

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

**Université ABOU-BEKR BELKAID Tlemcen
Faculté des sciences
Département de physique**

**Thèse de doctorat présentée pour
l'obtention du grade de**

DOCTEUR EN PHYSIQUE

Option : Polymères

Présentée par

Mme AYYAT Née HADJOU BELAID Zakia

**Cinétique de séparation de phases dans les
mélanges polymères/cristaux liquides**

Soutenue publiquement le 20/03/2013 devant le jury composé de:

Professeur Boufeldja TABTI	Université de Tlemcen	Président du jury
Professeur Lahcène MECHERNENE	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Directeur de recherche Ulrich MASCHKE	UMET, CNRS, USTL, France	Examineur
Professeur Abdelkader BERRAYAH	Université de Tlemcen	Examineur
Professeur Driss AINAD-TABET	Université de Sidi-Bel-Abbès	Examineur
Professeur Nassira BENHARRATS	Université d'USTO Oran	Examineur

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

**Université ABOU-BEKR BELKAID Tlemcen
Faculté des sciences
Département de physique**

**Thèse de doctorat présentée pour
l'obtention du grade de**

DOCTEUR EN PHYSIQUE

Option : Polymères

Présentée par

Mme AYYAT Née HADJOU BELAID Zakia

**Cinétique de séparation de phases dans les
mélanges polymères/cristaux liquides**

Soutenue publiquement le 20/03/2013 devant le jury composé de:

Professeur Boufeldja TABTI	Université de Tlemcen	Président du jury
Professeur Lahcène MECHERNENE	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Directeur de recherche Ulrich MASCHKE	UMET, CNRS, USTL, France	Examineur
Professeur Abdelkader BERRAYAH	Université de Tlemcen	Examineur
Professeur Driss AINAD-TABET	Université de Sidi-Bel-Abbès	Examineur
Professeur Nassira BENHARRATS	Université d'USTO Oran	Examineur

A ma mère

A mon père

A mon mari

A mes enfants

A mes frères et sœurs

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration, entre le Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules (LRM) de l'Université de Tlemcen et L'Unité des Matériaux et de Transformations (UMET) de l'Université de Lille1, France, sous la direction du professeur Lahcène MECHERNENE. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude pour son suivi constant et ses orientations fructueuses.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Ulrich MASCHKE, directeur de recherche au CNRS, qu'il trouve en ces mots, toute ma gratitude et toute ma reconnaissance pour le travail accompli durant mes quatre stages. J'ai eu, à apprendre avec lui, beaucoup dans le domaine de la science des matériaux polymères et PDLCs. J'ai appris avec lui la passion pour la recherche, la discipline dans le travail et la logique dans les idées. Je tiens aussi à remercier Mer U. MASCHKE pour m'avoir permis de participer à de nombreuses conférences internationales.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Boufeldja TABTI, Professeur à l'Université de Tlemcen et Doyen de la faculté des sciences, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie vivement Monsieur Abdelkader BERRAYAH, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour ces conseils judicieux et pour sa gentillesse particulière.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur Driss AINAD TABET, Professeur à l'université de Sidi-Bel-Abbès, pour avoir voulu examiner ce modeste travail.

Mes remerciements au Professeur Nassira BENCHARRATS de l'Université d'USTO Oran pour avoir accepté de siéger au jury et examiner mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des membres du l'UMET durant toute la durée de mes stages, pour leur soutien, leur conseil et leur sympathie. Je pense notamment à Yazid DEROUICHE, Fatima Zohra ABDOUNE, Fatima ELOUALI, Malika ELOUALI, Fatima ABDELMALEK, Ahmed AOUGAL, Christophe BEYENS, Yassine EGGUINE et Rachid HADJI.

Mme Z. AYYAT

Sommaire

Introduction générale

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Concepts généraux sur les polymères, les cristaux liquides et les PDLCs

I. Les Polymères.....	5
I.1. Les Réseaux de polymères.....	6
I.2. Gels de polymères	8
II. Généralités sur les Cristaux Liquides	10
II.1. Introduction	10
II.2. Définition.....	11
II.3. Les différentes phases d'un cristal liquide	12
II.3.1. La phase nématique.....	12
II.3.2. La phase cholestérique.....	13
II.3.3. La phase smectique.....	14
II.4. Types de Cristaux Liquides.....	16
II.5. Les grandeurs caractéristiques d'une phase cristal liquide.....	16
II.5.1. La biréfringence : anisotropie des indices de réfraction.....	16
II.5.2. L'anisotropie diélectrique	19
II.6. Applications des cristaux liquides	20
III. Les systèmes PDLCs	22
III.1. Définitions	22
III.2. Elaboration des matériaux PDLCs.....	23
III.2.1. La Séparation de phases ou démixtion	24
III.2.2. La séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS.....	25
III.2.3. La séparation de phases induite par la température TIPS.....	26
III.2.4. La séparation de phases induite par polymérisation PIPS.....	26
III.3. Caractéristiques électro-optiques.....	27
III.4. Fonctionnement d'un film PDLC.....	28
III.5. Configuration et encrage des gouttelettes.....	32
III.6. Applications des composites PDLCs.....	33

V. Conclusion.....	35
--------------------	----

Chapitre II : Matériaux et méthodes de caractérisations

I. Matériaux utilisé et élaboration des PDLC.....	37
I.1. Les monomères.....	37
I.2. Les Cristaux liquides.....	38
I.3. Le photoamorceur.....	40
I.4. Elaboration des systèmes polymères/cristaux liquides.....	41
II. Méthodes de caractérisation.....	42
II.1. Etude de la relaxation de la transmission.....	42
II.1.1. Dispositif expérimental.....	42
II.1.2. Interaction entre le rayonnement UV et la matière.....	46
II.1.3. Paramètres influençant la cinétique de séparation de phases dans les mélanges monomères/cristal liquide.....	50
II.2. Analyse thermique.....	53
II.3. Microscopie à lumière polarisée.....	54
II.3.1. Principe et dispositif expérimental.....	55
II.3.2. Préparation des cycles thermiques.....	56
III. Conclusion.....	58

Chapitre III : Etude thermique de la photopolymérisation

I. Introduction.....	60
II. Concepts généraux sur les propriétés thermiques des matériaux.....	62
II.1. La conductivité thermique.....	62
II.2. La capacité calorifique.....	62
II.3. La diffusivité thermique.....	63
II.4. L'effusivité thermique.....	63
III. Comportement thermique de la cellule sous irradiation UV.....	64
III.1. Comportement thermique de la cellule sans mélange.....	64
III.2. Comportement thermique du monomère TPGDA pur en présence et en absence du Laser.....	69
III.3. Comportement thermique du mélange non réactif TPGDA/CL sans photoamorceur.....	71
III.4. Comportement thermique du mélange réactif TPGDA/Lucirin TPO.....	72

III.5. Comportement thermique du mélange TPGDA/5CB en présence du photoamorceur Lucirin TPO.....	74
III.6. Comportement thermique du mélange TPGDA/E7 en présence du photoamorceur Lucirin TPO.....	79
V. Conclusion.....	83

Chapitre IV : Résultats et discussions

Partie I : Etude optique du mélange monomère/5CB	87
I.1. Etude de la relaxation de la transmission du système TPGDA/5CB	88
I.1.1. Système irradié à 1cm.....	88
I.1.2. Système irradié à 2cm.....	93
I.1.3. Système irradié à 3,5cm.....	97
I.2. Effet de la distance D sur la cinétique de séparation de phases des mélanges TPGDA/5CB (30/70%).....	100
I.3. Etude de la relaxation de la transmission du système PPGDA/5CB.....	103
I.3.1. Relaxation de la transmission du système PPGDA540/5CB.....	103
I.3.2. Relaxation de la transmission du système PPGDA900/5CB.....	106
I.4. Effet de la masse du monomère sur la cinétique de séparation de phases des mélanges PPGDA/5CB.....	109
Partie II : Etude optique du mélange monomère/ E7	113
II.1. Etude de la relaxation de la transmission du système TPGDA/E7 (30/70%).....	114
II.1.1. Système irradié à 1cm.....	114
II.1.2. Système irradié à 2cm.....	118
II.1.3. Système irradié à 3,5cm.....	122
II.1.4. L'influence de la distance D sur la cinétique de séparation de phases des films TPGDA/E7 (30/70%)	126
II.2. Etude de la relaxation de la transmission du système TPGDA/E7 (40/60%)	130
II.2.1. Système irradié à 1cm.....	130
II.2.2. Système irradié à 2cm.....	134
II.2.3. Système irradié à 3,5cm.....	137
II.2.4 L'influence de la distance D sur la cinétique de séparation de phases des mélanges TPGDA/E7 (40/60%)	139
II.3. Etude de la relaxation de la transmission du système TPGDA/E7 (50/50%).....	142
II.4. L'influence de la concentration en cristal liquide sur la cinétique de séparation de	

phases des mélanges TPGDA/E7	142
II.5. L'influence de la nature du cristal liquide sur la cinétique de séparation de phases des mélanges à base du monomère TPGDA	146
III. Conclusions.....	149
Conclusion générale	
Conclusion générale.....	151
Références bibliographiques	
Références bibliographiques.....	158
Table des figures	
Table des figures.....	168
Table des tableaux	
Table des tableaux.....	174

Introduction générale

Ce travail qui s'inscrit dans la thématique « séparation de phases et composites polymères/cristaux liquides » poursuit et complète les études déjà entreprises concernant l'élaboration et la caractérisation des mélanges polymères/cristaux liquides connus sous l'abréviation PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals). Les travaux expérimentaux de cette thèse ont été réalisés dans l'Unité Matériaux et Transformations (UMET) à l'Université de Lille 1, France.

Les films PDLC, découverts dans les années 1980 par Craighead [1], Ferguson [2,3] et Doane [4,5], consistent en une dispersion des micros ou nano-gouttelettes de cristal liquide, de bas poids, dans une matrice polymère. Leur intérêt tient à leurs intéressantes et nombreuses propriétés électro-optiques [12,17]. Ces matériaux trouvent des applications dans de nombreux domaines optiques [104] comme les vitrages à opacité contrôlée et les écrans de visualisation. Ces matériaux ont trouvé récemment des applications dans le domaine des nanotechnologies.

L'objectif de ce travail est de comprendre les différents processus qui ont lieu lors de la préparation des films PDLC par la méthode de séparation de phases [18,20] induite par polymérisation sous irradiation UV. Les systèmes choisis sont des mélanges modèles qui peuvent servir pour mieux comprendre les cinétiques de séparation de phases en mettant en évidence l'influence de la composition globale du système (nature et proportion du monomère et de cristal liquide) et des conditions d'élaboration sur la morphologie et la composition des phases ségréguées.

On étudie, dans ce travail, les propriétés thermo-optiques et morphologiques des mélanges monomères/cristaux liquides soumis au rayonnement UV. Dans cette étude, trois monomères acryliques, ayant des structures chimiques proches, ont été utilisés. Ces systèmes, qui se distinguent par leur masse molaire entre les deux fonctions réactives en bout de chaînes, permettent d'obtenir la formation des réseaux polymères avec des distances variables entre deux points de réticulation. Ainsi deux types de cristaux liquides ont été utilisés afin d'appréhender l'influence de la nature du CL sur la cinétique de séparation de phases de ces mélanges et de pouvoir comparer les morphologies des films composites formés.

Cette thèse est composée de quatre chapitres :

- Le premier chapitre comporte des généralités sur la présentation et la définition des propriétés physiques et structurales des matériaux constituant les composites PDLC : les polymères et les cristaux liquides. Le principe, les méthodes d'élaboration et les propriétés des matériaux PDLC sont ensuite exposés.
- Dans le second chapitre, on présente les différents matériaux utilisés pour réaliser les films PDLC ainsi que leurs méthodes d'élaboration. Les différentes méthodes d'analyse et dispositifs expérimentaux de caractérisation des matériaux sont aussi détaillés. Une étude de la dose des rayonnements UV émis par une source de type LC3 en fonction des différents dispositifs expérimentaux a été effectuée.
- Le troisième chapitre est consacré à l'analyse thermique des mélanges de monomères de type acrylique, le Tri-PropylèneGlycol Di-Acrylate (TPGDA), et deux cristaux liquides nématiques E7 et 5CB. Cette étude se fait en présence d'une irradiation du système monomère/cristal liquide par un rayonnement UV. Le suivi thermique de la cinétique de la réaction de photopolymérisation de ces mélanges se fait pour trois distances entre le bout de la fibre optique de la source UV et l'échantillon étudié.
- La présentation et la discussion des résultats expérimentaux obtenus sur la relaxation de la transmission des mélanges monomères/cristaux liquides font l'objet du quatrième et dernier chapitre.

Chapitre I

*Concepts généraux sur les
polymères, les cristaux
liquides et les PDLCs*

Dans ce chapitre, nous présentons d'une manière simple un certain nombre de concepts généraux que nous utilisons dans la suite de notre travail. Cette partie constitue un ensemble de rappels de notions scientifiques déjà connues et facilitera, certainement, la lecture, la compréhension et l'exploitation future des résultats rapportés dans cette thèse. La préparation des matériaux composites de type PDLC, leur composition (polymères et cristaux liquides), leur mode de fonctionnement, leurs méthodes d'élaboration et leurs applications y sont rapportés.

I. Les Polymères

Les polymères sont des matériaux qui se trouvent sous forme de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples de faible masse moléculaire, liées entre elles par des liaisons covalentes [21-22]. Les molécules qui s'enchaînent pour former le polymère sont appelées monomères. Lorsqu'un polymère est obtenu à partir de deux ou plusieurs monomères différents, il est appelé copolymère. Dans les cas contraire, on parle alors d'homopolymère.

Le concept de macromolécule a été formulé au début du vingtième siècle par le chimiste pionnier allemand, Staudinger. Il étudia, dès 1920, la structure et les propriétés de ces molécules géantes et inhabituelles à cette époque. Ses travaux, constituant la base de la science des polymères, lui permirent (un peu tard) de recevoir le prix Nobel de chimie en 1953. Les hypothèses de Staudinger furent très controversées par les scientifiques. En effet, ceux-ci pensaient que les polymères étaient formés de petites molécules soudées entre elles, ou de particules colloïdales [23]. Cependant, le concept de macromolécule fut vérifié dans les années 1930 par les études de Mark et Meyer sur la structure des polymères naturels, ainsi que par Carothers sur la préparation de polyamides et de polyesters. La synthèse totale de macromolécules par réaction chimique de polycondensation fut d'un rendement important, car elle a ouvert la voie à la synthèse d'autres types de macromolécules [24-25].

Par la suite, les principes fondamentaux sur les polymères furent énoncés. Un énorme travail couronné en 1974, par le prix Nobel de chimie attribué à Flory [6], a permis de renforcer les connaissances expérimentales et théoriques de la science de polymères qui est arrivé à maturité, à cette époque (découverte de la morphologie des lamelles cristallines). Le dernier quart du dernier siècle a été marqué par l'explosion des connaissances de la science des polymères, grâce à l'apparition de concepts physiques ou mathématiques novateurs, et des

nouvelles méthodes de caractérisation (diffusion des neutrons, microscopie électronique, spectroscopie infrarouge, simulation et modélisation numérique,...etc.), ce qui permit d'attribuer à de Gennes un prix Nobel en 1991 [7].

Tous ces progrès contribuèrent à de nombreuses publications, traités, livres et ouvrages de références, parmi lesquels on peut citer ceux de Perez, G'sell et Naudin, Kauscls, Neymans, Plummer, Decroly, de Gennes, Doi, Edwards, Champetier, Ferry, Stuart, Flory et bien d'autres [8-9].

I.1 Les Réseaux de polymères

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photo-polymérisation de monomères multifonctionnels, dans le cas de monomère di-fonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ils sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur taux de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C.

Le comportement viscoélastique des polymères photo-réticulés dépend principalement de la structure chimique, de la fonctionnalité, de la masse moléculaire et de la concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation et du taux de polymérisation.

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

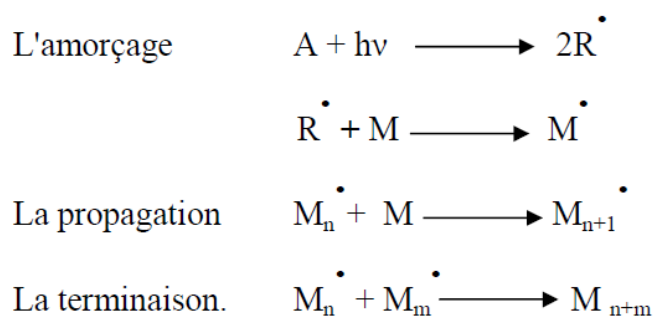
La formation d'un réseau peut en effet être réalisée de plusieurs manières :

- ✓ Polymérisation réticulante [10-13] (copolymérisation radicalaire ou ionique d'un monomère monofonctionnel et d'un agent réticulant multi fonctionnel, polycondensation ou polyaddition). Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour amorcer ce genre de synthèse comme l'amorçage thermique ou photochimique.
- ✓ Réticulation de chaînes de polymères linéaires [14-16]. Cette seconde technique peut consister à réticuler de façon covalente des chaînes de polymères préexistantes à l'aide

d'un agent de réticulation (par exemple le soufre pour la vulcanisation) ou alors à faire réagir entre elles des chaînes de polymères possédant des extrémités réactives.

La séparation de phases induite par polymérisation se fait par voie radicalaire sous rayonnement UV et EB. L'idée de base consiste à créer, sous irradiation UV ou EB, une espèce active radicalaire (M') à partir d'un monomère M . Ce premier conduira par la suite, à une réaction d'addition d'autres motifs M et la formulation d'une chaîne de polymère (P). Comme l'absorption directe d'énergie UV par le monomère n'est pas un processus très efficace (2 à 10eV), il faut donc ajouter des substances, appelées photoamorceurs, susceptibles d'absorber la lumière et de se décomposer en espèces radicalaires. Contrairement à l'UV le bombardement électronique, de part sa haute énergie (104 à 107eV), est qualifié d'ionisant.

Le mécanisme de la photo-polymérisation ou réticulation se fait suivant trois étapes distinctes [191-192]:



Le nombre et la position des différents points de réticulation sur les chaînes de polymères influencent l'architecture et les propriétés du polymère [36,41] (figure I.1).

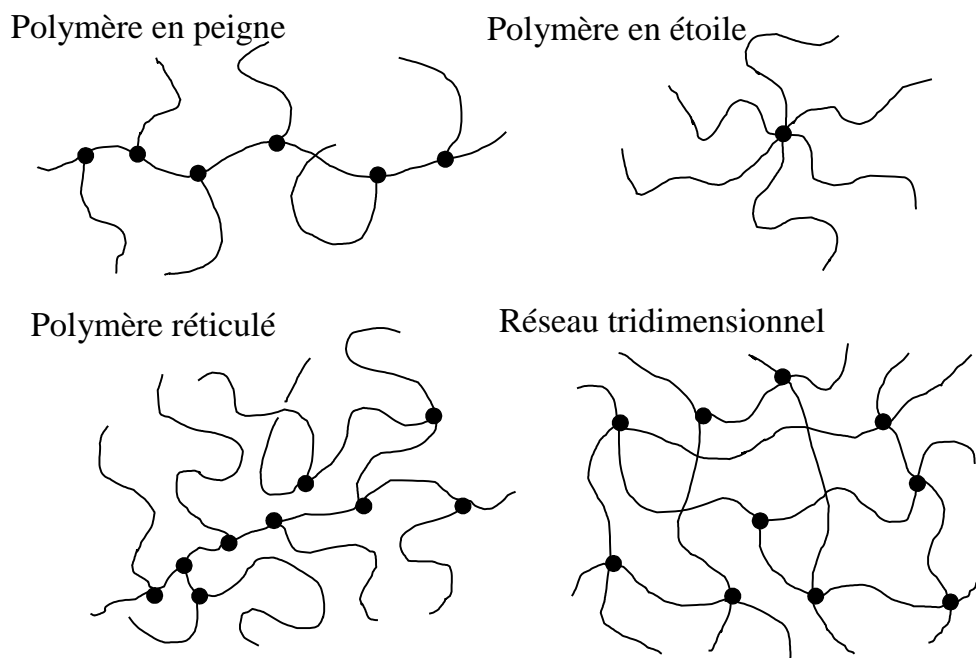


Figure I.1 : Influence de la position et de la densité des points de réticulation sur l'architecture des molécules branchées

I.2. Gels de polymères

Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés (réticulés) gonflés avec un liquide. La souplesse, l'élasticité et la capacité d'absorber un fluide confèrent à ces matériaux des propriétés très intéressantes [42]. Dans un état sec, le gel est un matériau solide. Cependant, il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement quand un solvant est ajouté. Les molécules du solvant sont emprisonnées dans le gel [43]. Les propriétés du gel, y compris son équilibre et aspects dynamiques, sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide. Une des propriétés très importantes pour les gels, est leur capacité de subir un changement brusque de volumes [44] suivant les conditions extérieures où ils se trouvent. Ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 1000 fois leur volume original, c'est le cas par exemple des gels super absorbants des couches culottes. Une autre application très importante des gels est la fabrication des muscles artificiels [45].

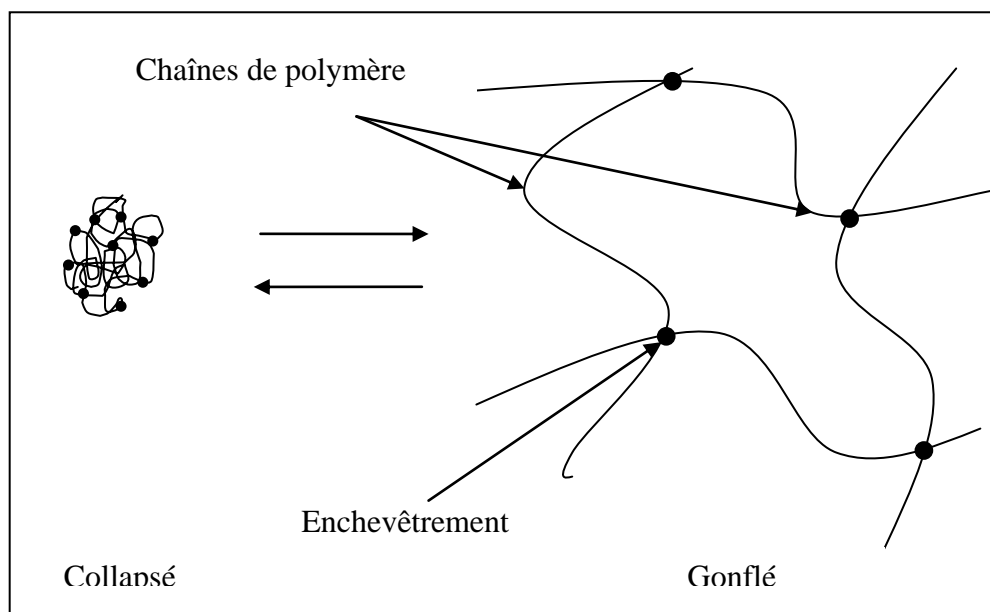


Figure I.2 : Schéma représentant les gels dans leur deux états (collapsé et gonflé).

✓ Propriétés

La propriété la plus importante des gels est leur capacité à absorber les liquides et par extension toute sorte de solutions. Le gonflement est un paramètre important qui gouverne la perméabilité du gel à faible densité de réticulation. Il est contrôlé par le nombre d'unités monomères entre les nœuds de réticulation et peut être exprimé en fonction de la variation de masse du gel entre son état sec et son état gonflé [46-48] :

$$W_f = \frac{w_1 - w_0}{w_1} \quad (\text{I.1})$$

Avec w_1 la masse du gel gonflé et w_0 celle du gel dans son état sec.

Le pourcentage massique en liquide absorbé s'exprime alors par la relation :

$$W_p = W_f \times 100 \quad (\text{I.2})$$

On peut également exprimer le pourcentage d'hydratation H_p de l'hydrogel et son degré de gonflement D_{sw} :

$$H_p = \frac{w_1 - w_0}{w_1} \times 100 \quad (\text{I.3})$$

$$D_{sw} = \frac{w_1}{w_0} \quad (\text{I.4})$$

On dit alors que les gels sont caractérisés par un volume de contraction (correspondant à son état sec) et un volume de dilatation, pour une substance donnée et des conditions fixées. Leur taux de gonflement va être fortement lié aux taux de réticulation du polymère, lui conférant ou non une rigidité importante et limitant donc le gonflement. Il va aussi dépendre de la nature des monomères utilisés, car les propriétés de gonflement dépendent des interactions entre le solvant et les groupes fonctionnels polaires sur le polymère.

II. Généralités sur les Cristaux Liquides

II.1. Introduction

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

L'étude des cristaux liquides débuta en 1850 lorsque W. Heinzl observa que la stéarine fondait en un liquide brumeux à 52 degrés celcius et devenait claire à 62.5 °C. Cette observation fut reprise en 1888 par Friedrich Reinitzer [89-90], un botaniste Autrichien, qui remarqua un phénomène similaire dans une substance organique s'apparentant au cholestérol. C'est seulement à partir de 1958, suivant un article de Glenn Brown dans *Chemical Reviews* que la recherche sur les cristaux liquides débuta officiellement [91-92]. En 1969, Meyer [93] proposa une structure de cristal liquide en gouttelettes dans lesquelles les molécules ont des orientations spécifiques. Plus tard cette année, Dubois-Violette et Parodi [94] publièrent un article théorique sur les énergies en jeu dans les différentes configurations de gouttelettes.

Il a cependant fallu attendre les années 70 pour que les premiers matériaux composites polymère/cristal liquide fassent leur apparition. Churchill et Shanks [95,96] proposèrent les premiers systèmes exhibant des propriétés électro-optiques, mais ces derniers n'étaient pas utilisables dans des configurations pratiques. C'est en 1981 que Ferguson [97] déposa un brevet faisant mention d'un nouvel effet électro-optique dans un système de cristal liquide dispersé dans une matrice de polymère (PDLC). En 1982, Craighead et al. [98], annonçaient un système diffusant créé à l'aide d'une membrane poreuse remplie de CL. Au repos, le

système était très diffusant, mais lorsqu'un champ électrique était appliqué, la membrane devenait relativement transparente.

Doane et al. [99] proposèrent en 1985 une méthode de création de films PDLC utilisant le principe de séparation de phases. Une colle époxy à deux composants était mélangée au cristal liquide pour former un mélange isotrope. Lorsque la colle durcit, le cristal liquide se sépare de la phase solide polymérique grandissante pour former des gouttelettes suspendues dans la matrice de polymère. Ce type d'échantillons possédait les mêmes propriétés de base que ceux faits par émulsion. Cependant, plusieurs différences subtiles ont pu être observées entre les deux méthodes. La complexité et la diversité de ces types de matériaux commençaient dès lors à apparaître.

Le procédé de séparation de phases dans les matériaux composites a rapidement permis de construire des systèmes photo-polymérisables [100]. Dans ces derniers, un laser est utilisé pour transférer de l'énergie à un complexe photo-initiateur qui transfère l'énergie du faisceau incident au monomère et déclenche une réaction en chaîne de polymérisation. Comme dans le cas précédent, le cristal liquide est choisi de sorte à ce qu'il ne soit pas soluble dans le polymère, le poussant à former des gouttelettes. À ce jour, l'étude des PDLC et des gouttelettes formées dans ces matériaux fait toujours l'objet de recherches avancées [101,102].

II.2. Définition

Un cristal liquide est un état de la matière caractérisé par plusieurs états intermédiaires entre l'état cristallin, constitués d'atomes ou de molécules occupant une position fixe dans l'espace, où l'ordre est total et l'état liquide, où l'ordre est totalement absent [103,104].

Les cristaux liquides sont des molécules de type cyanobiphényle possédant un grand axe moléculaire, et donc fortement polarisées. Les molécules représentatives d'un cristal liquide sont extrêmement nombreuses et il reste difficile de fixer une forme générique et des propriétés systématiques. Un cristal est caractérisé par un ordre tridimensionnel d'orientation et de position alors qu'il y a à la fois désordre d'orientation et de position dans un liquide.

Ainsi une phase cristal-liquide, appelée phase mésomorphe ou mésophase, est caractérisée par un certain ordre d'orientation des molécules et un désordre de position au moins partiel (figure I.3).

Elles sont généralement :

- ✓ D'une forme allongée, plus longue que large.
- ✓ Rigide en son cœur composé très courants des groupements aromatiques. Ils peuvent être isolés sous forme de bi ou ter phényles ou même de naphalènes. Le groupement central assure le lien entre les aromatiques, il est généralement rigide et polarisable.
- ✓ Flexible en ses extrémités. Les substituants externes peuvent avoir un effet stérique mais assurent plus largement un rôle donneur électronique.

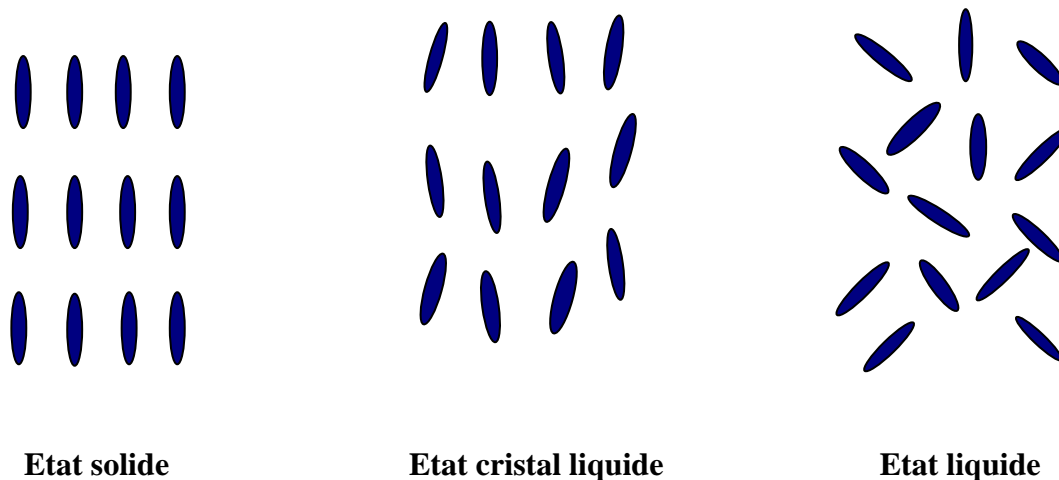


Figure I.3 : l'alignement moyen des molécules dans les états : solide, liquide et cristal liquide.

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

Les cristaux liquides se classent en trois principaux groupes : Smectiques, nématique et cholestérique [30-31].

II.3.1. La phase nématique

Une phase nématique est une phase dans laquelle les molécules ne présentent pas d'ordre positionnel, c'est-à-dire que leurs centres de gravité sont placés de manière aléatoire dans l'espace, et qu'elles peuvent "couler" librement les unes sur les autres comme dans une phase liquide. Les molécules présentent par contre, en moyenne, un ordre d'orientation de leur grand axe. La direction moyenne locale des axes moléculaires est alors repérée par un vecteur unitaire \vec{n} . En représentant schématiquement les molécules nématogènes (c'est-à-dire pouvant donner une phase nématique) par des formes elliptiques allongées, une "image

microscopique" d'une phase nématique parallèle donnerait le schéma de la figure 4. Cette phase est la plus connue, la plus simple et aussi celle que l'on retrouve le plus souvent dans les cristaux liquides.

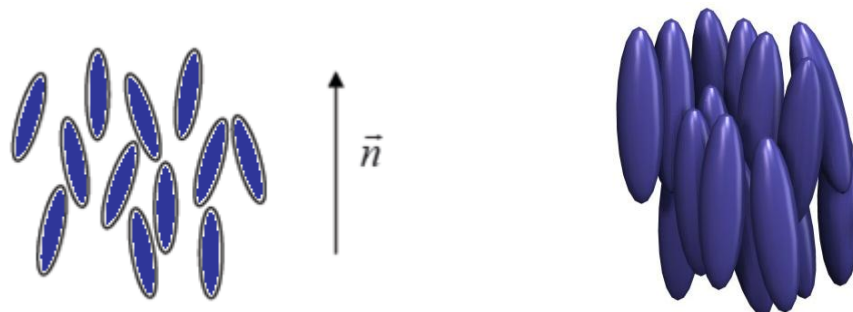


Figure I.4: structure de la Phase nématique : Dans un domaine, les molécules sont orientées suivant une direction privilégiée \vec{n} mais l'ordre de positionnement des molécules est similaire à celui existant dans un liquide normal.

II.3.2. La phase cholestérique

Les cristaux liquides cholestériques sont aussi appelés « nématiques chiraux » étant donné qu'ils sont composés de molécules nématiques ayant la particularité de posséder un centre chiral. Ce centre chiral produit des forces intermoléculaires qui alignent les molécules avec un léger angle entre elles. Ceci mène à la création d'une structure hélicoïdale : l'axe directeur tourne progressivement le long d'un axe perpendiculaire que l'on appelle l'axe hélicoïdal.

Par conséquent en présence de cette chiralité, un ordre nématique acquiert une torsion spontanée de pas p et d'axe perpendiculaire au directeur. C'est cet ordre nématique chiral qui forme cette phase cholestérique (du nom des esters de cholestérol, naturellement chiraux où il fut observé pour la première fois) figure I.5 et I.6.

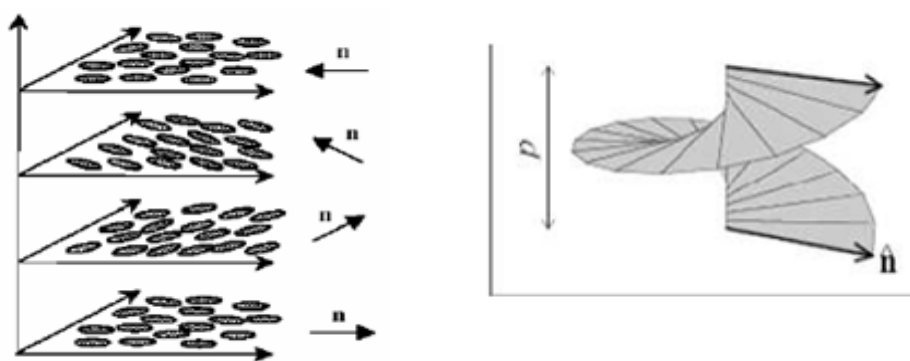


Figure I.5: a) structure d'une phase cholestérique b) orientation du directeur dans une phase cholestérique en fonction du bas de l'hélice.

Le pas d'une structure cholestérique est typiquement de l'ordre du micromètre, ce qui confère à la structure cholestérique des propriétés optiques remarquables.

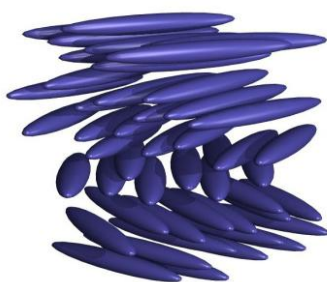


Figure I.6: c) Positionnement et orientation des molécules dans la phase cholestérique.

II.3.3. La phase smectique

La phase smectique est semblable à la phase nématique en ce sens que dans les deux cas les molécules sont alignées suivant un même axe directionnel. Par contre, dans la phase smectique, il y a un certain niveau d'ordre translationnel qui est absent de la phase nématique. Les molécules tendent à former des plans ou des couches, ce qui crée un ordre positionnel (ou translationnel).

Dans les smectiques, les molécules sont davantage ordonnées : leurs centres de gravité sont dans des plans parallèles les uns aux autres. Il existe une douzaine de variétés de cette phase smectique. Sans toutes les mentionner et les décrire, disons que les trois plus fréquentes sont:

- ✓ La phase " *smectique-A* " où le directeur est perpendiculaire au plan smectique et il n'y a aucun ordre positionnel particulier dans la couche (voir figure I.7 .a).

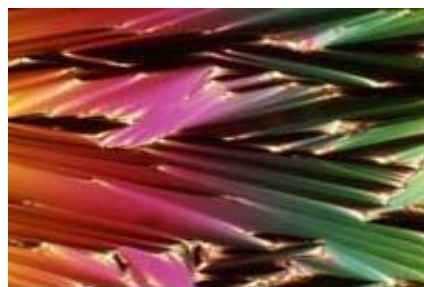
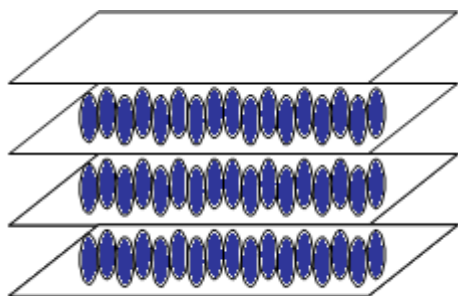


Photo courtesy of
Dr. Mary Neubert LCI-KSU

**Figure I.7: a) structure de la phase
Smectique A**

**b) Photo de la phase smectique A par
microscope polarisant**

- ✓ La phase " *smectique-B* " où le directeur est aussi perpendiculaire au plan smectique, mais les molécules dans ce cas sont arrangées dans un réseau d'hexagones dans chaque couche (voir figure I.8).

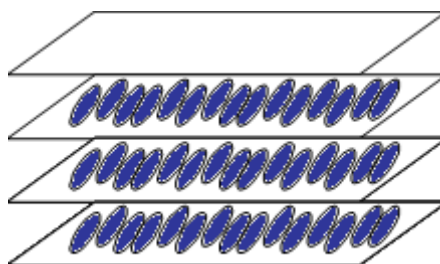


Figure I.8: Structure de la phase smectique B

- ✓ Dans la phase " *smectique-C* ", les molécules sont arrangées comme dans une mésophase smectique-A, mais le directeur est incliné d'un angle constant par rapport au plan smectique (figure I.9.a).

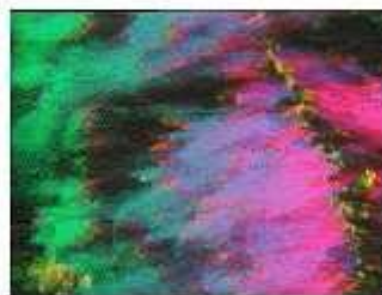
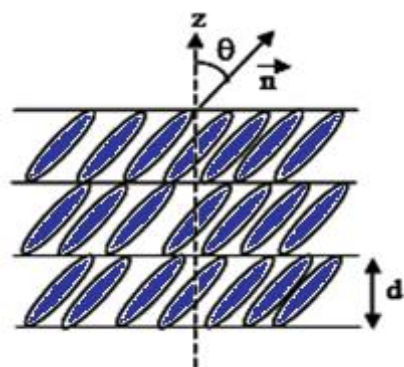


Photo courtesy Dr. Mary Neubert LCI-KSU

Figure I.9 : a) structure de la phase smectique C b) Photo de la phase smectique
(extraite à partir du microscope de polarisation)

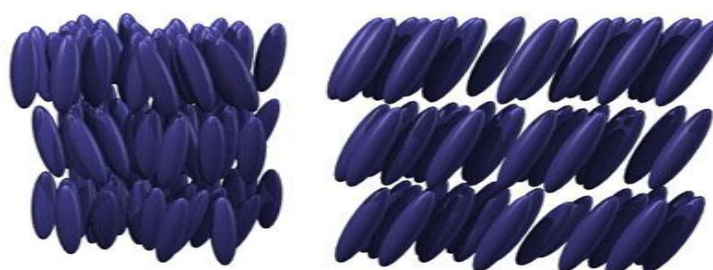


Figure I.10 : c) Positionnement et orientation des molécules dans la phase smectique.
À gauche, un smectique A et à droite un smectique C.

Les trois phases qui viennent d'être exposées sont les principales et de loin les plus utilisées. Cependant des travaux récents ont permis de dévoiler de nouvelles phases telles que la phase colonnaire qui consiste en un empilement colonnaire de molécules en forme de disque. Cette phase promet de nouvelles applications, de part sa grande conductivité, par exemple pour réaliser des cellules photovoltaïques colonnaires. Il existe aussi des variantes de cellules utilisant les phases présentées plus haut, en modifiant soit l'ancrage dans la cellule, soit la technique d'adressage électrique [31].

Pour les PDLC, la technologie n'est pas, proprement dit, un type de cellule. Elle consiste à encapsuler un cristal liquide nématique dans un matériau polymère (qui se présente en général sous forme d'un film). En l'absence de champ, le cristal liquide est enfermé dans une multitude de petites bulles, sans orientations préférentielles entre chacune d'elles. Dans cette situation, une lumière incidente n'est pas transmise suivant une direction fixe, on dit qu'elle est diffusée et le film est translucide. Lorsqu'un champ est appliqué, le nématique s'oriente selon le champ à l'intérieur de chaque bulle, la lumière est alors transmise sans diffusion et le

film est transparent. Notons que pour ce type de matériaux, il n'est pas nécessaire de polariser la lumière.

II.4. Types des Cristaux Liquides

Il existe plusieurs types de cristaux liquides [29,32] dont les principaux sont :

- ✓ Les substances qui présentent des propriétés de cristaux liquides dans un certain domaine de température s'appellent **les cristaux liquides thermotropes**. La phase d'un cristal liquide thermotrope change du solide cristallin au cristal liquide quand la température est augmentée au dessus de son point de fusion T_M . Quand on augmente davantage la température, la phase de ces matériaux change de l'état cristal liquide à l'état liquide isotrope.
- ✓ Les composés qui manifestent une phase cristal liquide dépendant de la concentration du mélange sont appelés **les cristaux liquides lyotropes**. Les molécules amphiliques dans l'eau forment une phase qui se range dans cette catégorie.
- ✓ On peut citer aussi les cristaux liquides polymériques, qui sont des polymères possédant un état cristal liquide.

II.5. Les grandeurs caractéristiques d'une phase cristal liquide

Les cristaux liquides ont une géométrie et une nature particulière, les mésophases présentent des propriétés physiques anisotropes qui sont évaluées par les grandeurs caractéristiques décrites dans la suite. Seul le cas de la phase nématique a été considéré.

II.5.1. La biréfringence : anisotropie des indices de réfraction

Considérons une gouttelette de cristal liquide nématique orientée suivant le directeur \vec{a} . La biréfringence [111] est définie par $\Delta n = n_e - n_o$ où n_e et n_o sont les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire moyens de la mésophase définis sur la figure I.11.

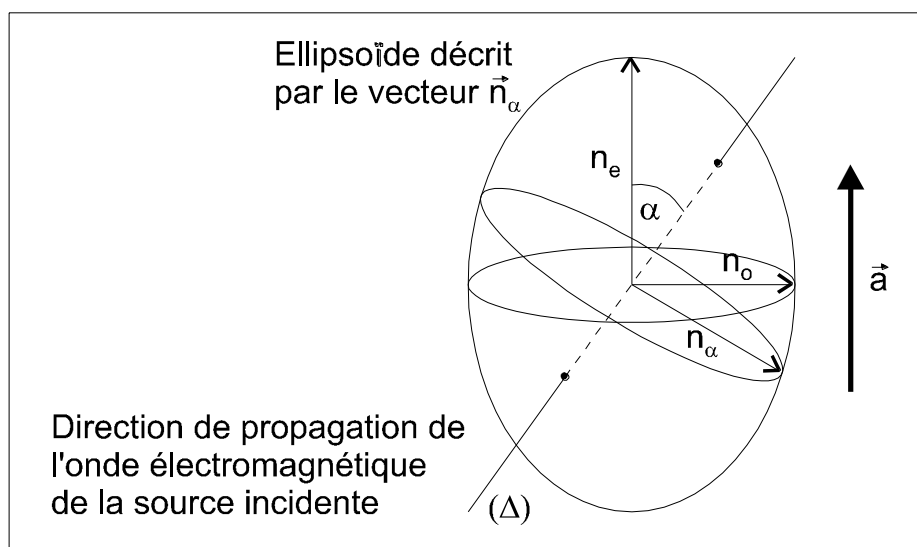


Figure I.11 : Modèle de l'indice de réfraction moyen n d'une gouttelette de cristaux liquides

La figure I.11 schématise l'indice de réfraction moyen n de la gouttelette du cristal liquide (phase nématique) vu par l'onde lumineuse Δ qui est inclinée d'un angle α par rapport à la direction privilégiée a de la gouttelette. La valeur de n est donnée par [113,114] :

$$n_{\alpha} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \sin^2 \alpha + n_o^2 \cos^2 \alpha}} \quad (\text{I.5})$$

Une variation typique [112] des valeurs de n_e et n_o avec la température est représentée par la figure I.12 où Δn est positive ou nulle. La biréfringence peut être également négative et sa valeur, pour la plupart des molécules de type cyanobiphényle dans l'état nématique, est comprise entre 0.05 et 0.3.

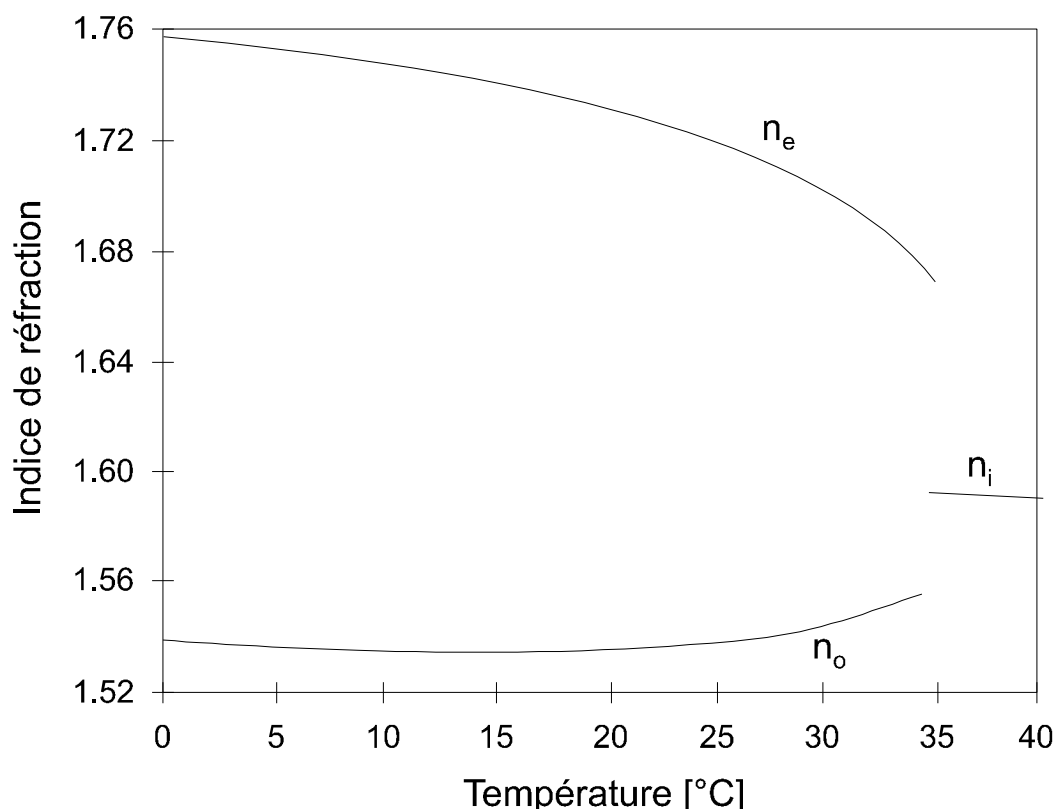


Figure I.12 : Dépendance des indices de réfraction n_e et n_o pour le cristal liquide 5CB avec la température ($\lambda=589\text{nm}$) [103].

II.5.2. L'anisotropie diélectrique

L'anisotropie diélectrique [112] évalue la facilité et la façon qu'a une molécule à s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Elle est décrite $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$ où $\varepsilon_{//}$ et ε_{\perp} sont les permittivités moyennes mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique de la mésophase. Si $\Delta\varepsilon$ est positive (cas des cyanobiphenyles) les molécules s'orientent parallèlement au champ appliqué et pour des valeurs négatives s'alignent selon la normale au champ. Aux basses fréquences, la composante ε_{\perp} peut être fortement influencée par le champ électrique. Il est alors possible d'observer un changement de signe de l'anisotropie diélectrique [115-116]. Ces comportements dépendant de la fréquence sont en particulier utilisés pour étudier la relaxation des cristaux liquides (mesures diélectriques).

Le couplage de l'anisotropie optique et diélectrique destine les cristaux liquides à de nombreuses applications électro-optiques. Ces propriétés sont également très développées dans des milieux confinés tels que les composites polymères / cristaux liquides.

II.6. Applications des cristaux liquides

Les cristaux liquides, comme nous l'avons vu précédemment possèdent des propriétés spectaculaires, ils sont donc des composants électrooptiques très efficaces. Les diverses méthodes de mise en œuvre de ces matériaux sont le fruit d'une recherche intense qui a réussi à s'imposer, particulièrement dans le domaine de l'affichage et des écrans plats. L'écran LCD est effectivement l'application la plus courante, la plus utilisée, mais aussi celle qui a suscité le plus d'intérêt auprès de la communauté scientifique.

On utilise pour l'affichage, des cellules TN « twisted nematic » [36] constitués d'un cristal liquide chiral (torsadé) en imposant par exemple un ancrage différent sur les deux faces de la cellule. Ce qui donne une structure hélicoïdale des molécules de cristal liquide le long de l'épaisseur de cette cellule. Cette torsion naturelle forme un guide pour la lumière polarisée. Si le pas de l'hélice est assez grand par rapport à la longueur d'onde de la lumière polarisée qui entre avec son champ électrique le long des grands axes des molécules voit sa direction de polarisation tourner comme les molécules : c'est l'effet guide d'onde.

On construit de cette façon des cellules à phase nématique torsadée TN. Elles contiennent des molécules formant un guide d'onde qui force la lumière polarisée à tourner d'un angle droit sur l'épaisseur de la cellule. La lumière est polarisée à l'entrée de la cellule, puis analysée à la sortie. Quand les cristaux liquides sont au repos, leur phase est chirale par l'ancrage aux faces de la cellule, le guide d'onde existe, et la lumière passe. Si on applique un champ électrique entre les faces de la cellule, la phase nématique bascule, elle se « détache » des parois, *et* le guide d'onde est détruit en une petite fraction de seconde, si bien que la lumière polarisée ne tourne plus en traversant la cellule, et se fait intercepter par l'analyseur en sortie. La figure I.13 décrit la disposition des molécules de cristal liquide dans de telles cellules.

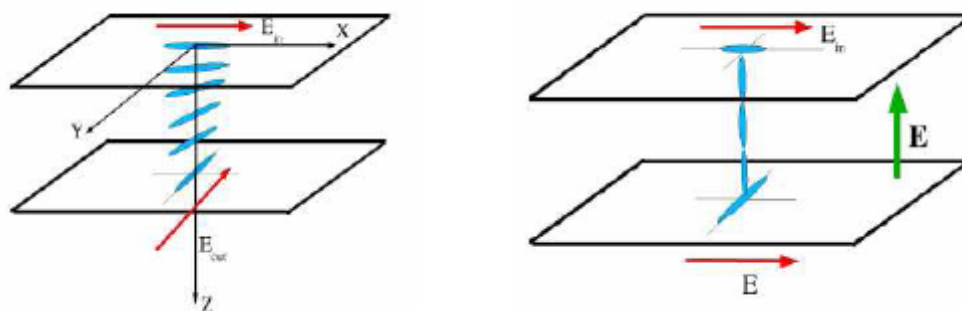


Figure I.13: Disposition des molécules de cristal liquide dans une cellule TN.

Parmi les technologies les plus répandues et les plus étudiées, on peut citer:

- ✓ la technologie des écrans multiplexes classiques utilisant principalement des cristaux liquides en phase nématique et au nombre desquelles on trouve les technologies TN, STN (Twisted Nematic, Super Twisted Nematic).
- ✓ la technologie utilisant des matrices actives (de dipôles non linéaires ou de transistors) qui visent à réduire les limitations des écrans à multiplexage direct.
- ✓ la technologie plus récente des cristaux liquides ferroélectriques (smectiques C chiraux) qui tire parti des propriétés de bistabilité.

Les cristaux liquides sont présents dans la vie de tous les jours et continuerons à être largement utilisés dans le futur. En effet, ils ont su s'imposer dans de nombreuses applications telles que:

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

Les cristaux liquides sont largement utilisés dans l'industrie parce qu'ils peuvent aisément être mis sous forme de films très fins mais néanmoins très efficaces pour des températures élevées, car les influences extérieures sont alors négligeables. Appliqué sur un circuit électronique ou sur un métal il permet d'en visualiser les défauts « points chauds » pour les circuits électroniques ou vice de conductivité thermique pour un métal.

- ✓ Les cristaux liquides sont utilisés de manière un peu plus légère pour fabriquer des tissus, des peintures ou de l'encre qui change de couleur en fonction de la température environnante. Si cela n'apporte pas réellement de réponse à un besoin technologique, on peut considérer que c'est caractéristique de la banalisation de ces nouveaux matériaux.

- ✓ La cagoule de soudage: L'extinction obtenue par le système polariseur/analyseur est de l'ordre de 90 % de la lumière. Le filtre obtenu est donc d'un pourcentage équivalent aux filtres de soudure classiques. De plus, le système passe de l'état clair à l'état obscur rapidement.

Nous avons vu un large éventail d'applications des cristaux liquides d'utilité publique mais aussi au service de l'industrie ou de la médecine. Leurs extraordinaires propriétés optiques leur permettent de s'introduire dans de nombreux autres domaines techniques.

III. Les systèmes PDLC

III.1. Définitions

Les mélanges d'un polymère et de cristal liquide de faible masse peuvent conduire à des systèmes homogènes ou hétérogènes. Dans le second cas, il y a séparation de phase (démixtion) et le matériau obtenu est un composite polymère/cristal liquide, celui-ci peut être constitué d'un réseau polymère réticulé dans une phase cristal liquide continue ; il est alors appelé PNLC (Polymer Network Liquid Cristal). Lorsque le composite polymère cristal liquide est formé d'une dispersion de gouttelette de cristal liquide au sein d'une phase macromoléculaire continue, il est appelé cristal liquide dispersé dans une matrice polymère (Polymer Dispersed Liquid Crystal : PDLC) [11].

Les cristaux liquides dispersés dans les polymères (PDLC) sont une nouvelle classe de nouveaux matériaux présentant d'intéressantes propriétés [35-38]. Ils sont obtenus en incorporant un CL à une matrice de polymère choisie. Le point de départ pour la fabrication de systèmes PDLC comprenant des CL est l'obtention d'une séparation de phase entre le CL et le polymère Utilisé. La séparation de phase s'effectuant dans l'échantillon pour obtenir des gouttelettes CL distincte de la matrice de polymère. Il s'agit en fait d'obtenir, par séparation de phase, une dispersion de fines gouttelettes de CL à l'intérieur d'une matrice de polymère [9-38]. Les PDLC sont des matériaux composites souvent constitués d'une dispersion de micro ou de nano gouttelettes de cristal liquide nématique dans une matrice de polymère.

III.2. Elaboration des matériaux PDLC

L'encapsulation de cristaux liquides sous forme de gouttelettes dans une matrice de polymère permet de réaliser des afficheurs électro-diffusants connus sous le nom de *polymer dispersed liquid crystal* (PDLC). Ces composites constituent une nouvelle classe de matériaux électro-optiques qui suscite un grand intérêt en raison de leur fort potentiel d'applications dans des domaines variés, allant de l'afficheur à la fenêtre à opacité variable et sont d'une technologie plus simple que les afficheurs classiques à cristaux liquides. Leurs atouts reposent principalement sur un mode de fonctionnement ne nécessitant pas l'emploi de polariseurs, leur bonne tenue mécanique, et la possibilité de réaliser des dispositifs flexibles

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

L'émulsion [120-124] a été la première méthode utilisée pour l'élaboration de PDLC, elle consiste à disperser un cristal liquide dans un non solvant (exemple l'eau) contenant le polymère déjà formé et éventuellement un tensio-actif pour favoriser une dispersion du CL régulière. L'émulsion est ensuite appliquée sous forme d'un film, puis mise à sécher et laminé par un second substrat transparent. Le composite, formé après évaporation du solvant et laminage, présente une grande polydispersité au niveau de la taille des inclusions de cristal liquide. L'interconnexion des gouttelettes qui est souvent observée, peut réduire considérablement les performances électro-optiques du composite obtenu [121-125]. Pour cette raison, cette méthode est en léger recul au profit des techniques de séparation de phases qui offrent un meilleur contrôle de la taille des inclusions de mésogène.

Le principal avantage [123] de cette méthode est la dissolution faible du CL dans la matrice et son application simple aux grandes surfaces rigides ou souple comme la fabrication de grandes enseignes lumineuses.

III.2.1. La Séparation de phases ou démixtion

Contrairement à la préparation par émulsion, la méthode par séparation de phases [112] a comme point de départ un mélange initialement homogène du cristal liquide avec un polymère ou un monomère; elle consiste, en premier lieu, à préparer un mélange homogène composé d'une part de cristal liquide de bas poids moléculaire et d'autre part d'un pré-polymère ou d'un polymère [125]. La seconde étape consiste à induire un processus de démixtion qui conduira à ségréguer le mésogène en microgouttelettes, soit par polymérisation PIPS [126,127]. (polymerization induced phase separation), soit par variation de la température TIPS [128] (thermally induced phase separation), soit enfin par évaporation d'un solvant SIPS (solvant induced phase separation). C'est la méthode la plus utilisée qui peut se faire de trois manières différentes [10].

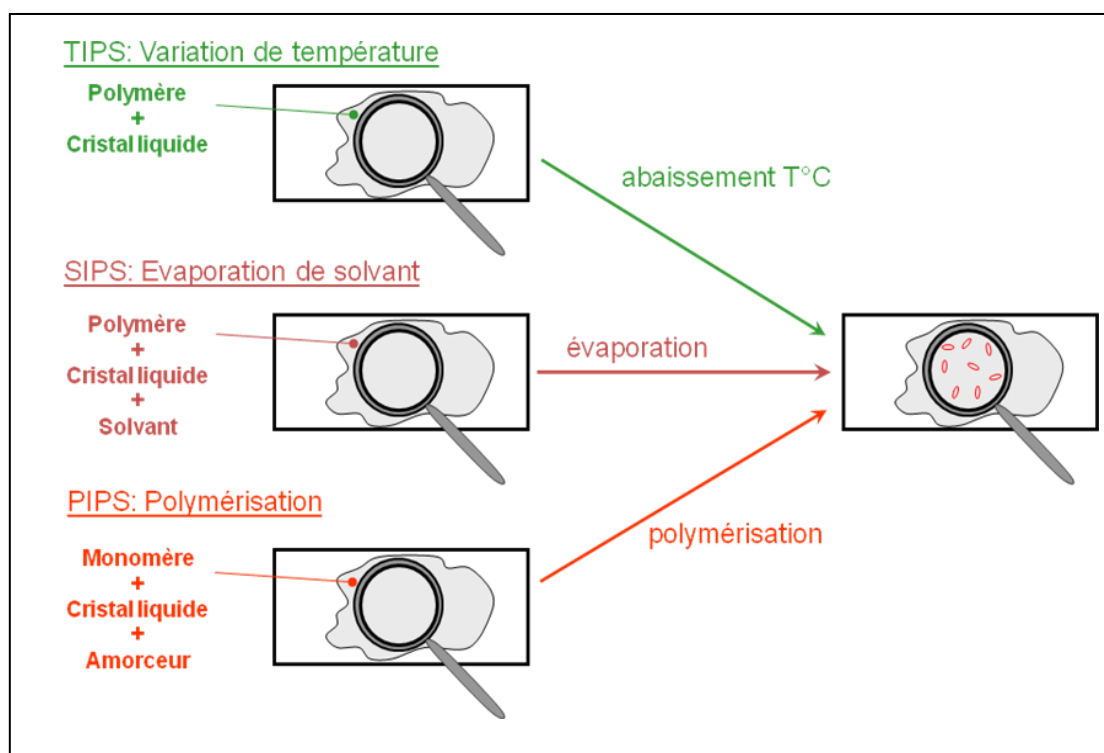


Figure I.14 : Les trois voies de préparation d'un film composite polymère/cristal liquide.

La structure macromoléculaire s'édifie autour des inclusions, puis les figes dans une morphologie donnée. La taille des gouttelettes peut être monodisperse et avoir un diamètre compris entre 0,01 et 40 micromètre. Pour les systèmes d'affichage, ce diamètre doit être de

l'ordre de 0,03 à 3 micromètres, alors que les filtres IR notamment, il doit être supérieur à 25 micromètres [125].

III.2.2. La séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS

Dans ce cas de figure, le polymère et le cristal liquide sont miscibles en présence d'un solvant organique commun. La solution ternaire de ces constituants devient homogène après l'ajout d'une quantité suffisante du solvant. L'évaporation de celui-ci conduit à la démixtion du CL sous forme de gouttes. La morphologie des films obtenus dépend de nombreux paramètres : la nature et la concentration du CL et du polymère, la nature du solvant et la vitesse d'évaporation.

J. L. West [125] a dissous le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le cristal liquide E7 dans le chloroforme et a montré que plus le temps d'évaporation du solvant est court, plus la taille des domaines séparés de CL, sont petits. Plus tard, dans une étude électro-optique, B. K. Kim et al. [129] confirment cette observation pour le même cristal liquide mélangé avec du polystyrène. Ils analysent également au microscope électronique la variation de la morphologie avec la fraction en CL. Pour une concentration inférieure à 50%, ils observent des gouttes de CL sphériques non connectées. En augmentant la proportion en CL, les gouttes grossissent et s'allongent pour former des domaines de CL larges séparés par une fine paroi de polymère.

Dans un autre article [130], le mélange PMMA/CL a été étudié pour différentes masses molaires du polymère. Ils mettent ainsi en évidence une diminution de la taille des gouttes avec une augmentation de la masse du polymère. Ils attribuent ce phénomène à une élévation de la viscosité du milieu avec la masse du polymère.

En général, la préparation d'échantillons à partir de la méthode SIPS est combinée avec la méthode TIPS.

III.2.3. La séparation de phases induite par la température

TIPS

Cette méthode est utilisée le plus souvent pour les polymères thermoplastiques qui sont miscibles uniquement à haute température avec le cristal liquide. La solution isotrope des deux constituants est obtenue cette fois-ci par chauffage. Le refroidissement du mélange homogène conduit alors à la séparation de phases entre le polymère et le cristal liquide sous forme de gouttes. Un refroidissement rapide entraîne la formation de petites gouttes, les grandes particules n'ont pas le temps suffisant de se former. Par conséquent, la taille des gouttelettes et la vitesse de refroidissement sont inversement proportionnelles.

J. L. Koenig et al. [122] ont suivi la croissance des gouttes de CL pour le système Polybutylméthacrylate/E7. Ils observent que le rayon moyen R des gouttes augmente en fonction du temps avec une diminution du nombre des particules et obéit à la loi temporelle $R^3(t) = R^3(0) + K*t$.

Auparavant, Y. Hirai et al. [131] avaient observé par microscopie optique le refroidissement d'un mélange de pré-polymère/monomère acryliques avec un CL. Pour une proportion en masse 40/60 de la solution, la formation des gouttes est immédiate, leur taille est régulière et déjà fixée. A partir d'une concentration en CL de 70%, la croissance des gouttes est très lente et la taille moyenne est fortement dispersée. Dans cet exemple, la proportion en CL gouverne le diamètre des gouttes mais également la dispersion de la taille.

Comme dans le mode de préparation SIPS, la nature des constituants (masse du polymère, interaction intermoléculaire) influence aussi la morphologie du PDLC. Mais les inconvénients majeurs de la méthode TIPS est la dissolution à froid d'une quantité non négligeable du CL dans la matrice polymère et la faible stabilité thermique du composite.

III.2.4. La séparation de phases induite par polymérisation

PIPS

La séparation de phase est induite par la polymérisation de monomère soit par réaction en chaîne soit par polycondensation. Un cristal liquide de bas poids moléculaire est tout d'abord dissous dans la solution de monomères et/ou de polymères. La polymérisation est ensuite amorcée soit par voie thermique, photochimique, ou encore par bombardement électronique

[132,133]. Lors de l'avancement de la réaction, et donc l'allongement des macromolécules, la solubilité [135-137] entre le cristal liquide et le polymère diminue jusqu'au passage de la barrière de miscibilité, donnant alors naissance à la séparation de phases qui conduit à la formation de microgouttelettes de mésogènes.

La séparation de phases peut se dérouler selon deux processus : par décomposition spinodale ou par nucléation de croissance. Plusieurs facteurs influencent la taille des gouttelettes et la densité : la nature et la concentration des différents composants du mélange, mais aussi et surtout les conditions expérimentales de synthèse. Parmi les effets thermodynamiques, la température, par sa contribution tant à la cinétique de réaction qu'aux phénomènes de viscosité et de diffusion moléculaire, est l'un des paramètres majeurs. L'expérience a montré que plus la polymérisation est rapide, plus les inclusions sont de petites tailles [114]. Classiquement, la matrice polymère constitue la phase continue tandis que le mésogène est sous forme de dispersions : morphologie « swiss cheese ». Avec de fortes concentrations en mésogène, la phase continue peut être le cristal liquide dans lequel il y'a une dispersion de billes de polymère [134] ; le composite après polymérisation présente une morphologie dite « inverse ».

L'élaboration des composites polymères - cristaux liquides par PIPS permet une bonne maîtrise de la synthèse (polymérisation), ainsi que l'emploi d'un grand nombre de monomères et de cristaux liquides. Aussi cette technique est devenue l'un des modes de préparation de PDLC privilégié, en dépit de nombreuses conditions expérimentales qui la régissent. Pour obtenir à coup sûr des composites aux performances électro-optiques exploitables, il s'avère important de bien maîtriser les différents paramètres qui induisent la démixtion.

III.3. Caractéristiques électro-optiques

L'effet électro-optique [40] de ces nouveaux matériaux repose, non plus sur le contrôle de la polarisation de lumière comme c'est le cas pour l'effet nématique en hélice dans les cristaux liquides nématiques purs, mais sur la diffusion de lumière provoquée par les variations d'indice de réfraction entre les microgouttelettes de cristal liquide et la matrice polymère.

Pour une bonne compréhension du principe de fonctionnement d'une cellule PDLC, nous schématisons un film PDLC de façon suivante: des gouttelettes de cristal-liquide nématique de l'ordre du micron sont dispersées dans une matrice continue de polymère d'indice de

réfraction n_p . Chaque gouttelette est équivalente à un milieu uniaxe caractérisé par deux indices de réfraction: l'indice ordinaire n_0 dans une direction quelconque perpendiculaire à l'axe d'orientation moyenne des molécules et l'indice extraordinaire n_e parallèlement à cet axe. On identifie l'indice n_0 à l'indice n_{\perp} et l'indice extraordinaire n_e à l'indice $n_{//}$ (figure 9.a).

Si un rayon lumineux incident arrive sur la gouttelette, en faisant un angle α avec l'axe nématique \vec{n} de la gouttelette, il voit un indice de réfraction apparent $n(\alpha)$ qui est la combinaison des deux indices n_0 et n_e et tel que (figure I.15.b):

$$n(\alpha) = \frac{n_0 n_e}{\left(n_e^2 \cos^2 \alpha + n_0^2 \sin^2 \alpha \right)^{1/2}}$$

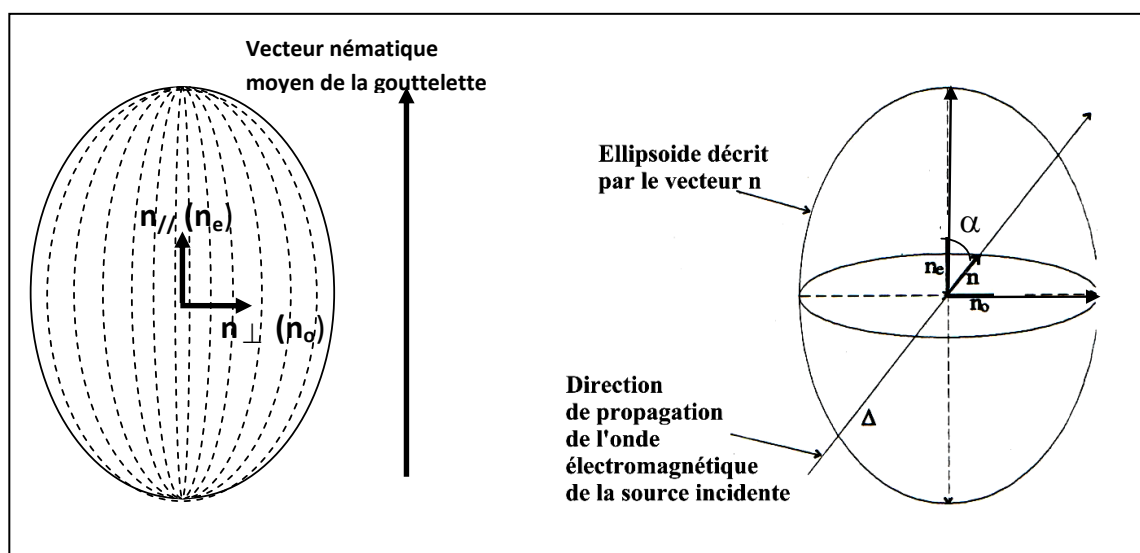


Figure I.15 : a) Directeur nématique moyen d'une gouttelette de cristal liquide.
b) Ellipsoïde des indices de réfraction.

III.4. Fonctionnement d'un film PDLC

Les PDLC sont des matériaux électro-optiques relativement nouveaux. Ce sont des matériaux hétérogènes constitués d'une dispersion de microgouttelettes de cristal liquide dans une matrice de polymère solide et plus ou moins flexible [117]. Ces matériaux présentent un intérêt considérable grâce à leurs propriétés électro-optiques. Ils peuvent en effet commuter

entre un état opaque fortement diffusif (état off) et un état transparent (état on) après application d'un champ électrique [118].

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

L'opacité (ou la transparence) d'un film PDLC est reliée aux indices de réfraction du polymère et du cristal liquide : lorsque les deux indices concordent, il en résulte de la transparence. Les gouttelettes de cristaux liquides sont anisotropes et ont ainsi des indices de réfraction différents selon qu'on les mesure parallèlement (indice de réfraction extraordinaire n_e) ou perpendiculairement (indice de réfraction ordinaire n_o) à l'axe directeur nématique. Notons que généralement n_e est d'environ 1,7 tandis que n_o et n_m , ce dernier étant l'indice de réfraction du polymère, sont environ 1,5. La matrice de polymères est choisie généralement en vue d'avoir un indice de réfraction le plus près possible de n_o . Il peut être bon de mentionner que les indices de réfraction du cristal liquide ainsi que du polymère sont dépendants de la température : l'indice de réfraction ordinaire du cristal liquide, n_o augmente avec la température tandis que celui du polymère, n_m diminue lorsqu'on augmente la température. Par conséquent, il est impossible d'avoir une concordance parfaite entre les deux indices dans un grand intervalle de la température [119].

Dans l'exemple de cellule électro-optique représentée à la figure I.16, la configuration des gouttelettes est bipolaire et la cellule électro-optique fonctionne en mode dit « normal » (anisotropie diélectrique positive). Lorsqu'il n'y'a pas de tension électrique appliquée (état OFF), les gouttelettes sont orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres et il y'a donc des différences d'indices de réfraction qui occasionnent de la diffusion : la cellule apparaît opaque. En pratique, les gouttelettes ne sont jamais parfaitement sphériques et c'est ce qui explique leur orientation aléatoire. Les gouttelettes étant légèrement allongées, les molécules de cristal liquide s'orientent dans le sens du plus grand axe sous la configuration bipolaire. Par contre, lorsqu'on applique un champ suffisamment élevé (état ON), l'axe directeur de chaque gouttelette s'aligne dans la même direction et ainsi l'indice de réfraction entre chaque gouttelette est le même et la cellule apparaît transparente (état ON : disparition de la diffusion). Notons que pour que le film de PDLC agisse au champ, il doit être placé

entre deux plaques de verre, recouvertes d'un matériau conducteur appelé ITO (indium tin oxide). Il existe des systèmes passant de l'état opaque à l'état transparent (fonctionnement dit en mode normal), d'autres passants de l'état transparent à l'état opaque (fonctionnement dit en mode inverse), et des systèmes bistables qui passent d'un état transparent à un état opaque et de cet état opaque à un état transparent sous l'effet d'une nouvelle stimulation électrique.

Les films de PDLC peuvent aussi servir comme polariseur. Ici, le cristal liquide doit par contre être préalablement orienté. En effet, lorsque n_o est équivalent à n_m , les composants de la lumière perpendiculaires à l'axe directeur passent à travers le film sans être affectés tandis que les autres sont fortement diffractés étant donné que les indices de réfraction ne concordent plus. Ainsi le film, en ne laissant passer que la lumière où les indices concordent, polarise la lumière incidente. On peut également citer l'utilisation des PDLC comme écran de visualisation.

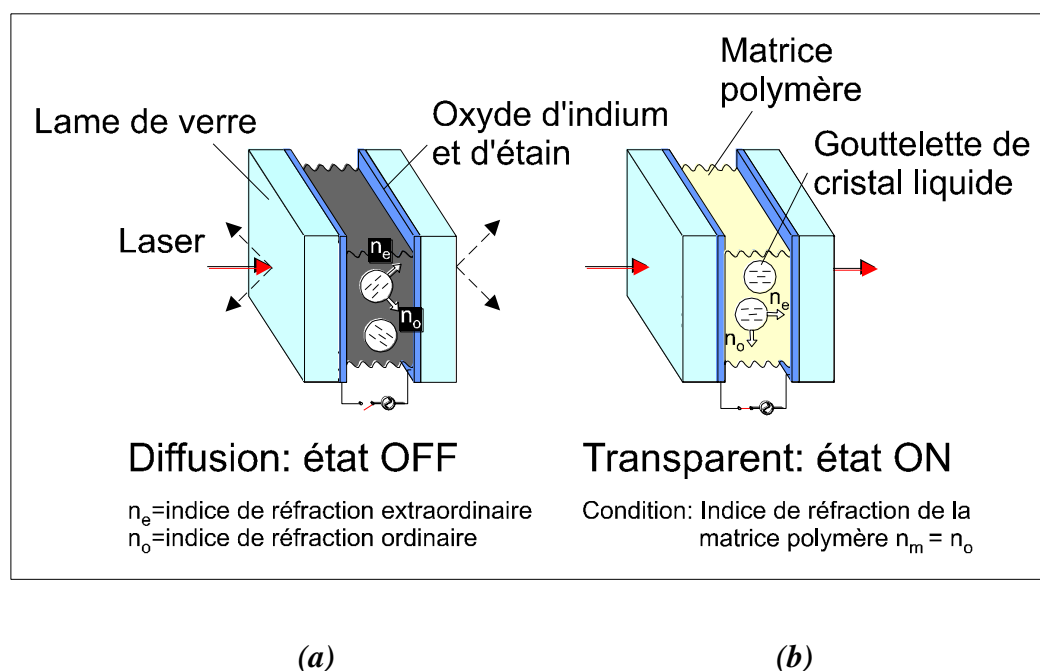


Figure I.16 : Principe de fonctionnement électro-optique d'une cellule PDLC en mode normal

✓ Absence du champ appliqué "état OFF" (figure I.16.a):

Les gouttelettes de cristal liquide ont, dans cet état non adressé, une orientation aléatoire. Elles présentent, par conséquent, des indices de réfraction \bar{n} différents entre elles par rapport au faisceau de lumière incident (perpendiculaire à la surface du film PDLC). Il en résulte une

diffusion de celle-ci dans le milieu et donc une transmission limitée de la lumière à travers la cellule. Cet état OFF est caractérisé par l'opacité de la cellule.

✓ Application du champ électrique " état ON" (figure I.16.b)

Lors de l'application d'une tension supérieure ou égale à la tension seuil V_s , les molécules de cristal liquide s'orientent selon la direction du champ électrique imposé. Les gouttelettes présentent alors principalement l'indice de réfraction \bar{n}_0 (indice ordinaire moyen) par rapport à la lumière incidente. Il en résulte une transmission de la lumière d'autant que la différence $\Delta n = |n_m - n_0|$ est petite (n_m est l'indice de réfraction de la matrice). Cet état ON est caractérisé par la transparence de la cellule à la lumière incidente.

Les propriétés électro-optiques auxquelles s'intéressent les spécialistes sont nombreuses et certains paramètres électro-optiques sont prioritaires pour les diverses applications électro-optiques comme la tension de seuil, la tension de commande, le contraste de l'image et les temps de réponse.

La tension de commande ou tension de saturation est la tension qu'il faut fournir à l'écran pour assurer la commutation de l'état non adressé (opaque dans le cas des PDLC) vers l'état adressé (transparent). Cette tension, qui dépend de la nature des deux constituants, du pourcentage relatif du mélange ainsi que de la méthode de séparation de phase utilisée, est recherchée à être minimale.

Pour une application de visualisation, le contraste de l'image qui est la différence visuelle entre les deux états optiques extrêmes, opaques et transparents, doit être maximale afin d'assurer une bonne qualité visuelle de l'écran.

La figure I.17 montre un exemple typique de réponse électro-optique d'un film PDLC qui donne le pourcentage de lumière transmise en fonction de la tension appliquée à la cellule. La tension V_{90} est définie comme la tension correspondant à 90 % de lumière totale transmise et V_{10} comme celle correspondant à 10 % de lumière totale transmise. Un autre paramètre crucial est la tension de seuil V_s , tension à partir de laquelle les molécules de cristal liquide commencent à s'orienter, qui est recherchée à être la plus faible possible.

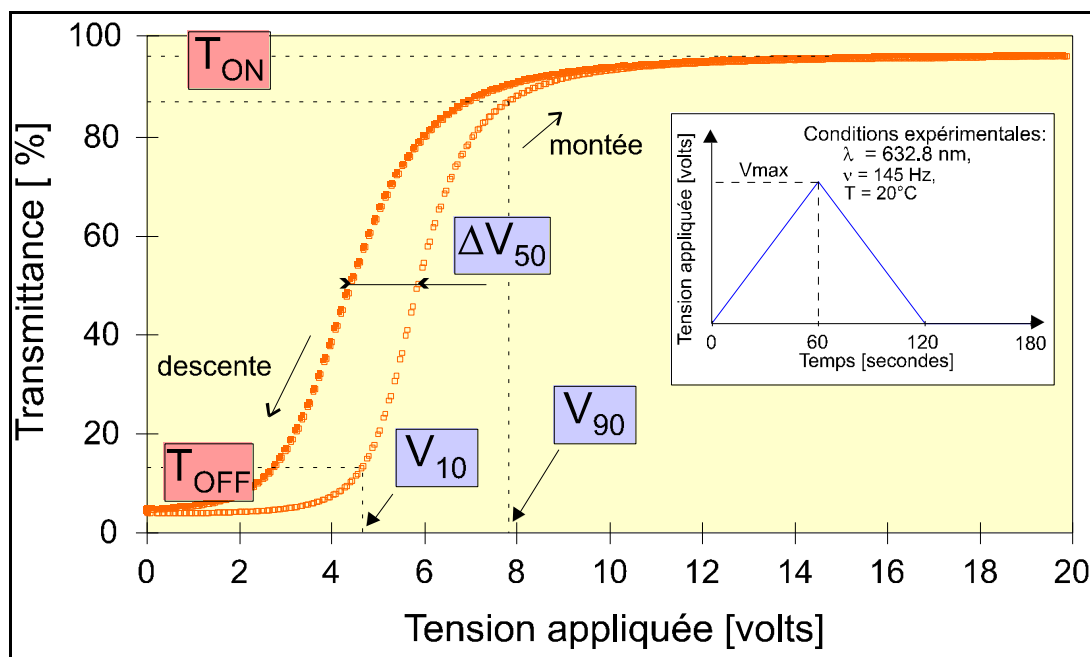


Figure I.17: Courbe électro-optique « modèle » obtenue pour un film PDLC fonctionnant en mode normal.

Notons qu'il existe un décalage entre les courbes électro-optique évaluées en augmentant ou en diminuant la tension. Cet hystérésis qui est plus ou moins important selon le composite étudié, la méthode d'élaboration utilisée ainsi que les conditions de mesures, est dû à un effet de mémoire provenant d'une relaxation plus ou moins lente des molécules se trouvant près de l'interface [30].

III.5. Configuration et encrage des gouttelettes

La taille et la forme des gouttelettes de cristal liquide à l'intérieur de la matrice du polymère peuvent être observés et étudiés à l'aide de la microscopie optique [78], par diffusion de la lumière [80] ou bien par résonance magnétique nucléaire [81] sur de grosses gouttes nématique sphériques. À l'échelle de la goutte, les molécules de cristal liquide s'adsorbent avec une orientation à l'interface avec la matrice polymère qui exerce des forces d'appel. C'est ce qu'on appelle l'ancrage.

Deux types d'ancrages représentés sur la figure I.18 Sont définis :

- ✓ Ancrage homéotrope : où l'axe de molécules de CL ancrées est perpendiculaire à la surface de la goutte.

✓ L'ancrage planaire : les molécules à l'interface sont parallèles à la surface de la goutte. De plus, l'ordre de la mésophase est conservé par des forces élastiques qui existent entre les molécules de CL. Le cristal liquide va adopter une configuration qui minimise l'énergie entre les forces élastiques et du rappel présent à l'interface. La figure I.18 montre quelques exemples de configuration pour une goutte sphérique de cristal liquide. La texture bipolaire, qui est la plus fréquente, est généralement recentrée pour un ancrage planaire. Lorsque l'ancrage est homogène, on observe d'autres textures, comme les structures radiales et axiales. L'observation d'une configuration spécifique parmi celles qui ont été présentée dépend, entre autres, de la nature du cristal liquide, la température et la forme ou la taille des domaines ségrégués. Il est possible de transformer une configuration en une autre par l'application d'un champ électrique suffisamment élevé [82-83].

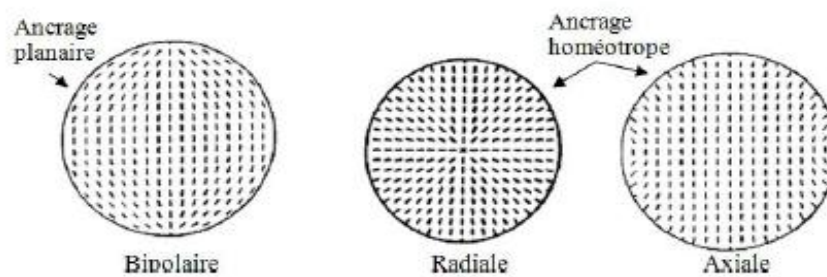


Figure I.18 : Configuration pour une gouttelette sphérique de cristal liquide.

III.6. Applications des composites PDLC

Les applications des composites PDLC sont très variées. Dans le domaine optique, les vitrages à opacité contrôlée et les écrans de visualisation sont toujours les plus étudiés et prometteurs.

Les vitrages à opacité contrôlée

Cette application est basée sur le basculement entre les deux états optiques (opaque, transparent) par application d'un champ électrique.

En fonction de l'utilisation souhaitée on choisit le mode de fonctionnement du composé. Par exemple, dans le cas de stores extérieurs ou de partitions de bureau on préfère le mode normal. Par application d'un champ électrique la fenêtre passe d'un état opaque à un état transparent. Certains produits comme les pare brises, nécessitent un fonctionnement en mode

inverse. Le PDLC est alors constitué le plus souvent d'un gel anisotrope en solution dans un CL dont le principe de fonctionnement a été expliqué antérieurement.

La surface de tels vitrages est importante et impose certaines contraintes qui sont un angle de vue important et une miscibilité faible du cristal liquide avec la matrice polymère afin de réduire le coût de fabrication.

Les écrans de visualisation

Cette application également très recherchée dans les composites polymères/cristaux liquides présente un cahier des charges plus exigeant. En effet, ce type d'écran utilise la technologie des matrices actives : les pixels de la cellule sont commutés ligne par ligne par des transistors silicium qui ne permettent pas de délivrer des tensions supérieures à 10 volts. Donc la tension d'adressage doit être dans cet ordre de grandeur, c'est à dire très faible. D'autres contraintes sont la cadence vidéo qui exige des temps de réponse très courts (<50ms), les niveaux de teintes qui demandent une hystérésis très faible et le contraste important. Enfin toutes ces propriétés doivent être constantes dans un large domaine de température autour de 20°C.

Les écrans de visualisation actuels utilisent les nématiques en hélice (cholestériques) qui nécessitent un traitement de la surface des électrodes et l'emploi de polariseurs. Ce qui n'est pas le cas dans les PDLC qui présentent l'avantage d'être une technologie plus simple. La commercialisation à grande échelle de ces composites est possible mais nécessite encore l'amélioration de l'angle de vue et la diminution de la quantité de CL utilisée.

Les systèmes holographiques

Récemment les PDLC holographiques (H-PDLC) ont suscité un grand intérêt de plusieurs groupes de recherche [71,72-81]. Ces matériaux sont préparés par la méthode de séparation de phases induite par l'exposition d'un mélange homogène de monomères/oligomère, d'un cristal liquide nématique et d'un photoamorceur à une source d'irradiation UV/visible.

L'utilisation d'un filtre pour le rayonnement permet l'obtention des bandes d'interférence comportant des régions irradiées riches en gouttelettes de cristal liquide et d'autres régions non irradiées isotropes, provoquant ainsi une différence d'indice de réfraction. Comprendre et contrôler le mécanisme de la polymérisation est très important pour l'élaboration des HPDLC pour lesquels une variation spatiale de l'intensité de lumière influence sur la distribution des

gouttelettes de cristal liquide. Du moment que la taille de ces gouttes (avec une orientation aléatoire) est inférieure à la longueur d'onde du visible, l'indice de réfraction effective est considéré comme isotrope. L'application d'un champ électrique va changer l'orientation des gouttelettes de CL et entraîner ainsi la variation de l'indice de réfraction global.

V. Conclusion

Dans cette étude bibliographique, nous avons présenté des généralités sur les cristaux liquides, les polymères et les matériaux composites polymères/cristaux liquides. Dans le domaine des PDLCs, le mode de fonctionnement et les différentes méthodes d'élaboration ont été présentées. Il a été mis en évidence que les propriétés électro-optiques et diélectriques de ces matériaux sont fortement dépendantes de la morphologie des gouttelettes de CL, de la composition du mélange et de la nature de chaque constituant. Celles-ci évoluent de différentes manières selon la méthode de préparation (PIPS, TIPS, SIPS). On a également décrit les configurations possibles de la gouttelette des cristaux liquides qu'on peut trouver et l'effet de l'ancrage sur la réponse électro-optique de ces matériaux. On a aussi mentionné l'intérêt considérable de nos matériaux dans nombreuses applications électro-optiques comme la visualisation, les fenêtres à opacité variable, les valves optiques et d'autres applications potentielles telles que fibres optiques et les nouveaux matériaux composites H-PDLC...etc.

Chapitre II

Matériaux et méthodes de caractérisations

Dans ce chapitre on présente les matériaux utilisés pour réaliser les composites PDLC, leur élaboration ainsi que les techniques de caractérisation et les dispositifs de mesure associés.

I. Matériaux utilisés et élaboration des PDLC

I.1. les monomères

Le monomère principal utilisé dans nos mélanges est le Propylène-Glycol-DiAcrylate (PPGDA). Le schéma de la molécule est présenté sur la figure II.1.

En particulier nous avons utilisé :

- i- Le monomère difonctionnel TriProPylène Glycol Dyacrilate (TPGDA) (Cray Valley, France).
- ii- Les deux autres monomères utilisés sont des oligomères, le PPGDA540 et PPGDA900 (Sigma-Aldrich, France).

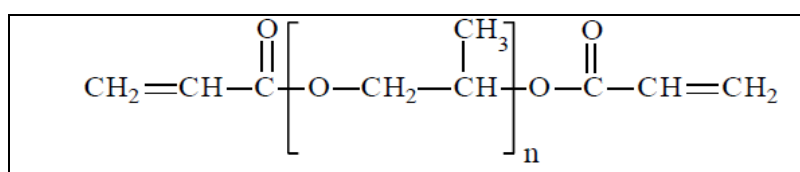


Figure II.1 : Structure chimique du Propylène-Glycol-DiAcrylate (PPGDA)

Les monomères PPGDA sont des monomères acryliques de fonctionnalités différentes par la taille de leur motif de répétition et plus précisément par la distance des points de réticulation des polymères formés. Cette distance conditionne la structure du réseau polymère formé. Pour le monomère TPGDA, et comme son abréviation indique, le nombre de répétition « n » est égal à « 3 ». Une étude qui, a été faite sur les monomères acryliques PPGDA par la spectroscopie RMN-¹H (Résonance Magnétique nucléaire du photon), montre que le nombre de répétition « n » pour le monomère PGDA540 est égal à « 7 » et pour le PPGDA900 à « 12 » [209].

On a essayé de schématiser les chaînes monomériques des différents monomères PPGDA à différents nombres de répétition sur la figure III.2.

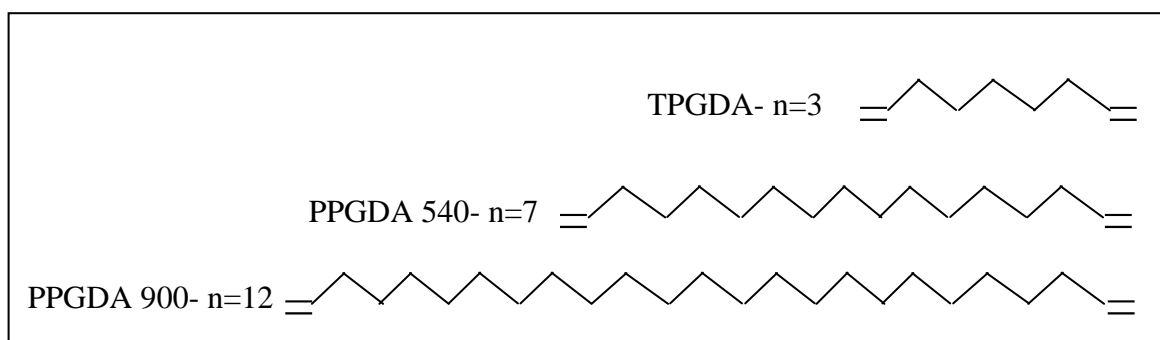


Figure II.2 : Schéma représentant la taille du monomère PPGDA à différents nombres de répétition

Sur le tableau II.1 on a un résumé des caractéristiques physico-chimiques des différents monomères utilisés :

Monomère	TPGDA	PPGDA540	PPGDA900
Densité	1.03(g/ml)	1.02 g/ml)	1.01(g/ml)
Masse molaire moyenne en nombre M_n	300	630	850
Masse molaire moyenne en poids M_w	460(g/mol)	760(g/mol)	1120(g/mol)
Polydispersité (M_w/M_n)	1.16	1.21	1.31

Tableau II.1 : Paramètres caractéristiques des trois monomères acryliques

I.2. Les Cristaux liquides

Au cours de cette étude, nous avons utilisé deux types de cristaux liquides. Le cristal liquide commercial E7 fourni par Merck KG Darmstadt (Allemagne) [193], qui a fait l'objet de nombreuses études sur des composites PDLC. Il est caractérisé par une biréfringence élevée ($\Delta n=0.22$), un indice de réfraction ordinaire $n_o=1,5216$ et un indice de réfraction extraordinaire $n_e=1,7378$. Il reste dans une phase nématique entre -62°C et $+60^\circ\text{C}$, ce qui lui confère une large gamme d'utilisation en température. Au dessus de 61°C , il est isotrope. Sa transition vitreuse, déterminée par AED dans les conditions normales ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, 10mg), est -61°C . Ce mélange est stable thermiquement et photo-chimiquement, et présente une anisotropie diélectrique positive, cette dernière étant dû essentiellement au groupement polaire $\text{C}\equiv\text{N}$ (cyano) ($\mu = 4$ Debyes). Le cristal liquide E7 [194] est une matière dont les molécules sont allongées et parallèles entre elles. Il est constitué de molécules élémentaires

présentant une partie souple et une partie rigide [139]. C'est un mélange eutectique de trois cyanobiphényles (CB) et un cyanoterphényle (CT), dont la structure chimique, et la composition massique, sont représentées sur la figure II.3.

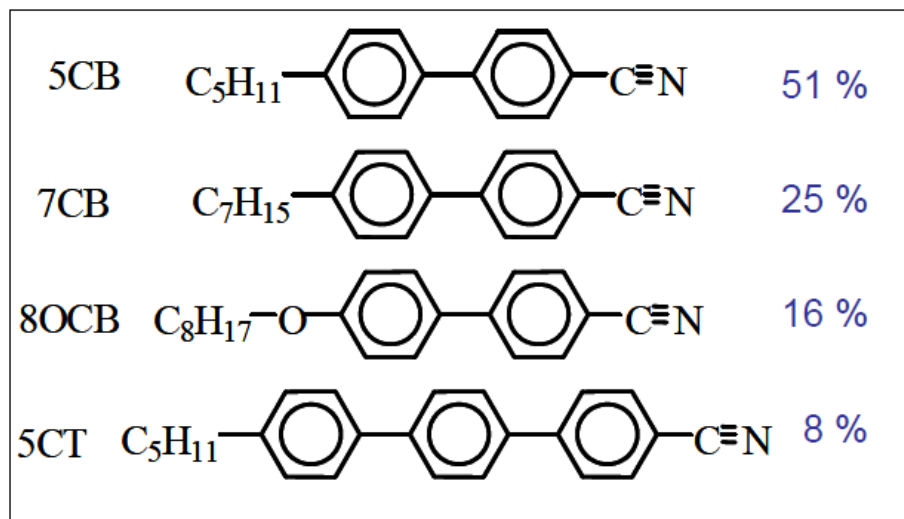


Figure II.3: Structures chimiques des différents constituants du mélange nématique E7.

Le second cristal liquide utilisé dans ce travail, est le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle appelé 5CB représenté par la figure II.3. C'est un des constituants purs contenu dans le mélange E7. Il est utilisé de préférence pour des études fondamentales. Il est nématique à température ambiante et sa transition de phase nématique-isotrope est $T_{NI}=35.3^{\circ}C$ [195] à l'état pur, il présente une anisotropie diélectrique positive.

L'analyse AED montre une transition vitreuse à $-64^{\circ}C$ et un pic endothermique à $23^{\circ}C$ qui révèle une température de transition critique nématique T_{CTN} de l'état cristallin vers la phase nématique.

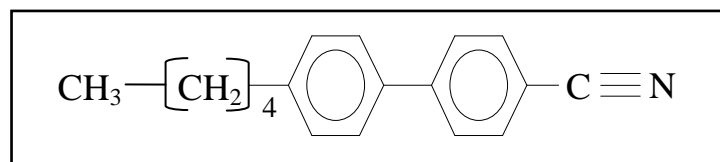


Figure II.4 : Structure chimique du cristal liquide nématique 5CB

Les phases nématiques peuvent être soit uniaxes soit biaxes, ce sont des phases où la seule brisure de symétrie est celle d'orientation et où le paramètre d'ordre est de type quadripolaire. Elles appartiennent à la famille des mésophases possédant uniquement de l'ordre orientationnel à grande distance, c'est-à-dire que les molécules du cristal liquide, ont la propriété de

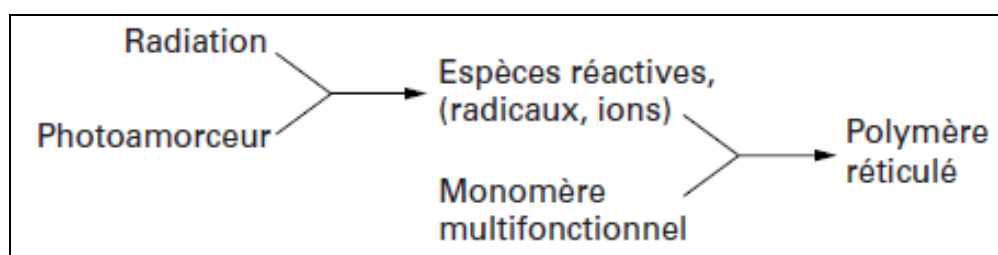
s'orienter dans une seule direction privilégiée. Sur le tableau II.2 on résumé quelques caractéristiques des deux cristaux liquides utilisés.

Cristal liquide	E7	5CB
T_{NI}	+61°C	+35.3°C
T_g	-62°C	-64°C
Δn (33°C)	0.22	0.143

Tableau II.2 : Les paramètres caractéristiques des deux cristaux liquides

I.3. Le photo-amorceur

Comme la plupart des monomères ne produisent pas de radicaux amorceurs en quantité suffisante lorsqu'ils sont exposés au rayonnement UV, il est nécessaire d'ajouter un composé photosensible qui absorbe efficacement la lumière incidente et produit des espèces radicalaires ou ioniques avec un rendement quantique élevé (le rendement quantique d'une réaction photochimique est défini par le rapport du nombre de molécules transformées au nombre de photons absorbés). Une fois amorcée, la réaction en chaîne se développe comme dans une polymérisation classique. L'ensemble du processus peut être représenté schématiquement comme suit :



Pour la préparation de nos mélanges polymère/cristal liquide sous rayonnement UV, on a utilisé Lucirin TPO comme photoamorceur, qui se présente sous forme solide de structure chimique donnée par la figure II.5.

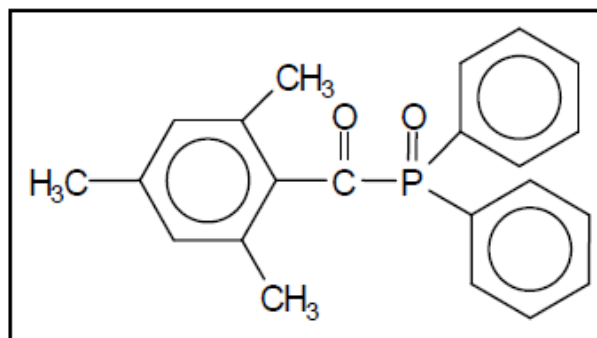


Figure II.5 : Structure chimique du photo-amorceur

Le photoamorceur TPO possède une gamme de sensibilité dans la gamme de la lumière Ultraviolette, comme il est montré dans le spectre d'absorption donné par la figure II.6.

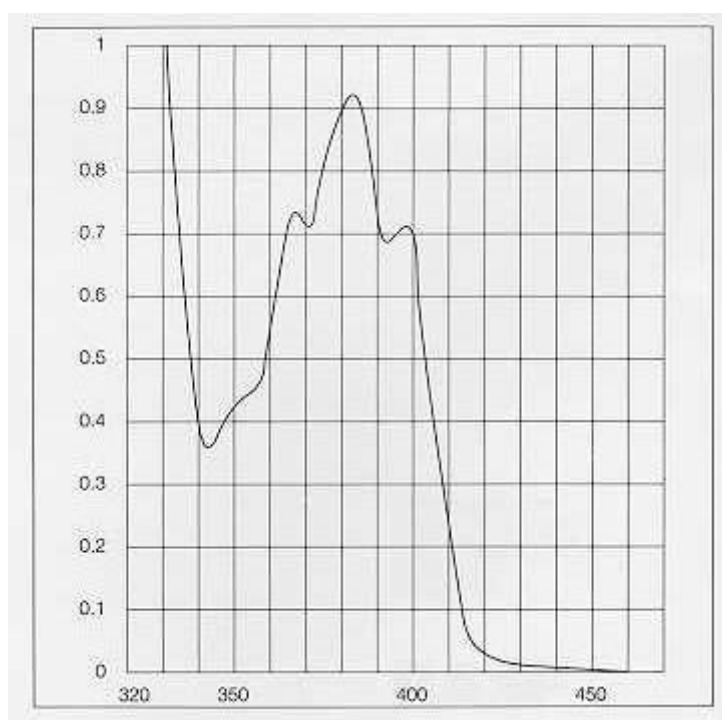


Figure II.6 : Spectre d'absorption du Photoamorceur Lucirin TPO

I.4. Elaboration des systèmes polymères/cristaux liquides

Les films à base de polymères et de cristaux liquides sont obtenus par une séparation de phases induite par une photopolymérisation sous rayonnement UV d'un mélange de

monomère-cristal liquide et 1% de photoamorceur en poids du monomère. Nous avons préparé des mélanges à différentes concentrations en CL ; 50%, 60% et 70% et cela pour deux types de CL (E7 et 5CB) avec le monomère TPGDA.

1- **Système TPGDA/E7** { * 40/60% et 1% Lucirin TPO
* 50/50% et 1% Lucirin TPO
* 30/70% et 1% Lucirin TPO

2- **Système TPGDA/5CB** { * 40/60% et 1% Lucirin TPO
* 50/50% et 1% Lucirin TPO
* 30/70% et 1% Lucirin TPO

Pour avoir l'influence de la nature et la masse moléculaire du monomère sur la cinétique de séparation de phase, on a préparé d'autre mélanges avec deux autres monomères différents en masse moléculaire; PPGDA540/5CB et PPGDA900/5CB avec une concentration de 70% en CL.

1- **Système PPGDA540/5CB** 30/70% et 1% Lucirin TPO

2- **Système PPGDA900/5CB** 30/70% et 1% Lucirin TPO

Les différents mélanges ont été préparés pour différentes concentrations en CL et sont agités mécaniquement jusqu'à homogénéisation. Une goutte de ces mélanges réactifs monomères/cristal liquide, a été placée en sandwich entre deux lamelles en verre rondes dans l'obscurité totale. L'épaisseur de ces lamelles est très faible, de 138 à 148µm. Finalement, le sandwich est prêt pour l'analyse optique où il sera exposé aux rayonnements UV par une source de type LC3, à la température ambiante.

II. Méthodes de caractérisations

II.1. Etude de la relaxation de la transmission

II.1.1. Dispositif expérimental

Les applications des films PDLC sont basées sur leurs propriétés électro-optiques intéressantes ainsi que sur les anisotropies diélectriques, optiques et magnétiques. La lumière incidente sur un film PDLC peut subir plusieurs processus différents comme la diffusion, l'absorption, la diffraction ou la transmission à un degré modulé selon la sélectivité spectrale du film. Les performances électro-optiques des films PDLC, préparés par la méthode TIPS, comme les tensions seuil et de saturation, la transmission à l'état OFF et à l'état ON, le temps de réponse et le contraste dépendent de plusieurs paramètres comme la taille et la forme des gouttelettes, et l'architecture du réseau polymère en particulier. Ces paramètres sont influencés par les conditions d'irradiation UV comme la dose d'irradiation et le temps d'exposition au rayonnement.

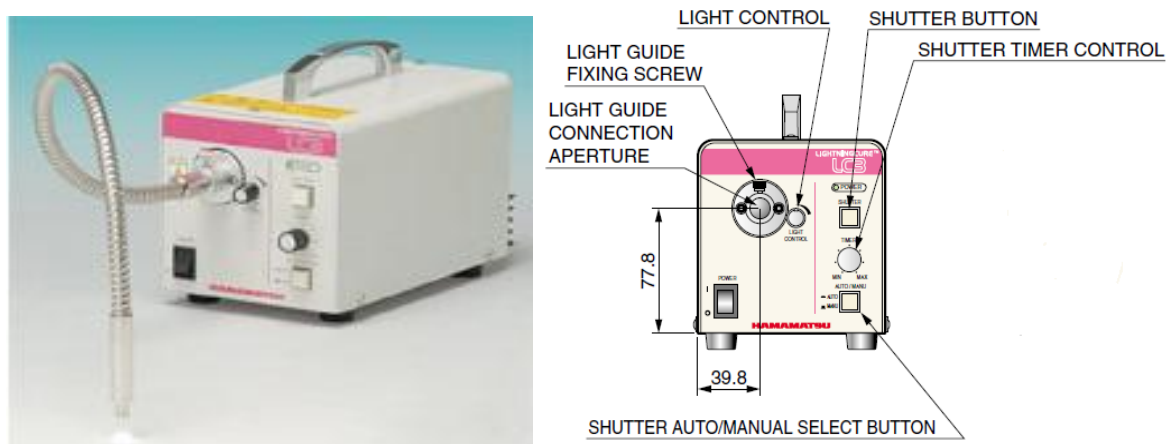


Figure II.7 : La lampe LC3

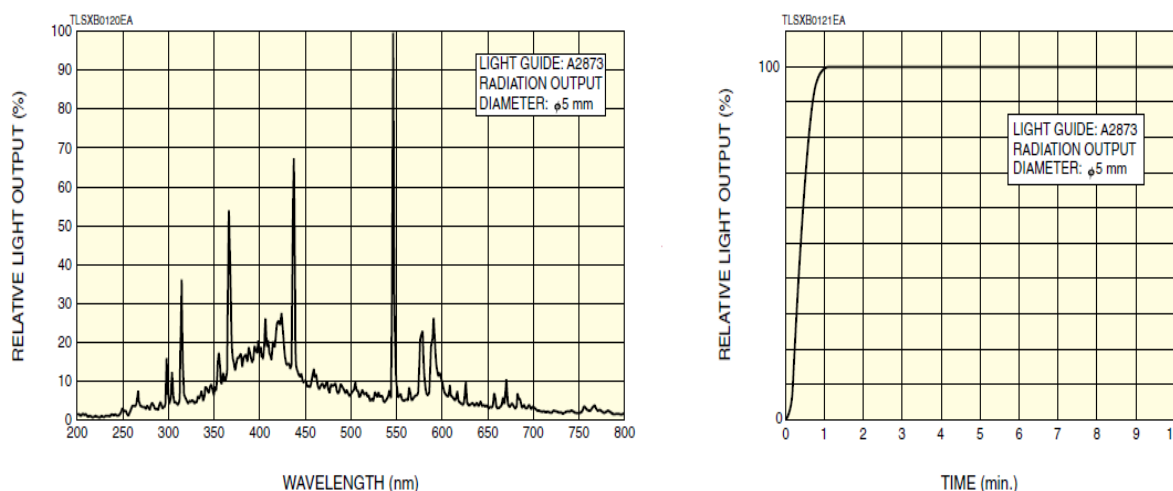


Figure II.8 : Spectre de la lampe LC3 et variation de la dose en fonction du temps

Dans cette étude les irradiations UV sont obtenues à partir d'une source de type LC3 (HAMAMATSU) équipée d'une lampe Xénon possédant un spectre entre 250 et 700nm (figure II.8) et d'une fibre optique (figure II.7).

Les échantillons préparés ont été exposés à l'irradiation UV à différentes distances, par rapport au bout de la fibre optique, 3,5cm, 2cm, et 1cm. L'intensité de la lumière a été maintenue constante à son niveau le plus élevé, et les périodes d'exposition des échantillons ont été de 9,75s, 21,56s, 32,68s, 43s, 56s, et 60,06s en utilisant un obturateur automatique. En général, la même mesure a été répétée cinq fois pour vérifier la reproductibilité des résultats. Une installation standard comprenant un laser, un support témoin et une photodiode ainsi qu'une acquisition de paramètres d'ordinateur, équipé d'une interface de type DAS 1602, a été utilisée pour les études des propriétés optiques (figure II.9 et II.10).

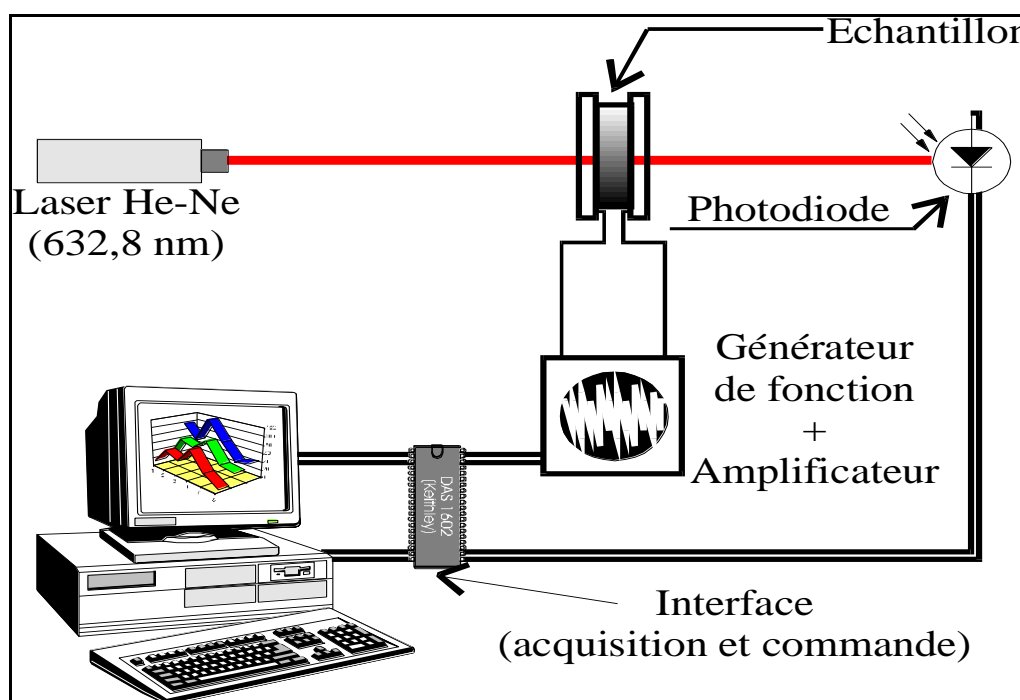


Figure II.9 : Schéma du montage utilisé pour l'étude optique



Figure II.10: Photographie du dispositif expérimental de l'analyse électro-optique

La transmission de la lumière d'un laser HeNe ($\lambda=632.8$ nm) non polarisée, passant perpendiculairement au film de monomère/LC, a été mesurée comme fonction de temps sans appliquer un champ électrique. La distance entre la photodiode et l'échantillon est d'environ 32 centimètres et l'angle entre la fibre optique (direction du faisceau d'irradiation) et l'axe Laser/échantillon/photodiode est d'environ 38° (Figure II.11).

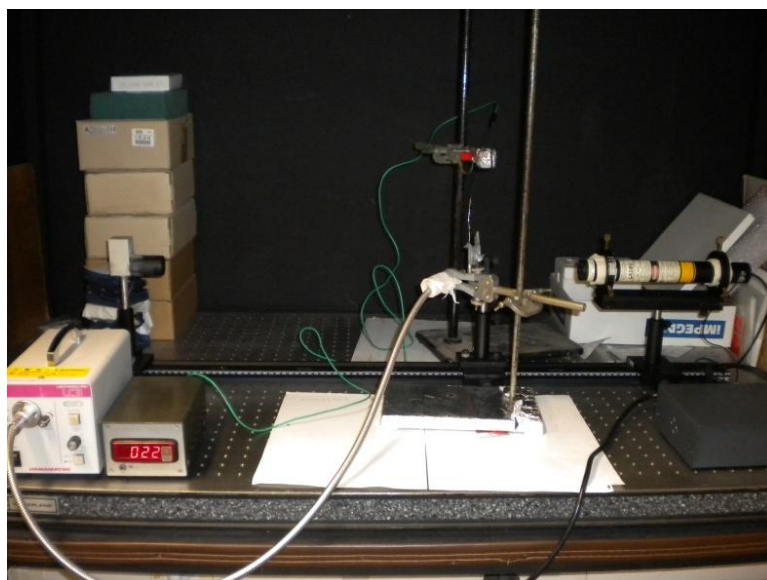


Figure II.11 : Photographie du dispositif expérimental de l'analyse thermo-optique

On a mesuré la lumière transmise pour chaque temps d'irradiation par la lumière UV, pour des échantillons de différentes épaisseurs (environ 6 épaisseurs) pour avoir l'influence de l'épaisseur et du temps d'irradiation sur la cinétique de séparation de phase dans les mélanges polymères/cristaux liquides.

II.1.2. Interaction entre le rayonnement UV et la matière

Pour la polymérisation des échantillons sous rayonnement UV, une source de type LC3 permet de garder l'intensité du rayonnement constante, dans la valeur maximale, après une stabilisation thermique d'environ 15mn. Une étude de la dose de la lumière UV dans le temps a été faite pour trois distances, entre la fibre optique de la source LC3 et le dispositif expérimental. Le but de cette étude est de connaître la dose exacte reçue par l'échantillon pour les trois distances. La dose absorbée par l'échantillon est définie comme l'énergie ΔE absorbée, en un point, par unité de surface (mJ/cm^2). La dose, par unité de surface, est mesurée par un dosimètre (Figure II.12), le capteur de ce dosimètre (UV INTEGRATOR) est placé au-dessus de la position de la mesure et la fibre optique est placée verticalement au capteur.



Figure II.12: Photographie du dosimètre

Le tableau II.1 nous donne les différentes doses reçues par nos échantillons pour les 6 temps d'irradiation à une distance entre la fibre optique et le système égale à 1cm :

Le temps d'irradiation (Seconde)	La dose UV (mJ/cm ²)
9.75	1615
21.56	4398.5
32.68	6772.5
43	9394.83
56	11657.5
60.06	14225.6

Tableau II.3 : Variation de la dose UV de la source LC3 en fonction du temps d'irradiation mesuré à 1cm

Sur le tableau II.4 on a présenté les doses reçues par un échantillon pour les six temps d'irradiation à une distance D= 2cm :

Le temps d'irradiation (Seconde)	La dose UV (mJ/cm ²)
9.75	595.33
21.56	1423
32.68	2229.4
43	3004
56	3972.6
60.06	4788.4

Tableau II.4 : Variation de la dose UV de la source LC3 en fonction du temps d'irradiation mesuré à 2cm

En fin le tableau II.5 donne les différentes doses reçues par nos échantillons pour les six temps d'irradiation à la distance D= 3,5cm :

Le temps d'irradiation (Seconde)	La dose UV (mJ/cm ²)
9.75	254.83
21.56	529.5
32.68	845.5
43	1199.16
56	1571.5
60.06	2254.4

Tableau II.5 : Variation de la dose UV de la source LC3 en fonction du temps d'irradiation mesuré à 3,5cm

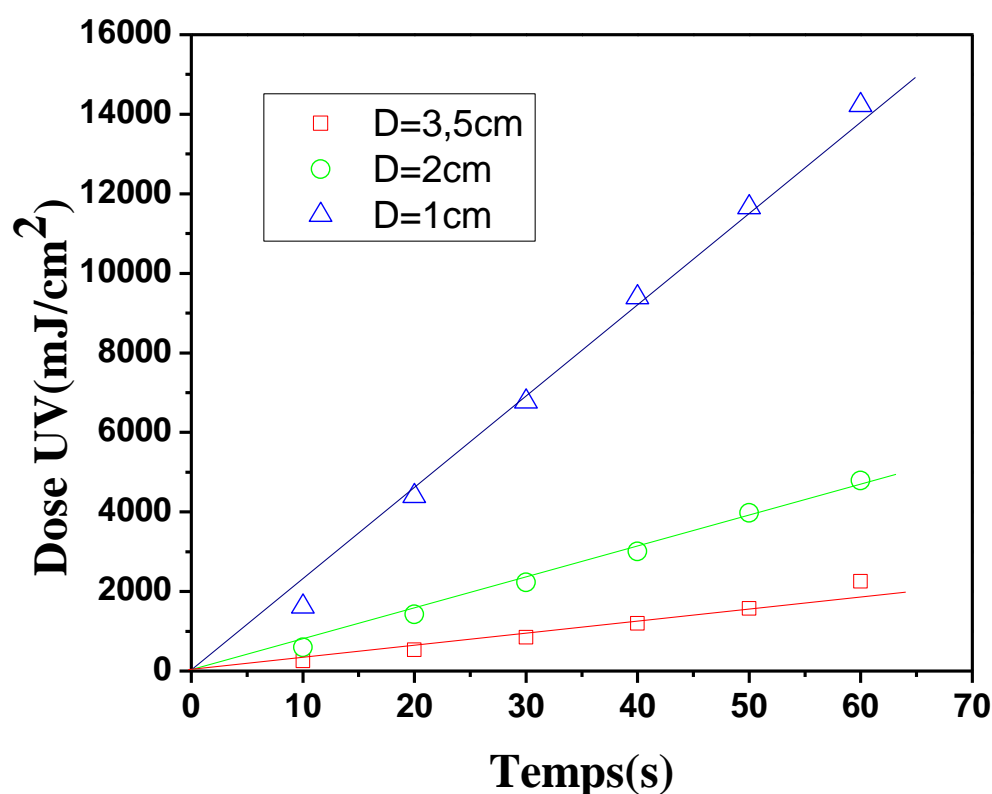


Figure II.13: Evolution de la dose émise par la source LC3 dans le temps à différentes distances

La figure II.13 représente la dose reçue, en fonction de temps d'exposition sous radiation UV, pour les trois distances $D=1\text{cm}$, 2cm , et $3,5\text{cm}$. Nous remarquons que cette variation est une fonction linéaire passant par l'origine, dont la pente dépend de la distance « D »; plus la distance « D » diminue plus la dose UV reçue est très importante et atteint la valeur maximale 14600mJ/cm^2 pour un temps d'irradiation d'environ $60,06\text{s}$.

La figure II.14 montre la variation de la dose UV émise par la source LC3 en fonction de la distance « D ». Un simple fit montre que la relation entre la dose et la distance entre la fibre optique et l'échantillon est une fonction de type :

$$\text{Dose (mJ/cm}^2\text{)} = \mathbf{a} \times \mathbf{D}^{\mathbf{b}} \quad (\text{II.1})$$

Avec **a** est une constante positive et **b** une constante négative (voir tableau II.6).

Le temps d'irradiation (Seconde)	Paramètre (a)	Paramètre (b)
9.75	1615.87	-1.453
21.56	4401.35	-1.649
32.68	6776.84	-1.623
43	9397.62	-1.644
56	11664.23	-1.570
60.06	14205.79	-1.530

Tableau II.6 : Les paramètres (a) et (b) de la fonction Dose=f(D)

Cette caractérisation a été faite pour six temps d'irradiations différents. Le tableau II.6 montre que le paramètre « a » représente la dose maximale recue par l'échantillon à une distance D=1cm. La figure II.14 montre que la variation, en fonction de la distance, de la dose reçue par l'échantillon est plus importante pour des temps d'irradiations élevés.

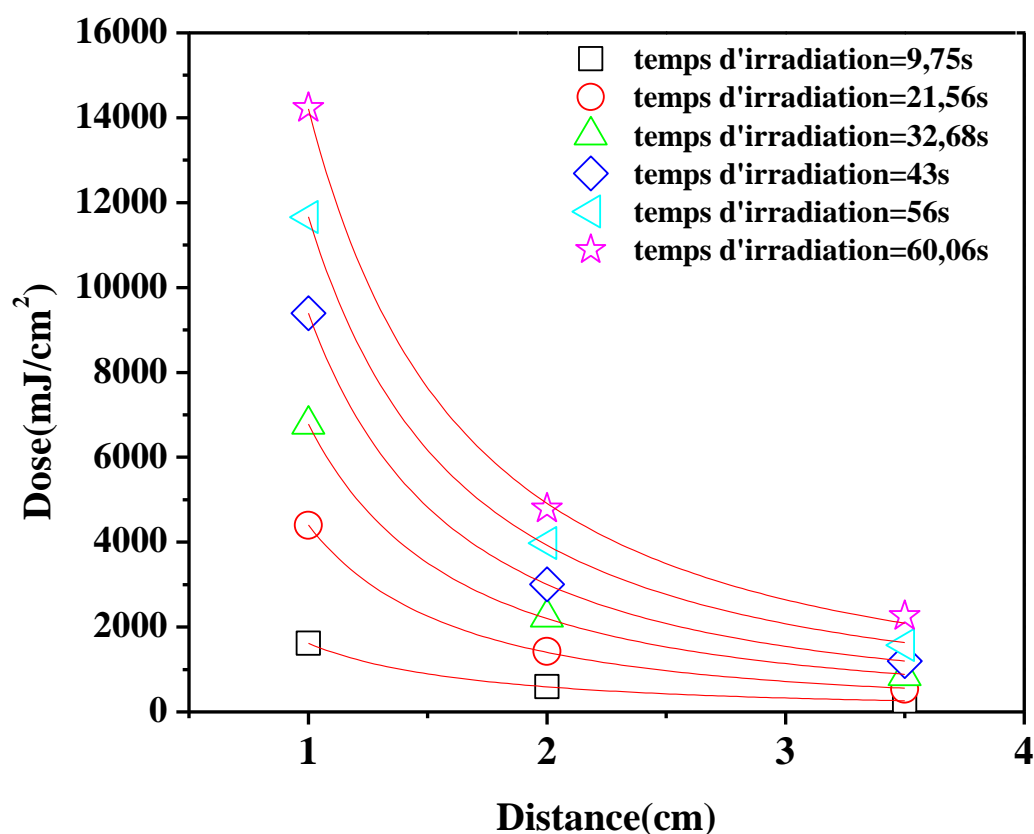


Figure II.14: Evolution de la dose émise par la source LC3 pour trois distances

II.1.3. Paramètres influençant la cinétique de séparation de phases dans les mélanges monomère/cristal liquide

Pour la fabrication des composites de type PDLC, la cinétique de séparation de phases dépend de plusieurs paramètres chimiques tel que la nature, la masse moléculaire et la fraction volumique de chaque constituant, de paramètres thermiques tel que la température du laboratoire et paramètres géométrique qui dépendent du dispositif expérimental des mesures sans oublier la dose et le temps d'irradiation par rayonnement UV. On peut résumer tout ces paramètres influant sur la transmission de la lumière par un mélanges monomère/cristal liquide par :

a) Épaisseur des échantillons

Plus l'épaisseur du mélange est importante plus la cinétique de séparation de phases est rapide dû à un effet d'encrage important avec les faces des lamelles. Par conséquent la transmission maximale à l'état OFF (après coupure du rayonnement UV) diminue car l'opacité du film augmente avec l'épaisseur.

b) La nature du monomère

La nature du monomère a un effet crucial sur les propriétés des films PDLC. On utilise des monomères mono, di ou polyfonctionnels afin d'obtenir un polymère linéaire, ramifié ou encore un réseau plus ou moins dense.

c) La concentration en monomère

Plus la concentration en monomères est importante, plus la réaction exothermique de polymérisation entre les monomères et les molécules du photoamorceur est importante. Le passage d'un système de doubles à un système de simple liaison engendre une énergie enthalpique qui s'exprime sous forme d'un effet thermique important, et par conséquent une vitesse différente de la cinétique de séparation de phases dans ces mélanges.

d) La masse molaire du monomère

C'est clair que la masse molaire en poids du monomère va influencer les propriétés finales des matériaux biphasiques ; plus la masse d'un polymère linéaire formé est élevée plus la compatibilité entre les molécules du CL et le polymère va diminuer. On peut dire aussi, si la masse molaire en poids du monomère est grande, le nombre des doubles liaisons C=C est faible et par conséquent la réaction exothermique est moins importante d'où une vitesse de la cinétique de séparation de phases faible. Pour cela on a fait une étude comparative entre les mélanges de TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900/5CB et on a trouvé que la vitesse de la cinétique de séparation de phase diffère d'un système à un autre.

e) La nature du cristal liquide

La nature du CL, ses propriétés intrinsèques comme sa viscosité, sa biréfringence, ses constantes élastiques, son anisotropie diélectrique et ses interactions vis-à-vis du constituant polymère comme son affinité chimique ou sa miscibilité peuvent intervenir directement de différentes manières sur la cinétique de séparation de phases dans les mélanges monomères/cristaux liquides et par conséquent sur les propriétés des composites PDLCs.

Chaque cristal liquide est caractérisé par la température nématique isotrope, qui est une température dans laquelle, le système passe d'une phase nématique opaque à une phase isotrope transparente, qui dépend de la composition du mélange et de la température de l'environnement. Dans la figure II.15 montre bien la dépendance de la température nématique isotrope du cristal liquide E7 en fonction de la composition du mélange et par conséquent l'influence de la température du système sur cette dernière [209].

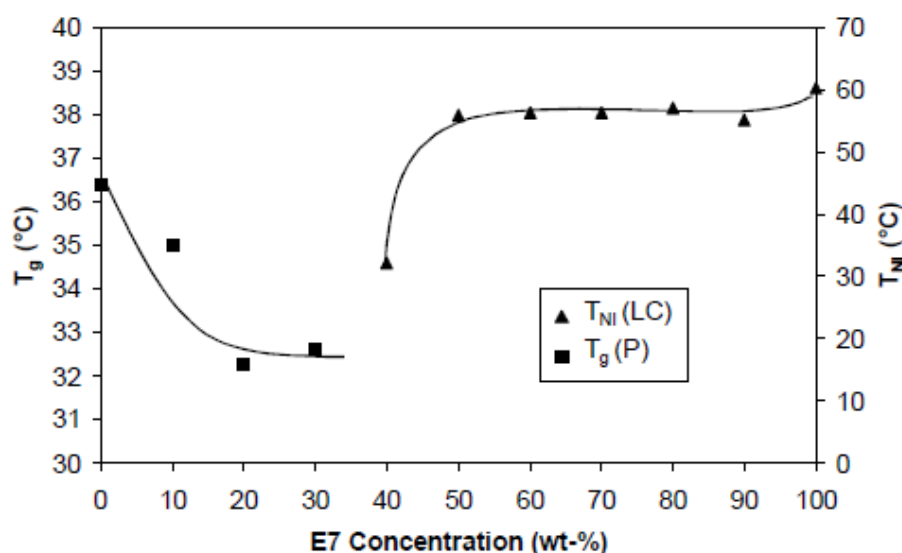


Figure II.15: Température de transition vitreuse du polymère T_g (TPGDA) et température nématique isotrope T_{NI} du cristal liquide (E7)

Pour cela la nature du cristal liquide influe sur le comportement de la cinétique de séparation de phases dans les mélanges monomères/cristaux liquides de tel sorte que si la température du sandwich (mélanges et deux lamelles en verre) dépasse la température nématique isotrope du CL, on vas avoir un système isotrope comme dans le cas du cristal liquide 5CB qui possède une température $T_{NI}=35^{\circ}\text{C}$ à l'état pur qui s'approche à la température ambiante, ce qui donne une augmentation importante de la transmission.

f) Le dispositif expérimental

La position de la fibre optique de la source des rayonnements UV par rapport à l'échantillon influe sur le comportement de la cinétique de séparation de phases des systèmes étudiés, car plus la distance entre la source et l'échantillon est grande plus la dose reçue par ce dernier est faible et donc la cinétique de la réaction de photopolymérisation change.

g) La température de polymérisation

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

h) Intensité du rayonnement UV

L'augmentation de l'intensité (I_{uv}) du rayonnement UV conduit généralement à des gouttelettes de tailles plus petites [196,197-198]. L'Augmentation du I_{uv} revient à augmenter la vitesse de polymérisation initiale et peut conduire à un réseau plus dense par la formation de longueurs de chaînes plus courtes. Pour des valeurs plus élevées de I_{uv} , les gouttelettes formées ont moins de temps pour coalescer.

II.2. Analyse thermique

Lors de l'étude de la relaxation de la transmission des mélanges polymères/cristaux liquides sous rayonnement UV, présentés dans le chapitre quatre, on a observé un phénomène étonnant dans les premières secondes qui suivent l'irradiation par rayonnement UV. Dans le but de trouver la source de ce phénomène inattendu, qui se traduit par une ré-augmentation brutale de la transmission, on a fait une étude thermique des différents mélanges monomères/cristaux liquides (TPGDA/5CB et TPGDA/E7) sous rayonnement UV à différentes distances entre le bout de la fibre optique et la cellule. On a, ensuite, effectué une étude thermique préliminaire de la cellule sans mélange, du monomère TPGDA pur, des mélanges non réactifs tel que, le TPGDA/5CB et le TPGDA/E7 sans photoamorceur (en présence et en absence du laser), et des mélanges réactifs TPGDA/TPO sans cristal liquide à différentes distances entre le bout de la fibre optique de la source UV et la cellule, sous irradiation par rayonnement UV.

Les mesures de température pour ces différents systèmes ont été effectuées au moyen d'une sonde thermique munie d'un afficheur électronique et une source UV de type LC3 (figure II.16).

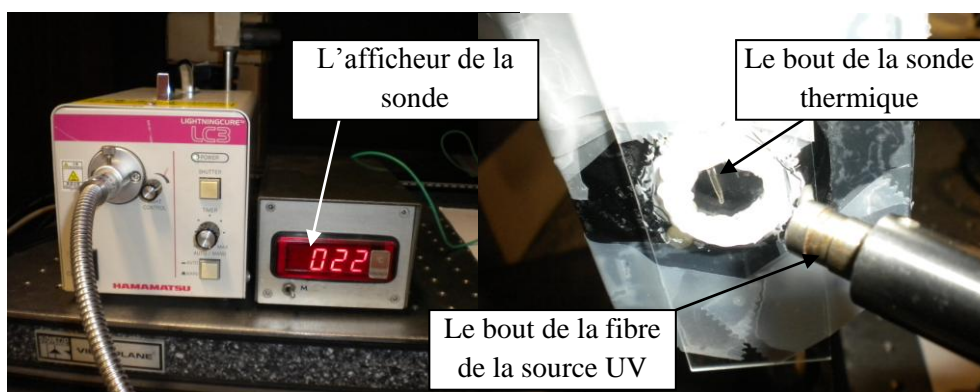


Figure II.16: Photographie de la sonde thermique

Le bout de la sonde thermique a été fixé au milieu (comme elle indique la figure II.16) entre une lame en verre rectangulaire et une autre lamelle en verre ronde coller entre eux avec de la silicone pour isoler le système de l'air, l'ensemble est fixé verticalement au faisceau laser avec du scotch.

II.3. Microscopie à lumière polarisée

La microscopie à lumière polarisée est la meilleure méthode pour déterminer les transitions de phase ainsi que la morphologie des mélanges polymères/cristaux liquides [199,200]. En opérant en lumière polarisée, la microscopie optique, appelée MOP, permet de distinguer les domaines mésomorphes par rapport aux structures isotropes [201]. Cette technique est très souvent utilisée dans la littérature, pour étudier la morphologie et les transitions de phase (exemple passage de l'état isotrope) pour les composites polymères/cristaux liquides. Le suivi du changement de la morphologie des films PDLC en fonction de la température à partir de l'étude thermo-optique, nous a permis de voir le temps où on a une transition de phase dans les différents systèmes TPGDA/E7, TPGDA/5CB, PPGDA450 et PPGDA900/5CB. Ces films ont été irradiés durant un temps de 60.06s qui est la durée maximale de la source LC3, à une distance $D=3,5\text{cm}$ pour le mélange PPGDA900 et PPGDA450 avec le CL (5CB) et à trois distances entre la fibre optique et l'échantillon $D=1, 2$ et $3,5\text{cm}$ pour les mélanges TPGDA/5CB et TPGDA/E7. Pour la fiabilité des résultats on a fait l'étude de la morphologie de chaque système pour au moins trois échantillons.

II.3.1. Principe et dispositif expérimental

Les températures de transition et la morphologie des échantillons, ont été obtenues à l'aide d'un microscope MOP (Olympus) schématisé sur la figure suivante :

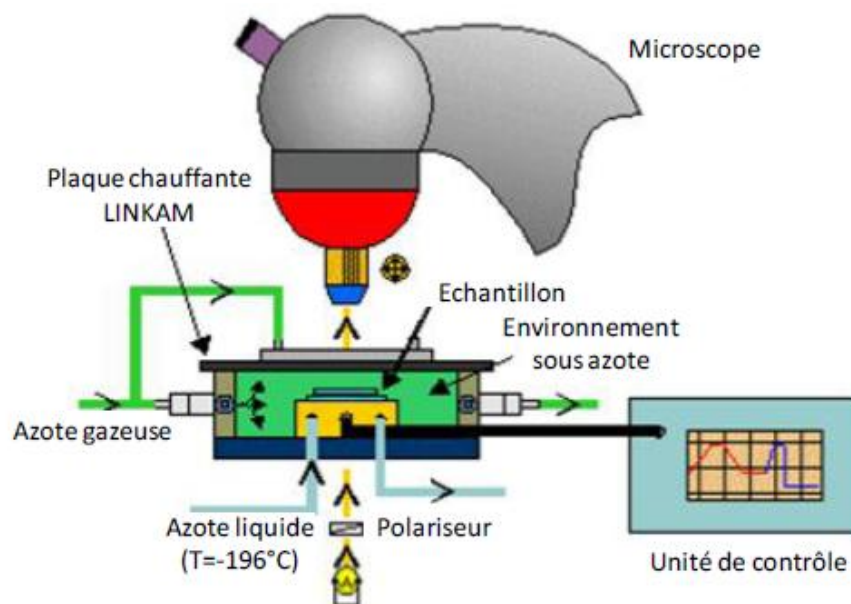


Figure II.17 : Dispositif de mesure pour l'analyse thermo-optique

Les échantillons polymérisés placés entre deux lamelles fines en verre, sont déposés à l'intérieur d'une platine de chauffage et de refroidissement du type Linkam THMS 600 dont la température est contrôlée par un programmeur de température Linkam TMS 92. Ce dispositif thermique a été calibré à partir de substances étalons, dont les températures de fusion recouvraient largement l'intervalle de température de notre étude.

Les échantillons sont observés avec un microscope à lumière polarisée équipé d'un système vidéo (camera d'acquisition « live » et est piloté par un logiciel adapté) pour la prise des photos. Dans le cas où l'on craint une oxydation de l'échantillon, une atmosphère inerte dans la platine est possible par le passage d'un courant d'azote.



Figure II.18: Photographie du dispositif de mesure thermo-optique

II.3.2. Préparation des cycles thermique

Le chauffage et le refroidissement des échantillons par l'azote liquide est assuré par un système LINKAM associé au microscope MOP. La figure II.19, décrit le programme de température généralement appliqué aux échantillons, le chauffage et le refroidissement sont effectués grâce au dispositif thermo-optique. Le choix des rampes de montée et de descente en température dépend du temps que nécessite un système pour atteindre l'état d'équilibre thermodynamique. Dans le but de vérifier plus tard la reproductibilité des résultats, pour une même composition, au moins deux échantillons ont été préparés de façon indépendante.

Tous les échantillons ont subi le même traitement thermique montré sur les figures II.19 et II.20. Les échantillons de type TPGDA/E7 subissent une rampe de chauffage de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à partir de la température ambiante pour atteindre une température au-dessous de la température de transition nématique-isotrope du cristal liquide E7 (figure II.19), ce procédé est suivi, après une pose de 5min, d'une autre rampe de chauffage à une vitesse de $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (deuxième rampe vers le haut) est maintenue 2min dans l'état isotrope. Pour confirmer la reproductibilité des résultats on a effectué une autre rampe de chauffage à une vitesse de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour atteindre une température au-dessus de la température de transition du cristal liquide. Après 2min, les échantillons sont refroidis avec une rampe de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (première rampe vers le bas) avec une différence entre la température maximale et la température minimale d'au moins 8°C pour se rapprocher de la température de transition. Les échantillons sont, ensuite, refroidis avec une deuxième rampe à une vitesse de $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour avoir la morphologie exacte du système pendant la transition de phase nématique-isotrope. En fin, après 2min, où le système

et hétérogène, on effectue une dernière rampe de refroidissement à une vitesse de 1°C/min pour confirmer la morphologie du système.

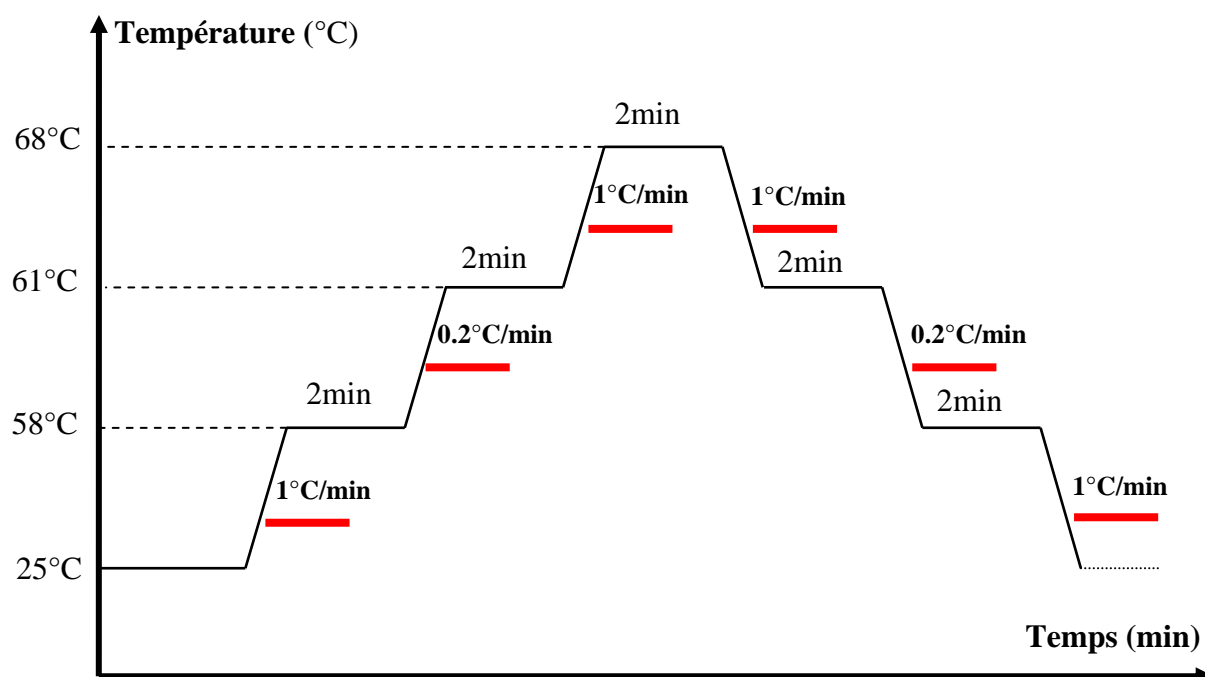


Figure II.19: Cycle thermique du système TPGDA/E7 durant les mesures MOP

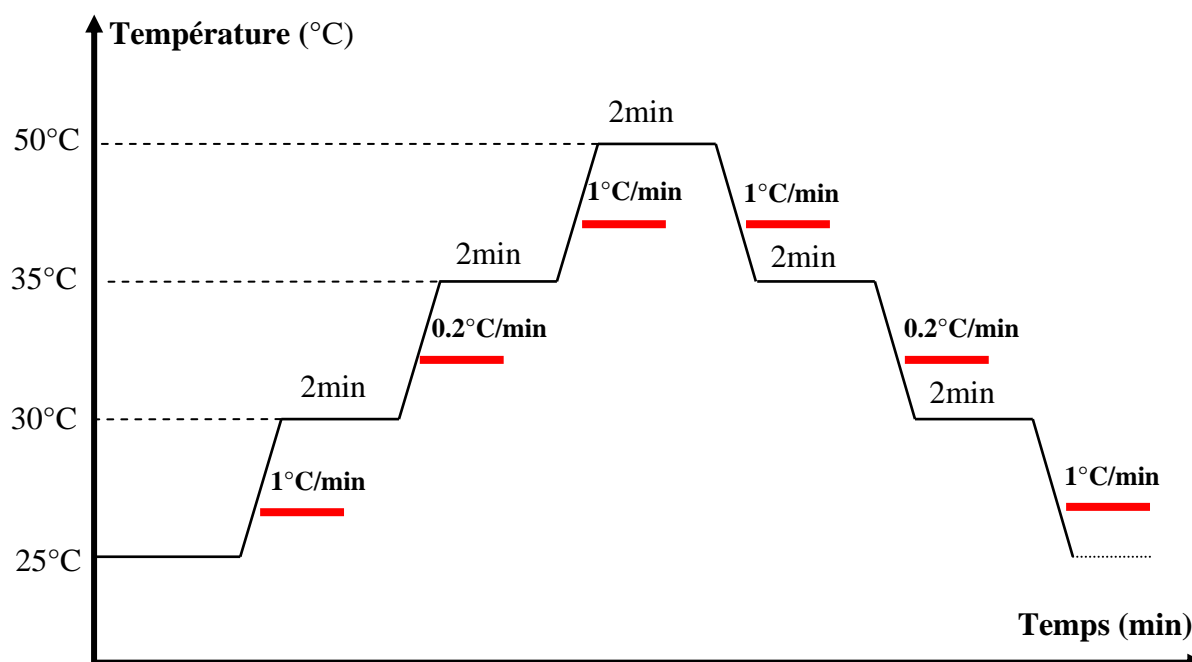


Figure II.20 : Cycle thermique du système TPGDA/5CB durant les mesures MOP

Pour les mélanges TPGDA/5CB on a suivi le même cycle de chauffage et refroidissement (figure II.20). La différence entre la température maximale et celle minimale est d'environ 25°C dans le cas du 5CB ainsi la température de transition nématique isotrope dans ce cas est environ 35°C. Les températures de transition sont enregistrées pendant les différentes rampes de chauffage et de refroidissement. En général, les températures de transition, pour une composition donnée du mélange, sont déterminées en chauffant l'échantillon jusqu'à l'observation d'un changement de la structure considérée comme la transition. La rampe de température appliquée est choisie de manière à s'adapter au type de matériau étudié et à la cinétique de son équilibre thermodynamique. Par exemple, il est préférable d'utiliser une vitesse de chauffage élevée pour un constituant du mélange qui est volatil, afin d'éviter une variation très importante de la composition au cours de l'étude. Par contre il faut utiliser une vitesse lente de refroidissement ou de chauffage, si le système se présente à une température près de la température de transition du système pour avoir une étude complète de la morphologie. Cette procédure est répétée plusieurs fois en variant la température finale jusqu'à l'observation du changement de la structure. La détermination de la transition par cette méthode peut s'avérer très précise pour un temps d'attente long.

III. Conclusion

Dans cette partie du travail on a présenté les différents matériaux utilisés pour la préparation des mélanges monomères/cristaux liquides ainsi leurs compositions et leurs caractéristiques physico-chimiques. On a aussi présenté les différents équipements utilisés pour la caractérisation de ces mélanges. Deux types de monomères sont utilisés à différentes masses molaires et à différentes concentrations, en présence d'un faible pourcentage en photoamorceur. L'étude expérimentale de la cinétique de séparation de phases de ces systèmes a été faite par deux méthodes de caractérisations. Une analyse optique qui nous permet d'assurer l'étude de la relaxation de la transmission de ces films sous irradiation par rayonnement UV à différentes doses. Et une caractérisation thermique a été réalisée à l'aide d'une sonde thermique dans le but d'étudier le comportement thermique de ces systèmes pendant la réaction de photopolymérisation. Une autre analyse, par une microscopie MOP équipée d'une platine Linkam, a été assurée, pour investir la morphologie de ces systèmes en fonction de la température.

Chapitre III

Etude thermique de la photopolymérisation

I. Introduction

L'un des points communs à tous les systèmes photopolymérisables réside dans la rapidité du processus qui se déroule en une fraction de seconde sous illumination intense. Il est en général difficile de suivre quantitativement ces réactions ultrarapides en vue de déterminer les paramètres cinétiques fondamentaux : vitesse de polymérisation, longueur cinétique de la chaîne, taille des gouttelettes formées, vitesse de dispersion des molécules du cristal liquide dans la matrice de polymère et le taux de formation des zones en cristal liquide. Tous ces paramètres dépendent de la température du système en évolution. Pour une mesure de la lumière transmise par un mélange de monomères/cristal liquide sous rayonnement ultraviolet, on a observé une chute brutale de lumière transmise dès les premières millisecondes qui est due essentiellement au phénomène de polymérisation, induisant une séparation de phases entre le réseau polymère et le cristal liquide ; le film PDLC se présente, après élaboration, comme un réseau de polymère plus ou moins réticulé incluant des domaines micrométriques de cristal liquide. Cet effet est suivi d'une surprenante ré-augmentation de la lumière transmise qui, à son tour, est suivi d'une nouvelle relaxation une fois le rayonnement Ultraviolet coupé. Tous ces effets sont illustrés sur la figure III.1.

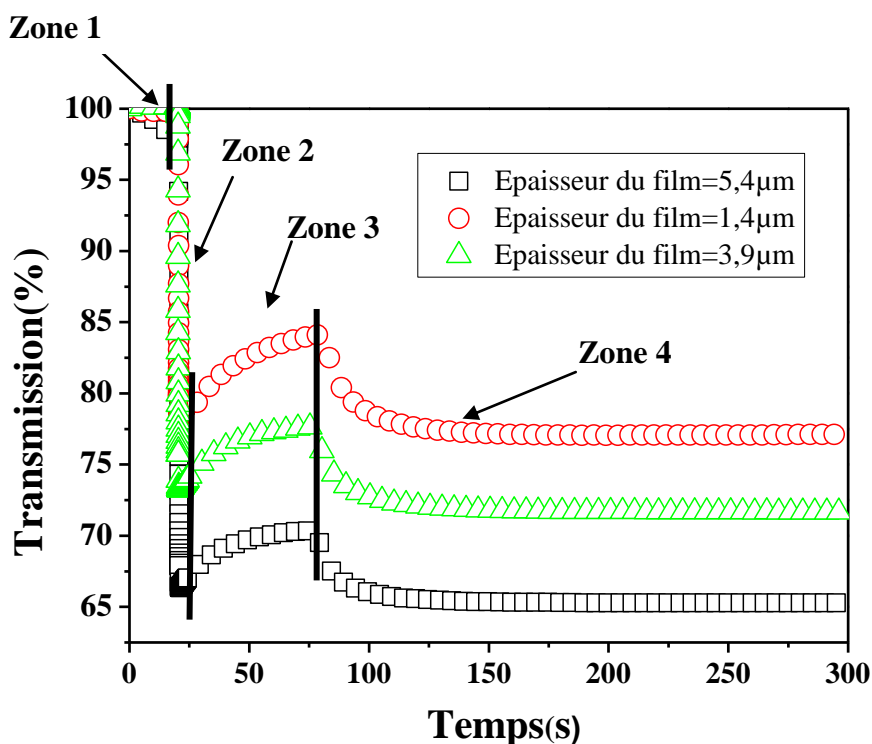


Figure III.1 : Lumière transmise par le mélange TPGDA/E7 (30/70%) irradié à une distance de 1cm par une dose 11657,5 mJ/cm²

L'étude de la dynamique de la séparation de phases présente un grand intérêt car elle influe grandement sur les performances électro-optiques de nos systèmes PDLC. Cette étude est effectuée durant la photopolymérisation du système sous rayonnement UV. L'investigation de cette dynamique est faite en mesurant la transmission optique de ces systèmes, en absence de champ électrique externe appliqué, durant la période d'irradiation du système monomères/cristal liquide sous rayonnement UV. La figure III.1 montre que la relaxation rapide, observée pendant les quelques premières millisecondes après le début de l'irradiation, fait place à un rehaussement inattendu de la lumière transmise. Ce phénomène qui couvre une période de temps allant de quelques secondes à quelques dizaines de secondes, dépend de la dose d'irradiation et de la distance séparant la source UV de l'échantillon. Une augmentation de transmission optique, donc une diminution de la lumière diffusée, signifie que le système passe progressivement de l'état anisotrope à l'état isotrope. Comme le système n'est soumis à aucune perturbation externe, il est légitime de déduire que cet effet ne peut être que de nature thermique ; l'échantillon chauffe durant la photopolymérisation.

Pour quantifier cet effet thermique, c'est-à-dire connaître son origine et son comportement en fonction des différents systèmes et du rayonnement d'irradiation, il faut mesurer l'évolution de la température en fonction du temps durant l'exposition à la lumière UV dans une échelle de temps continue et discontinue. Cette étude nous permet d'avoir l'influence du facteur température sur la cinétique de polymérisation en même temps la cinétique de séparation de phases dans les mélanges monomère/cristal liquide. Le dispositif expérimental utilisé pour mesurer la température est une sonde thermique (figure III.2) qui, à l'heure actuelle, est la seule méthode qui permet une telle étude.

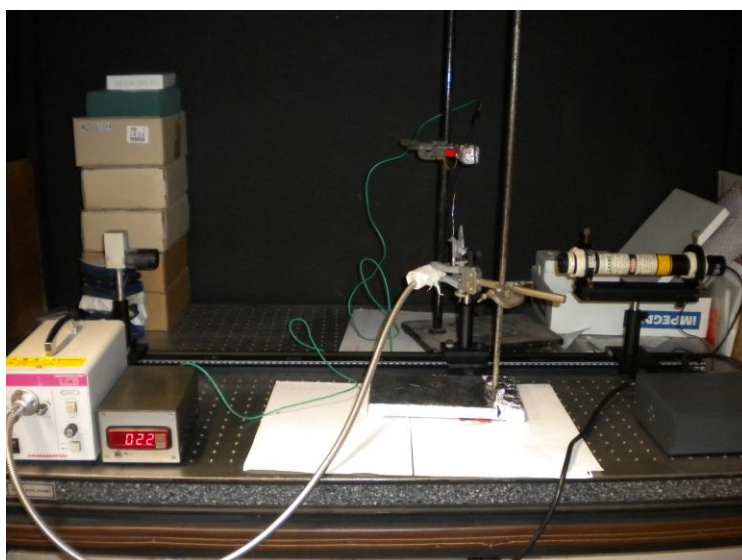


Figure III.2 : Dispositif expérimental de l'analyse thermique

II. Concept généraux sur les propriétés thermiques des matériaux

En général, le terme « propriétés thermiques » inclut un très grand nombre de paramètres. La connaissance de ces paramètres nous permet de comprendre le mécanisme de transport et d'échange de chaleur dans les matériaux. Dans notre travail, les propriétés examinées sont la capacité calorifique, la conductivité et la diffusivité thermiques [210].

II.1. La conductivité thermique

Le processus de conduction de la chaleur s'effectue spontanément des corps chauds vers les plus froids. La relation fondamentale qui décrit ce phénomène de conduction a été proposée par Fourier en 1822.

- ✓ Pour un corps isotrope la densité du flux est proportionnelle au gradient de température. $|\vec{\varphi}| = -K \left| \overrightarrow{gradT} \right|$ (III.1)

(Avec K est le coefficient de la conductivité thermique et T est la température)

- ✓ Dans le cas des matériaux homogènes et anisotropes, le flux s'écrit sous la forme :

$$|\vec{\varphi}| = -\overline{\overline{K}} \cdot \overrightarrow{gradT} \quad (III.2)$$

Avec $\overline{\overline{K}}$ tenseur de conductivité d'ordre deux.

L'unité de la densité du flux de chaleur ρ est (W/m^2), celle du coefficient de la conductivité thermique K est $W/(m.K)$ dans le système unitaire S.I.

II.2. La capacité calorifique

La capacité calorifique est la quantité de chaleur requise pour élever la température d'une unité de masse d'un matériau de un degré. Cette quantité est considérée comme une capacité de stockage d'énergie thermique d'une substance. La capacité calorifique C peut alors s'exprimer comme suit :

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (\text{III.3})$$

Où dQ représente la quantité de chaleur nécessaire pour produire une élévation de température dT . En thermodynamique, deux définitions de la capacité calorifique sont utilisées, l'une à volume constant C_V et l'autre à pression constante C_P . L'unité de la capacité calorifique est exprimé dans le système S.I par $J/(Kg.K)$.

II.3. La diffusivité thermique

La diffusivité thermique est une propriété importante pour les matériaux. Elle détermine la vitesse de distribution de la température dans le cas de la conduction de chaleur. Pour un même coefficient de conductivité thermique, l'élévation progressive de la température peut se propager à des vitesses différentes. Lorsque un flux de chaleur de densité $\vec{\varphi}$ traverse un matériau isotrope et homogène, l'équation de conservation de l'énergie en conduction, s'écrit en absence de source interne sous la forme suivante :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(\vec{\varphi}) = 0 \quad (\text{III.4})$$

Avec ρ est la masse volumique du matériau et C_p la capacité calorifique a pression constante. Pour un intervalle faible de température, on considère que K est indépendant de la température et on écrit :

$$D = \frac{K}{\rho C_p} \quad (\text{III.5})$$

D est appelé diffusivité thermique. L'unité de la diffusivité thermique est exprimée dans le système S.I par $(m^2.S^{-1})$.

II.4. L'effusivité thermique

On considère deux solides semi-infinis (1) et (2) de propriétés thermo physiques différents K_1 , ρ_1 , C_1 , et K_2 , ρ_2 , C_2 et de température initiales T_1 et T_2 uniformes ; mis en contact T_c sur leur face commune :

$$T_c = \frac{(b_1 T_1 + b_2 T_2)}{(b_1 + b_2)} \quad (\text{III.6})$$

Dans cette expression $b_1 = \sqrt{K_1 \rho_1 C_1}$ et $b_2 = \sqrt{K_2 \rho_2 C_2}$ sont appelées effusivités thermiques de deux corps. L'effusivité intervient dans la notion de confort au toucher d'un matériau (sensation de chaud ou de froid), mais aussi dans le phénomène de trempe et dans la conduction variable dans les murs composites ; cette grandeur s'exprime dans le système S.I par $J/m^2 \cdot K \cdot s^{1/2}$.

III. Comportement thermique de la cellule sous irradiation UV

III.1. Comportement thermique de la cellule sans mélange

L'étude de l'influence du rayonnement UV et du processus de photopolymérisation sur la température du système a montré que l'augmentation de l'intensité lumineuse provoque, non seulement une augmentation de la vitesse de polymérisation, mais également celle du taux de conversion final des monomères, 80 % à 95 mW/cm^2 . Cela est probablement dû à une forte élévation de la température, puisque la même quantité de chaleur est dégagée pendant un temps plus court. Le suivi, in situ, de la température de l'échantillon en train de polymériser, a confirmé cette interprétation. La figure III.3 montre les profils de températures enregistrées par spectroscopie FTIR pour le même échantillon polymérisé à deux intensités lumineuses différentes [202], la température qui augmente de 20 à 40°C , lors de la polymérisation à faible intensité lumineuse, atteint 90°C sous illumination intense. Ainsi, les conditions d'irradiation affectent la cinétique de la polymérisation, qui elle-même peut influencer sur la structure et, donc, sur les caractéristiques physico-chimiques des photopolymères obtenus:



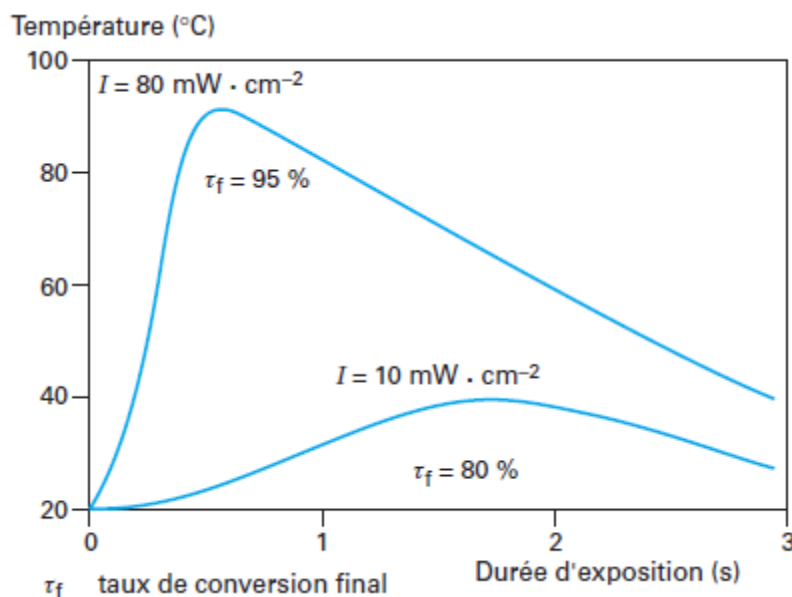


Figure III.3 : Profils de température d'une résine acrylique irradiée à deux intensités Lumineuses

Une étude approfondie de la température des mélanges, monomères/cristaux liquides, a été effectuée pour interpréter ce phénomène thermique observé dans l'étude optique en absence du champ électrique appliqué. Pour se faire on a utilisé une sonde thermique, muni d'un afficheur électronique de température, et une source de lumière ultraviolette de type LC3 (voire figure III.4-b). Le bout du fil de la sonde thermique a été fixé entre une lame en verre rectangulaire et une lamelle fine en verre avec de la silicone pour isoler le système de l'air, l'ensemble est fixé verticalement au faisceau laser avec du scotch (voir figure III.4-a).

Pour faire une étude comparative, on a effectué les mesures de la température de la sonde thermique sous rayonnement ultraviolet à trois distances différentes, entre la sonde et la fibre optique de la source UV, $D=1\text{cm}$, 2cm et $3,5\text{cm}$.

La première étude concerne la cellule, constituée des deux lames de verre, sans mélange monomères/cristaux liquides. Le système est soumis au rayonnement ultraviolet avec une intensité maximale.

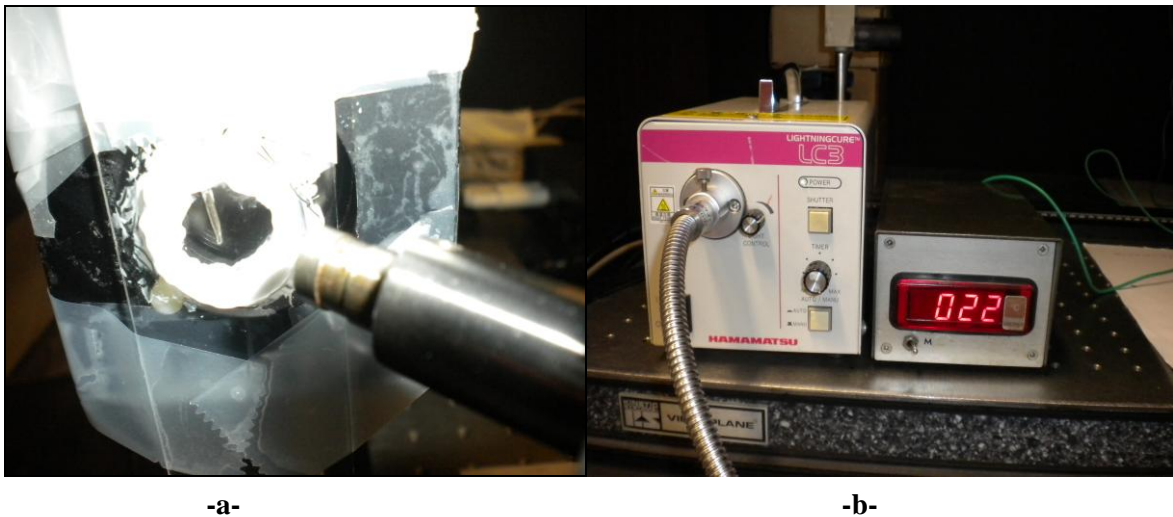


Figure III.4 : (-a-) Photographie de la cellule sans mélange, (-b-) la source LC3 et la sonde thermique

Les figures III.5, III.6, III.7 montrent la variation de la température de la cellule, en fonction du temps, avec les deux méthodes de mesure, continue et discontinue pour trois distances 1, 2 et 3,5cm respectivement. Dans le mode discontinu, les mesures sont faites pour six temps d'irradiation 9,75s, 21,56s, 32,68s, 43s, 56s, et 60,06s par la lumière UV. Les mesures ont été répétées plusieurs fois pour la fiabilité des résultats.

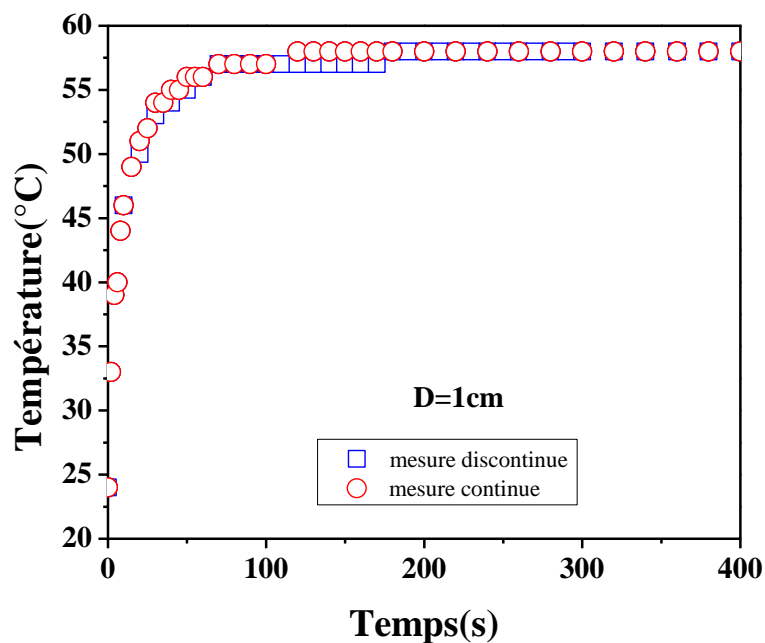


Figure III.5 : Mesure continue et discontinue de la température de la cellule sans mélange irradié à 1cm

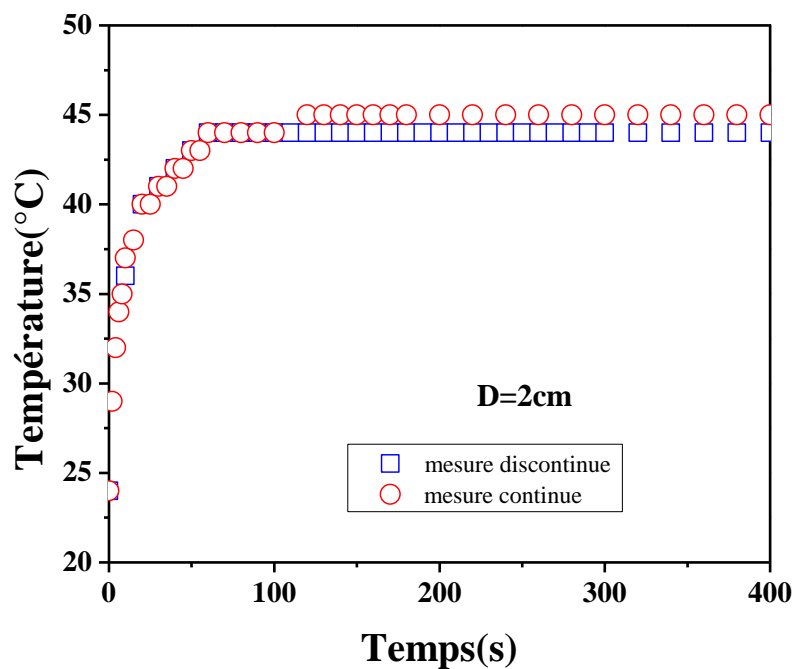


Figure III.6 : Mesure continue et discontinue de la température de la cellule sans mélange irradié à 2cm

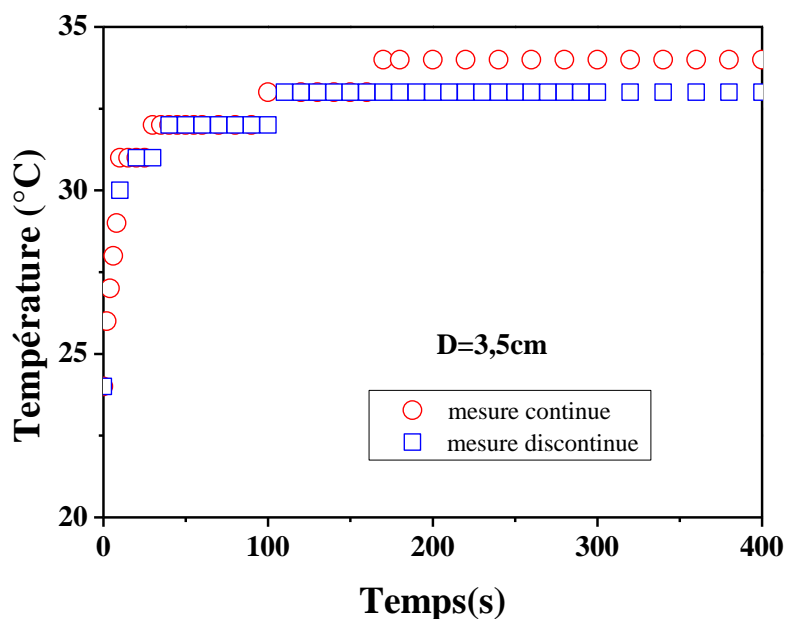


Figure III.7 : Mesure continue et discontinue de la température de la cellule sans mélange irradié à 3,5cm

La figure III.8 traduit l'évolution de la température de la cellule sans mélange pour les trois distances échantillon–source UV. Cette figure montre, d'abord, que cette évolution en mode continu ne diffère pas de façon significative de celle obtenue en mode discontinu et que l'allure est la même pour les trois distances; la température commence à croître à partir de l'ambiante avant de se stabiliser, après les cinquante premières secondes, à une valeur

maximale d'équilibre, dépendant de la distance D séparant le mélange du bout de la fibre émettant le rayonnement UV .

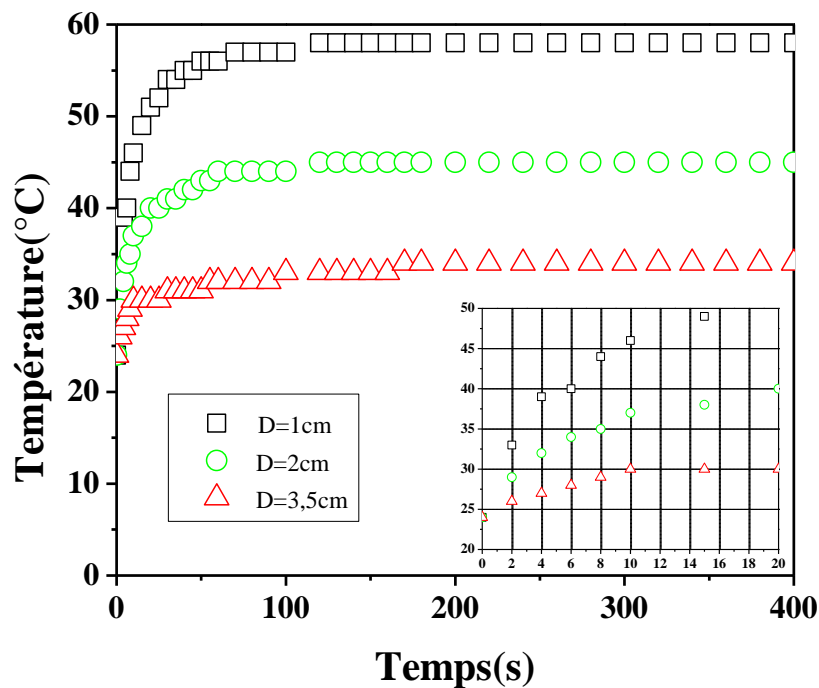


Figure III.8: Evolution de la température de la cellule sans mélange pour trois distances

La figure III.8 montre aussi que la température de la cellule sans mélange irradiée à une distance de 1cm dépasse la température T_{NI} du CL 5CB après la 4^{ème} seconde. Par contre pour les deux autres distances la température de la cellule dépasse la T_{NI} du CL 5CB après 10s.

Les températures d'équilibre observées (tableau III.1) sont de 58°C pour la distance de 1cm, 45°C pour 2cm et 34°C pour 3,5cm.

La distance D	La température maximale sans mélange
1cm	58°C
2cm	45°C
3,5cm	34°C

Tableau III.1 : Température d'équilibre T_{max} de la cellule en absence du mélange pour trois distances

Ces températures sont des moyennes de plusieurs mesures effectuées pour chacune des trois distances. On observe, par ailleurs, que la température à l'équilibre, qui est plus élevée pour

les distances faibles à cause de la forte intensité lumineuse reçue par la cellule, est établie après un temps relativement lent à cause de la faible conductivité thermique de l'air.

Des mesures de la température, de la sonde, à l'air libre, à une distance $D=3,5\text{cm}$, qui ont été effectuées dans le but de faire une étude comparative des résultats (figure III.9), montrent que l'air qui se trouve à une distance de $3,5\text{cm}$ de la source UV possède une température d'équilibre de 32°C (écart de 13°C par rapport à la température ambiante) du même ordre que celle mesurée dans la cellule en lames de verre.

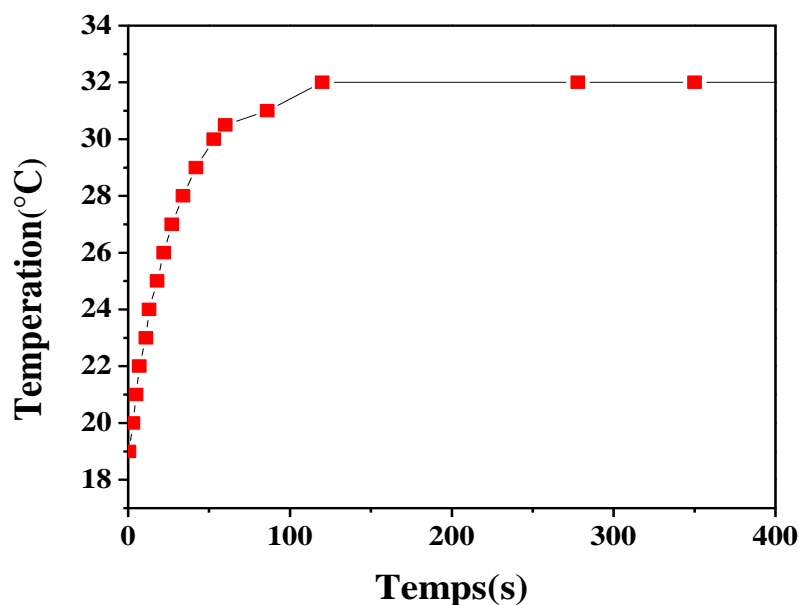


Figure III.9 : Température de la sonde, mesurée à l'air libre, à une distance de $3,5\text{cm}$

III.2. Comportement thermique du monomère TPGDA pur

Pour bien exploiter les résultats optiques qui seront présentés dans le chapitre IV, on a effectué une étude complète sur le comportement thermique des différents mélanges utilisés soumis à l'irradiation UV. On commence, en premier, pour investir le comportement thermique de la cellule, en présence et en absence du Laser, avec le monomère TPGDA pur comme système, sans photoamorceur et sans cristal liquide afin d'empêcher la contribution de chaleur apportée par la photopolymérisation et la séparation de phases. Le comportement thermique de ce monomère pur, mis sous une lamelle en verre, en présence du Laser, est donné sur la figure III.10 : comme pour la cellule sans mélange, la température commence à

augmenter à partir de l'ambiante avant de se stabiliser à une température maximale d'équilibre dont la valeur est plus élevée pour des faibles distances séparant la source UV de la cellule.

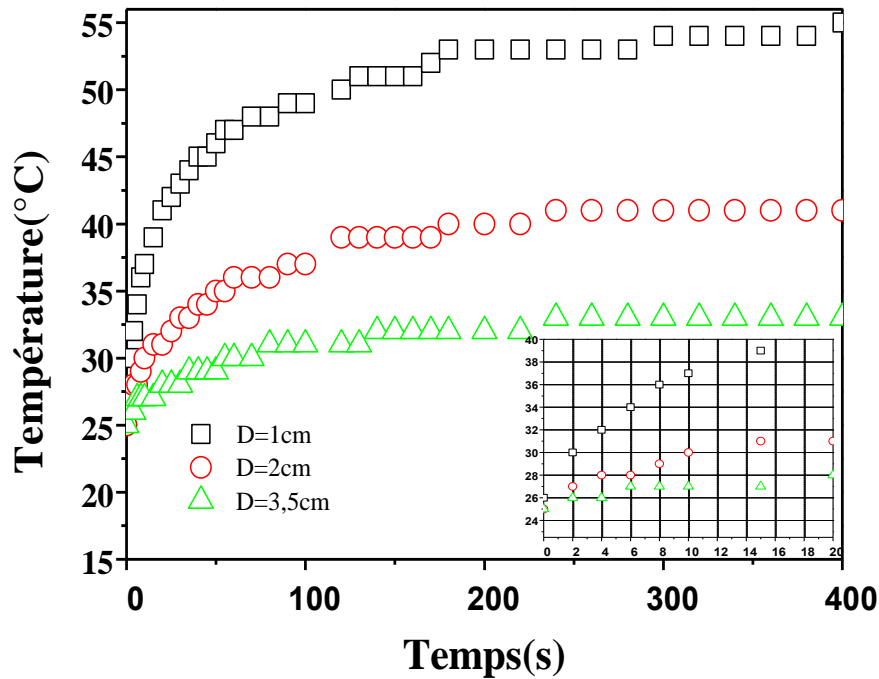


Figure III.10 : Température du monomère TPGDA pur en présence du laser

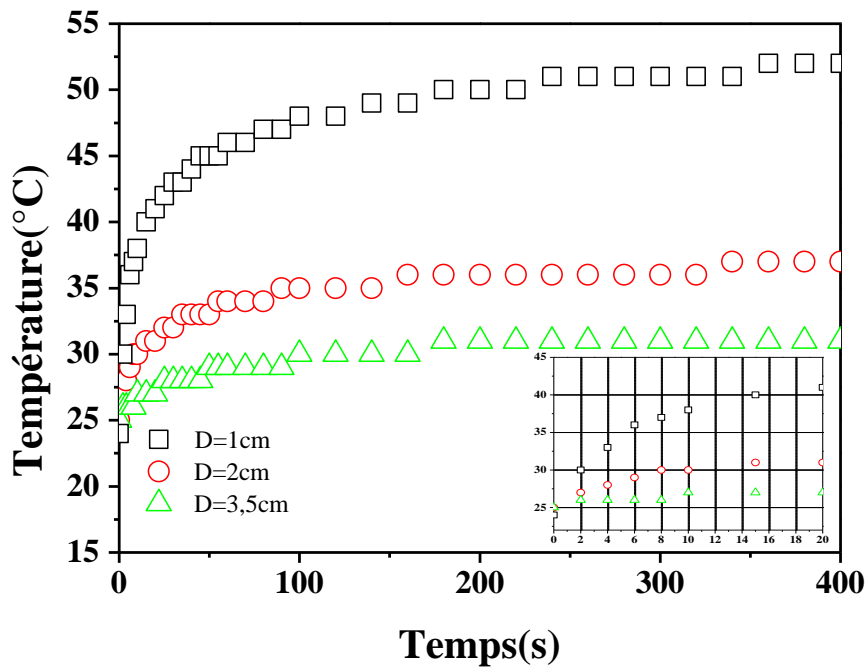


Figure III.11 : Température du monomère TPGDA pur en absence du laser

Une étude similaire du comportement thermique du monomère TPGDA pur a été faite en absence du faisceau laser, dans le but de vérifier si ce dernier influe sur la température du système. Les figures III.10 et III.11, qui traduisent le comportement thermique, en présence et en absence de la lumière du laser respectivement, montrent que la chaleur apportée par la lumière du laser, sur les systèmes étudiés, est insignifiante, ne dépassant pas 4°C pour les trois distances, fibre optique-cellule. D'autre part, en comparant ces résultats avec ceux obtenus pour la cellule vide (figure III.8), on peut conclure que l'évolution de la température est plus lente pour le système monomère TPGDA pur et que les températures à l'équilibre sont du même ordre ; ceci peut s'expliquer par la conductivité thermique du monomère qui est moins élevée que celle de l'air et par conséquent la chaleur, pour le monomère TPGDA, est transférée plus lentement à la sonde, située au centre de la cellule. La température mesurée varie donc plus lentement que celle relevée dans la cellule sans mélange.

III.3 Comportement thermique du mélange TPGDA/CL sans photoamorceur

L'effet de l'ajout du cristal liquide, 5CB ou E7, au monomère TPGDA pur sans photoamorceur, est illustré sur les figures III.12 et III.13 qui indiquent que le comportement thermique de ces mélanges, en présence de CL, ne montre pas un changement significatif quant à l'allure de l'évolution de la température. Ceci s'explique probablement par le fait que les conductivités thermiques de ces deux systèmes, monomère et monomère/CL qui se trouvent dans un état liquide, doivent être proches.

A titre d'exemple pour la distance de 1cm, on observe un écart de 4°C entre les deux systèmes monomère et monomère/cristal liquide. Cette différence diminue pour les deux autres distances plus grandes.

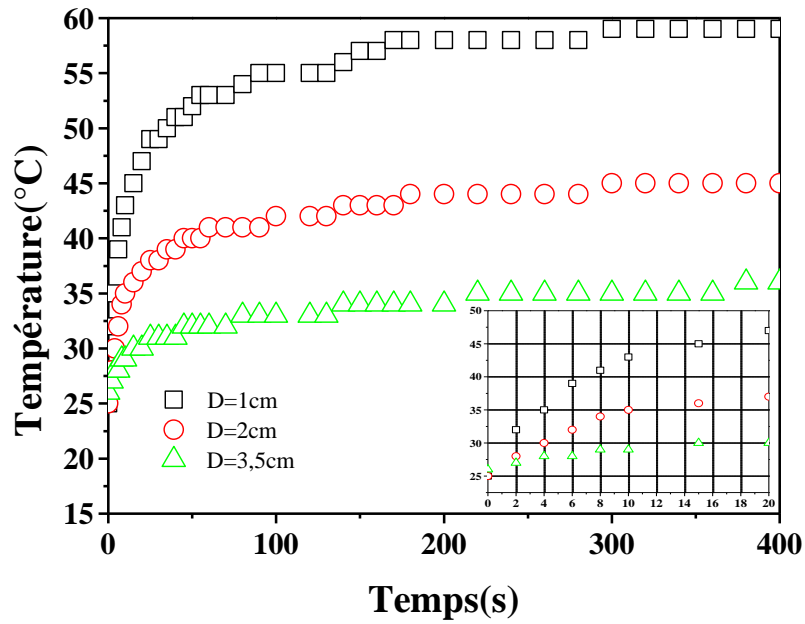


Figure III.12 : Température du mélange TPGDA/5CB sans photoamorceur

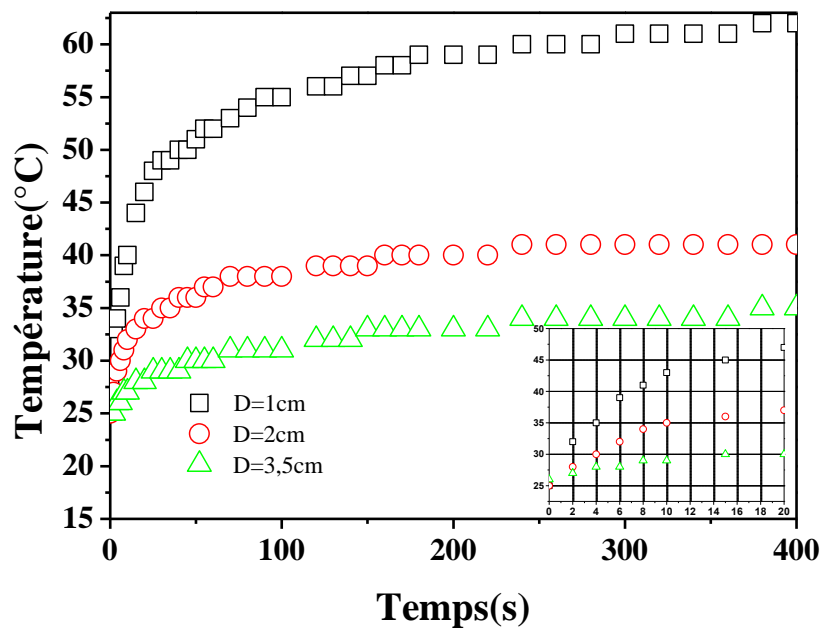


Figure III.13 : Température du mélange TPGDA/E7 sans photoamorceur

III.4. Comportement thermique du mélange TPGDA/Lucirin TPO

Dans le but de connaître l'effet thermique engendré par la photopolymérisation, on considère les mélanges TPGDA/5CB et TPGDA/E7, à 70% en poids de cristal liquide, en présence de

1% du photoamorceur Lucirin TPO. Une étude préliminaire a été faite sur le mélange TPGDA/Lucirin TPO sans cristal liquide dans le but d'éliminer l'effet de la diffusivité thermique des molécules de cristal liquide. La figure III.14 montre l'évolution thermique de ce système sous rayonnement UV, pour les trois distances fibre optique-cellule. Avant d'allumer la source LC3 du rayonnement UV, on a mesuré la température de la cellule en présence du faisceau laser après qu'elle se soit stabilisée. La source LC3 est ensuite allumée 30 secondes après. La figure montre que les courbes traduisant l'évolution de la température de ce système, TPGDA/Lucirin TPO, présentent un pic étroit survenant après les premières secondes (6s pour le système irradié à 1cm, 8s pour 2cm et 10s pour 3,5cm) ; la température montre une augmentation rapide, durant les premières secondes, jusqu'à une valeur maximale (pic) relativement élevée et dépendant de la distance système/source UV; La température subit ensuite une décroissance quasi exponentielle avant de se stabiliser, après quelques 300 secondes, à la température d'équilibre du système en présence du laser et de la source UV. Au pic, la température atteint une valeur de 120°C pour la distance de 1cm, 115°C pour 2cm et 100°C pour 3,5cm.

La température d'équilibre de ces systèmes n'est pas trop éloignée de celle du monomère TPGDA pur. A titre d'exemple, pour la distance de 1cm, on note une température d'équilibre de 50°C donc proche de la température, 53°C, observée pour le système monomère pur (figure III.11)

L'augmentation brutale de la température est due à la réaction exothermique de photopolymérisation, où le passage d'un système de doubles liaisons à un système de simple liaison, dû à la présence du photoamorceur. La photopolymérisation engendre une énergie enthalpique qui fait augmenter la température du système d'une façon rapide et importante. Une fois le réseau polymérique formé, le système se refroidit et atteint une température d'équilibre dépendant de la distance séparant l'échantillon de la source UV. Notons que cette température maximale (120°C pour la distance de 1cm) est largement supérieure à la température de transition nématique-isotrope du système (60°C pour le E7 et 35°C pour le 5CB).

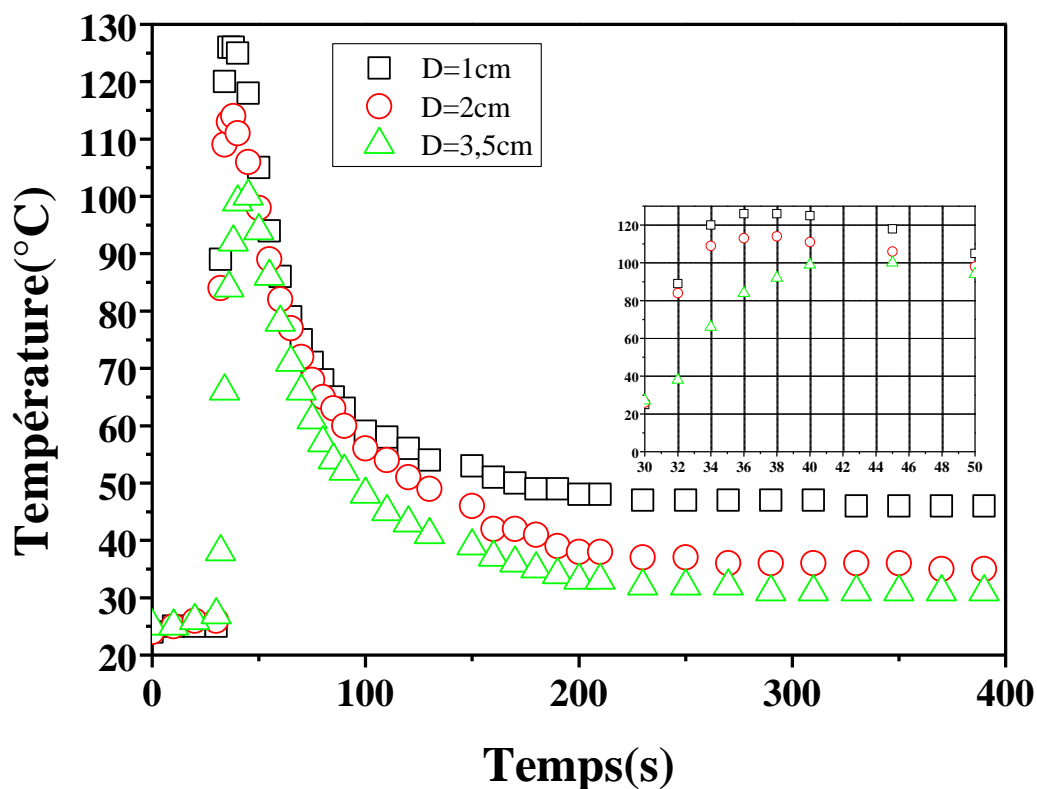


Figure III.14 : Variation de la température du mélange TPGDA/Lucirin TPO sans cristal liquide

III.5. Comportement thermique du mélange TPGDA/5CB en présence du photoamorceur Lucirin TPO

La dernière partie de ce chapitre concerne le comportement thermique du système PDLC proprement dit c'est à dire le matériau composite obtenu par photopolymérisation des monomères de TPGDA induisant une séparation de phases entre le polymère, formé en réseau, et le cristal liquide formant des domaines micrométriques.

Cette étude a été réalisée pour deux mélanges, TPGDA/5CB et TPGDA/E7 avec un pourcentage de 1% en photoamorceur Lucirin TPO. Le mélange réactif initial est mis sur le bout de la sonde thermique au dessous de la lamelle en verre afin de mesurer la température réelle du système pendant son irradiation sous le rayonnement UV. La concentration du cristal liquide dans le mélange est de 70% en poids.

Les mesures de température de ces mélanges sont faites pour les trois distances, 1, 2 et 3,5cm, séparant la source UV de l'échantillon. L'irradiation du système a duré 300s (5min) et les mesures sont faites en absence de champ électrique appliqué et d'une façon continue dans le but de faire une comparaison avec les résultats obtenus pour la cellule sans mélange et avec

mélange non réactif. Des mesures de températures, en absence de lumière laser, ont aussi été relevées pour voir l'influence de ce dernier sur la température du système ; les résultats obtenus, montrent qu'il n'y a pas une influence significative du laser sur le comportement thermique de ces systèmes.

La figure III.15 qui montre l'évolution de la température du mélange TPGDA/5CB sous irradiation UV, avec et sans photoamorceur, montre que le comportement est tout à fait différent de celui du mélange non réactif. Les courbes présentent, en effet, un important pic atteint après 5 à 10 secondes, comme celles observées pour le mélange réactif TPGDA/TPO, caractéristiques de la réaction exothermique, engendrée par la photopolymérisation, qui fait chauffer brusquement le mélange durant les premières secondes de la formation du réseau polymère sous l'irradiation UV. Une fois le polymère formé, la réaction de photopolymérisation cesse et l'échantillon, qui continue à recevoir la chaleur provenant du rayonnement infrarouge et de la forte intensité de la lampe, commence à se refroidir en tendant vers une température d'équilibre dépendant de la nature du mélange et de la dose d'irradiation (donc de la distance). Il est bien clair que le mélange réactif possède une énergie thermique très importante dans les quelques premières secondes, la température atteint brusquement une valeur pic de 51°C pour la distance 1cm, de 42°C pour 2 cm et de 38°C pour 3,5cm. Le pic de température est ensuite suivi d'une décroissance quasi exponentielle jusqu'à l'état d'équilibre où la sonde affiche une température d'environ 38°C pour la petite distance de 1cm. Cette valeur de température à l'équilibre diminue quand la distance augmente comme pour tous les systèmes réactifs. Les figures III.15, III.16 et III.17 qui traduisent le comportement thermique du mélange TPGDA/5CB, avec et sans photoamorceur TPO, pour les trois distances, 1, 2 et 3,5cm, montrent un écart de température, significatif, observé dans l'état stationnaire, notamment pour les faibles distances d'irradiation; ceci s'explique par la différence entre les conductivités thermiques des deux mélanges, mélange avec photoamorceur et mélange sans photoamorceur. La conductivité thermique du mélange non réactif (sans photoamorceur), qui se trouve dans un état liquide, est relativement plus élevée et donc la sonde reçoit une chaleur importante, provenant de la lampe UV. En revanche le mélange réactif devient, après les quelques premières dixièmes de secondes de l'irradiation UV, un système solide isolant (film PDLC) qui possède une conductivité thermique plus faible et donc l'énergie est transférée faiblement à la sonde qui se trouve au centre de l'échantillon. La température, à l'équilibre, est donc plus faible que pour le mélange non réactif. Par ailleurs les figures III.15, III.16, et III.17 montrent que l'écart existant entre l'état stationnaire du système avec photoamorceur et l'état stationnaire du système sans

photoamorceur diminue quand la distance augmente c'est-à-dire quand l'énergie reçue par l'échantillon est plus faible ; ceci s'explique aussi par le fait que le système liquide (mélange sans photoamorceur) reçoit une énergie qui augmente quand la distance diminue suite à sa conductivité relativement élevée. Par contre le mélange réactif, après irradiation, devient solide et donc thermiquement isolant est peu sensible à la variation de la distance, c'est-à-dire de la dose.

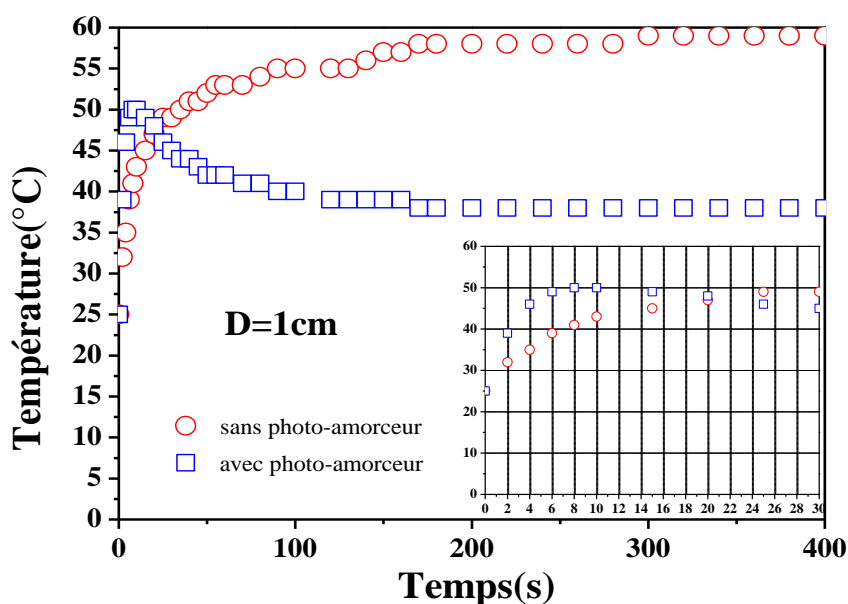


Figure III.15 : Température du mélange TPGDA/5CB avec et sans photoamorceur lucirin-TPO mesurée à 1cm

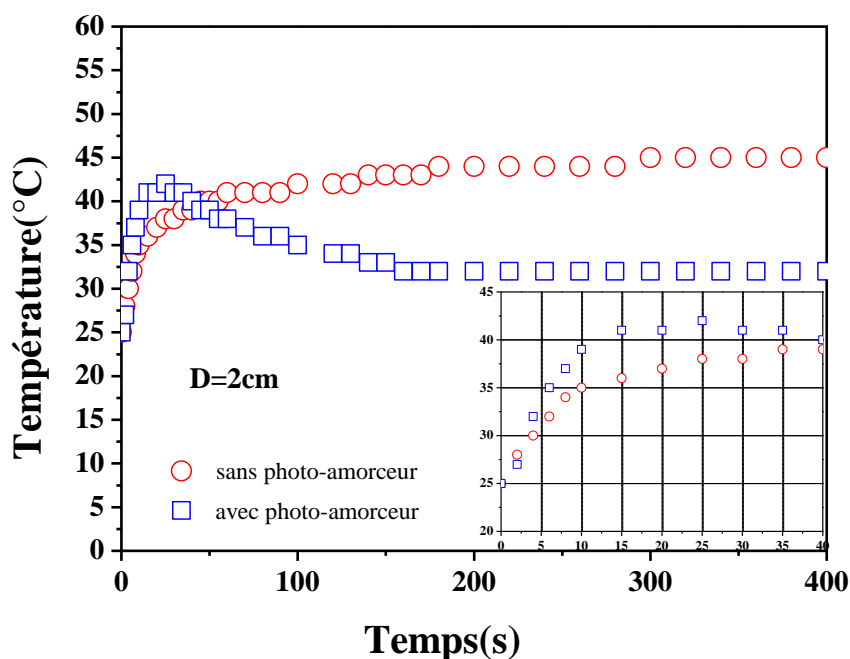


Figure III.16 : Température du mélange TPGDA/5CB avec et sans photoamorceur lucirin-TPO mesurée à 2cm

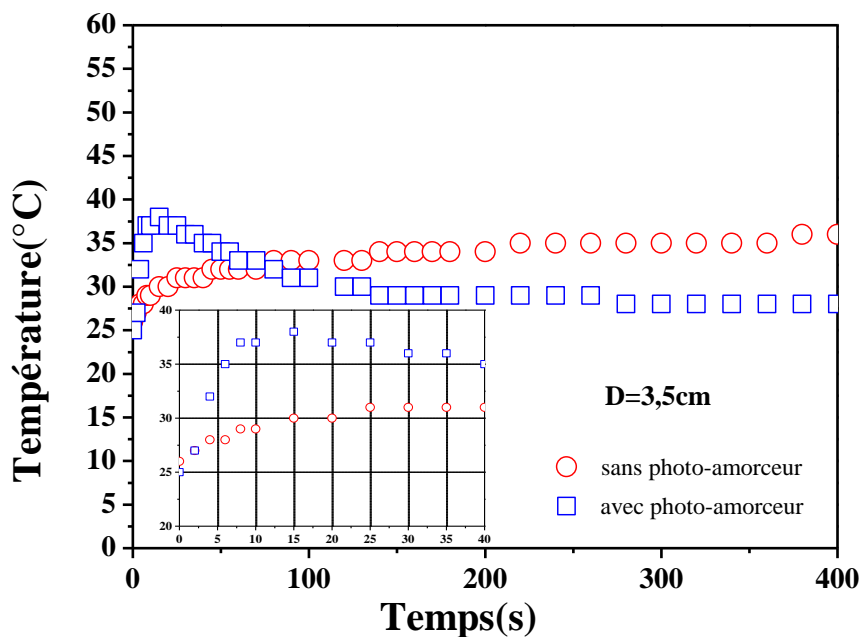


Figure III.17 : Température du mélange TPGDA/5CB avec et sans photoamorceur lucirin-TPO mesurée à 3,5cm

Comme pour les systèmes, considérés précédemment, la figure III.18 montre que la température à l'équilibre thermique décroît avec l'augmentation de l'éloignement de l'échantillon par rapport à la source d'irradiation et que, comme attendu, la température maximale (pic) obtenue pour ce mélange TPGDA/5CB/TPO, diminue quand la distance D augmente, c'est-à-dire quand la puissance d'irradiation est plus faible (tableau III.2). Notons, en comparant les figures III.14 et III.18, que l'énergie dégagée au sein du mélange lors de la réaction de photopolymérisation est beaucoup plus importante pour le mélange réactif TPGDA/TPO sans cristal liquide ; ceci s'explique certainement par le fait que la chaleur dégagée par la réaction de photopolymérisation se trouve fortement diminuée par le cristal liquide, dont la présence dans le mélange réactif, qui gêne la mobilité des espèces monomériques et ralentit, donc, la réaction de photopolymérisation responsable de la chaleur dégagée.

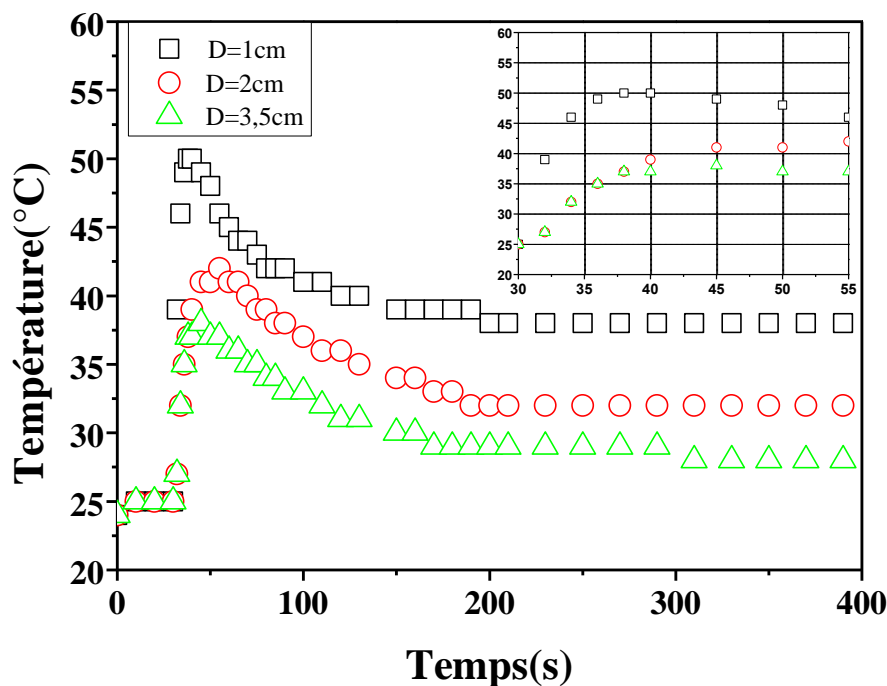


Figure III.18 : Evolution de la température du mélange TPGDA/5CB/TPO (30/70%) pour trois distances

La figure III.18 et le tableau III.2 montrent clairement que la température, du système, après les quelques premières secondes de l'irradiation (5 à 6s à la distance de 1cm, et 15s pour 2 et 3,5cm), atteint des valeurs pics qui dépassent la température Nématique Isotrope T_{NI} du cristal liquide 5CB ($T_{NI}=35^{\circ}\text{C}$). Durant la période où la température reste supérieure à T_{NI} , le système se trouvera dans un état isotrope. Pour des températures inférieures, il sera dans un état anisotrope caractérisé par une dispersion de microgouttelettes de CL nématique dans la matrice de polymère.

La distance D	La température maximale du mélange
1cm	50°C
2cm	42°C
3,5cm	38°C

Tableau III.2 : Température T_{\max} du mélange TPGDA/5CB/TPO (30/70%) pour trois distances

Notons par ailleurs, comme le montrent les figures III.12, III.14 et III.18, que la lampe, qui fournit le rayonnement UV, dégage elle aussi une énergie, qu'on ne peut pas négliger et qui fait monter la température du mélange. Cependant, et à l'opposé de la montée brusque de

température engendrée par la réaction de photopolymérisation intervenant in situ et durant les premières secondes qui suivent le début de l'irradiation, la chaleur émise par la lampe UV montre une évolution relativement lente et une température stationnaire à l'équilibre, atteinte après un temps relativement lent, de l'ordre de la centaine de secondes. Les figures montrent que cette température est plus importante pour les mélanges non réactifs, en absence de photoamorceur. Ces deux effets thermiques paraissent culminer à des temps différents et nous gardons à l'esprit que pendant les premières secondes de l'irradiation, le mélange reçoit une chaleur engendrée, en grande partie, par la réaction de photopolymérisation.

III.6. Cellule avec le mélange TPGDA/E7 en présence du photoamorceur Lucirin TPO

En absence d'un champ électrique externe et de rayonnement UV, la transmission optique du mélange TPGDA/E7 est maximale car ce dernier est transparent. Si le mélange est soumis au rayonnement UV, en présence d'un faible pourcentage de photoamorceur TPO (1% en poids), on observe une chute brutale de la lumière transmise suivie d'une ré-augmentation de cette dernière qui est plus importante que celle mesurée pour le système TPGDA/5CB, comme on le verra dans le chapitre IV. Dans le but de connaître l'effet du cristal liquide sur la cinétique de séparation de phases des systèmes PDLC, une étude du comportement thermique des mélanges TPGDA/E7/TPO pendant une durée d'irradiation de 600s fournie en mode continu a été faite. Ces expériences ont été répétées plusieurs fois pour la fiabilité des résultats.

Les figures III.19, III.20 et III.21 montrent l'évolution de la température du mélange TPGDA/E7 pour les trois distances de 1, 2 et 3,5cm. Les courbes montrent des variations qui, qualitativement, sont similaires à celles obtenues pour les mélanges contenant le 5CB. On observe des pics survenant après quelques secondes et caractérisés par une montée rapide de la température durant les premières secondes, suivie d'une décroissance quasi exponentielle avant d'atteindre un état stationnaire d'équilibre qui diminue quand la distance source UV-échantillon augmente. La figure III.22 qui traduit l'effet de la distance sur le comportement thermique de ce système, montre des températures pics de 52°C, 47°C et 43°C pour les distances 1, 2 et 3,5cm respectivement. Ces températures, atteintes rapidement après quelques secondes, sont inférieures à la température de transition nématique-isotrope du E7. Cependant pour la distance 1cm, la température du système se rapproche de cette température

de transition. Après la dixième seconde, la température du système subira une chute pour atteindre un état stationnaire d'équilibre dont la valeur diminue quand la distance augmente (voir tableau III.3). Le comportement de l'écart observé entre l'état stationnaire (température d'équilibre) du système TPGDA/E7 avec et sans photoamorceur est similaire que celle observé dans le cas du mélange TPGDA/5CB avec et sans photoamorceur d'où il possède la même explication.

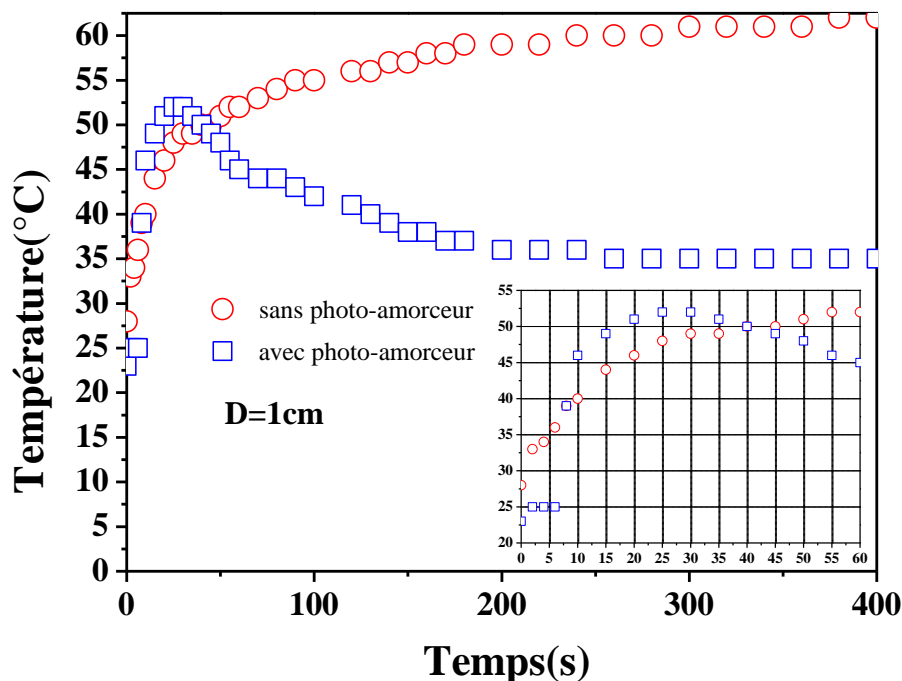


Figure III.19 : Température du mélange TPGDA/E7 avec et sans photoamorceur lucirin-TPO irradié à 1cm

En comparant les figures III.18 et III.22, on peut dire que le comportement thermique du mélange TPGDA/E7 est très proche de celui du mélange TPGDA/5CB.

La figure III.22 montre, comme attendu, que la température maximale du pic du mélange réactif s'écarte de la température T_{NI} du cristal liquide E7 au fur et à mesure que la distance augmente (comme il est illustré sur le tableau III.3).

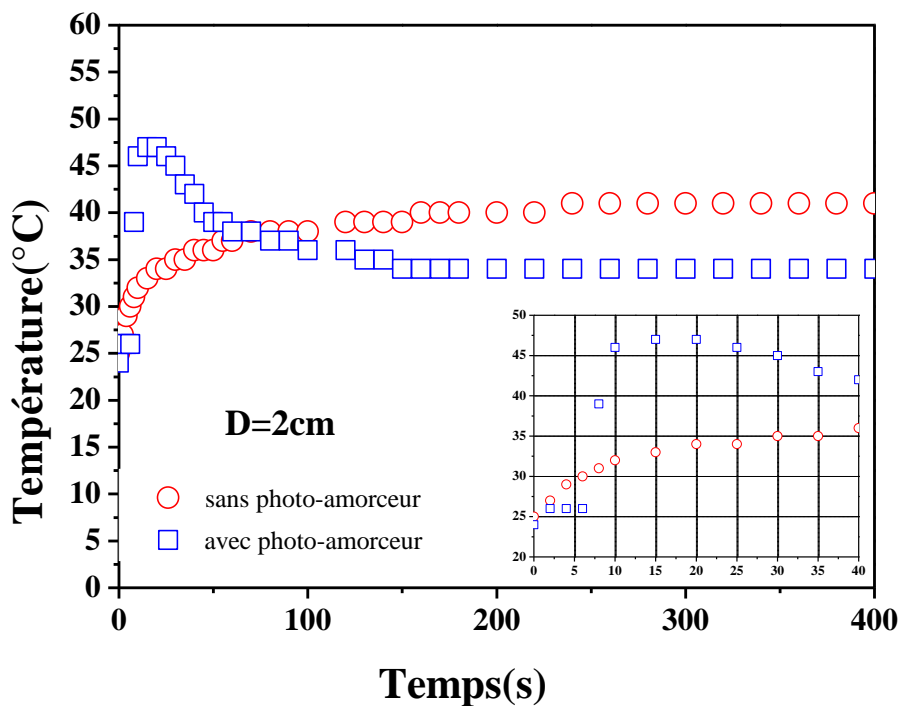


Figure III.20 : Température du mélange TPGDA/E7 avec et sans photoamorceur lucirin-TPO irradié à 2cm

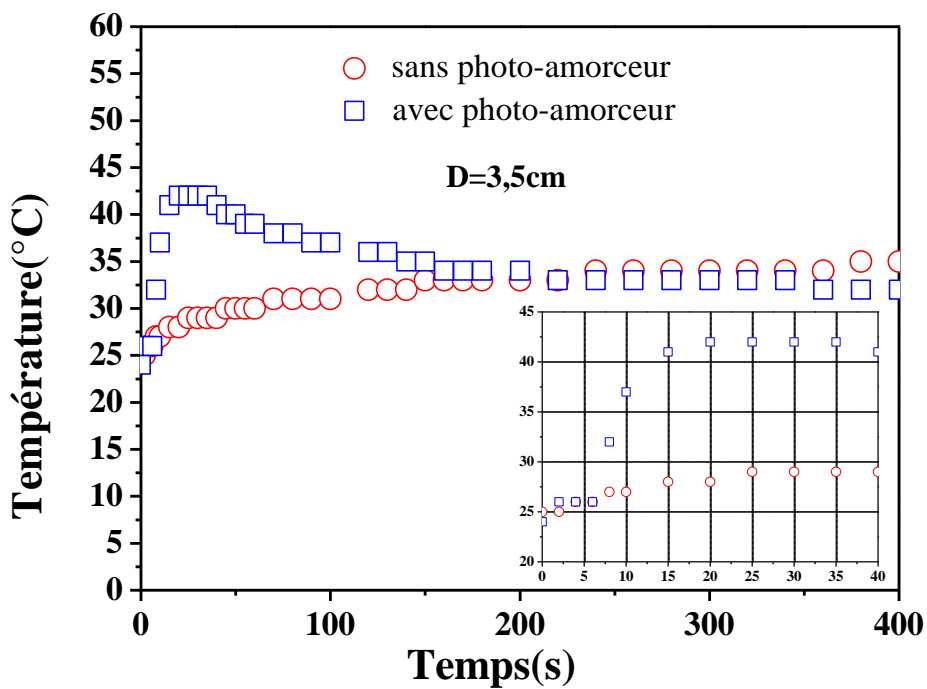


Figure III.21 : Température du mélange TPGDA/E7 avec et sans photoamorceur lucirin-TPO irradié à 3,5cm

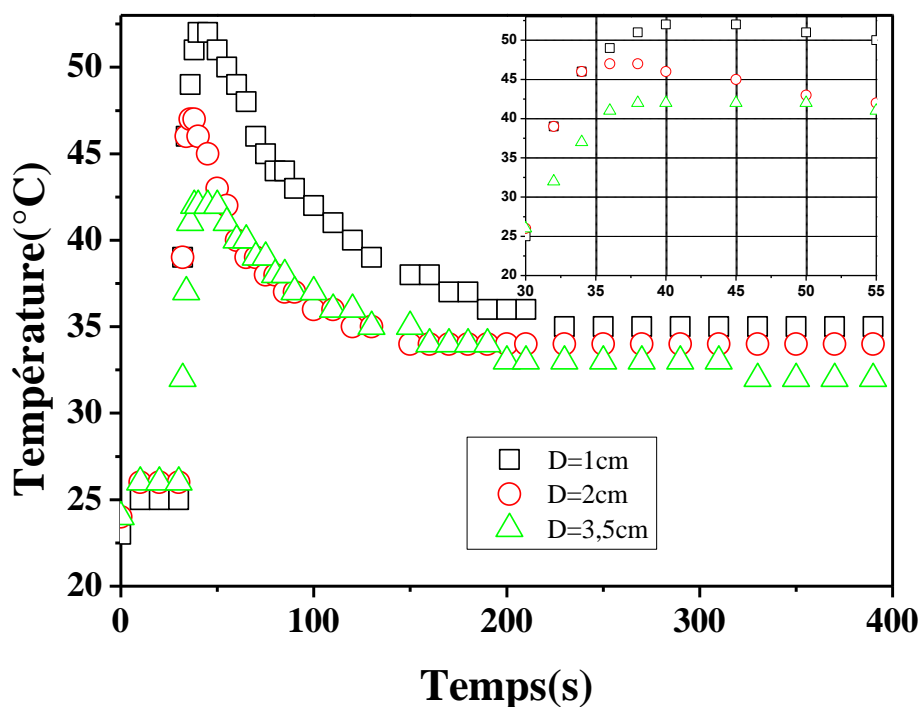


Figure III.22 : Evolution de la température du mélange TPGDA/E7/TPO (30/70%) pour trois distances

La distance D	La température maximale
1cm	52°C
2cm	46°C
3.5cm	42°C

Tableau III.3 : Température T_{\max} du système TPGDA/E7/TPO (30/70%) pour trois distances

On peut conclure que la réaction de photopolymérisation est caractérisée par un pic exothermique plus ou moins intense, comme il est illustré dans les figures III.18 et III.22. La surface du pic diminue au fur et à mesure que la distance, entre la fibre optique et l'échantillon, D diminue. Le début de l'irradiation, se traduit par une augmentation brutale de la température, suivi d'une décroissance quasi exponentielle. L'intégration de la surface du pic conduit à la chaleur dégagée lors du processus de photopolymérisation. Il est alors possible d'étudier l'influence du taux de conversion relatif sur la structure de la molécule en appliquant des doses d'irradiations variables. Les phénomènes qui conduisent à la décroissance quasi expérimentale qui suit le maximum peuvent être de deux origines :

- i- Chimique, une grande partie du monomère a été consommée.
- ii- Physicochimique, une augmentation de la température de transition vitreuse avec l'allongement des chaînes limite la mobilité et la propagation des espèces réactives.

Sans oublier l'effet de la diffusivité entre les différents constituants du mélange pour avoir un system PDLC à partir d'une réaction de photopolymérisation par rayonnement UV.

V. Conclusion

Ce chapitre a porté sur le comportement thermique des mélanges TPGDA/5CB et TPGDA/E7, en présence d'une irradiation UV comme source pour la photopolymérisation des monomères de TPGDA. Cette étude est faite dans le but de comprendre l'influence de la température sur la cinétique de séparation de phases de ces mélanges hétérogènes.

Une investigation approfondie et détaillée a été effectuée sur l'évolution de la température, sous l'irradiation UV, des divers systèmes et mélanges : cellule sans mélange, monomère TPGDA pur, mélange TPGDA/5CB, mélange TPGDA/E7, mélange TPGDA/TPO, mélange TPGDA/5CB/TPO et mélange TPGDA/E7/TPO, dans un souci de connaître l'origine de l'effet thermique observé dans les courbes de relaxation de la transmission optique de ces mélanges qui montrent une ré-augmentation de cette dernière qui commence après quelques millisecondes qui suivent le début de l'irradiation.

Il a été montré l'existence de deux effets thermiques d'origine différente:

Le premier, qui se manifeste uniquement dans les systèmes réactifs, est engendré par la réaction exothermique de photopolymérisation. Cet effet qui apparaît durant les premières secondes qui suivent le début de l'irradiation montre une évolution de température dont la courbe se présente en pic. Si on fait une comparaison entre le comportement de la température de la cellule sans mélange et avec mélange, tel que le montre les figures III.15 et III.19 pour la distance $D=1\text{cm}$ par exemple, on peut dire que l'augmentation brutale de la température du mélange qui n'a pas lieu dans le cas sans mélange réactif, est due à la réaction de la polymérisation qui est une réaction exothermique dégageant une énergie enthalpique qui fait augmenter la température du mélange dans les premières secondes. Cette énergie est due au passage d'un système de double liaison $C=C$ à un système de simple liaison, qui se fait d'une façon brusque et qui dépend de:

- ✓ La dose et l'intensité du rayonnement UV.
- ✓ La concentration et la nature du monomère.
- ✓ La concentration en photoamorceur.
- ✓ La masse moléculaire du monomère.

Le deuxième effet thermique, qui se manifeste aussi bien dans les systèmes réactifs que dans les systèmes non réactifs, et qui diffère du précédent, est interprété par un phénomène indépendant de l'effet exothermique de la réaction de photo polymérisation. Cet effet est dû à la partie infrarouge du spectre du rayonnement de la source LC3. Il faut ajouter à ça, le réchauffement du système par la forte intensité de la source UV qui est important si la distance entre la fibre optique et l'échantillon est faible. Dans ce processus thermique, la température monte lentement avant d'atteindre une température maximale d'équilibre.

Un autre effet, moins important que les précédents, et qui influe sur le comportement de la température des échantillons sous rayonnement UV, est la diffusivité thermique du monomère avec les molécules du cristal liquide avant l'irradiation et la diffusivité du polymère formé avec les molécules du cristal liquide sans oublier la diffusivité du système PDLC formé. Ces deux réactions chimiques font augmenter la température du système pour atteindre une valeur maximale dans 5 secondes.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Ce chapitre porte sur la cinétique de séparation de phases des mélanges polymères/cristaux liquides. Les matériaux composites PDLC, qui sont des matériaux hétérogènes constitués d'une dispersion de domaines micrométriques ou nanométriques de cristal liquide dans une matrice de polymère, sont très étudiés en raison de leurs nombreuses et intéressantes fonctionnalités électro-optiques dont le principe repose sur un effet diffusif de la lumière. Dans l'état non adressé, en absence de champ externe appliqué, ces matériaux diffusent énormément la lumière suite à la différence d'indices de réfraction entre le polymère et le cristal liquide. En présence d'un champ électrique ou magnétique appliqué, ces matériaux deviennent transparents dû à l'alignement des molécules de cristal liquide, à l'intérieur des gouttelettes, amenant les indices de réfraction des deux constituants très proches l'un de l'autre. L'état transparent de ces matériaux peut aussi être engendré en chauffant ces systèmes au dessus de la température de transition nématique-isotrope du cristal liquide. En dépit du fait que ces matériaux PDLC peuvent commuter entre un état opaque et un état transparent, ces systèmes présentent quelque fois des inconvénients comme les voltages de commutation et de saturation élevés et une transmission maximale insuffisante. Les propriétés électrooptiques de ces matériaux élaborés par la méthode de séparation de phases induite par photopolymérisation (PIPS) dépendent d'un certain nombre de facteurs comme le type de cristal liquide et la structure moléculaire des monomères polymérisables en particulier. Ces facteurs peuvent sérieusement affecter la microstructure de la matrice polymère, la morphologie des domaines de cristal liquide et les interactions moléculaires entre les molécules de cristal liquide et la matrice de polymère (effet d'ancrage). En général, dans un cristal liquide nématique, il y a une dépendance entre la taille des gouttelettes de cristal liquide et l'effet d'ancrage ; quand la taille diminue, l'ancrage augmente. Cet effet est directement relié au voltage nécessaire à l'alignement des molécules de cristal liquide à l'intérieur des domaines. Ce voltage est élevé pour un ancrage fort.

Le phénomène de séparation de phases entre le cristal liquide et la matrice polymère, dans ces systèmes PDLC, est un processus de cinétique où les paramètres de transport jouent un rôle important dans la détermination de la morphologie des domaines de CL. Le taux de polymérisation des monomères et quelques paramètres physiques, comme la viscosité du système, changent la taille des domaines de CL. En général, une polymérisation lente, combinée avec l'effet de température qui fait diminuer la viscosité du mélange, engendre une croissance des domaines de CL par diffusion et coalescence. En revanche, une séparation de phases induite par une polymérisation rapide, comme celle achevée par le procédé PIPS,

considérée dans notre travail, engendre des domaines de CL de tailles relativement faibles en raison de la rapidité de la formation de la matrice de polymère. Cette polymérisation peut être plus ou moins ralentie si la température du mélange change ; ce qui fait changer la viscosité du système. Pour un mélange de constituants bien déterminés, la taille des domaines formés dans la matrice polymère dépend essentiellement de la concentration du cristal liquide et de la cinétique de polymérisation [203]. Les cristaux liquides ont une faible masse molaire et une large anisotropie diélectrique [204-207]. Ces propriétés ont, en effet, fait l'objet de nombreuses recherches dans le domaine de la visualisation, des télécommunications, de l'optoélectronique, de la photonique, des fenêtres à opacité contrôlée, des valves optiques et beaucoup d'autres applications [208].

Une caractérisation des mélanges de monomères et des cristaux liquides, a été faite selon différentes techniques. L'intérêt de cette étude est d'apporter des renseignements sur l'effet de la masse moléculaire du monomère, de la nature du cristal liquide, de la dose UV, de la concentration en cristal liquide, l'épaisseur des échantillons et de la géométrie du dispositif expérimental sur la cinétique de séparation de phase et de la morphologie des systèmes formés.

Partie I : Etude optique du mélange : monomère/5CB

Les mélanges monomères/cristaux liquides ont été choisis à des concentrations fixées à 50, 60 et 70% en CL. Le choix de ces concentrations a été fait pour garantir, à la température ambiante, une totale miscibilité entre les molécules du monomère et les molécules du cristal liquide avant polymérisation. L'étude électro-optique a été faite en absence de champ appliqué. La relaxation de la transmission optique de ces mélanges monomères/cristaux liquides, en présence d'une irradiation par rayonnement UV, dépend des divers facteurs énumérés ci-dessus.

I.1. Etude de la relaxation de la transmission du système TPGDA/5CB

Dans un premier temps, l'étude concerne le monomère difonctionnel TriProPylène Glycol Diacrylate (TPGDA) à une concentration de 30%, en poids du mélange, et le cristal liquide 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle (5CB), à une concentration de 70% en poids du mélange. La variation de la transmission optique de ces mélanges composites TPGDA/5CB, de différentes épaisseurs, est mesurée pour différentes doses en UV et pour trois distances séparant la fibre optique de l'échantillon.

I.1.1. Système irradié à 1cm

La cinétique de photopolymérisation influe grandement sur les propriétés des mélanges polymérisés [24,135] et par conséquent sur les films composites PDLC formés. Il apparaît donc nécessaire d'étudier l'influence de l'intensité de la lumière UV sur l'élaboration et sur le processus de séparation de phases. Pour mener à bien cette étude, on a choisi trois distances, entre la fibre optique et l'échantillon, placé en sandwich entre deux lamelles. Les figures IV.1 et IV.2 représentent le suivi de la transmission optique des composites TPGDA/5CB, de composition 30/70%, soumis à l'irradiation UV pendant 9.75s, correspondant à la plus faible dose, et 60,06s, correspondant à la plus forte dose, respectivement. Cette étude a été faite pour une distance $D=1\text{cm}$. La cinétique de la transmission optique, de ces matériaux, révèle l'existence de quatre zones comme le montre la figure IV.1:

- ✓ Un premier domaine en forme de plateau, observé avant l'application de l'irradiation UV, est caractérisé par des valeurs de transmission élevées attestant que les mélanges sont isotropes et donc homogènes. Ce domaine dure une vingtaine de secondes.
- ✓ Un deuxième domaine, qui commence juste après le début de l'irradiation, montre une chute brusque de la lumière transmise résultant d'une séparation de phase entre les molécules du CL et les chaînes de polymère qui commencent à se former. Dans cette zone, la transmission atteint une valeur minimale qui semble dépendre de l'épaisseur et de la distance séparant l'échantillon du bout de la fibre optique émettant l'irradiation UV.

- ✓ Le troisième domaine laisse apparaître un phénomène quelque peu surprenant où la transmission ré-augmente de nouveau.
- ✓ Dans le dernier domaine, qui prend lieu au moment où l'on coupe l'irradiation UV, la transmission présente une relaxation lente jusqu'à l'état T_{OFF} dépendant de l'épaisseur du film.

L'influence de la dose d'irradiation UV émise par la lampe LC3, sur la cinétique de séparation de phases des mélanges TPGDA/5CB, de différentes épaisseurs, irradiés, à une distance de 1cm, est illustrée sur les figures IV.1 et IV.2 pour la dose faible de 1615mJ/cm^2 et la dose forte de 14225mJ/cm^2 respectivement.

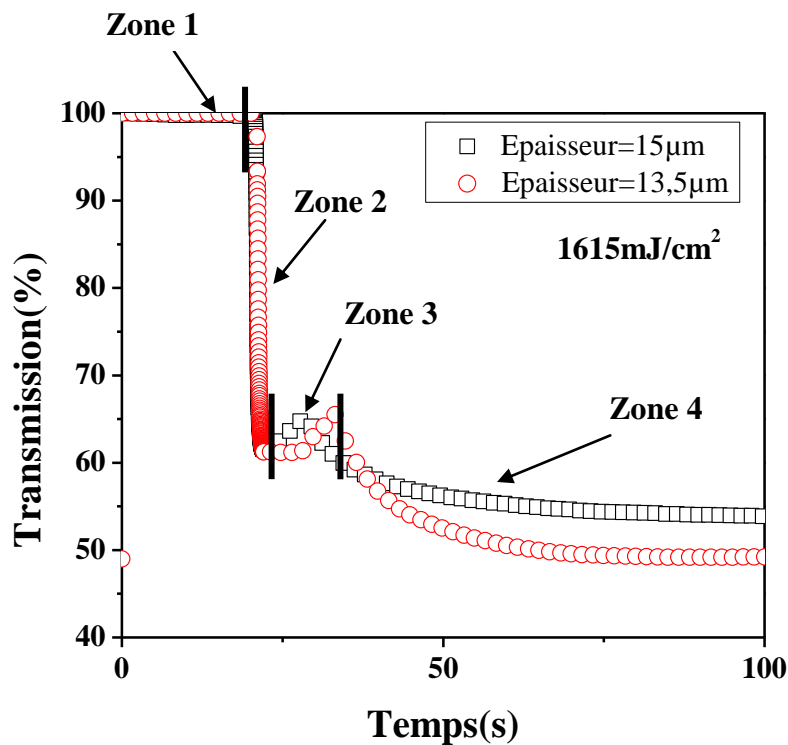


Figure IV.1 : Transmission des mélanges TPGDA/5CB irradiés durant 9,75s à une distance de 1cm.

Avant l'application de la lumière UV, Ce système possède une transmission maximale de 100%, (figure IV.1, IV.2 et IV.3). Dans cette première zone, le système est homogène et donc transparent. Quand on soumet le mélange au rayonnement UV, la transmission présente une chute brutale (Zone 2) qu'on peut l'expliquer par le démarrage du processus de la photopolymérisation qui engendre la formation du réseau polymérique avec une dispersion des zones monophasées en CL.

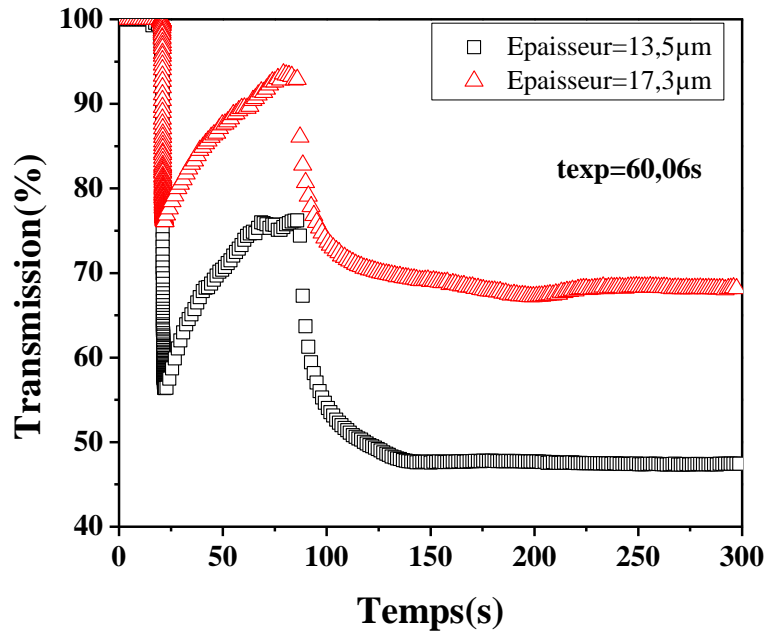


Figure IV.2 : Transmission des films TPGDA/5CB irradiés à une distance de 1cm.

Dans ce second domaine, qui débute juste après l'application de l'irradiation UV, le système TPGDA/5CB montre un processus de relaxation rapide. Puisque la polymérisation avance, généralement, vite et la séparation de phases est aussi un processus rapide, la croissance des domaines de CL induit une importante diffusion de lumière et donc une décroissance nette de la lumière transmise par ces systèmes. La relaxation de la séparation de phases, observée dans ce deuxième domaine et qui dure une à deux secondes, ne dépend pas de la dose appliquée (Figure IV.3-b) ; ce qui est évident puisque, pour une distance, entre la fibre et l'échantillon, donnée, l'énergie reçue par l'échantillon pendant les premières secondes, est la même quelque soit la dose appliquée dont la plus faible ne dure pas moins de 10 secondes. La figure IV.3-b qui montre uniquement le processus rapide de la transmission, observé dans le domaine 2, laisse voir que le temps de polymérisation augmente légèrement quand l'épaisseur du mélange augmente ; l'énergie dégagée par la photopolymérisation peut subir une légère diminution suite à la forte épaisseur de l'échantillon. On observe aussi, comme attendu, que la transmission mesurée à la fin de ce deuxième domaine, donc au début de la zone trois, dépend essentiellement de l'épaisseur, plus l'épaisseur est faible, plus la transmission est élevée, comme le montre la figure IV.3-b. Un troisième domaine est aussi observé (figures IV.2, IV.3-a et IV.3-c), caractérisé par une ré-augmentation inattendue de la transparence du film. L'importance de cet effet qui apparaît insensible à la variation de l'épaisseur du film (figure

IV.3-c), dépend de la dose UV appliquée; plus la dose est importante plus ce phénomène de rehaussement de la transmission est important.

D'après les résultats présentés dans le chapitre III (figure III.10), on peut expliquer ce nouveau phénomène par un effet thermique provenant de la réaction exothermique de polymérisation, qui se déroule dans les premières millisecondes d'irradiation ainsi que de la partie IR et de la forte intensité de la lampe UV, qui entrent en jeu après les quelques dix premières secondes. Ainsi plus la dose UV est importante plus la transmission ré-augmente jusqu'à une valeur qui se rapproche de la saturation pour des doses fortes ; ceci s'observe aisément sur les figures IV.3-a et IV.3-c qui montrent clairement, que pour la forte dose de $14225,6\text{mJ}/\text{cm}^2$ (temps d'irradiation 60,06s) une transmission de saturation de 77% est atteinte pour le film d'épaisseur $13,5\ \mu\text{m}$, attestant que le système se trouve dans un état isotrope où les molécules de cristal, liquide, contenues à l'intérieur des gouttelettes, fusionnent dans la matrice de polymère. Cet état d'isotropie de ce système trouve son explication en considérant la figure III.15 qui traduit l'évolution de la température de ce système sous irradiation UV et qui montre clairement que la température du mélange atteinte après 8s est de 50°C , donc supérieure à la température de transition nématique/isotrope du 5CB, température conduisant à l'isotropie du système. Précisons que la faible valeur de cette transmission à la saturation, par rapport à la valeur de 100% observée dans le mélange avant qu'il soit soumis à l'irradiation UV, est due au changement de la structure du système qui passe d'un état liquide, caractérisé par un mélange homogène de petites molécules, à un état solide caractérisé par un réseau de polymère.

Une fois l'irradiation coupée (domaine 4) la transmission relaxe lentement vers un état de transmission stationnaire, état OFF, dont la valeur ne semble dépendre que de l'épaisseur ; plus l'épaisseur est faible plus la transmission à l'état OFF est élevée. La relaxation paraît plus lente pour les systèmes d'épaisseurs faibles en raison de l'important ancrage des molécules de cristal liquide à l'interface. Leur relaxation est par conséquent un peu plus lente car les molécules du cristal liquide sont gênées pour revenir à leur état d'équilibre.

La figure IV.4 illustre l'évolution de la morphologie du système TPGDA/5CB, irradié à une distance $D=1\text{cm}$ par une dose de $14225,6\text{mJ}/\text{cm}^2$, en fonction de la température. L'observation est faite par un microscope optique à lumière polarisée. Les images montrent la transition du nématique vers l'isotrope, des domaines de cristal liquide 5CB. Ces images ont été prises avec une vitesse de rampe de montée de $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$ en utilisant le mode

analyseur/polariseur parallèles. La transition commence à une température de 33,5°C, puis le système devient totalement isotrope à la température de 33,7°C. Ces morphologies confirment la ré-augmentation de la transmission observée dans la troisième zone et qui atteint des valeurs importantes (100%). Ces valeurs confirment aussi l'étude thermique du mélange TPGDA/5CB donné par la figure III.15 au chapitre III.

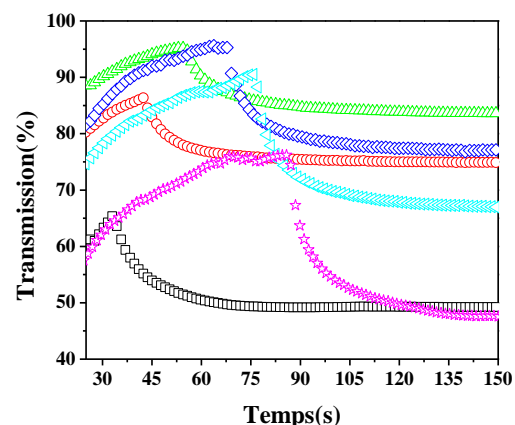
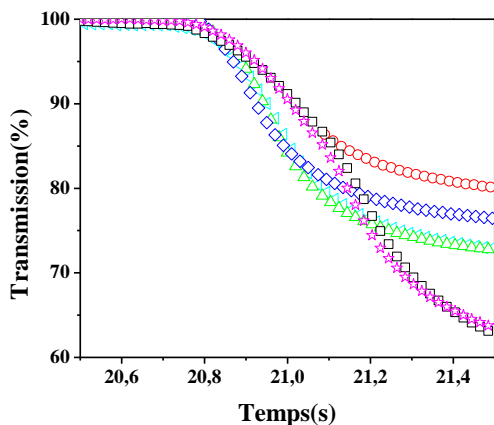
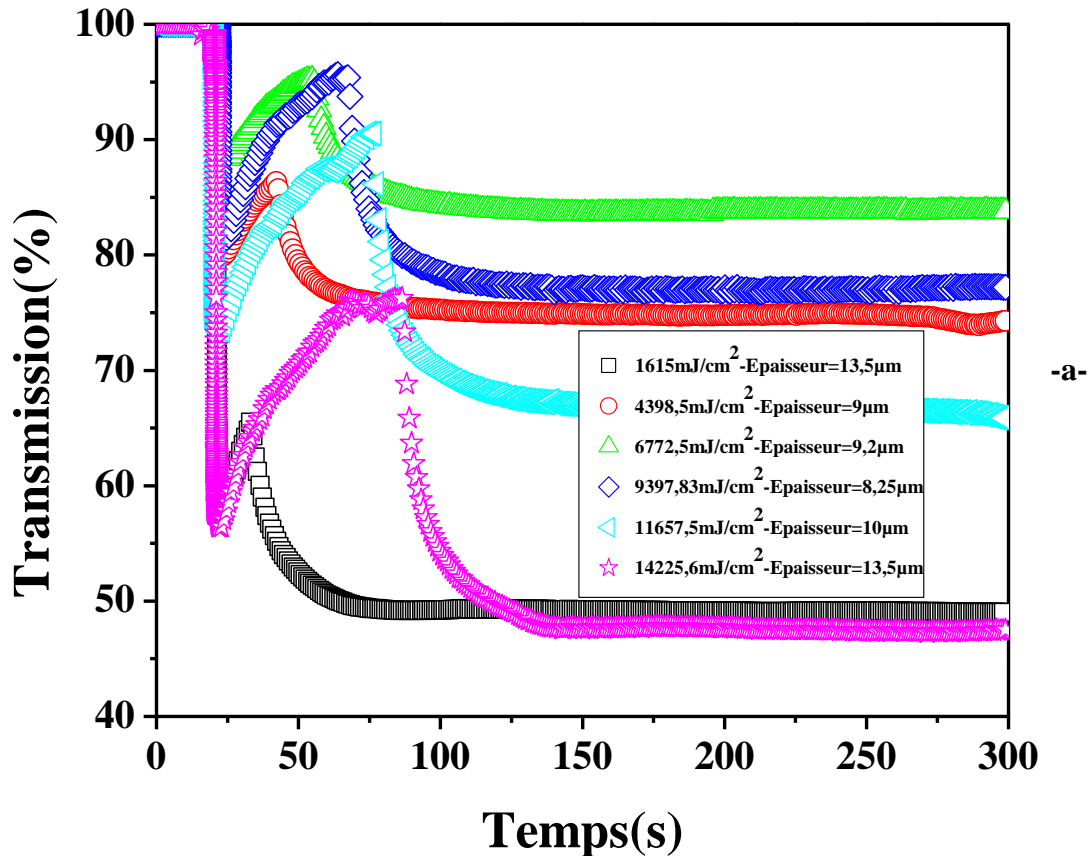


Figure IV.3 : (-a-) Variation de la transmission des films TPGDA/5CB en fonction de la dose UV, irradiés à une distance 1cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3

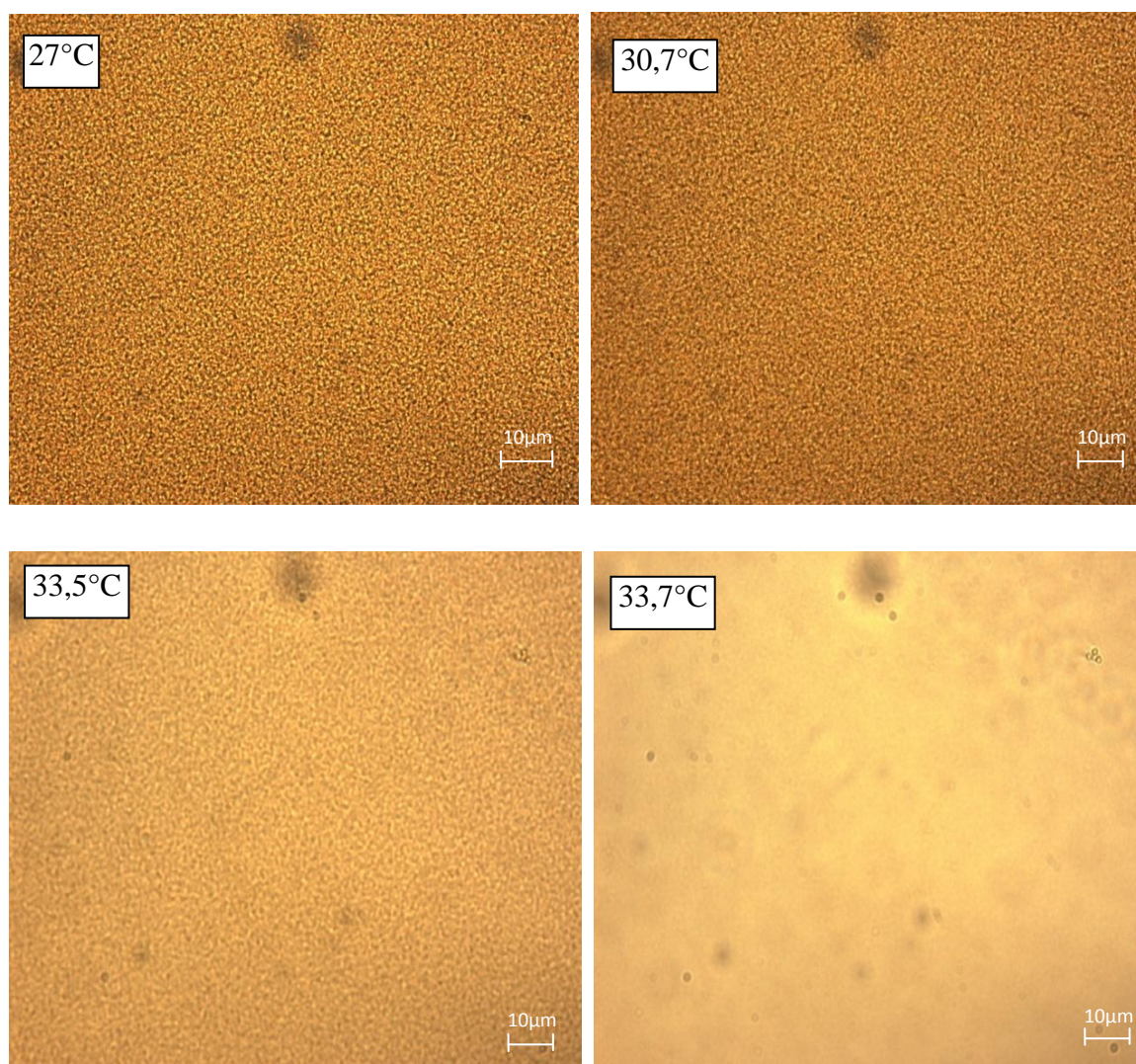


Figure IV.4 : Morphologie des systèmes TPGDA/5CB (30/70%) irradiés à une distance de 1cm à différentes températures.

I.1.2. Système irradié à 2cm

La variation de la relaxation de la transmission, en fonction du temps, des composés TPGDA/5CB irradiés à la distance de 2 cm, par deux doses d'irradiation $595,33\text{mJ/cm}^2$ (9,75s) et $4788,4\text{mJ/cm}^2$ (60,06s), est montrée sur la figure IV.5. Le comportement de la relaxation de la transmission de ces systèmes irradiés à une distance de 2 cm est, qualitativement, similaire à ceux irradiés à la distance de 1cm étudiés précédemment ; durant les 20 premières secondes, avant le début de l'irradiation, le système est homogène transparent montrant une transmission égale à 100%. Après l'application du rayonnement UV, le système montre une chute brutale de la transmission qui est due, comme précédemment, à

une cinétique de séparation de phases. Cet effet est ensuite suivi d'un rehaussement de la transmission dont l'importance augmente avec la dose, c'est-à-dire avec le temps de l'irradiation. Ce phénomène s'explique par un réchauffement du mélange, dû à l'énergie dégagée par la réaction de photopolymérisation exothermique durant les premières millisecondes combinée à l'énergie provenant de la lampe après une dizaine de secondes, amenant l'échantillon progressivement vers un état isotrope car sa température est proche de la température de transition nématique/isotrope du 5CB, comme le montre la figure III.16. Après la coupure de l'irradiation, le système présente une relaxation lente vers un état OFF où la transmission diminue quand l'épaisseur du film augmente. Plus l'épaisseur est importante plus les molécules de CL ont une certaine liberté pour se disperser dans la matrice de polymère avec une vitesse relativement importante. Dans le cas des films minces, les molécules de CL relaxent lentement à cause de l'effet d'ancrage.

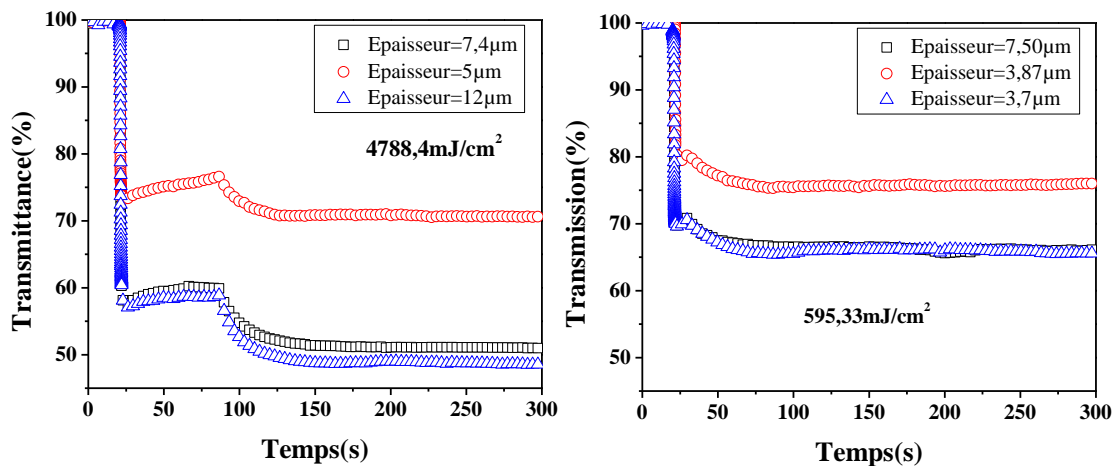


Figure IV.5 : Variation, dans le temps, de la transmission des films TPGDA/5CB irradiés à 2cm, pour deux doses.

La figure IV.6 montre l'effet de la dose UV sur la cinétique de séparation de phases des films TPGDA/5CB, de différentes épaisseurs, irradiés à une distance de 2cm par rapport à la source UV. La figure IV.6-b montre que la cinétique de séparation de phase (domaine 2) qui a lieu durant la première seconde de l'irradiation a un comportement indépendant du temps d'irradiation, comme attendu, et dépend légèrement de l'épaisseur de sorte que la cinétique de séparation de phases est un peu plus lente pour les épaisseurs élevées.

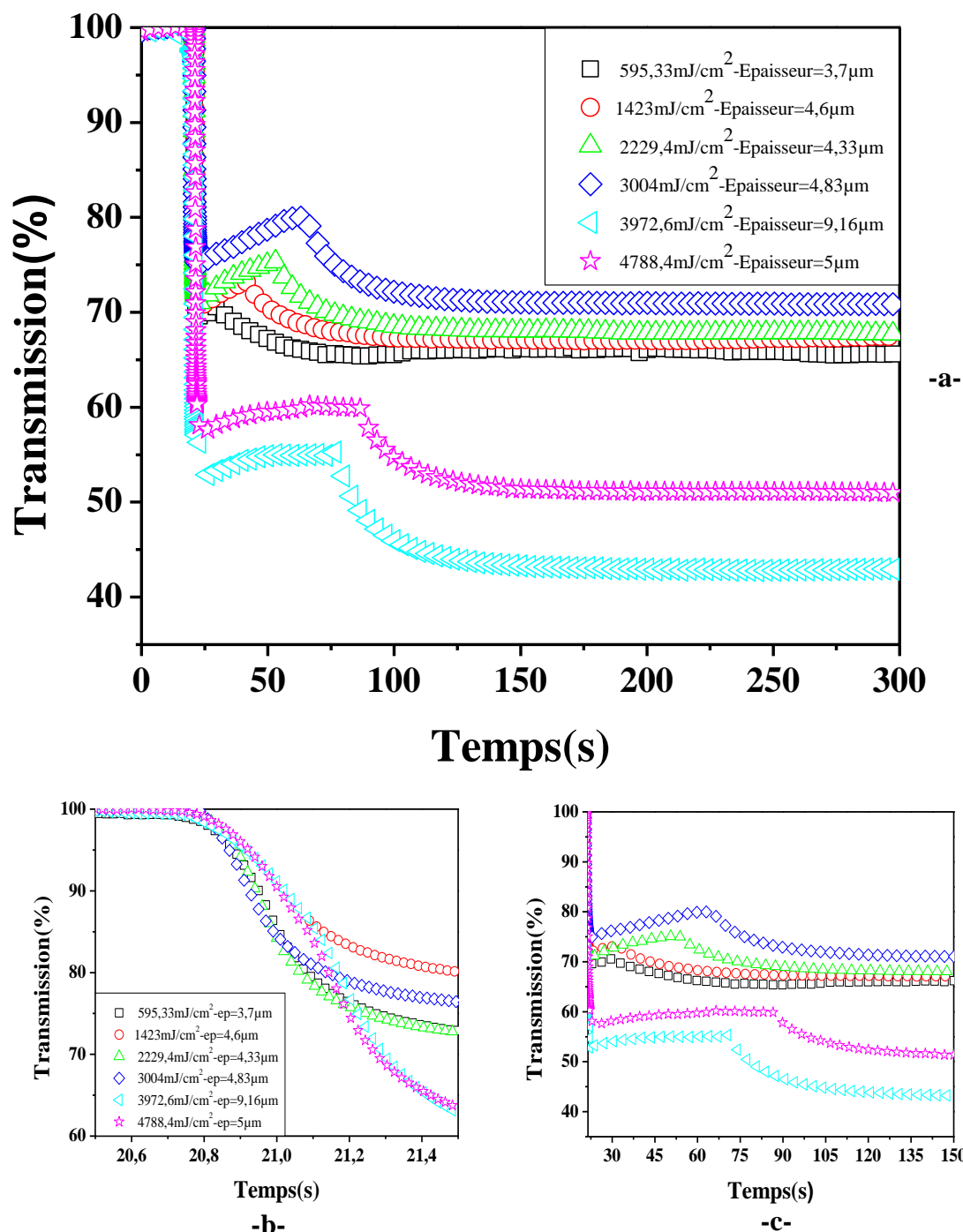


Figure IV.6 : (-a-) Effet de la dose UV sur le comportement de la transmission des mélanges TPGDA/5CB irradiés à une distance de 2cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3

La figure IV.6-c montre que le rehaussement de la transmission observé dans le domaine 3 est d'origine thermique (la chaleur provenant de la réaction exothermique de photopolymérisation ainsi que la partie IR et la forte intensité de la lampe UV) dépend de la dose c'est-à-dire du temps d'irradiation et de l'épaisseur des films. Quand la dose augmente,

le système tend lentement vers l'état isotrope. Cet effet est cependant moins prononcé que celui observé pour les systèmes irradiés à la distance de 1cm, en raison de la puissance lumineuse relativement faible reçue par l'échantillon pour cette distance plus importante. L'évolution de la morphologie du film TPGDA/5CB de composition 30/70%, irradié à une distance $D=2\text{cm}$ avec une dose de $4788,4\text{mJ}/\text{cm}^2$ (temps d'exposition 60,06s), en fonction de la température, est illustré sur la figure IV.7.

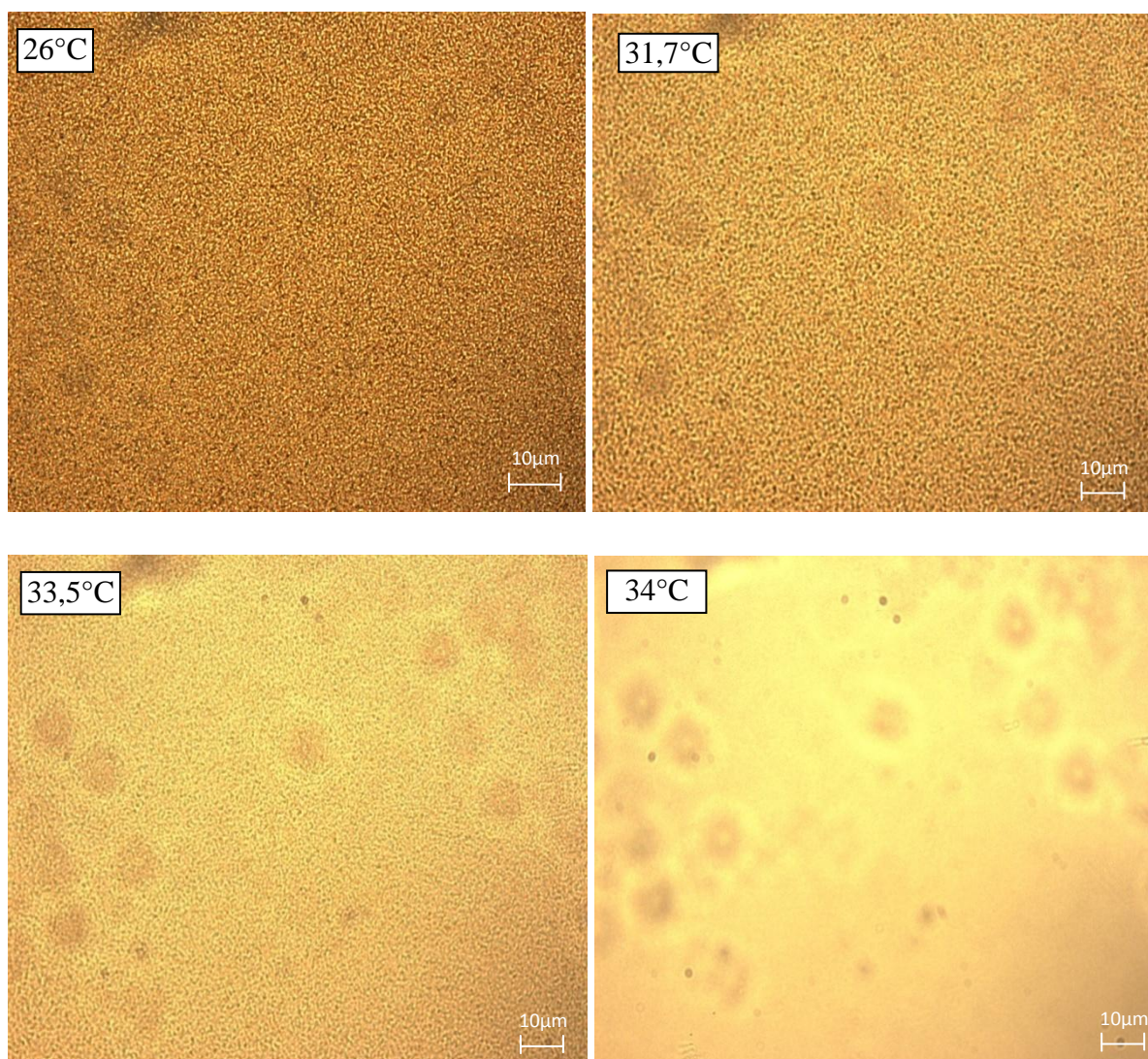


Figure IV.7 : Morphologie du système TPGDA/5CB (30/70%) irradié à une distance de 2cm à différentes températures

Les images sont prises par un microscope optique avec un système polariseur/analyseur parallèle, en utilisant une rampe de montée avec une vitesse $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$. Comme on l'a dit auparavant, ces images expliquent bien la ré-augmentation de la transmission dans la 3^{ème} zone, où le système passe d'un état anisotrope à un état isotrope partiellement transparent dû à

l'augmentation de la température du système à une valeur qui s'approche ou qui dépasse la température de transition Nématique-Isotrope comme l'indique la figure III.16 qui donne l'évolution de la température du film sous irradiation, pour les 3 distances échantillon/source UV.

I.1.3. Système irradié à 3,5cm

La figure IV.8-a traduit les variations de la transmission des composés TPGDA/5CB, de différentes épaisseurs, irradiés à une distance de 3,5cm, avec deux doses d'irradiations UV, $595,33\text{mJ/cm}^2$ (9,75s) et $4788,4\text{mJ/cm}^2$ (60,06s) respectivement. Nous avons pris soin d'utiliser les mêmes temps d'irradiation pour les trois distances et pour tous les systèmes dans le but de faire une étude comparative.

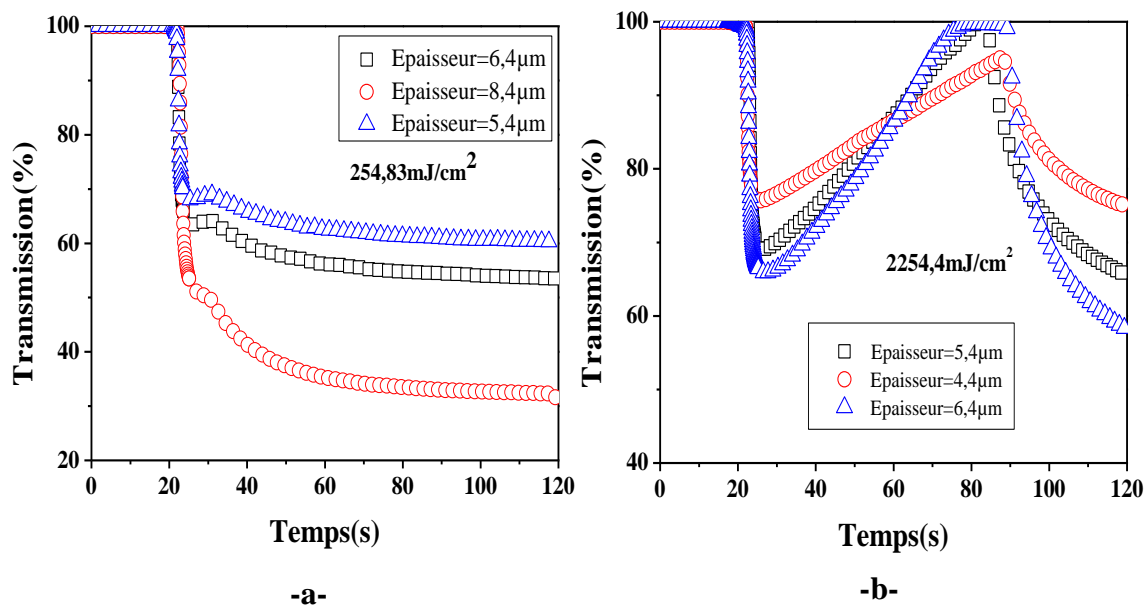


Figure IV.8 : Variation de la transmission des mélanges TPGDA/5CB irradiés à une distance de 3,5cm par deux doses

La figure IV.8-b montre que le rehaussement de la transmission, dû à l'effet thermique, est très important pour la forte dose de $2254,4\text{mJ/cm}^2$; les films deviennent pratiquement transparents pour les trois épaisseurs; à titre d'exemple pour l'échantillon d'épaisseur $6,4\mu\text{m}$, on observe une saturation de la transmission, due à une augmentation de la température du mélange à une valeur qui dépasse certainement la température Nématique Isotrope T_{NI} du cristal liquide 5CB, qui est de l'ordre de 35°C dans l'état pur, comme le montre la figure III.17. Par ailleurs, comme précédemment, les films épais sont plus transparents que les films minces; ceci

s'explique par le fait que plus l'épaisseur est faible et plus l'effet d'ancrage est important et donc les molécules du cristal liquide ne diffusent pas librement dans la matrice polymère, et par conséquent le système ne peut pas être complètement transparent tel que le montre la figure IV.8-b.

Dans cette partie de notre travail, concernant le 5CB, on a essayé de prolonger la durée de la mesure de la relaxation de la transmission pour voir s'il y a existence d'un effet de mémoire. La figure IV.9 représente l'évolution de la transmission des mélanges TPGDA/5CB irradiés à une distance 3,5cm, en fonction du temps, pour six doses. On remarque que la transmission T_{OFF} , en absence d'irradiation, reste constante quelque soit le temps de la mesure (voir figure IV.9-a) c'est-à-dire qu'on n'a pas d'effet du mémoire des films formés. La transmission T_{OFF} dépend là aussi de l'épaisseur du film. Sur la figure IV.9-c, montrant le zoom de l'effet thermique pour ce système, on observe aussi que plus la dose est importante plus la température du système augmente, ce qui donne une transmission T_{ON} , dans cette zone, élevée. D'après la figure IV.9-b, on peut dire que le comportement de la cinétique de séparation de phase (zone 2) ne dépend très peu ou pas du tout de l'épaisseur du film.

L'évolution de la morphologie du film TPGDA/5CB irradiés à une distance $D=3,5\text{cm}$, avec une dose égale à $2254,4\text{mJ/cm}^2$, en fonction de la température est donné sur la figure IV.10. Ces morphologies décrivent bien la transition de phase nématique/isotrope du système qui se trouve à une température de $33,9^\circ\text{C}$. D'après les résultats donnés dans le chapitre 3 (figure III.17), on peut expliquer l'augmentation de la transmission par le passage d'un système anisotrope à un système isotrope partiellement transparent. L'état de cette transparence dépend de la dose et de la distance D .

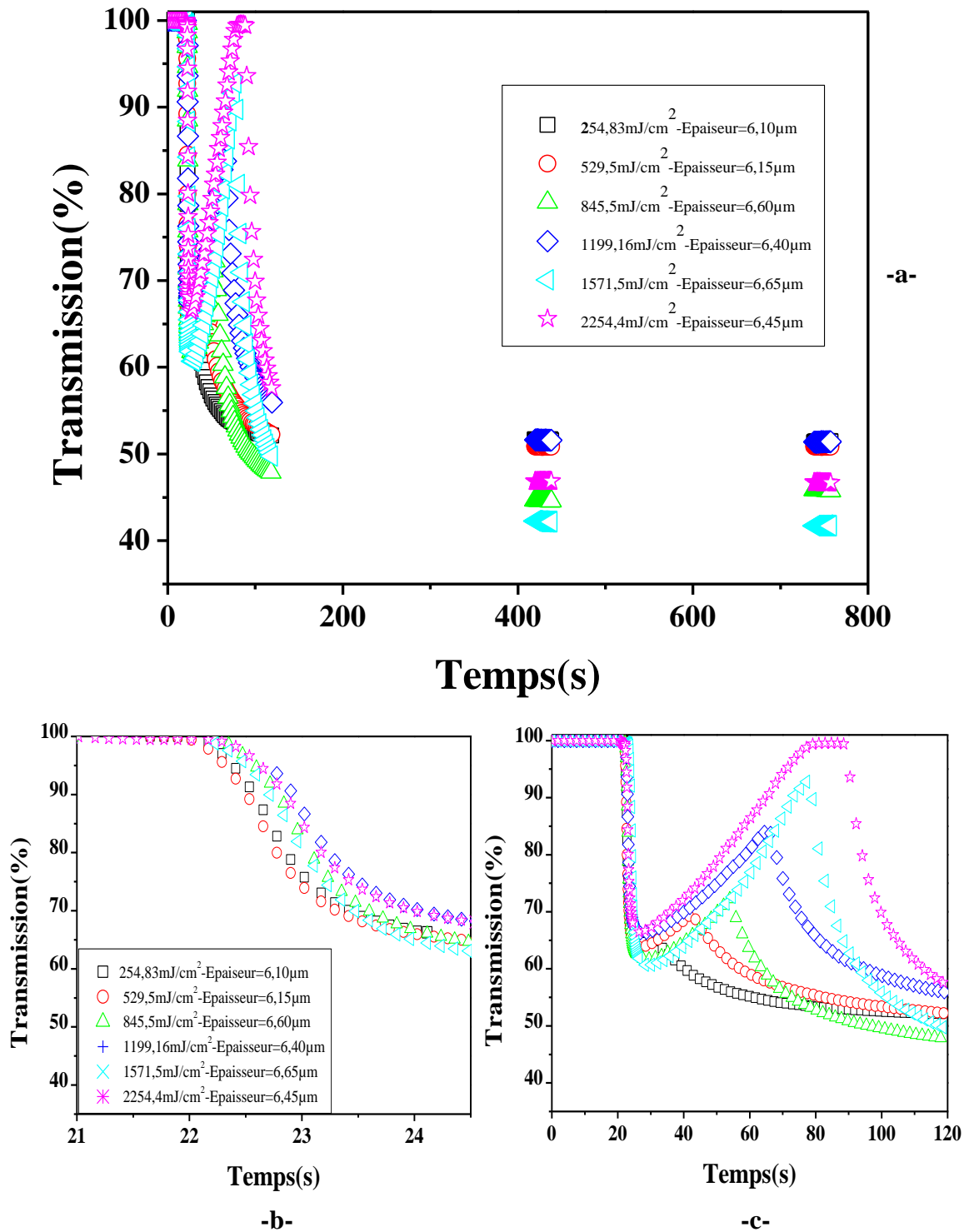


Figure IV.9 : (-a) Effet de la dose sur le comportement de la transmission des mélanges TPGDA/5CB situés à une distance de 3,5cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3

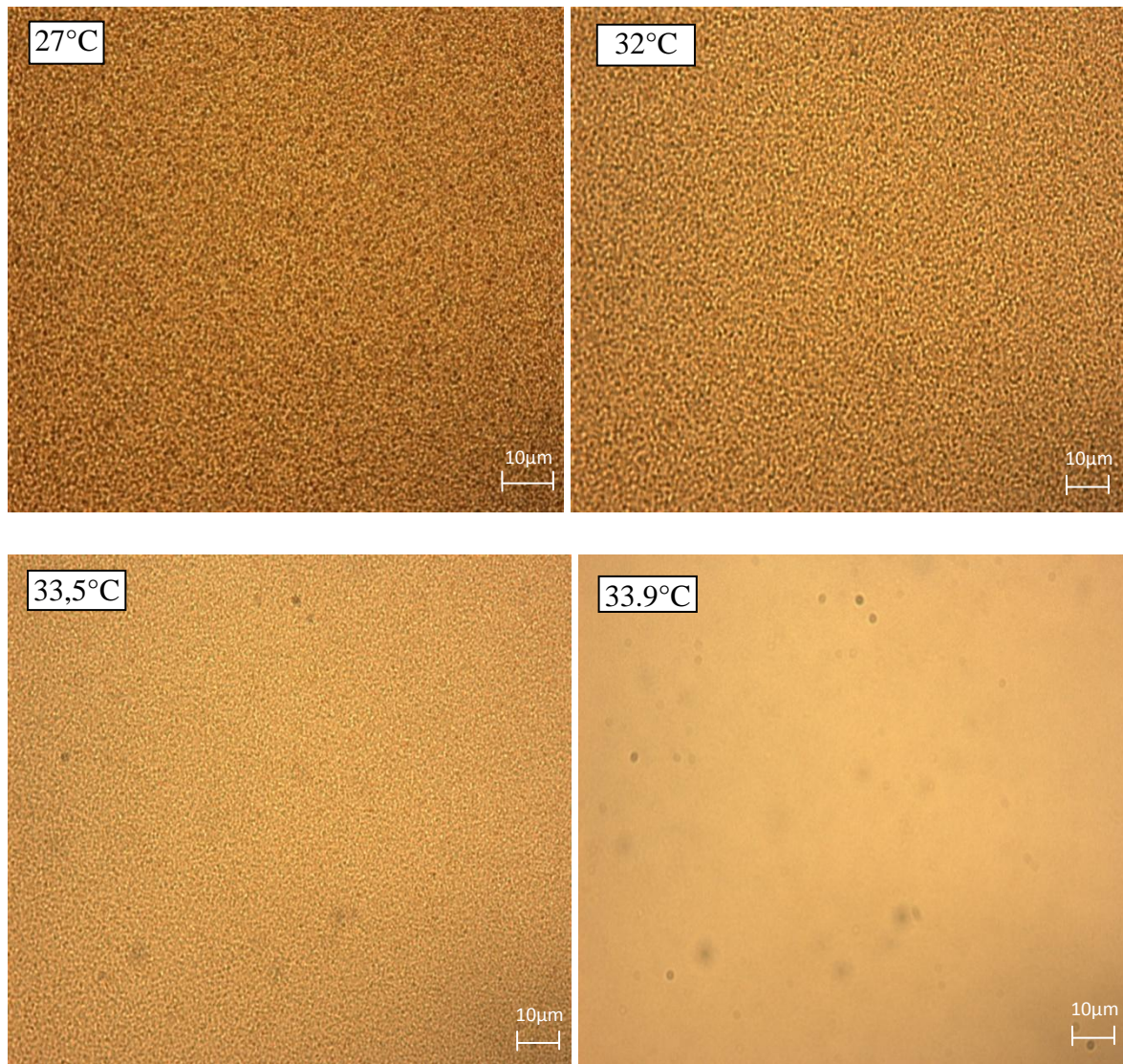


Figure IV.10 : Morphologie du système TPGDA/5CB (30/70%) irradié à une distance de 3,5cm à différentes températures

I.2. Effet de la distance D sur la cinétique de séparation de phases des mélanges TPGDA/5CB (30/70%)

L'effet de la distance D sur le comportement de la cinétique de séparation de phases des mélanges contenant le 5CB, comme cristal liquide, est montré sur la figure IV.11.

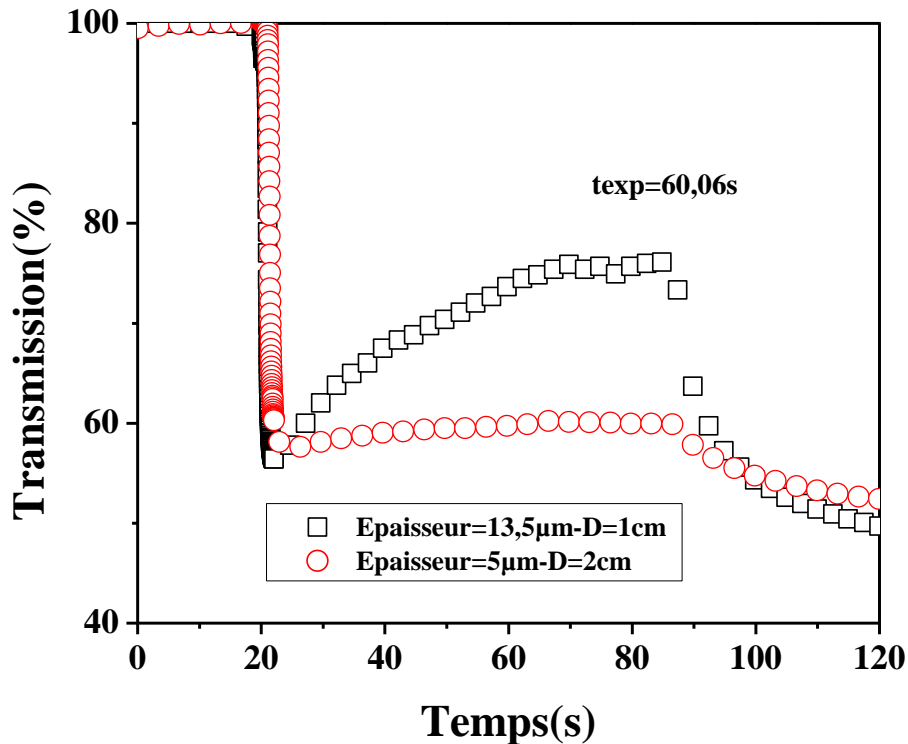


Figure IV.11 : Effet de la distance D sur le comportement de la relaxation de la transmission du système TPGDA/5CB (30/70%).

Si on compare la transmission des films irradiés aux distances $D=2\text{cm}$ et $D=1\text{cm}$, d'épaisseurs 5 et $13,5\mu\text{m}$ respectivement, on voit que plus la distance D est faible plus l'effet de polymérisation est important, ce qui est évident puisque la puissance lumineuse reçue par l'échantillon est plus importante quand la distance est faible. On peut expliquer ceci par le fait que plus l'épaisseur est faible la diffusion de la température sur le volume du film est rapide, et par conséquent le système devient transparent rapidement. Il y a donc une compétition entre les deux effets : l'effet thermique est amplifié avec l'augmentation de la puissance lumineuse (distance D) et la diminution de l'épaisseur.

La figure IV.12 illustre l'influence de la distance D sur la cinétique de séparation de phase (domaine 2) des systèmes TPGDA/5CB irradiés par les doses, $4788,4\text{mJ}/\text{cm}^2$ à la distance de 2cm et $14225,6\text{mJ}/\text{cm}^2$ à la distance de 1cm . On observe que le temps de la polymérisation du système (domaine 2), irradié durant $60,06\text{s}$, dépend de la distance D de tel sorte que plus la distance D est faible plus la dose reçue par l'échantillon, dans les premières millisecondes, est importante provoquant une réaction de photopolymérisation rapide et donc un temps de

formation des gouttelettes court. On observe, comme précédemment, qu'après coupure de l'irradiation, le système relaxe vers un état OFF dont la valeur diminue quand l'épaisseur augmente.

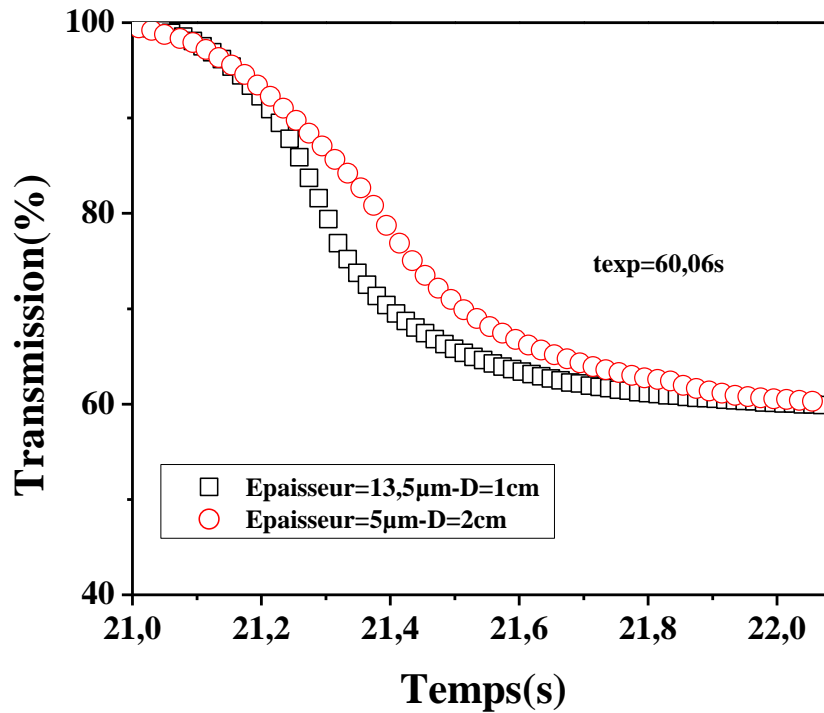


Figure IV.12 : Effet de la distance D sur le comportement de la cinétique de séparation de phase (domaine 2) du système TPGDA/5CB (30/70%).

On peut résumer l'influence de la géométrie du dispositif expérimental sur le temps de la formation des gouttelettes en CL, sur le tableau IV.1 :

La distance D	La dose UV	Epaisseur du film	Le temps de formation des gouttelettes
1cm	14225.6 mJ/cm ²	13.5µm	0.385
2cm	4788.4 mJ/cm ²	8µm	0.990

Tableau IV.1 : Temps de relaxation des systèmes TPGDA/5CB (30/70%) irradié durant 60,06s à deux distances

I.3. Etude de la relaxation de la transmission du système PPGDA/5CB

Pour avoir l'influence de la masse moléculaire du monomère sur la cinétique de séparation de phases des mélanges polymère/cristaux liquides, on a utilisé deux autres monomères de masses molaires différentes et plus importantes, PPGDA540 et PPGDA900.

I.3.1. Relaxation de la transmission du système PPGDA540/5CB

Dans cette étude, on a utilisé le même cristal liquide, 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle (5CB), de même concentration 70%, et on a changé le monomère di-fonctionnel TriProPylène Glycol Dyacrilate (TPGDA) par le monomère acrylique PPGDA540 de masse molaire moyenne en nombre égale à 630 (voire tableau II.1). La cinétique de séparation de phases est investie en mesurant, comme précédemment, la transmission des mélanges composites PPGDA540/5CB de différentes épaisseurs et pour différentes doses en UV. Une seule distance entre la fibre optique et l'échantillon est considérée $D=3,5\text{cm}$.

La figure IV.13 représente l'évolution de la transmission de ces films, irradiés à 3,5cm, par six doses différentes. Les mesures sont faites d'une façon discontinue pour voir si ces films présentent un effet de mémoire. On voit clairement que la dose UV appliquée influe grandement sur le comportement de nos mélanges, comme le montre la figure IV.13-a ; plus la dose est importante plus la ré-augmentation de la transmission observée en zone 3, due à l'effet thermique, est importante.

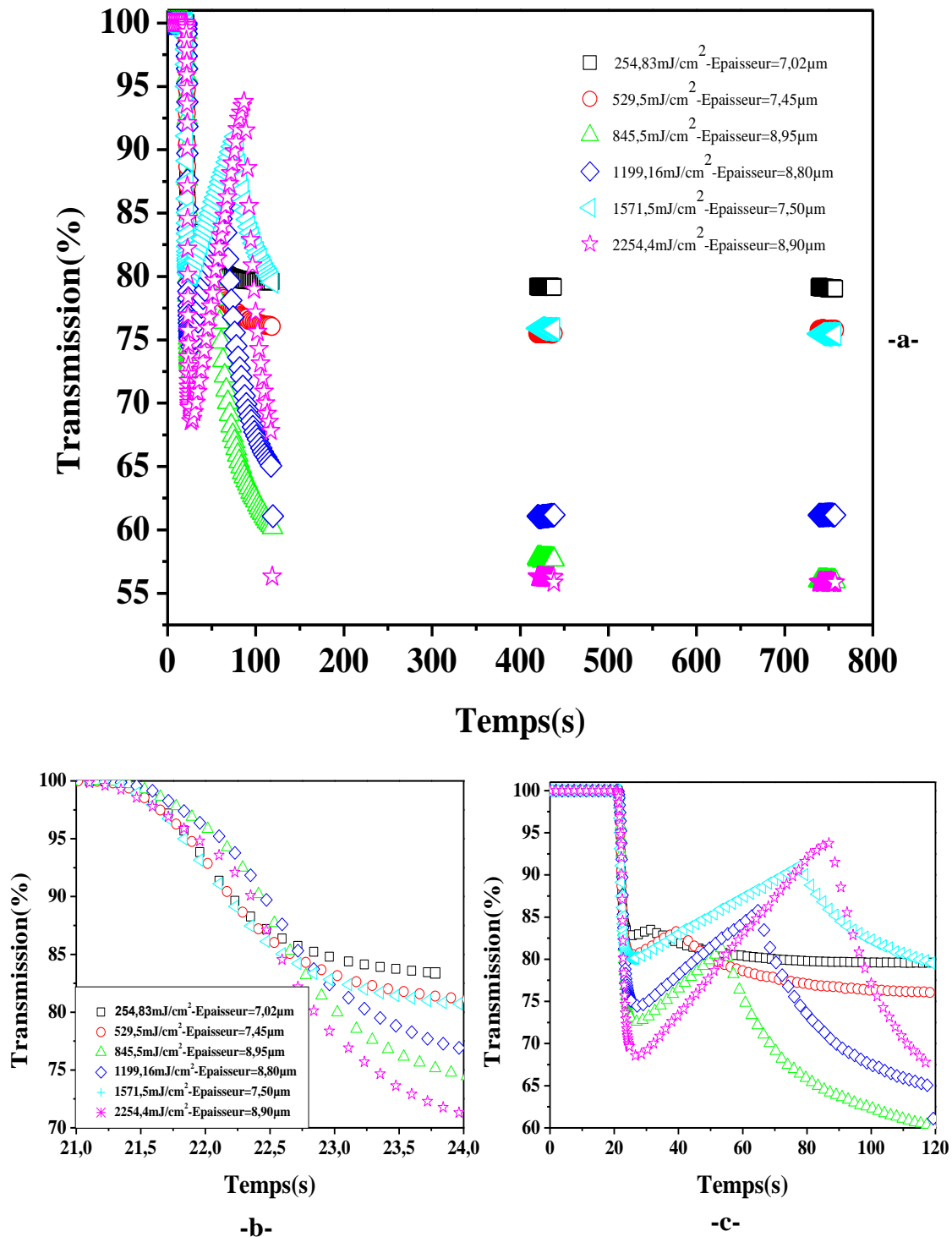


Figure IV.13 : (-a-) Effet de la dose sur le comportement de la transmission des films PPGDA540/5CB irradiés à une distance de 3,5cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3

En analysant la figure IV.13-b, qui montre la chute brusque de la transmission due à la cinétique de séparation de phases (domaine 2), on peut déduire que la forte intensité de la source UV engendre une rapide réaction de photopolymérisation exothermique qui fait élever la température du système formé. Cette température augmente avec la dose d'irradiation UV, comme pour tous les systèmes, et entraîne une ré-augmentation de la transmission (domaine 3) caractéristique du système se rapprochant de la phase isotrope. L'importance de cet effet thermique dépend de l'épaisseur du film et de la dose appliquée. La transmission minimale à la fin de la séparation de phase (en fin de zone 2) est plus élevée que celle obtenue dans le cas du monomère TPGDA possédant une masse molaire plus faible. Ceci se voit clairement sur la figure IV.13-c.

La figure IV.13-c montre que la cinétique de séparation de phases qui, comme on s'attend, est indépendante de la dose et de l'épaisseur, se déroule sur un temps de l'ordre de 3 secondes, supérieur au temps observé dans les systèmes à base de TPGDA. Pour mieux comprendre l'évolution de cette cinétique on a investi la morphologie du système PPGDA540/5CB, en fonction de la température, obtenue par un microscope optique, pour deux rampes, montée et descente, avec une vitesse de $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (voir figure II.18). La figure IV.14 montre que le système PPGDA540/5CB passe d'un état nématique anisotrope à un état isotrope à partir d'une température d'environ $34,5^{\circ}\text{C}$ qui est légèrement inférieure à celle mesurée dans les systèmes à base de TPGDA étudié auparavant.

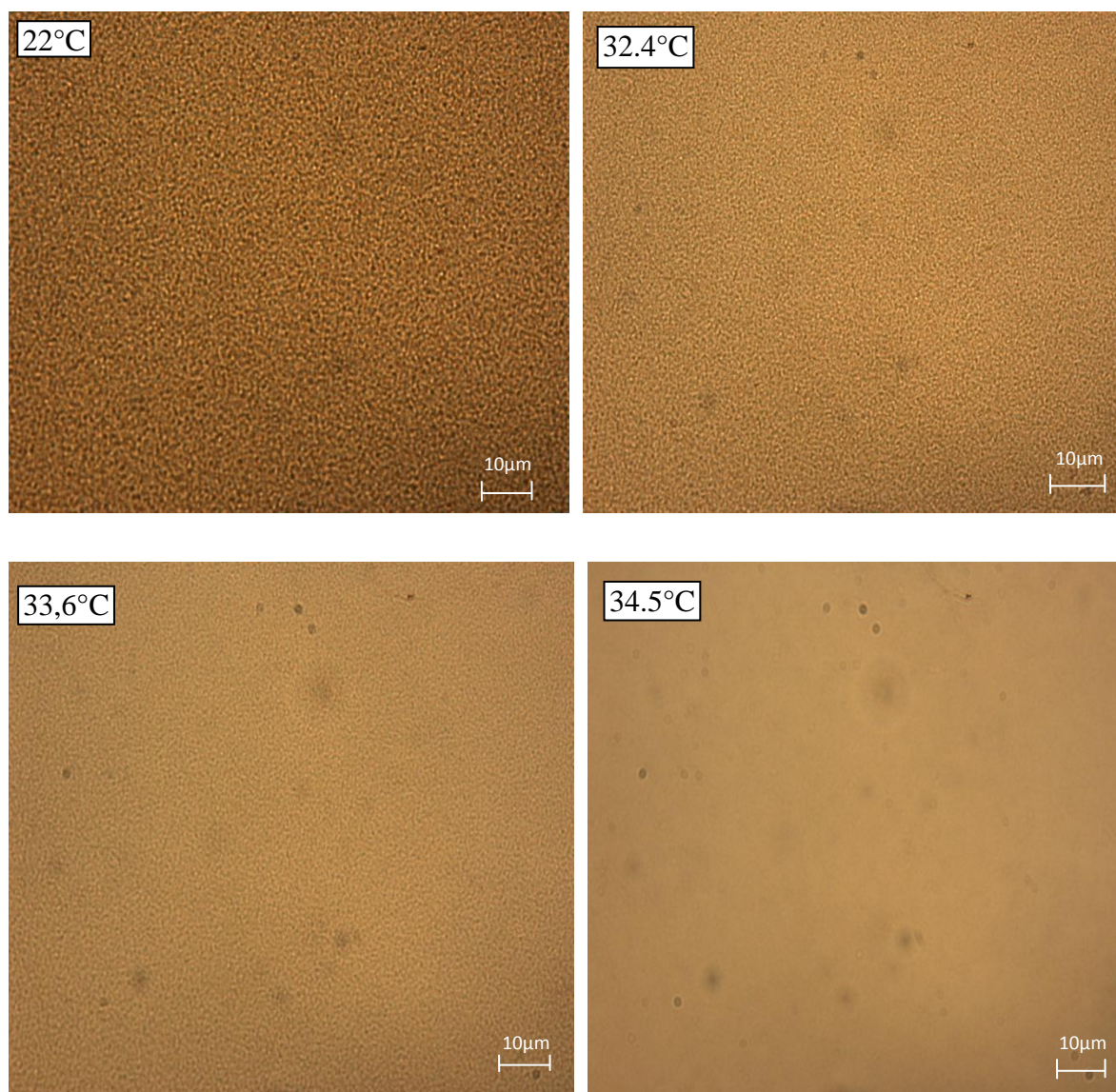


Figure IV.14 : Morphologie du système PPGDA540/5CB (30/70%), irradié à une distance de 3,5cm à différentes températures

I.3.2. Relaxation de la transmission du système PPGDA900/5CB

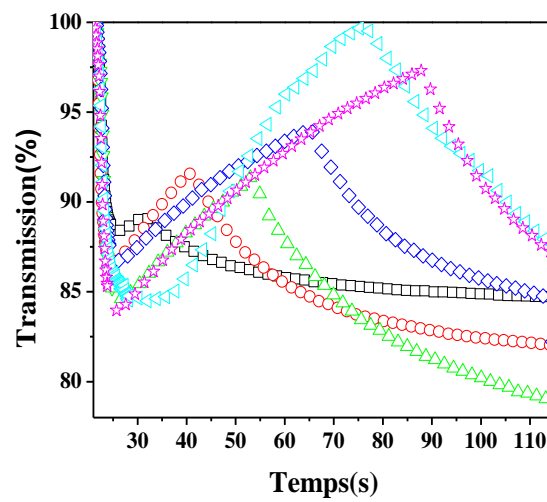
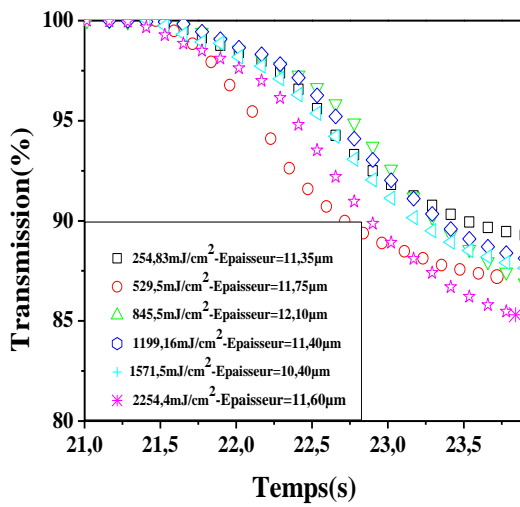
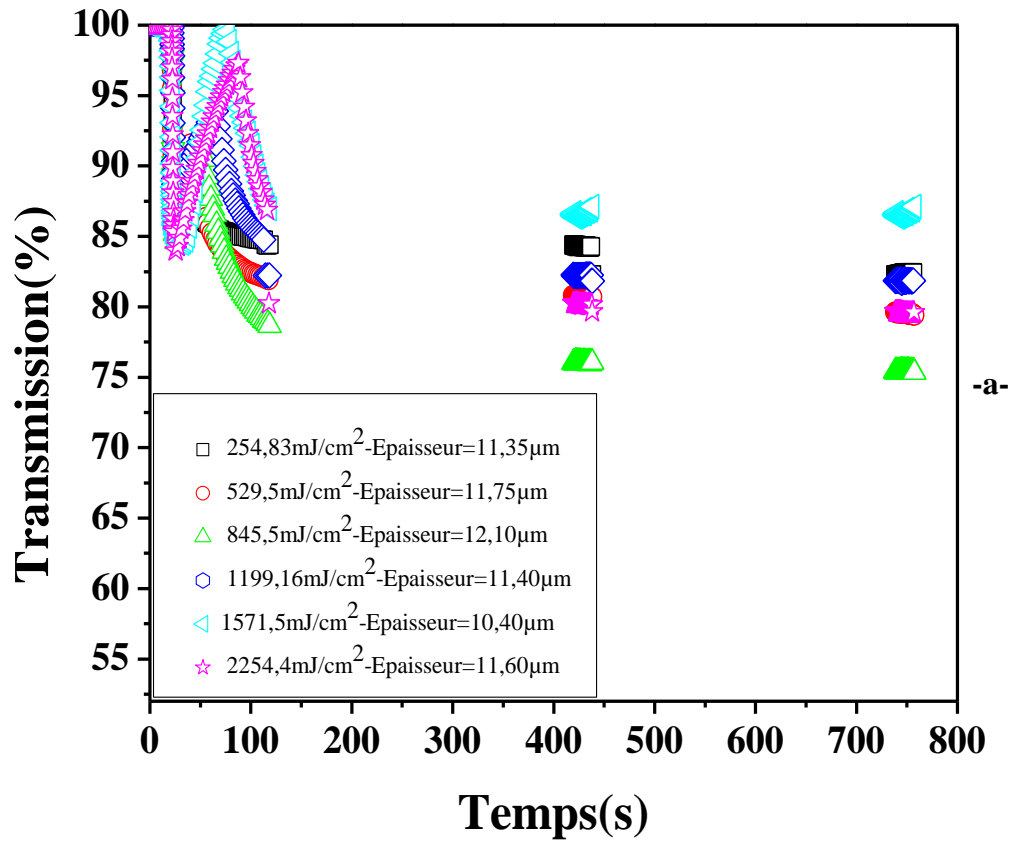
La figure IV.15-a traduit les variations de la relaxation de la transmission du mélange PPGDA900/5CB, irradié à une distance $D=3,5\text{cm}$, en fonction du temps d'irradiation, pour six doses UV émises par la source LC3. Le comportement de la relaxation de la transmission est, qualitativement, similaire à celui observé pour les autres systèmes PPGDA540/5CB et TPGDA/5CB étudiés précédemment. La figure IV.15-b montre que la séparation de phases (domaine 2) est plus lente que pour les systèmes précédents ; cela peut s'interpréter par le

faite que la longue chaîne qui caractérise le monomère PPGDA900 donne, après l'irradiation par UV, un réseau plus large formé après une séparation de phases plus lente, de l'ordre de 3 secondes, en comparaison avec les systèmes à base de TPGDA, possédant une masse molaire en nombre plus faible et où la polymérisation dure un peu moins d'une seconde. On observe aussi que la variation de la transmission, durant la période de séparation de phases (domaine 2, voir figure IV.15-b), ne dépend ni de l'épaisseur du film ni de la dose appliquée, comme, pratiquement, pour tous les systèmes étudiés auparavant. On constate, aussi, que tous les échantillons possèdent le même temps de relaxation quelle que soit la dose appliquée et l'épaisseur du film formé

La transmission mesurée en fin du domaine 2 (donc en début du domaine 3 représentant l'effet thermique) est relativement élevée, de l'ordre de 85%. Ceci peut s'interpréter par la formation de grosses gouttelettes au sein du réseau polymérique ; la séparation de phases est ralentie car les molécules de cristal liquide ont du mal à diffuser parmi les gros monomères de PPGDA.

La figure IV.15-c montre que l'effet thermique, traduit par la ré-augmentation de la transmission, est plus important quand la dose appliquée est plus élevée. Après la coupure de la source UV, le système relaxe vers un état stationnaire T_{OFF} dépendant de l'épaisseur.

La morphologie du système PPGDA900/5CB (30/70%), irradié à une distance $D=3,5\text{cm}$ par une dose de $2254,4\text{mJ/cm}^2$, est montrée sur la figure IV.16. On voit clairement que ce système possède une température nématique isotrope T_{NI} d'environ $33,8^\circ\text{C}$, donc inférieure à celle mesurée pour les systèmes à base de TPGDA.



-b-

-c-

Figure IV.15 : (-a-) Effet de la dose sur le comportement de la transmission des films PPGDA900/5CB irradiés à une distance de 3,5cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3

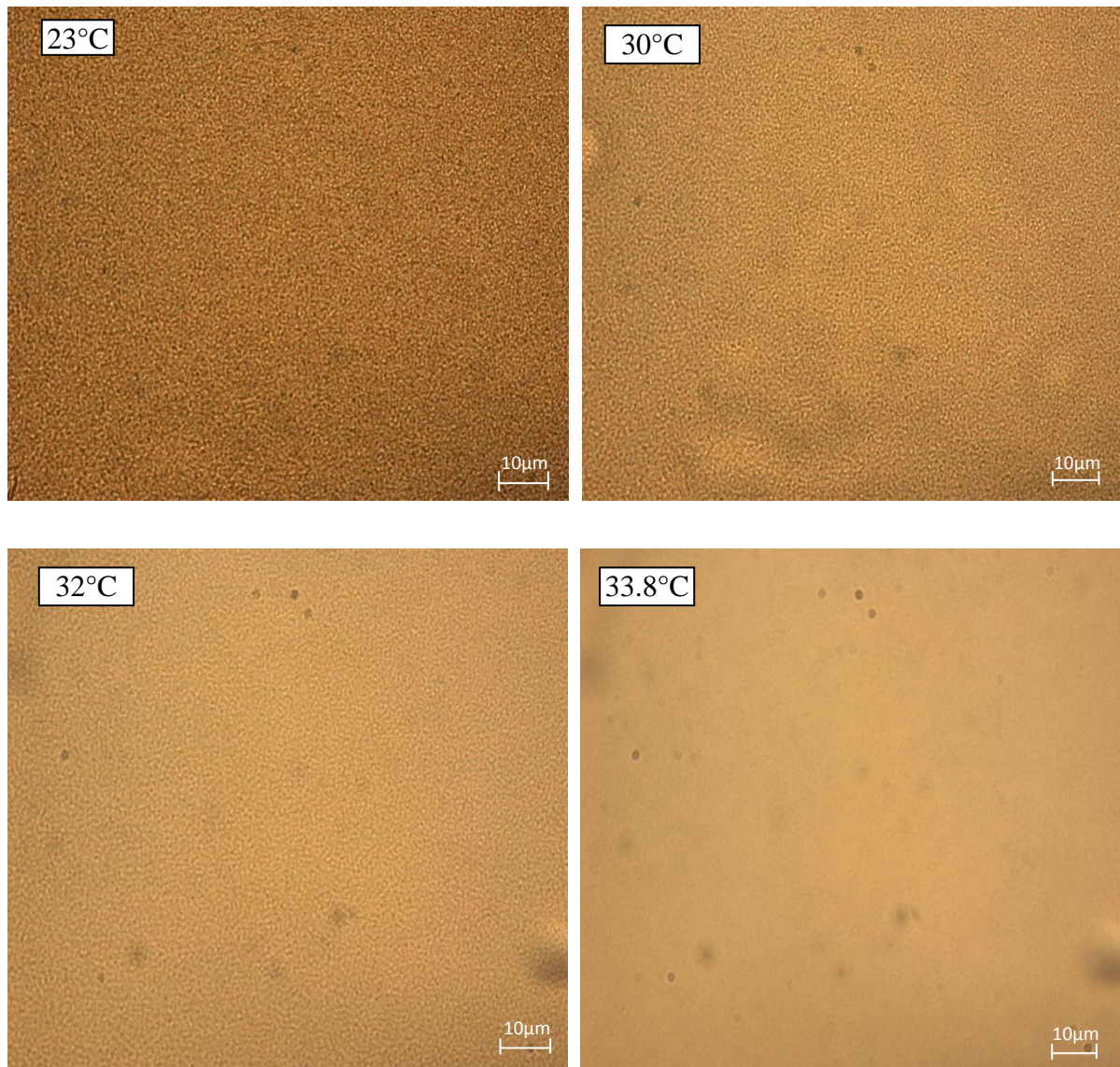


Figure IV.16 : Morphologie du système PPGDA900/5CB (30/70%), à différentes températures, irradié à une distance de 3,5cm

I.4. Effet de la masse moléculaire du monomère sur la cinétique de séparation de phases des mélanges PPGDA/5CB

Afin de tirer l'influence de la masse molaire, moyenne en nombre, du monomère sur la cinétique de séparation de phases des mélanges composites à base de polymère, on a fait une étude comparative sur la relaxation de la transmission des trois échantillons correspondant aux trois monomères à différentes masses moléculaires moyenne en nombre irradiés à une

distance $D=3,5\text{cm}$ avec une dose de $2245,4\text{mJ/cm}^2$. On a utilisé comme monomères le TPGDA, le PPGDA540 et le PPGDA900. On constate, on observant la figure IV.17, que l'effet exothermique de la réaction de photopolymérisation est très important pour le système TPGDA/5CB par rapport aux deux autres systèmes. Cela est dû à la faible longueur des chaînes macromoléculaires du monomère TPGDA ; les chaînes de petites tailles possèdent des liaisons $\text{C}=\text{C}$ en nombre faible et par conséquent l'énergie enthalpique dégagée, lors de la réaction de polymérisation, lors du passage d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$ à une simple liaison $\text{C}-\text{C}$, est importante et donc un effet thermique important. Sans oublier de dire que la relaxation après la coupure d'irradiation UV, du mélange TPGDA/5CB, est rapide par rapport au mélange PPGDA540/5CB et PPGDA900/5CB, car plus la température du système est importante plus le refroidissement après la coupure d'irradiation est rapide.

On observe aussi que l'effet thermique dû à la photopolymérisation apparaît à une transmission élevée, pour les systèmes de monomères de longues chaînes ; dans ces mélanges monomères/CL, la réaction de photopolymérisation est lente.

A partir de la figure IV.18 on peut dire que la cinétique de la photopolymérisation et la séparation de phases se fait à la même échelle de temps mais la relaxation de ces systèmes n'est plus la même. Pour le film composite TPGDA/5CB le réseau polymérique est plus dense et les gouttelettes en CL ont des tailles plus petites que dans les films composites PPGDA540/5CB et PPGDA900/5CB qui possèdent un réseau plus large. Cette différence est due essentiellement à la diffusivité des molécules du CL dans le réseau polymérique qui est faible en présence de monomères possédant de longues chaînes.

La figure IV.19 montre la variation de la morphologie des composites PPGDA/5CB (30/70%) irradiés par une dose $2245,4\text{mJ/cm}^2$ pour trois masses molaires moyennes en nombre à la température ambiante. La figure montre que la taille des gouttelettes de CL dépend de la masse moléculaire en nombre du monomère ainsi que de la vitesse de séparation de phases.

On peut conclure que plus la masse moléculaire en nombre est faible plus le temps de formation des gouttelettes est court et la cinétique de séparation de phases pour ce système est rapide et par conséquent une formation des gouttelettes de tailles plus petites.

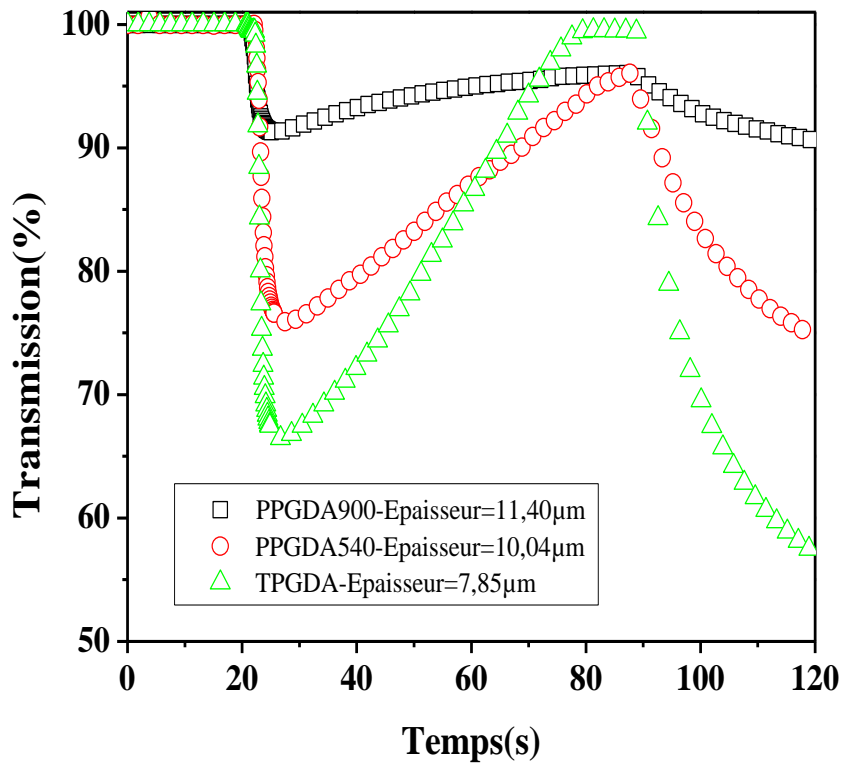


Figure IV.17 : Cinétique de la relaxation de la transmission du mélange PPGDA/5CB (30/70%) pour trois masses molaires du monomère.

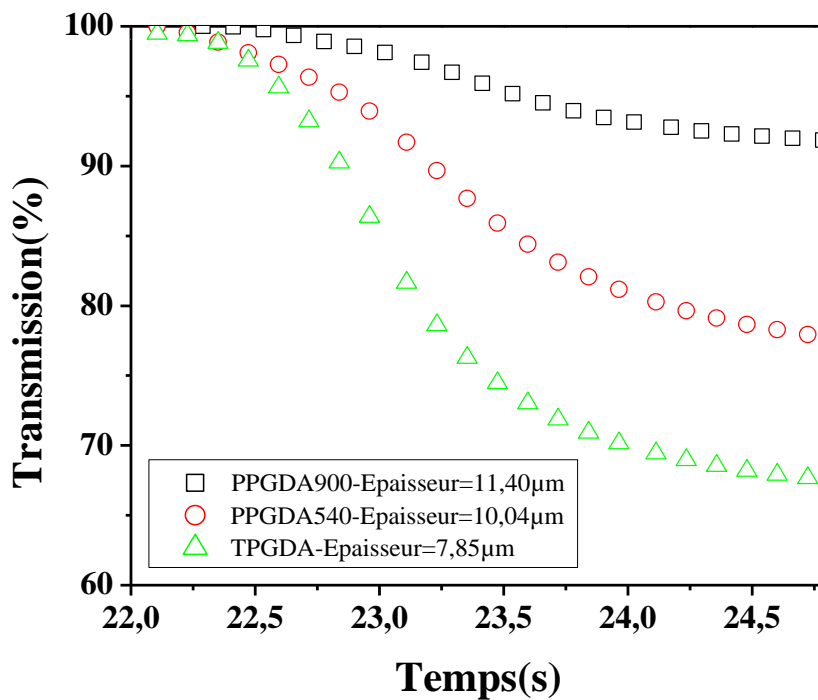


Figure IV.18 : Comportement de la cinétique de séparation de phase (zone 2) du mélange PPGDA/5CB (30/70%) pour trois masses molaires du monomère

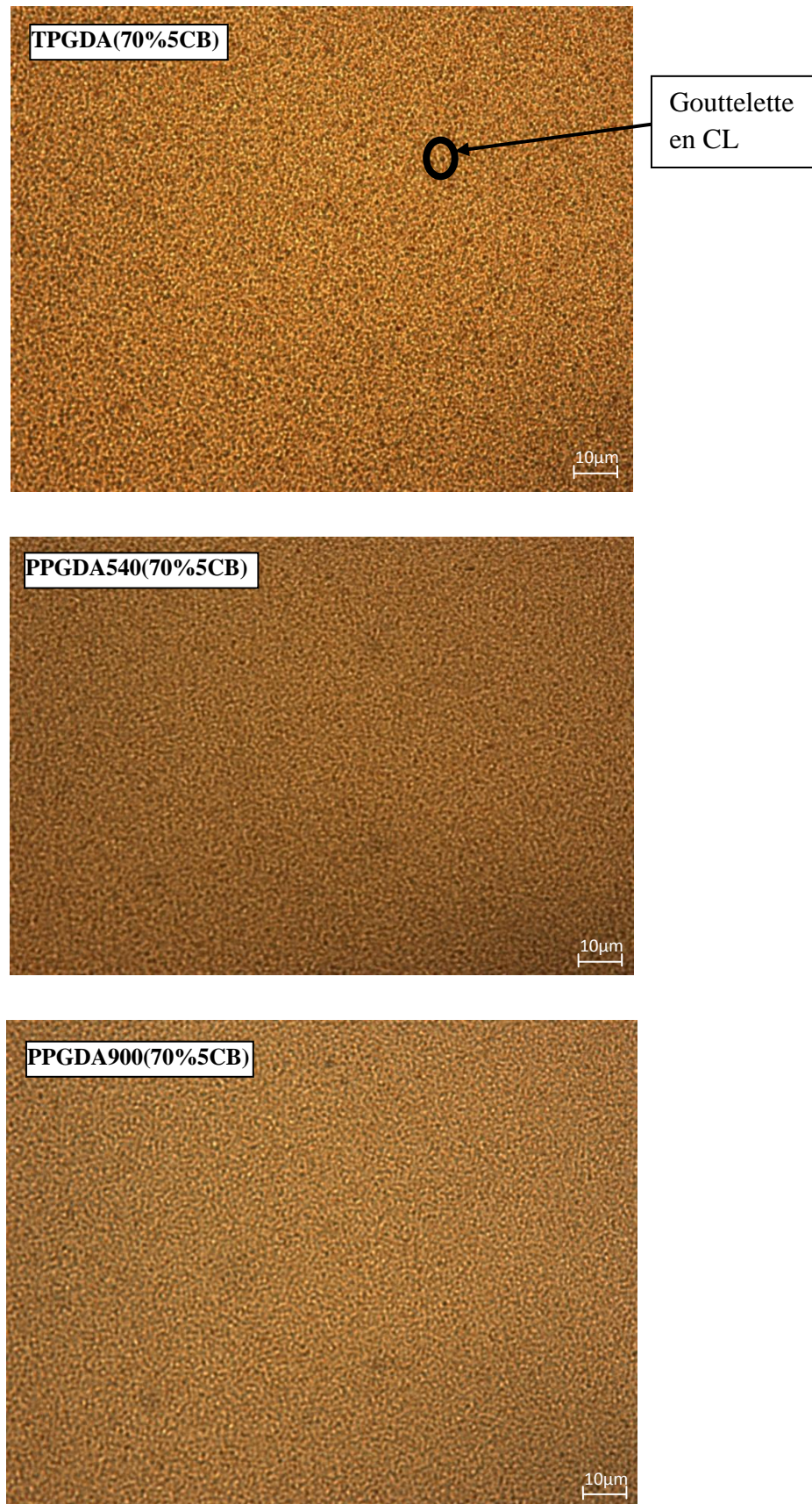


Figure IV.19 : Morphologie des films PPGDA/5CB (30/70%) irradiés à 3,5cm pour trois masses molaires

L'influence de la masse molaire moyenne en nombre sur la cinétique de séparation de phases est résumée sur le tableau IV.2 :

Le monomère	Epaisseur du film	Le temps de formation des gouttelettes
TPGDA	7.85 μm	1.18
PPGDA540	10.04 μm	2.06
PPGDA900	11.40 μm	2.76

Tableau IV.2 : Temps de relaxation des systèmes PPGDA/5CB (30/70%) pour trois masses molaires moyennes en nombre du monomère

Partie II : Etude optique des mélanges monomère/E7

Des systèmes TPGDA/E7 à différentes concentrations en CL, choisies selon le diagramme de phase des mélanges TPGDA/E7 avant polymérisation, ont été soumis à des analyses optiques. Le choix de ces concentrations, 50, 60 et 70% en cristal liquide a été fait dans le but de garantir la miscibilité totale du mélange constitué du monomère TPGDA et des molécules du cristal liquide E7, avant polymérisation à la température ambiante.

Les mélanges ont été soumis à une analyse optique, en absence de champ électrique et sous rayonnement UV à différentes doses selon la distance séparant le système de la fibre optique émettant le rayonnement UV. Les épaisseurs moyennes des films TPGDA/E7 sont calculées en faisant la différence entre l'épaisseur moyenne de la cellule (lamelles plus échantillon) et la somme des deux épaisseurs moyennes de chaque lamelle individuelle. Les mesures d'épaisseurs sont prises à différents endroits de l'échantillon, entre les deux lamelles en verre, par un micron-mètre de haute précision. L'épaisseur n'est pas rigoureusement uniforme sur l'ensemble de l'échantillon.

II.1 Etude de la relaxation de la transmission du système TPGDA/E7 (30/70%)

On considère, dans un premier temps, le mélange constitué du monomère difonctionnel TPGDA et le cristal liquide E7 avec la composition 30/70%. Comme pour les systèmes précédents, on a mesuré, dans cette étude, la transmission de ces mélanges composites possédant différentes épaisseurs, à différentes doses en UV et pour trois distances séparant la fibre optique et l'échantillon.

II.1.1 systèmes irradiés à 1cm

La transmission, en fonction du temps, des films composites TPGDA/E7, d'épaisseurs moyennes variant entre 2 et 7 μm , est présentée sur les figures IV.20 et IV.21, pour deux doses : l'une élevée 14225,6mJ/cm², de durée 60,06s et l'autre faible 1615mJ/cm², de durée 9,75s.

On observe, comme pour tous les systèmes considérés précédemment, que l'évolution de la transmission, dans le temps, se présente en quatre domaines ou parties :

- La première partie est caractérisée par un système homogène isotrope, en absence d'irradiation, caractérisée par une transmission maximale.
- Le deuxième domaine montrant une chute brusque de la transmission due à une séparation de phases induite par photopolymérisation sous rayonnement UV dans les premières secondes qui suivent le début de l'irradiation.
- La troisième partie montre la ré-augmentation de la transmission optique, c'est à dire l'évolution de l'échantillon vers un état plus ou moins isotrope, due à l'effet thermique qui fait augmenter la température du système. Ce rehaussement de la transmission commence à différentes valeurs de la transmission dépendant essentiellement de l'épaisseur du film. L'importance de cet effet thermique ne semble dépendre que de la dose UV appliquée.
- La quatrième et dernière partie est caractérisée par une relaxation des films formés après la coupure de la source UV. Les systèmes relaxent vers un état stationnaire caractérisé par une transmission T_{OFF} dépendant de l'épaisseur du film formé.

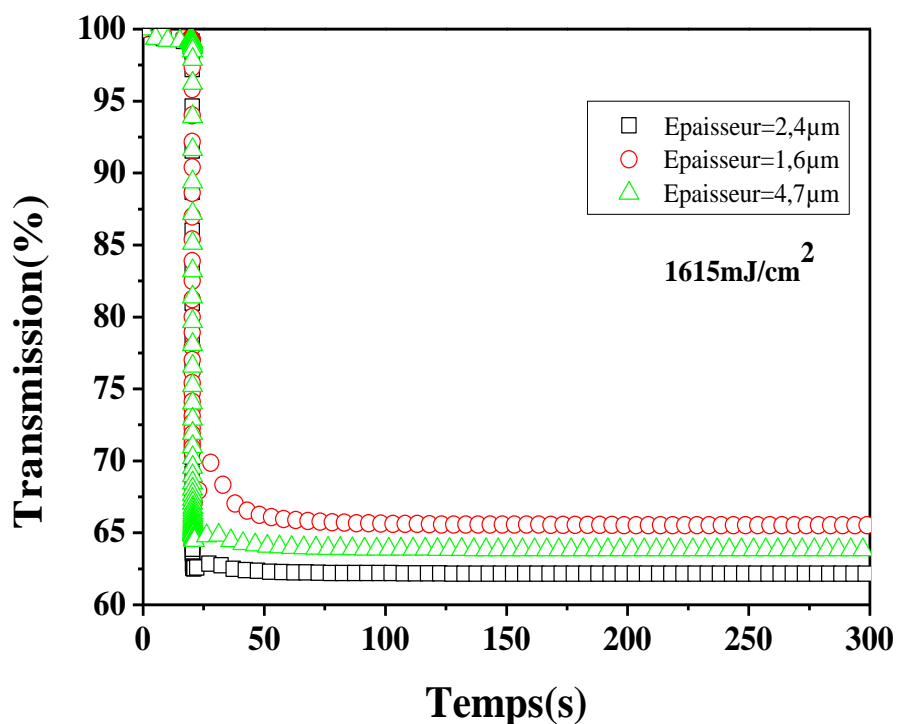


Figure IV.20 : Transmission des films TPGDA/E7 irradiés durant 9,75s à une distance de 1cm.

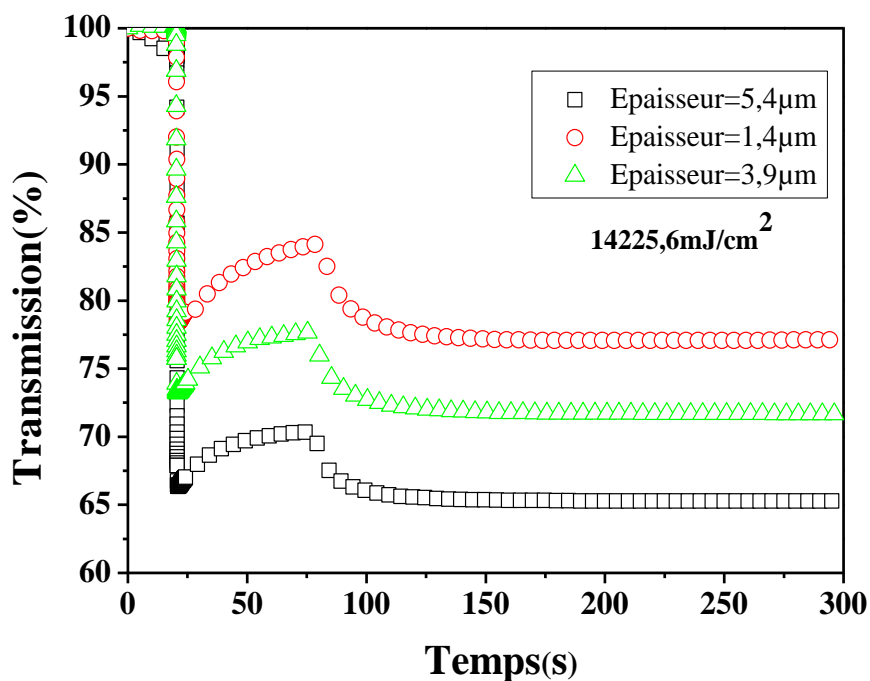


Figure IV.21 : Transmission des films TPGDA/E7 irradiés durant 60,06s à une distance de 1cm.

La figure IV.22-a qui traduit l'évolution de la transmission optique du mélange TPGDA/E7, de composition 30/70% en poids, irradié à une distance $D=1\text{cm}$, pour six doses, laisse voir clairement que le phénomène de ré-augmentation de la transmission, observé dans le domaine 3 et qui est engendré, comme pour les systèmes précédents, par un effet thermique, augmente avec la dose UV appliquée. La figure IV.22-b, qui donne le détail de l'évolution de la transmission dans le domaine 3, montre que cet effet thermique est moins important que celui observé dans les mélanges TPGDA/5CB ; ceci s'explique par la température de transition nématique/isotrope du E7 qui est relativement élevée, de l'ordre de 61°C alors que celle du 5CB n'est que de 35°C , par conséquent les systèmes TPGDA/E7 nécessitent plus de chaleur pour passer à l'état isotrope. La figure III.19 montre bien que la température du mélange TPGDA/E7 réactif sous irradiation UV, mesurée durant la période où à lieu la ré-augmentation de la transmission, de l'ordre de 53°C , est inférieure à la température T_{NI} du E7. Après coupure de l'irradiation, les systèmes relaxent vers un état de transmission minimale T_{OFF} qui diminue quand l'épaisseur augmente.

L'évolution de la morphologie des systèmes TPGDA/E7 (30/70%), irradiés à une distance $D=1\text{cm}$ durant 60,06s, donc par une dose UV égale à $14225,6\text{mJ}/\text{cm}^2$, est représentée sur la figure IV.23. Ces images donnant la morphologie de ce système pour quelques températures, montrent bien que la transition de ces matériaux de la phase nématique vers la phase isotrope transparente se passe à la température de $59,5^\circ\text{C}$. On peut observer la disparition des zones bleues qui représentent les gouttelettes de CL formées au fur et à mesure que la température des systèmes augmente ; ce qui explique bien les résultats trouvés auparavant, concernant l'effet thermique (voir figure III.19 du chapitre 3).

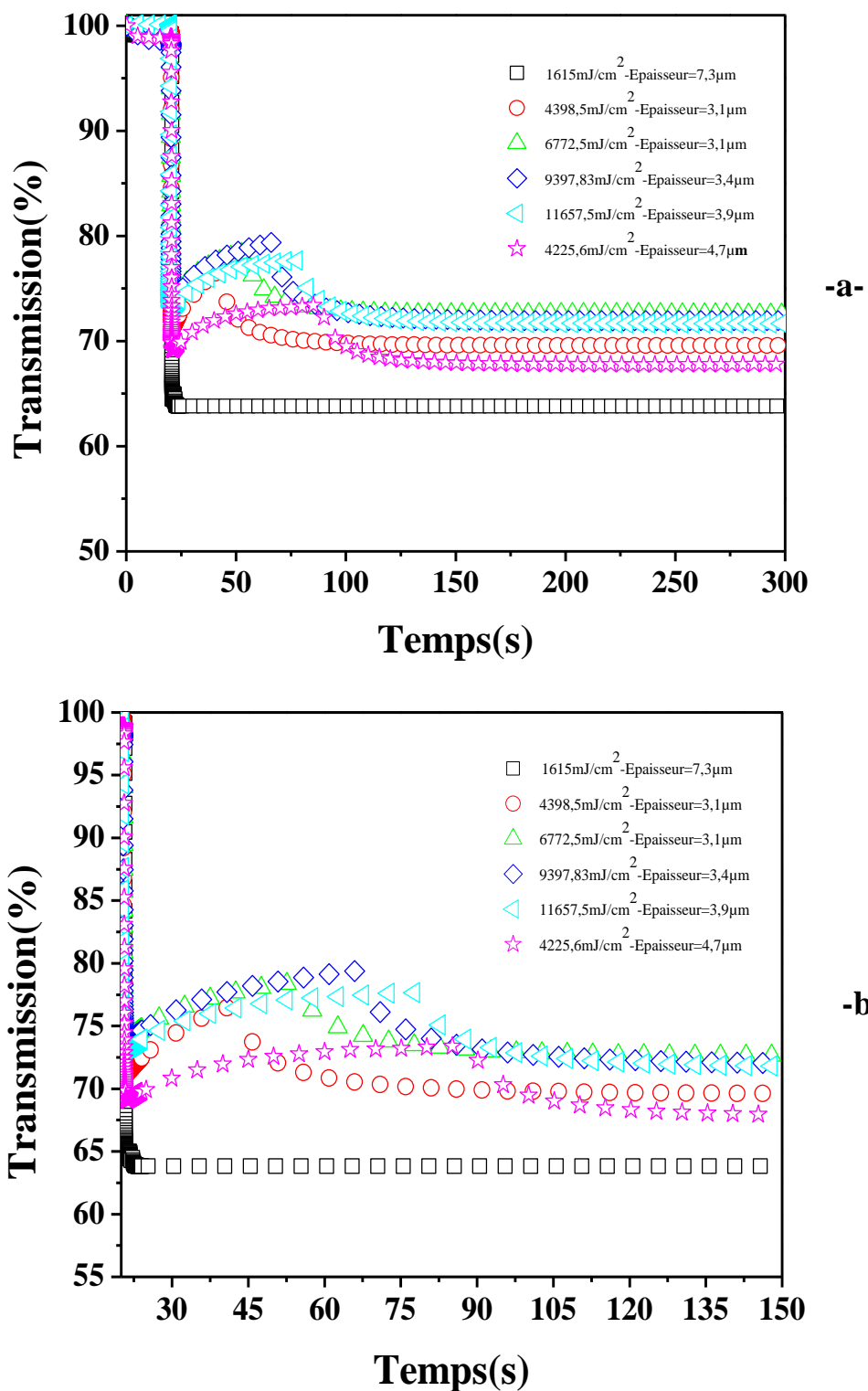


Figure IV.22 : (-a-) Transmission des films TPGDA/E7 (30/70%) irradiés par différentes doses en UV, (-b-) Comportement de la transmission dans le domaine 3

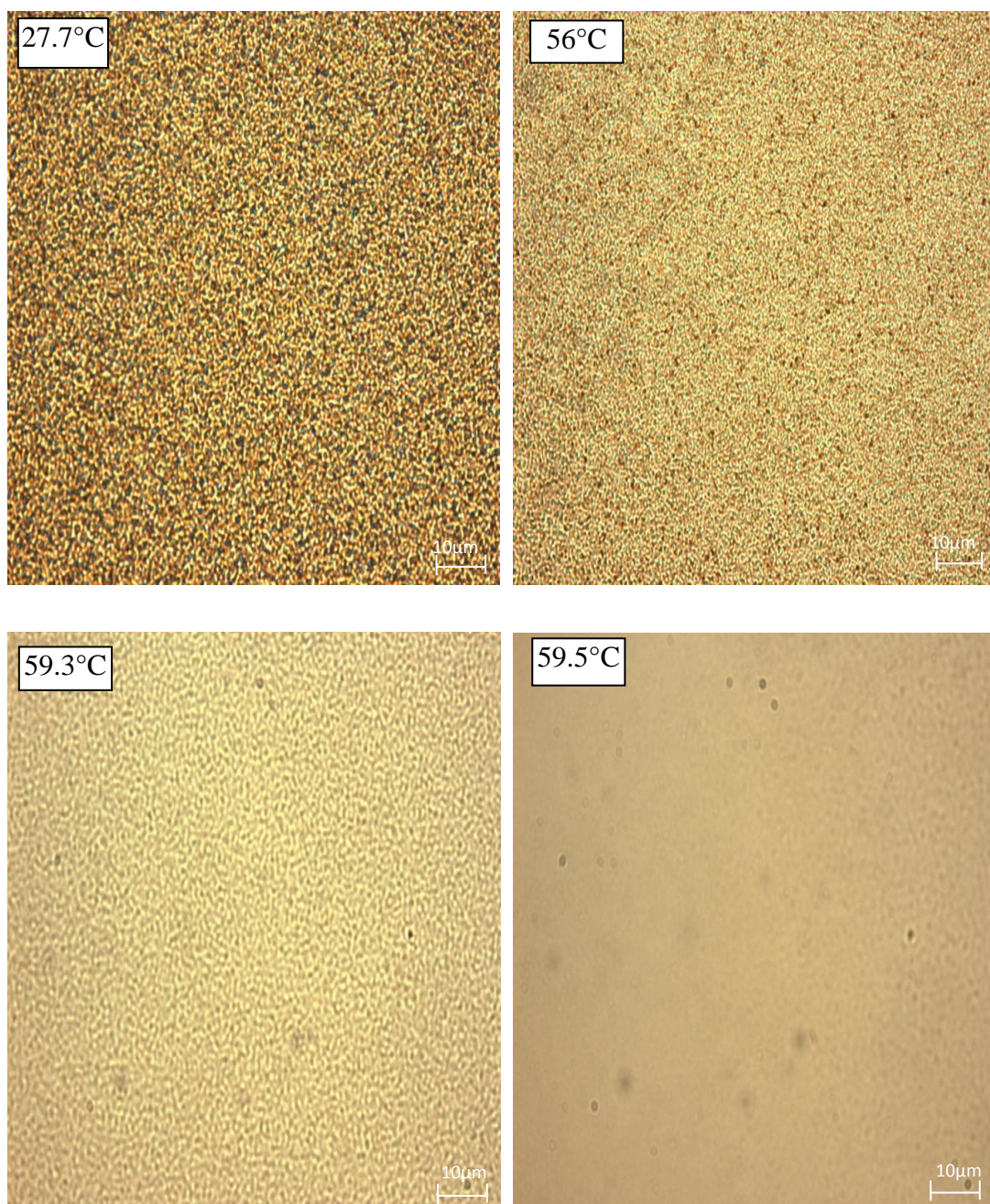


Figure IV.23 : Morphologie du système TPGDA/E7 (30/70%), à différentes températures, irradié à une distance de 1cm par une dose $14225,6\text{mJ}/\text{cm}^2$ (temps d'irradiation 60,06s)

II.1.2. systèmes irradiés à 2cm

La cinétique de séparation de phases des systèmes TPGDA/E7, irradiés à une distance plus grande de 2 cm, obtenue en mesurant leur transmission en fonction du temps, est représentée sur la figure IV.24 qui montre, comme pour la distance $D=1\text{cm}$, qu'il existe là aussi quatre domaines dont la troisième, qui caractérise l'effet thermique, est beaucoup moins importante

que pour la distance 1cm, même pour des doses élevées ; ce qui est attendu puisque la dose réelle reçue par l'échantillon est, dans ce cas là, plus faible. La figure III.20 montre bien que la température de ce système, irradié à 2cm, est bien dessous de la T_{NI} du E7.

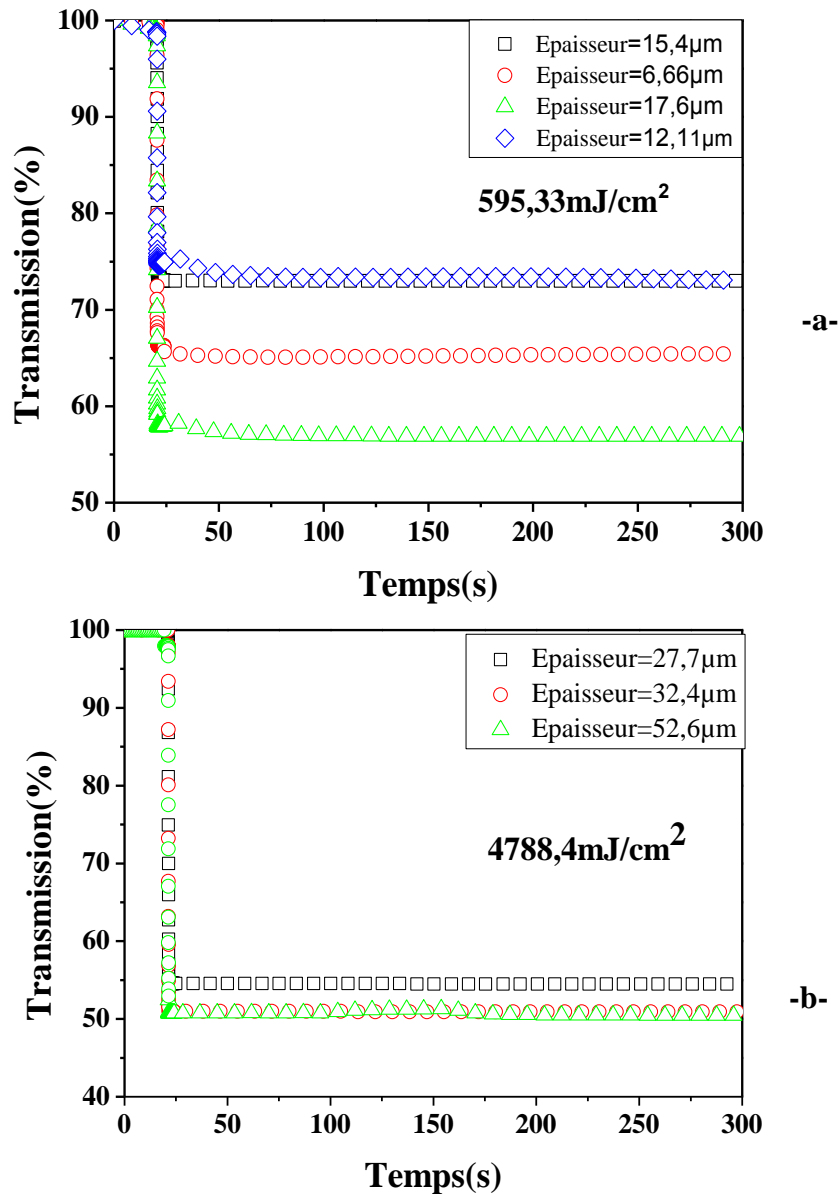


Figure IV.24 : Transmission des films TPGDA/E7 de concentration (30/70%), irradiés (-a-) durant 9,75s, (-b-) durant 60,06s, à une distance de 2cm

La figure IV.25-a traduit les variations de la transmission des films TPGDA/E7 de composition 30/70% en poids irradiés à une distance $D=2\text{cm}$ de la source UV, pour six doses. Les films ont, ici, des épaisseurs relativement élevées (entre 17,6 et 29,9 μm) si on les compare à celles des films irradiés à la distance $D=1\text{cm}$. On voit clairement que, quelque soit la dose, l'effet thermique caractérisant le domaine 3 est insignifiant; la transmission à l'état

OFF, après coupure de l'irradiation, est relativement basse à cause des valeurs élevées des épaisseurs (voir figure IV.25-c). Le comportement de la transmission, au début de la cinétique de séparation de phases des systèmes irradiés à cette distance de 2cm, est indépendant de l'épaisseur du film et de la dose UV appliquée (voir figure IV.25-b). Il est important de mentionner que la séparation de phases pour ces systèmes TPGDA/E7 est beaucoup plus rapide que celle des systèmes TPGDA/5CB.

Dans le troisième domaine, on voit que l'effet thermique commence relativement tôt et à des transmissions élevées pour les faibles épaisseurs. L'évolution de la morphologie de ces systèmes, élaborés par irradiation UV à la distance 2cm, est montrée sur la figure IV.26, où on voit clairement que le système passe d'un état opaque anisotrope à un état isotrope à partir de la température de 60,4°C. On voit bien la présence des gouttelettes de CL à la température ambiante et lors d'une irradiation de durée 60,06s, le système devient isotrope à partir de la température 60,4°C. Ce résultat est en accord avec ce qu'on a trouvé dans le chapitre 3 (voir la figure III.20) où la température du mélange, sous rayonnement UV, ne dépasse pas la valeur 47°C dans les premières secondes, qui est loin de la température T_{NI} du cristal liquide E7 qui est de l'ordre de 61°C. Ce qui donne un effet thermique moins important que celle pour le système irradié à 1cm, donc une ré-augmentation faible de la transmission dans la 3^{ème} zone.

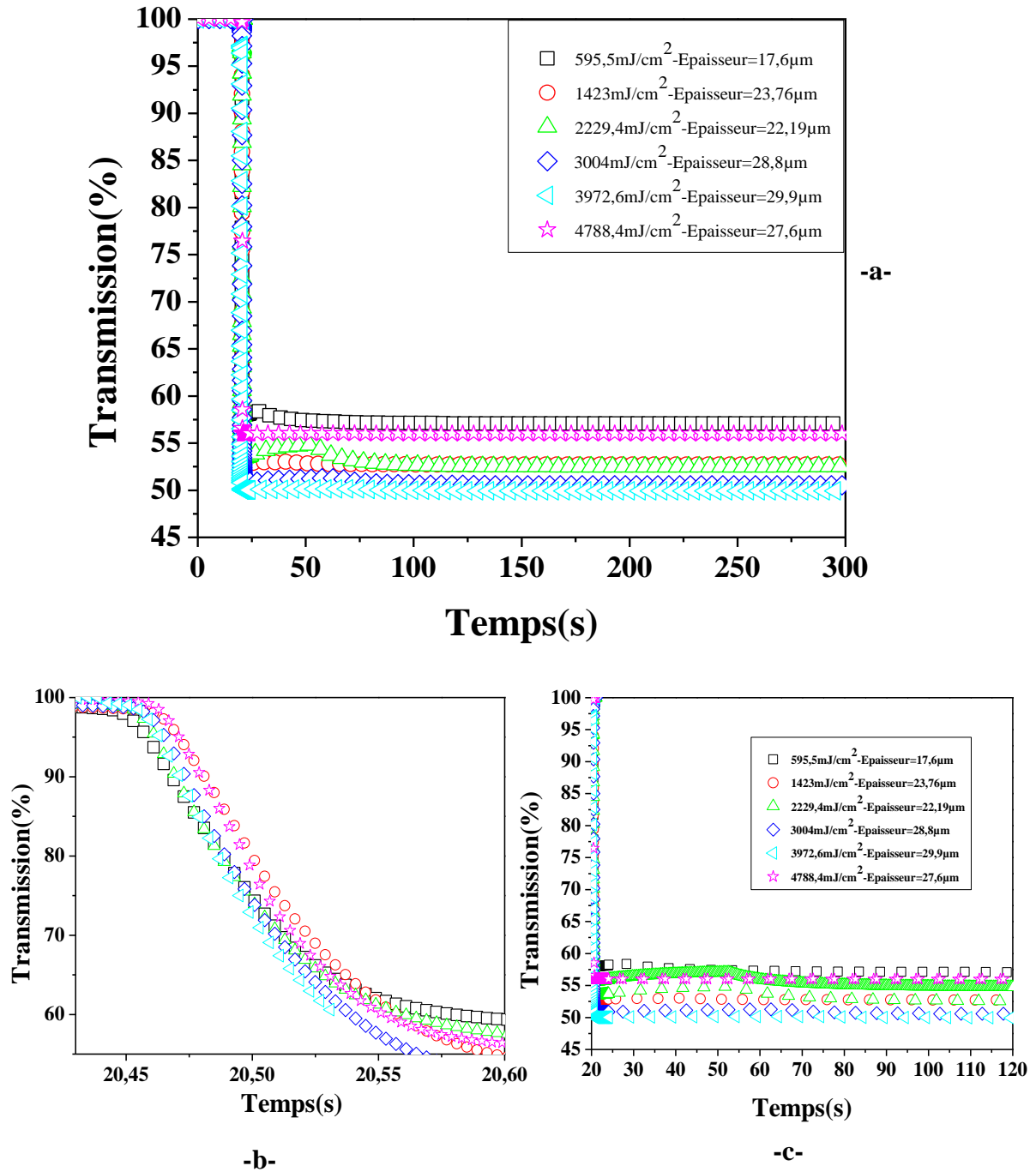


Figure IV.25 : (-a-) Transmission des films TPGDA/E7 (30/70%) en fonction de dose UV irradiées à une distance de 2cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3

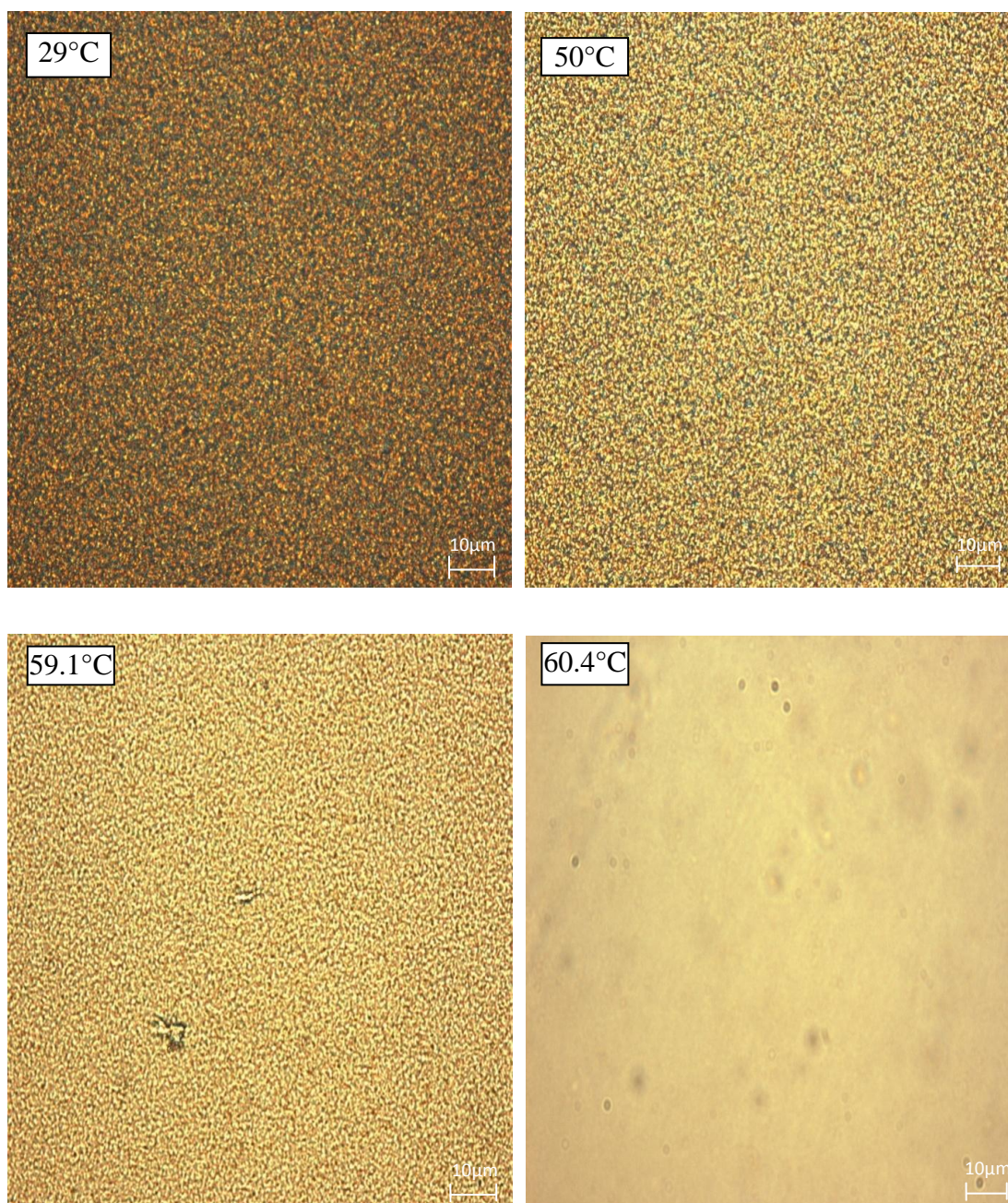


Figure IV.26 : Morphologie du système TPGDA/E7 (30/70%) en fonction de la température, irradié à une distance de 2cm durant 60,06s par une dose $4788,4\text{mJ}/\text{cm}^2$

II.1.3. systèmes irradiés à 3,5cm

La figure IV.27 montre la cinétique de la transmission des films TPGDA/E7, de différentes épaisseurs, irradiés par deux doses, $254,83\text{mJ}/\text{cm}^2$ (figure IV.27-a) et $2254,4\text{mJ}/\text{cm}^2$ (figure IV.27-b) à une distance $D=3,5\text{cm}$. Les épaisseurs mesurées, pour ces systèmes, ont des valeurs faibles (entre 2,9 et $8\mu\text{m}$). L'effet de la polymérisation pour ces systèmes, dans ces

conditions, est relativement faible à cause de la distance importante entre la fibre optique et l'échantillon ; l'intensité de la lumière UV reçue par l'échantillon est donc faible et par conséquent la réaction de photopolymérisation exothermique dégage une énergie enthalpique moins importante. On remarque aussi que plus l'épaisseur est faible, plus l'effet de polymérisation est important et la cinétique de séparation de phase est plus lente pour des faibles épaisseurs à cause de l'effet d'ancrage qui devient important quand l'épaisseur diminue (voir figure IV.27-b). Sur la figure IV.28-a, qui montre l'effet de la dose UV d'irradiation sur la relaxation de la transmission des mélanges TPGDA/E7 de composition 30/70% en poids et d'épaisseurs proches, de l'ordre de $6\mu\text{m}$, on observe, comme pour les systèmes étudiés précédemment, que la cinétique de séparation de phases (domaine 2) ne dépend pas de la dose appliquée (figure IV.28-b). L'effet de polymérisation pour cette distance (voir figure IV.28-c) est encore plus faible que celui observé pour la distance $D=2\text{cm}$. La morphologie, pour quelques températures, de ces systèmes irradiés, à cette distance de $3,5\text{cm}$, par une dose UV de $2254,4\text{mJ}/\text{cm}^2$ ($60,06\text{s}$), est donnée sur la figure IV.29 qui indique que la température de transitions nématique- isotrope est légèrement plus élevée ici à cause de l'effet d'ancrage dû à la faible épaisseur.

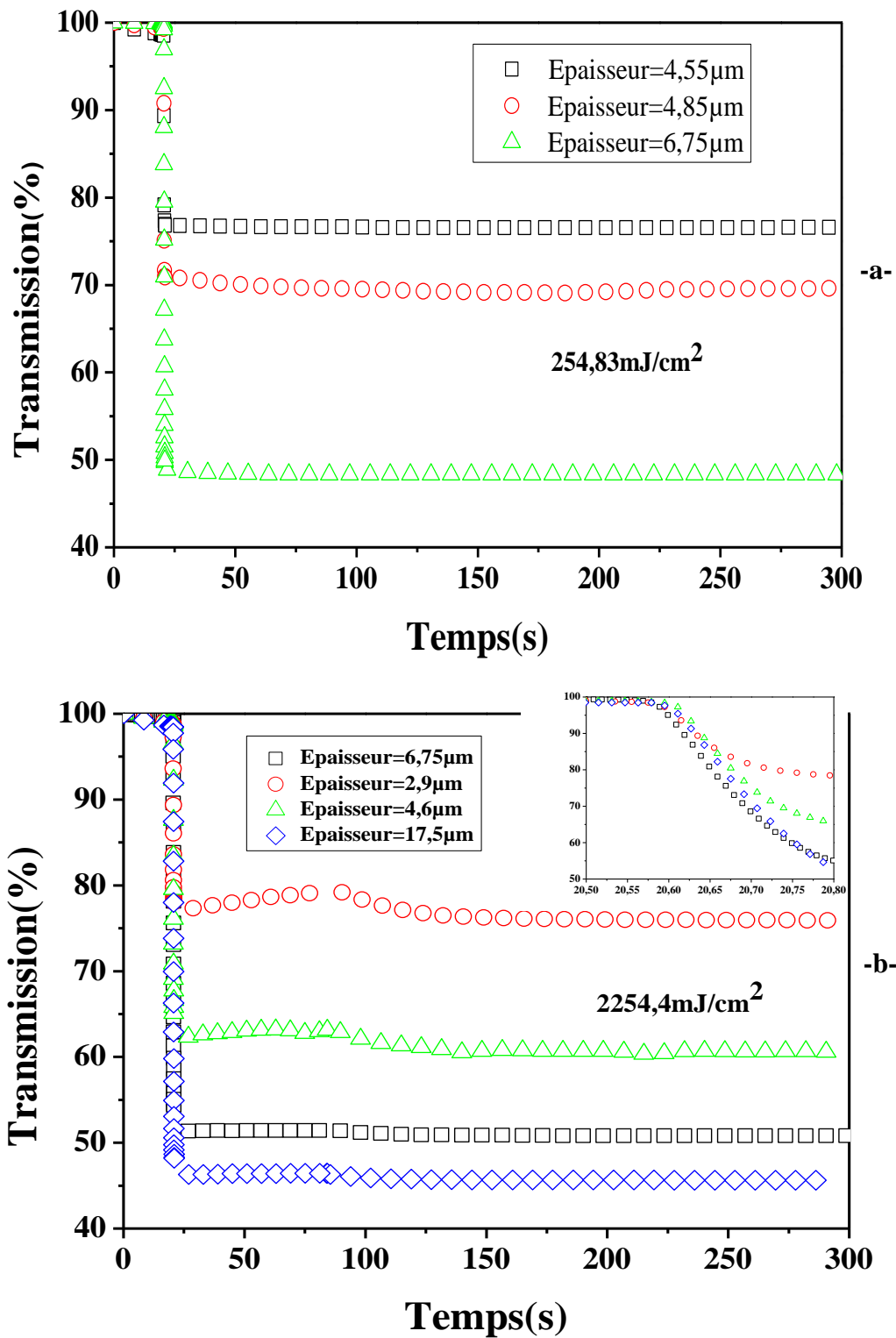


Figure IV.27 : Transmission des films TPGDA/E7 (30/70%) irradiés (-a-) durant 9,75s, (-b-) durant 60,06s, à une distance de 3,5cm

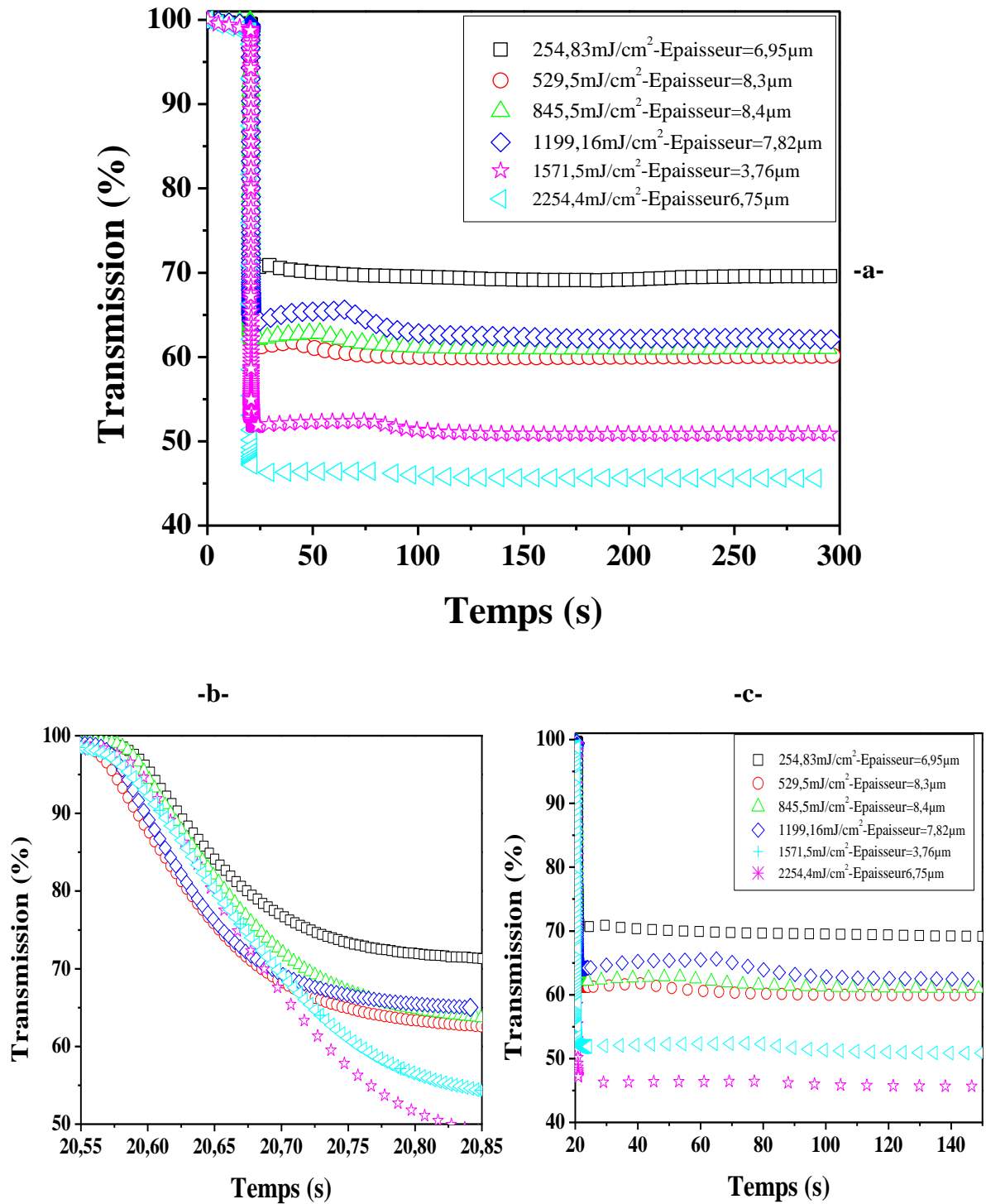


Figure IV.28 : (-a-) Transmission des films TPGDA/E7 (30/70%) en fonction de la dose UV, irradiés à une distance D=3,5cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3

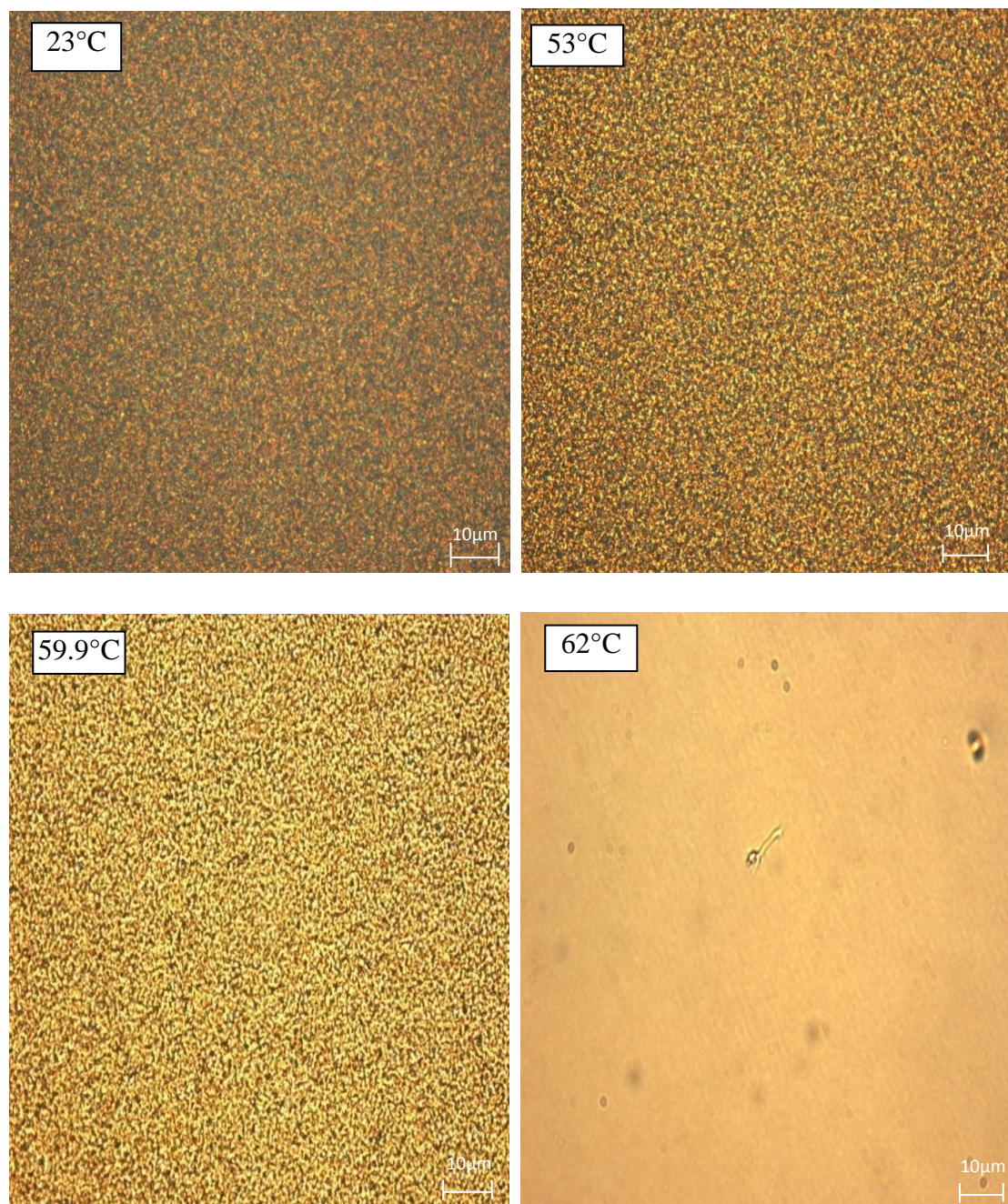


Figure IV.29 : Morphologie du système TPGDA/E7 (30/70%) à différentes températures, irradié durant 60,06s à une distance de 3,5cm par une dose 2254,4mJ/cm²

II.1.4. L'influence de la distance D sur la cinétique de séparation de phases des systèmes TPGDA/E7 (30/70%)

La figure IV.30 montre l'influence de la distance D, séparant la fibre optique de l'échantillon, sur la cinétique de séparation de phases des mélanges TPGDA/E7, de concentration 30/70% en poids, irradiés par trois doses UV : 2254,4mJ/cm² à la distance D=3,5cm, 4788,4mJ/cm² à

la distance $D=2\text{cm}$ et $14225,6\text{mJ}/\text{cm}^2$ à la distance $D=1\text{cm}$. Les épaisseurs des échantillons n'ont pas pu être fixées et l'absence de l'effet thermique, pour les systèmes irradiés à la distance 2cm , provient du fait que l'épaisseur est importante. Par contre on peut comparer les deux systèmes irradiés aux distances $D=1\text{cm}$ et $D=3,5\text{cm}$ respectivement car ils ont des épaisseurs faibles et proches ($5,4$ et $4,6 \mu\text{m}$) ; on voit, pour ces deux systèmes, que plus la distance D est importante plus la cinétique de séparation de phases est lente et donc le temps de formation des gouttelettes est lent (figure IV.30-b et tableau IV.3) car si D est petite, la dose est plus élevée et par conséquent la réaction de photopolymérisation aura un processus thermique très rapide. La figure IV.30-a montre clairement que l'effet de polymérisation est important pour la distance $D=1\text{cm}$, si on le compare avec celui pour la distance $D=3,5\text{cm}$; Ceci est évident car pour une forte intensité UV, l'effet de la réaction de photopolymérisation est très important (comme on l'a expliqué dans le chapitre III).

Sur le tableau IV.3, on a donné les différents temps de formation des gouttelettes dans le système TPGDA/E7 (30/70%) irradié pendant $60,06\text{s}$ aux trois différentes distances :

La distance D	La dose	Epaisseur du film	Le temps de formation des gouttelettes
1cm	$14225.6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$	$5.4\mu\text{m}$	0.10
2cm	$4788.5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$	$27.7\mu\text{m}$	0.09
3cm	$2254.4 \text{ mJ}/\text{cm}^2$	$4.6\mu\text{m}$	0.17

Tableau IV.3 : Temps de relaxation des systèmes TPGDA/E7 (30/70%) pour trois distances

La figure IV.31 montre la morphologie des films composites TPGDA/E7 (30/70%) en poids, irradiés durant $60,06\text{s}$, à différentes distances. On observe que la taille des gouttelettes de CL est plus importante pour les systèmes irradiés à la distance $D=1\text{cm}$, comparée à celle des échantillons irradiés aux distances plus grandes $D=2$ et $3,5\text{cm}$; quand la distance D est faible, la dose sera importante et par conséquent la formation des gouttelettes de CL sera rapide et complète.

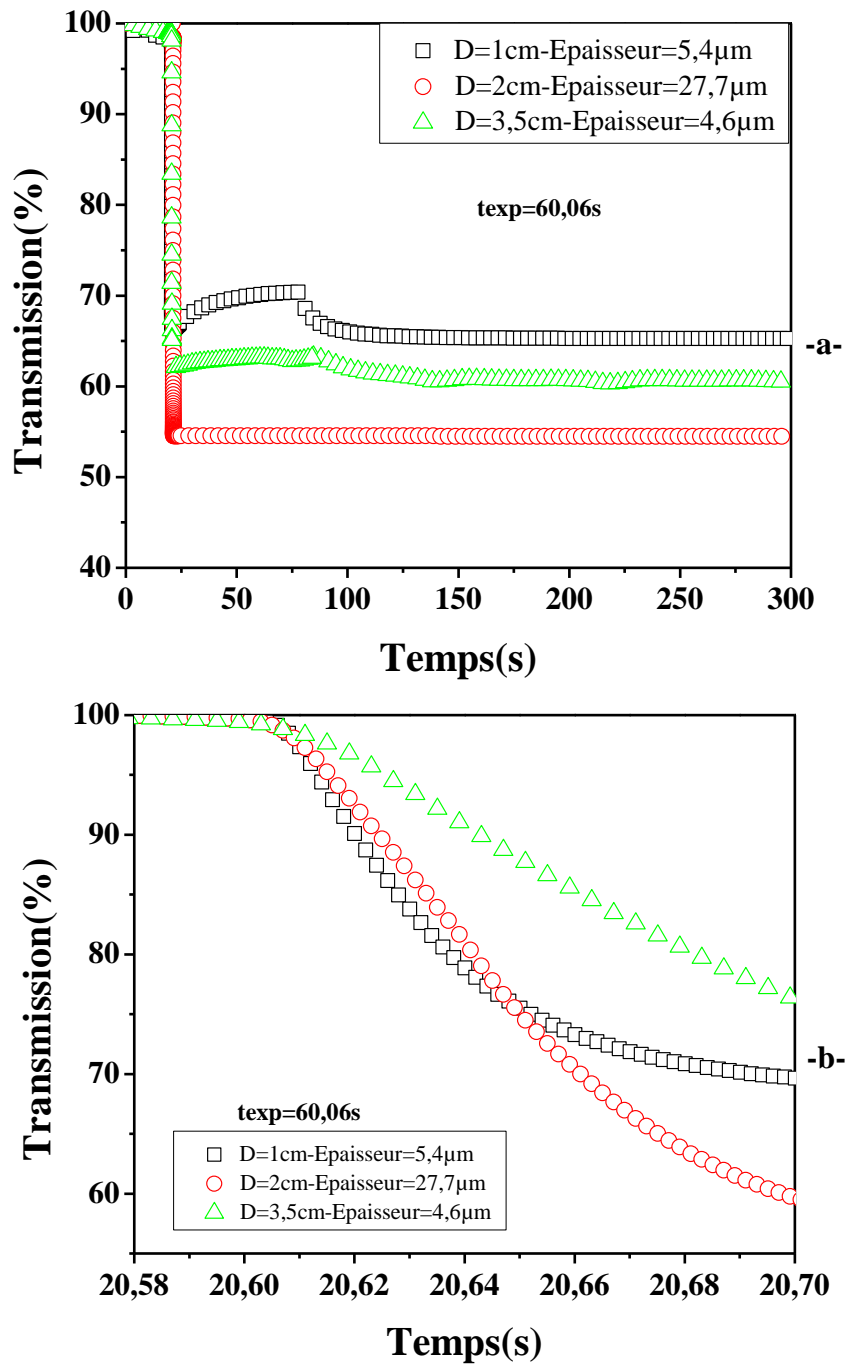


Figure IV.30: (-a-) Effet de la distance D sur la relaxation de la transmission des films TPGDA/E7 (30/70%), irradiés pendant 60,06s, (-b-) Comportement de la transmission dans le domaine 2 pour trois distances



Figure IV.31 : Morphologie du système TPGDA/E7 (30/70%) irradié durant 60,06s par la lumière UV pour trois distances D

II.2. Etude de la relaxation de la transmission du système TPGDA/E7 (40/60%)

Pour investir l'influence de la concentration du cristal liquide sur la cinétique de séparation de phases des mélanges de ces matériaux, on a changé la composition de ces mélanges TPGDA/E7 à 40/60% en poids. La transmission est mesurée, comme auparavant, pour différentes épaisseurs, pour différentes doses UV et pour les trois distances séparant la source d'irradiation de l'échantillon.

II.2.1. Système irradié à 1cm

Comme une première étape on a fixé la distance séparant le bout de la fibre optique, émettant le rayonnement UV, et l'échantillon à 1cm. Pour l'étude de la cinétique de séparation de phases de ces composites de concentration 40/60%, on a choisi deux doses parmi les six utilisées, 1615mJ/cm^2 (figure IV.32) et $14225,6\text{mJ/cm}^2$ (figure IV.33) respectivement. Les figures montrent, comme pour le système TPGDA/E7 (30/70%), que si la dose UV est importante la ré-augmentation de la transmission engendrée par l'effet thermique est importante et que la transmission T_{OFF} , longtemps après la coupure de l'irradiation, dépend essentiellement de l'épaisseur des films.

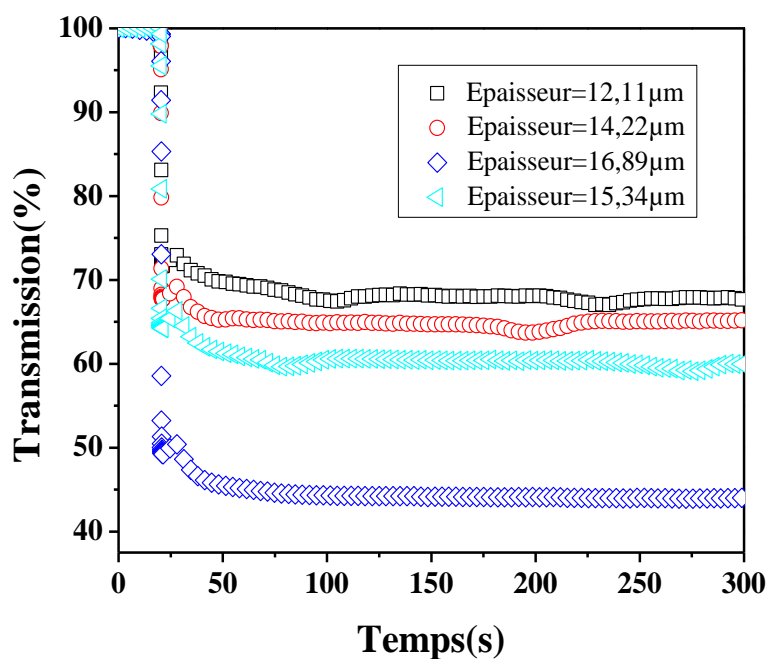


Figure IV.32: Cinétique de la transmission des films TPGDA/E7 (40/60%), irradiés durant 9,75s par une dose 1615mJ/cm² à une distance de 1cm

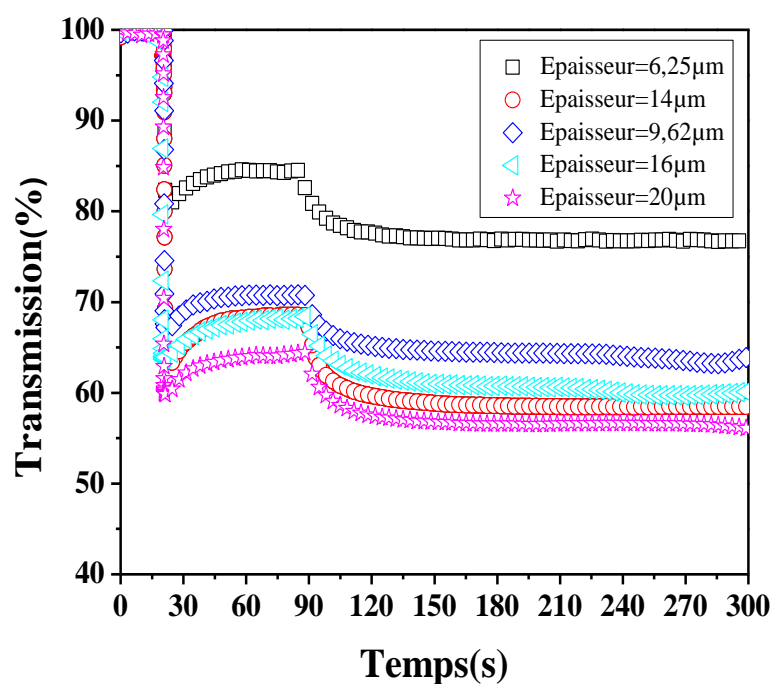


Figure IV.33: Cinétique de la transmission des films TPGDA/E7 (40/60%), irradiés durant 60,06s par une dose 14225,6mJ/cm² à une distance de 1cm

La figure IV.34 traduit l'effet de la doses UV sur la cinétique de séparation de phases de ces mélanges TPGDA/E7 de composition 40/60% irradiés à une distance $D=1\text{cm}$. On a choisi des échantillons d'épaisseurs proches pour pouvoir quantifier l'effet de la dose d'irradiation. On observe que la valeur de la transmission optique à partir de laquelle apparait l'effet thermique dépend de l'épaisseur du film; plus ce dernier est faible plus l'effet apparait rapidement. Ceci s'explique aisément par le fait que plus l'épaisseur est faible, plus le transfert thermique sera rapide. La figure IV.34-c nous permet de dire que l'effet thermique est important pour des doses élevées, comme pour tous les autres systèmes.

En considérant la figure IV.34-b, laisse voir que la cinétique de séparation de phases de ces mélanges irradiés à une distance $D=1\text{cm}$, durant les premières millisecondes de la séparation de phases, présente un comportement indépendant de l'épaisseur du film et de la dose appliquée. Le tableau IV.4 montre que la vitesse de la cinétique de séparation de phases augmente avec l'épaisseur du film formé ; Plus l'épaisseur est faible plus le temps de formation des gouttelettes est lent à cause de l'effet d'ancrage.

La dose UV	Epaisseur du film	Le temps de relaxation
1615 mJ/cm^2	14.22 μm	0.29
4398.5 mJ/cm^2	14.37 μm	0.18
6772.5 mJ/cm^2	14.44 μm	0.179
9397.83 mJ/cm^2	15.11 μm	0.149
11657.5 mJ/cm^2	12.91 μm	0.653
14225.6 mJ/cm^2	14 μm	0.424

Tableau IV.4: Temps de relaxation des systèmes TPGDA/E7 (40/60%) en fonction de la dose UV

Une étude de la morphologie des films composites irradiés à une distance $D=1\text{cm}$ sous une dose de $14225,6\text{mJ}/\text{cm}^2$ à été faite en fonction de la température (voire figure IV.35). Les images de la morphologie montrent bien la formation des gouttelettes qui disparaissent quand la température dépasse 61°C , température marquant le passage du système de l'état anisotrope à l'état isotrope transparent. Cette température est la température nématique-isotrope du cristal liquide E7, ceci confirme bien que le phénomène de ré-augmentation de la transmission optique, observé dans le troisième domaine, est un effet thermique.

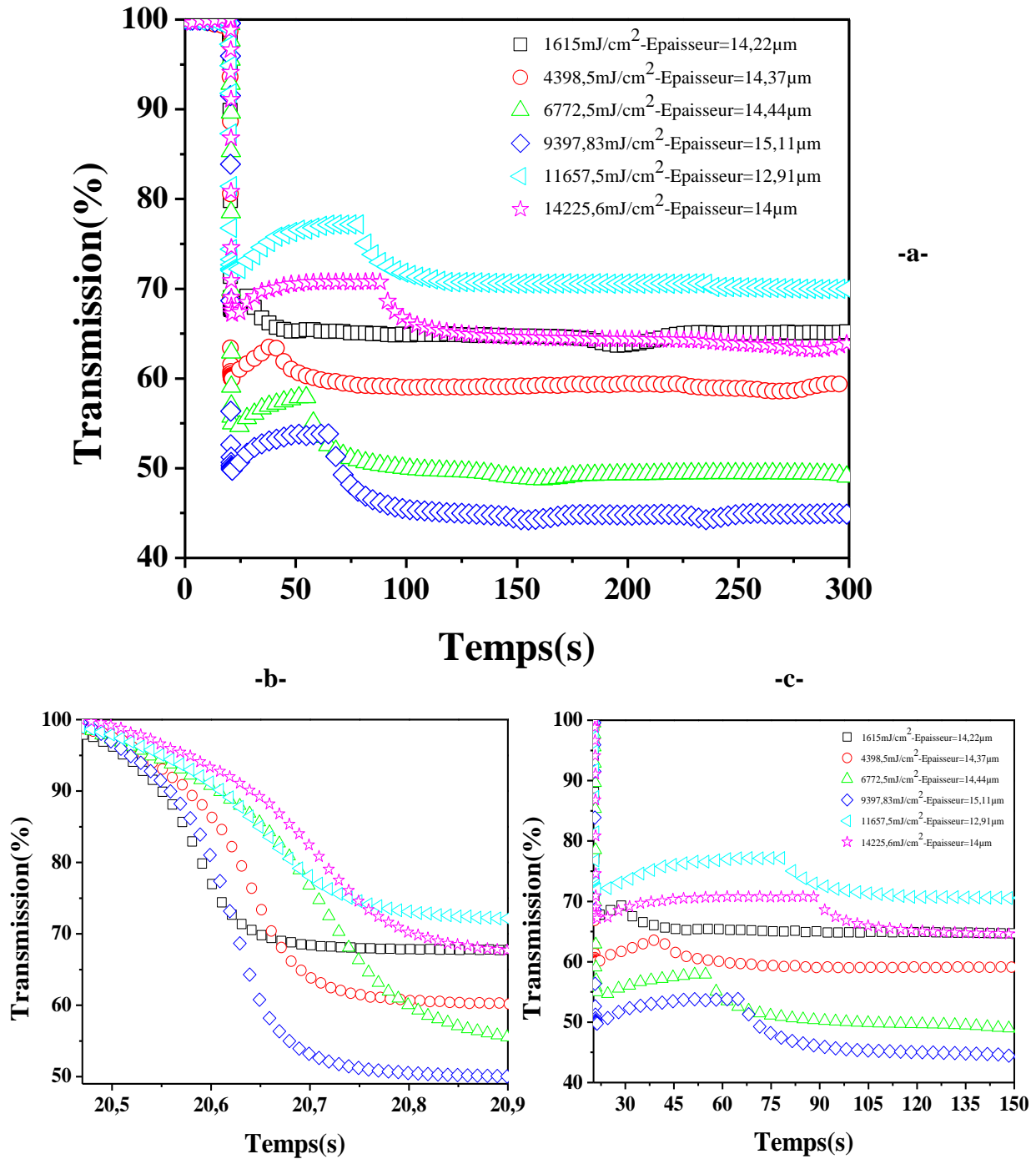


Figure IV.34 : (-a-) Transmission des films TPGDA/E7 (40/60%), en fonction de doses UV, irradiés à une distance de 1 cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3

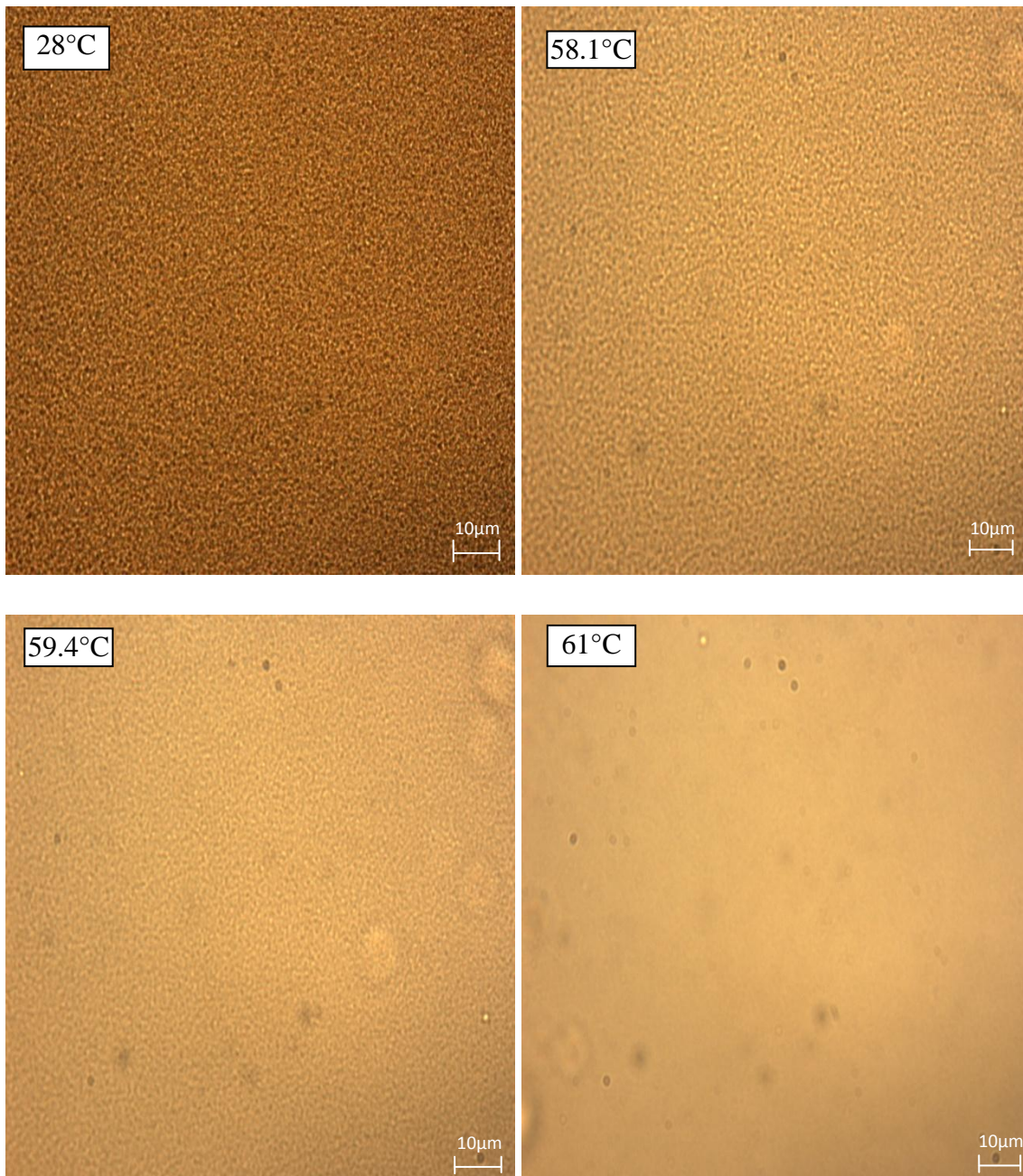


Figure IV.35 : Morphologie du système TPGDA/E7 (40/60%) à différentes températures, irradié durant 60,06s à une distance de 1cm par une dose 14225,6mJ/cm²

II.2.2. Système irradié à 2cm

La figure IV.36 donne la relaxation de la transmission de ces films TPGDA/E7 de composition 40/60%, irradiés à une distance $D=2\text{cm}$, pour différentes doses UV. On observe que les valeurs de la transmission en fin de la première relaxation rapide (domaine 2) sont relativement élevées si on les compare aux films TPGDA/E7 de composition 30/70% irradiés

à une distance $D=1\text{cm}$, ce qui nous a permis de dire que la concentration du CL influence sur la cinétique de séparation de phases de ces systèmes.

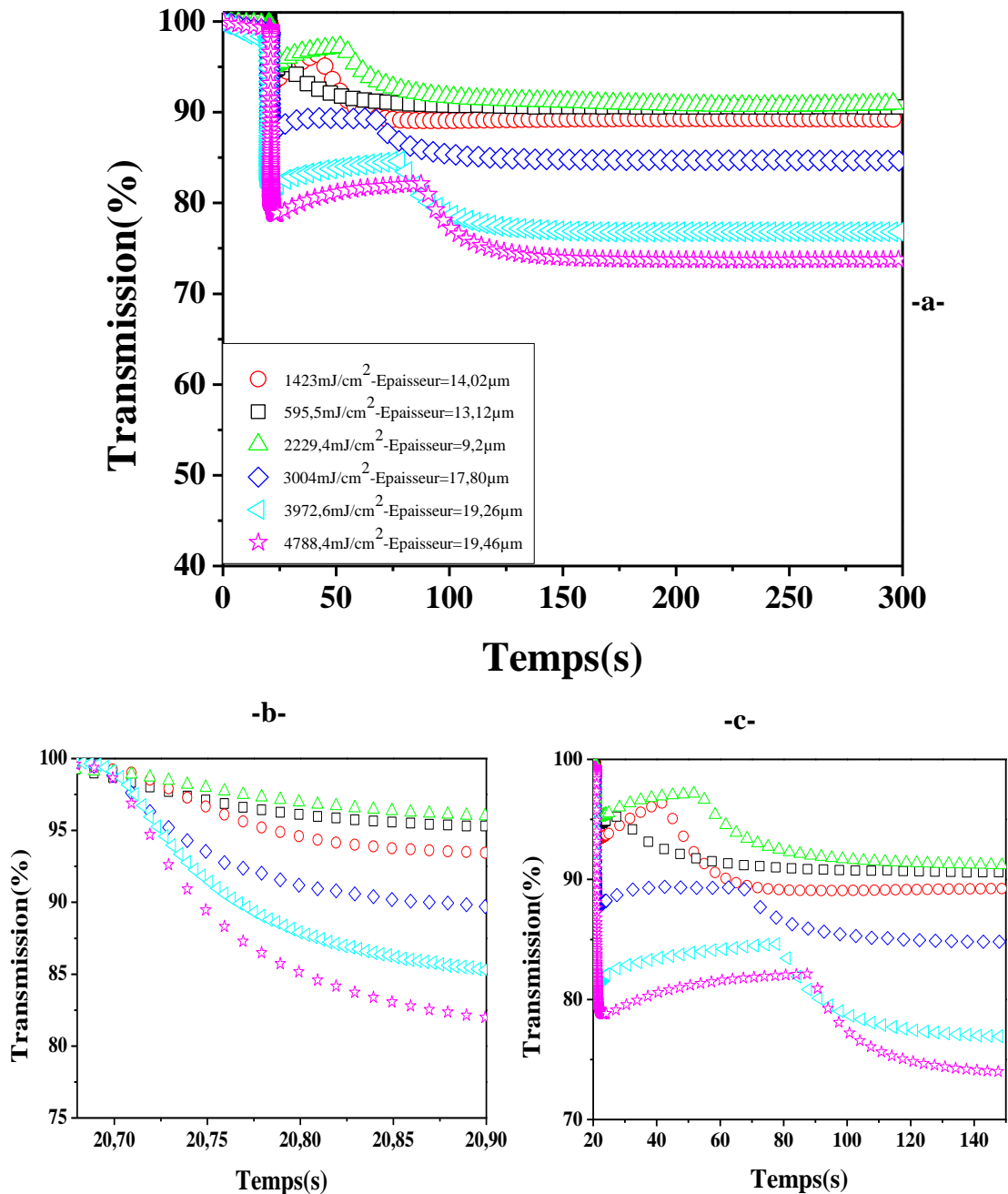


Figure IV.36 : (-a-) Transmission des films TPGDA/E7 de concentration (40/60%) en fonction de la dose UV, irradiés à une distance de 2cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3

Si on se focalise sur l'effet thermique (figure IV.36-c) on remarque que plus la dose est importante plus l'effet thermique est prolongé et plus le système possède une relaxation

rapide après la coupure de l'irradiation. La transmission T_{OFF} , après coupure de l'irradiation, dépend plus au moins de l'épaisseur du film composite formé. Comme pour le système précédent irradié à une distance $D=1\text{cm}$, la cinétique de séparation de phases a presque la même allure au début d'irradiation (voir figure IV.36-b). La figure IV.37 montre l'évolution de la morphologie de ces films irradiés par une dose de $4788,4\text{mJ/cm}^2$, en fonction de la température. Les images ont été prises en utilisant une montée du cycle thermique en variant la température du système de l'ambiante jusqu'à la température 65°C . Cette étude MOP nous confirme la transition nématique isotrope de ces systèmes qui est d'environ 60°C

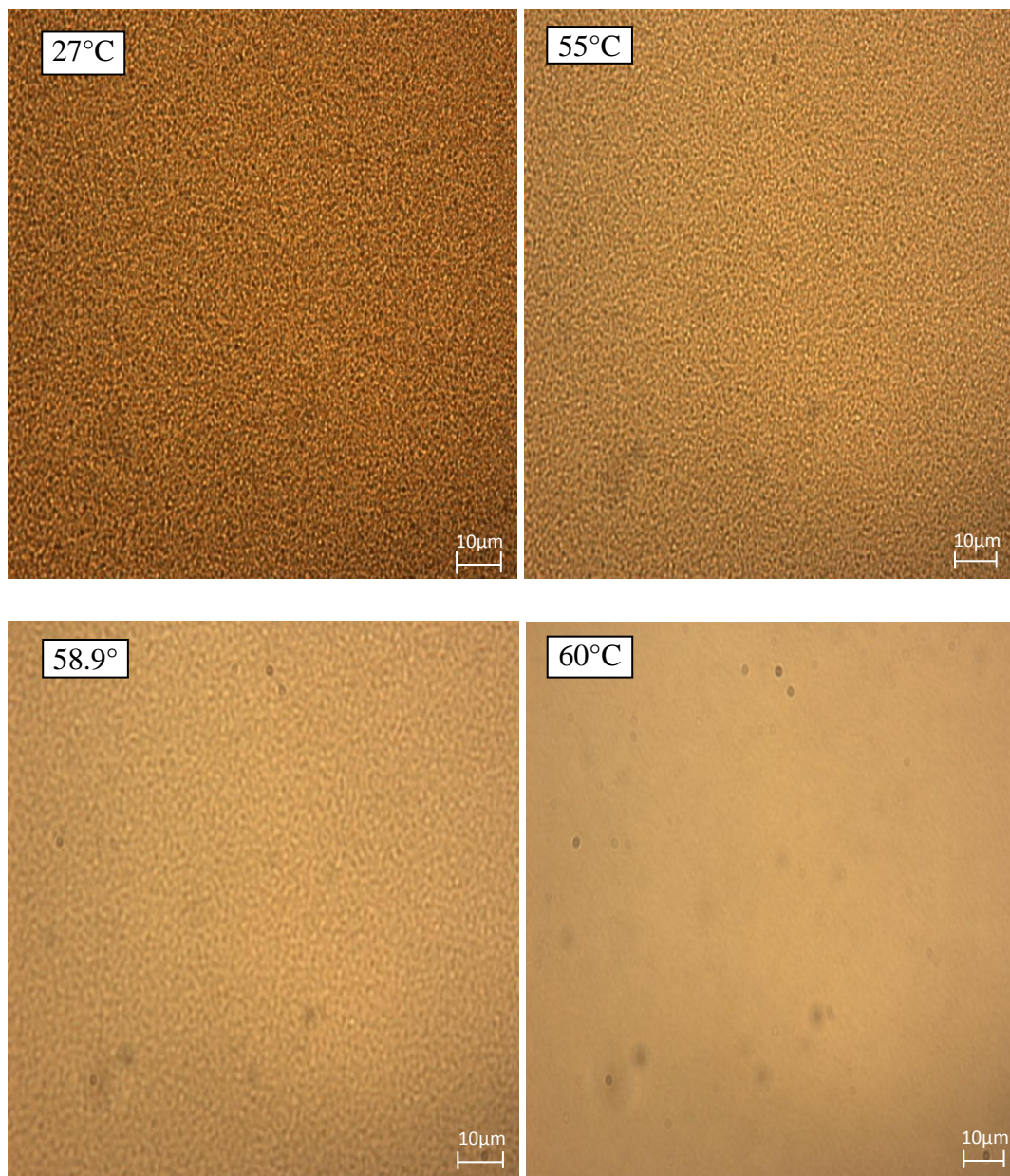


Figure IV.37 : Morphologie du système TPGDA/E7 (40/60%), à différentes températures, irradié durant 60,06s à une distance de 2cm par une dose $4788,4\text{mJ/cm}^2$

II.2.3. Système irradié à 3,5cm

Le comportement de la cinétique de séparation de phases, caractérisé par la variation de la transmission optique en fonction du temps, des mélanges TPGDA/E7 (40/60%) irradiés à une distance $D=3,5\text{cm}$, pour diverses doses appliquées, est illustré sur la figure IV.38-a. La transmission à partir de laquelle apparaît l'effet thermique est relativement élevée, de l'ordre de 95%, et augmente avec la diminution de l'épaisseur. On peut ainsi conclure que pour une concentration de 60% en E7, la cinétique de séparation de phases est lente et n'est pas achevée. Car elle est interrompue, en particulier pour la petite dose $254,83\text{mJ}/\text{cm}^2$, par l'effet thermique qui apparaît rapidement (T_{ON} importante) à cause de l'énergie exothermique élevée engendré par la forte réaction de photopolymérisation pour un pourcentage en monomère important (figure IV.38-b). On remarque aussi que la transmission T_{OFF} , après coupure de l'irradiation, diminue quand l'épaisseur du film augmente, comme attendu.

La figure IV.38-c montre que l'effet thermique est prolongé pour les fortes doses et que les films, après la coupure de l'irradiation, relaxent vers un état OFF dépendent de l'épaisseur de ces derniers. La figure IV.38-b nous permet de dire que, quantitativement, la cinétique de séparation de phase n'est pas la même pour les différentes doses.

La figure IV.39 montre la morphologie des composites TPGDA/E7, de composition 40/60% en poids, irradiés à une distance $D=3,5\text{cm}$ avec une dose $2254,4\text{mJ}/\text{cm}^2$. On observe la disparition des gouttelettes de CL, caractérisée par le passage du système de l'état anisotrope à l'état isotrope pour une température de l'ordre de 60°C . Cette température a été trouvée du même ordre pour les films irradiés à la distance $D=2\text{cm}$.

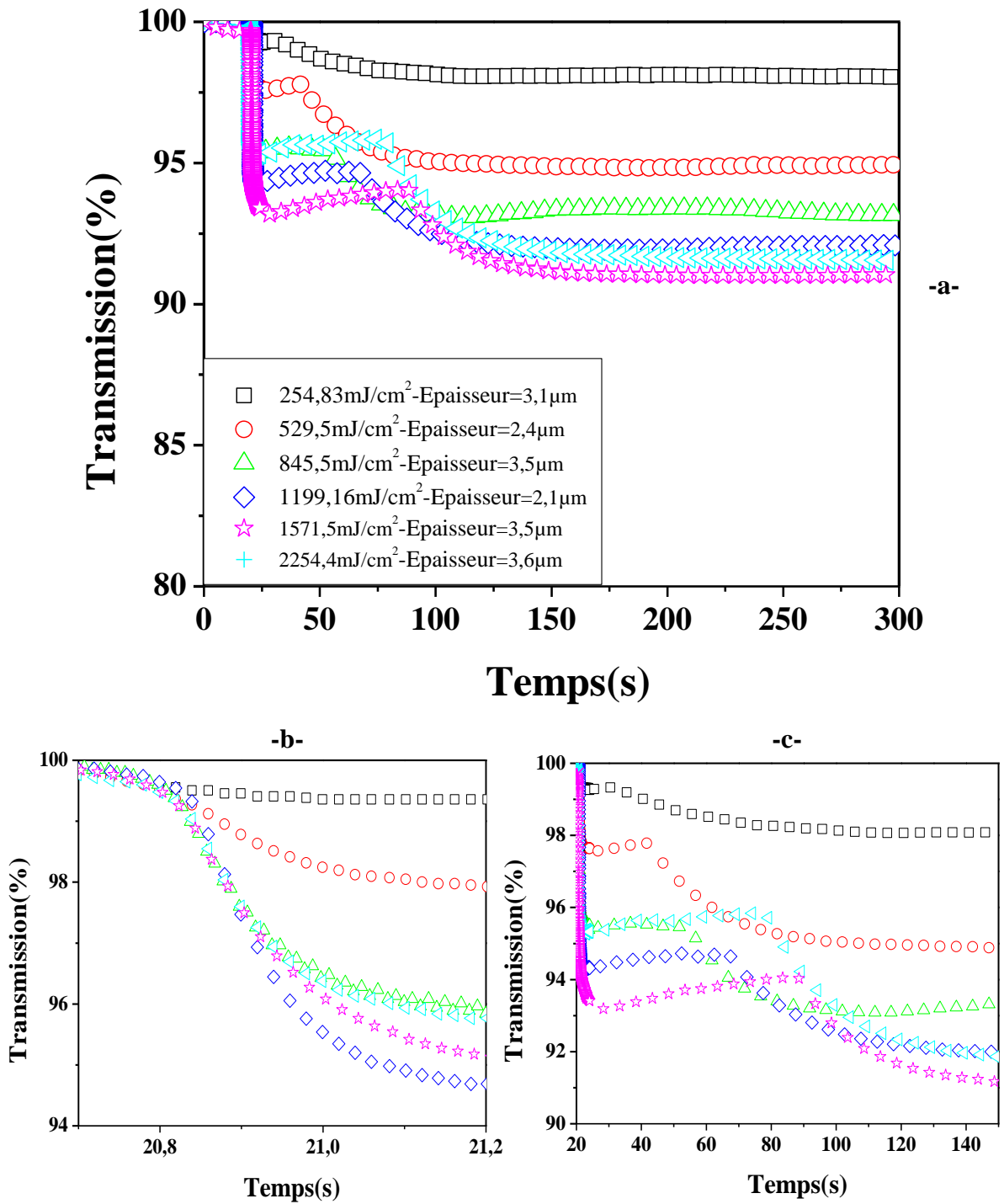


Figure IV.38 : (-a-) Transmission des films TPGDA/E7 de concentration (40/60%) en fonction de doses UV, irradiés à une distance de 3,5cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3

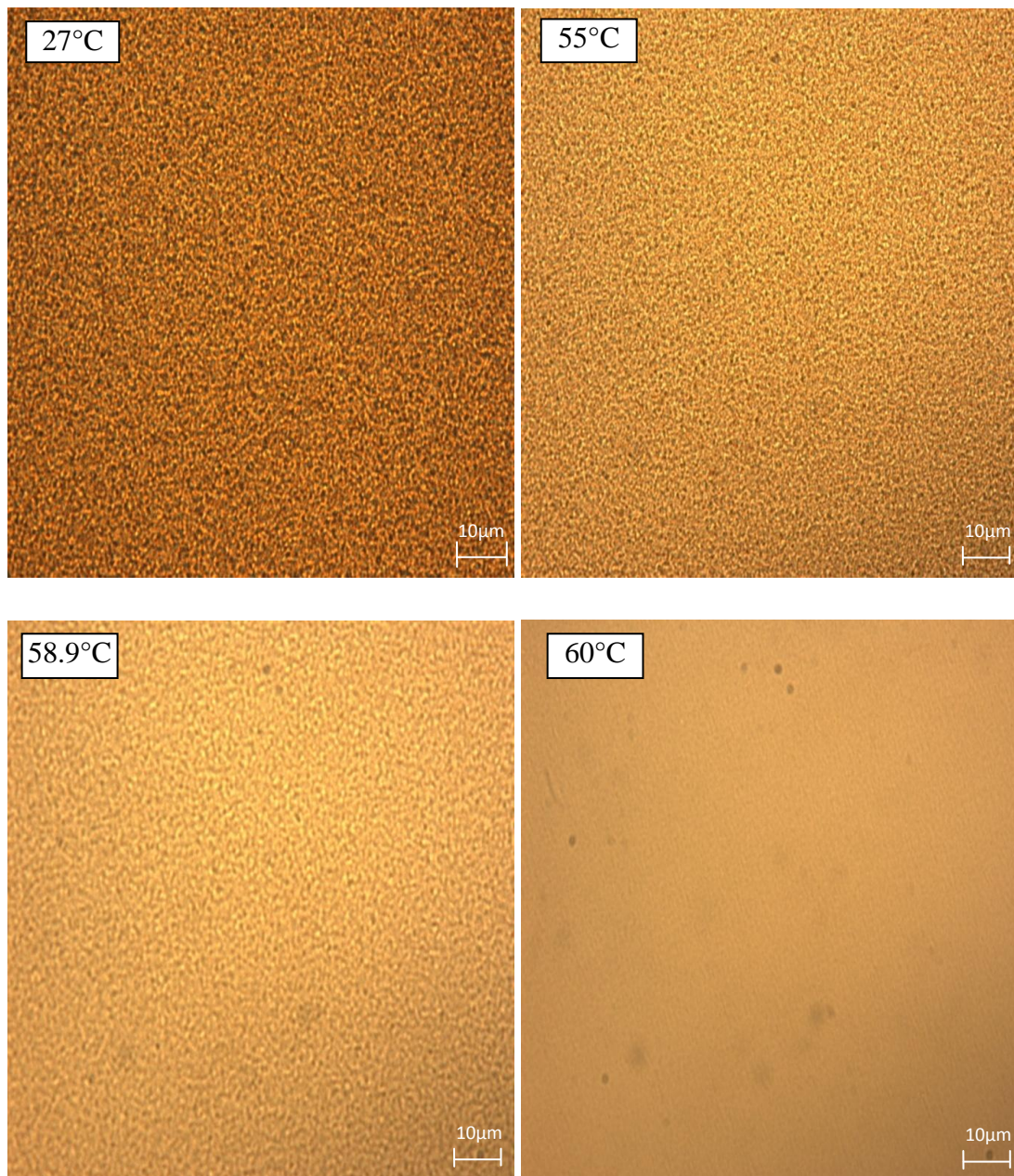


Figure IV.39 : Morphologie du système TPGDA/E7 (40/60%) à différentes températures, irradié à une distance de 3,5cm par une dose 2254,4mJ/cm²

II.2.4. L'influence de la distance D sur la cinétique de séparation de phases des mélange TPGDA/E7 (40/60%)

L'influence de la distance D, séparant l'échantillon de la source UV, sur la cinétique de séparation de phases des mélanges TPGDA/E7, de composition 40/60% en poids, irradiés par des doses UV de 2254,4mJ/cm², à la distance D=3,5cm, 4788,4mJ/cm² à la distance D=2cm et

14225,6mJ/cm² à la distance D=1cm, est montrée sur la figure IV.40. On n'a pas pu avoir une épaisseur pour la distance de 3,5cm, proche de celles des deux autres distances.

Cette étude a été faite pour six temps d'irradiations et on a choisi de présenter les résultats correspondant à la dose d'irradiation maximale pour bien visualiser l'effet thermique. Si on se restreint aux films, d'épaisseurs proches, donc ceux irradiés aux distances 1 et 2cm, on observe (figure IV.40) que la distance D influe beaucoup sur la cinétique de séparation de phases où on voit que plus la distance est grande plus la transmission à laquelle apparait l'effet thermique est importante. Ce résultat est attendu puisque pour, les grandes distances, la dose UV reçue par l'échantillon sera faible, donc les molécules de CL ne diffusent pas rapidement et par conséquent on aura formation de petites gouttelettes. Autrement dit plus la distance D est importante pour des systèmes de faible pourcentage en CL, plus le temps de polymérisation est grand, et par conséquent on a une formation de grosses gouttelettes (voir figure IV.40-a). La figure IV.40-b montre que la cinétique de séparation de phases est très lente pour un échantillon irradié à une grande distance ce qui est dû d'une part à la dose UV qui est moins importante et d'autre part à la faible épaisseur du film. Plus l'épaisseur est petite, plus la cinétique de séparation de phases est lente à cause de l'effet d'ancrage des molécules du CL au voisinage des deux lamelles en verre.

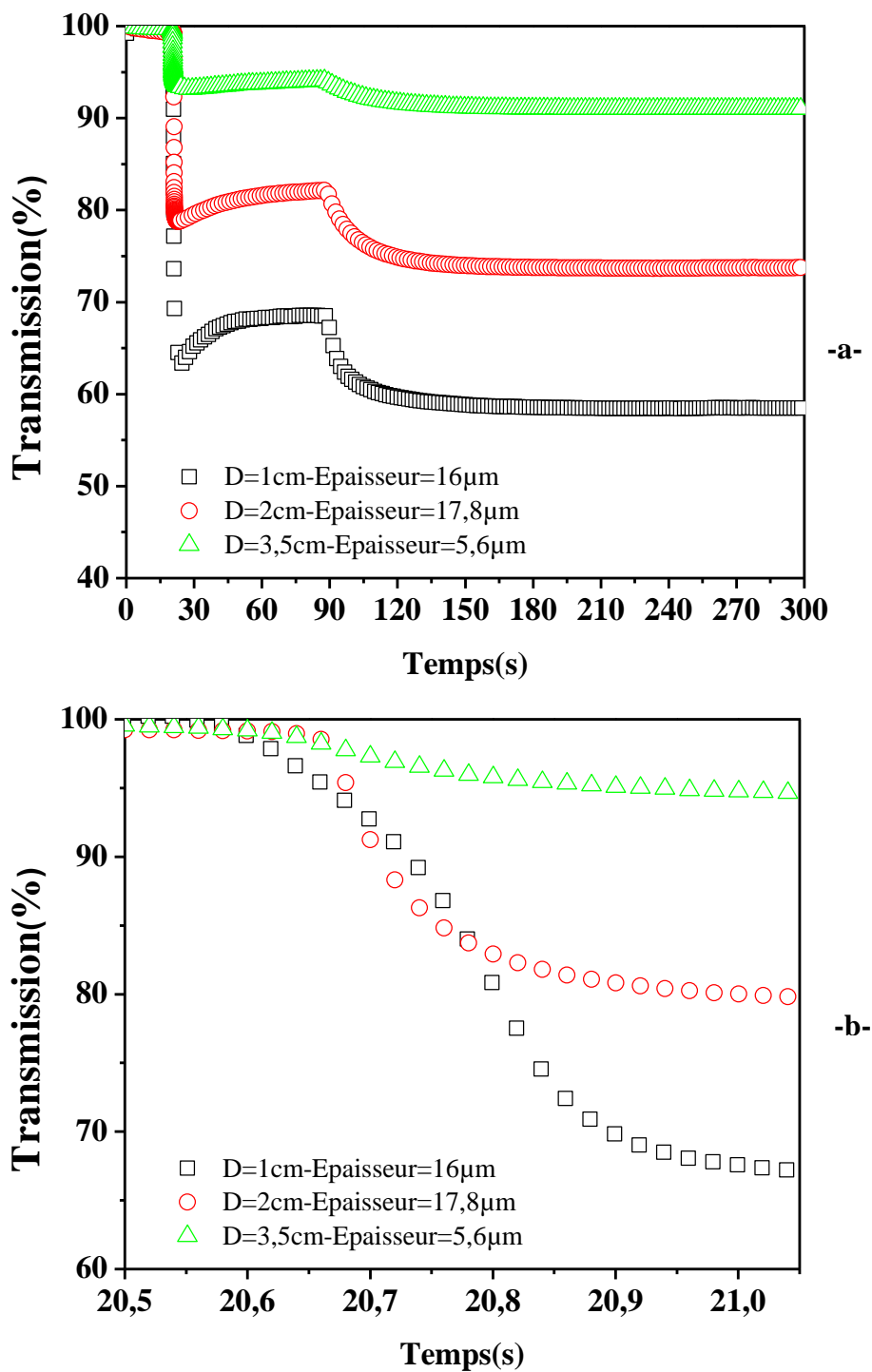


Figure IV.40 : (-a-) Effet de la distance D sur la transmission des films TPGDA/E7 (40/60%) durant 60,06s, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2

II.3. Etude de la relaxation de la transmission du système TPGDA/E7 (50/50%)

Pour connaître l'effet de la concentration du CL sur la cinétique de séparation de phases de ces systèmes, on a étudié un troisième mélange réactif TPGDA/E7 de concentration 50/50% en poids. Ce système est irradié à une distance $D=3,5\text{cm}$ par une dose $2254,4\text{mJ}/\text{cm}^2$. La cinétique de séparation de phases, pour ce système, est montrée sur la figure IV.41, où l'on observe qu'il n'y a pas de réponse, donc pas de formation de gouttelettes de CL pour ces systèmes. On peut conclure que les mélanges TPGDA/E7 à une concentration en CL 50/50% ne donnent pas la formation des gouttelettes.

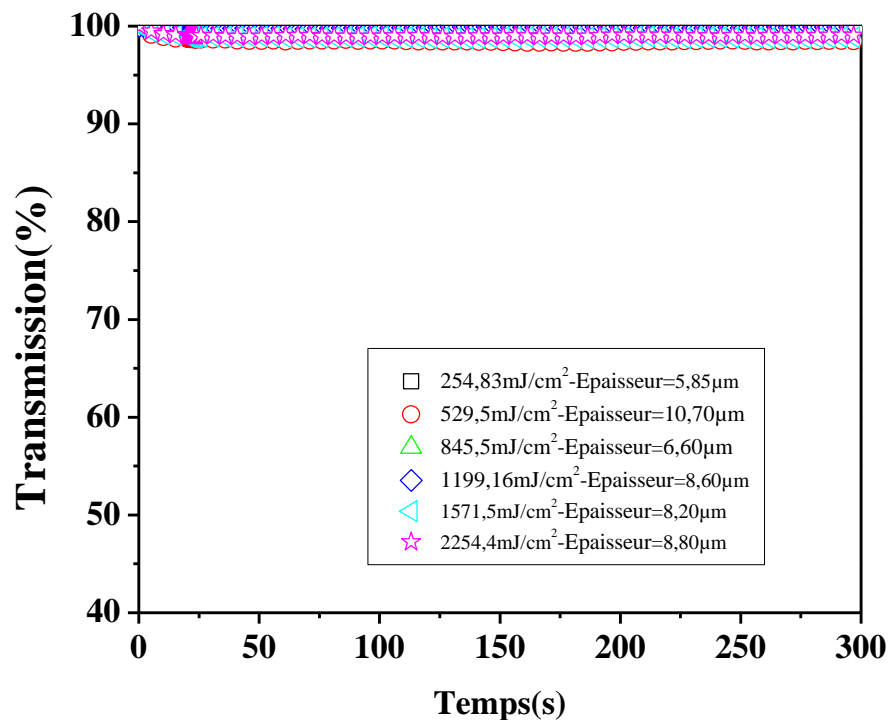


Figure IV.41 : Transmission des films TPGDA/E7 de concentration (50/50%) en fonction de doses UV irradiés à une distance de 3,5cm

II.4. L'influence de la concentration en cristal liquide sur la cinétique de séparation de phases des mélanges TPGDA/E7

Si on combine les résultats de la transmission optique du système TPGDA/E7 à différentes concentrations en CL, on peut extraire l'influence de la concentration en CL sur la cinétique de séparation de phases de ces mélanges. Cette étude a été faite pour trois distances et pour six doses mais on a choisi la distance $D=3,5\text{cm}$ et la plus forte dose. La figure IV.42-a représente la cinétique de la transmission des films TPGDA/E7 irradiés à une distance $D=3,5\text{cm}$, par une dose en UV de $2254,4\text{mJ}/\text{cm}^2$, en fonction de trois concentrations en CL 30/70%, 40/60% et 50/50% en poids. On voit bien que plus la concentration en CL est importante, plus la réponse de ces films est bonne. On remarque aussi que l'effet thermique apparaît rapidement (à une transmission T_{ON} élevée) pour les mélanges à concentration en CL faible ; ce qui peut s'expliquer par le fait que, pour les faibles concentrations en CL, on a beaucoup plus de monomères, et donc la réaction exothermique de photopolymérisation est importante et par conséquent l'énergie dégagée par cette réaction est grande. L'évolution de la transmission dans la zone 3 (évolution de l'effet thermique) n'est plus la même à cause, comme on vient de le dire, du nombre de monomères important donnant une forte réaction de photopolymérisation et donc un effet thermique plus important que celui obtenu à la concentration plus élevée de cristal liquide (70% en poids).

La figure IV.42-b montre le détail du comportement de la cinétique de séparation de phases juste après la mise en marche de l'irradiation (domaine 2), des mélanges à différentes concentrations en CL. On peut voir que plus la concentration en cristal liquide est importante plus la cinétique de séparation de phases à un processus rapide et, on a donc, une formation de petites gouttelettes en CL. La figure IV.43 représente la variation de la morphologie des films composites TPGDA/E7 à différentes concentrations en CL. On observe que le nombre des domaines en CL diminue si la concentration en CL est baissée.

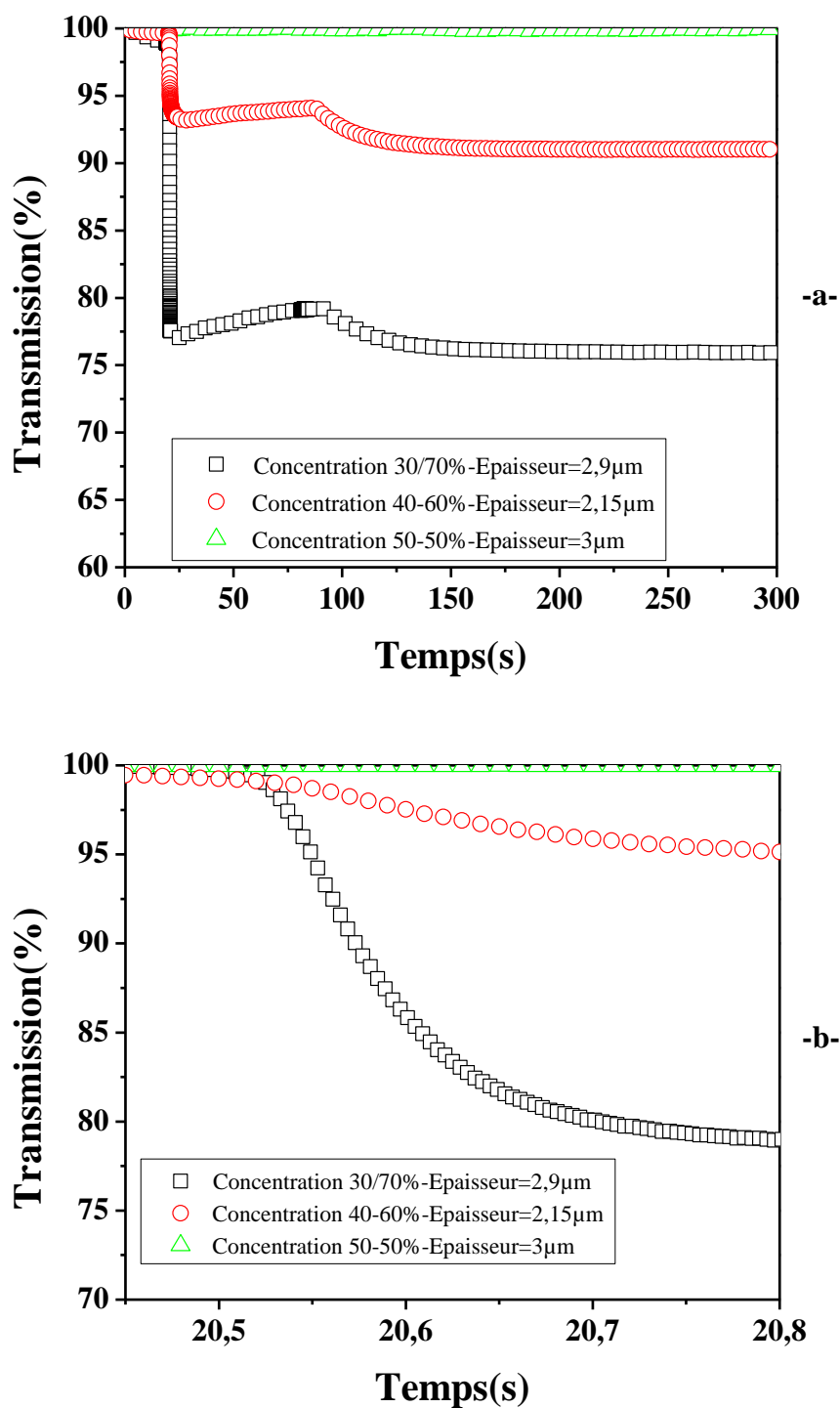


Figure IV.42 : (-a-) Transmission des mélanges TPGDA/E7 a différentes concentrations irradiés par une dose 2254,4mJ/cm² à une distance D=3,5cm durant 60,06s, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2

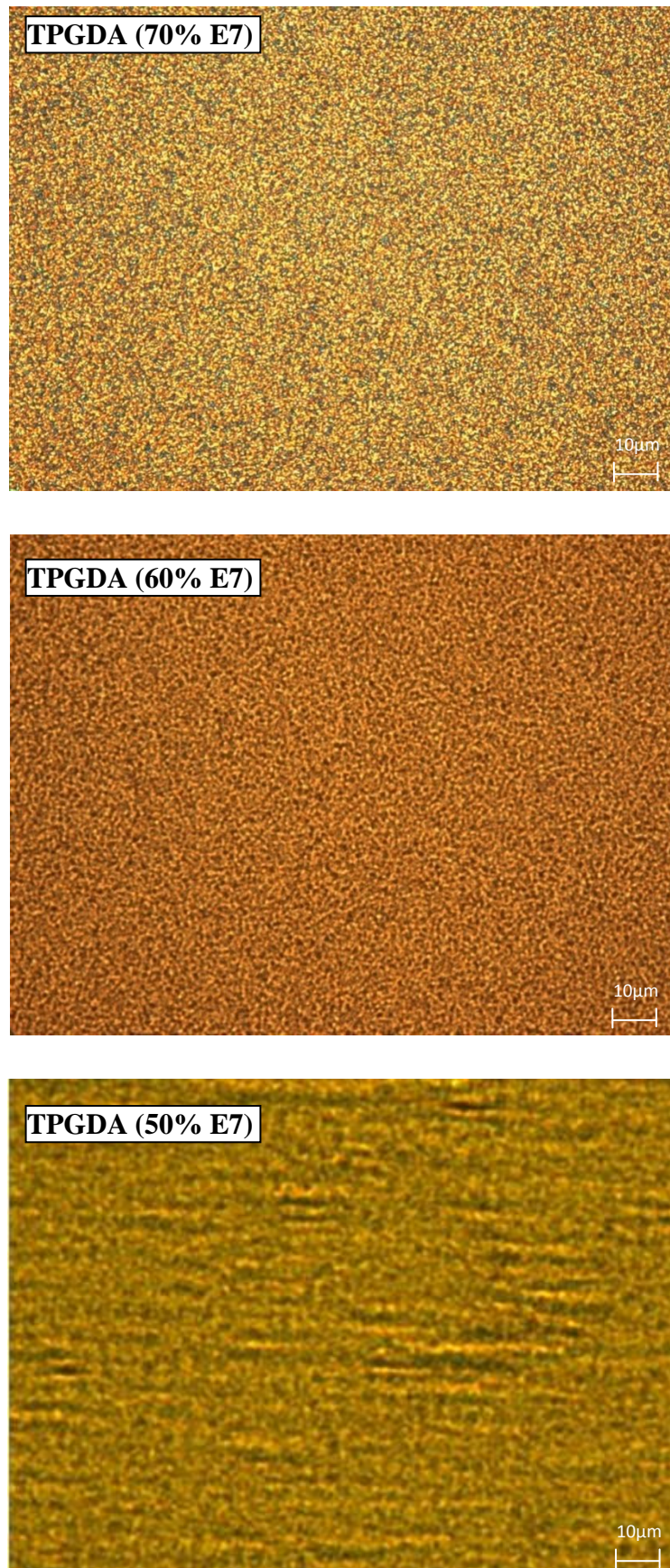


Figure IV.43 : Morphologie des mélanges TPGDA/E7 irradiés par une dose $2254,4\text{mJ}/\text{cm}^2$ durant $60,06\text{s}$ en fonction de la concentration en CL-E7

II.5. L'influence de la nature du cristal liquide sur la cinétique de séparation de phases des mélanges à base du monomère TPGDA

L'effet de la nature du CL sur la cinétique de séparation de phases des mélanges polymères/cristaux liquides irradiés à une distance $D=3,5\text{cm}$, par la lumière UV, avec une dose de $2254,4\text{mJ}/\text{cm}^2$, est illustré sur la figure IV.44. On observe que l'effet thermique, engendré essentiellement par la photopolymérisation, est plus important pour le 5CB que pour le E7 ; ceci est certainement dû en grande partie à la température T_{NI} du 5CB qui est proche de la température du système sous rayonnement UV. Ce qui donne une augmentation de la transmission T_{ON} de ces systèmes après la première relaxation.

La figure IV.44-b montre que la cinétique de séparation de phases a un processus plus rapide pour les mélanges à base de CL E7. Le cristal liquide E7 est moins miscible dans le réseau polymérique TPGDA que le 5CB et par conséquent on aura une séparation de phases, entre les molécules du cristal liquide E7 et les monomères qui forment le réseau polymérique, importante et rapide.

La figure IV.45 montre la morphologie des composites TPGDA/5CB et TPGDA/E7 irradiés à une distance $D=3,5\text{cm}$ par une dose $2254,4\text{mJ}/\text{cm}^2$. On constate une diminution du nombre des domaines en CL lorsqu'on passe du composite TPGDA/E7 au composite TPGDA/5CB ; ceci est dû à la cinétique de séparation de phases qui est lente pour le CL-5CB et rapide pour le CL-E7.

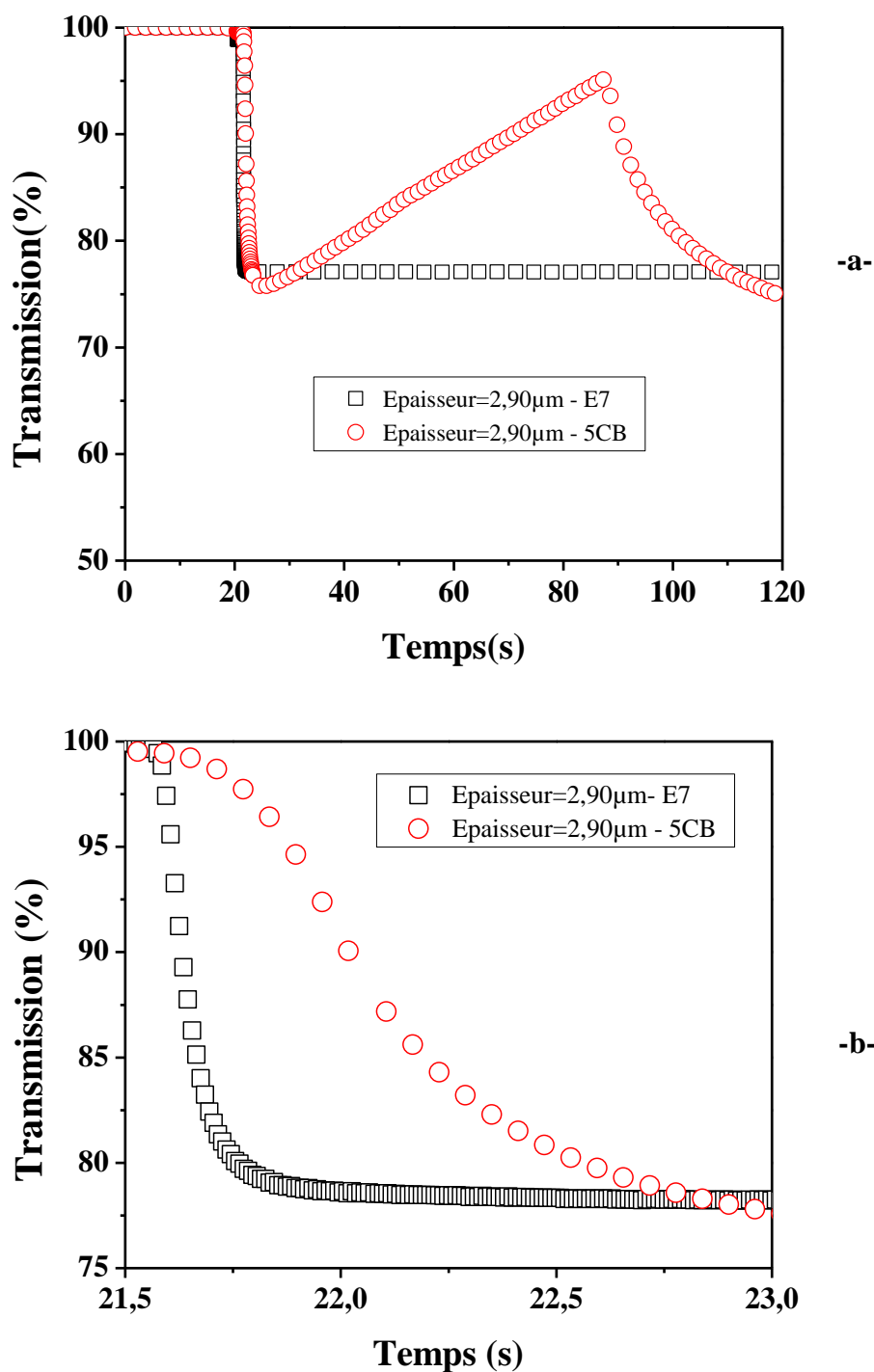


Figure IV.44 : (-a-) Effet de la nature du cristal liquide sur la transmission des systèmes à base de TPGDA irradiés par une dose $2254,4\text{mJ}/\text{cm}^2$ (60,06s) à une distance de 3,5cm, (-b-) variation de la transmission des systèmes dans de le domaine 2

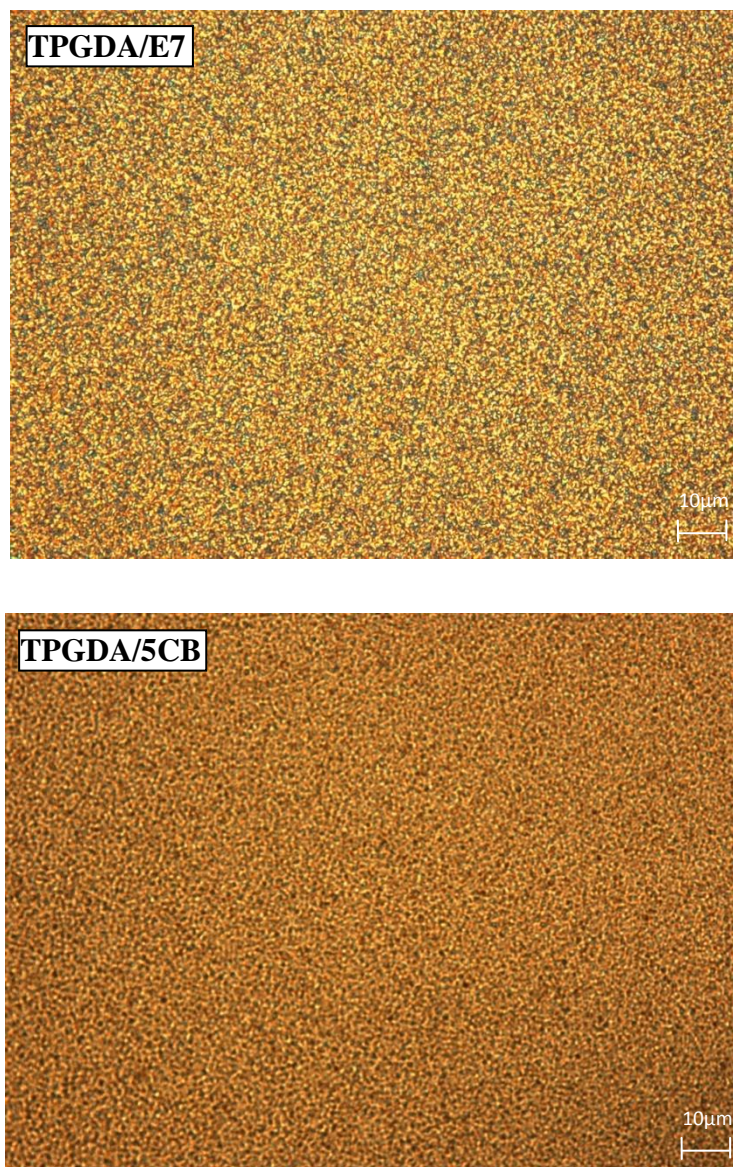


Figure IV.45 : Morphologie des films composites TPGDA/E7 et TPGDA/5CB (30/70%) irradiés par une dose $2254,4\text{mJ}/\text{cm}^2$ à une distance de 3,5cm

III. Conclusion

Dans cette étude, on a effectué une caractérisation des films composites PDLC par l'analyse optique et par la microscopie optique à lumière polarisée MOP. Ces études ont été faites dans le but de quantifier, ne serait ce que qualitativement, la cinétique de séparation de phases des mélanges TPGDA/CL élaborés, par le procédé PIPS, sous rayonnement UV fourni par une lampe de type LC3. Pour assurer cette caractérisation, on a mesuré la relaxation de la transmission de ces mélanges pour diverses doses d'irradiation en UV et pour trois distances séparant la source d'irradiation de l'échantillon. La nature et la concentration du cristal liquide ainsi que la masse moléculaire moyenne en nombre du monomère ont été variées.

En premier, une étude optique de la relaxation du mélange monomère/cristal liquide 5CB à différentes masses moléculaires en monomères (TPGDA, PPGDA540, et PPGDA900) a été investie. Les mélanges ont été irradiés à la température ambiante et pour six doses en UV. La transmission des systèmes TPGDA/5CB a été faite pour trois distances fibre optique-source UV et l'échantillon étudié. Cette étude nous permis de connaître l'influence de la puissance de l'irradiation (la distance D) sur la cinétique de séparation de phases de ces mélanges réactifs. Les résultats montrent que la transmission de ces mélanges présente une rapide décroissance de la transmission optique due à la formation de gouttelettes en CL engendrée par la réaction de photopolymérisation sous rayonnement UV, suivie d'une ré-augmentation de cette transmission dû à un effet thermique, provoquant le passage du système de l'état anisotrope à l'état partiellement ou totalement isotrope. Cet effet thermique dépend de la dose appliquée et de l'épaisseur du film composite formé. Après coupure de l'irradiation, les systèmes relaxent vers un état OFF où la transmission optique garde une valeur stationnaire dépendant de l'épaisseur et avec un degré moindre de la dose appliquée.

L'étude de la relaxation de la transmission des mélanges PPGDA540/5CB et PPGDA900/5CB a montré que plus la masse du monomère est grande plus la cinétique de séparation de phases est lente et on aura une formation de grosses gouttelettes de CL dans la matrice de polymère.

L'investigation de la cinétique de séparation de phases des mélanges TPGDA/E7, en changeant différents paramètres, nous a permis de constater que la réponse optique de ces mélanges dépend de la concentration en CL de sorte que pour une faible concentration de 50% en CL, le système ne présente aucune réponse à cause les molécules du CL dissous

complètement dans la matrice polymère. La séparation de phases, et donc la formation des domaines de CL, n'est pas achevée.

Une étude thermique combinée avec une étude de relaxation de la transmission ont permis de savoir que l'effet thermique observé sur les mélanges TPGDA/5CB est plus important que celui des mélanges TPGDA/E7 à cause de la température T_{NI} du cristal liquide 5CB qui est très relativement basse et donc facilement atteinte lors de l'échauffement du film engendré par la réaction exothermique de photopolymérisation et la forte puissance de la lampe UV.

Les études de la morphologie par MOP des composites TPGDA/E7 et TPGDA/5CB en fonction de la température, ont confirmé que l'observation du rehaussement de la transmission est créée par un effet thermique où le système passe d'un état anisotrope à un état isotrope transparent. L'observation au microscope optique des composites TPGDA/5CB et TPGDA/E7 montre la texture des films en fonction de la température, où on constate un nombre de domaines en CL beaucoup plus important pour le CL E7 par rapport au cristal liquide 5CB.

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse a porté sur la caractérisation des matériaux composites polymères/cristaux liquides élaborés par polymérisation sous rayonnement UV induisant une séparation de phases entre le polymère et le cristal liquide. Les systèmes utilisés sont des mélanges formés à partir de deux types de cristaux liquides E7 et 5CB et de trois monomères acryliques, le TPGDA, et le PPGDA à deux masses molaires différentes. L'étude est basée sur l'investigation de la séparation de phases en analysant la relaxation de la transmission optique de ces matériaux mesurée en fonction du temps de l'irradiation de différentes doses. Différentes études expérimentales ont été menées dans le but de connaître l'influence, sur la cinétique de séparation de phases de ces matériaux, de certains paramètres cruciaux tels que le type et la concentration du CL, le type et la masse moléculaire en nombre du monomère, la dose d'irradiation appliquée, l'épaisseur du film et la distance séparant la source UV de l'échantillon. Des études préliminaires telles que l'analyse par microscopie optique polarisant MOP et l'analyse thermique de ces systèmes ont été effectuées pour compléter la caractérisation de ces mélanges monomères/cristaux liquides.

L'analyse thermique des mélanges TPGDA/E7 et TPGDA/5CB a été achevée sous rayonnement UV à trois distances ($D=1, 2$ et $3,5\text{cm}$) entre le bout de la fibre optique de la source UV et l'échantillon. L'étude thermique de la réaction de photopolymérisation présente une augmentation brusque de la température du mélange réactif sous rayonnement UV, qui atteint 52°C pour le mélange TPGDA/E7 et 50°C pour le mélange TPGDA/5CB à la plus faible distance, $D=1\text{cm}$. Cette augmentation de la température est suivie d'une relaxation vers un équilibre thermique corespond à la température du film composite formé et qui est proche de la température de l'air figé entre deux lamelles en verre. D'autres études thermiques ont été faites en parallèle dont le but de trouver l'origine exacte de ce comportement thermique observé dans les mélanges monomères/cristaux liquides irradiés par rayonnement UV. La mesure de la température de la cellule sans mélange, du monomère TPGDA pur en présence et en absence du laser, des mélanges TPGDA/E7 et TPGDA/5CB présente tous le même comportement thermique. Une caractérisation thermique a montré que l'effet du laser sur la température de la cellule est insignifiant de l'ordre de 2 à 4°C et que la présence du CL dans les mélanges non réactifs (sans photoamorceur) a une très faible influence, de l'ordre de 3 à 4°C , due à la diffusivité thermique des molécules du CL et des monomères dans le mélange. Une autre analyse thermique faite pour les mélanges monomère/photoamorceur sans CL, a montré un comportement thermique similaire à celle des mélanges monomère/CL en présence du photoamorceur.

L'investigation du comportement de la cinétique de séparation de phases des mélanges réactifs monomères/cristaux liquides, accomplie par la mesure de la relaxation de la transmission optique, a montré que l'augmentation de la température, dans les deux premières secondes qui suivent le début de l'irradiation de l'échantillon, est essentiellement due à l'énergie dégagée par la réaction exothermique de photopolymérisation engendrée par le passage d'un système de double liaison à un système de simple liaison. Dans un deuxième temps, après quelque secondes, l'effet de la partie IR du spectre UV de la source LC3, la forte intensité de la source UV et la diffusivité thermique entre les composés du mélange entrent en jeu.

L'étude de la relaxation optique des mélanges TPGDA/E7 et TPGDA/5CB, montre que la variation de la transmission présente quatre zones ou domaines :

- Une première zone, en absence d'irradiation, où la transmission est maximale correspondant à un système homogène.
- Un deuxième domaine, caractérisé par une chute brutale de la lumière transmise dans les premières millisecondes qui suivent l'application du rayonnement UV, due à une apparition progressive de gouttelettes de CL formées par le procédé de polymérisation induisant une séparation de phases.
- Une troisième zone où l'on observe une ré-augmentation de la transmission dans les premières secondes de l'irradiation. Ce rehaussement de la transmission qui témoigne de l'évolution du système vers un état isotrope, est causé par un effet purement thermique engendré par la réaction exothermique de photopolymérisation, durant les premières 2 à 3 secondes et par l'effet de la forte intensité et de la partie IR du spectre de la lumière UV qui entrent en jeu après quelque secondes d'irradiation.

La diffusivité thermique entre les constituants du mélange contribue aussi à cet effet thermique mais avec un degré beaucoup moindre. L'importance de cet effet thermique dépend de la concentration, de la nature du CL, de la distance source UV- échantillon, de l'épaisseur du film et de la dose UV appliquée.

- Un domaine 4 est observé après la coupure du rayonnement UV caractérisé par une transmission des systèmes qui relaxe vers une transmission T_{OFF} dépend de l'épaisseur des films formés.

L'étude de la relaxation de la transmission des mélanges TPGDA/5CB, de concentration 30/70%, irradiés à différentes distances D , a montré que, pour les faibles distances ou ce qui revient au même pour les fortes doses d'irradiation, le processus de la cinétique de séparation de phase est rapide et le temps de formation des gouttelettes de CL est court.

La réponse optique des mélanges PPGDA/5CB, de composition 30/70% en poids, irradiés à une distance de 3,5cm, à différentes masses molaires en nombre du monomère (TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900) a montré que le processus de la cinétique de séparation de phases est rapide pour les mélanges TPGDA/5CB, donc pour les systèmes à base de monomères de faible masse molaire incluant des gouttelettes de cristal liquide de petites tailles car plus la taille du monomère est faible plus le réseau polymérique sera dense et par conséquent on aura la formation de petits domaines en CL. Cette étude a aussi permis de constater que l'effet thermique apparaît rapidement pour le système PPGDA900/5CB dont la masse molaire du monomère est la plus forte. Ceci s'interprète par le fait que, quand la taille du monomère est importante, la cinétique de séparation de phases sera plus lente et l'effet thermique qui débutera à une transmission T_{ON} élevée, est d'importance relativement réduite.

De même l'investigation du comportement de la transmission des mélanges TPGDA/E7, à différentes concentrations en CL, irradiés à différentes distances et par différentes doses d'irradiation, a montré que la formation des domaines de CL est plus rapide pour la faible distance (fortes doses d'irradiation) et que l'effet thermique traduit par le rehaussement de la transmission optique est plus important. Quand la concentration du CL est baissée, la vitesse de la cinétique de séparation de phases n'est plus la même et elle dépend de l'épaisseur du film. On a constaté, pour une concentration faible en cristal liquide, que quand la distance source UV-échantillon est importante, l'effet thermique est faible et apparaît à une transmission plus élevée. Le nombre de domaines de CL diminue car la cinétique de séparation de phases devienne de plus en plus lente jusqu'à ce qu'il n'aura plus de séparation de phase pour la composition 50/50%. Notons que, pour ces systèmes, l'effet thermique est beaucoup plus important pour la forte concentration en CL.

Une confrontation des résultats obtenus dans les deux systèmes TPGDA/E7 et TPGDA/5CB permet de conclure que dans les mélanges des acrylates avec le CL E7, on a une cinétique de séparation de phases très rapide par rapport à celle observée dans les mélanges à base de 5CB. Notons aussi que les mélanges monomères/E7 présentent une miscibilité moins importante que 5CB, donnant, par conséquent, une séparation de phase plus rapide et donc

une formation de petites gouttelettes en CL. On a, par ailleurs, observé un effet thermique très important dans le mélange TPGDA/5CB ; ceci est attendu, car les mélanges des acrylates avec 5CB présentent une température nématique-isotrope T_{NI} relativement basse et donc plus facilement atteinte par le film quand il chauffe sous l'effet de la chaleur provenant de la photopolymérisation et de la forte intensité de la lampe UV. En d'autres termes, la température de transition nématique isotrope du 5CB est proche de la température de ce mélange sous rayonnement UV, ce qui explique l'apparition importante de l'effet thermique de polymérisation pour ces systèmes. On a aussi observé que les mélanges TPGDA/E7 possèdent une température T_{NI} loin de la température de ces mélanges sous rayonnement, ce qui s'explique l'effet thermique moins important.

L'analyse par microscopie, optique à lumière polarisée, nous a permis de confirmer les résultats obtenus concernant l'effet thermique. Cette étude a montré que la taille des domaines ségrégués présente une augmentation avec la masse molaire du monomère et avec la concentration en cristal liquide. On a constaté aussi un changement de la morphologie avec la température, la distance D ou la dose UV et la composition du mélange.

Comme perspectives nous envisagerons de compléter ce travail par d'autres études pour mieux cerner l'effet thermique. Une modélisation de l'énergie dégagée lors de la photopolymérisation est aussi prévue. Une étude de la conductivité de ces différents systèmes réactifs et non réactifs s'impose pour mieux quantifier cet effet thermique. Une étude complémentaire par UV-Visible et par microscopie électronique à balayage sont nécessaires pour confirmer les résultats obtenus par le MOP pour avoir des informations détaillées sur la structure des systèmes formés.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont fait l'objet de deux publications parues dans le journal international « Molecular Crystals and Liquid Crystals (MCLC) ».

1. Relaxation Behaviour of Monomer/Liquid Crystal Blends after Exposure to Ultraviolet Light,

Z. Hadjou Belaid^{1,2}, L. Méchernène², and U. Maschke¹.

Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol.502, pp. 22-36, 2009.

2. Unusual Phase Separation Kinetics of Polyacrylate/E7 Blends,

Z. Hadjou Belaid^{1,2}, L. Méchernène², and U. Maschke¹.

Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 544, pp. 157/[1145]-164/[1152], 2011.

Une autre publication sur les travaux de thèse de magistère sur le thème :

3. Dynamic of the fluctuations in PDLC composite materials,

Z. Hadjou Belaid¹, L. Méchernène¹, F. Abdelmalek¹, U. Maschke²
Phys. Chem. News., vol. 45. pp. 71-79, 2009.

D'autres travaux ont fait l'objet des communications internationales :

1. Thermo-Physical investigation of PDLC materials prepared by polymerization induced phase separation.

Z. Hadjou Belaid^{1,2}, F.Z. Abdoune^{1,2}, L. Méchernène², U. Maschke¹.

Communication par Affiche, First International Conference on Innovative Materials and Techniques. CIMT 2012, November 12-15, 2012 Hammamet Tunisia.

2. Optical transmission enhancement of Ultraviolet cured monomer/liquid crystal systems.

Z. Hadjou Belaid^{1,2}, F. Abdelmalek^{1,2}, K. Boudraa², L. Méchernène², U. Maschke¹.

Communication par Affiche, 24th International Liquid Crystal Conference ILCC 2012, August 19th-24th, 2012 in Mainz, Germany.

3. Phase separation kinetics of Ultraviolet cured polyacrylate/E7 blends.

Zakia Hadjou Belaid^{a,b}, Lahcène Méchernène^b, and Ulrich Maschke^a.

Communication par Affiche, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs JNOEJC le 14, 15 Juin 2011. Université de Caen-France.

4. Phase separation induced by polymerization/crosslinking reactions of monomer/liquid crystal systems.

Z. Hadjou Belaid^{1,2}, L. Méchernène^{1,2}, Y. Derouiche^{1,2}, and U. Maschke².

Communication par Affiche, Colloque francophone des cristaux liquides CFCL. Du 6 au 9 septembre 2011, université de Rennes1-France.

5. Phase diagram of composite films type PDLC (Polymer dispersed liquid crystals).

Z. Hadjou Belaid, L. Méchernène, F. Abdelmalek, U. Maschke.

Communication par Affiche, First International Conference on Thin Films and Porous Materials ICTFPM'08, 19-22 May 2008, Algiers, Algeria.

6. Etude de la réponse électrooptiques des mélanges composites de type PDLC.

Z. Hadjou Belaid, L. Méchernène, F. Abdelmalek, U. Maschke.

Communication par Affiche, Colloque International sur les Matériaux Emergents - CIME'2008- Faculté des sciences de l'ingénieur-departement de genie des procédés Sétif 18-19 Février 2008.

7. Caractérisation électrooptique des mélanges polymères /cristal liquides.

L. Méchernène, Z. Hadjou Belaid, D. Benaïssa, U. Maschke.

Communication Orale, Conférence Internationale sur la Physique et ses Applications-CIPA'2007- Université des Sciences et de la Technologie D'Oran Mohamed Boudiaf 2-4 Décembre 2007.

8. Diffusion de lumière dynamique par des domaines nématiques.

Z. Hadjou Belaid¹, R. Hadji^{1,2}, L. Méchernène¹, F. Abdelmalek¹, U. Maschke².

Communication par affiche, Colloque Francophone sur les Cristaux Liquides CFCL 2007. Pessac 10-13 septembre 2007 « Systèmes anisotropes auto-organisés.

9. Dynamique des fluctuations dans les matériaux composites de type PDLC.

Z. Hadjou Belaid, D. Benaïssa, L. Méchernène, A. Berrayah, U. Maschke.

Communication par affiche, Internationale Conference for Renewable Energie and Sustainable Development –ICRESO_07- Abou-Bekr Belkaid University, Tlemcen 21-24 May 2007.

10. Propriétés optiques et électrooptiques des matériaux PDLC.

Z. Hadjou Belaid, L. Méchernène, F. Abdelmalek, A. Berrayah, U. Maschke

Communication par affiche, Internationale Conference for Renewable Energie and Sustainable Development –ICRESO_07- Abou-Bekr Belkaid University, Tlemcen 21-24 May 2007.

Références
bibliographiques

- [1] H. G. Craighead, J. Cheng, S. Hackwood, "New display based on electrically induced index-matching in an inhomogeneous medium." Appl. Phys. Lett. 40, 22 (1982).
- [2] J. L. Fergason, "Encapsulated liquid crystal and method.", US Patent 4, 435,047 (1984).
- [3] J. L. Fergason, *SID Digest*, 68 (1985).
- [4] J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu, S. Zumer, "Field controlled light scattering from nematic microdroplets.", Appl. Phys. Lett. 48, 269 (1986).
- [5] J. W. Doane, G. Chidichimo, N. A. Vaz, *Light modulating material comprising a liquid crystal dispersion in a plastic matrix*. US Patent 4, 688,900 (1987).
- [6] P.J. Flory, «*Principles of polymer chemistry*», Cornell University Press, Ithaca (1953).
- [7] P.G. de Gennes, «*Scaling concepts in polymer physics*», Cornell university Press, Ithaca (1979).
- [8] H. A. Stuart, *Die physic der hochpolymeren*, Ed. Springer Verlag, Berlin- Gottingem-Heidelberg, (1955).
- [9] J. Perez, *Matériaux non cristallins et science du désordre*, Presses polytechniques et universitaires romandes (2001).
- [10] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.* 56, 12, 1547-1555 (1995).
- [11] U. Maschke et al., *Macromol. Chem. Phys.* 202, 1100-1104 (2001).
- [12] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
- [13] C. Serbutoviez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. J. Touwslager, *Macromolecules* 29, 7690-7698 (1996).
- [14] S. Candau, J. Bastide, M. Delsanti, *Adv. Polymer Sci.* 44, 27-71 (1982).
- [15] M. Zrinyi, F. Horkay, *Macromolecules*, 22, 394-400 (1989).
- [16] M. A. Lorente and J. E. Mark, *J. Chem. Phys.* 71, 682-689 (1979).
- [17] H. S. Kitzerow, *polymer Dispersed Liquid Crystals – from the nematic curvilinear aligned phase to ferroelectric films*, liq. Cryst., 16, 1-31 (1994).
- [18] D. A. Hyggins, *Probing the mesotropic chemical and physical properties og polymer Dispersed Liquid Crystals*, *Adv. Mat.* 12, 251-264 (2000).
- [19] B. Erman and J. E. Mark, *Structure and properties of rubber like networks*, Oxford University Press (1997).
- [20] D. Coates, *Polymer Dispersed Liquid Crystals*, *J. Mater. Chem.* 5, 2063-2072 (1995).
- [21] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli « *Traité des matériaux. Voll : Introduction à la science des matériaux* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).

- [22] A. Ram, *Fundamentals of polymer engineering*, Ed. Plenum Press, Chapter 1, 1-3 (1997).
- [23] B. Oudet « *Polymères, Structure et Propriétés* », Ed Masson (1994).
- [24] L. R. G. Treloar, «*The physics of rubber elasticity*», Oxford, Clarendon Press (1958).
- [25] J. D. Ferry, «*Viscoelastic properties of polymers*», John Wiley, NY (1960).
- [26] G. Champetier, L. Monnerie, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Ed. Masson, (1969).
- [27] G. Champetier, *La Chimie Macromoléculaire*, Editions Hermann, Paris, (1970).
- [28] L. M. Ward, *Mechanical properties of solid polymers*, 2nd edition, J. Willey, NY (1985).
- [29] M. Doi, S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Clarendon Press, Oxford, (1986).
- [30] H. Mark et al., *Encycopaedia of polymer science and engineering*, Ed. John Wiley, NY (1987).
- [31] J. Perez, *Physique et mécanique des polymères amorphes*, Lavoisier, Techniques et Doc. Paris, (1992).
- [32] C. G'Sell, J. M. Naudin, *Introduction à la mécanique des polymères*, Institut National polytechnique de Lorraine (1995).
- [33] J. E. Mark, *Physical properties of polymers handbook*, American Institute of physics, NY (1996).
- [34] J. P. Trotingnon, J. Verdu et al., *Précis des matières plastiques*, Afnor, Paris, (1996).
- [35] C. G'Sell, A. Coupard, *Génie mécanique des caoutchoucs*, Apollor et INPL (1997).
- [36] P. C. Painter et M. M. Coleman, *Fundamentals of polymer science*, CRC Press (1997).
- [37] G. W. Ehrenstein, F. Montagne, *Matériaux polymères*, Ed. Hermès Science publication (2000).
- [38] R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to polymers*, Ed. StauleyThornes, (2000).
- [39] B. Erman and J. E. Mark, *Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer*, Wiley (Interscience), New York (1988).
- [40] B. Erman and J. E. Mark, *Elastomeric Polymer Networks*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J(1992).
- [41] B. Erman, J. E. Mark, and F. R. Eiricheds, *Science and Technology of Rubber*, 2nd ed., Academic Press, San Diego (1994).
- [42] D. L. Brock, *Review of Artificial Muscle based on Contractile Polymers*, A.I.Memo No.1330 November (1991).

- [43] K. Dušek, *Responsive Gels: volume Transitions I*, Ed. Springer-V (1993).
- [44] M. Shibayma, T. Tanaka, *Volume phase transition and related phenomena of polymer gels*, Ed. Springer-Verlag (1993).
- [45] P. Keller, D. L. Thomsen, J. Naciri, B. Ratna, *Proceedings du 10ème colloque Francophone sur les Cristaux Liquides*, Toulouse 18-21 septembre (2001).
- [46] Hydrogels, *Encyclopedia of science and engineering, 2nd Edition*, 7 783-806.
- [47] R. L. Sastre, M. D. Blanco, C. Gomez, J. M. Del Socorro, J. M. Teijon, *Polym. Int*, 48, 843-850 (1999).
- [48] Y. Huang, I. Szleifer, N. A. Peppas, *Macromolecules*, 35, 1373-1380 (2002).
- [49] J. Zeng, J. R. Schulup, L. T. Fan, *J. of Appl. Polym. Sci.* 78, 1224-1232 (2000).
- [50] L. H. Sperling, *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol 5, CRC Press: Boca Raton, FL, (1996).
- [51] I. Chikina, M. Daoud, *J. of Polym. Sci.: part B: Polymer Physics*, 36 1507-1512 (1998).
- [52] J. R. Millar, *J. chem. Soc.*, 1311 (1960).
- [53] J. R. Millar, *J. chem. Soc.*, 1789 (1962).
- [54] M. Li, P. R. Srikanth Sharma, H. L. Frish, *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 36 553-561 (1998)
- [55] S. J. Kim, S. G. Yoon, S. I. Kim, *Polym. Int.* 54 149-152 (2005).
- [56] T. Jeevananda, Siddaramaiah, *Europ. Polym. Journal*, 39 569-578 (2003).
- [57] S. J. Kim, S. R. Shin, D. I. Shin, I. Y. Kim, S. I. Kim, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 96 86-92 (2005).
- [58] L. H. Sperling, V Huelck, D. A. Thomas in S. Newman, A. J. Chompff, *Polymer Networks: Structure and Mechanical Properties*. Plenum Press, New York, (1971).
- [59] L. H. Sperling, R. Hu, *Polymer Blends Handbook*, Ed. Kluwer Academic Publishers, Chapter 6, 417-447, (2002).
- [60] L. A. Utracki, *History of commercial polymer blends*, *Polymer Engineering and Science*, Mid-January, Vol 35, N° 1, (1995).
- [61] J. W. Aylsworth, *U.S. Pat.* 1,111,284 (1914).
- [62] A. Millard, *Edison and the business of innovation*, Ed. John Hopkins University press, 70-73, (1993).
- [63] H. Hopff, *Ger. Pat.* 623-351 (1935).
- [64] J. J. P. Staudinger, H. M. Hutchinson, *U.S. Pat.* 2,539,377 (1951).
- [65] G. S. Solt, *Br. Pat.*, 728,508, (1955).
- [66] K. Shibayama, Y. Suzuki, *Kobanshi Kagaku*, 23 24 (1966).

- [67] D. Klemperer, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *J. Elastoplastics*, 5, 196 (1973).
- [68] D. Klemperer, H. L. Frisch, *J. of Polym. Sci., A-2* 8, 921 (1970).
- [69] D. Chakrabarty, *Polymer Gels and Networks*, Vol 6, 191-204 (1998).
- [70] L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials.*, New York: Plenum Press. 265 (1981).
- [71] L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks: An Overview*, in *Interpenetrating Polymer Networks*, D. Klemperer, L. H. Sperling, and L. A. Utracki Editors, American Chemical Society: Washington, DC. p.3-38 (1994).
- [72] L. H. Sperling, *Polymeric Multicomponent Materials: An Introduction*, New York: Wiley. 397 (1997).
- [73] H. L. Frisch, Y. Du and M. Schulz, *Interpenetrating Polymer Network (IPN) Materials*, in *Polymer Networks, Principles of Their Formation, Structure and Properties*, R.F.T. Stepto, Editor., Blackie Academic & Professional: London. p. 187-214 (1998).
- [74] A. Rudin, *The Elements of Polymer Science and Engineering* 2nd ed. Vol. 1, San Diego, CA: Academic Press. 509 (1999).
- [75] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*. 3 ed., New York: Wiley – Interscience. 671 (2001).
- [76] V. D. Athawale, S. S. Raut, *Eur. Polym. J.*36 (7), 1379–1386 (2000).
- [77] G. V. N. Rathna, P. R. Chatterji *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 38:1, 43–56 (2001).
- [78] Vilas D. Athawale,* Suresh L. Kolekar, and Sachin S. Raut, *Recent Developments in Polyurethanes and Poly(acrylates) Interpenetrating Polymer Networks*, *Polymer Reviews*, 43:1, 1–26 (2003).
- [79] M. Begum et al., *Journal of materials science*, 39 4615–4623 (2004).
- [80] Kim, Lee, and Kim, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 41, 267–274 (2004).
- [81] S. J. kim et al., *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2:811–820, (2005).
- [82] El-Din, Alla, and El-Naggar, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44, 291–297 (2007).
- [83] A. Bartolotta et al., *Phase behaviour of thermoplastic interpenetrating polymer networks by thermal and mechanical measurements :Philosophical Magazine*, 87, 723–730 (2007).

- [84] K. F. Mueller, S. J. Heiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 4043–4 069 (1982).
- [85] F. D. Roemer, L. H. Tateosian, *Dental Appliances having Interpenetrating Polymer Networks. US Patent 4,396,377*, August 2, (1983).
- [86] Z. S. Akdemir and N. K. Apohan, *Polym. Adv. Technol.* 18, 932–939 (2007).
- [87] L. V. Karabanova et al., *polymer engineering and science* (2008).
- [88] A. K. Bajpai and S. Kankane, *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 19, 1921–1933 (2008).
- [89] J. D. Bernai et I. Fankuchen, *J. Gen. Physiol.*, 25 111-165 (1941).
- [90] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* 9, 421 (1888).
- [91] O. Lehmann, *Z. Physikal. Chem.* 4, 462 (1889).
- [92] C. Robinson, J.C. Ward et R.B. Beevers, *Liquidcrystalline structure in polypeptide solutions. Part 2. Trans. Faraday Soc.*, 54 29-42 (1958).
- [93] R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, 22 918-921 (1969).
- [94] E. Dubois-Violette et E. Parodi, *Émulsions nématiques. Effets de champs magnétiques et effets piézoélectriques. J. Phys (Paris) Colloq*, 30, C4 57-64 (1969).
- [95] D. Churchill et J. V. Cartmell, *Display device containing minute droplets of cholesteric liquid crystals in a substantially continuous polymeric matrix. U.S. Patent 3, 600, 060*, (1971).
- [96] A. Shanks, *Liquid crystals devices. U.S Patent 4, 048,358*, (1977).
- [97] J. L Fergason, *Encapsulated liquid crystal and methods. U.S patent 4, 435,047* (1984).
- [98] H. G. Craighead, J. Cheng et S. Hackwood, *Appl. Phys. Lett.* 40 22-24 (1982).
- [99] J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu et S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.* 48 269-271 (1986).
- [100] N. Vaz, G. W. Smith et G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 146 1-15 (1987).
- [101] O. O. Prishchepa, A. V. Shabanov et V. Ya. Zyryanov, *Phys. Rev. E.* 72 (2005).
- [102] A. D. Kiselev, O. V. Yaroshchuk et L. Dolgov, *J. phys. Cond. Matt.* 16 7183-7197 (2004).
- [103] M. Mucha, *Progr. Polym. Sci.* 28, 837 (2003).
- [104] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
- [105] C. Shen, *Phase equilibrium and phase separation dynamics in PDLC*, (1995).
- [106] Y. S. Negi, I. Kawamura, Y. Suzuki, N. Yamamoto, Y. Yamada, M. Yakimoto, Y. Imai, *Mol. Cryst. Liq.* 239, 11 (1994).
- [107] F. Roussel, *Thèse de Doctorat*, Université du Littoral, Dunkerque (1996).
- [108] J. Prost. *The Smectic State Advances in Physics*, 33.N° 1.146 (1984).
- [109] P.J. Collings, *Liquid Crystals, Nature's Delicate Phase of Matter*, 2nd edition, Princeton University Press (1990).

- [110] A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer (eds.), *Polymer Liquid Crystals*, Academic Press, New York (1982).
- [111] D. Coates, *J. Mater. Chem.*5, 2063-2072 (1995).
- [112] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
- [113] Merck, *Licrilite brochure* (1994) : H. A. Tarry, *The Refractive Indices of Cyanobiphenyl Liquid Crystals*, Merck Ltd, Merck House, Poole (1967).
- [114] J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Withehead, B. G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*165, 511-532 (1988).
- [115] G. P. Montgomery, *Proc.SPIE*, 1080, 242-249 (1989).
- [116] P. Nolan, D. Coates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*8, 4, 75-83 (1991).
- [117] J. L. West, *Technological applications of dispersions*, Series: Surfactant Sciences Series 52, 349-371 (1994).
- [118] L. Bouteiller, P. Le Barny, *Liq. Cryst.*21, 157 (1996).
- [119] Merck, *Licrilite brochure* (1994) : H. A. Tarry, *The refractive Indices of Cyanobiphenil liquid Crystals*, Merck Ltd, Merck House, Poole (1967).
- [120] J. Billard, J. C. Buboiss, H. T. Ncuynen. *Nouv. J. de chimie*, 2, 535 (1978).
- [121] J.W. Doane, *Liquid Crystal Applications and Uses*, Ed. B. Bahadur, 361 (1990).
- [122] S. R. Challa, S. Wang, J. L. Koenig, *Appli Spectroscop*, 49.3, 267-272 (1995).
- [123] J.L. Fergason, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* 16, 68 (1985).
- [124] P.S. Drzaic, *J. Appl. Phys.*60, 2142 (1986).
- [125] J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 157, 427 (1988).
- [126] J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu, S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.*48, 269 (1986).
- [127] N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*146, 1 (1987).
- [128] B.-G. Wu, J. L. West, J. W. Doane, *J. Appl. Phys.* 62, 3925 (1987).
- [129] B. K. Kim, Y. S. Ok, C. H. Choi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 33, 707-713 (1995).
- [130] S. J. Im, J. H. Sung, W. Y. Park, D. S. Sakong., *Synth. Met.*71, 2203-2204 (1995).
- [131] Y. Hirai, S. Niiyama, H. Kumai, T. Gunjima, *Proc. SPIE 1257, Liquid Crystal Displays and Applications* (1990).
- [132] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.* 56, 12, 1547-1555 (1995).
- [133] N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*197, 83 (1991).
- [134] F. G. Yamagishi, L. J. Miller, *C.I. Van Ast Pro. SPIE 1080*,24 (1989).
- [135] F. Gyselinck, *Thèse de doctorat*, Université de Lille 1 (2000).

- [136] N. Gogibus, U. Maschke, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 375, 225-232 (2002).
- [137] T. Bouchaour, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (2003).
- [138] L. Bedjaoui, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (2006).
- [139] S. Kara Slimane, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2003).
- [140] R. Meziane, *Thèse de Doctorat*, Université de Lille 1 (2008).
- [141] B. Dali Youcef, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2009).
- [142] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1965).
- [143] O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic, New York (1979).
- [144] K. Kamide, *Thermodynamics of Polymer Solutions*, Chapitre 2, Elsevier Press, Tokyo, (1990).
- [145] P. Chen, *Phase Diagram Module in BioSim, Silicon Graphics* (1990).
- [146] F. Benmouna et al., *Macromol. Theory. Simul.* 9, 215-229 (2000).
- [147] S. Komura, H. Furukawa, *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*, New York, Plenum Press (1983).
- [148] Yves Lansac, *Thèse de doctorat*, Université de Nice (1993).
- [149] F. F. Abraham, *Homogeneous Nucleation Theory*, Academic Press, New York (1974).
- [150] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforschung*, 15A, 287 (1960).
- [151] B. Kronberg, I. Bassignana, D. Patterson, *J. Phys. Chem.* 82, 1714 (1978).
- [152] A. Dubault, C. Casagrande, M. Veyssie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 72, 189 (1982)
- [153] M. Ballauff, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 90, 1053 (1986).
- [154] M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 136, 175 (1986).
- [155] M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 4, 15 (1986).
- [156] F. Brochard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 289B, 229 (1979).
- [157] F. Brochard, J. Jouffroy, P. Levinson, *J. Phys. (Paris)* 45, 1125 (1984).
- [158] W.-K. Kim, T. Kyu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 250, 131 (1994).
- [159] T. Kyu, C. Shen, H.W- Chiu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 287, 27 (1996).
- [160] C. C. Ricardi et al., *Macromolecules*, 31, 1124-1132 (1998).
- [161] F. Roussel, U. Maschke, X. Coqueret, J.-M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 329A, 811, Part2 (1999).
- [162] F. Benmouna et al., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 37, 1841-1848 (1999).
- [163] N. Gogibus et al., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 39, 581-588 (2001).

- [164] N. Gogibus et al., *Eur. Polym. J.* 37, 6, 1079-1082 (2001).
- [165] F. Benmouna et al., *Macromol. Theory. Simul.* 7, 599-611 (1998).
- [166] M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 196, 47 (1991).
- [167] M. Warner, X.-J. Wang, *Macromolecules*, 25, 445 (1992).
- [168] X.-J. Wang, M. Warner, *Macromol. Theory. Simul.* 6, 37-52 (1997).
- [169] H. M. J. Boots, J. G. Kloosterboer, C. Serbutoviez, F. J. Touwslager, *Macromolecules* 29, 7683-7689 (1996).
- [170] K. Dusek, *J. Polym. Sci. C* 16, 1289 (1967).
- [171] C. Serbutoviez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. J. Touwslager, *Macromolecules* 29, 7690-7698 (1996).
- [172] F. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, M. Benmouna, *Macromolecules* 31, 4879-4890 (1998).
- [173] U. Maschke et al., *Macromolecules*, 32, 8866-8871 (1999).
- [174] U. Maschke et al., *Macromol. Chem. Phys.* 202, 1100-1104 (2001).
- [175] Z. S. Petrovic, W. J. MacKnight, R. Koningsveld, K. Dusek, *Macromolecules*, 20, 1088 (1987).
- [176] L. R. G. Treolar, *"The physics of Rubber Elasticity"*, 3rd edition, Clarendon Press, Oxford (1975).
- [177] E. M. Arruda, M. C. Boyce, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41(2), 389 (1993).
- [178] M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*, Clarendon Press, Oxford (1996).
- [179] B. Meissner, *Polymer*, 41, 7827 (2000).
- [180] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod (2002).
- [181] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics*, University Press, Oxford (2003).
- [182] I. M. Ward, J. Sweeney, *The mechanical properties of solid polymers*, Wiley (2004).
- [183] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of chain molecules*, Wiley, New York (1969).
- [184] V.W. Kuhn, F. Grunn, *KolloidZeitschrift*, 248 (1942).
- [185] H. James, E. J. Guth, *J. Chem. Phys.* 11, 455 (1943).
- [186] H. James, E. J. Guth, *J. Chem. Phys.* 15, 669 (1947).
- [187] M. Mooney, *J. App. Phys.* 11, 582 (1940).
- [188] R. S. Rivlin, *J. App. Phys.* 18, 44 (1947).
- [189] R. S. Rivlin, A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.* 10, 3 (1952).
- [190] G. J. Lake, A. G. Thomas, *Proc. R. Soc. London A*, 300, 108 (1967).

- [191] J. P. Fouassier, J. F. Rabek (eds.), *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Volume 1 (*Fundamentals and Methods*), Elsevier Applied Science, London(1993).
- [192] J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring – Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers, München (1995).
- [193] Value given by Merck Ltd, Merck House, Poole, Great Britain.
- [194] Value given by Merck KGa, Darmstadt, Germany.
- [195] Values given by Merck Encolab GmbH (Germany).
- [196] S. A. Carter, J. D. LeGrange, W. White, J. Boo, P. Wiltzius, *Dependence of the morphology of polymer dispersed liquid crystals on the UV polymerization process. J. Appl. Phys.* 81, 5992 (1997).
- [197] J. D. Margerum, A. M. Lackner, J. H. Erdmann, E. Sherman, *SPIE*, 1455, 27 (1991).
- [198] A. M. Lackner et al., *Japan Display*, 400 (1989).
- [199] U. Maschke, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, *J. Thermal Anal.* 51, 737, (1998).
- [200] V. Allouchery, F. Roussel, J. M. Buisine et U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 329, 227, (1999).
- [201] T. Bouchaour et al., *Liquid Cryst.* 27, 3, 413-420 (2000).
- [202] C. DECKER, *Polymérisation sous rayonnement U*, AM 3044, 35 (2000).
- [203] F. ABDOUN, *Thèse de doctorat*, Université de Lille, (2006).
- [204] F. Benmouna, L. Bedjaoui, U. Maschke, X. Coqueret, m. Benmouna, *Macromol. Theory Simul.* 7, 599-611, (1998).
- [205] J. W. Doane, *MRS Bulletin*, XVI, 22, (1991).
- [206] S. Zumer, *Phys. Rev. A*, 37, (1987).
- [207] D. A. Huggins, *Adv. Mater.* 14, 251, (2000).
- [208] V. A. Loiko, U. Maschke, Ya. Zuryanov, A. V. Konkolovich, and A. A. Mischevich, *Journal of Experimental and Theoretical Physique*, Vol. 107, NO. 4, pp. 692-698, (2008).
- [209] Y. Derouiche, *Thèse de doctorat*, Université USTHB, Algérie, (2010).
- [210] A. S. Boudenne, *Thèse de Magister*, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen, Algérie, (2000).

Table des figures

Figure I.1 : Influence de la position et de la densité des points de réticulation sur l'architecture des molécules branchées.....	8
Figure I.2 : Schéma représentant les gels dans leur deux états (collapsé et gonflé).....	9
Figure I.3 : l'alignement moyen des molécules dans les états: solide, liquide et cristal liquide.....	12
Figure I.4: structure de la Phase nématique : Dans un domaine, les molécules sont orientées suivant une direction privilégiée \vec{n} mais l'ordre de positionnement des molécules est similaire à celui existant dans un liquide normal.....	13
Figure I.5: a) structure d'une phase cholestérique b) orientation du directeur dans une phase cholestérique en fonction du bas de l'hélice.....	14
Figure I.6: c) Positionnement et orientation des molécules dans la phase cholestérique... 14	14
Figure I.7: a) structure de la phase Smectique A b) Photo de la phase smectique A par microscope polarisant.....	15
Figure I.8: Structure de la phase smectique B.....	15
Figure I.9 : a) structure de la phase smectique C b) Photo de la phase smectique (extraite à partir du microscope de polarisation).....	16
Figure I.10 : c) Positionnement et orientation des molécules dans la phase smectique. À gauche, un smectique A et à droite un smectique C.....	16
Figure I.11 : Modèle de l'indice de réfraction moyen d'une gouttelette de cristaux liquides.....	18
Figure I.12 : Dépendance des indices de réfraction n_e et n_o pour le cristal liquide 5CB avec la température ($\lambda=589\text{nm}$).....	19
Figure I.13: Disposition des molécules de cristal liquide dans une cellule TN.....	20
Figure I.14 : Les trois voies de préparation d'un film composite polymère/cristal liquide.....	24
Figure I.15 : a) Directeur nématique moyen d'une gouttelette de cristal liquide. b) Ellipsoïde des indices de réfraction.....	28
Figure I.16 : Principe de fonctionnement électro-optique d'une cellule PDLC en mode normal.....	30
Figure I.17: Courbe électro-optique « modèle » obtenue pour un film PDLC fonctionnant en mode normal.....	32
Figure I.18 : Configuration pour une gouttelette sphérique de cristal liquide.....	33
Figure II.1 : Structure chimique du Propylène-Glycol-DiAcrylates (PPGDA).....	37
Figure II.2 : Schéma représentant la taille du monomère Propylène-Glycol-DiAcrylates (PPGDA) à différents nombre de répétition.....	38
Figure II.3: Structures chimiques des différents constituants du mélange nématique E7..	39
Figure II.4 : Structure chimique du cristal liquide nématique 5CB.....	39
Figure II.5 : Structure chimique du photoamorceur.....	41
Figure II.6 : Spectre d'absorption du Photoamorceur Lucirin TPO.....	41
Figure II.7 : La lampe LC3.....	43
Figure II.8 : Le spectre de la lampe LC3 et la variation de sa dose en fonction du temps	43
Figure II.9 : Schéma du montage utilisé pour l'étude optique.....	44

Figure II.10: Photographie du dispositif expérimental de l'analyse électro-optique.....	45
Figure II.11 : Photographie du dispositif expérimental de l'analyse thermo-optique.....	45
Figure II.12: Photographie du dosimètre.....	46
Figure II.13: Etude de la dose émise par la source LC3 dans le temps à différent distances.....	48
Figure II.14: Evolution de la dose émise par la source LC3 pour trois distances.....	50
Figure II.15: La température de transition vitreuse du polymère T_g (TPGDA) et la température nématique isotrope du cristal liquide T_{NI} (E7).....	52
Figure II.16: Photographie de la sonde thermique.....	54
Figure II.17 : Dispositif de mesure pour l'analyse thermo-microscopique.....	55
Figure II.18: Photographie du dispositif de mesure thermo-optique.....	56
Figure II.19: Le cycle thermique du système TPGDA/E7 durant les mesures MOP.....	57
Figure II.20 : Le cycle thermique du système TPGDA/5CB durant les mesures MOP....	57
Figure III.1 : Lumière transmise par le mélange TPGDA/E7 (30/70%) irradié à une distance de 1cm par une dose $11657,5\text{mJ/cm}^2$	60
Figure III.2 : Dispositif expérimental de la mesure de la température.....	61
Figure III.3 : Profils de température d'une résine acrylique irradiée à deux intensités lumineuses.	65
Figure III.4 : (-a-) Photographie de la cellule sans mélange (-b-) la source LC3 et la sonde thermique	66
Figure III.5 : Mesure continue et discontinue de la température de la cellule sans mélange irradié à 1cm.....	66
Figure III.6 : Mesure continue et discontinue de la température de la cellule sans mélange irradié à 2cm.....	67
Figure III.7 : Mesure continue et discontinue de la température de la cellule sans mélange irradié à 3,5cm.....	67
Figure III.8: Evolution de la température de la cellule sans mélange pour les trois distances.....	68
Figure III.9 : Température de la sonde mesurée dans l'air libre à une distance de 3,5cm	69
Figure III.10 : Température du monomère TPGDA pur en présence du laser.....	70
Figure III.11 : Température du monomère TPGDA pur en absence du laser.....	70
Figure III.12 : Température du mélange TPGDA/5CB sans photoamorceur.....	72
Figure III.13 : Température du mélange TPGDA/E7 sans photoamorceur.....	72
Figure III.14 : Variation de la température du mélange TPGDA/Lucirin TPO sans cristal liquide.....	74
Figure III.15 : Température du mélange TPGDA/5CB avec et sans photoamorceur lucirin-TPO mesuré à 1cm.....	76
Figure III.16 : Température du mélange TPGDA/5CB avec et sans photoamorceur lucirin-TPO mesuré à 2cm.....	76
Figure III.17 : Température du mélange TPGDA/5CB avec et sans photoamorceur lucirin-TPO mesuré à 3,5cm.....	77
Figure III.18 : Evolution de la température du mélange TPGDA/5CB/TPO (30/70%) pour trois distances.....	78

Figure III.19 : Température du mélange TPGDA/E7 avec et sans photoamorceur lucirin TPO irradié à 1cm.....	80
Figure III.20 : Température du mélange TPGDA/E7 avec et sans photoamorceur lucirin TPO irradié à 2cm.....	81
Figure III.21 : Température du mélange TPGDA/E7 avec et sans photoamorceur lucirin TPO irradié à 3,5cm.....	81
Figure III.22 : Evolution de la température du mélange TPGDA/E7/TPO (30/70%) pour trois distances.....	82
Figure IV.1 : Transmission des mélanges TPGDA/5CB irradiés durant 9,75s à une distance 1cm.....	89
Figure IV.2 : Transmission des films TPGDA/5CB irradiés à une distance de 1cm.....	90
Figure IV.3 : (-a-) Variation de la transmission des films TPGDA/5CB en fonction de la dose UV, irradiés à une distance 1cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3.....	92
Figure IV.4 : Morphologie du système TPGDA/5CB (30/70%) irradié à une distance de 1cm à différentes températures	93
Figure IV.5 : Variation de la transmission des films TPGDA/5CB, dans le temps, irradié à 2cm pour deux doses	94
Figure IV.6 : (-a-) Effet de la dose UV sur le comportement de la transmission des mélanges TPGDA/5CB irradiés à une distance de 2cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3	95
Figure IV.7 : Morphologie du système TPGDA/5CB (30/70%), irradié à une distance de 2cm, à différentes températures	96
Figure IV.8 : Variation de la transmission des mélanges TPGDA/5CB irradiés à une distance de 3,5cm par deux doses	97
Figure IV.9 : (-a-) Effet de la dose sur le comportement de la transmission des mélanges TPGDA/5CB irradié à une distance de 3,5cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3.....	99
Figure IV.10 : Morphologie du système TPGDA/5CB (30/70%), irradié à une distance de 3,5cm à différentes températures.....	100
Figure IV.11 : Effet de la distance D sur le comportement de la relaxation de la transmission du système TPGDA/5CB (30/70%)	101
Figure IV.12 : Effet de la distance D sur le comportement de la cinétique de séparation de phase (domaine 2) du système TPGDA/5CB (30/70%)	102
Figure IV.13 : (-a-) Effet de la dose sur le comportement de la transmission des films PPGDA540/5CB irradiés à une distance de 3,5cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3.....	104
Figure IV.14 : Morphologie du système PPGDA540/5CB (30/70%), irradié à une distance de 3,5cm à différentes températures.....	106
Figure IV.15 : (-a-) Effet de la dose sur le comportement de la transmission des films PPGDA900/5CB irradiés à une distance de 3,5cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine	

3.....	108
Figure IV.16 : Morphologie du système PPGDA900/5CB (30/70%), irradié à une distance de 3,5cm à différentes températures.....	109
Figure IV.17 : Cinétique de la relaxation de la transmission du mélange PPGDA/5CB (30/70%) pour trois masses molaires du monomère.....	111
Figure IV.18 : Comportement de la cinétique de séparation de phase (zone 2) du mélange PPGDA/5CB (30/70%) pour trois masses molaires du monomère	111
Figure IV.19 : Morphologie des films PPGDA/5CB (30/70%) irradiés à 3,5cm pour trois masses molaires.....	112
Figure IV.20 : Transmission des films TPGDA/E7 irradiés durant 9,75s à une distance de 1cm.....	115
Figure IV.21 : Transmission des films TPGDA/E7 irradiés durant 60,06s à une distance de 1cm.....	115
Figure IV.22 : (-a-) Transmission des films TPGDA/E7 (30/70%) irradiés par différentes doses en UV, (-b-) Comportement de la transmission dans le domaine 3.....	117
Figure IV.23 : Morphologie du système TPGDA/E7 (30/70%), à différentes températures, irradié à une distance de 1cm par une dose $14225,6\text{mJ}/\text{cm}^2$ (temps d'irradiation 60,06s).....	118
Figure IV.24 : Transmission des films TPGDA/E7 de concentration (30/70%), irradiés (-a-) durant 9,75s, (-b-) durant 60,06s, à une distance $D=2\text{cm}$	119
Figure IV.25 : (-a-) Transmission des films TPGDA/E7 (30/70%) en fonction de dose UV irradiés à une distance $D=2\text{cm}$, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3.....	121
Figure IV.26 : Morphologie du système TPGDA/E7 (30/70%) en fonction de la température, irradié à une distance $D=2\text{cm}$ durant 60,06s par une dose $4788,4\text{mJ}/\text{cm}^2$	122
Figure IV.27 : Transmission des films TPGDA/E7 (30/70%) irradiés (-a-) durant 9,75s, (-b-) durant 60,06s, à une distance de 3,5cm.....	124
Figure IV.28 : (-a-) Transmission des films TPGDA/E7 (30/70%) en fonction de la dose UV, irradiés à une distance $D=3,5\text{cm}$, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3.....	125
Figure IV.29 : Morphologie du système TPGDA/E7 (30/70%) à différentes températures, irradié durant 60,06s à une distance de 3,5cm par une dose $2254,4\text{mJ}/\text{cm}^2$	126
Figure IV.30: (-a-) Effet de la distance D sur la relaxation de la transmission des films TPGDA/E7 (30/70%), irradiés pendant 60,06s, (-b-) Comportement de la transmission dans le domaine 2 pour trois distances	128
Figure IV.31 : Morphologie du système TPGDA/E7 (30/70%) irradié durant 60,06s par la lumière UV pour trois distances D	129
Figure IV.32: Cinétique de la transmission des films TPGDA/E7 (40/60%), irradiés durant 9,75s par une dose $1615\text{mJ}/\text{cm}^2$ à une distance de 1cm	131
Figure IV.33: Cinétique de la transmission des films TPGDA/E7 (40/60%), irradiés durant 60,06s par une dose $14225,6\text{mJ}/\text{cm}^2$ à une distance de 1cm	131
Figure IV.34 : (-a-) Transmission des films TPGDA/E7 (40/60%), en fonction de doses	

UV, irradiés à une distance de 1 cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3.....	133
Figure IV.35 : Morphologie du système TPGDA/E7 (40/60%) à différentes températures, irradié durant 60,06s à une distance de 1cm par une dose 14225,6mJ/cm ²	134
Figure IV.36 : (-a-) Transmission des films TPGDA/E7 de concentration (40/60%) en fonction de la doses UV, irradiés à une distance de 2cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3.....	135
Figure IV.37 : Morphologie du système TPGDA/E7 (40/60%), à différentes températures, irradié durant 60,06s à une distance de 2cm par une dose 4788,4mJ/cm ² ...	136
Figure IV.38 : (-a-) Transmission des films TPGDA/E7 de concentration (40/60%) en fonction de doses UV, irradiés à une distance de 3,5cm, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2, (-c-) comportement de la transmission dans le domaine 3.....	138
Figure IV.39 : Morphologie du système TPGDA/E7 (40/60%) à différentes températures, irradié à une distance de 3,5cm par une dose 2254,4mJ/cm ²	139
Figure IV.40 : (a-) Effet de la distance D sur la transmission des films TPGDA/E7 (40/60%) durant 60,06s, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2.....	141
Figure IV.41 : Transmission des films TPGDA/E7 de concentration (50/50%) en fonction de doses UV irradiés à une distance de 3,5cm	142
Figure IV.42 : (-a-) Transmission des mélanges TPGDA/E7 a différentes concentrations irradiés par une dose 2254,4mJ/cm ² à une distance D=3,5cm durant 60,06s, (-b-) comportement de la transmission dans le domaine 2.....	144
Figure IV.43 : Morphologie des mélanges TPGDA/E7 irradiés par une dose 2254,4mJ/cm ² durant 60,06s en fonction de la concentration en CL-E7.....	145
Figure IV.44 : (-a-) Effet de la nature du cristal liquide sur la transmission des systèmes à base de TPGDA irradiés par une dose 2254,4mJ/cm ² (60,06s) à une distance de 3,5cm, (-b-) variation de la transmission des systèmes dans de le domaine 2.....	147
Figure IV.45 : Morphologie des films composites TPGDA/E7 et TPGDA/5CB (30/70%) irradiés par une dose 2254,4mJ/cm ² à une distance de 3,5cm	148

Table des tableaux

Tableau II.1 : Les paramètres caractéristique des trois monomères acryliques.....	38
Tableau II.2 : Les paramètres caractéristique des deux cristaux liquide.....	40
Tableau II.3 : Variation de la dose UV de la source LC3 en fonction du temps d'irradiation mesuré à 1cm.....	47
Tableau II.4 : Variation de la dose UV de la source LC3 en fonction du temps d'irradiation mesuré à 2cm.....	47
Tableau II.5 : Variation de la dose UV de la source LC3 en fonction du temps d'irradiation mesuré à 3,5cm.....	48
Tableau II.6 : Les paramètres (a) et (b) de la fonction Dose=f(D).....	49
Tableau III.1 : Température d'équilibre de la cellule T_{\max} en absence du mélange pour trois distances.....	68
Tableau III.2 : Température T_{\max} du mélange TPGDA/5CB/TPO (30/70%) pour trois distances	78
Tableau III.3 : Température T_{\max} du système TPGDA/E7/TPO (30/70%) pour trois distances.....	82
Tableau IV.1 : Temps de relaxation des systèmes TPGDA/5CB (30/70%) irradié durant 60,06s à deux distances	102
Tableau IV.2 : Temps de relaxation des systèmes PPGDA/5CB (30/70%) pour trois masses molaires moyennes en nombre du monomère	113
Tableau IV.3 : Temps de relaxation des systèmes TPGDA/E7 (30/70%) pour trois distances	127
Tableau IV.4 : Temps de relaxation des systèmes TPGDA/E7 (40/60%) pour six doses en UV	132

This article was downloaded by: [Institutional Subscription Access]

On: 21 July 2011, At: 07:07

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl20>

Unusual Phase Separation Kinetics of Polyacrylate/E7 Blends

Z. Hadjou Belaid^a, L. Méchernène^a & U. Maschke^b

^a Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Aboubekr Belkaïd de Tlemcen, Tlemcen, Algeria

^b Unité Matériaux et Transformations (UMET), Université de Lille 1 - Sciences et Technologies, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Available online: 14 Jun 2011

To cite this article: Z. Hadjou Belaid, L. Méchernène & U. Maschke (2011): Unusual Phase Separation Kinetics of Polyacrylate/E7 Blends, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 544:1, 157/[1145]-164/[1152]

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2011.569290>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan, sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Unusual Phase Separation Kinetics of Polyacrylate/E7 Blends

Z. HADJOU BELAID,¹ L. MÉCHERNÈNE,¹ AND U. MASCHKE²

¹Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Aboubekr Belkaïd de Tlemcen, Tlemcen, Algeria

²Unité Matériaux et Transformations (UMET), Université de Lille 1 – Sciences et Technologies, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

The transmission versus time curves of in-situ UV-cured Tripropyleneglycoldiacrylate (TPGDA)/E7 films reveal three regions: A first domain corresponding to a transparent film of the initial TPGDA/E7 mixture before exposure to UV light. In the second time domain, the sample exhibits a fast relaxation process just after the beginning of the UV irradiation of the monomer/LC blend. A surprising third domain, characterised by an enhancement of the film transparency, is observed at longer relaxation times. This process, covering a period of time going from several milliseconds to minutes, depends on the conditions of sample preparation and film thickness.

Keywords Liquid crystal; monomer; phase separation kinetics; relaxation times; ultraviolet irradiation

1. Introduction

Polymer Dispersed Liquid Crystals (PDLCs), discovered some twenty five years ago by Ferguson [1,2] and extensively studied by a large number of laboratories [3–14], represent great potential for a variety of electro-optical applications such as smart windows [3,4] and information displays. In their most common form, PDLC films are made of micron-sized liquid crystalline (LC) domains dispersed in a solid polymer matrix. The orientation of the LC molecules inside the domains change upon application of an electrical field and under certain conditions, the intensity of the transmitted light can be varied between an opaque off-state to a transparent on-state. These systems are generally prepared by a technique of phase separation induced by polymerization/crosslinking reactions (PIPS) of monomers under

Address correspondence to U. Maschke, Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR CNRS N° 8207, Bâtiment C6, Université de Lille 1 – Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France. Tel.: 0033 3 20 33 63 81; Fax: 0033-3-20 43 43 45; E-mail: ulrich.maschke@univ-lille1.fr

irradiation by UV light. The growth of the polymer network and the formation of LC domains lead to a drop of the optical transmission [5].

In this work, different processes were investigated during the preparation of PDLC films [10,15] by the phase separation method [15–17] under UV irradiation. Model mixtures were considered to understand the kinetics of polymerization and phase separation which show unusual relaxation phenomena [11,12]. During polymerization/crosslinking reactions the LC molecules become less miscible with the growing polymer. The length of polymer chains formed increases as polymerization proceeds; then the mixture will separate in two phases, one consisting of the isotropic chemically crosslinked polymeric network and the other consisting of isolated LC domains [6,7].

In this study of the kinetics of phase separation, the transmitted light was measured as function of time without applying an electric field, before, during and after the period of UV-light exposure. The optical transmission was measured until a constant value was reached indicating that the system was chemically and thermodynamically stable.

2. Experimental Part

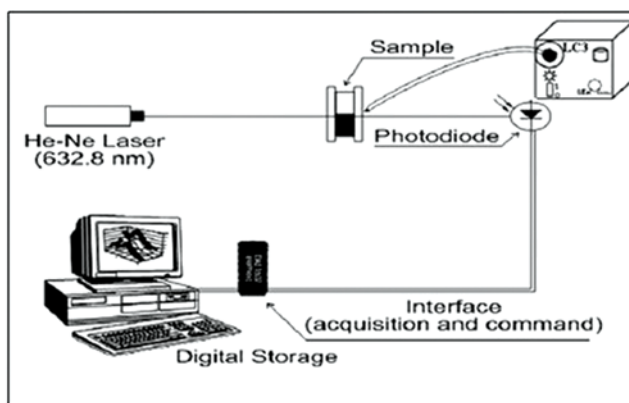
2.1. Materials and Sample Preparation

The commercial liquid crystal E7 was employed, provided by Merck KG (Darmstadt), which represents a mixture of four cyanobiphenylene derivatives. This LC mixture exhibits a nematic-isotropic transition temperature at $T = 60^{\circ}\text{C}$ and presents a large nematic phase between -62°C and $+60^{\circ}\text{C}$. Tripropyleneglycol-diacrylate (TPGDA), obtained by Cray Valley (France), was used as difunctional monomer.

Initial mixtures containing 30 weight-percent (wt.%) of monomer, 70 wt.% of E7, and 1 wt.% (of the weight of the monomer) of a photoinitiator (Lucirin TPO, from BASF) were mixed together for several hours until the mixture became homogeneous. For optical investigations, the initial reactive mixtures were sandwiched between two standard glass plates. The film thickness of the polymer/LC films was measured by a micrometer calliper (Mitutoyo, uncertainty $\pm 1\ \mu\text{m}$).

2.2. Experimental Methods

The polymerization and crosslinking processes were induced by a LC-03 (Fig. 1) irradiation source (from Hamamatsu), equipped with a Xenon lamp covering the spectrum between 250 and 800 nm, and an optical fiber. The samples prepared as mentioned above were exposed to UV irradiation at distances of 3.5 cm and 1 cm from the end of the optical fiber. The light intensity was kept constant at its highest level, and the exposure time of the samples was varied between 10 s and 60 s by using an automatic shutter. In general, the same experiment was repeated six times to check for reproducibility of the results. No temperature control during the irradiation processes has been performed; the experiments were carried out at room temperature (293 K). A standard set-up including a laser, a sample holder and a photodiode together with a computer controlled data acquisition was employed for studies of optical properties. The transmission of unpolarized He-Ne laser light ($\lambda = 632.8\ \text{nm}$) passing perpendicular through the monomer/LC film



(a)



(b)

Figure 1. (a) Set-up for measuring optical transmission properties and UV exposure of monomer/LC films; (b) Source of Ultraviolet (UV) irradiation (Hamamatsu LC-3). (Figure appears in color online.)

was measured as function of time without applying an electrical field. The distance between photodiode and sample was about 32 cm and the angle between the optical fiber and the axis laser/sample/photodiode was 38° (see Fig. 1).

Measurements of the light transmitted by the films was made in the homogeneous state during 20 s, followed by data acquisition during 300 s covering the exposure time to UV light (10 s and 60 s) and the relaxation time after the end of sample illumination. Consecutive measurements of transmittance, in the absence of irradiation, were conducted during 30 s every 5 min, up to a total evaluation period of 30 min. The transmittance data were corrected using appropriate calibration standards.

3. Results and Discussion

Figures 2–5 show the kinetics of phase separation of the TPGDA/E7 system obtained by measuring the light transmission of samples which were exposed to

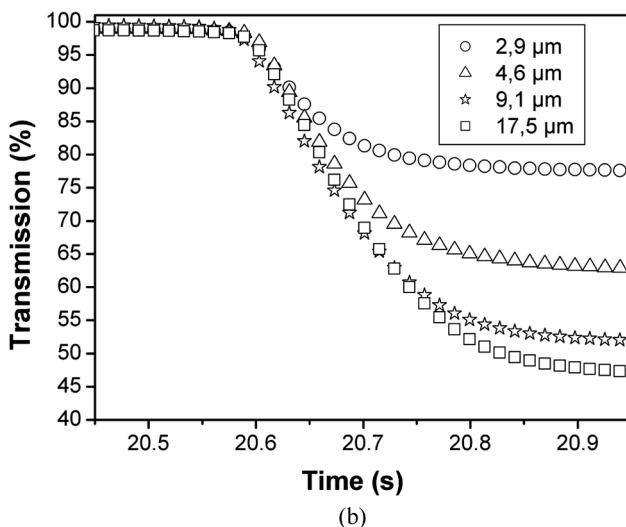
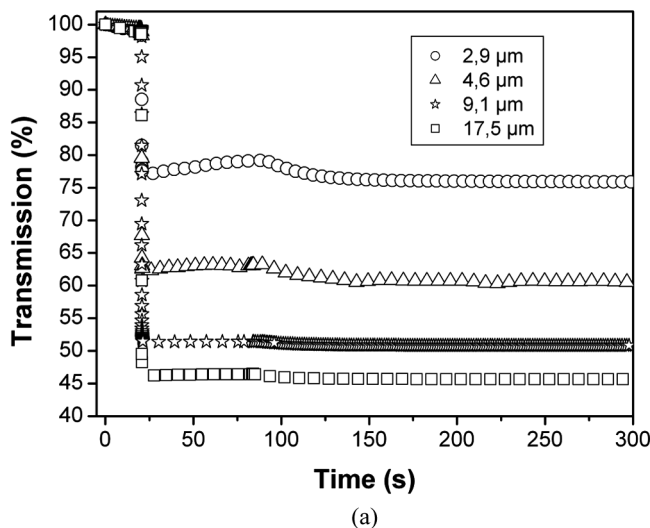
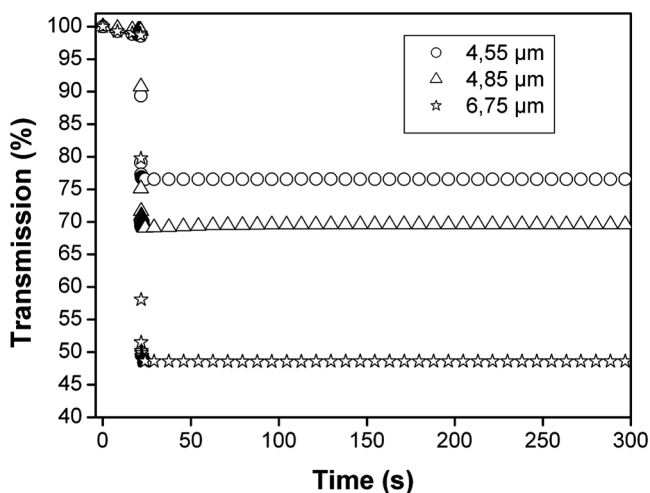


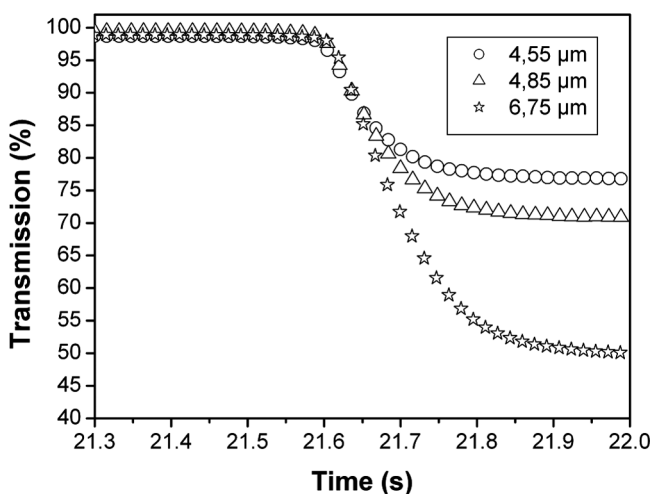
Figure 2. (a) Optical transmission of 30 wt.% TPGDA/70 wt.% E7 films exposed to UV-light. Exposure time = 60 s, the distance between the optical fiber and sample was 3.5 cm. (b) Zoom of Figure 2a between $t = 20.45$ s and $t = 20.95$ s.

UV light during 10 s (Figs. 3 and 5) and 60 s (Figs. 2 and 4). Two different distances between the end of the optical fiber and the sample, 3.5 cm (Figs. 2 and 3) and 1 cm (Figs. 4 and 5), were considered to vary kinetics of polymerization and phase separation. The fiber-sample distance of 3.5 cm was chosen as the lower limit to achieve a complete monomer/polymer conversion, whereas the fiber-sample distance of 1 cm corresponds to 100% monomer conversion and fast reaction kinetics.

The results indicate that the period of UV exposure of the sample has a significant effect on the evolution of film transmission. The transmission versus time curves of several samples reveal three distinguished domains: the first one, observed before the application of UV light, is characterized by high transmission values attesting



(a)



(b)

Figure 3. (a) Optical transmission of 30 wt.% TPGDA/70 wt.% E7 films exposed to UV-light. Exposure time = 10 s, the distance between the optical fiber and sample was 3.5 cm. (b) Zoom of Figure 3a between $t = 21.30$ s and $t = 22.00$ s.

that the films are optically homogenous. In the second domain, which begins just after the application of UV light, the sample exhibits a fast relaxation process. Since the polymerization rate under UV light is generally quite fast and the subsequent phase separation is also a rapid process, the initial growth of LC domains induces a strong light scattering and hence a sharp decrease of the transmission. A third time domain was also observed, characterized by an unusual enhancement of the film transparency, at longer relaxation times.

Figures 2 and 3, obtained at the same fiber-sample distance from two different UV-exposure periods, 60 s and 10 s, respectively, show that these relaxation

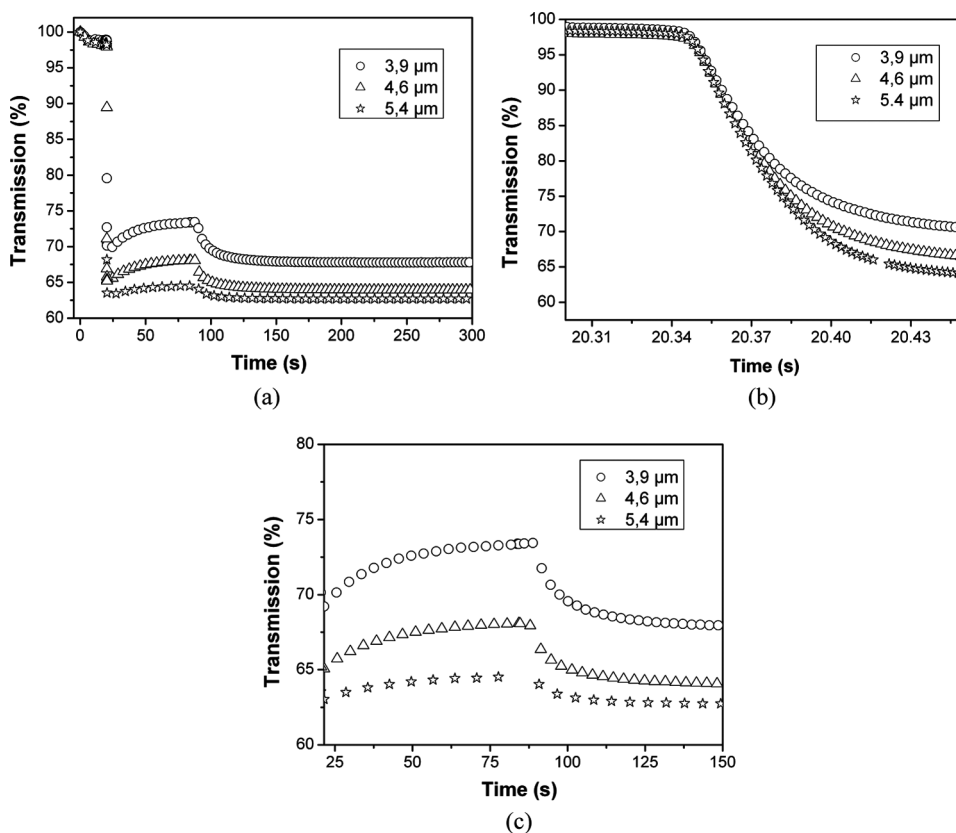


Figure 4. (a) Optical transmission of 30 wt.% TPGDA/70 wt.% E7 films exposed to UV-light. Exposure time = 60 s, the distance between the optical fiber and sample was 1 cm. (b) Zoom of Figure 4a between $t = 20.30$ s and $t = 20.44$ s. (c) Zoom of Figure 4a between $t = 21.5$ s and $t = 150$ s.

processes depend on the illumination time thus on the overall dose received by the films. As expected, the kinetics of phase separation became faster when the UV dose was increased, and the transmission values in the final OFF state decreased correspondingly, depending on the film thickness.

The re-enhancement of the transmission values occurring after the sharp decrease of the relaxation curves, as shown in Figures 2a, 4a/c, and 5a/c, reveal that an unusual effect took place. This increase of the transmission is probably due to a heating of the films induced by the infrared part of the spectrum of the UV source. In this case of prolonged irradiation time, temperature of samples may exceed the phase transition temperature to the isotropic phase, so that polymerization/crosslinking processes continue in the homogeneous one-phase region. The curves of all figures show that this thermal effect, observed at longer UV irradiation times, was more significant in the case of short optical fiber-sample distances. Such an effect is clearly observed in Figures 4a/c and 5a/c corresponding to the lower fiber-sample distance (1 cm). In Figures 2a and 4a/c, where the UV exposure time was kept constant at 60 s, the relaxation curves indicate that the unusual thermal effect was less significant

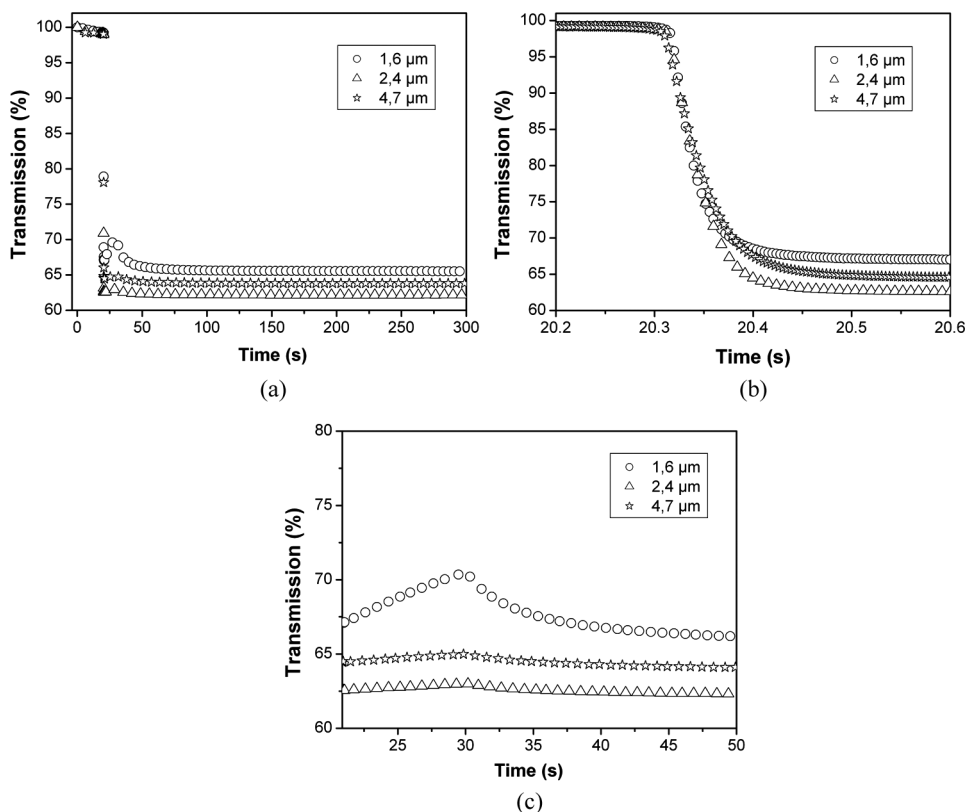


Figure 5. (a) Optical transmission of 30 wt.% TPGDA/70 wt.% E7 films exposed to UV-light. Exposure time = 10 s, the distance between the optical fiber and sample was 1 cm. (b) Zoom of Figure 5a between $t = 20.2$ s and $t = 20.6$ s. (c) Zoom of Figure 5a between $t = 20.9$ s and $t = 50$ s.

in the case of large distances between the optical fiber and the film. Interestingly, the fast decrease of transmission, the enhancement effect, and the final transmittance values depend on the distance between the optical fiber and the sample.

4. Conclusions

PDLC films, prepared by in-situ UV-irradiation using a PIPS process, were investigated in order to understand the phenomena related to the kinetics of polymerization/crosslinking and polymer/LC phase separation. E7 as LC and TPGDA as prepolymer, were mixed together to form a homogeneous transparent system. A fast decrease of the transmission was observed when the films are exposed to UV-irradiation. Furthermore, the results show a significant re-enhancement of the transmission values probably due to an increase of the temperature of the samples by the infrared part of the spectrum of the powerful UV source. For high UV dose values, the temperature of the films can exceed the phase transition temperature from the nematic to the isotropic phase. This phenomenon strongly depends on the distance between the end of the optical fiber and the sample, the chosen monomer/LC system, film thickness, and the architecture of the polymeric system.

References

- [1] Fergason, J. L. (1984). *US Patent* 4,435,047.
- [2] Fergason, J. L. (1985). *SID Dig.*, 16, 68.
- [3] Gu, C., Xu, Y., Liu, Y., Pan, J. J., Zhou, F., & He, H. (2003). *Opt. Mater.*, 23, 219.
- [4] Lampert, C. M. (2004). *Mater. Today*, 7, 28.
- [5] Doane, J. W., Golemme, A., West, J. L., Whitehead, J. B., & Wu, B. G. (1988). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 165, 511.
- [6] Carter, S. A., LeGrange, J. D., White, W., Boo, J., & Wiltzius, P. (1997). *J. Appl. Phys.*, 81, 5992.
- [7] Wang, M., Li, W., Zou, Y., & Pan, C. (1997). *J. Phys. D*, 30, 1815.
- [8] Cahn, J. W. (1968). *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242, 166.
- [9] Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, New York.
- [10] Nephew, J. B., Nihei, T. C., & Carter, S. A. (1998). *Phys. Rev. Lett.*, 80, 3276.
- [11] Xia, J., Wang, J., Lin, Z., Qiu, F., & Yang, Y. (2006). *Macromolecules*, 39, 224.
- [12] Lin, Y.-H., Ren, H., Wu, Y. H., Liang, Y., & Wu, S. T. (2005). *Opt. Express*, 13, 468.
- [13] Qian, T., Kim, J. H., Kumar, S., & Taylor, P. L. (2000). *Phys. Rev.*, E 61, 4007.
- [14] Kim, J. Y., & Palffy-Muhoray, P. (1991). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 202, 93.
- [15] Zhang, W., Lin, J., Yu, T., Lin, S., & Yang, D. (2003). *Europ. Polym. J.*, 39, 1635.
- [16] Hadjou Belaid, Z., Méchernène, L., Maschke, U. (2009). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 502, 29.
- [17] Park, S., Kim, H.-K., & Hong, J. W. (2010). *Polym. Testing*, 29, 886.

Résumé : Ce travail porte sur l'étude de la cinétique de séparation de phases dans les mélanges composites polymères/cristaux liquides de type PDLC. Ces systèmes, qui se présentent, en général, sous forme de films minces constitués d'une dispersion de micro ou nano-gouttelettes de cristal liquide dans une matrice de polymère, sont élaborés par séparation de phases induite par photopolymérisation sous rayonnement ultra-violet (UV) en présence d'un photoamorceur. Des mélanges constitués de monomères, de différentes masses moléculaires, et de deux types de cristaux liquides, de différentes concentrations, ont été étudiés dans le but de comprendre et de quantifier la cinétique de séparation de phases qui contrôle grandement la structure de ces matériaux, comme la morphologie des domaines de cristal liquide qui ont une influence cruciale sur leurs propriétés électrooptiques. L'investigation de la cinétique de séparation de phases est faite par la mesure de la relaxation de la transmission lumineuse à l'aide d'un banc optique complété par une caractérisation thermique et une microscopie optique à lumière polarisée. Les résultats obtenus ont montré une décroissance rapide de la transmission due à la formation de gouttelettes de CL, suivie d'un rehaussement de cette transmission dû à un effet thermique engendré par la réaction exothermique de photopolymérisation, la diffusivité thermique entre les constituants du mélange monomères/CL, la partie IR du spectre et la forte intensité des rayonnements UV émise par la source LC3. Les films PDLC élaborés présentent des morphologies différentes selon la composition du mélange initial, de la dose UV, de la masse molaire du monomère et de la nature du CL.

Mots clés : Séparation de phases - cristaux liquides - matrice de polymère – photopolymérisation - PDLC.

Abstract : His work focuses on the study of the kinetics of phases separation in polymer composites mixtures/liquid crystals. These systems, which are generally in the form of thin films consisting of a dispersion of micro or nano-droplets of liquid crystal in a polymer matrix, are prepared by phase separation induced by photopolymerization under ultra-violet (UV) in the presence of a photoinitiator. Mixtures of monomers of different molecular weights, and two types of liquid crystals, of different concentrations were studied in order to understand and quantify the kinetics of phase separation which greatly control the structure of these materials, as the morphology of liquid crystal domains which have a crucial influence on their electro-optical properties. The investigation of the kinetics of phases separation is made by measuring the relaxation of the light transmission with an optical bench supplemented by a thermal characterization and optical microscopy with polarized light. The results showed a rapid decrease of the transmission of the LC droplet formation, followed by an enhancement of the transmission due to a thermal effect generated by exothermic curing, thermal diffusivity between components of the mixture monomers / LC, IR spectrum and high intensity of UV radiation emitted by the source LC3. PDLC films prepared exhibit different morphologies depending on the composition of the initial mixture, the UV dose, the molar mass of the monomer and the nature of the LC.

Keywords: Phases separation - liquid crystal - polymer matrix – photopolymerization – PDLC.

ملخص: هذا العمل يركز على دراسة حركية انقسام الأطوار في الخلائط المركبة من البولمر و الكريستال السائل من النوع PDLC. هته المواد التي تتواجد بصفة عامة على شكل أغشية رقيقة مركبة من تشتت جزيئات من قياس الميكرو او النانو من الكريستال السائل داخل مصفوفة من البوليمر, محضرة عن طريق انقسام الأطوار الناتج عن البلمرة الضوئية بواسطة أشعة فوق البنفسجية (UV) بوجود الفوتوانسياتور (Photoamorceur).

الخلائط المكونة من منوميرات بمختلف الكتل المولية ونوعان من الكريستال السائل بمختلف التراكيز, قد درست بهدف فهم وتقدير حركية انقسام الأطوار التي تأثر بصفة كبيرة على صيغة هته المواد, مثل مورفولوجية مجالات الكريستال السائل الذي لديه تأثير بدوره على خصائصها الكهروضوئية. ان دراسة حركية انقسام الأطوار قد تمت عن طريق قياس الأشعة الضوئية العابرة بواسطة خزان ضوئي, مكملة بدراسة حرارية و دراسة مجهرية ضوئية بضوء قطبي. النتائج المتحصل عليها اثبتت وجود انخفاض سريع لكمية الضوء العابرة ناتج عن تشكل جزيئات من الكريستال السائل, متبوعة بارتفاع في نسبة الضوء العابر ناتج عن فعل حراري مولد عن طريق التفاعل الحراري و الذي يسمى البلمرة الضوئية, الانتشار الحراري بين مكونات الخليط مونومر/الكريستال السائل, الأشعة تحت الحمراء من الطيف, و الشدة المرتفعة للأشعة فوق البنفسجية الصادرة من المصدر LC3.

الأغشية Les films PDLC المنتجة تتميز بمورفولوجيات مختلفة باختلاف تركيبة المزيج الأولي, مقدار الأشعة فوق البنفسجية, الكتلة المولية للمونومر وطبيعة الكريستال السائل.

مصطلحات علمية : انقسام الأطوار - الكريستال السائل - مصفوفة من البولمر - البلمرة الضوئية - PDLC.