposition des spectres du mélange 30% (IBOA/ 2-EHA) /70% CLR avant et après polymérisation

Nous n'avons remarqué aucun changement sur la nature des bandes caractéristiques, sauf qu'une diminution de l'intensité des pics après la polymérisation pour les deux mélanges.

Le taux de conversion est calculé par l'équation II.2 et le tableau suivant regroupe sa variation en fonction de la composition. Le taux de conversion du poly-IBOA en présence de 0.5% HDDA et 0.5% Darocur est autour de 85% obtenu pour les deux bandes acryliques (810 et 1636 cm^{-1}). Pour les mélanges à 80% IBOA/20% 2EHA, nous avons obtenues un taux de conversion important autour de 95% pour les deux bandes caractéristiques. Les mélanges en présence de CLR, nous n'avons pas pu suivre les doubles liaisons C=C situé à 810 et à 1635 cm^{-1} du au chevauchement des bandes celles du CLR et du système monomérique

Taux de Conversion (%)	IBOA	30%IBOA 70%CLR	80%IBOA 20%2-EHA	30%(IBOA-2EHA) 70%CLR
C=C 810 cm^{-1}	84,09	-	95,51	-
C=C 1637 cm^{-1}	85,71	-	94,44	-

Tableau II.4 : Taux de conversion en fonction de la composition des mélanges

II.2 Caractérisation par microscope optique à lumière polarisé

MOP :

II.2.1. Principe :

Le microscope optique à lumière polarisé ou microscope analyseur de polarisation est un microscope de polarisation formé de deux filtres de polarisation (polariseur et analyseur). Il nous a permis de déterminer la morphologie des matériaux, ainsi que la détermination de la transition de phase nématique-isotrope. Il utilise la lumière polarisée comme source de lumière, qui peut mettre en évidence les corps biréfringents, et les nouvelles méthodes d'inspection nécessitent des microscopes polarisants ou des rayons X [8]

Le principe de cette méthode repose sur l'interaction d'un faisceau de lumière polarisée avec l'objet à analyser c'est-à-dire, la lumière passe dans un premier polariseur qui polarise la lumière blanche. Cette dernière passe au travers d'un échantillon liquide cristallin et il en résulte deux composantes dues à la biréfringence du matériau. Ces composantes passent ensuite dans l'analyseur qui polarise la lumière perpendiculairement au polariseur [9].

II.2.2. Etude de la morphologie par MOP :

L'instrument utilisé pour notre étude est un microscope optique de type Olympus BX41, connecté à une caméra numérique et un ordinateur pour enregistrer des images avec grande une précision.



Figure II.11: Microscope optique à lumière polarisée

La préparation d'échantillon consiste à déposer une quantité de la solution contient 70% du CLR avec 30% d'IBOA entre deux lames de verres. Ces échantillons sont polymérisés sous rayonnement UV pendant 50 min afin d'obtenir un film PDLC. L'étude de la morphologie a été faite avec une

vitesses de 5°C/min du 25°C jusqu'à 90°C. La figure suivante montre l'évolution de la morphologie du film PDLC (70% CLR /30%IBOA) en fonction de la température suivie par MOP avec un polariseur et analyseur croisés.

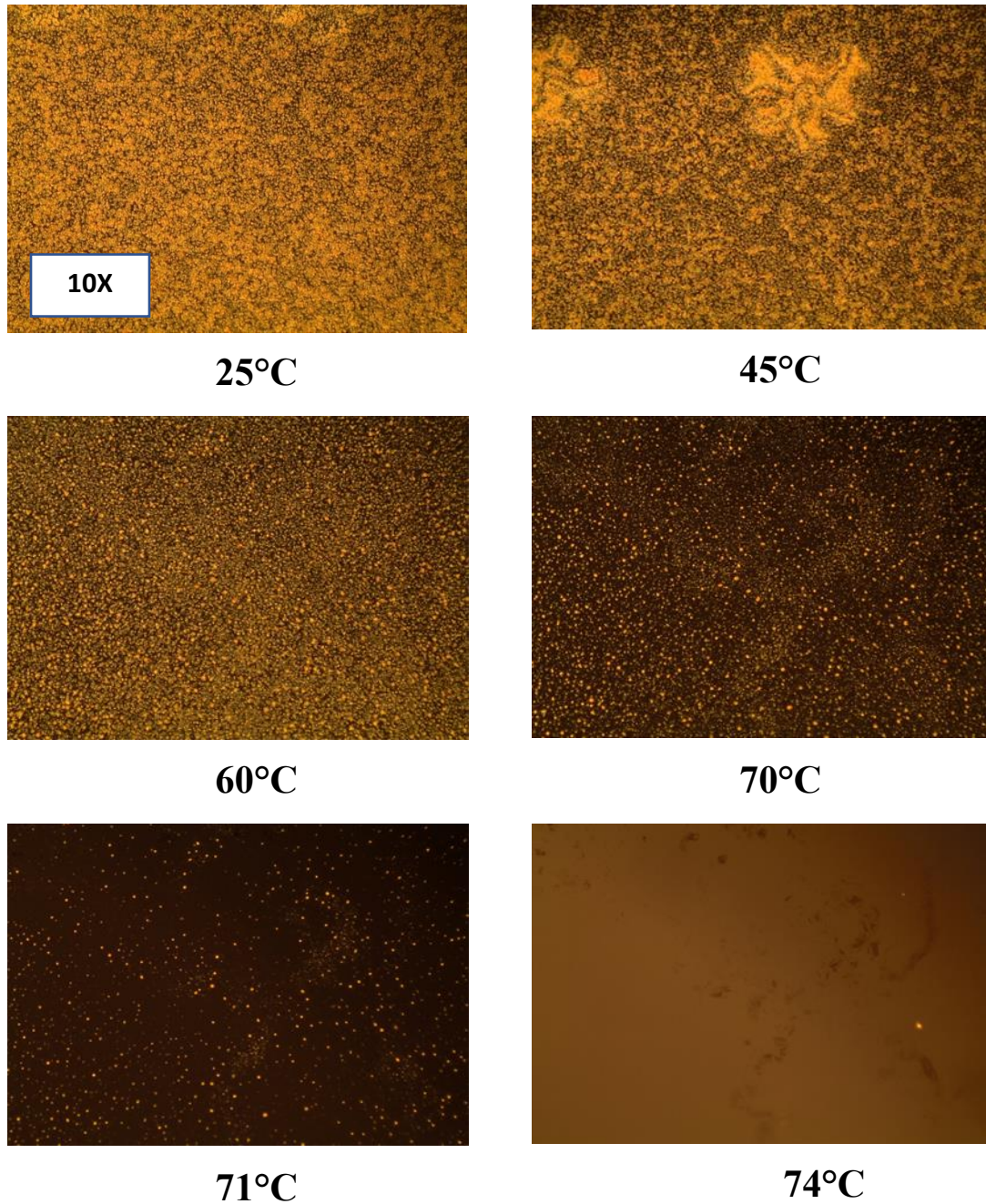


Figure II.12 : photo MOP du film PDLC élaboré à partir du cristal liquide recycle (70% CLR/30%IBOA)

Nous observons un réseau très dense avec une quantité importante du CLR dans la matrice polymérique. Nous remarquons aussi que les gouttelettes du CLR ont des faibles tailles. Ces derniers sont diminués en nombre par l'augmentation de la température ou nous avons observé une texture nématique jusqu'à la température de 75°C, la transition nématique-isotrope commence à partir de cette température ou nous distinguons une seule phase isotrope.

II.3. L'analyse enthalpique calorimétrique (DSC):

II.3.1. Principe :

L'analyse enthalpique calorimétrique (DSC) est une technique d'analyse thermique qui mesure les échanges de température suite aux transitions de phase en fonction du temps et de la température dans une atmosphère contrôlée. L'échauffement ou le refroidissement de la matière donne lieu à une réaction chimique et/ou physique. Un calorimètre différentiel à balayage permet de mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours de cette réaction [10]. Pour notre étude, nous avons réalisé les analyses sur une DSC TA Instruments Q2000 (figure II.14) équipée d'un système de refroidissement « refrigerated cooling system » qui permet le refroidissement jusqu'à -90°C et le chauffage jusqu'à 400°C.



Figure II.13 : DSC Q2000 de la société TA Instruments

- **Méthode :**

Un échantillon (± 5 mg) est placé dans un récipient en aluminium (creuset) et chauffé graduellement (p.ex. 10°C/min). L'énergie nécessaire à ce faire est mesurée. Lors de la transition, une réaction endothermique ou exothermique se produit. Cette variation par rapport à la référence est enregistrée et ensuite reprise dans un thermographe, qui est spécifique pour le procès [10].

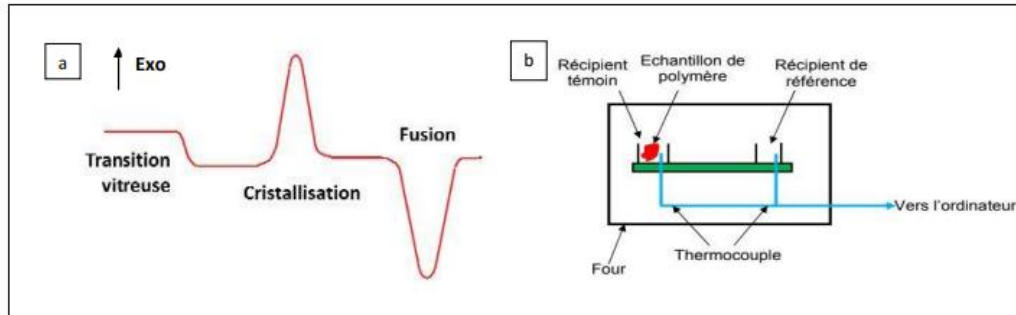


Figure II.14 : (a) Transition thermique dans les polymères, (b) Principe de l'analyse enthalpique différentielle d'un polymère.

II.3.2. Condition opératoire :

Le cycle de température indique sur la figure II.15 est appliqué sur tous les échantillons analysés :

- Refroidissement des échantillons pendant 2 min à la température -80°C
- La température va augmenter de -80°C à 100°C avec une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Les échantillons sont restés 2 min à la température -80°C
- Refroidissement des échantillons du 100°C à -80°C à la même vitesse

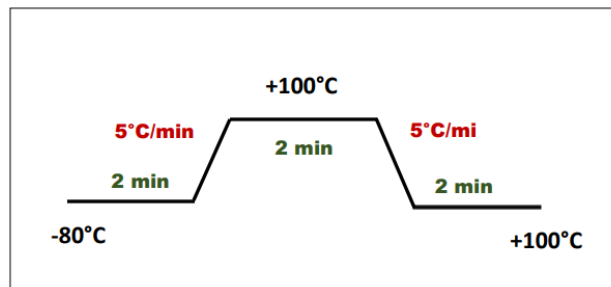


Figure II.15 : le cycle de température

Les thermogrammes du composite IBOA/CLR à différentes concentrations massiques allant de 100% CLR jusqu'à 0% CLR sont présentés dans la figure II.17 en présence toujours de 0.5% en HDDA et 0.5% en Darocur. Le CLR a une température de transition nématique-isotrope T_{NI} à 70°C et une température de transition smectique-nématique T_{SN} à -46.64°C . Sa température de transition vitreuse est autour de -90°C [11] que nous n'avons pas pu les voir vu que la sensibilité du la DSC utilisée ou on commence les analyses de -80°C .

Le monomère IBOA a une température de transition vitreuse autour de 47°C. La température de transition nématique isotrope T_{NI} nous n'avons pu les voir pour les autres mélanges vus que nous avons un réseau de polymère ou les molécules CLR sont encapsulés au sein du ce réseau qui empêche sa mobilité.

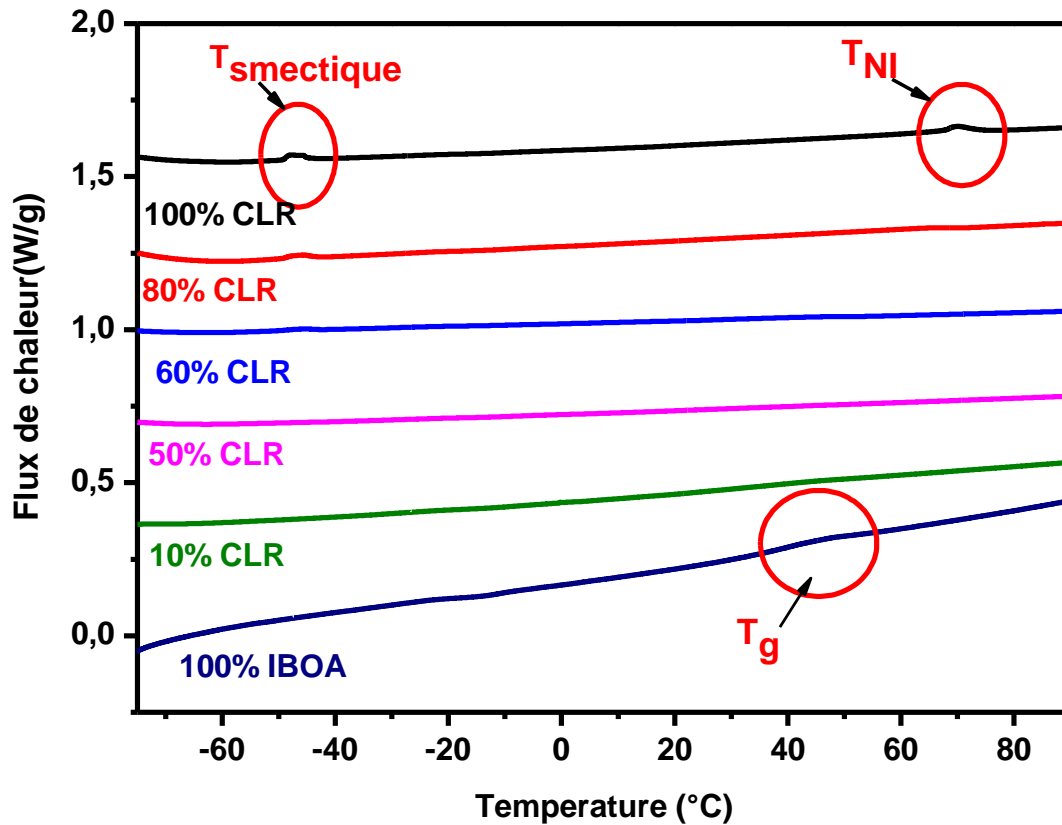


Figure II.16: thermogramme du mélanges IBOA /CLR

II.4. Analyse mécanique dynamique (DMA) :

II.4.1. Principe :

L'analyse mécanique dynamique nous permettons la détermination des propriétés mécaniques, qualitatives et quantitatives d'un matériau soumis à une sollicitation cyclique donnée en fonction de la température, du temps et de la fréquence. L'étude du comportement viscoélastique sur une large plage de fréquence et de température permet d'obtenir des informations non seulement sur les propriétés mécaniques essentielles pour les applications, mais aussi sur les mouvements moléculaires et la structure d'un matériau [12]



Figure II.17: Dispositif DMA Q800 de TA Instruments

Considérons une déformation sinusoïdale appliquée à l'échantillon ; celui-ci va réagir avec un certain temps de retard de par son caractère viscoélastique. Une différence de phase est ainsi observée entre la déformation appliquée et la réponse, les principales grandeurs obtenues sont : les modules de conservation E' , le modules de perte E'' , le modules dynamique E^* ou et le facteur de perte $\tan \delta$.

- **Module dynamique (E^*)**: mesure de la résistance globale / déformation
 $E^* = \text{contrainte}/\text{déformation}$
- **Module élastique (E')** : aptitude du matériau à stocker l'énergie mécanique fournie
 $E' = (\text{contrainte}/\text{déformation}) \cdot \cos\delta$
- **Module visqueux (E'')** : aptitude du matériau à dissiper l'énergie (sous forme de chaleur)
 $E'' = (\text{contrainte}/\text{déformation}) \cdot \sin\delta$
- **$\tan \delta$** : Energie dissipée lors d'un cycle de sollicitation, mesure de l'amortissement
 $\tan \delta = E''/E'$

Lors d'un cycle de chargement, le module de stockage (E') est correspondu à la rigidité et la récupération de la forme initiale du polymère. Le module de perte (E'') détermine le comportement d'amortissement, qui représente la capacité du polymère à disperser l'énergie mécanique. L'état optimal de la transition vitreuse est indiqué par le mouvement moléculaire interne et le maximum en $\tan \delta$ lorsque le matériau présente un mouvement moléculaire coopératif à longue portée compatible avec l'écoulement du caoutchouc, la déformation permanente ou les deux (selon la structure moléculaire). Il existe plusieurs types des modes qu'on peut l'utiliser pour l'étude DMA, mais pour notre travail on a utilisé le mode tension.

Cette étude a été faite à l'aide un appareil DMA Q800 de TA Instrument d'un balayage de température de l'ambiante jusqu'à 200°C avec une vitesse de chauffage 5°C / min et une fréquence de 1HZ.

II.4.2. Caractérisation par DMA :

Pour comprendre l'effet d'agent réticulant sur la température de transition vitreuse T_g , nous avons analysé différents échantillons à base du monomère IBOA avec différentes concentration en HDDA (0% 0,5% et 5%) avec un 0.5% de Darocur. La figure II.18 représente l'évolution du module de stockage E' en fonction de la température pour les trois concentrations en HDDA. Nous remarquons que les modules de stockage ont des valeurs très élevées au début qui décroît par

l'augmentation de la température jusqu'à atteindre le plateau caoutchouteux. Ce module diminué d'une façon significative avec la diminution de la concentration de l'agent réticulant HDDA.

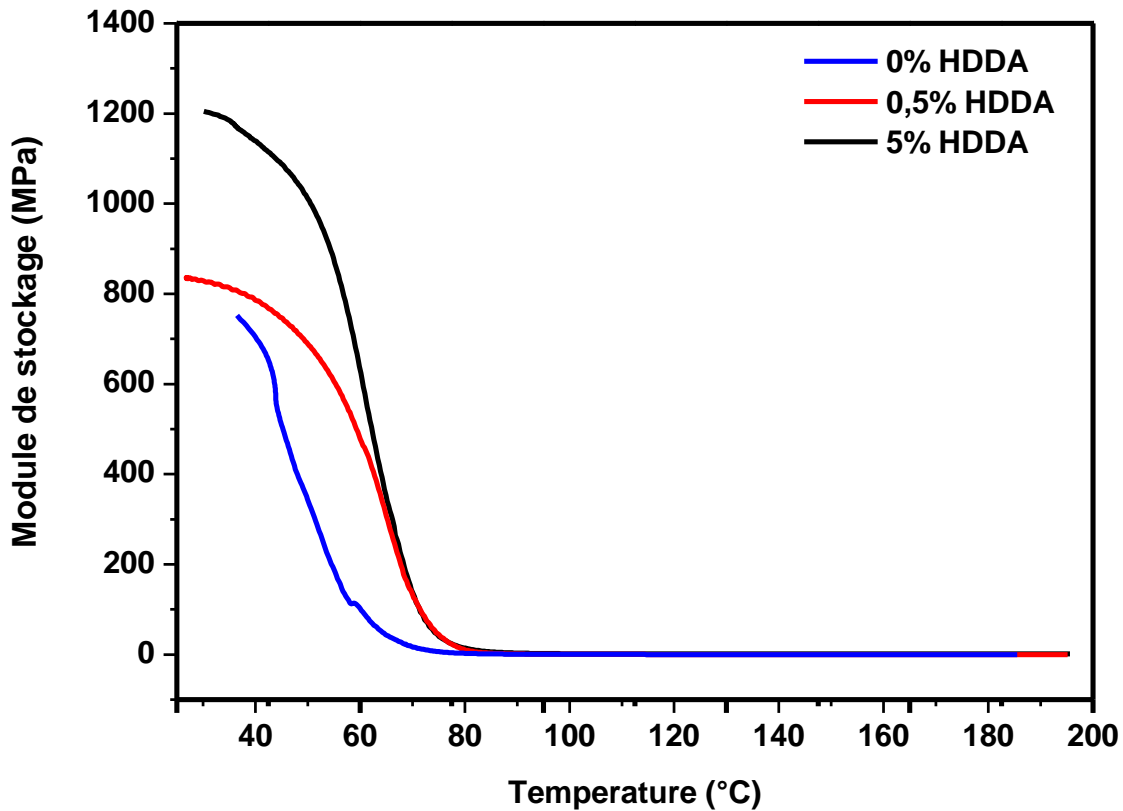


Figure II.18: le module de stockage E' d'IBOA à la présence de 0.5% Darocur en fonction de la concentration du HDDA

La figure II.19 montre la variation du module de perte E'' en fonction de la température pour les trois mélanges avec les différentes concentrations en HDDA. Nous observons que les E'' au début de chauffage sont pratiquement identiques pour les différentes concentrations en HDDA. Ils se diminuent lors du passage de l'état vitreux aux plateaux caoutchouteux ou nous remarquons que les mélanges en absence du HDDA atteint ce plateau rapidement par rapport aux mélanges en présence en HDDA.

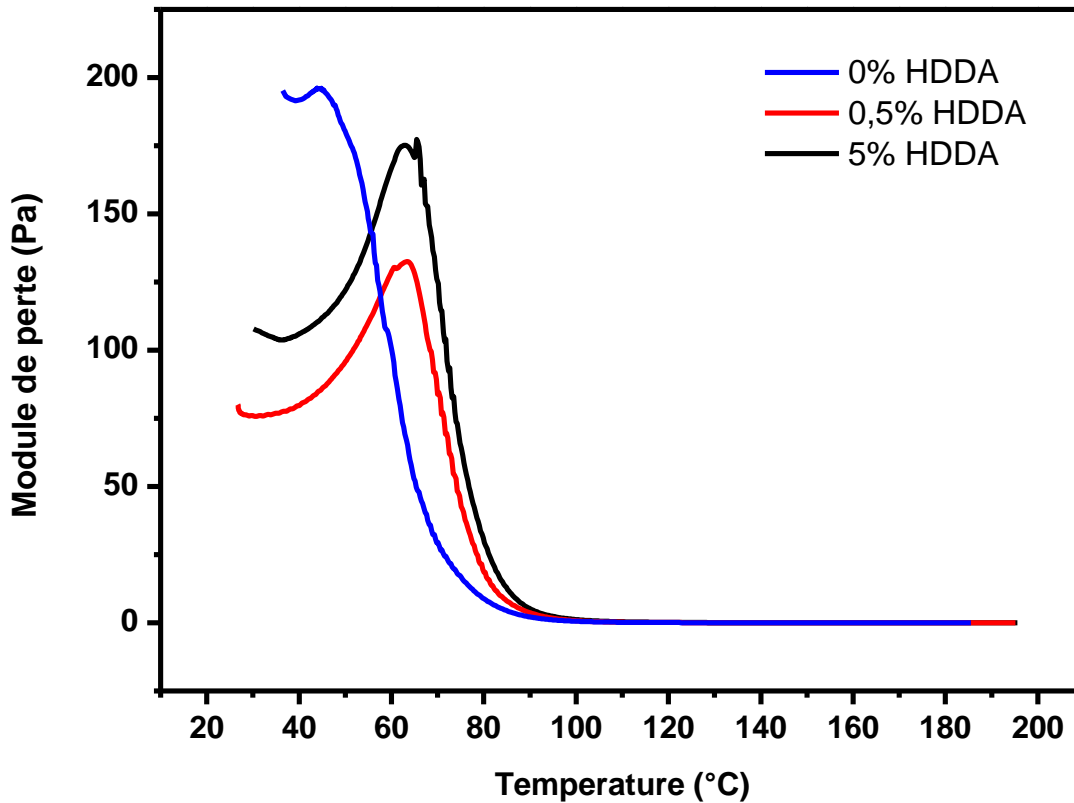


Figure II.19 : le module de perte E'' d'IBOA à la présence de 0.5% Darocur en fonction de la concentration du HDDA

La figure II.20 représente l'évolution du facteur de perte en fonction de la température pour les mélanges à différentes concentrations en HDDA. Le maximum des pics représente la température de transition vitreuse T_g ou nous constatons que cette transition ne change pas par la variation de la concentration du HDDA dans le mélange. Ce qui confirme que la présence de l'agent réticulant ne s'influe pas sur la température de transitions vitreuse (T_g).

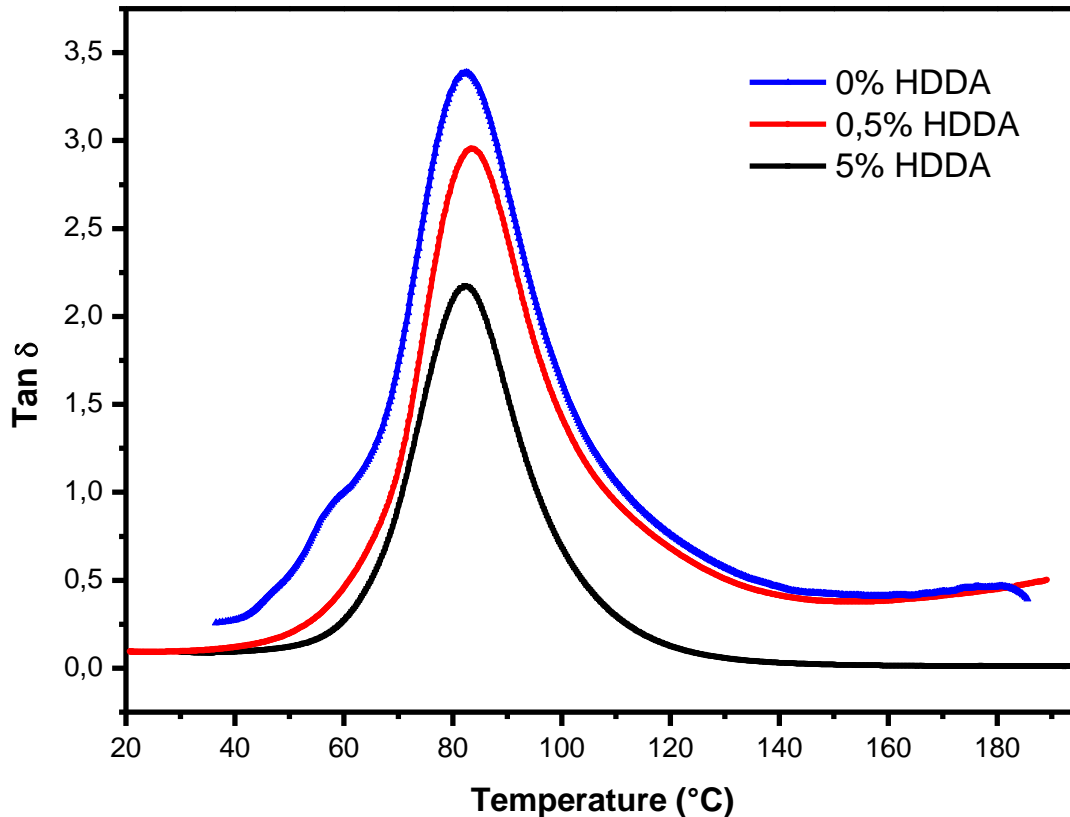


Figure II.20 : la variation du $\tan \delta$ d'IBOA à la présence de 0.5% Darocur pour différentes concentrations d'agent réticulant (HDDA)

Pour comprendre l'effet du cristal liquide recyclé sur la température de transition vitreuse d'IBOA dans le mélange IBOA/CLR, nous avons utilisé la DMA pour analyser plusieurs échantillons à différentes concentrations en cristal liquide recyclé CLR. La figure II.21 illustre la variation du module de stockage E' en fonction de la température à différentes concentrations du CLR dans le mélange IBOA/CLR avec un 0,5% Darocur et 0,5% en HDDA.

Nous remarquons que le monomère IBOA possède le module de stockage le plus élevé autour de 1000 MPa. Ce module montre une diminution remarquable avec l'augmentation de la concentration du cristal liquide recycle dans tous les mélanges. Pour la composition à 70% IBOA / 30% en CLR montre que son module du stockage est le plus faible 50MPa qui signifie la souplesse du réseau polymère/CLR qui est dû à la présence du CLR qui provoque la flexibilité de ce dernier. La figure II.22 illustre l'évolution de module de perte E'' pour les différentes concentrations du CLR. Cette figure nous montre qu'on nous avons une diminution du module E'' avec l'augmentation de

concentration du CLR dans le mélange, ou on remarque que la concentration 100 % IBOA possède le module de perte le plus élevé ce qui signifie la rigidité du réseau qui devient flexible et souple en présence du CLR ou nous avons un module E'' faible autour de 50MPa pour les mélange à 30% en CLR.

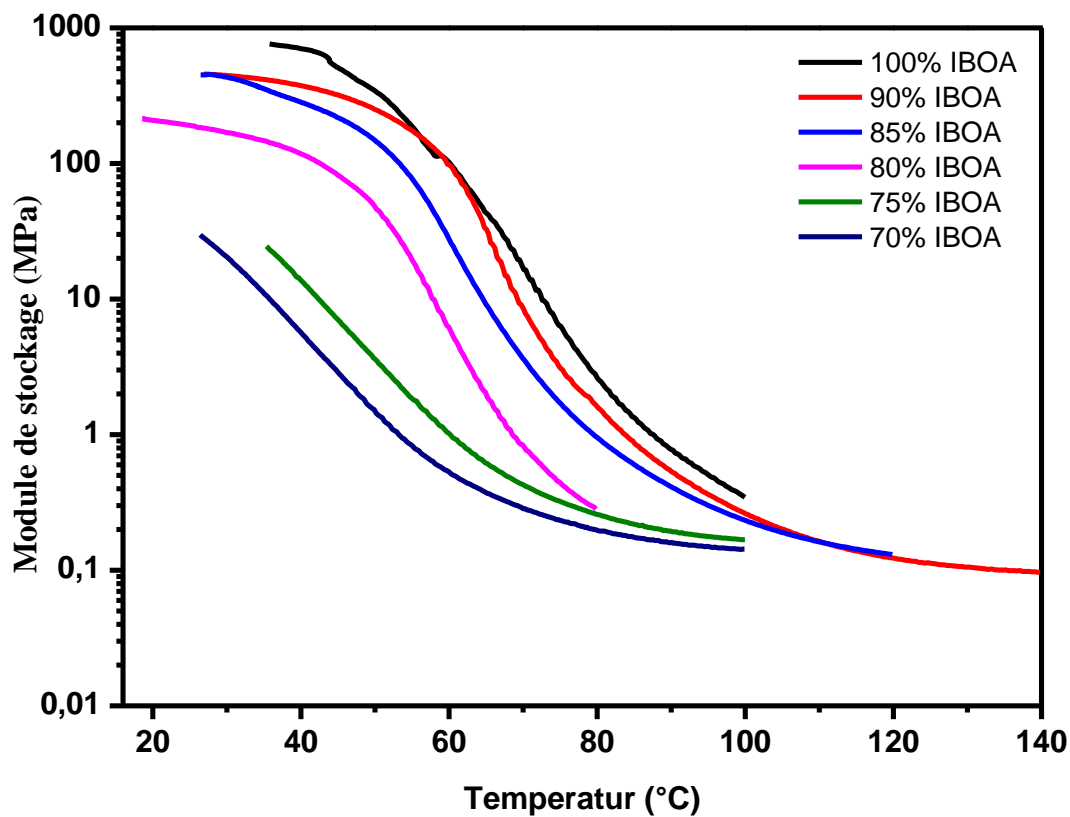


Figure II.21: le module de stockage E' des mélanges IBOA/CLR en fonction de la température

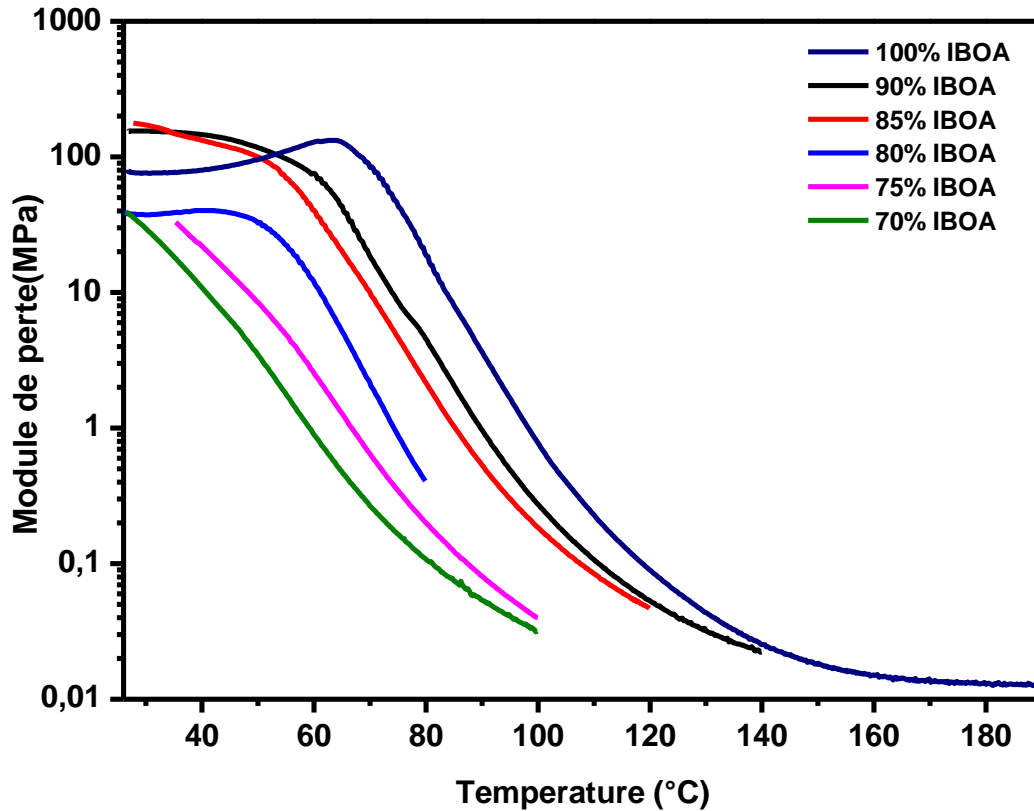


Figure II.22: le module de perte E'' des mélanges IBOA/CLR en fonction de la température

La variation du $\tan \delta$ en fonction de la température est présentée dans la figure II.23 obtenue pour les mélanges à base IBOA/CLR avec 0.5% Darocur et 0,5% HDDA à différentes concentrations du CLR. Nous observons une diminution au niveau du pic de $\tan \delta$, ce pic qui signifie la diminution de la T_g du monomère IBOA dans le mélange par l'augmentation de la concentration du CLR. Les valeurs de T_g sont regroupées dans le tableau II.8 en fonction de la concentration du CLR.

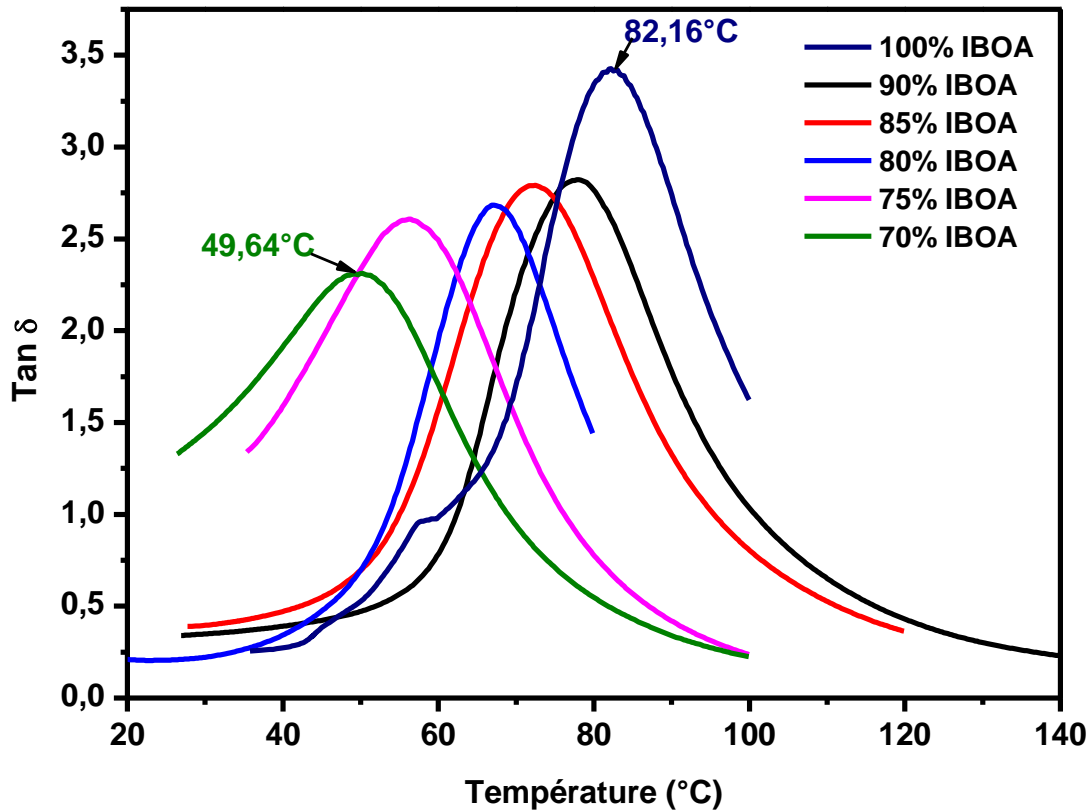


Figure II.23: la variation du tan δ des mélanges IBOA/CLR en fonction de la température

Concentration (%) de IBOA	100%	90%	85%	80%	75%	70%
Tg (°C)	82,16	78,1	72,14	67,39	56,24	49.64

Tableau II.5 : Les températures de la transition vitreuse des mélanges IBOA/CLR obtenu par l'étude DMA

D'après le tableau précédent, nous remarquons une diminution de la Tg du monomère IBOA par l'augmentation de la concentration du CLR dans le mélange, la figure II.24 représente cette variation en fonction des différentes concentrations d'IBOA. Nous remarquons clairement la diminution de la température de transition vitreuse (Tg) par l'augmentation de la concentration du CLR dans le mélange (effet plastifiant de CLR). La présence de 25% en CLR provoque une diminution de l'ordre de 32°C ce qui est important pour les applications de ces matériaux composites. Nous avons pas pu faire l'analyse des mélanges riche en CLR puisque nous obtenons

des pastilles très flexibles où les températures T_g sont inférieurs à l'ambient, et avec la DMA disponible au sein du notre laboratoire on ne peut pas travailler à des bases température. Pour cela nous avons compléter cette étude par une autre étude rhéologique afin de confirmer ces résultats.

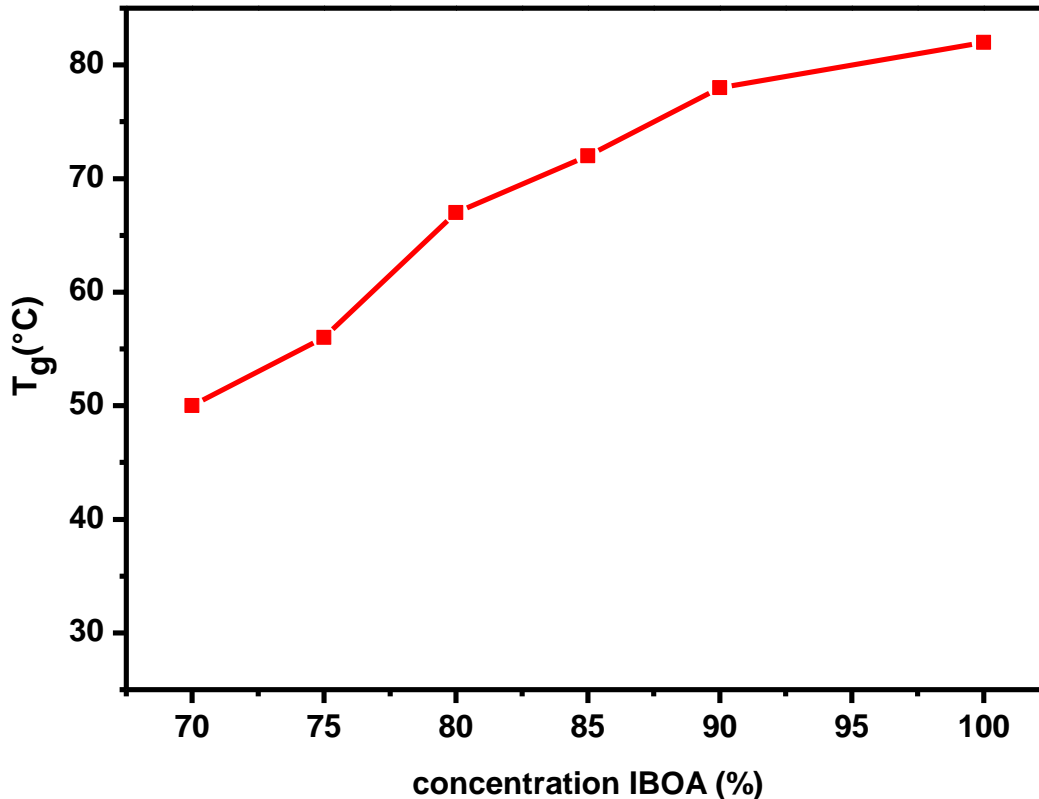


Figure II.24: La variation de la T_g des mélanges (IBOA/CLR) en fonction de concentration de IBOA.

II.5. Etude Rhéologique :

II.5.1. Principe :

« Etymologiquement, la rhéologie est une discipline qui traite l'écoulement, des déformations des matériaux sous l'action des contraintes. ».[13] La rhéologie, est un mot inventé par Bingham en 1929 à partir du verbe grec « rheo » couler et de « logos » étude, qui est l'étude des écoulements et des déformations. Devant l'impuissance de la théorie de l'élasticité et de la mécanique des fluides (théories élaborées au 19e siècle) à décrire et à expliquer les propriétés de matériaux aux comportements mal définis et intermédiaires entre celui du solide élastique parfait (ou les contraintes sont proportionnelles aux déformations) et celui du fluide newtonien (ou les contraintes

sont proportionnelles aux vitesses de déformation), il est apparu nécessaire d'élaborer cette nouvelle discipline. Les études expérimentales s'attachent à mesurer les propriétés de l'écoulement des matériaux tandis que les approches théoriques cherchent les équations constitutives reliant contraintes et déformations [14]. Elle a pour objectif d'étudier les comportements rhéologiques des matériaux reliés à ses réponses mécaniques aux conditions de sollicitation, pour déterminer plusieurs disciplines fondamentales : la résistance des matériaux, mécanique des fluides, la plasticité ... Les propriétés rhéologiques peuvent être mesurées à l'aide d'un Rhéomètre, Le principe de la rhéologie dynamique consiste à imposer une déformation oscillatoire sinusoïdale en cisaillement [15]

Les principales grandeurs obtenues sont : les modules de conservation G' , le modules de perte G'' , le modules dynamique G^* , le facteur de perte $\tan \delta$ et la viscosité complexe η^*

- **Module dynamique G^*** : mesure de la résistance globale à déformation

$$G^* = G'(\omega) + i G''(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} [\cos \delta + i \sin \delta]$$

- **Module élastique G'** : aptitude du matériau à stocker l'énergie mécanique fournie

$$G' = (\text{contrainte/déformation}) \cdot \cos \delta$$

- **Module visqueux G''** : aptitude du matériau à dissiper l'énergie (sous forme de chaleur)

$$G'' = (\text{contrainte/déformation}) \cdot \sin \delta$$

- **$\tan \delta$** : Energie dissipée lors d'un cycle de sollicitation, représente le déphasage entre la contrainte et la déformation

$$\tan \delta = G''/G'$$

- **La viscosité complexe η^*** est une mesure de la résistance générale du matériau à l'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega}$$

Avec : γ_0 déformation maximal, σ_0 contrainte visqueuse, ω la pulsation

- **Dispositif expérimental :**

Le rhéomètre que nous avons utilisé pour notre étude rhéologique est un rhéomètre rotatif à déformation imposée Discovery Hybrid (Discovery Hybrid HR-2) de TA Instrument (figure II.25). La géométrie choisie dans notre expérience est une géométrie parallèle plane- plane, d'un diamètre de plateaux de 25 mm et un entrefer de 1mm. Le rhéomètre est constitué d'un four thermostat dans lequel les deux planes parallèles sont placés sous atmosphère inerte d'azote. Il est équipé d'un dispositif à effet Peltier qui permet le contrôle de la température. Les essais ont été réalisés à balayage de température de 0°C jusqu'à 100°C. Les tests sont effectués dans le domaine viscoélastique linéaire et nous avons choisi une déformation à 2%.

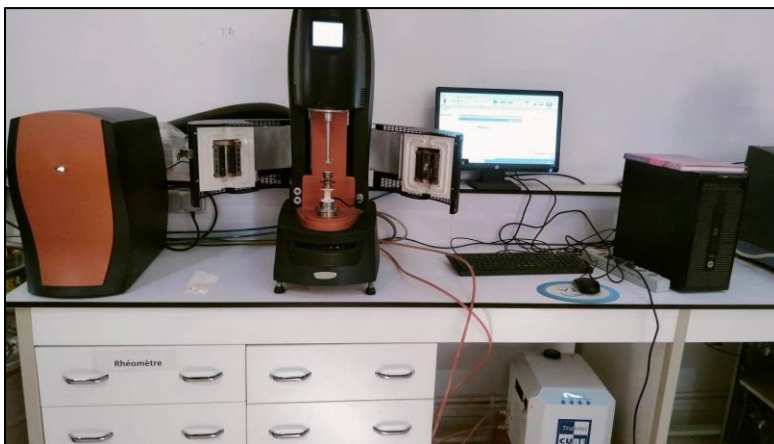


Figure II.25 : Rhéomètre discovery TA instrement, mode plan-plan

II.5.2. Résultat obtenu par le Rhéomètre :

Les figures II.26 et II.27 représentent la variation du module élastique G' et du module visqueux G'' mélanges IBOA/CLR à différentes concentrations allant de 100% jusqu'à 80% en IBOA avec 0,5% en HDDA et 0,5% en Darocur respectivement. Nous remarquons que la valeur de module élastique G' (ou le G'') du système IBOA est autour de 100 MPa intermédiaire qui divise les résultats en deux parties. Les compositions qui ont une concentration supérieure à 50% IBOA possèdent les valeurs les plus élevées du module élastique G' (ou le G'') qui diminuent avec l'augmentation de concentration de CLR par ce que pour les faibles concentrations du CLR (inférieur à 50%) ajoutés jouent un rôle de renfort qui améliorent les propriétés mécaniques de la matrice polymérique. La diminution de module élastique G' (ou le G'') en fonction de l'augmentation de concentration de CLR est due de la faible rigidité du réseau IBOA/CLR.

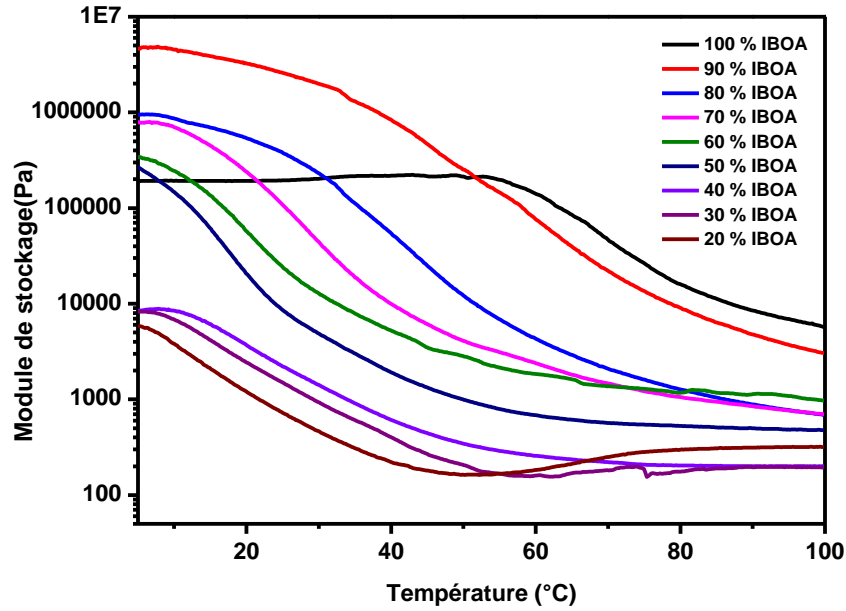


Figure II.26 : La variation du module élastique G' pour des différentes concentrations d'IBOA en fonction de la température.

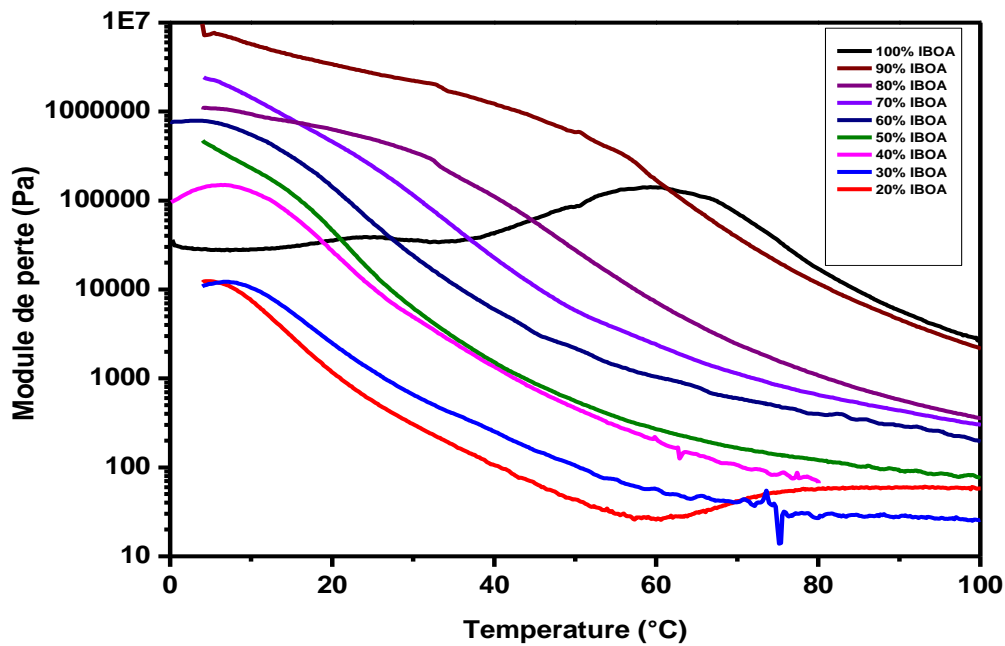


Figure II.27 : La variation du module visqueux G'' pour des différentes concentrations d'IBOA en fonction de la température.

La figure II.28 montre la variation du $\tan \delta$ (facteur de perte) en fonction de la température des mélanges à différentes concentrations en CLR. La température de transition vitreuse T_g représente le maximum du pic de cette courbe. La température de transition vitreuse de l'IBOA est autour de

69.57°C. Nous remarquons une diminution de la Tg IBOA par l'augmentation de la concentration du CLR ou la présence de 80% en CLR la température de transition vitreuse diminue jusqu'à 6.36 °C. Ce qui devient le réseau IBOA/CLR flexible et souple qui est important pour les applications électro-optiques des films PDLC. D'après ces résultats, nous avons tracé la courbe présentée dans la figure II.29 qui montre la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration du cristal liquide recyclé dans les mélanges initiaux

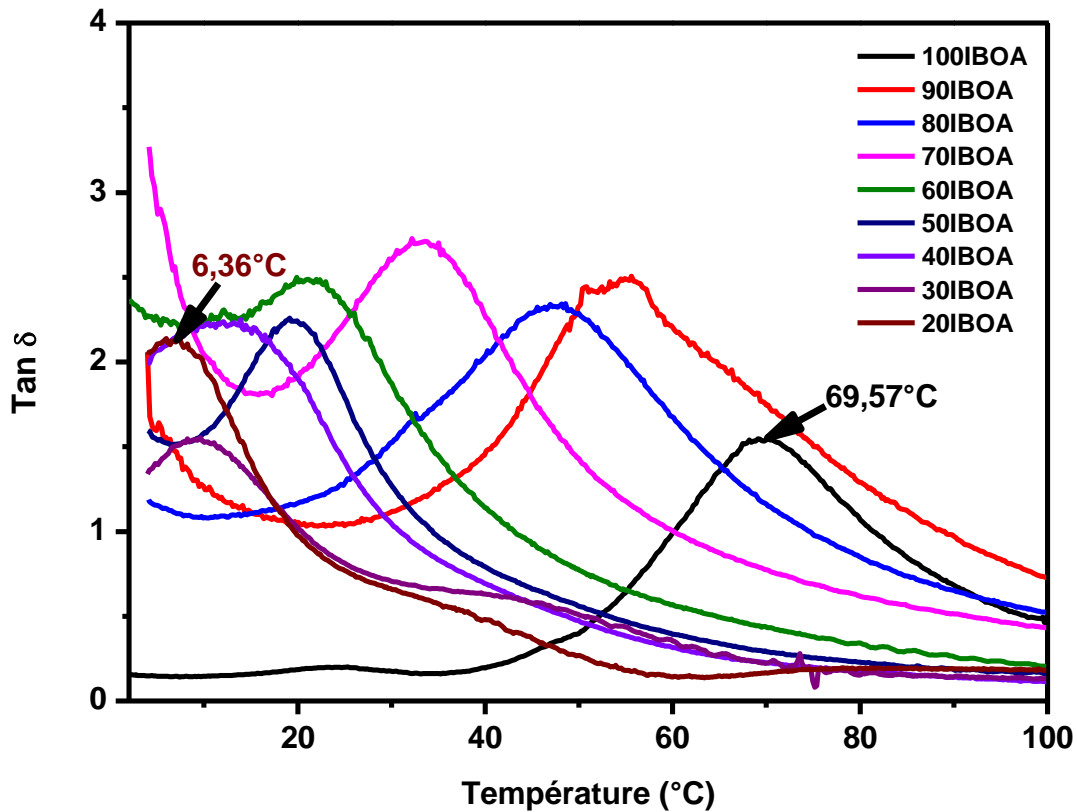


Figure II.28 : Module de facteur de perte (tan delta) en fonction de la température avec différents pourcentage d'IBOA

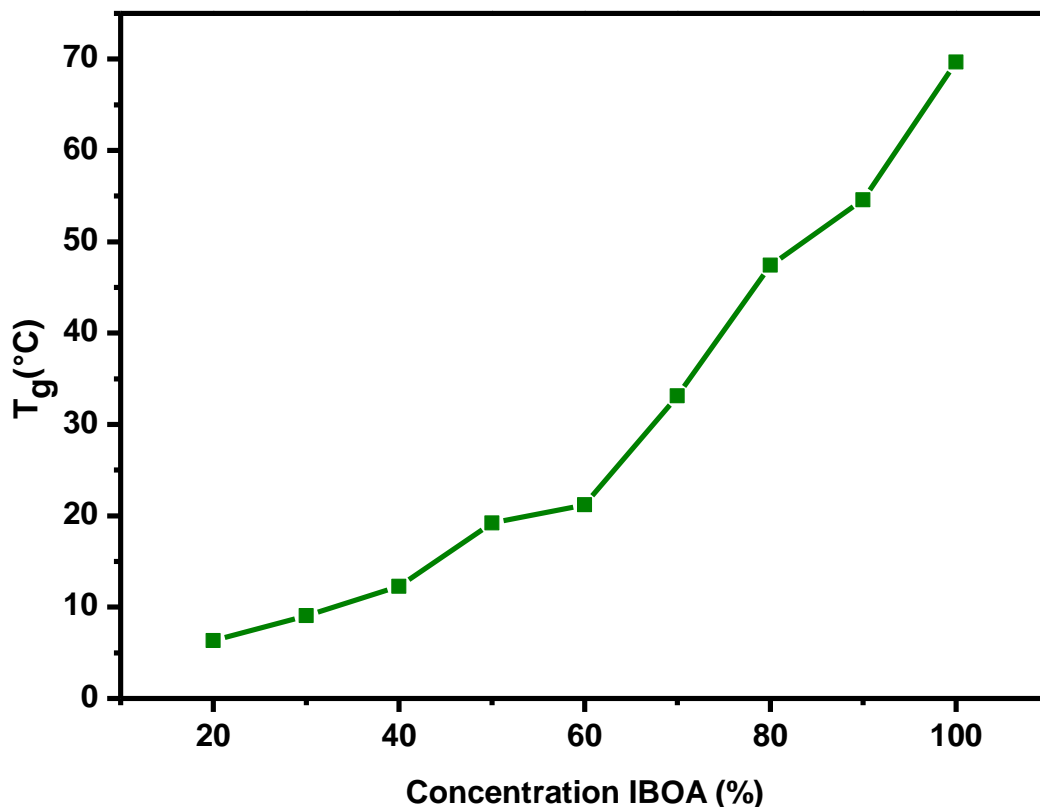


Figure II.29 : Température de transition vitreuse en fonction de différent pourcentage d'IBOA.

La figure suivante représente la superposition des températures de transitions vitreuses obtenues par la DMA et le Rhéomètre. A l'aide de la DMA nous n'avons pu faire toute la gamme de concentration vu l'absence de l'azote liquide au sein de notre laboratoire LRM qui est nécessaire pour travailler à basse température. Pour compléter cette étude nous avons travaillé avec le rhéomètre ou nous avons pu analyser tous les mélanges IBOA/CLR. Nous remarquons que la T_g du poly-IBOA diminue par l'augmentation de la concentration du CLR dans le mélange. Cette évolution est identique pour les deux techniques utilisées ou nous avons un très bon accord entre les résultats obtenus par DMA et par rhéomètre.

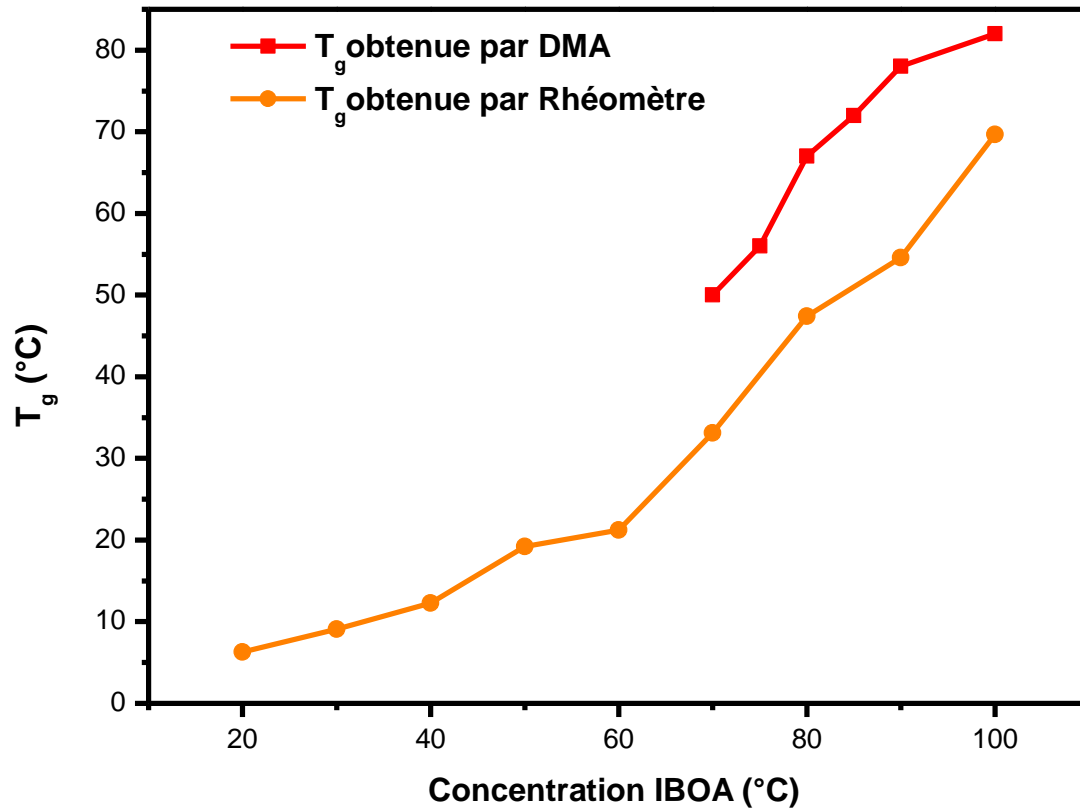


Figure II.30 : superposition de la température de transition vitreuse des composites IBOA/CLR a différentes concentrations par la DMA et le rhéomètre

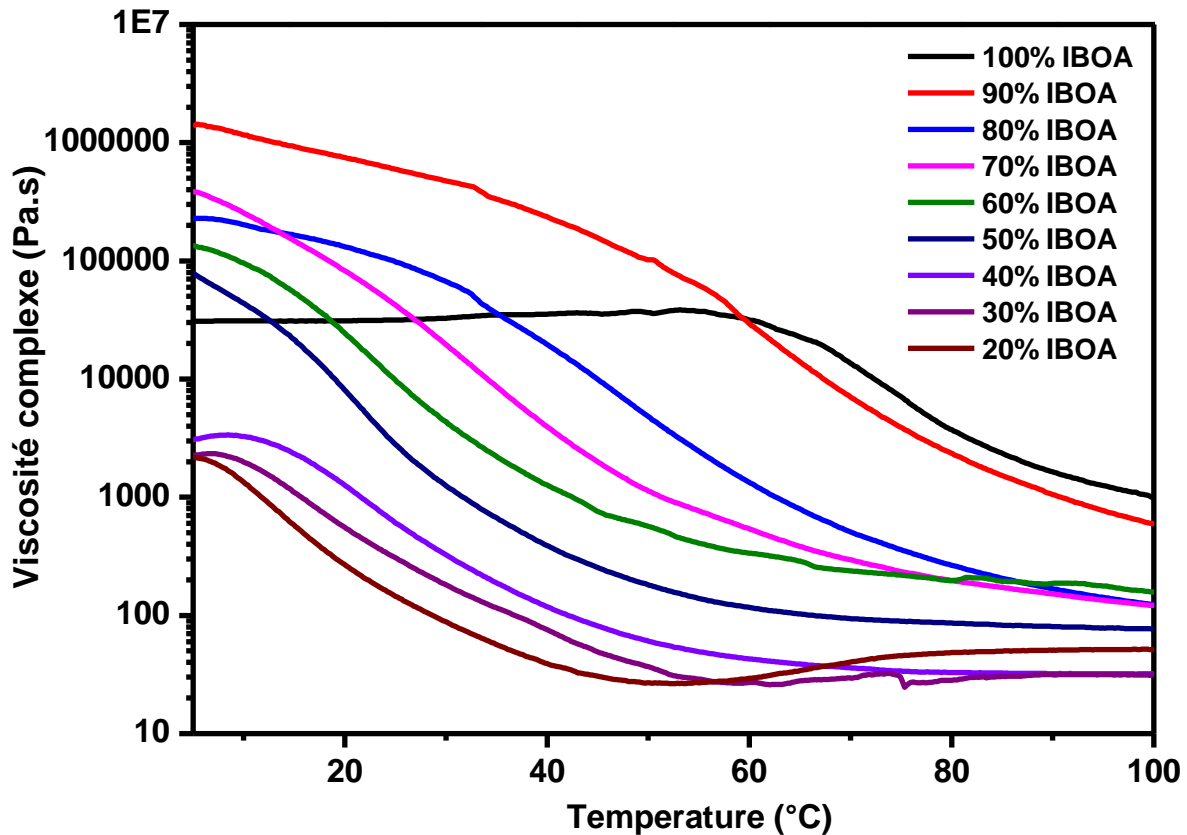


Figure II.31 : la variation de la viscosité complexe en fonction de la température avec différents pourcentage d'IBOA

La figure II.31 présente l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la température des matériaux à différent concentration d'IBOA et du CLR. Nous remarquons que la viscosité du poly-IBOA est autour de 30 MPa. Les compositions avec une concentration égale ou supérieure à 50% en IBOA possèdent les valeurs les plus élevés de la viscosité qui diminuent avec l'augmentation de concentration de CLR dans le mélange (inférieur à 50%). Ces résultats confirment que le CLR est un matériau visqueux et comme nous avons dit précédemment qu'il joue le rôle d'un renfort.

III. Etude électro-optique :

Pour effectuer l'analyse des propriétés électro-optiques du mélanges des cristaux liquides, il faut d'abord préparer des cellules électro-optiques occupé par les mélanges monomérique / cristal liquide (film PDLC), puis les placés sous rayonnement UV afin obtenir une séparation de phase.

III.1. Montages électro-optiques :

On peut étudier la caractérisation électro-optique d'un matériau par l'application d'un champ électrique pour étudier sa réponse électro-optique. La source lumineuse utilisé pour notre travail est la lumière rouge de longueur d'onde 630 nm prévenant d'un laser, la figure II.33 représente le dispositif expérimental de cette caractérisation qui possède:

- Une source de lumière rouge (Laser : LASOS Laser technik GmbH)
- Un générateur de tension (Selectronic : F = 2 Hz- 2MHz), associé à un amplificateur de tension (VS max = 350V)
- Une photodiode reliée un convecteur courant-tension ;
- Un convecteur courant-tension reliée à une carte d'acquisition ;
- Un multimètre utilisé pour la lecture et le contrôle de la tension appliquée à l'échantillon
- Une carte d'acquisition et de commande (DAS 1602).

Ce dispositif est contrôlé par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel (VIEWDAC,version 2.20). L'avantage de ce banc, est que nous pouvons atteindre des tensions plus élevées jusqu'à 350 V.

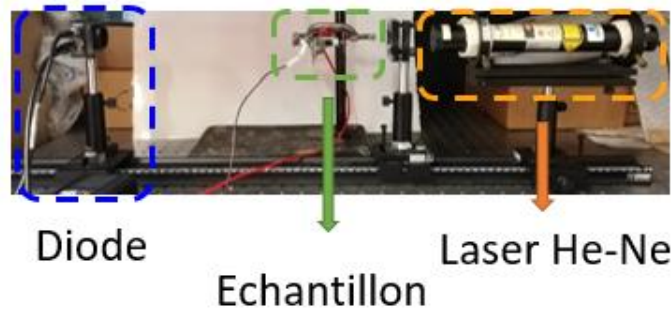


Figure II.32 : Schéma du montage utilisé pour l'étude électro-optique.

Les films PDLC sont placés entre des électrodes transparentes (Verre en ITO) [16] et les mesures sont faites de telle façon que le faisceau laser soit perpendiculaire aux électrodes. Un signal sinusoïdal amplifié dont l'amplitude est représentée sur la figure II.33 est appliqué sur l'échantillon. La fréquence du signal est fixée à 1 KHz.

Une photodiode a été mise à une distance environ de 37 cm du porte-échantillon. L'acquisition des données a été faite en utilisant un PC équipé d'une interface de type DAS 1602. Les courbes obtenues sont données en transmission lumineuse T en (%) par rapport à la tension V . Un cycle d'application de cette tension de haut vers bas dure 120 s. Un temps de mesure supplémentaire de 60 s pour surveiller le comportement de relaxation de la transmission à l'état OFF. La même procédure a été répétée plusieurs fois en utilisant les tensions appropriées.

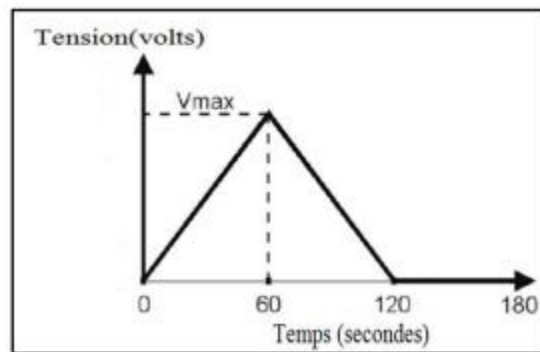


Figure II.33 : Rampe de tension appliquée

III.2. Résultat obtenu :

Cette étude a été faite au niveau de l'Unité Matériaux et Transformation UMET à l'université de Lille 1 (France) vu qu'on a eu un problème technique au niveau de montage électro-optique au sein de laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de l'Université de Tlemcen (Algérie) ou nous n'avons pas pu faire cette étude électro-optique. La figure II.34 représente la variation de la transmittance en fonction de la tension appliquée d'un film à base de 50%IBOA/50%CLR en présence de 0.5% en HDDA et 0.5% Darocur. Cette figure montre un transmittance maximal à l'état ON (T_{ON}) autour de 95% et une transmittance à l'état OFF (T_{OFF}) à 55% du à la transparence du films PDLC avant la montée et après la descente. Ces résultats nous confirment l'application électro-optique du cristal liquide recyclé CLR.

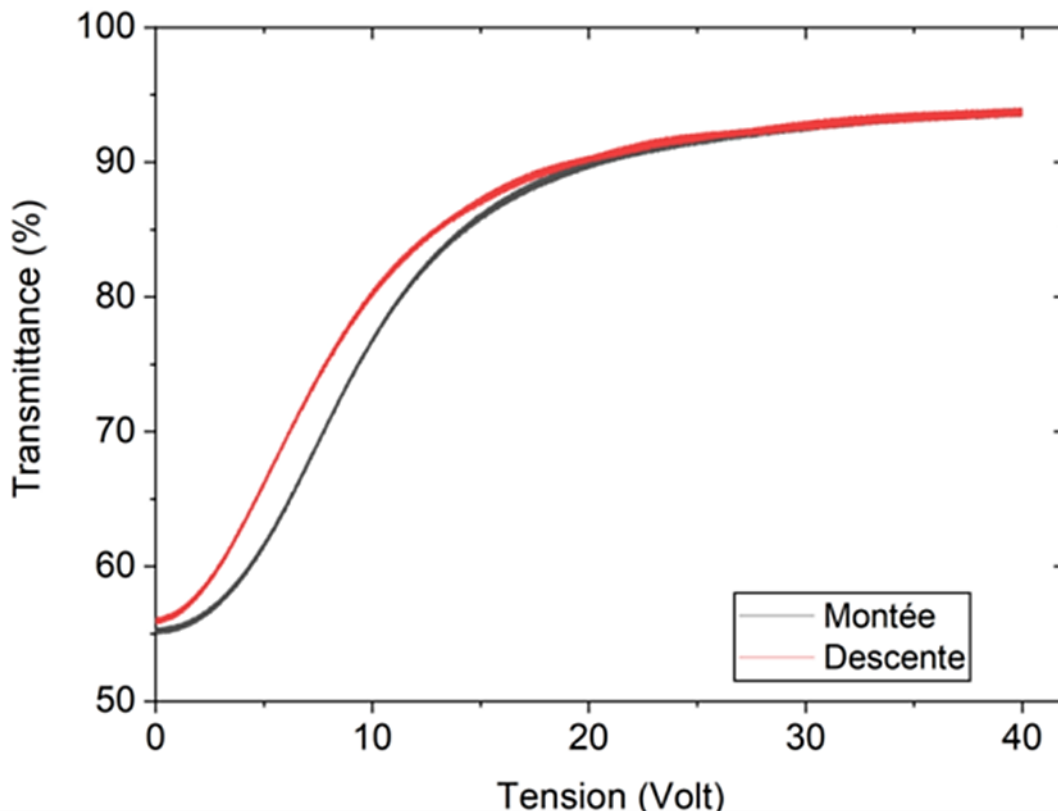


Figure II.34 : Réponse électro-optique d'un film PDLC (IBOA/CLR) (50%/50%)

IV. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons fait l'étude des films PDLC de deux systèmes IBOA / CLR et IBOA-2-EHA / E7 par différentes techniques de caractérisation. Nous avons commencé par une analyse spectroscopique infrarouge (FTIR) pour voir les bandes caractéristiques de nos matériaux et les suivre pendant la polymérisation. Ensuite, nous avons étudié leurs morphologies à l'aide d'un microscope optique à lumière polarisée (MOP). Leurs propriétés thermiques ont été étudiées par l'analyse enthalpique calorimétrique (DCS), l'analyse mécanique dynamique (DMA) nous a permis d'étudier les propriétés mécaniques dynamiques, aussi nous avons fait une étude rhéologique à l'aide d'un rhéomètre. L'étude des propriétés électro-optiques des films PDLC à base de l'IBOA/CLR nous avons montré une bonne réponse électro-optique.

VI. Références:

- [1] Kamann, S., Oppel, E., Liu, F., Reichl, F. X., Heinemann, L., & Högg, C. Evaluation of isobornyl acrylate content in medical devices for diabetes treatment. *Diabetes Technology & Therapeutics*, 21(10), 533-537, 2019.
- [2] Raust, J. A., Houillot, L., Save, M., Charleux, B., Moire, C., Farcet, C., & Pasch, H. Two dimensional chromatographic characterization of block copolymers of 2-ethylhexyl acrylate and methyl acrylate, P2EHA-b-PMA, produced via RAFT-mediated polymerization in organic dispersion. *Macromolecules*, 43(21), 8755-8765, 2010
- [3] Liao, J., & Ye, D. Improving ZnO photoinitiation efficiency by surface reaction with 2-hydroxy-2-methylpropiophenone. *European Polymer Journal*, 147, 110293,2021.
- [4] Hien, L. X., Thanh, D. M., & Tai, N. H. Influence of Darocur 1173 photoinitiator on the photocrosslinking and properties of UV-cured coatings based on an epoxidiacrylate oligomer and hexanediol diacrylate monomer. *Vietnam Journal of Chemistry*, 56(6), 761-766 , 2018.
- [5] Jinqian, L., Zhao, Y., Gao, H., Wang, D., Miao, Z., Cao, H., ... & He, W. Polymer dispersed liquid crystals doped with CeO₂ nanoparticles for the smart window. *Liquid Crystals*, 49(1), 29-38,2022.
- [6] Bhargava, R., Wang, S. Q., & Koenig, J. L. FTIR microspectroscopy of polymeric systems. *Liquid chromatography/FTIR microspectroscopy/microwave assisted synthesis*, 137-191,2003.
- [7] Farcas, F., Mouillet, V., Besson, S., Battaglia, V., Petiteau, C., & Le Cunff, F. Identification et dosage par spectrometrie infrarouge a transformee de Fourier des copolymeres SBS et EVA dans les liants bitumineux. 2009
- [8] Beaudoin, M. A. Structure moléculaire et polymorphisme liquide cristallin: synthèse, caractérisation et simulation atomistique de cristaux liquides. *Library and Archives Canada= Bibliothèque et Archives Canada*, Ottawa, 2008.
- [9] Pellat-Finet, P. *Optique de Fourier: Théorie métaxiale et fractionnaire*. Springer Science & Business Media,2009

- [10] Queant, C., Blanchet, P., Landry, V., & Schorr, D. Comparison of two encapsulation systems of UV stabilizers on the UV protection efficiency of wood clear coats. *Journal of Polymer Engineering*, 39(1), 94-103.2018
- [11] Moundougou, I., Bouberka, Z., Fossi Tabieguia, G. J., Barrera, A., Derouiche, Y., Dubois, F., ... & Maschke, U. End-of-Life Liquid Crystal Displays Recycling: Physico-Chemical Properties of Recovered Liquid Crystals. *Crystals*, 12(11), 1672, 2022
- [12] Jakes, J. E., Hunt, C. G., Zelinka, S. L., Ciesielski, P. N., & Plaza, N. Z. Effects of moisture on diffusion in unmodified wood cell walls: A phenomenological polymer science approach. *Forests*, 10(12), 1084.2019
- [13] Fallacara, A., Manfredini, S., Durini, E., & Vertuani, S. Hyaluronic acid fillers in soft tissue regeneration. *Facial Plastic Surgery*, 33(01), 087-096.2017
- [14] Boukhsib, A., Khamar, L., Kadiri, M. S., Khallaki, K., & Omari, L. Rheological behaviour modelling of phosphoric acid produced from Moroccan phosphate rocks. *Indian Chemical Engineer*, 65(1), 14-24.2023
- [15] Gérard, T. Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA) (Doctoral dissertation, Paris, ENMP), 2013.
- [16] Bouriche, A., Bedjaoui Alachaher, L., & Maschke, U. Phase behaviour and electro-optical response of systems composed of nematic liquid crystals and poly (2-ethylhexylacrylate). *Liquid Crystals*, 45(5), 656-665, 2018

BUSINESS MODEL CANEVAS (BMC)

BUSINESS MODEL CANEVAS (BMC)

I. Valeurs proposées :

Face à l'accroissement rapide des quantités de Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE), le recyclage et la réutilisation de ces déchets sont devenus des enjeux économique et écologique importants pour le pays. Les DEEE rassemblent désormais tout l'électroménager, l'électronique, la téléphonie, les téléviseurs et les ordinateurs. Face à l'inflation de la production des écrans plats à cristaux liquides (LCD), le développement des solutions de recyclage est obligatoire pour récupérer des matériaux pouvant être réutilisés tels que :

- Les plastiques
- Les métaux ferreux
- Le graphène
- Le verre
- Le mercure
- L'indium
- Les cartes électroniques
- Les cristaux liquides
- La sensibilisation des collectes pour la récupération urbaine des écrans LCD

II. Clients :

- D'une manière générale, ces produits sont réservés aux entreprises de fabrication (Condor , IRIS ...) ou à titre exemple les cristaux liquides récupérés peut réutiliser pour la fabrication des dalles des écrans tv, des téléphones mobiles
- Nous pouvons être en collaboration avec le CET pour les biens de l'environnement
- Nos produits sont réservés aussi au public

III. Relation avec les entreprises :

Sans clients, pas d'entreprise ! La gestion de la relation client est une stratégie de management visant la satisfaction client et favorisant sa fidélisation.

BUSINESS MODEL CANEVAS (BMC)

L'un des facteurs essentiels à la croissance d'une entreprise est l'optimisation et l'entretien d'une bonne relation client.

De ce fait, nous devons soigner notre relation client pour rendre votre entreprise prospère.

En bien respectant les principes suivants, nous pouvons rendre nos clients plus heureux :

- L'écoute,
- La définition d'une bonne stratégie,
- Le design de l'expérience du client : la formalisation du parcours de votre client en prenant en compte plusieurs canaux, et sur le diagnostic de chaque client cible.
- L'approche multicanale : à travers les emails, le téléphone, les SMS, le courrier postal, les réseaux sociaux ou encore les sites web.

IV. Canaux :

La concurrence est atteinte par l'utilisation d'une certaine moyenne de vente de nos produits. En général en utilisant les canaux locaux, les réseaux sociaux et les sites web. Ces derniers permettront aux clients ainsi que nos clients potentiels de trouver facilement nos informations importantes (produit et/ou services que nous proposons, horaires d'ouvertures, adresse de nos bureaux, d'avoir contact direct avec notre personnel...) , comme nous pouvons vendre directement au fabricants ainsi on peut être en collaboration avec eux , nous pouvons créer notre propre salle d'exposition , on vas participer aussi à des salons professionnels et événements de l'industrie

V. Partenaires :

Pour notre projet nous avons besoin des partenaires parmi les :

- Condor Electronics
- IRIS Algérie
- Jumia (pour tous ce qui est emballages)
- Des autres fournisseurs pour l'emballage
- CET (centre enfouissement technique) (ministre d'environnement)

BUSINESS MODEL CANEVAS (BMC)

- Laboratoire de recherche université de Tlemcen (pour faire les analyses périodiques)
- Yalidine (pour la livraison)
- Nord et ouest Express (pour la livraison)

VI. Activité :

Les écrans LCD en fin de vie sont soumis à un processus de démontage pour la séparation de divers composants précieux. Ce processus consiste tout d'abord en un démantèlement ordonné comprenant un recyclage séparé des cartes électroniques, des tubes d'éclairage pouvant contenir du mercure, des métaux, des polymères et d'autres pièces de valeur. Compte tenu de leur intérêt technologique et économique, cette investigation s'intéresse particulièrement au recyclage et à la valorisation des molécules CL et de l'oxyde d'indium étain (ITO) des panneaux LCD en fin de vie.

VII. Ressources :

Pour notre projet, nous avons besoin spécialement des déchets des écrans LCD en fin de vie, ainsi nous avons besoin de :

- Equipement de recyclage spécialisés (les machines de désassemblage, les systèmes de purification)
- Equipe de travail qualifié et formé dans le recyclage des écrans LCD
- Mise a disponibilité des solvants utilisés dans le travail

VIII. Cout :

Dans ce projet, on parle d'un écran LCD ou bien d'un ensemble des matériaux entrant dans la fabrication des produits à consommation à savoir les télévisions, les ordinateurs, les tablettes ...

A fin de ce projet, notre étude concerne la gestion des déchets DEEE comme suit :

BUSINESS MODEL CANEVAS (BMC)

1. La mise en place un système de récupération de ces déchets délaissé par la population et cela se fait par :

- Centre d'enfouissement technique implanté à travers la région qui sont sous la direction du ministre d'environnement

- Boxe de récupération qui sera posés approximer

- Méthodes et moyens de récupération basée surtout sur moyens de transports et capacité de stockage

2. Après la récupération des différents matériaux nous envisageons la réutilisation dans les mêmes domaines d'applications et mêmes dans d'autres applications.

Organigramme

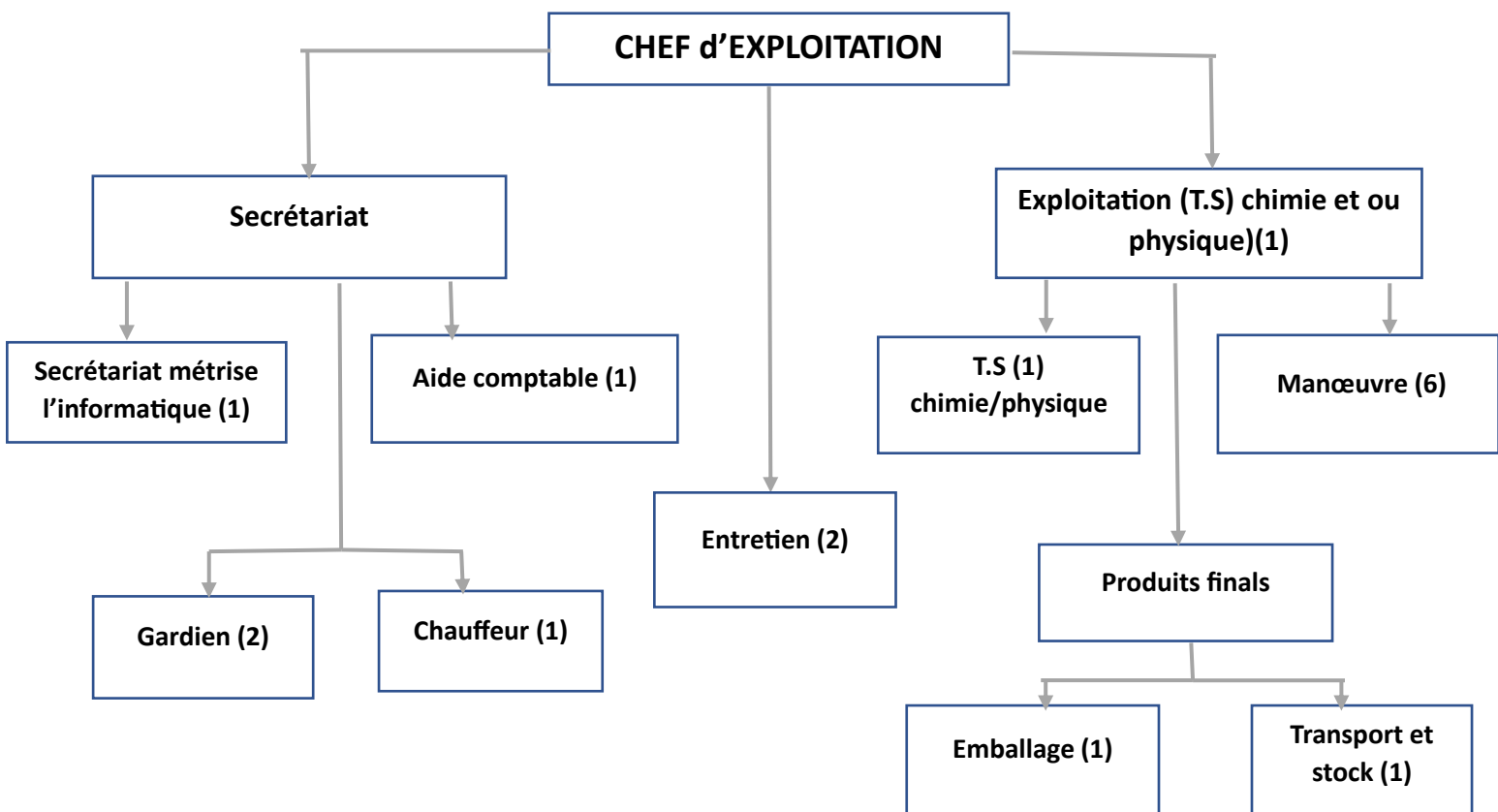


Figure B.1 : Organigramme du personnel

BUSINESS MODEL CANEVAS (BMC)

Estimation salariaire du personnel de gestion de l'unité de recyclage									
Profils	Nombre	salaire de base	Salaire				TOTAL	SALAIRE M	MONTANT
			IMPOT	Assurance	congé	prime			
Ingénieur	1	40000	4000	4000	1000	10000	19000	59000	59000
Technicien	2	32000	3200	3200	800	9000	16200	48200	96400
Electro-mécan	2	30000	3000	3000	800	9000	15800	45800	91600
Chofeur	1	26000	2600	2600	750	7500	13450	39450	39450
secrétaire B	1	28000	2800	2800	650	7000	13250	41250	41250
TS,informatique	1	32000	3200	3200	800	9000	16200	48200	48200
Aide comptable	1	32000	3200	3200	800	9000	16200	48200	48200
Manœuvre	10	22000	2200	2200	600	6000	11000	33000	330000
Gardien	2	22000	2200	2200	600	6000	9000	31000	62000
Femme de ménage	1	18000	1800	1800	400	4000	8000	26000	26000
Estimation des salaires a la somme de un million six cents quatre vinght huit milles sept cent quatre vinght di								TOTAL HT	842 100,00
MONTANT ANNUEL =842100*12= 10 105 200,00 Dinars									
MONTANT ANNUEL =Dix million cent cinq milles deux cent dinars									

Figure B.2 : Estimation salariée du personnel de gestion de l'unité de recyclage

BUSINESS MODEL CANEVAS (BMC)

Estimation quantitative estimative de montage d'une unité de recyclage					
N°	Digniation des taches	unité	Quantité	Prix unitaire	Montant
1	Location d'un local de 350m2 pendant 4 ans	U	48 mois	20000	960000
2	Aménagement de local sur 350 m2	U	1	800000	800000
3	Aménagement d'une aire stockage	m2	100	4000	400000
4	Fourniture et pose de table de trille de dimension 1,6*3 m	U	2	36000	72000
5	Rélisation d'ouvrage de concassage des produits trillés de capacité 20 m3	U	1	1000000	1000000
6	Tapier roulant électrique 0,75*4 m	U	1	750000	750000
7	Fourniture et pose de bacs a solvant en fibre model rotatif équipé capacité 20 m3	U	1	600000	600000
8	Confection et mise en place d'un tamis de récupération en acier inoxydable y compris pompe	U	1	800000	800000
9	Achat de camion d'exploitation 6 tonnes	U	1	8000000	PM
10	fourniture de materiel de traitement de produit finie tel que :	ENS	ENS	18000000	18000000
	Recipient de 2 litre				
	Balance (mg-100 grammes)				
	Ph mètre (1)				
	Distillateur (1)				
	Bain ultrason (2)				
	Solvant				
Pipette (500 mm) (10)					
11	Fourniture et mise en place des equipements à savoir :	ENS	ENS	1000000	1000000
	Matériels bureautiques (Bureau , chaise , table ,,,)				
	Fourniture et mise en place d'un réseau d'informatique +sponsoriseme				
12	Fourniture et pose d'un poste transformateur 64 KVA	U	1	750 000	750000
13	Montant des produits consommable (eau , électricité , gaz , téléphone , internet ,,,)	ENS	ENS	1 200 000	1200000
13	Fourniture et instalation de système de surveillance de l'ensemble de l'unité de production	ENS	ENS	1000000	1000000
Total Général					26372000
Arrêter la péésente estimation a la somme de : Vighint six millions trois cent soixante douze mille Dinars					

Figure B.3 : estimation quantitative estimative de montage d'une unité de recyclage

BUSINESS MODEL CANEVAS (BMC)

Estimation en DA			
Numéro	Designiation des étapes de creation	Montant	Observation
1	Estimation quantitative de montage	26 372 000	
2	Estimation salariaire du personnel	10 105 200	
3	Divers et imprévus	500000	FRF
Total		36 977 200	

Figure B.4 : estimation totale du projet

Le montant estimative de création d'une unité de recyclage revient à la somme en Dinars algérien de : **Trente-six million neuf cent soixante-dix-sept mille deux cents Dinars (36 977 200,00 DA)**

IX. Revenue :

L'unité de production de recyclage des écrans LCD conçue pour la récupération des produits entrant dans une chaîne de production qui peut atteindre une capacité de 4 tonnes de écrans LCD durant une période de 3 mois

Les quantités réalisées dans ce processus de récupération est recyclage des écrans LCD est reste toujours estimative est dépend de : la quantité récupérée de produit, la manière de récupération, le temps de récupération et le taux de commercialisation

BUSINESS MODEL CANEVAS (BMC)

Estimation en Dinars des composants			
Composants	Quantité (kg)	Prix unitaire	Montant
Métaux F	1571,7156	1500	2357573,4
Plastique	933,3324	600	559999,44
Métaux N F	391,209	424	165872,616
Carte Eléct	226,90122	30000	6807036,6
verre	3000	200	600000
CL	4	2000000	8000000
Indium	1	32200	

Figure B.5 : estimation en dinars des composants recyclés

XI.BMC :

Partenaires clés	Activités	Propositions	Relation	Clients
<ul style="list-style-type: none"> •Condor Electronics •IRIS Algerie •Jumia (pour tous ce qui est emballages) •CET (centre enfouissement) 	<ul style="list-style-type: none"> *Démontage des écrans LCD *séparation des composants *démantèlement ordonné 	<ul style="list-style-type: none"> •Les plastiques •Les métaux ferreux •Le graphène •Le verre 	<ul style="list-style-type: none"> *Livraison gratuit *Produit de la bonne qualité et introuvable *Garantie *les cadeaux 	<p style="text-align: center;">Les entreprises de fabrication</p>

BUSINESS MODEL CANEVAS (BMC)

<p>technique) (ministre d'environnement)</p> <ul style="list-style-type: none"> •Laboratoire de recherche université de Tlemcen (pour faire les analyses périodiques) •Yalidine (pour la livraison) •Nord et ouest Express (pour la livraison) *Production de vitrage 	<p>*Valorisation des CL et oxyde d'indium</p> <p>*Remplissage des produits finales</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Le mercure •L'indium •Les cartes électroniques •Les cristaux liquides <p>*Sensibilisation des collectes pour la récupération urbaine des écrans LCD</p>		
	<p>Resources</p> <p>Les écrans LCD avec des caractéristiques bien détaillés (année, model, type, équipement)</p> <p>Equipe de travail</p>		<p>Canaux</p> <p>Site web</p> <p>Réseaux sociaux</p> <p>Livraison</p>	
<p>Coûts</p> <p>Le montant estimative de création d'une unité de recyclage revient à la somme de en Dinars algérien : Trente-six million neuf cent soixante-dix-sept mille deux cents Dinars (36 977 200,00 DA)</p>		<p>Revenus </p> <p>Métaux F 1500 DA/Kg</p> <p>Plastique 600 DA/Kg</p> <p>Métaux N F 450 DA/Kg</p> <p>Carte Eléct 30000 DA/Kg</p> <p>Verre 5000 DA/Kg</p> <p>CL 2000000 DA/Kg</p> <p>Indium 32200 DA/Kg</p>		

Figure B.6 : Tableau BMC

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a porté sur des études des matériaux composites polymères/cristaux liquides, l'objectif principal est d'élaborer et de caractériser ces matériaux de type PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal) qui consiste à la dispersion aléatoire des microgouttelettes de cristal liquide dans une matrice polymère transparente.

Cet mémoire est divisé en deux parties, la première consiste à étudier les propriétés thermophysiques des mélanges polymères/cristaux liquides par différentes techniques de caractérisation dans la deuxième partie nous avons mis l'accent sur l'élaboration, la caractérisation et l'étude électro-optiques des films PDLC à base des monomères acryliques IBOA et des cristaux liquides recyclé CLR.

Dans le premier chapitre nous avons traité la partie bibliographique, qui récapitule les généralités sur les polymères, les cristaux liquides et les PDLC, ainsi nous avons exposé une généralité sur les écrans LCD et le processus de recyclage des cristaux liquides à partir de ces écrans LCD.

Ensuite, dans le deuxième chapitre nous avons donné une description détaillée des techniques de caractérisation utilisées lors de notre travail. Le principe de fonctionnement et le mode opératoire de la Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR), l'analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC), la microscopie optique à lumière polarisée (MOP), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et le rhéomètre. Dans ce chapitre nous avons discuté les résultats obtenus :

- L'analyse spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR) nous a permis d'identifier les différentes bandes caractéristiques de nos systèmes et nous avons confirmé la disparitions de la bande C=C après 50 min de polymérisation.
- L'étude par MOP nous a permis d'étudier la morphologie des matériaux composites polymère/CLR à différentes températures ou nous avons observé un réseau dense avec une dispersion homogène du CLR dans la matrice IBOA .
- Les différentes températures de transition vitreuse (T_g), smectique-nématique (T_{S-N}) et nématique-isotrope (T_{N-I}) du CLR ont été déterminé à l'aide de la DSC.

CONCLUSION GENERALE

- Les résultats obtenus par l'analyse dynamique (DMA) ont montré que l'HDDA n'a aucune influence sur la température de transition vitreuse T_g de l'IBOA. L'augmentation de la concentration du CLR dans le mélange IBOA/CLR provoque une diminution la T_g de l'IBOA.
- Une étude rhéologique a été faite pour confirmer les résultats obtenus par la DMA et par la DSC. Nous avons observé que le cristal liquide recyclé joue le rôle d'un renfort qui améliore les propriétés mécaniques de l'IBOA. Un très bon accord avec les résultats obtenus par DMA où la température de transition vitreuse T_g de l'IBOA diminue avec l'augmentation de la concentration du CLR dans le mélange polymère/CLR.
- Des tests électro-optiques ont été faite à université de Lille 1 des films PDLC à base de l'IBOA/ HDDA/Darocur avec le cristal liquide recyclé qui montre une bonne réponse électro-optique qui consacré la qualité du notre cristal liquide recyclé.

Le troisième chapitre est sacré à la présentation du Busniss Model Canvas BMC où nous présentons notre projet de recyclage à partir des écrans LCD.

En perspectives :

Dans l'avenir, plusieurs axes de recherche pourront nous permettre d'élargir et de compléter ce travail de mémoire vers différentes directions :

- ✓ Le recyclage des différents matériaux tels que le plastique, les cartes électroniques, les métaux, les cristaux liquide etc...
- ✓ L'identification des différents cristaux liquides du cristal liquide recyclé à l'aide des techniques de caractérisations telle que la GC-MS, HPLC, RMN,....
- ✓ Il est intéressant d'approfondir l'étude des propriétés électro-optiques des films PDLC à base des différentes matrices polymères avec les cristaux liquides recyclés.

Résumé : Ce travail a porté sur l'étude expérimentale des matériaux composites polymère/cristal liquide recyclé. Leurs propriétés optiques et électro-optiques uniques les rendent appropriés pour des applications dans divers domaines technologiques. Notre étude a porté d'un premier temps sur l'élaboration des mélanges à base IBOA/CLR et IBOA-2EHA / CLR avec différente concentration massiques du CLR en présence du photo-amorceur. Darocur 1173 et l'agent réticulant (HDDA). La caractérisation à l'aide d'un FTIR a été faite pour identifier les différentes bandes caractéristiques, le microscope optique à lumière polarisée permet d'étudier la morphologie du nos système et la DSC nous permettra de déterminer les différentes températures de transition (T_g , T_{N-I} , T_{S-N}). La variation de la température de transition vitreuse a été étudiée à l'aide de l'analyse mécanique dynamique DMA et le rhéomètre. Les résultats électro-optiques nous confirment l'application électro-optique du cristal liquide recyclé CLR.

Mot clé : Cristal liquide recyclé (CLR), matériaux composite PDLC, monomère acrylique, caractérisation électro-optique.

Abstract : This work focused on the experimental study of polymer/liquid recycled crystal composites. Their unique optical and electro-optical properties make them suitable for applications in various technological fields. Our study focused initially on the development of mixtures based on IBOA/CLR and IBOA-2EHA/CLR with different mass concentration of CLR in the presence of photo-primer Darocur 1173 and crosslinking agent (HDDA). FTIR characterization was done to identify the different characteristic bands, the polarized light optical microscope to study the morphology of our system and DSC will allow us to determine the different transition temperatures (T_g , T_{N-I} , T_{S-N}). The variation of the glass transition temperature was studied using the dynamic mechanical analysis DMA and rheometer. The electro-optical results confirm the electro-optical application of the recycled liquid crystal CLR.

Key words: Recycled liquid crystal (CLR), PDLC composite materials, acrylic monomer, electro-optical characterization.

ملخص: يتضمن هذا العمل دراسة تجريبية لمواد مركبة من بوليمير و كريستال سائل معاد تدويره. تتميز هذه المواد بخصائص بصرية و كهروضوئية فريدة من نوعها ما جعلها مناسبة للعديد من التطبيقات. في البداية قمنا بتحضير عدة IBOA/CLR و كذلك من IBOA-2EHA/CLR كما اننا قمنا بإضافة عامل التشابك خلاط بتركيزات مختلفة من HDDA و كذا Darocur1173. استطعنا ملاحظة النطاقات المميزة المختلفة لهذه العينات بفضل التوصيف باستعمال FTIR. كما اننا قمنا بدراسة شكل هذه العينات بواسطة المجهر الضوئي MOP. هذا و قد سمح لنا جهاز DSC بتحديد درجات حرارة الانتقال (T_g , T_{N-I} , T_{S-N}). كذلك قمنا بدراسة التباين في درجة الحرارة باستخدام DMA, Rhémetre. دون ان ننسى الدراسة الكهروضوئية التي استطعنا من خلالها التأكد من التطبيق الكهروضوئي للكريستال السائل المعاد تدويره CLR

الكلمات المفتاحية : الكريستال السائل المعاد تدويره CLR . المواد المركبة PDLC . مونومير اكريليك . التوصيف الكهروضوئي