

N° d'ordre :

**Université ABOU-BEKR
BELKAID
Tlemcen, Algérie**

**Université des Sciences et
Technologie
Lille, France**



Thèse

présentée par

M^{me} ABDOUNE Née BENKHALED Fatima-Zohra

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

Option : Polymères

**Préparation et Caractérisation de
Matériaux composites polymères / cristaux
liquides.**

Soutenue le 04 juillet 2006 devant la commission d'examen

Rapporteurs :

- Professeur Michel DUMON, Université de Bordeaux, France.
- Professeur Driss AINAD-TABET, Université de Sidi-Bel-Abbes, Algérie.

Examineurs :

- Professeur Boufeldja TABTI, Université de Tlemcen, Algérie. Président de jury.
- Professeur Christian LEGRAND, Université du Littoral à Calais, France. Examineur.
- Docteur Ulrich MASCHKE, Chargé de recherche CNRS, Université de Lille, Directeur de thèse.
- Docteur Lahcène MECHERNENE, Maître de Conférence, Université de Tlemcen, Algérie, Directeur de thèse.

Remerciements

Je tiens à remercier sincèrement M. Ulrich Maschke, Chargé de Recherche au CNRS, mon directeur de thèse, pour la partie française. Qu'il trouve en ces mots, toute ma gratitude et toute ma reconnaissance pour le travail accompli durant ces quatre dernières années. J'ai eu à apprendre avec lui, beaucoup de choses dans le domaine de la Science. J'ai appris avec lui la passion pour la recherche, la discipline dans le travail et la logique dans les idées. Merci pour toutes les connaissances partagées dans le domaine des PDLC. Merci pour ta grande disponibilité, et ton immense patience. Un grand merci pour m'avoir encouragé et aidé à participer à de nombreuses conférences internationales notamment lors des congrès en France, en Allemagne et en Slovénie.

Je tiens aussi à remercier sincèrement, M. Lahcène Mechernene, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, mon directeur de thèse pour la partie algérienne. Qu'il trouve en ces mots, toute ma gratitude pour le travail accompli. Un grand merci pour ton expertise, ta gentillesse ainsi que ta grande disponibilité

Je tiens à remercier M. Benmouna, Professeur à l'Université de Tlemcen, de m'avoir accepté au sein de l'équipe PDLC et donné l'opportunité de réaliser le travail de cette thèse au Laboratoire de Recherche Macromoléculaire.

Tous mes remerciements à THALES, pour la confiance qu'ils m'ont accordé, pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier spécialement, M^{lle} Leila Benkhaled pour son aide, ses encouragements et son grand soutien.

J'ai eu le grand plaisir de travailler avec Lucas Sannier, post-doctorant à Amiens, qui m'a beaucoup aidé pour les manip de microscopie électronique à balayage. Je le remercie pour sa grande gentillesse et sa disponibilité.

Ils m'ont fait l'honneur de faire partie de mon Jury, M. Michel DUMON, Professeur à l'Université Bordeaux, Monsieur Driss AINAD-TABET, Professeur à l'université de Sidi-Bel-Abbès comme rapporteurs. Qu'ils en soient remerciés pour le temps qu'ils ont consacré pour lire et juger mon manuscrit.

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

Finalement je ne peux que remercier les personnes les plus chères à moi sans lesquels ce travail n'aurait pas vu le jour, en l'occurrence mes très chers parents qui m'ont soutenu vivement, Une grande pensée pour mon mari, mes frères et mes sœurs, ainsi qu'à mon petit bébé.

Mme F.Z. ABDOUNE

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Concepts généraux sur les mélanges polymères cristaux liquides.....	5
I- Description des matériaux composites polymères cristaux liquides.....	6
1. Méthode de préparation.....	6
2- Principe de fonctionnement d'une cellule PDLC.....	9
II- Le cristal liquide.....	11
1- Définition.....	11
2- Caractérisation physique des cristaux liquides.....	13
3- Comportement d'une phase cristal liquide nématique dans un milieu confiné.....	16
III- Influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés des PDLC.....	18
1- Influence du cristal liquide.....	18
2- Influence de la partie polymère.....	19
3- Influence de la nature du monomère.....	20
IV- Nature du rayonnement	20
1- Mécanisme de polymérisation.....	21
2- Effet de la nature de rayonnement.....	23
3- Rayonnement UV.....	23
V- Conclusion	24
1- Les vitrages à opacité contrôlée en mode normal	25
2- Les nano-composites.....	26
VI- Divers application des films PDLC.....	27
Chapitre II –Présentation des méthodes de caractérisation.....	29
I- Caractérisation électro-optique.....	30

1- Introduction	30
2- Préparation des cellules électro-optique	30
3- Montage électro-optique.....	31
4- Réponse électro-optique des films PDLC.....	33
II- Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	39
1- Introduction.....	39
2- Principe de l'étude.....	39
3- Préparation des cellules.....	40
III- Caractérisation par microscopie optique.....	42
1- Introduction.....	42
2- Préparation des échantillons.....	42
3- Conditions d'observation au MOP.....	42
IV- Analyse par microscopie électronique à balayage	43
1- Introduction	43
2- Principe.....	43
V- Caractérisation thermophysique par analyse calorimétrique différentielle	45
1- Introduction.....	45
2- Principe de la DSC.....	46
3- Cycle de température appliqué en DSC.....	47
4- Thermogramme.....	48
Chapitre III- Elaboration et Caractérisation des matériaux à microgouttes.....	49
I- Introduction.....	50
II- Elaboration des films PDLC.....	50
1- Choix des constituants	50
2- Dispositifs d'irradiation UV pour l'élaboration des films.....	53
3- Conditions d'élaboration des films	57
III- Caractérisation par spectroscopie infrarouge	61

1- Analyse des spectres IRTF.....	61
2- Analyse des composites polymères/cristaux liquides irradiés sous UV par une source dynamique.....	64
3- Analyse des composites polymères/cristaux liquides irradiés sous UV par une source statique	69
IV- Caractérisation électro-optique.....	70
1- Introduction.....	70
2- Manipulation.....	71
3- Analyse électro-optique	72
4- Etude des relaxations des films PDLC élaborés par UV par une source dynamique.....	83
V- Caractérisation par microscopie optique.....	86
1- Observations du système TPGDA /E7 irradié sous UV par une source dynamique.....	86
2- Observations du système TPGDA /E7 irradié sous UV par une source statique.....	88
VI- Analyse par microscopie électronique à balayage.....	90
1- Analyse de la morphologie d'échantillons préparés sous UV par une source dynamique.....	90
2- Analyse de la morphologie d'échantillons préparés sous UV par une source statique.....	96
3- Comparaison de la morphologie des systèmes UV.....	99
VII- Conclusions.....	101
Chapitre 4 : Préparation et caractérisation des matériaux à nanogouttes.....	104
I- Introduction	105
II- Elaboration des matériaux PDLC à nanogouttes.	106
1- Constituants des matériaux composites	106
2- Source d'irradiation UV.....	110
3- Préparation des films	111
4- Mécanisme réactionnel de polymérisation	113
III- Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	114

1- Système à 25% en cristal liquide	116
2- Système à 35% en cristal liquide	119
3- Etude comparative des conversions en fonction des photoamorceurs.....	123
IV- Etude de la transmittance par UV-visible.....	126
1- Lampe primarc minicure	127
2- Lampe Statique Philips TL08.....	133
3- Irradiation par la lampe Hanovia	135
4- Effet de la nature de la source d'irradiation.	144
V- Réponse électro-optique des films PDLC nanogouttes.....	144
1- Mesures de la variation d'indice de réfraction pour la lampe primarc minicure avec un spectromètre UV-visible.....	146
2- Mesures de la variation d'indice pour des films irradiés par la lampe Hanovia.....	148
VI- Caractérisation thermophysique par analyse calorimétrique différentielle	153
1- Préparation des échantillons.....	153
2- Analyse DSC.....	154
VII - Conclusion.....	161
Conclusion générale.....	163
Références bibliographiques.	168
Publications et communications	176

***INTRODUCTION
GENERALE***

Ce travail de thèse qui concerne les matériaux composites de type PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals), est réalisé dans le cadre d'une cotutelle impliquant une collaboration entre le laboratoire de chimie macromoléculaire de Lille et le laboratoire de recherche macromoléculaire de Tlemcen.

La thématique est développée expérimentalement au laboratoire de chimie macromoléculaire de Lille sur les matériaux PDLC « composites polymères/cristaux liquides ». Les nombreux travaux fructueux qui ont été effectués, sur ce sujet, au sein de notre équipe nous ont encouragé à continuer et à développer ce sujet.

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

L'objectif de ce travail consiste en l'élaboration et la caractérisation de deux types de matériaux PDLC :

- des matériaux PDLC à microgouttelettes pour des applications électro-optiques basées sur l'effet de commutation entre l'état opaque et l'état transparent.
- des matériaux PDLC à nanogouttes très peu diffusants et pouvant être utilisés en télécommunications.

On étudie, dans ce travail, les propriétés électro-optiques et morphologiques des matériaux PDLC en fonction de la teneur en cristal liquide et des différentes sources de

rayonnement UV utilisées pour leur élaboration. La nature et la composition du photoamorceur ajouté au mélange précurseur sont aussi considérées. La technique d'irradiation nécessite, en effet, la présence d'un photoamorceur dont la nature et la quantité est très importante pour une application précise de ces matériaux.

Cette thèse est composée de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur la présentation et la définition des propriétés physiques et structurales des cristaux liquides et des mélanges de polymère/cristaux liquides (PDLC). Ces derniers sont élaborés par la technique de séparation de phases induite par polymérisation (PIPS).

Dans le second chapitre on présente les différentes méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation ces matériaux composites de type PDLC. Une attention particulière est donnée à l'explication et à la technique de mesure concernant la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la caractérisation électro-optique, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Microscopie Optique Polarisé (POM) et la Spectroscopie UV-visible pour l'étude de la transmittance des films PDLC à nanogouttes.

Dans le troisième chapitre, on fait une étude détaillée sur la préparation et la caractérisation des matériaux PDLC à microgouttes élaborés à partir d'un mélange de monomères de type acrylique, le Tri-PropylèneGlycol Di-Acrylate (TPGDA), et d'un cristal liquide nématique E7. L'élaboration est achevée par l'utilisation de l'une ou l'autre de deux sources d'irradiation UV, statique ou dynamique, et le suivi de la cinétique de polymérisation est effectué par Spectroscopie Infrarouge permettant la détermination des taux de conversion dans le temps. L'étude électro-optique de ces films irradiés, séparément, par les deux sources, est établie en tenant compte de tous les aspects et paramètres qui peuvent influencer ces propriétés optiques comme la dose d'irradiation le temps d'exposition au rayonnement. Les résultats obtenus dans cette étude sont corrélés aux observations de la morphologie fournies par le MEB.

Dans le quatrième et dernier chapitre, on se focalise sur l'élaboration et la caractérisation des films PDLC à nanogouttes, destinés pour des applications dans le domaine des télécommunications. Notre choix s'est porté sur le système à base de monomères de Thiol-ène car il présente des avantages pour des diverses applications. La préparation de ces films nécessite des concentrations modérées de cristal liquide afin d'avoir la possibilité d'obtenir des films incluant des gouttelettes de l'ordre du nano. Cette étude est entreprise en faisant varier la nature et dose de la source d'irradiation UV ainsi que de la nature et concentration du photoamorceur.

CHAPITRE I

CONCEPTS GENERAUX SUR LES MELANGES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES

I- Description des matériaux composites polymères cristaux liquides

Durant ces dernières années, les matériaux PDLC ont fait l'objet d'intenses recherches dans beaucoup de laboratoires à travers le monde. Cet intérêt provient du fait que ces systèmes peuvent présenter une nouvelle classe de matériaux [4,6,7] destinés à être utilisés pour diverses et intéressantes applications électro-optiques comme les dispositifs d'affichage, les vitrages à opacité variable opaque ou transparents, les commutateurs optiques, les capteurs optiques. Récemment on s'intéresse à la fabrication de ces matériaux, possédant une morphologie de nanogouttes, pour les applications en holographie et en télécommunications.

Ces matériaux sont des composites constitués d'une matrice solide et plus ou moins flexible dans laquelle sont dispersées des gouttelettes de cristal liquide ayant des rapports surface/volume très élevés. Ces matériaux peuvent être différents quant à leur structure et leur propriété en fonction de la nature des deux constituants, cristal liquide et polymère (amorphe ou mésomorphe) ainsi que de la teneur en chacun de ces constituants. Les matériaux résultant de cette combinaison possèdent souvent une morphologie de type «Swiss cheese», caractérisée par des trous remplis de cristaux liquides (taille de l'ordre de micron). Ces films sont préparés par deux méthodes : émulsion ou séparation de phase. [8,9,10]

1-. Méthode de préparation

La préparation par les deux méthodes, émulsion et séparation de phases, est totalement différente. En effet pour l'élaboration par émulsion on utilise au départ un polymère hydrosoluble déjà formé alors que dans celle utilisant la séparation de phases, le constituant de départ est soit le polymère soit les monomères. En d'autres termes la différence réside dans le fait que dans le cas de l'émulsion, le système reste toujours séparé en phases alors dans le cas de la séparation de phases, le système passe d'un état monophasique à un état polyphasique.

a- Méthode par émulsification (EM)

Cette méthode est l'une des premières méthodes utilisées pour réaliser des composites polymères/cristaux liquides [3]. On agite mécaniquement un mélange hétérogène de cristal liquide et de polymère en présence d'un solvant de ce dernier jusqu'à l'obtention d'une dispersion régulière (avec éventuellement un tensioactif). Le mélange est ensuite étalé sur une surface. Après l'élimination du solvant par évaporation, il se produit la solidification de la matrice polymère incompatible et donc une séparation de phase entre le polymère et le cristal liquide qui se regroupe en domaines. Cette technique peut conduire à une forme aplatie de goutte de cristal liquide en effectuant un laminage lors de l'évaporation du solvant. L'avantage de cette méthode repose sur la faible dissolution du cristal liquide dans la matrice [3], ce qui permet une bonne application à la visualisation sur des grandes surfaces rigides ou souples comme la fabrication de grandes enseignes lumineuses; il s'agit d'ailleurs d'une méthode industrielle actuellement utilisée pour la fabrication de vitrage à opacité contrôlée [11].

b- Méthode par séparation de phases

Le mélange initial qui, dans cette méthode, est formé de cristal liquide et de monomères est dès le départ homogène [1,3]. La séparation de phases est obtenue de diverses façons : par refroidissement, par évaporation ou par polymérisation.

b1-Séparation de phases induite thermiquement (TIPS : Thermally Induced Phase Separation)

Le cas général est celui d'un mélange homogène de polymère thermoplastique et de cristal liquide à haute température avec une température critique maximale de démixtion. A partir de la phase isotrope, on diminue la température et on induit la séparation de phases [12]. Il a été généralement observé qu'une vitesse de refroidissement plus élevée conduisait à des tailles de gouttelettes plus petites [13].

b2- Séparation de phases induite par évaporation de solvant (SIPS : Solvent Induced Phase Separation)

A partir d'un mélange homogène ternaire solvant organique évaporable / polymère thermoplastique / cristal liquide, où le cristal liquide et le polymère sont solubles dans le solvant commun [3,8,14], mais pas solubles entre eux, on évapore le solvant et on provoque la démixtion du cristal liquide. La bonne maîtrise de la vitesse d'évaporation est difficile à reproduire et les couples solvants/polymères/cristaux liquides relativement difficiles à trouver. Il a été montré qu'une vitesse d'évaporation plus élevée conduisait à une taille de gouttelettes plus petites [15,16]. Plus tard, dans une étude électro-optique, B. K. Kim et Al. [17] confirment cette observation. Au laboratoire nous avons utilisé en général une combinaison des méthodes SIPS et TIPS. La méthode SIPS donne une morphologie des matériaux PDLC qui ne correspond pas forcément à celle de l'état d'équilibre thermodynamique. La méthode TIPS aide à obtenir l'état d'équilibre.

b3- Séparation de phases induite par polymérisation (PIPS : Polymerization Induced Phase Separation)

La méthode de séparation de phases induite par polymérisation [4,18] est intéressante quand les matériaux prépolymères sont miscibles avec les cristaux liquides de bas poids moléculaire. Une solution homogène est préparée à base de prépolymère et de cristal liquide. La polymérisation se fait par une réaction de condensation, comme celle avec la résine de l'époxy, ou par une polymérisation radicalaire, comme celle avec un monomère vinylique amorcé avec un catalyseur le peroxyde de benzoyle.

La solubilité du cristal liquide diminue avec l'avancement de la polymérisation jusqu'à ce que le cristal liquide commence par se ségréguer pour former des gouttelettes. La taille des domaines augmente jusqu'à la gélification du polymère.

A partir d'un mélange homogène de cristal liquide et de prépolymère (monomères et/ou oligomères), on forme le polymère ou le réseau. On peut obtenir une architecture variée suivant que l'on obtient un polymère linéaire, ramifié ou un réseau tridimensionnel. Pendant la polymérisation, la solubilité du cristal liquide dans le polymère ou le réseau en croissance diminue, jusqu'à ce qu'on franchisse la barrière de miscibilité de celui-ci dans le milieu. La

morphologie obtenue dépend notamment des cinétiques de polymérisation et de séparation de phases.

La réaction de polymérisation peut être induite thermiquement (polymérisation radicalaire, polycondensation), photochimiquement (sous rayonnement ultraviolet ou lumière visible [19] avec un photo-amorceur) ou par bombardement électronique.

Pour des concentrations en cristal liquide supérieures à 90%, on peut obtenir des structures inverses où le cristal liquide constitue la phase continue du système : ces systèmes sont alors appelés gels. Lorsque l'on utilise un ou plusieurs monomères mésogènes comme précurseurs de la matrice, on obtient des gels dits anisotropes.

2- Principe de fonctionnement d'une cellule PDLC

Les principales perspectives d'applications pour les composites polymères/cristaux liquides sont basées sur leur fonctionnalité électro-optique qui consiste à contrôler, à l'aide d'un champ électrique ou magnétique, l'opacité de films réalisés à partir de ces matériaux biphasiques. En fonctionnement dit «normal», ces matériaux sont opaques en absence du champ électrique et deviennent transparents lors de l'application d'un champ électrique figure I-1.

Comme on l'a décrit précédemment, un composite polymère/cristal liquide est souvent constitué d'une dispersion de gouttelettes de cristal liquide (de l'ordre du micromètre à quelques dizaines de micromètres) dans une matrice polymère amorphe. Ce système est mis en sandwich entre deux électrodes transparentes électriquement conductrices pour pouvoir appliquer un champ externe

En absence de champ électrique (état OFF) les gouttelettes de cristal liquide possédant une structure généralement bipolaire caractérisées chacune par un directeur nématique moyen sont distribuées aléatoirement dans la matrice polymère. De ce fait une lumière incidente se trouve fortement diffusée à l'intérieur de l'échantillon qui apparaît opaque. Cette diffusion, qui est causée essentiellement, par la différence entre l'indice de réfraction effectif des

gouttelettes et celui de la matrice polymère, dépend aussi de plusieurs paramètres du film PDLC comme:

- la taille des gouttelettes commensurable à la longueur d'onde de la lumière incidente,
- la densité volumique des gouttelettes causant des diffusions multiples,
- l'épaisseur de la cellule,
- la biréfringence des molécules cristal liquide,
- l'anisotropie diélectrique positive des molécules de cristal liquide,

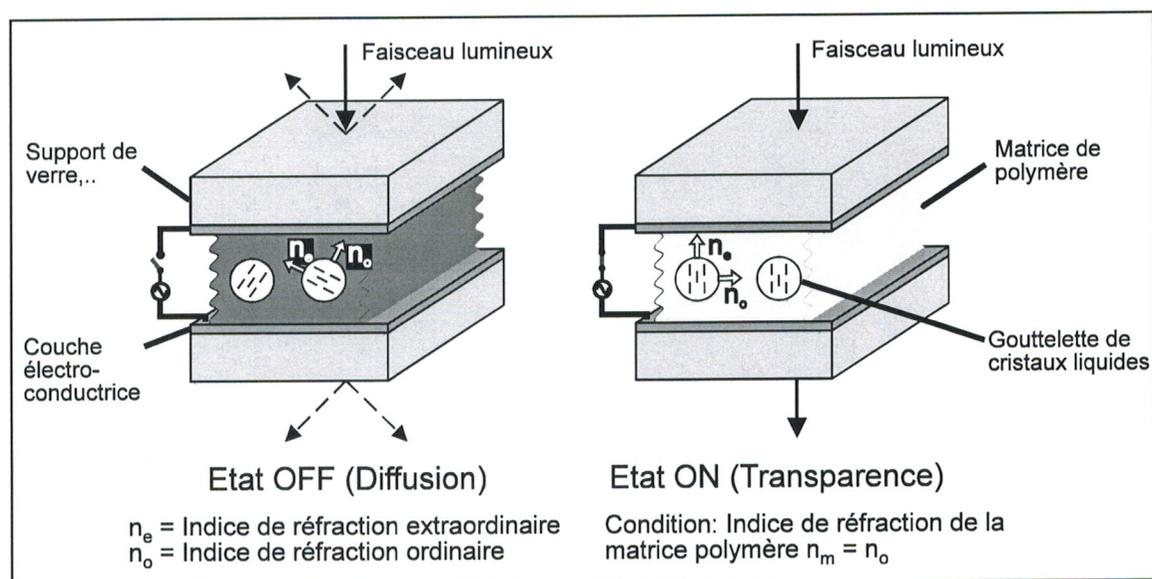


Figure I-1 : Principe de fonctionnement électro-optique d'une cellule PDLC en mode normal.

En appliquant un champ électrique suffisamment élevé (état ON), les molécules de cristal liquide vont s'aligner parallèlement à ce champ, si leur anisotropie diélectrique est positive et si l'indice de réfraction de la matrice polymère et de cristal liquide sont très proches ($n_p \sim n_o$). Le matériau est alors optiquement homogène pour une lumière traversant perpendiculairement l'échantillon et apparaît, donc, transparent pour un observateur placé face à l'échantillon. Cette transparence persiste pour un observateur dont le regard fait un angle faible de quelques degrés avec la normale. Par contre pour un observateur dont le regard fait un angle plus important (par exemple de 45°) par rapport à la normale de

l'échantillon, on peut avoir un désaccord entre l'indice du polymère n_m et l'indice n_o du cristal liquide et l'échantillon peut alors apparaître "flou".

Lorsqu'on supprime le champ électrique, l'échantillon relaxe dans un état opaque. Comme les domaines cristaux liquides ne sont pas parfaitement sphériques mais plutôt légèrement allongés, le retour des molécules dans une configuration énergétiquement plus stable est spontané. Cet état stable correspond à un équilibre entre les forces de rappel exercées par les molécules ancrées à l'interface cristal liquide/polymère et le couple élastique du cristal liquide.

II- Le cristal liquide

1- Définition

Les cristaux liquides sont des molécules généralement fortement polarisées, présentant des états intermédiaires entre l'état solide et l'état liquide. Ces phases intermédiaires nommées mésophases, sont décrites en fonction du degré d'arrangement des molécules dans l'espace. Les mésophases peuvent être réalisées par deux processus [20-25]. Lorsque la transition est réalisée entièrement par voie thermique, le cristal liquide est dit thermotrope. Si la transition est induite par une variation de la concentration d'une solution, le cristal liquide est appelé lyotrope.

La structure la plus courante des molécules qui possèdent cette propriété de s'organiser les unes avec les autres est celle du type bâtonnet. Elle est constituée d'une partie centrale rigide contenant souvent des noyaux aromatiques et d'une chaîne alkyle plus ou moins longue. Suivant la taille de la chaîne alkyle, on aura une possibilité d'organisation des molécules plus ou moins grande. Suivant les différents degrés de liberté de position de ces molécules dans l'espace, on définit différentes mésophases représentées sur la Figure I-2 :

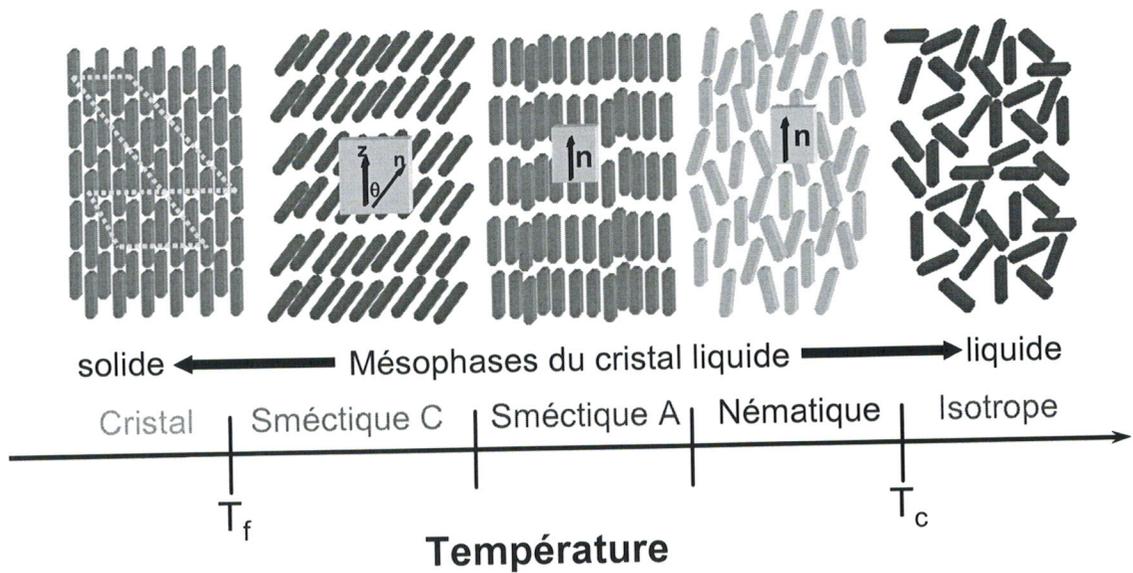


Figure I-2 : Organisation des cristaux liquides dans les principales mésophases.

Par définition, un liquide isotrope n'a aucun ordre d'orientation. Les cristaux liquides ne sont pas ordonnés comme un solide, néanmoins, ils présentent un certain alignement. L'ordre présent dans un matériel est mesuré par un paramètre d'ordre (S) $S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$, θ étant l'angle entre le directeur \mathbf{n} (nématique) et le long axe de chaque molécule. Quand la température augmente les molécules passent à un état énergétique plus élevé diminuant ainsi le paramètre d'ordre jusqu'à ce que la transition de phases ait lieu. Dans ce cas, la transition se fait de la phase nématique (N) vers la phase isotrope (I) (T_{NI}).

Mésophase nématique

Le grand axe des molécules s'oriente en moyenne le long d'une direction \mathbf{n} (ou $-\mathbf{n}$) sans ordre de position

Mésophases smectiques

L'axe des molécules s'oriente en moyenne le long d'une direction \mathbf{n} (ou $-\mathbf{n}$) sans ordre de position mais cette fois-ci à l'intérieur de plans parallèles. Si la direction \mathbf{n} est perpendiculaire aux plans, on dit que l'on a une phase smectique A et si elle fait un angle constant avec les plans, on dit que l'on a une phase smectique C.

A titre d'exemple, pour la famille des n-cyanobiphényles où le cyanobiphényle constitue la partie rigide de la molécule, le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle (5CB) et le 4-cyano-4'-n-heptyl-biphényle (7CB) présentent une phase nématique alors que le 4-cyano-4'-n-octyloxy-biphényle (8OCB) et le 4-cyano-4''-n-pentyl-p-terphényle (5CT) présentent à la fois une phase nématique et une phase smectique.

A côté de ces molécules de faible masse molaire, on rencontre aussi une seconde grande famille de cristal liquide : les polymères cristaux liquides [26]. Ils sont en général de deux catégories: un type où la partie mésogène est incluse dans la chaîne principale linéaire d'un polymère et l'autre où un polymère est branché avec la partie mésogène. Les espaceurs entre la chaîne principale et les groupes pendants sont assez souples pour permettre l'organisation de mésophases.

Les cristaux liquides lyotropes sont obtenus par mise en solution de molécules de tensioactif (savon) dans un ou plusieurs solvants (eau ou huiles). Le motif mésogène est un assemblage supramoléculaire : les molécules amphiphiles de tensioactif s'organisent en film ou en membrane séparant les parties aqueuse et hydrophobe. Selon leur topologie, ces films forment des micelles, des lamelles ou des cylindres qui peuvent s'ordonner en phase nématique, smectique ou colonnaire. La stabilité de ces structures dépend essentiellement des propriétés physiques du film de tensioactif (aire totale, élasticité, courbure spontanée, tension de surface, etc...) elles-mêmes, pilotées par la concentration des différentes espèces : tensioactif ou co-tensioactif adsorbé directement sur le film (alcool à chaîne longue par exemple).

2- Caractérisation physique des cristaux liquides

Les cristaux liquides ont une géométrie et une nature particulière, les mésophases présentent des propriétés physiques anisotropes qui sont évaluées par les grandeurs caractéristiques que nous décrirons plus loin. Seul le cas de la phase nématique est considéré ici. La tendance des molécules de cristal liquide de se diriger le long du directeur mène à une condition connue sous le nom d'anisotropie. Ce terme signifie que les propriétés d'un matériel dépendent de la direction dans laquelle elles sont mesurées. Ainsi la biréfringence optique est définie comme

étant la différence entre les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire. Ces indices sont définis comme le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et celle dans le matériau. Ainsi on peut écrire:

$$n_e = c/V_e \text{ et } n_o = c/V_o$$

où V_o et V_e sont les vitesses de propagation des composantes extraordinaire et ordinaire respectivement. La condition $n_e > n_o$ décrit un matériau positif et uniaxial, les cristaux liquides nématiques font partie de cette catégorie. Pour des cristaux liquides nématiques, n_o est approximativement de l'ordre de 1.5 et la différence, Δn , est dans l'intervalle entre 0.05 et 0.5.

Considérons maintenant une gouttelette de cristal liquide nématique orientée suivant le directeur \vec{n} . La biréfringence Δn de la mésophase est définie sur la figure I-8 [27,28].

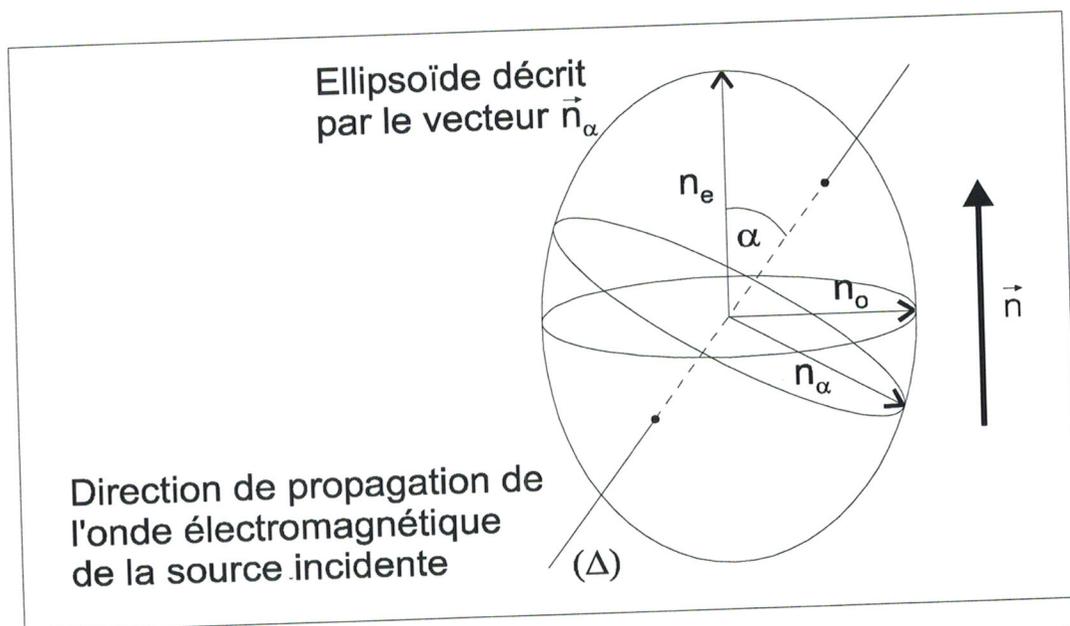


Figure I-3 : Ellipsoïde des indices de réfraction d'une gouttelette de cristal liquide.

La Figure I-3 schématise les indices de réfraction d'une gouttelette de cristal liquide nématique vue par l'onde lumineuse qui se propage dans la direction Δ , est inclinée d'un

angle α par rapport à la direction privilégiée \vec{n} de la gouttelette. La valeur de l'indice de réfraction n , correspondant à cette onde lumineuse, est donnée par [29,8]:

$$n_{\alpha} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \alpha + n_o^2 \sin^2 \alpha}}$$

Une variation typique [30] des valeurs de n_e et n_o avec la température est représentée sur la figure I-4. La valeur de la biréfringence optique, pour la plupart des molécules de type cyanobiphényle dans l'état nématique, est comprise entre 0,05 et 0,3.

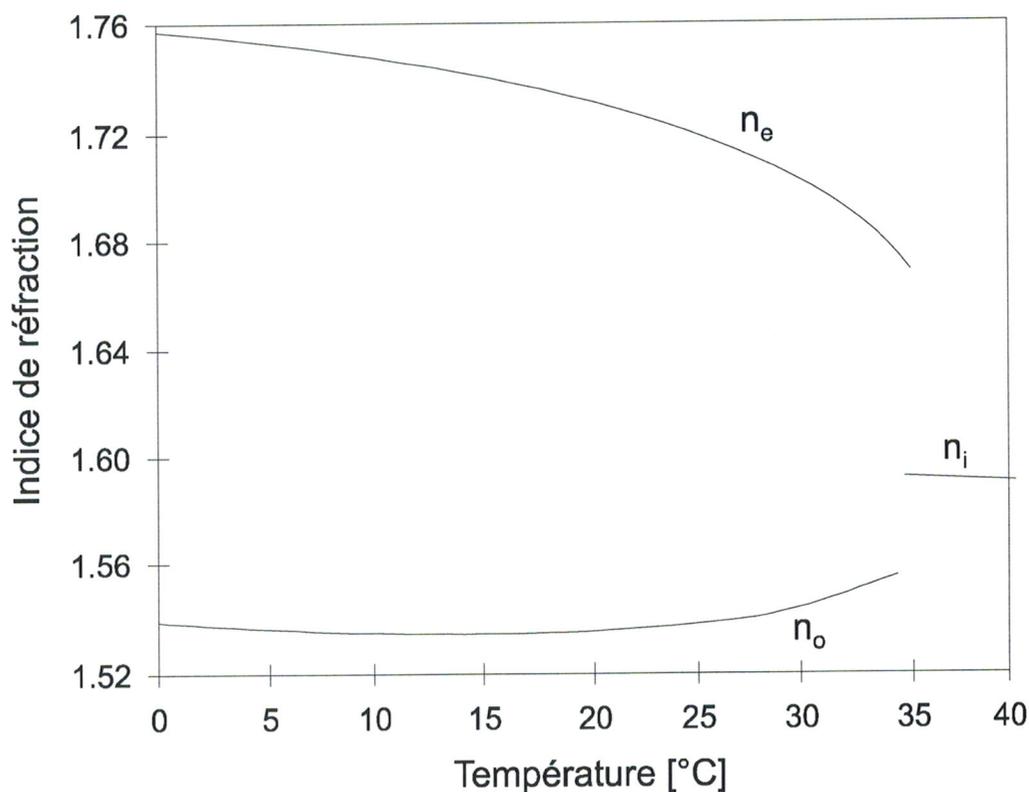


Figure I-4 : Dépendance, en température, des indices de réfraction n_e , n_o et n_i (isotrope) du cristal liquide 5CB à la longueur d'onde $\lambda=589\text{nm}$.

L'anisotropie diélectrique

L'anisotropie diélectrique [27] décrite par $\Delta\varepsilon=\varepsilon_{\parallel}-\varepsilon_{\perp}$, où ε_{\parallel} et ε_{\perp} sont les permittivités moyennes mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique de la mésophase.

Elle évalue la façon avec laquelle une molécule peut s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Si $\Delta\epsilon$ est positive (cas des cyanobiphényles) les molécules s'orientent parallèlement au champ appliqué et, pour des valeurs négatives, elles s'alignent perpendiculairement au champ

En général la permittivité dépend de la fréquence du champ électrique [31]. Ce type de comportement peut, en particulier, être utilisé dans des applications spécifiques aux composites polymères/cristaux liquides.

3- Comportement d'une phase cristal liquide nématique dans un milieu confiné

Afin de connaître le comportement d'un cristal liquide nématique au sein d'une matrice polymère, on peut observer et étudier à l'aide de la microscopie optique [32], par diffusion de la lumière [33] ou par micro spectroscopie infrarouge [34] la taille et la forme des gouttes de cristal liquide dispersées dans la matrice polymère. A 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 de rappel. C'est ce qu'on appelle l'ancrage.

La Figure I-5 montre deux types d'ancrage courants :

- l'ancrage homéotrope : où l'axe des 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.

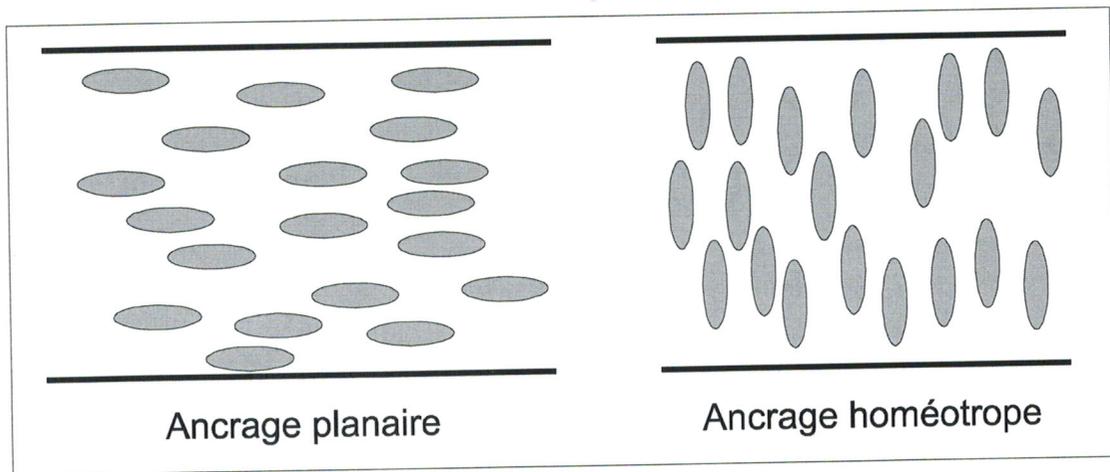


Figure I-5 : Les deux types d'ancrage à l'interface entre le polymère et les cristaux liquides.

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 les forces de rappel présentes à l'interface. La figure I-6 montre quelques exemples de configurations pour une goutte sphérique de cristal liquide. La texture bipolaire, qui est la plus fréquente, est généralement rencontrée pour un ancrage planaire. Lorsque l'ancrage est homéotrope, on observe d'autres textures, comme les structures radiale et axiale. L'observation d'une configuration parmi celles qui ont été présentées dépend, entre autres, de la nature du cristal liquide, de la température et de la forme ou de la taille des domaines ségrégués. Il est possible de transformer une configuration en une autre par l'application d'un champ suffisamment élevé [35,36].

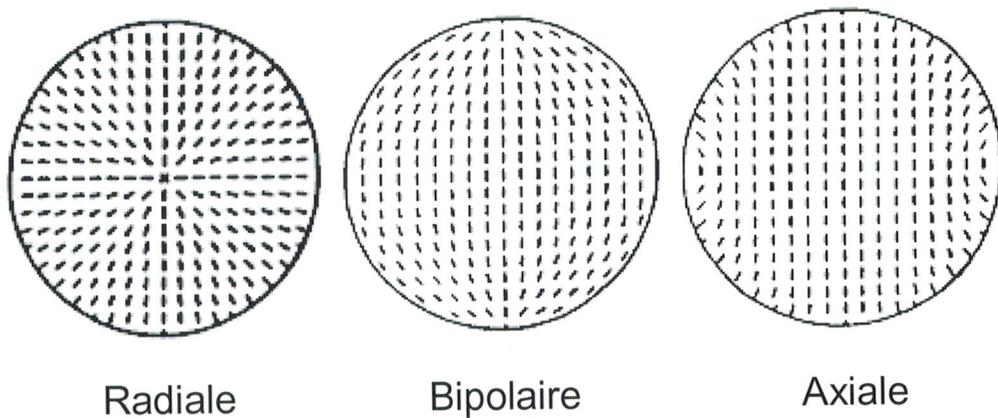


Figure I-6 : Les configurations communes pour une gouttelette de cristal liquide.

III- Influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés des PDLC

Les microstructures des films nématiques dispersées présentent un aspect critique en grande partie pour les performances des propriétés électro-optiques finales des films des PDLC [37] comme :

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

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

1- Influence du cristal liquide

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

Une étude a montré, que pour un polymère donné et suivant la nature du cristal liquide employé, les valeurs des tensions appliquées peuvent varier suivant le mode d'élaboration utilisé [38]. Par exemple, pour des cristaux liquides fluorés, on observe en général une

diminution des tensions appliquées, comparativement à l'utilisation d'un cristal liquide de même structure moléculaire, sans fluor.

La morphologie des PDLC dépend, entre autres, de la concentration en cristal liquide dans le mélange initial. Faire varier cette concentration revient à se déplacer dans le diagramme de phases du système polymère/cristal liquide. Il a été montré qu'une proportion plus élevée de cristal liquide conduisait à une taille de gouttelettes plus grande [39,40]. Pour les faibles concentrations en cristal liquide, les molécules restent dispersées dans la matrice polymère monophasique formée. Ensuite, au-delà de la limite de solubilité du cristal liquide dans la matrice, ces molécules démangent et forment des gouttelettes dont la taille et le nombre varient avec la proportion de cristal liquide et la température.

Une augmentation de la concentration du cristal liquide au sein du mélange conduit généralement à la diminution des performances électro-optiques, comme les tensions de seuil et de saturation [6,11,12]. Ce comportement est lié au rapport surface/volume des domaines qui diminue ainsi que de l'influence de l'ancrage, de la couche des molécules de cristal liquide à l'interface, qui diminue également. Ce qui explique la facilité d'aligner des domaines de tailles plus élevés d'où la diminution des tensions de seuil et de saturation.

2- Influence de la partie polymère

La matrice polymère a un effet crucial sur les propriétés des films PDLC suivant sa nature et la méthode de préparation utilisée. On peut distinguer le cas où le polymère est déjà formé (EM, TIPS, SIPS) et celui où on part du ou des précurseurs de la matrice (PIPS).

Comme nous l'avons vu précédemment, la méthode principale utilisée pour former des composites polymères/cristaux liquides est la méthode PIPS à partir des monomères. On utilise des monomères mono-, di- ou poly-fonctionnels afin d'obtenir un polymère linéaire, ramifié, ou encore un réseau plus ou moins dense. On imagine que la masse molaire en poids de la partie polymère va influencer les propriétés finales des matériaux biphasiques. Par exemple, plus la masse d'un polymère linéaire formé est élevée, plus la compatibilité entre les molécules de cristal liquide et le polymère va diminuer. De même, pour un système qui donne un réseau peu réticulé, on peut prévoir que l'ajout d'un agent réticulant (un monomère

trifonctionnel par exemple) va diminuer la distance moyenne entre nœuds de réticulation et former un réseau plus dense qui engendreront une taille de gouttelettes plus petites.

3- Influence de la nature du monomère

L'étude sur deux cristaux liquides différents [41] a montré l'influence de la nature de monomère acrylate et méthacrylate sur la réponse électro-optique. Les auteurs ont notamment mis en évidence des tensions seuil et de saturation plus élevées, dans le cas des monomères acrylates, comparativement aux mêmes monomères méthacrylates. De même, ils ont montré que les transmissions étaient plus faibles dans l'état off pour les échantillons préparés avec les monomères acrylates (pour des films de même épaisseur).

L'utilisation de plusieurs monomères a aussi une grande influence sur les propriétés des films PDLC. Huang et al. ont montré qu'il était possible, en utilisant des monomères différents polymérisés ensemble, de former une fine couche de polymère différente de la matrice à l'interface avec les molécules de cristal liquide [42]. Cette méthode permet notamment, par le choix judicieux des monomères de départ, d'imposer un ancrage particulier à l'interface, indépendant du choix de la matrice polymère. Dans leur étude, en utilisant 10% en masse d'un monomère donnant un ancrage radial dans une matrice polymère conduisant à un ancrage planaire, on obtient des gouttelettes avec un ancrage radial. Après la séparation de phases, le monomère qui polymérise plus tard à l'interface est, soit majoritairement dissous dans le cristal liquide, soit expulsé à l'interface cristal liquide/polymère en formation.

IV- Nature du rayonnement

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

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

Pour une même formulation, on peut en général utiliser indifféremment l'un ou l'autre de ces rayonnements. Les applications de rayonnement UV sont nombreuses dans différents secteurs d'activités : on peut citer à titre d'exemple le séchage de peintures, colles, adhésifs, revêtement, encres, plaques d'impression, éléments optiques holographiques, composites, produits dentaires. Dans la plupart des cas, il s'agit de déposer, sur un substrat, une formulation constituée de composés monomères et oligomère à bas poids moléculaire puis de la durcir aux UV. Le bombardement électronique permet des applications plus spécifiques comme le greffage ou la désinfection. Plus pénétrant que l'UV dans les films opaques, il permet notamment la possibilité de traiter des matériaux pigmentés (par exemple par TiO₂).

1- Mécanisme de polymérisation

La séparation de phase 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 formation d'une chaîne de polymère (P). Comme l'absorption directe d'énergie UV par le monomère n'est pas un processus très efficace, il faut donc ajouter des substances, appelées photoamorceurs, susceptibles d'absorber la lumière et de se décomposer en espèces radicalaires.

Le mécanisme de la photopolymérisation ou réticulation se fait suivant trois étapes distinctes [43,44] :



Lors de l'amorçage sous rayonnement ultraviolet, un photon d'énergie $h\nu$ est absorbé par une molécule de photo-amorceur. Ce photo-amorceur subit alors une rupture homolytique et les radicaux formés peuvent induire la polymérisation radicalaire.

Ensuite, lors de l'étape de propagation, il se produit l'addition successive d'un très grand nombre de monomères pour obtenir des macroradicaux.

Enfin, pendant la réaction de terminaison, on peut avoir soit une recombinaison soit une dismutation des macroradicaux.

En faisant les hypothèses classiques dans le calcul de la vitesse de polymérisation, c'est à dire en supposant que la vitesse d'addition d'un monomère sur un macroradical est indépendante de la nature de celui-ci et en faisant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, un calcul simple donne une terminaison bimoléculaire d'après l'équation :

$$v_p = k_p [M] \left(\frac{v_a}{2 \times k_t} \right)^{1/2}$$

v_p : Vitesse de polymérisation,

k_p : Constante de vitesse de la propagation,

v_a : Vitesse d'amorçage :

$$v_a = \Phi \times I$$

k_t : Constante de vitesse de terminaison.

ϕ : Nombre de chaînes dont la croissance est amorcée par photon absorbé appelé «rendement quantique d'amorçage».

I : Intensité de la lumière absorbée (irradiation UV) par mole

La vitesse de terminaison bimoléculaire est donnée par $V_t = 2 K_t [M \cdot]^2$

Il est à noter également que la polymérisation radicalaire est inhibée par l'oxygène de l'air. On a alors réaction de l'oxygène de l'air avec un radical pour donner un radical peroxyde peu réactif.

Dans le cas des acrylates polyfonctionnels, on peut avoir formation de microgels, c'est-à-dire des domaines fortement réticulés dans un environnement plus lâche.

2- Effet de la nature de rayonnement

Des travaux récents, sur la préparation des films PDLC par les deux rayonnements UV et EB, précisément sur la question de tailles et de formes des gouttelettes [45] de cristal liquide ségréguées dans la matrice polymère, ont montré que les deux types de rayonnement EB et UV, les tailles sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres. On a observé une morphologie plus homogène et monodispersée pour les films EB, alors que pour l'UV les films présentent une morphologie polydispersée concernant la taille et la forme des objets avec la présence d'un grand nombre de gouttelettes interconnectées engendrent des réponses électro-optiques différentes pour les deux rayonnements. [46]

3- Rayonnement UV

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

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

b- Intensité du rayonnement UV

L'augmentation de l'intensité (I_{uv}) du rayonnement UV conduit généralement à des gouttelettes de tailles plus petites [40,47-49]. Augmenter I_{uv} revient à augmenter la vitesse de polymérisation initiale et peut conduire à un réseau plus dense par la formation de longueur de chaînes plus courtes. Pour des valeurs plus élevées de I_{uv} , les gouttelettes formées ont moins de temps pour coalescer. Dans les différents travaux qui montrent ce résultat, les mélanges précurseurs, les spectres de lampe et les photoamorceurs utilisés sont

différents. Cela montre le caractère général de ce résultat, qui n'est pas lié à des conditions particulières comme le mélange précurseur ou la lampe utilisée. Comme nous l'avons vu, la diminution de la taille des gouttelettes formées implique une augmentation des tensions de réponse des films PDLC.

c- Temps de l'irradiation

En maintenant l'intensité de la lampe UV constante, on a remarqué que plus on augmente le temps de polymérisation et donc aussi le temps de la polymérisation, plus la taille moyenne des gouttelettes diminue [29,50] et la distribution de leur taille est plus uniforme [50]. On observe alors une augmentation des tensions de réponses liée à la diminution de tailles des gouttelettes. Par ailleurs le temps de descente diminue avec le temps de polymérisation jusqu'à une valeur plateau minimale qui doit correspondre à une taille de gouttelettes qui n'évolue plus [51].

V- Conclusion

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

Notre travail a pour objectif principal de développer cette question, en préparant des films PDLC pour deux applications différentes; l'une dans les vitrages à opacité contrôlée à travers des microcomposites et l'autre dans le domaine des télécommunications à travers les nanocomposites

1- Les vitrages à opacité contrôlée en mode normal

Le principe de cette application est le passage d'un état opaque à un état transparent par application d'un champ électrique (changement d'états optiques).

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. 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.

Pour cette application on va s'orienter vers un monomère très étudié de type acrylique le «TPGDA». Ce dernier a donné des résultats fructueux au sein de notre équipe, il a été montré à travers plusieurs travaux de recherches, que ce monomère présente des propriétés électro-optiques performantes.

Les résultats de la DSC [45] pour le système TPGDA/E7 polymérisé sous rayonnement UV à une dose de 150 mJ/cm^2 , en fonction de la concentration du cristal liquide E7 (figure I-7) ont montré qu'il y a trois transitions, une transition vitreuse pour le polymère et deux autres transitions pour le cristal liquide, une T_g et une T_{NI} , mais avec un décalage des températures. La transition nématique - isotrope pour les concentrations au-dessous de 40% du cristal liquide n'est pas visible sur les thermogrammes en relation avec la solubilité limite du E7 dans la matrice polymère.

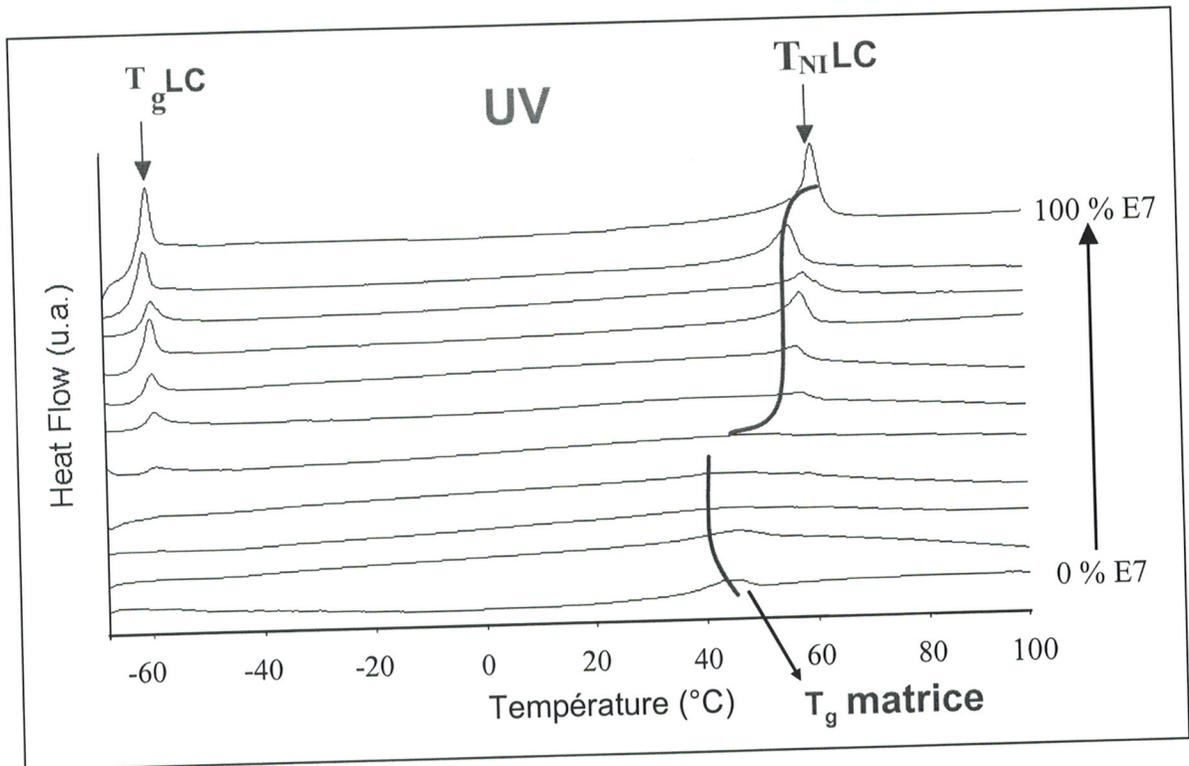


Figure 1-7: Thermogrammes du système TPGDA/E7 polymérisé sous UV avec la dose $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ en fonction du pourcentage massique en E7.

2- Les nano-composites

L'application des matériaux PDLC s'est étalée dernièrement aux domaines des nanotechnologies. Ces matériaux sont préparés par la méthode de séparation de phases induite par photopolymérisation de mélanges de monomères, cristal liquide et un photoamorceur. Dans ces nanocomposites, contrairement aux applications mentionnées précédemment, le pourcentage massique en E7 doit être largement inférieur à celui du monomère. Les tailles des gouttes de cristal liquide recherchées doivent être inférieures à la longueur d'onde du visible [52]. Les films obtenus deviennent peu diffusants voir même transparents. En appliquant un champ électrique on peut varier l'indice de réfraction de ces matériaux sans changer la transmittance. Il est donc important de comprendre les corrélations entre les facteurs qui influent sur l'élaboration de ces matériaux et les propriétés physiques obtenues [53-56] Dans ce cas, le matériau composite n'est plus diffusant cor

un film PDLC classique. En fait il se comporte comme un milieu optique isotrope et permet donc de bénéficier d'une variation d'indice de réfraction insensible à la polarisation et commandé par une tension électrique [57-60].

On va étudier le système Thio-ène/E7 qui est un système modèle ayant fait l'objet de nombreux travaux suite à sa grande réactivité, et sa miscibilité importante avec le cristal liquide, afin d'établir la corrélation entre les différents paramètres telles que la transmittance en fonction de la longueur d'onde, la morphologie [61] (la taille, la forme, la distribution des tailles et des formes des domaines de cristal liquide) et la variation de l'indice de réfraction en appliquant un champ électrique.

VI- Divers applications des films PDLC

Les vitrages à opacité contrôlée en mode inverse

En fonctionnement inverse, les systèmes passent d'un état transparent à un état opaque par application d'un champ électrique. Ce mode peut être utilisé dans certaines applications comme les pare-brises dans le domaine de l'automobile.

Les écrans de visualisation

Cette application est également très recherchée dans les composites polymères/cristaux liquides. Ces écrans d'affichage utilisent 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 cristaux liquides nématiques en hélice 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 [62,63-72]. 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 H-PDLC 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.

CHAPITRE II

PRESENTATION DES METHODES DE CARARTERISATION

I- Caractérisation électro-optique

1- Introduction

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

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

2- Préparation des cellules électro-optique

Pour mesurer la réponse électro-optique des composites polymères/cristaux liquides, différents types de cellules peuvent être utilisées.

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

On a utilisé une méthode simple, montrée sur figure II-1, qui consiste à emprisonner le mélange précurseur entre deux supports, une lame de verre et un film de polyéthylène téréphthalate (PET) rendus électroconducteurs.

Sur une lame de verre recouverte intérieurement d'une couche électroconductrice d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) de quelques Angströms, on applique quatre morceaux d'adhésif double face (de 25 μ m d'épaisseur). On dépose ensuite une goutte du mélange précurseur et on déroule sur l'ensemble une feuille de PET de 100 μ , également

recouverte intérieurement d'une couche électro-conductrice d'ITO, ce dernier fournit une bonne stabilité mécanique des cellules. La disposition des morceaux d'adhésifs permet à l'excès de mélange précurseur de s'échapper sur les côtés.

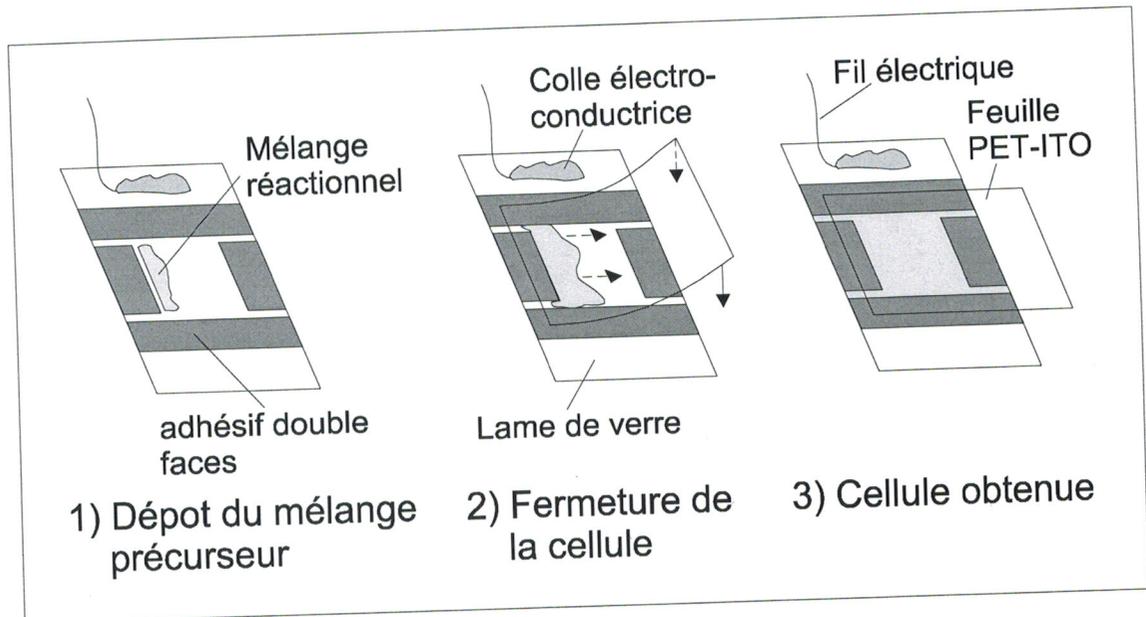


Figure II-1 : Préparation des cellules électro-optique des films PDLC.

On peut contrôler l'épaisseur entre les deux lames à l'aide de billes de diamètre calibré ou par un adhésif double face d'épaisseur calibrée

3- Montage électro-optique:

Pour la caractérisation électro-optique de nos films, nous avons utilisés le montage représenté schématiquement par la Figure II-2. L'échantillon à caractériser est placé sur un support disposé verticalement. Le faisceau lumineux provenant d'un laser He-Ne monochromatique rouge ($\lambda=632,8\text{nm}$) traverse l'échantillon perpendiculairement à sa surface et l'intensité lumineuse transmise à l'angle zéro (angle de collection de $\pm 1^\circ$) est recueillie par une photodiode . Une tension sinusoïdale de fréquence **145Hz** est appliquée aux bornes de l'échantillon à l'aide d'un logiciel dédié à ce type d'étude (Viewdac 2.2 de Keithley). La fréquence de travail a été fixée à 145Hz afin de pouvoir réaliser des comparaisons avec les nombreuses études antérieures menées au laboratoire à cette même fréquence.

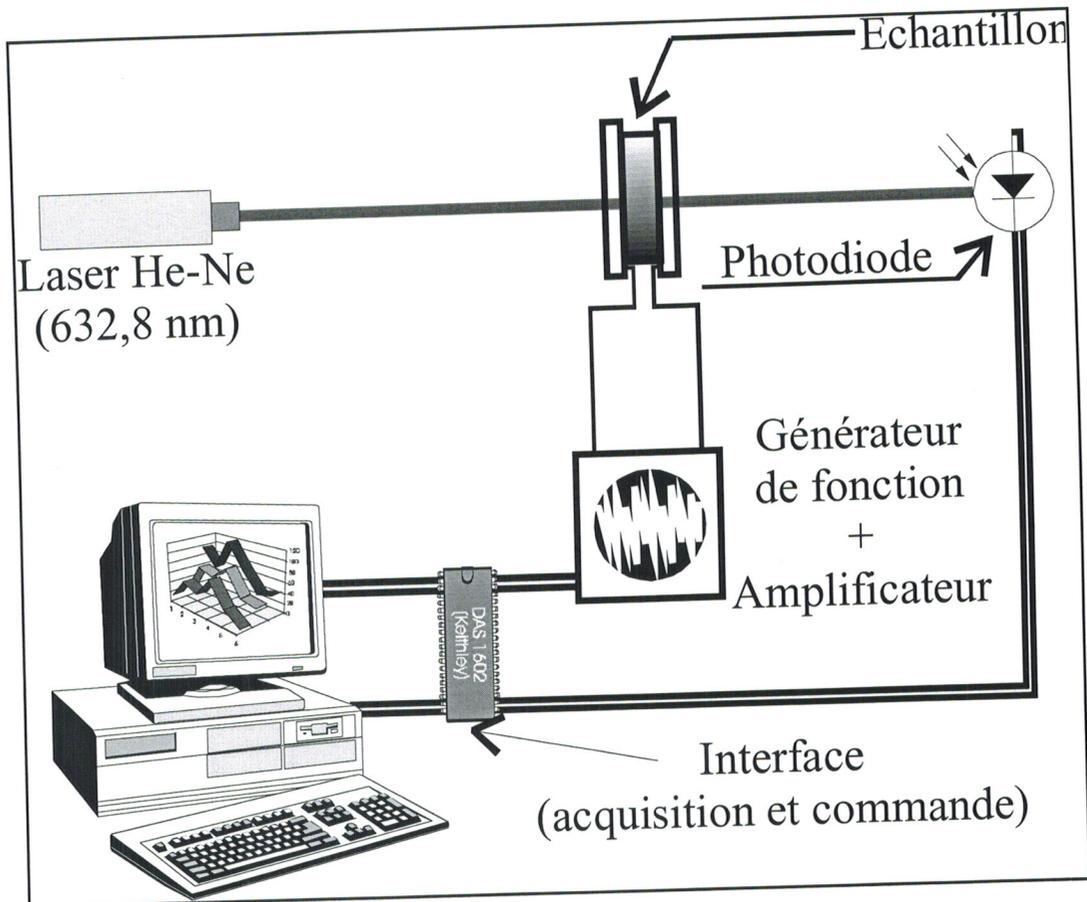


Figure II-2 : Schéma du montage utilisé pour l'étude électro-optique

Rampe de tension appliquée

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

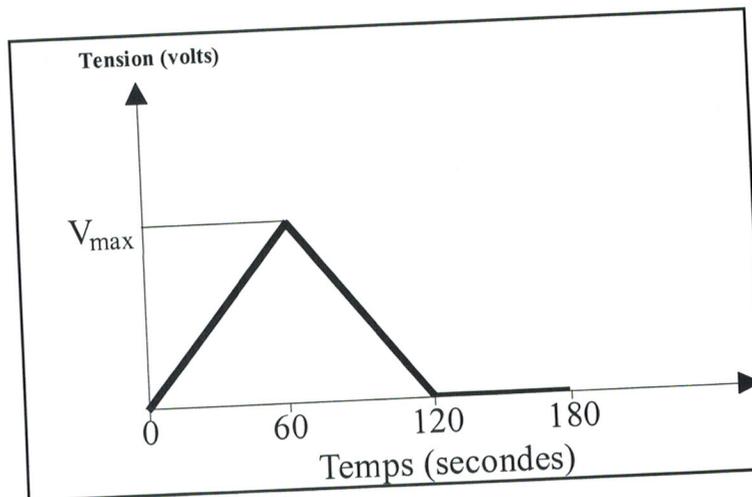


Figure II-3 : Rampe de tension appliquée

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

4- Réponse électro-optique des films PDLC

a- Définition de la réponses électro-optiques

La réponse électro-optique «typique» d'un film PDLC, fonctionnant en mode direct, est représentée sur la Figure II-4. La tension sinusoïdale, appliquée au film, varie linéairement avec le temps. Cette courbe électro-optique montre clairement qu'il s'établit, au début, un plateau où la transmittance (T_{OFF}) est basse, l'échantillon reste opaque. A partir d'une certaine tension appelée tension seuil (V_{10}), la transmittance commence à croître graduellement, en fonction du voltage appliqué, jusqu'à atteindre une valeur maximale de saturation où l'échantillon est complètement transparent (T_{ON}). Après la coupure du champ électrique, le film commence à revenir à son état initial, avec une descente de la transmittance accompagnée d'une hystérésis. La transmittance passe par un plateau au début ensuite elle décroît avec l'abaissement de la tension jusqu'à ce que la tension s'annule complètement et le film redevient opaque. La valeur maximale de la tension était suffisante pour que l'échantillon puisse atteindre la transmission maximale. A partir de cette courbe, on définit différentes grandeurs caractéristiques :

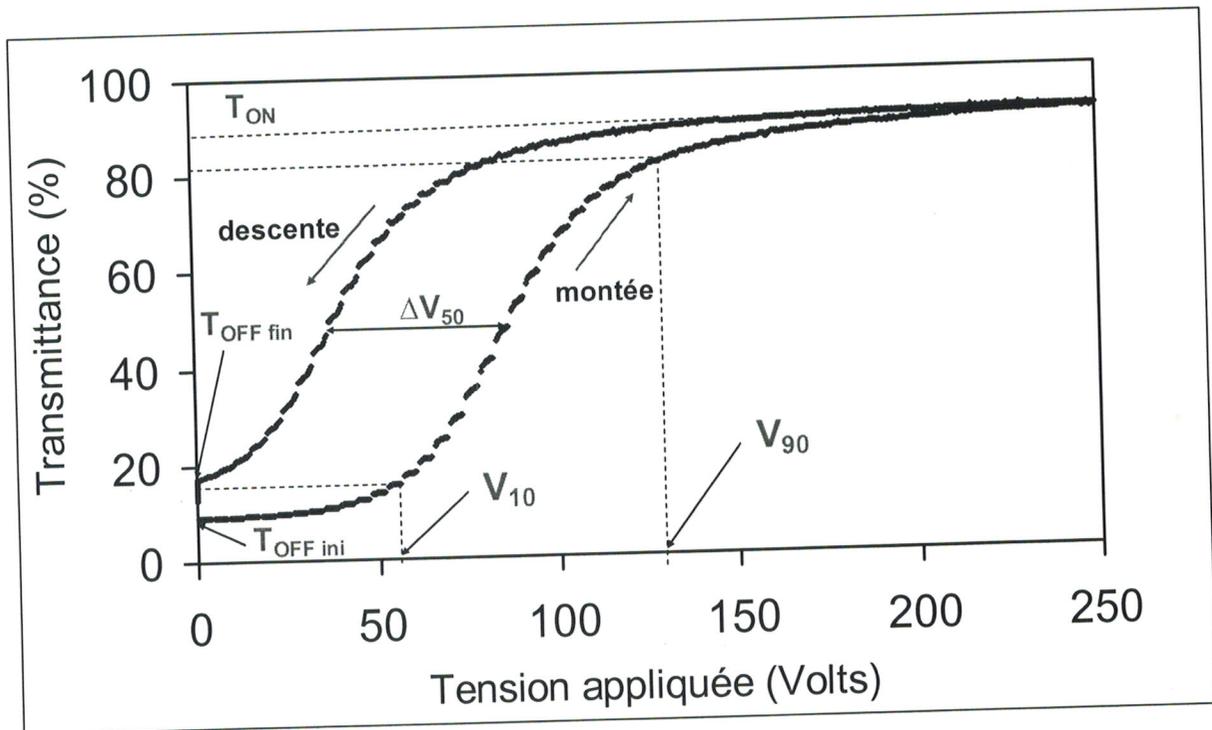


Figure II-4: Courbe électro-optique « modèle » obtenue pour un film PDLC fonctionnant en mode normal élaboré par rayonnement UV

- La transmittance $T_{OFF\ ini}$ correspond à l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon sans application de la tension (état OFF).
- La transmittance $T_{OFF\ fin}$ correspond à l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon sans application de la tension due à l'effet de mémoire après application du champ électrique (état OFF).
- La transmittance T_{ON} correspond à la transmission maximale de l'échantillon (état ON) est obtenue en appliquant une tension maximale au film.
- La tension de seuil V_{10} correspond à la tension à appliquer pour obtenir 10% de la transmission maximale de l'échantillon (T_{10});
- La tension de saturation V_{90} correspond à la tension à appliquer pour obtenir 90% de la transmission maximale de l'échantillon (T_{90})
- L'hystérésis ΔV_{H50} : Lorsque la tension diminue, généralement le retour de l'échantillon dans son état opaque est retardé. Ceci est à l'origine d'un décalage entre la courbe électro-optique obtenue lors de la montée et de la descente en tension. Cette hystérésis est évaluée à travers la valeur ΔV_{H50} qui représente la différence entre les tensions en montée et en descente à 50% de transmission

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

Le temps de montée τ_m nécessaire pour atteindre la transmittance maximale à partir de l'application de la tension et le temps de descente τ_d pour que l'échantillon retrouve son état initial après coupure du champ électrique. Dans la littérature, la tension appliquée est en général sous forme de signal créneau et les temps de montée et de descente sont souvent définis comme les temps nécessaires pour passer de 10% à 90% et de 90% à 10% de la transmittance maximale. L'effet de mémoire observe sur les courbes électro-optiques des films irradiés par UV, c'est à dire la différence entre le $T_{OFF\ ini}$ et le $T_{OFF\ fin}$ est essentiellement due à l'inhomogénéité des réseaux formés

b- Paramètres influençant les réponses électro-optiques

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

b1- Opacité du film dans l'état OFF

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

La biréfringence Δn du cristal liquide

Plusieurs auteurs [13,73,74] ont constaté que l'augmentation de l'anisotropie optique du cristal liquide améliore l'opacité de l'échantillon PDLC. Dans l'état OFF, les directeurs sont orientés au hasard d'une gouttelette à l'autre avec un indice compris entre les valeurs des indices extraordinaire n_e et ordinaire n_o . Par conséquent, plus la biréfringence est grande, moins la chance d'égaliser l'indice de la goutte et l'indice n_p du polymère est probable.

La taille et la densité des gouttes

De nombreux travaux concluent qu'il existe une taille optimale de gouttelette [75-78] pour laquelle la réponse électro-optique est performante. En dessous et au-dessus de ce diamètre, les objets trop petits ou trop gros, par rapport à la longueur d'onde de la lumière, et diffusent donc moins bien ou peu. Ils montrent également que plus le nombre d'objets est important, moins la lumière est transmise. En variant la concentration en CL, on trouve un compromis entre la densité et la taille des gouttelettes et une opacité optimale de l'échantillon.

b2- L'épaisseur du film

L'épaisseur du film influe peu sur la valeur de la transmittance dans l'état ON pour peu qu'il soit possible d'appliquer une tension électrique suffisante pour aligner les molécules de cristal liquide dans toutes les gouttelettes. Cependant, comme l'accord entre les indices de réfraction de la matrice polymère et du cristal liquide n'est jamais parfait, on constate en général une légère diminution de la transmittance avec l'épaisseur. Par contre, la diminution de la transmittance dans l'état OFF, T_{OFF} , dépend beaucoup plus de l'épaisseur de l'échantillon [9,79 -82].

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

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

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

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

- $I_{\text{transmise}}$: Intensité lumineuse transmise perpendiculaire à l'échantillon.
- I_0 : Intensité incidente normale,
- β : Densité en nombre de gouttelettes par unité de volume,
- σ : La section efficace de diffusion d'une gouttelette,
- d : L'épaisseur de l'échantillon.

Plus l'épaisseur de l'échantillon augmente plus la tension à appliquer pour avoir une transmission maximale est importante. Cette dépendance est théoriquement linéaire dans le cas de gouttelettes de forme oblongues avec un ancrage planaire [38,49,81,83].

b3- Tension de réponse électro-optique

En appliquant un champ électrique extérieur à un échantillon, on induit un champ électrique local [18,114] E' , à l'intérieur de la gouttelette, exprimée par :

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

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

De nombreux modèles théoriques permettent d'expliquer le comportement d'un cristal liquide nématique sous l'action d'un champ électrique extérieur selon la configuration de la gouttelette et la forme de la cavité. Pour le cas le plus classique d'un ancrage planaire dans une cavité ellipsoïdale, une modélisation [20] permet de prévoir la tension de saturation V_{90} à appliquer pour commuter une gouttelette de CL nématique dans une configuration bipolaire :

$$V_{90} = \frac{d}{3a} \left(\frac{\rho_P}{\rho_{CL}} + 2 \right) \left[\frac{K(l^2 - 1)}{\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right]^{1/2} \quad \text{II-5}$$

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

Les paramètres qui influencent la tension de saturation sont :

La résistivité

Différentes approches ont été proposées afin d'essayer de contrôler ce paramètre et ont fourni les informations suivantes : la résistivité de la matrice polymère est fonction du taux de réticulation du polymère et la tension de saturation augmente linéairement avec ρ_P [84]. Une dose de rayonnement ultraviolet (UV) trop élevée peut conduire à la formation excessive de porteurs de charges qui affaiblit la résistivité ρ_{CL} du CL et entraîne une augmentation de la tension de saturation [85].

La forme et la taille des gouttes

Une étude sur des films préparés par cisaillement ou par laminage [86] a montré que plus les gouttes sont allongées (valeur du rapport l élevée), plus la valeur V_{90} est grande. La commutation de l'échantillon devient également plus difficile lorsque le diamètre des gouttes diminue [87-90] Cependant ce résultat reste valable tant que la taille des gouttes est petite devant l'épaisseur du film.

L'épaisseur du film

Pour des échantillons très fins, il est possible d'observer une augmentation de la tension de saturation à cause de l'aplatissement des gouttes aux bords des électrodes [91].

b4- Hystérésis

Le retour à l'état OFF initial est souvent accompagné d'une hystérésis [47,92-97] qui dépend des conditions utilisées pour l'analyse électro-optique et notamment de la vitesse d'application du champ électrique. Ce phénomène est encore mal compris et dépend fortement du temps d'application du cycle de la tension appliquée à l'échantillon. L'hystérésis dépend aussi de la morphologie des gouttes puisque les valeurs sont plus faibles pour des formes allongées. Les forces de rappel du réseau sont également à l'origine de ce résultat. L'ampleur de l'hystérésis dépend donc principalement des interactions entre le cristal liquide et la matrice polymère.

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

II- Caractérisation par spectroscopie infrarouge

1- Introduction

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des polymères [98]. Elle permet notamment de mesurer le degré d'avancement d'une polymérisation ou encore les modifications chimiques des systèmes polymères. C'est une méthode qui permet de suivre les changements chimiques dans les films PDLC. Cette technique n'a été que récemment utilisée pour l'étude des PDLC. Bentley et Koenig [99] ont suivi la polymérisation d'un mélange de 4-4' bis (acroyl) biphenyl (BAB) et de E7 et plus récemment Bhargava, Wang et Koenig [100] ont étudié la formation de PDLC (NOA 65/E7) par cette méthode. Comparée à l'analyse par enthalpie différentielle, cette méthode, qui permet de suivre les modifications chimiques dans les films PDLC, est rapide, pratique et non destructrice. De nombreuses techniques d'analyse ont été développées comme la transmission, la réflexion totale atténuée, la réflexion diffuse ou la RTIR (Real Time Infrared Spectroscopy) [101]. Pour notre étude on a utilisé la spectroscopie en transmission qui s'applique principalement à l'étude de films minces (quelques dizaines de micromètres).

2- Principe de l'étude

Un spectre de transmission suit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon \times \ell \times c \quad \text{II-6}$$

où A est l'absorbance, I_0 l'intensité incidente, I_t l'intensité transmise par l'échantillon, ε le coefficient d'extinction molaire (l/mol/cm), ℓ la longueur du trajet optique correspondant dans notre cas à l'épaisseur traversée (cm) et c la concentration en espèces absorbantes (mol/l). En général, le domaine de validité de cette loi s'étend pour des valeurs d'absorbance comprises entre 0,2 et 1,5.

Suivant la loi de Beer-Lambert, qui stipule que l'absorbance à une longueur d'onde donnée d'une espèce est directement proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Ainsi pour calculer la disparition d'une espèce qui absorbe à une longueur d'onde λ , quand on applique une dose D, on utilisera la formule :

$$\text{Conversion (\%)} = 100 \times \left(1 - \frac{(A_\lambda)_{(D)}}{(A_\lambda)_{(D=0)}} \right) \quad \text{II-7}$$

Si on a la possibilité de suivre une bande d'absorption invariante à une longueur d'onde λ_0 , il est alors possible de normaliser par rapport à ce dernier selon la formule II-3 :

$$\text{Conversion(\%)} = 100 \times \left(1 - \frac{(A_\lambda / A_{\lambda_0})_{(D)}}{(A_\lambda / A_{\lambda_0})_{(D=0)}} \right) \quad \text{II-8}$$

Ce type de calcul est notamment très utile lorsqu'on suit l'avancement d'une réaction en utilisant divers échantillons présentant des épaisseurs différentes. Pour le calcul de la conversion on peut utiliser la hauteur ou l'aire du pic en ayant défini une ligne de base. En général, pour déterminer la valeur maximale de conversion, on applique une dose d'irradiation suffisamment élevée pour que celle-ci n'évolue plus et on fait l'acquisition d'un spectre du matériau correspondant à cette conversion maximale.

3- Préparation des cellules

Les cellules à analyser sont préparées, suivant l'état physique du matériau à analyser, à température ambiante. Pour les matériaux liquides à température ambiante, on utilise souvent deux faces NaCl transparentes en infrarouge. Le matériau est alors mis en sandwich entre les deux faces. Pour les matériaux solides à température ambiante, on réalise une pastille de KBr par compactage à la presse (1 à 5% en masse de matériau à analyser sous forme de poudre dans du KBr).

Comme nous avons vu précédemment, l'échantillon liquide est généralement réalisé en confinant celui-ci entre deux faces NaCl. Cependant, pour l'étude sur les matériaux à microgouttes, nous avons fermé la cellule à l'aide du film PET (utilisé pour les cellules

électro-optiques) malgré les difficultés qu'il apporte dans l'analyse du spectre infrarouge. Le but était de reproduire les mêmes épaisseurs que pour la cellule électro-optique, afin de reproduire les mêmes conditions d'élaboration pour pouvoir comparer l'ensemble des cratérisations, ce qui aurait été difficile en l'absence de fermeture.

Pour préparer les cellules IR, on a utilisé une face NaCl et un films PET de 100 μm et nous avons été contraints de gratter un côté du film PET avec un papier de verre très fin afin d'éviter les bandes d'interférences.

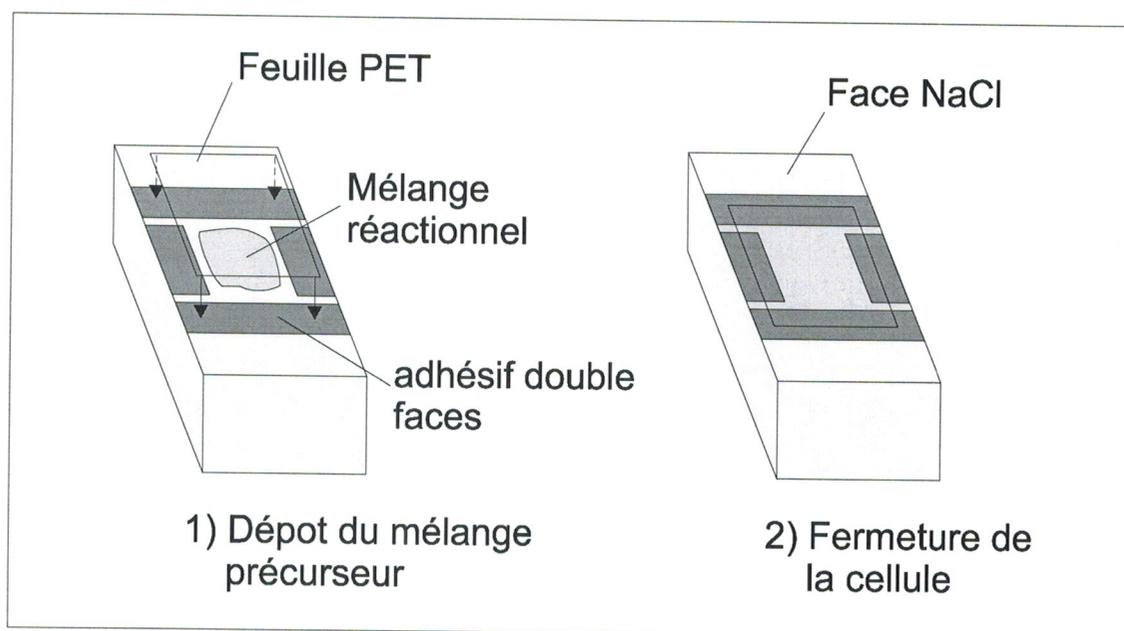


Figure II-5: Méthode de préparation des cellules pour les mesures en infrarouge.

La préparation est représentée sur la figure II-5. Sur une face NaCl, on applique quatre morceaux de ruban adhésif double-face (épaisseur 25 μm , 3M) de façon à former une cellule rectangulaire. Puis on dépose le mélange précurseur à l'aide d'un capillaire. On effectue, ensuite, la fermeture de la cellule en appliquant une feuille de PET. Le ruban adhésif est mis afin de s'assurer que le film liquide a une certaine épaisseur.

L'acquisition des spectres se fait grâce à un spectrophotomètre, modèle Perkin Elmer 2000. Nous avons enregistré le spectre infrarouge de chaque échantillon avant et après chaque application de la dose dans la gamme de nombres d'onde située entre 4000 et 700 cm^{-1} .

III- Caractérisation par microscopie optique

1- Introduction

L'analyse par microscopie optique permet de se renseigner sur la morphologie des matériaux. Suivant l'appareillage utilisé, la taille limite au-dessous de laquelle une structure est encore observable, est de l'ordre du micron. Pour des dimensions d'objets inférieures à cette taille, on a généralement recours à la microscopie électronique. En opérant en lumière polarisée, la microscopie optique, appelée MOP, permet de distinguer les domaines mésomorphes par rapport aux structures isotropes. Cette technique est très souvent utilisée dans la littérature, pour étudier la morphologie et les transitions de phases (exemple passage de l'état nématique à l'état isotrope) pour les composites polymères et cristaux liquides. La connaissance des températures de transitions en fonction de la composition du PDLC permet alors de tracer le diagramme de phases correspondant

2- Préparation des échantillons

La technique MOP nécessite des cellules de mesures très fines en raison du problème de l'absorption trop importante et de la diffusion multiple de la lumière due aux épaisseurs trop importantes. Donc, nous avons préféré fabriquer nos échantillons de la même façon que pour l'étude électro-optique pour contrôler l'épaisseur des échantillons autour de 10 μ m en se basant sur notre connaissance de contrôle d'épaisseurs en électro-optique: sur la lame de verre on dépose une petite goutte du mélange précurseur ensuite on la couvre avec une feuille PET. La goutte est ainsi étalée avec une épaisseur très faible. L'échantillon est ensuite irradié sous UV. Le support utilisé pour cette technique MOP est une fine lame de verre.

3- Conditions d'observation au MOP

L'appareil utilisé au cours de cette étude est le microscope optique Olympus AX70 relié à une caméra numérique et à un ordinateur qui permettent d'enregistrer des photos avec une grande résolution.

Afin d'obtenir des résultats reproductibles et comparables, on a tout d'abord cherché les conditions d'observation optimales qui conviennent à l'ensemble des échantillons, puis on les a fixées. Toutes les photos que l'on a alors enregistrées ont été prises dans les mêmes conditions à savoir.

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

IV- Analyse par microscopie électronique à balayage

1- Introduction

Le microscope à balayage qui est plutôt un instrument d'analyse de la surface peut être utilisé pour l'observation en profondeur, à travers l'épaisseur. Le MEB a plusieurs avantages car on a la possibilité d'observer une large surface de quelques mm² dans un temps très court et possède une résolution de l'ordre de 5nm (dépendant du modèle).

L'analyse par microscopie électronique permet de révéler la morphologie intime de matériaux complexes. Elle a été largement utilisée dans le cas de l'étude de composites polymères/cristaux liquides [102].

2- Principe

Les PDLC étant des matériaux non conducteurs, ils doivent subir au minimum une métallisation de surface avant toute étude au M.E.B. Néanmoins, une simple métallisation ne permettra pas de faire la différence entre la zone où est situé le cristal liquide et celle du polymère. En effet, dans le MEB, on place l'échantillon dans une atmosphère de vide poussé. Le cristal liquide peut alors s'évaporer et gêner les

observations et par conséquent l'image devient floue. Il est donc nécessaire d'éliminer le cristal liquide du PDLC, puis ensuite métalliser. Les images obtenues montrent alors les traces laissées par les gouttelettes de cristal liquide dans le polymère.

L'élimination du cristal liquide du PDLC se fait selon deux méthodes différentes par évaporation sous vide ou par utilisation de solvant

a- Élimination du cristal liquide par utilisation de solvant

Cette possibilité exploitée par divers auteurs est l'élimination du cristal liquide par l'utilisation d'un solvant souvent de nature organique. H.R. Wilson [103] a choisi l'éthanol, comme solvant, avant de procéder à une métallisation de nature Or-Palladium. D'autres auteurs [104-106] ont choisi comme solvant, pour extraire le cristal liquide, le méthanol. Un autre solvant a déjà également été utilisé qui est l'hexane [107,108]. Dans cette étude, les auteurs avaient placé l'échantillon fraîchement polymérisé, pendant plusieurs jours, dans une enceinte fermée contenant de l'hexane. L'échantillon a ensuite été placé dans une enceinte sous vide afin d'être séché et de laisser l'hexane s'évaporer. Les paramètres importants qui caractérisent un solvant sont notamment la constante diélectrique et le moment dipolaire.

Cette méthode d'élimination peut modifier la morphologie initialement obtenue après la polymérisation. Selon la nature du solvant, le réseau polymère peut par exemple gonfler. Les trous peuvent aussi disparaître ou diminuer en taille.

b- Élimination du cristal liquide par évaporation sous vide

Une possibilité choisie dans la littérature pour l'étude des films PDLC par MEB a été de faire évacuer le cristal liquide en le laissant s'évaporer dans une enceinte sous vide. Par exemple, G.W. Smith et N.A. Vaz [18] ont procédé de la manière suivante :

Ils ont tout d'abord créé une surface plane sur l'échantillon à l'aide d'une lame de rasoir, puis ils ont placé cet échantillon dans une enceinte sous vide à $2,6 \times 10^{-5}$ bar pendant plus d'une heure. Le cristal liquide devait alors être évaporé, tout au moins en surface. Puis, afin de créer une couche conductrice pour l'observation au MEB, ils ont métallisé l'échantillon avec un mélange d'Or et de Palladium.

c- Préparation des échantillons

On peut par exemple préparer les échantillons sur un support en laissant une face libre, ou bien effectuer une trempe dans de l'azote liquide et faire une fracture de l'échantillon.

La première méthode donne un renseignement sur la morphologie de surface et la seconde sur la morphologie dans l'épaisseur des échantillons.

La préparation des échantillons pour cette analyse se fait de la même manière que pour les analyses infrarouge et électro-optiques ainsi qu'en microscopie optique. On retire la feuille de PET après polymérisation et on place les échantillons dans un bain de solvant approprié, choisi après une série d'étude réalisé sur la solubilité et le gonflement des films dans plusieurs solvant

Les échantillons sont observés par la microscopie polarisée, avant et après les lavages par le solvant, pour voir l'absence de ces effets de gonflement et de s'assurer de la disparition complète du cristal liquide

Après séchage, les échantillons sont métallisés avec une fine couche de palladium pour pouvoir entamer finalement les observations par un microscope électronique de type Philips XL-30 (field emission gun); l'analyse des échantillons se fait à différentes tensions d'accélération et différents grossissement.

On voit apparaître sur les clichés acquis des trous noirs correspondant aux domaines de cristal liquides extraits auparavant. Une analyse sur les images obtenues est effectuée, par la suite, grâce un logiciel de traitement d'image (Scion).

V- Caractérisation thermophysique par analyse calorimétrique différentielle.

1- Introduction

La méthode la plus couramment employée pour déterminer les transitions thermiques est l'enthalpimétrie différentielle à balayage « AED » (DSC en anglais). La DSC traduit le changement de capacité thermique d'un échantillon en fonction de la température, par mesure du flux de la chaleur qui est nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre un matériau de référence inerte et l'échantillon.

Selon sa morphologie, un polymère peut présenter une ou deux transitions thermiques. Les polymères semi cristallins possèdent à la fois une température de fusion (température de fusion des domaines cristallins de l'échantillon du polymère) et une température de transition vitreuse. Contrairement aux polymères amorphes, ils ne présentent qu'une

transition vitreuse (transition de la phase amorphe correspondant au passage de l'état solide vitreux à basse température à l'état solide non rigide ou caoutchoutique à température élevée). On peut déterminer les températures de transition vitreuse (T_g) des polymères amorphes ou partiellement cristallisés à partir du diagramme du flux de chaleur en fonction de la température (thermogramme).

Pour un cristal liquide, cette technique détermine des températures de transition de phases (exemple passage de l'état nématique à l'état isotrope T_{NI}). L'enthalpie de changement d'état (ΔH_{NI}) doit être suffisamment élevée pour être décelée en DSC. Elle se traduit dans le thermogramme par un pic endothermique ou exothermique selon le cycle de chauffage ou de refroidissement dont l'aire correspond à l'énergie de la transition de phases. La transition vitreuse se traduit par un décrochement de la ligne de base correspondant à un saut de la capacité calorifique du matériau. Comme ce saut est en général assez faible, il convient d'utiliser une masse d'échantillon relativement importante (une dizaine de mg).

la DSC permet aussi de suivre la conversion des doubles liaisons, en particulier en fonction du temps d'irradiation sous UV [15] en utilisant un dispositif photo-UV adapté à l'appareillage DSC. Un temps de polymérisation plus long (PIPS-UV) donne des valeurs de T_{NI} et de ΔH_{NI} plus grandes [15]. L'augmentation de la T_{NI} provient vraisemblablement du fait que la polymérisation plus complète donne un réseau plus dense ; l'augmentation de l'enthalpie est due à la plus grande proportion de cristal liquide présent sous forme de phase séparée.

2- Principe de la DSC

Le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps de référence inerte appelé témoin, en imposant un programme de température contrôlée. Cette technique est particulièrement utilisée pour les polymères puisque tout changement de phase se traduit par des changements énergétiques [109]. Un calorimètre classique est constitué d'un four à l'intérieur duquel se trouvent deux cellules qui transmettent et mesurent le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et

la référence à la même température. Il est en général piloté par un ordinateur et équipé d'un système de refroidissement à l'azote gazeux. Pour cette étude, les mesures d'enthalpie différentielle ont été faites avec le calorimètre Perkin Elmer Pyris Diamond équipé d'un bloc de refroidissement Intracooler 2P.

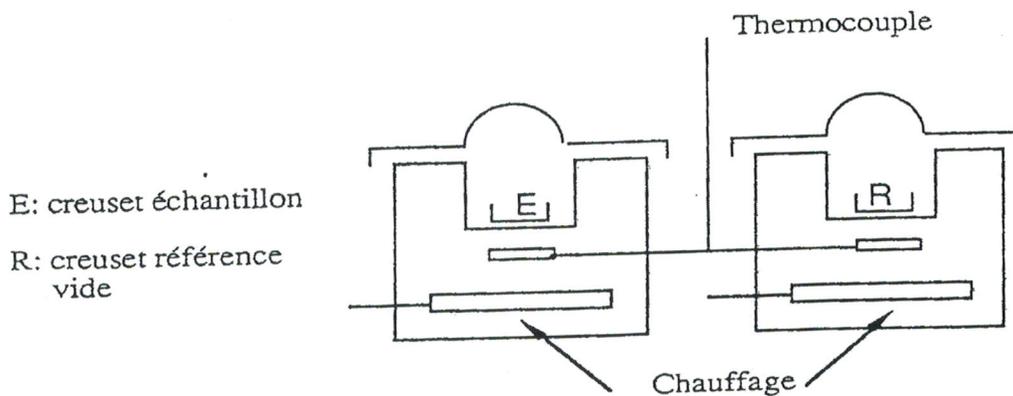


Figure II-6 : dispositif DSC

3- Cycle de température appliqué en DSC

Des rampes de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour le chauffage et le refroidissement ont été utilisées sur la plage de température de -72°C à 120°C . Le programme débute par un refroidissement de l'échantillon de la température ambiante à -72°C suivi par trois cycles de chauffage et de refroidissement identiques (Figure II-7). La caractérisation des transitions observées a été réalisée à partir des données enregistrées lors du 1^{er} chauffage.

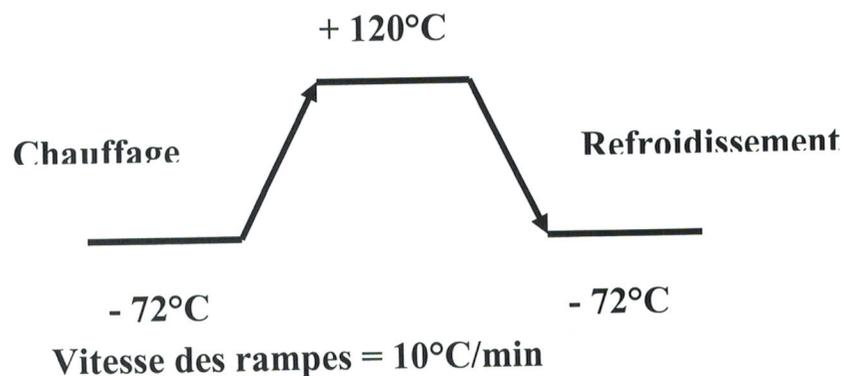


Figure II-7: cycle de température appliqué en DSC

4- Thermogramme

La figure II-8 représente deux exemples de thermogramme du polymère TPGDA soumis à une irradiation UV dose $150\text{mJ}/\text{cm}^2$, et du cristal liquide E7 [45]. Pour ce dernier on peut distinguer deux phénomènes, une transition vitreuse à -62°C et également un événement au voisinage de 60°C correspondant à la transition nématique - isotrope du cristal liquide ; pour le polymère TPGDA on observe une transition vitreuse à 40°C .

L'aire des pics qui caractérisent certaines transitions, peut donner les caractéristiques des produits à analyser telle que les valeurs de la capacité calorifique, d'enthalpie de fusion.

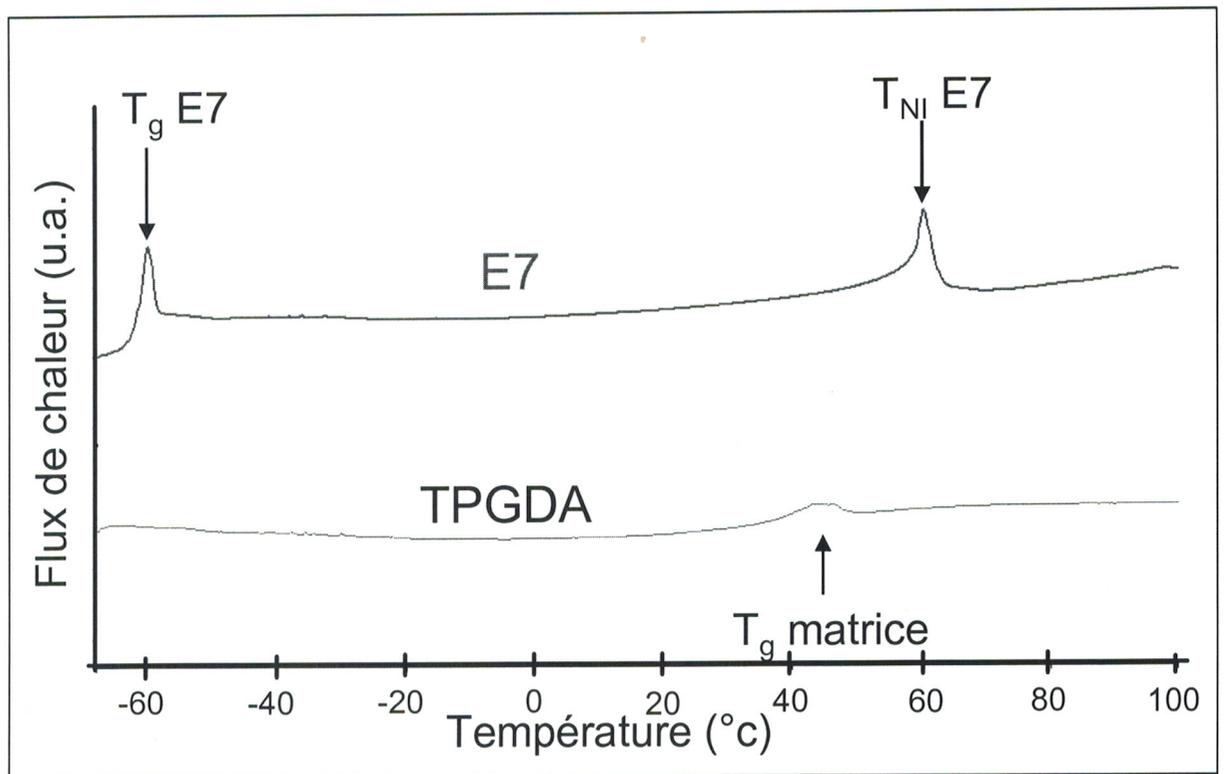


Figure II-8 : Thermogrammes obtenus pour une matrice de polymère acrylique le TPGDA et le cristal liquide E7.

Chapitre III

ELABORATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX A MICROGOUTTES

I- Introduction

On s'intéresse dans ce chapitre, à l'élaboration et la caractérisation des matériaux PDLC à microgouttes. Ces systèmes hétérogènes se présentent sous forme de films minces constitués d'une matrice polymère incluant des gouttelettes de cristal liquide de dimensions micrométriques. Ces matériaux qui diffusent énormément la lumière, peuvent commuter d'un état opaque à un état transparent ; Ils sont, en effet, caractérisés optiquement par une transmittance TOFF, relativement faible, et une transmittance TON, très importante atteinte par l'application d'un voltage d'intensité relativement modeste. De ce fait, ces matériaux possèdent un bon contraste optique leur conférant diverses et importantes applications électro-optiques comme les fenêtres à opacité variable, les obturateurs optiques et les écrans de visualisation en particulier. L'obtention de ces films à microgouttes est conditionnée par un choix approprié des paramètres suivants :

- nature et dose la source d'irradiation,
- nature et concentration des photoamorceurs,
- nature et composition du mélange précurseur

II- Elaboration des films PDLC

1- Choix des constituants

a- Le cristal liquide

On a vu au chapitre II, que la nature du cristal liquide intervient de façon cruciale sur les propriétés des composites polymères/cristaux liquides.

Le cristal liquide nématique, que nous utilisons dans cette étude, est un cristal liquide commercial appelé E7 (Merck KGaA, Darmstadt, Allemagne). Son importante biréfringence optique, de l'ordre de 0.22 à la longueur d'onde $\lambda=589\text{nm}$, a fait de lui un bon candidat dans l'élaboration des composites polymères/cristaux liquides. Ce cristal liquide est un mélange eutectique de quatre cristaux liquides purs avec une composition massique bien définie [110] (figure III-1).

Il s'agit d'un mélange de trois molécules cyanobiphényles (CB) :

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

et d'une molécule cyanoterphényle (CT) :

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

Ce cristal liquide E7 possède une phase nématique entre -20 et $+60^{\circ}\text{C}$, ce qui lui confère une large gamme d'utilisation en température. Au-dessus de 60°C , il devient isotrope. Les températures de transition vitreuse et de transition nématique - isotrope, montrées par l'analyse calorimétrique AED, sont à -62°C et à 60°C respectivement.

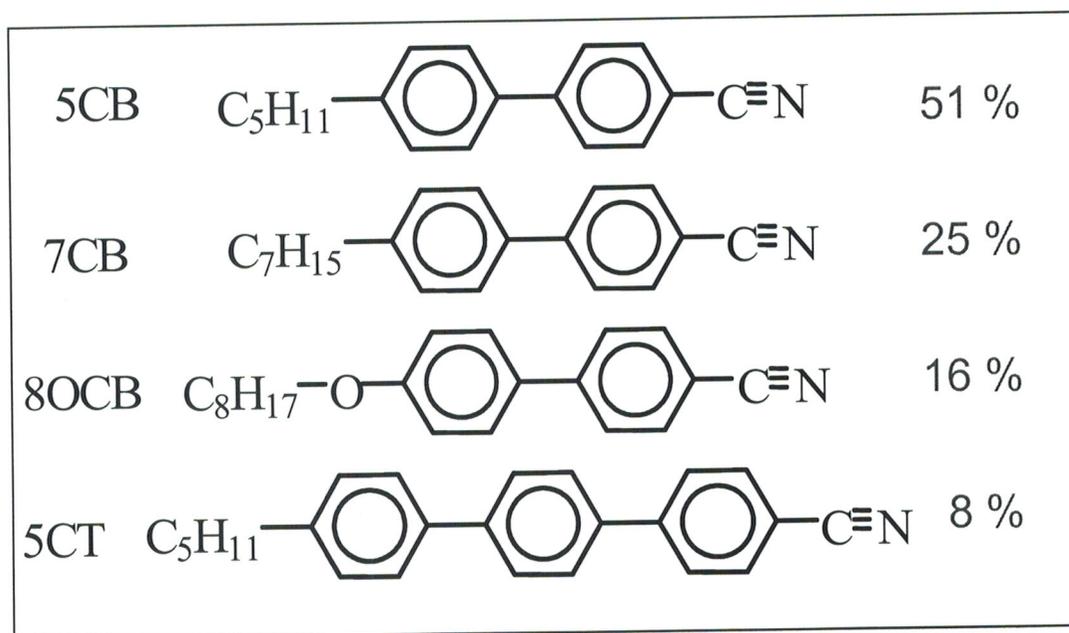


Figure III-1 : Formule chimique développée et composition du mélange nématique E7.

b- La matrice polymère

Pour la matrice polymère, on a choisi comme on l'a précisé dans le chapitre I, le tripropylène glycol di-acrylate (TPGDA) (figure III-2) qui est un monomère acrylique difonctionnel commercial, obtenu de Cray Valley (France), qu'on a utilisé sans purification. La formule chimique de ce monomère est donnée par la figure III-2.

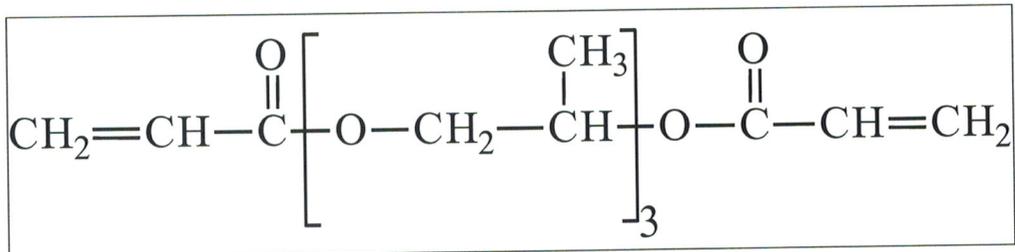


Figure III-2 : Formule chimique du TPGDA.

c- Les précurseurs de la matrice polymère

On a utilisé, pour la préparation de nos échantillons PDLC par voie radicalaire sous rayonnement UV, deux photoamorceurs :

- Le Darocur 1173 (CIBA Speciality Chemicals Inc.)
- Lucirin TPO (BASF)

Ce sont deux photoamorceurs couramment utilisés en photopolymérisation. Notre choix s'est porté sur le Lucirin TPO dont le spectre de la densité optique, en comparaison avec celui du Darocur 1173, couvre complètement celui du verre et du PET (figure III-3).

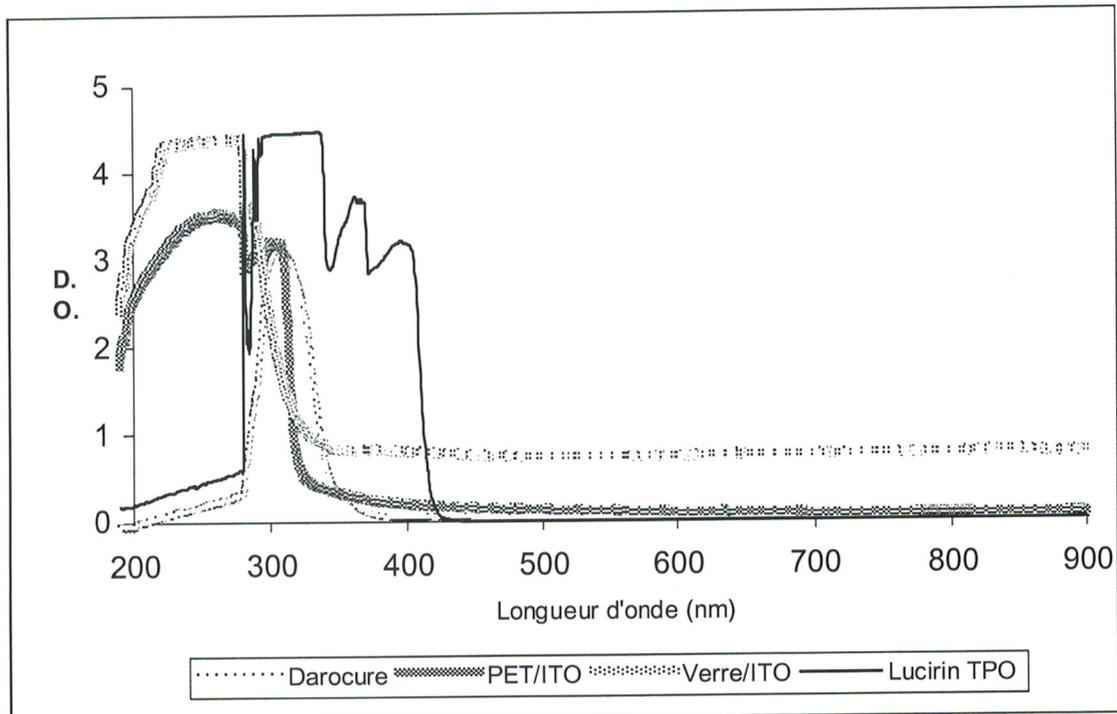


Figure III-3 : Spectre d'absorption UV-visible des constituants de la cellule PDLC.

Deux radicaux libres sont formés, sous rayonnement UV, suite à la décomposition du photo amorceur Lucirin par coupure homolytique en α de la cétone. Une polymérisation radicalaire est, ensuite, induite par ces radicaux. Ce type de photoamorceur qui a une

efficacité supérieure, en particulier grâce à la grande réactivité du radical $\Phi_2 - PO^{\bullet}$ vis à vis des doubles liaisons, convient mieux comparativement aux photoamorceurs non phosphorés comme le Darocur 1173. Les formules du Lucirin TPO et du Darocur 1173 sont représentées sur la figure III-4.

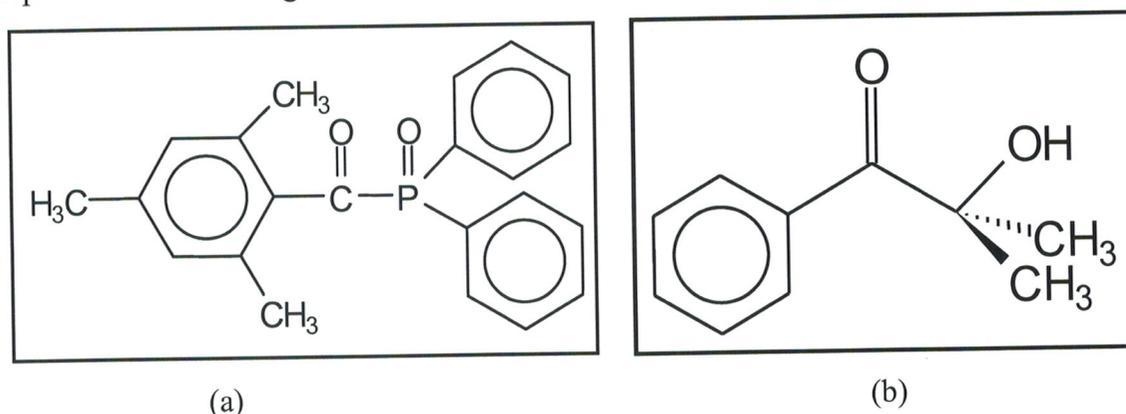


Figure III-4 : Structure chimique a) photo-amorceur Lucirin TPO, b) Darocur1173

2- Dispositifs d'irradiation UV pour l'élaboration des films

Les films PDLC sont préparés par la méthode de séparation de phases induite par polymérisation sous rayonnement UV. Deux dispositifs d'irradiation UV sont utilisés :

- Un premier dispositif statique où l'échantillon, exposé sous la lampe UV, est maintenu immobile pendant la polymérisation dont la durée va de quelques secondes à quelques minutes.
- Un deuxième dispositif d'irradiation dynamique où l'échantillon se déplace sous le rayonnement par un système de convoyage au moyen d'un tapis roulant.

L'intensité de chacune des deux lampes est fixée et on ne peut faire varier que la dose. Pour la source d'irradiation dynamique, cette dose peut principalement être variée à l'aide de la vitesse du convoyeur, alors que dans le cas de la source d'irradiation statique on peut la varier en faisant varier le temps d'exposition.

Ces deux dispositifs de rayonnement UV nous permettent de réaliser des polymérisations sur des échelles de temps différents. En effet, divers effets thermiques (chaleur apportée par le type de rayonnement et échauffement du à la chaleur de polymérisation) peuvent influencer les cinétiques de polymérisation/réticulation ainsi que la cinétique de séparation de phases et par suite les caractéristiques des composites formés pendant la

polymérisation. L'emploi de différentes sources d'irradiations est important pour la préparation e la matrice.

On mesure la dose à l'aide d'un radiomètre (UV integrator, Primarc UV technology) qui donne directement les valeurs reçues en mJ/cm^2 . Le spectre de réception du radiomètre est compris entre 250 et 460nm avec un maximum de sensibilité pour 360, 365 et 410nm. Il permet des mesures de doses comprises entre 0 et 5000 mW/cm^2 .

Nous avons pris, comme dans la littérature, la mesure lue directement sur le radiomètre (dose d'exposition). L'effet d'écran, créé par la lame de verre ou dans notre cas le film de PET de $100\mu\text{m}$, n'a pas été pris en compte par les auteurs. Nous avons néanmoins calculé la dose effective reçue en fixant un film de PET directement sur la cellule du radiomètre. Les résultats sont représentés sur la figure III-5 qui montre que la dose réelle reçue D_r est environ 2,5 fois moins importante avec la feuille de PET/ITO que la dose appliquée D_a ; la dose mesurée avec PET ne présageant en rien de la manière dont le PET coupe le spectre initial de la lampe.

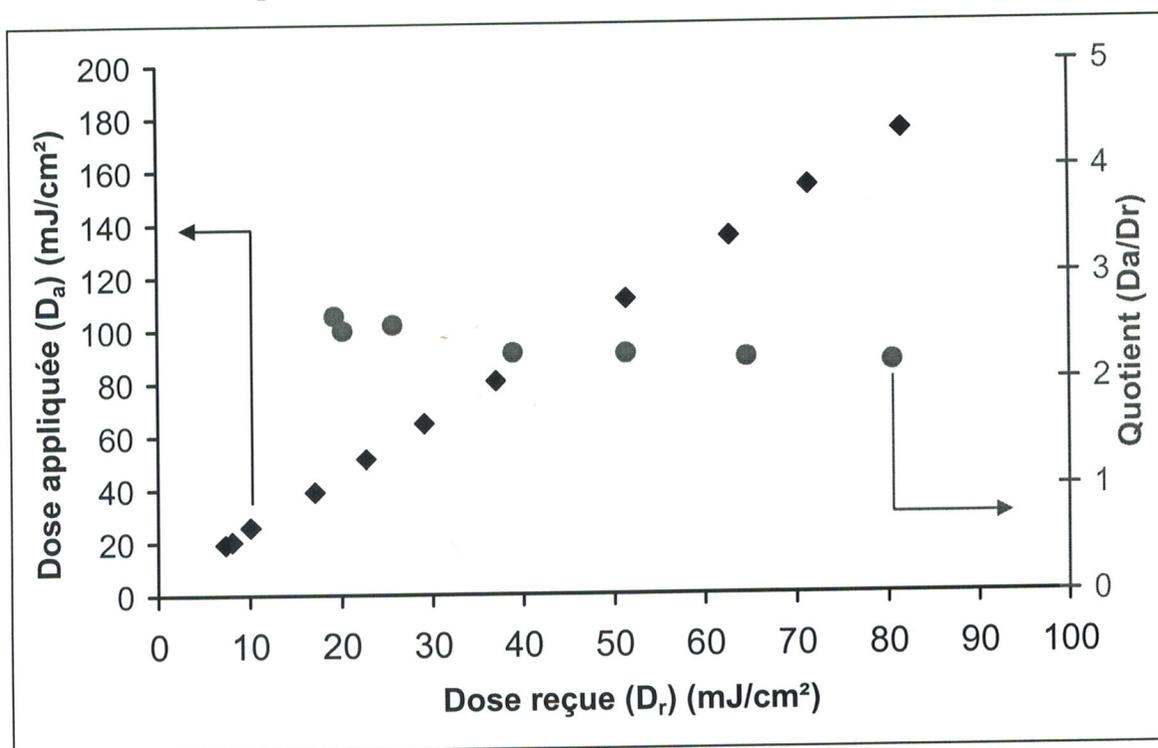


Figure III-5 : Mesure de la dose UV réellement reçue par les échantillons.

On a pris soin de calibrer tous les résultats électro-optiques effectués par rapport à la transmission maximale d'une cellule constituée par une lame de verre ITO, une feuille PET/ITO $100\mu\text{m}$ collée avec de l'adhésif double face et en remplaçant le mélange précurseur par de la glycérine qui, du fait de sa transparence optique pour la lumière

visible, ne donne pas de réflexions indésirables air/verre et air/PET pendant les mesures de calibration.

a- Dispositif d'irradiation statique

Le dispositif statique comprend une source d'irradiation UV constituée d'une lampe fluorescente TL08 de lumière noire représentée par la figure III-6. Le spectre d'émission de cette lampe présente une bande d'absorption à 350nm (figure III-7) avec une faible intensité de $1,5 \text{ mW/cm}^2$ et sans effet de température. La dose reçue par l'échantillon est proportionnelle au temps d'application de l'irradiation

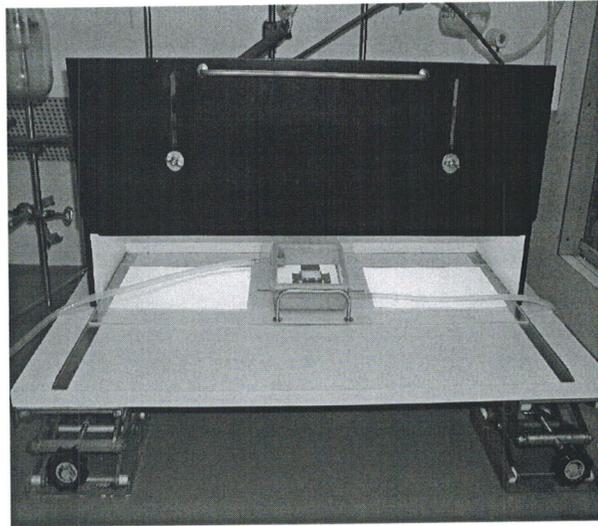


Figure III-6 : Dispositif d'irradiation ultraviolette (lampe statique PHILIPS TL08).

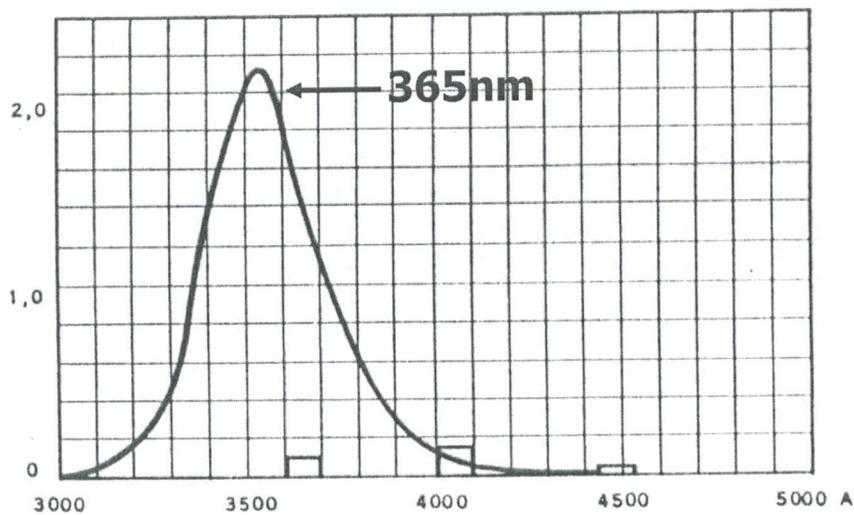


Figure III-7 : bande d'absorption (350nm) de la lampe statique TL08

La figure III-8 montre que la variation de la dose d'irradiation UV en fonction du temps d'application est linéaire. L'étude et la caractérisation des films PDLC élaborés par cette source d'irradiation sera faite en fonction du temps d'exposition.

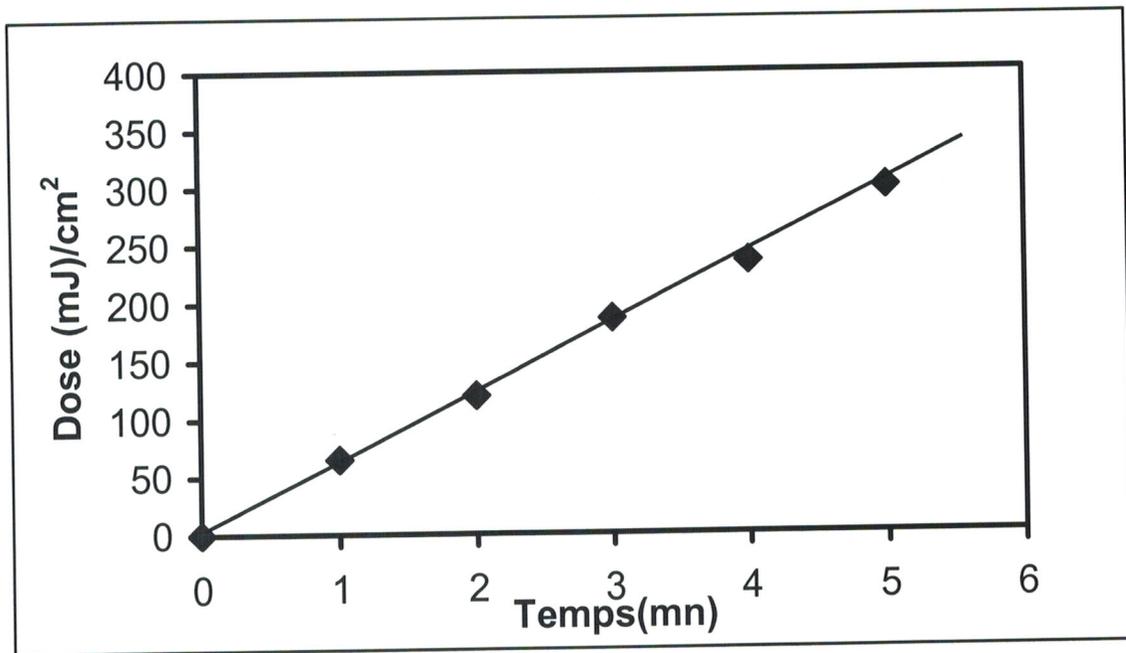


Figure III-8 : courbe de corrélation entre la dose d'irradiation de le temps de son application pour système TPGDA / E7 lampe TL08 (statique).

b- Dispositif d'irradiation dynamique

Le dispositif d'irradiation dynamique est une Minicure MC4-300 de Primarc UV Technology schématisé par la figure III-9. L'échantillon que l'on veut polymériser sera placé sur le convoyeur dont on peut régler la vitesse de défilement qui peut varier entre 5 et 75 mm/min.

Deux lampes indépendantes, à vapeur de mercure moyenne pression (80W/cm linéaire), constituent les deux électrodes qui produisent le rayonnement UV lorsque une tension est établie entre elles; l'échauffement intense, au niveau des électrodes, induit la vaporisation du mercure et après quelques minutes un arc s'établit et le tube émet le rayonnement UV. Les lampes sont faites en quartz pour ses bonnes propriétés mécaniques à la température de fonctionnement de la lampe (de l'ordre de 800°C) et pour sa transparence au rayonnement UV. Le spectre de la lampe peut être élargi en dopant le mercure d'impuretés. Ce dispositif nécessite l'utilisation d'une ventilation adaptée afin d'éliminer l'ozone formé avec l'oxygène de l'air et de dégager l'énorme chaleur émise par la lampe.

La lumière UV est focalisée en faisceau parallèle après réflexion des rayons lumineux sur des miroirs paraboliques installés à l'intérieur du système.

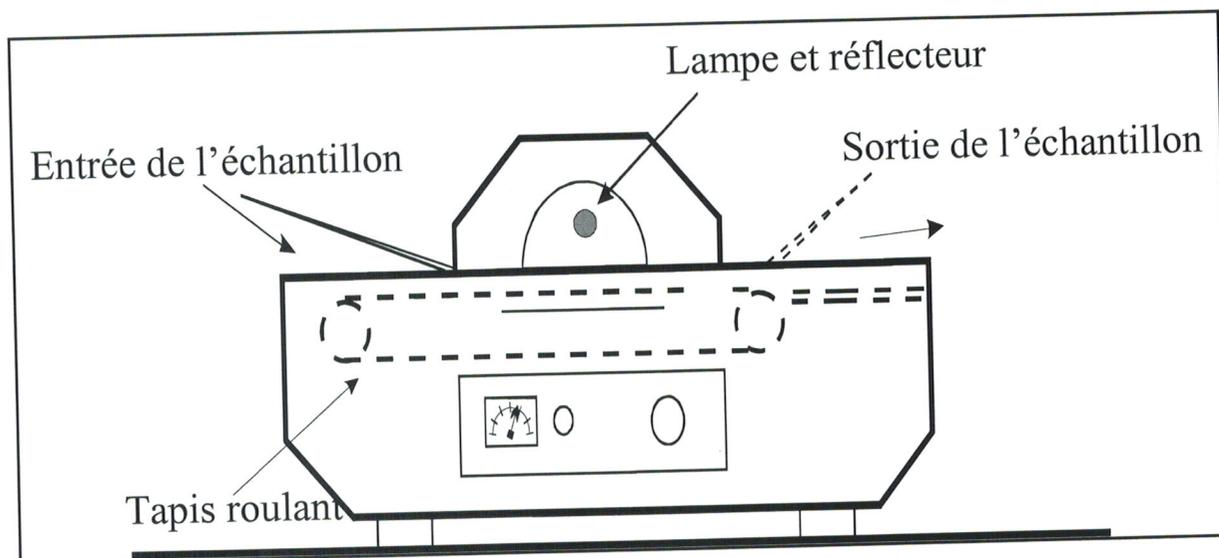


Figure III-9 : Dispositif d'irradiation pour le rayonnement ultraviolet (Minicure MC4-300 de Primarc UV Technology).

3- Conditions d'élaboration des films

3.1- Concentrations des réactifs

a- cristal liquide E7.

L'étude concernant les deux méthodes de polymérisation, porte essentiellement sur le mélange TPGDA/E7 de composition 30/70 en parts massiques. Ce choix de composition est basé sur les résultats d'une étude préliminaire, au laboratoire, du système ASX-95/TPGDA/E7 [82]. Dans cette formulation, le TPGDA est utilisé comme diluant réactif pour diminuer la viscosité du prépolymère trifonctionnel commercial (Rahn AG), constitué de 25% en masse de GTPA et 75% en masse de polyester aromatique (PES), nommé (ASX-95) et aussi pour accorder l'indice de réfraction du réseau polymère formé à celui de l'indice ordinaire du cristal liquide. Ces résultats ont montré que la composition à 15/15/70, pour ces systèmes, constituait la formulation optimisée pour les meilleures propriétés électro-optiques des films PDLC, c'est-à-dire en particulier une T_{OFF} faible et une T_{ON} élevée. On a trouvé que la transmittance de la lumière et les tensions seuil et de saturation dépendent fortement de la composition du mélange. Amundson et al. ont montré qu'il est intéressant de se placer proche de la limite de

solubilité du système CL/monomère avant le processus polymérisation/réticulation [79]. Une autre étude sur le système ASX-95/TPGDA/E7 irradié sous EB a montré que si la fraction de cristal liquide est inférieure à 20%, le système constitue une seule phase homogène et isotrope donnant lieu à une faible diffusion de la lumière. Ainsi, le film est transparent ($T_{OFF} \approx 100\%$). Entre 20 et 60% de cristal liquide, la transmittance de lumière décroît rapidement et dans l'intervalle 60 à 80%, le film est pratiquement opaque. On a une bonne séparation de phases et le film diffuse fortement la lumière incidente. Si la concentration du cristal liquide dépasse 80% il y a une ré-augmentation du T_{OFF} . La coalescence de plusieurs domaines nématiques donne lieu à une macrophase avec quelques centres de diffusion.

Le diagramme de phases du système TPGDA/E7 irradié sous UV [45], obtenu par microscopie optique, confirme les observations précédentes. Il montre deux régions distinctes. Une phase isotrope (I) pour des concentrations, en cristal liquide, supérieures à 30% et pour des température au dessus de l'ambiante. Dans cette région, les films sont transparents car le système est complètement miscible. Au-dessus de 30% de cristal liquide et au-dessous de la température ambiante, le diagramme montre une séparation de phases caractérisée par l'apparition de domaines de cristal liquide se présentant sous forme d'une phase nématique (N). Il y a coexistence de deux phases nématique et isotrope (N+I).

Des études [111] montrent que les courbes électro-optiques du système ASX-95/TPGDA/E7 ayant des compositions différentes ne changent pas au dessous d'une concentration de 40% en cristal liquide. Par contre au dessus de cette composition, la transmittance à l'état ON augmente légèrement et à 50, 60 et 70% on obtient des réponses classiques. Les films avec des concentrations élevées en cristal liquide présentent des valeurs de T_{OFF} très basses et ne nécessitent pas des tensions de seuil et de saturation V_{10} , V_{90} élevées pour commuter ou passer à l'état transparent. Particulièrement le système à 70% de cristal liquide donne la meilleure réponse électro-optique avec une T_{OFF} presque nulle, une T_{ON} maximale aux alentours de 90% et des valeurs de V_{10} , V_{90} relativement faibles. D'ou le réel intérêt de choisir cette composition pour les applications électro-optiques. Ces résultats sont montrés par une étude de cinétique de

polymérisation en suivant les conversions des doubles liaisons acryliques en fonction de la concentration du cristal liquide dans les mélanges précurseurs réalisé par le système dynamique. Les résultats sont montrés sur la figure III-10. De 0 à 50% en concentration du cristal liquide E7, on observe une augmentation de la conversion puis l'obtention d'un plateau traduisant une conversion totale du monomère. L'effet de dilution du cristal liquide n'est pas important pour l'irradiation UV car les processus de polymérisation et de séparation de phases se passent dans la même échelle de temps. La conversion pour le TPGDA pur est plus faible car la transition vitreuse de la matrice polymère formée (T_g) est plus élevée que la température ambiante. Quand on ajoute le cristal liquide, la T_g diminue et la mobilité des espèces réactives augmente donnant lieu à des forts taux de conversion.

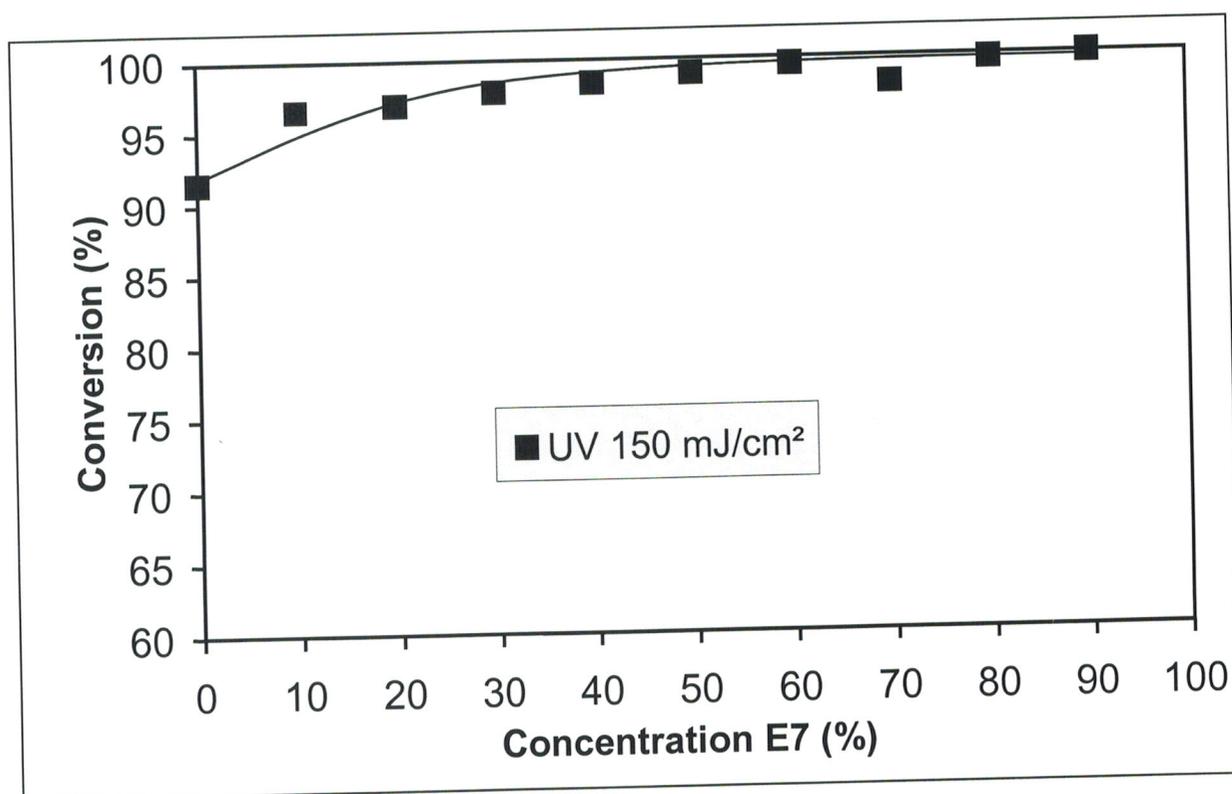


Figure III-10 : Conversion des doubles liaisons acrylates en fonction de la composition du cristal liquide du système TPGDA/E7 polymérisé sous UV.

b- Photo-amorceur

Nous avons choisi (1% à 2%) en masse de photoamorceur Lucirin TPO par rapport à la partie polymérisable. Au-dessus de 2% en masse de ce photo-amorceur, le mélange précurseur n'était plus miscible

3.2- Température de polymérisation

La température de polymérisation est un facteur très important dans la formation de la morphologie finale des composites polymères/cristaux liquides. Si on polymérise à 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 démangent.

D'autres auteurs [112] ont montré que des films PDLC polymérisés à température plus élevée montraient des temps de réponse et un contraste moins importants. Ces dernières tendances vont bien dans le sens d'une diminution de la taille moyenne des inclusions dans la matrice formée.

La température de polymérisation peut également influencer sur la forme des gouttelettes. En effet, suivant la température de polymérisation des études [113,114] ont montré qu'il est possible d'obtenir des formes de gouttelettes sphériques ou non sphériques.

Nolan et al. [38] ont étudié la variation de la tension de saturation en fonction de la température et de la puissance de la lampe UV. Leurs résultats montrent, qu'à une épaisseur donnée et pour certaines plages de température de polymérisation, la tension de saturation augmente avec l'intensité de la lampe en passant par un maximum avant de prendre une valeur plateau inférieure à ce maximum.

Une autre étude, effectuée dans le laboratoire [45], montre que la température ne varie pas pour des doses inférieures à 20mJ/cm². Au-delà de cette dose, la température augmente progressivement pour atteindre 35°C pour les doses les plus élevées entre 120 et 175mJ/cm². Pour le rayonnement UV également, l'augmentation de la température n'est pas très importante.

Notre étude porte sur la comparaison de méthodes d'élaboration, des composites polymères/cristaux liquides, par séparation de phases induite par polymérisation sous rayonnement UV. Nous utiliserons Lucirin TPO comme photoamorceur et 70% du cristal liquide E7 ; pour la température de polymérisation, qui joue un rôle très important sur la cinétique de polymérisation et la morphologie, nous effectuons les expériences à température ambiante. La chaleur apportée par le rayonnement n'influe pas sur la polymérisation car le film se polymérise en sandwich entre la lame de verre et la feuille PET de 100µ.

III- Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Cette analyse se fait par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour suivre la cinétique de polymérisation des systèmes monomère/cristal liquide et du monomère seul préparés par rayonnement UV avec les deux sources d'irradiation, statique et dynamique avec 1 et 2% de Lucirin TPO et à différentes doses. Ceci nous permettra d'évaluer la réactivité de nos systèmes et de choisir judicieusement la dose qui sera appliquée pour préparer les films PDLC qui seront caractérisés par les autres méthodes.

Avec les deux sources de rayonnement, les gammes de doses balayées couvrent celles utilisées pour l'ensemble des analyses effectuées.

Pour les différents systèmes que nous avons étudiés par spectroscopie infrarouge, il est possible de suivre la disparition des bandes d'absorption de la double liaison acrylique à 810 et à 1637 cm^{-1} . Dans le cas où il y a une forte concentration massique de cristal liquide dans la formulation, la bande d'absorption à 810 cm^{-1} était inutilisable pour le calcul de la conversion des doubles liaisons. Elle était en effet masquée par des bandes provenant des molécules de cristaux liquides.

Le dispositif (Minicure) source dynamique ne permet pas de descendre à intensité constante à des valeurs de doses inférieures à 4 mJ/cm^2 . Nous avons travaillé avec une puissance de lampe constante, en faisant varier la vitesse de défilement du convoyeur.

Pour le dispositif TL08 lampe statique nous avons manipulé en faisant varier le temps d'exposition.

1- Analyse des spectres IRTF

Les spectres IRTF du monomère et du cristal liquide pur ont été enregistrés pour pouvoir attribuer les bandes d'absorbance pour les mélanges polymères/cristal liquide. Dans ce cas, la cellule de mesure était constituée par le précurseur exceptionnellement confiné entre deux faces NaCl.

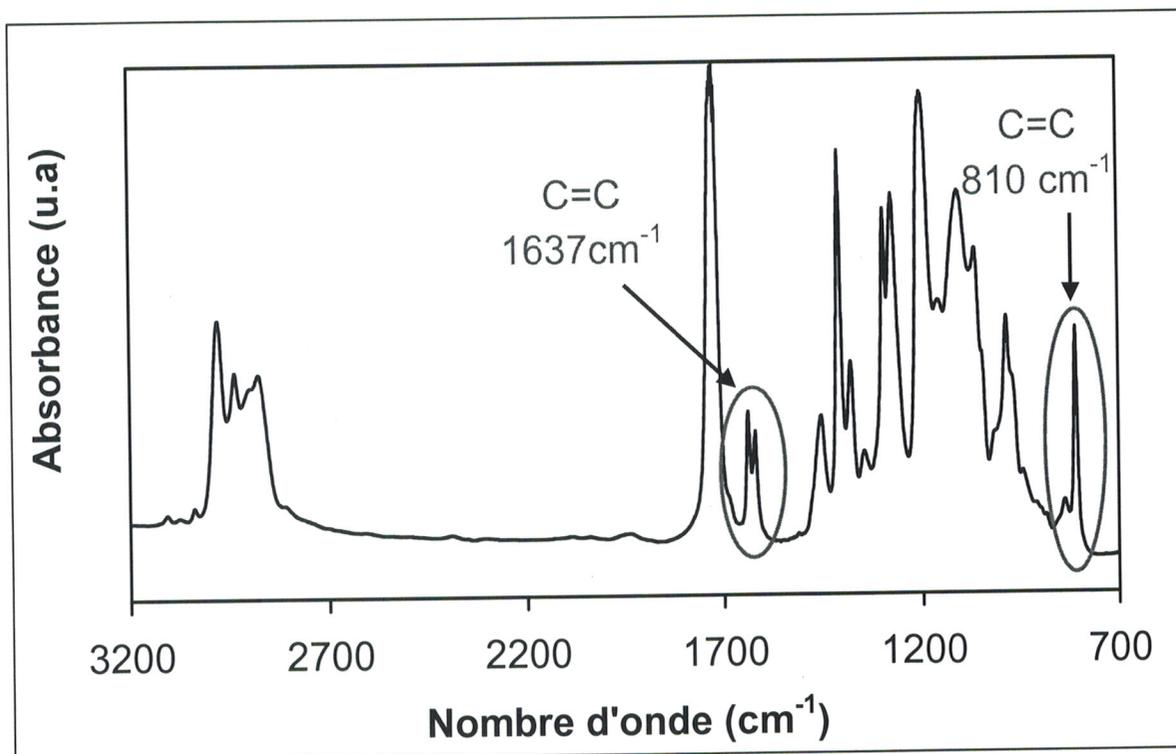


Figure III-11 : Spectre du monomère TPGDA pur.

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

Tableau III-1 : L'attribution des bandes observées pour le TPGDA pur.

Le spectre du TPGDA pur non irradié est reporté sur la figure III-11. En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on utilise souvent deux bandes d'absorption des doubles liaisons acryliques à 810 et à 1637cm^{-1} . Dans le cas des mélanges, la première bande n'est pas visible parce qu'elle est cachée par le grand massif correspondant aux bandes d'absorption du cristal liquide.

Le tableau III-1 montre les bandes présentes dans le monomère pur.

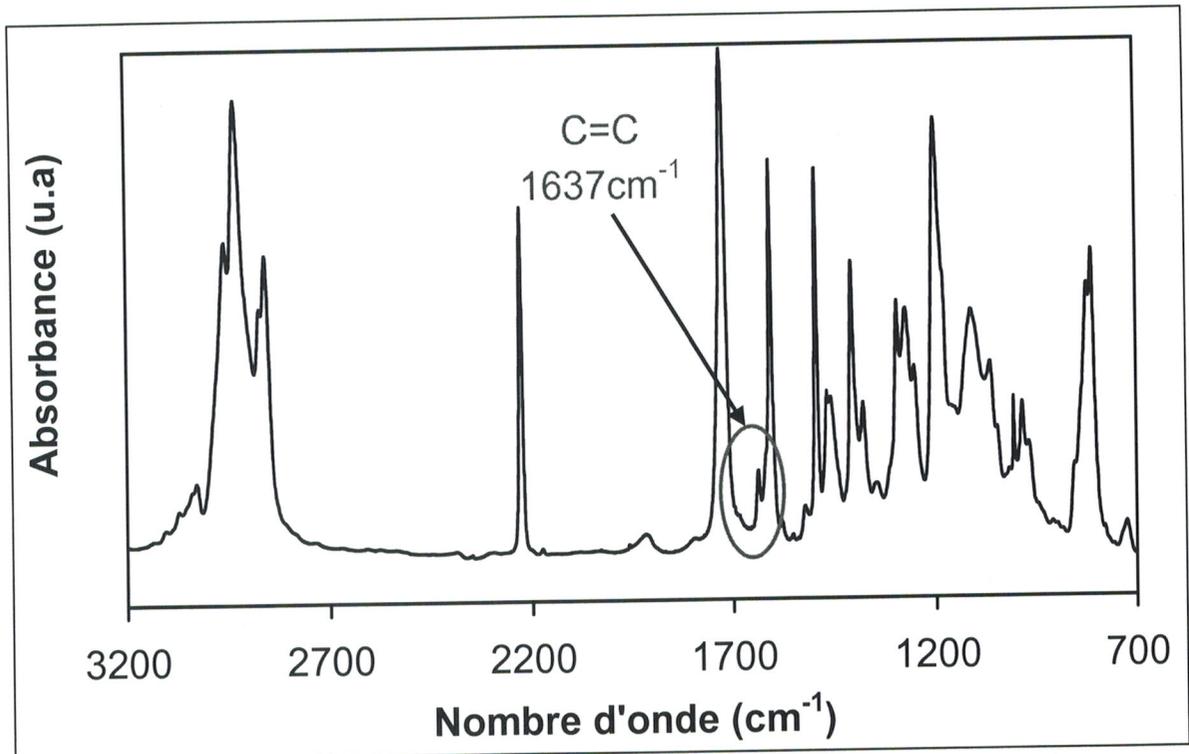


Figure III-12a : Spectre IRTF du mélange TPGDA/E7 (30/70) avec 2% TPO.

Un exemple de spectre infrarouge obtenu pour un mélange TPGDA/E7 (30/70) avant polymérisation est représenté sur la figure III-12a. L'agrandissement de la zone située entre 1620 et 1660cm^{-1} , présentée sur la figure III-12b, montre la diminution d'une bande caractéristique des acrylates, située à 1637cm^{-1} et correspondant aux doubles liaisons acryliques présentes dans le monomère avant et après polymérisation. C'est cette bande qui a été utilisée pour le calcul de la conversion en doubles liaisons acryliques. Avec l'augmentation de la dose, il y a consommation croissante de ces doubles liaisons. Une droite appelée ligne de base tracée au niveau de la diminution de la bande afin d'effectuer le calcul de conversion.

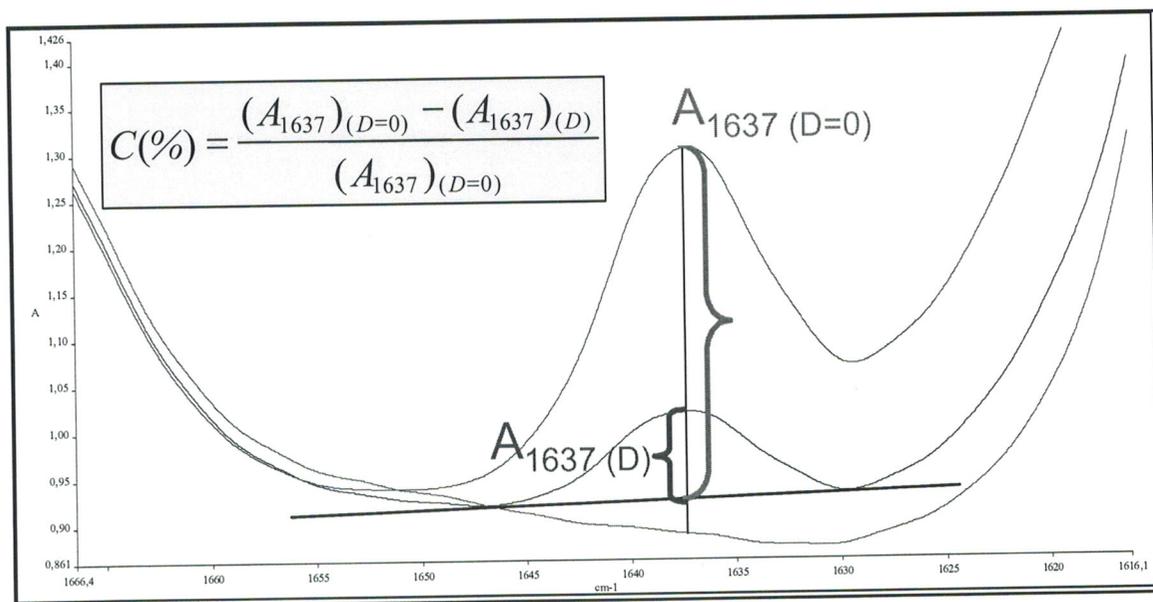


Figure III-12b : Exemple de calcul du taux de conversion d'un mélange, TPGDA/E7 (30/70) avec 2% de TPO, initial et polymérisé sous UV avec une dose de 150mJ/cm².

Notons que chaque point sur les graphes de conversion correspond à la moyenne de 5 expériences réalisées dans les mêmes conditions

2- Analyse des composites polymères/cristaux liquides irradiés sous UV par une source dynamique

a- Systèmes sans cristal liquide

La figure III-13 représente la conversion des doubles liaisons du monomère acrylique TPGDA en absence du cristal liquide. La polymérisation a été effectuée sous rayonnement UV avec deux taux du photoamorceur Lucirin TPO, 1 et 2% par rapport à la quantité du TPGDA.

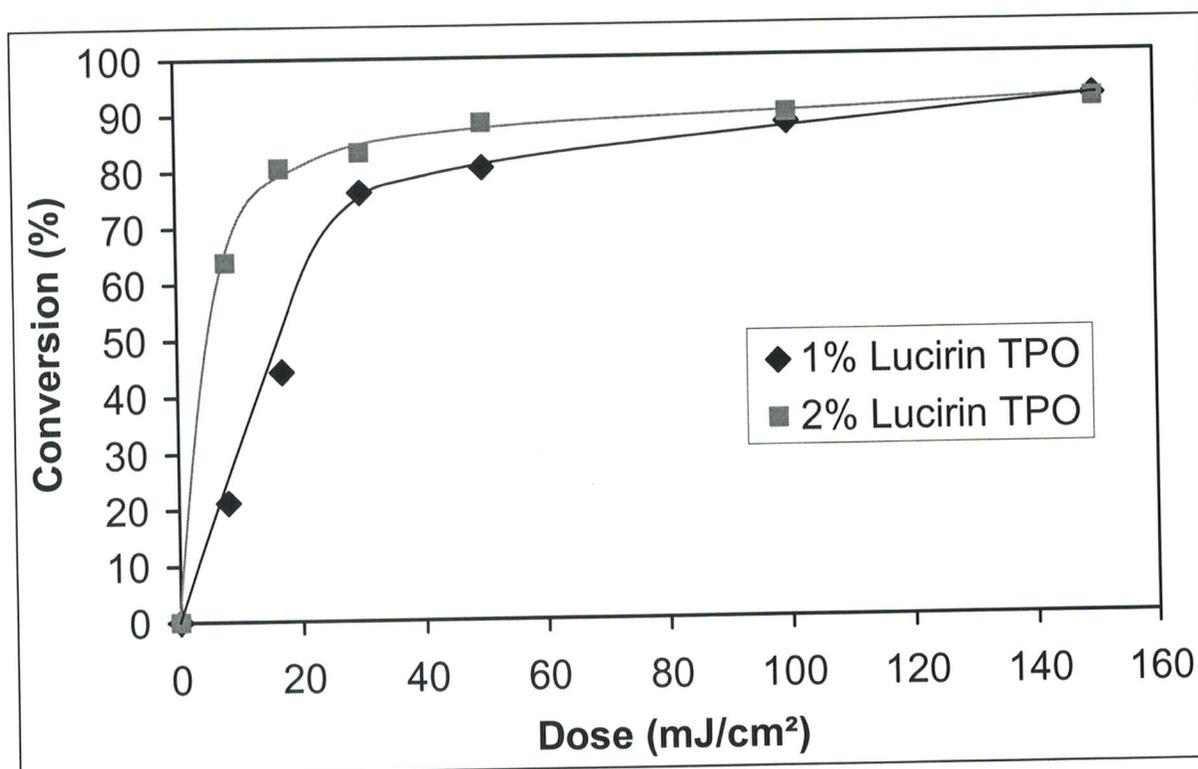


Figure III-13 : Conversion des doubles liaisons du TPGDA, avec 1 et 2% du photo-amorceur Lucirin TPO, en fonction de la dose d'irradiation UV.

Entre 0 et 30mJ/cm², on a une augmentation rapide du taux de conversion jusqu'à environ 83%. Puis, l'évolution devient plus faible entre 30 et 150mJ/cm² et on atteint un plateau de 91% à environ 100mJ/cm². Les doses d'irradiation sont suffisamment élevées pour que les deux mélanges à 1% et à de 2% de Lucirin TPO atteignent la même valeur de conversion à forte dose. On observe un écart entre les deux courbes, traduit par une plus grande pente du système à 2%, notamment dans la gamme des faibles doses. Ce mélange est plus réactif car il contient une quantité en photoamorceur deux fois plus grande. La vitesse de polymérisation est, de ce fait, plus importante puisqu'elle est liée directement à la concentration des espèces réactives formées à l'amorçage.

Différents paramètres, comme la température et la viscosité du milieu, peuvent intervenir dans ce phénomène. Tant que le système est peu visqueux et que la température à laquelle se déroule la réaction est supérieure à la température de transition vitreuse du réseau polymère formé ou des chaînes en croissance, les monomères restants ont une mobilité suffisante pour se rencontrer ce qui augmente la conversion. Quand la température de transition vitreuse du réseau formé devient supérieure à la température à laquelle se déroule la réaction et la viscosité du milieu augmente considérablement; la

mobilité des espèces présentes devient alors très limitée voir nulle, et la conversion augmente alors lentement avec la dose d'irradiation qui est appliquée.

b- Systèmes avec cristal liquide

On a ajouté le cristal liquide E7 dans le mélange initial afin de voir l'effet de ce dernier sur la conversion des espèces monomériques. La figure III-14 montre la conversion des doubles liaisons du système TPGDA/E7 (30/70) en fonction de la dose d'irradiation UV. Comme pour le système sans cristal liquide, les taux de conversion sont très élevés à hautes doses pour les deux mélanges à 1 et 2% de photoamorceur. Les valeurs de conversion se rapprochent pour les deux concentrations du photoamorceur en atteignant environ 95% à 150mJ/cm². Dans la zone des faibles doses, la conversion est plus importante avec le système à 2% de Lucirin TPO. La vitesse de polymérisation est plus élevée dans le cas de 2% du photoamorceur ; ce qui est en accord avec les lois de la cinétique.

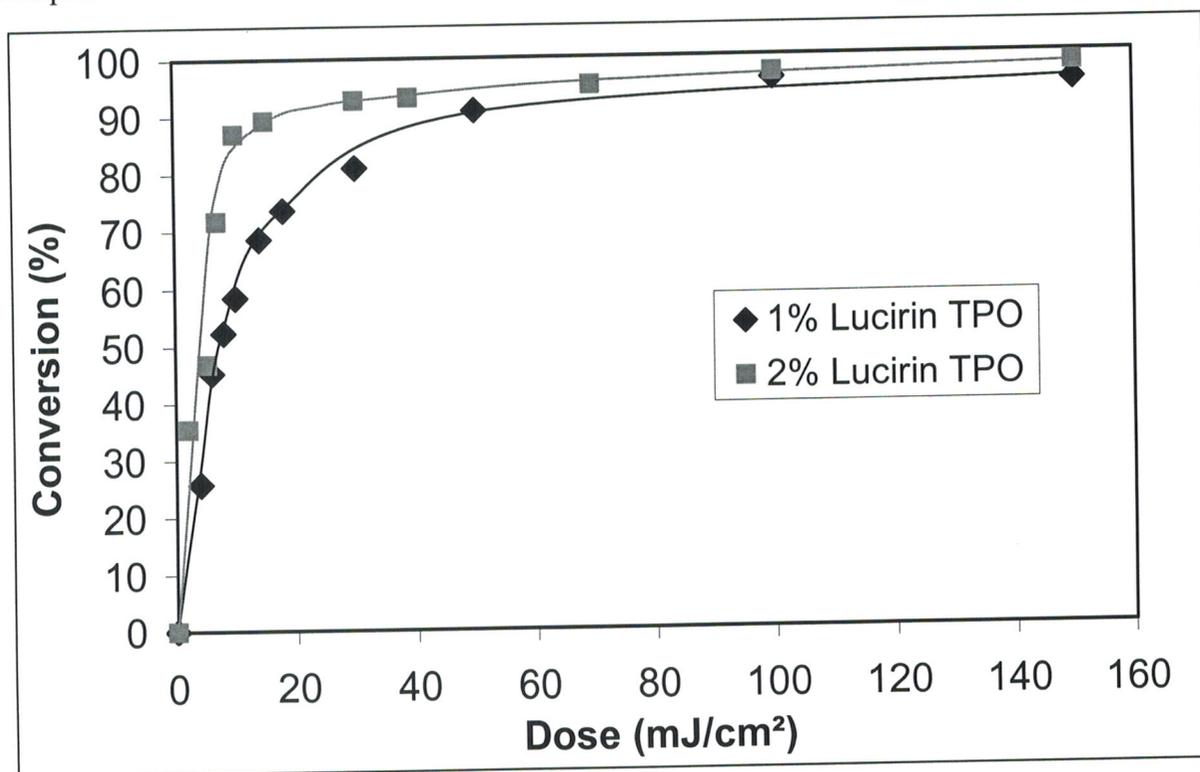


Figure III-14 : Conversion des doubles liaisons du système TPGDA/E7 30/70 (1 et 2% du photo-amorceur Lucirin TPO) en fonction de la dose d'irradiation UV.

En résumé on peut dire que l'introduction du cristal liquide peut générer plusieurs effets sur la cinétique de polymérisation. Au début de la polymérisation, le cristal liquide montre souvent un effet de dilution et comme la vitesse initiale de polymérisation est

proportionnelle à la concentration initiale en monomères dans le mélange, la cinétique de polymérisation est normalement diminuée, ce qui n'est pas le cas ici car les conversions sont plus élevées dans le cas avec cristal liquide que sans ce dernier. On peut trouver d'autres effets favorables à l'introduction du cristal liquide dans le mélange pour expliquer cet effet contraire. L'addition du cristal liquide diminue la transition vitreuse de la matrice, ce qui peut montrer un changement de la cinétique de polymérisation. L'origine de la variation de la Tg de la matrice est due certainement à la quantité du cristal liquide miscible dans la matrice polymères.

Dans cette étude, les deux processus, la séparation de phases et la polymérisation, se passent dans la même échelle de temps et par conséquent la séparation de phase joue un rôle important sur la cinétique de polymérisation. Comme on peut observer sur la figure à faible dose (15mJ/cm^2) on a déjà une séparation de phase le cristal d'où la probabilité de rencontre entre les espèces actives diminue.

Doses cumulées

Afin de compléter l'analyse précédente, nous allons procéder à l'irradiation des films par doses cumulées. Nous pourrions ainsi, par comparaison avec les résultats précédents, observer les éventuelles différences entre une dose administrée en une seule fois et une dose obtenue par l'application répétée de doses identiques par conséquent contrôler le processus de séparation de phase.

On constate, en observant la figure III-15a, que les valeurs de conversion pour les petits incréments de dose (4, 6 et 8mJ/cm^2) sont très proches. Les résultats obtenus par le cumul des doses suivent pratiquement la même courbe générale.

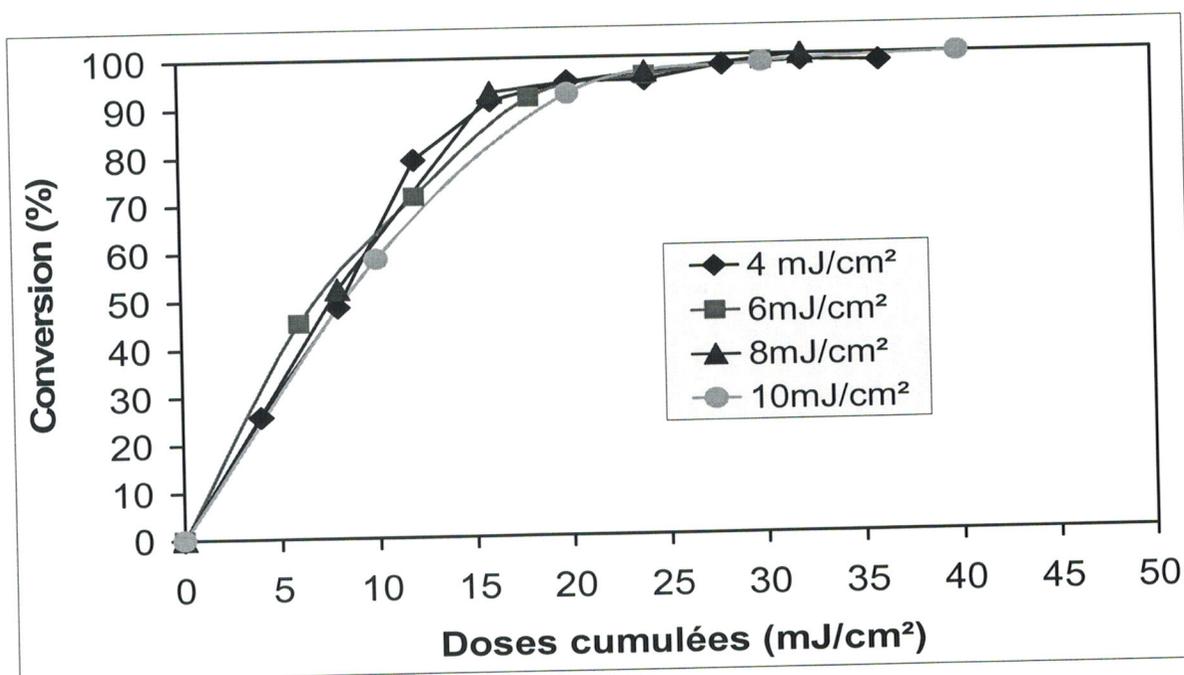


Figure III-15a : Conversion des doubles liaisons du système TPGDA/E7 30/70 (1% de Lucirin TPO) en fonction des doses d'irradiation UV cumulées.

Par contre pour les incréments de dose d'irradiation plus élevés (14, 18 et 30mJ/cm²), les conversions obtenues sont relativement moins élevées (Figure III-15b). On constate aussi que pour une dose précise, les taux de conversion sont plus élevés quand la dose est appliquée en plusieurs incréments.

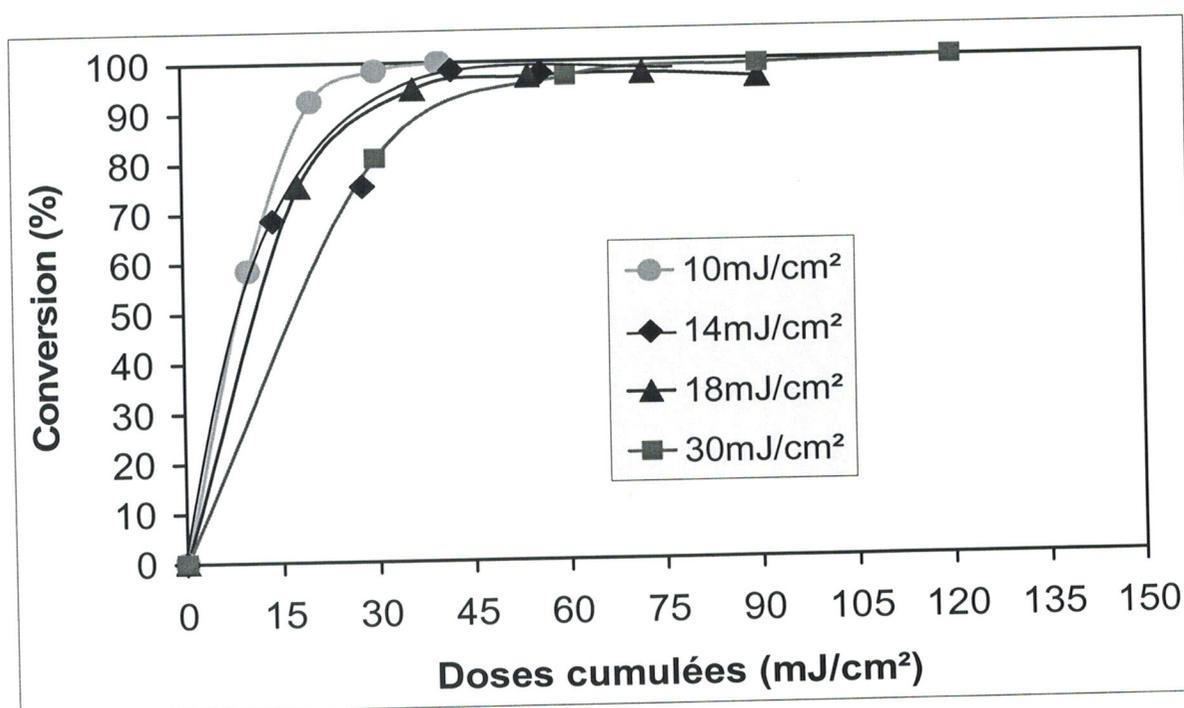


Figure III-15b : Conversion des doubles liaisons du système TPGDA/E7 30/70 (1% de Lucirin TPO) en fonction des doses d'irradiation UV cumulées.

3- Analyse des composites polymères/cristaux liquides irradiés sous UV par une source statique

On a entrepris une étude des taux de conversions en utilisant la lampe TL08 statique afin de pouvoir effectuer une comparaison avec les résultats obtenus par la lampe dynamique Minicure acquis antérieurement. La courbe de conversion des doubles liaisons en fonction de la dose, du monomère acrylique du système TPGDA/E7, avec un taux du photoamorceur Lucirin TPO de 2% par rapport à la quantité du TPGDA, est représentée sur la figure III-16.

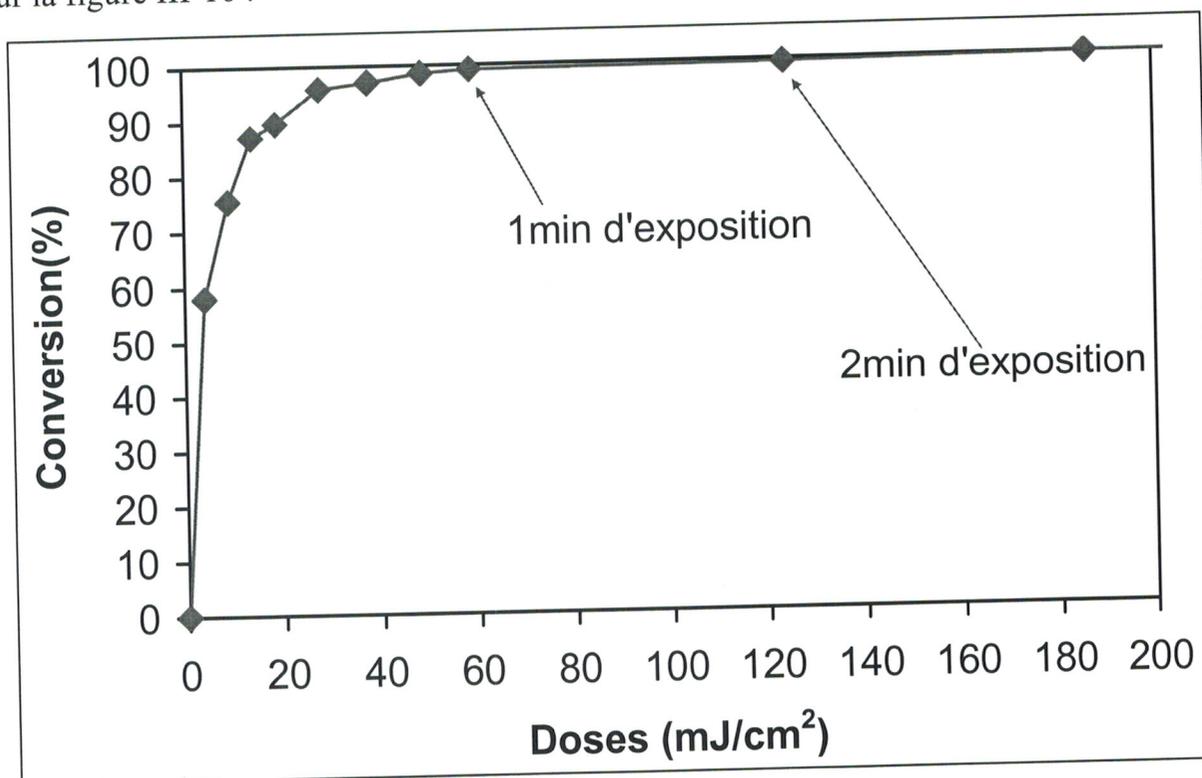


Figure III-16 : Conversion des doubles liaisons du TPGDA/E7 (2% TPO) en fonction de la dose d'irradiation UV.

Dans la gamme de doses comprises 0 et 25mJ/cm², le taux de conversion augmente d'abord rapidement pour atteindre 60% après un temps de 5 secondes puis un peu plus lentement pour atteindre environ 90%, après un temps de 25secondes. Ensuite pour les doses situées entre 25 et 180mJ/cm², l'évolution devient beaucoup plus lente pour atteindre finalement un plateau de saturation témoignant d'une conversion quasi totale de 100%. On observe aussi une différence entre les courbes correspondant aux deux sources d'irradiation pour le même système TPGDA/ E7 avec 2% de TPO, notamment dans la

gamme des faibles doses ; la courbe correspondant à la lampe satique a une pente plus importante .

Tous ces résultats vont nous aider dans le choix des doses à appliquer pour d'éventuelles analyses notamment celles concernant les propriétés électro-optiques.

IV- Caractérisation électro-optique

1-Introduction

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

Un grand nombre d'études électro-optiques ont été réalisées sur des échantillons PDLC élaborés sous rayonnement UV. Nolan et al [38] ont étudié la variation de la tension de saturation en fonction de la température et de la puissance de la lampe UV d'un système acrylique en utilisant TL205 comme cristal liquide. Leurs résultats montrent qu'à une épaisseur donnée et pour certaines plages de température de polymérisation, la tension de saturation augmente avec l'intensité de la lampe donc avec la dose et passe par un maximum avant de prendre une valeur plateau inférieure à ce maximum.

Les performances électro-optiques des films PDLC préparés par rayonnement UV comme les tensions seuil et de saturation, la transmittance à l'état OFF et à l'état ON, les temps de réponse et le contraste dépendent de plusieurs paramètres comme la taille et la forme des gouttelettes et l'architecture du réseau polymère en particulier. Ces paramètres sont influencés par les conditions d'irradiation UV comme la dose d'irradiation et le temps d'exposition au rayonnement.

Notre objectif consiste maintenant à effectuer une étude comparative des propriétés électro-optiques du même système, TPGDA/E7 (30/70) avec 2% Lucirin TPO choisi

précédemment, mais élaboré par les deux différentes sources d'irradiation UV, la lampe statique et la lampe dynamique.

Notons que l'ensemble des résultats électro-optiques qu'on présente sont calibrés par rapport à la transmission maximale d'une cellule constituée par une lame de verre ITO, une feuille PET/ITO de 100 μm d'épaisseur, collée avec de l'adhésif double face, et en remplaçant le mélange précurseur par de la glycérine. On a choisi la glycérine, pour sa propriété de transparence pour la lumière visible et aussi parce qu'elle évite les réflexions air/verre et air/PET pendant les mesures de calibration.

2- Manipulation

Les mélanges initiaux, TPGDA/E7 et le photoamorceur Lucirin TPO, sont préparés dans des piluliers et laissés sous agitation mécanique, à température ambiante pendant 24 heures. Au moment de leur utilisation, ces mélanges montrent une apparence homogène, après polymérisation et séparation de phase sous UV, le composite est hétérogène et il apparaît opaque. L'opacité ne change pas après la sortie de l'UV.

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

- Mesure du T_{OFF} initial
- Application et suivi de la réponse électro-optique pour des tensions de 10 à 350 volts avec des pas de 10 volts. Ces tensions sont appliquées suivant la rampe indiquée précédemment, jusqu'à l'obtention d'un plateau de saturation de la transmittance.

Nous avons retenu uniquement les échantillons qui donnent une forme de courbe électro-optique présentant un plateau et qui étaient donc complètement "commutés". On a notamment écarté les échantillons épais qui nécessitaient de grandes valeurs de tensions de saturation. Les épaisseurs des cellules ont été mesurées aux endroits où le faisceau du laser a traversé l'échantillon lors de l'étude électro-optique et ont été réalisées avec un micromètre Mitutoyo, de précision de 1 μm , et dont la partie finale a été modifiée afin d'éviter un effet de cale de l'adhésif double face lors de la mesure. Tous les échantillons PDLC élaborés montrent une bonne reproductibilité de l'uniformité de l'opacité après polymérisation. Dès que les échantillons sont récupérés à la sortie du dispositif d'irradiation UV, la séparation de phases s'est déjà produite : cela attes de la rapidité avec laquelle la séparation de phases se produit, en l'occurrence en moins d'une seconde.

3- Analyse électro-optique

3.1- Analyse électro-optique de composites polymère/ cristaux liquides irradiés sous une source UV dynamique.

On a choisi, pour l'élaboration par la source dynamique, trois doses précises de 50, 100 et 150 mJ/cm². D'après les résultats de spectroscopie infrarouge, la conversion des fonctions acryliques atteint son maximum pour ces trois doses. La puissance de la lampe UV est toujours constante et on obtient ces doses en faisant varier la vitesse de défilement du convoyeur.

a- Variation de la transmittance, dans les états OFF et ON, en fonction de la dose d'irradiation UV

La Figure III-17 montre les variations de la transmittance dans l'état off (T_{OFF}) et la transmittance dans l'état on (T_{ON}) en fonction de l'épaisseur des échantillons (mesurées par un micromètre) pour les trois doses d'irradiation 50, 100 et 150mJ/cm². On voit clairement que la dose d'irradiation n'a aucune influence sur la valeur du T_{OFF} initial dans la gamme d'épaisseur balayée. On observe aussi que cette transmittance à l'état OFF diminue linéairement en fonction de l'épaisseur. Les faibles valeurs de T_{off} traduisant l'opacité des échantillons, attestent d'une bonne séparation de phase.

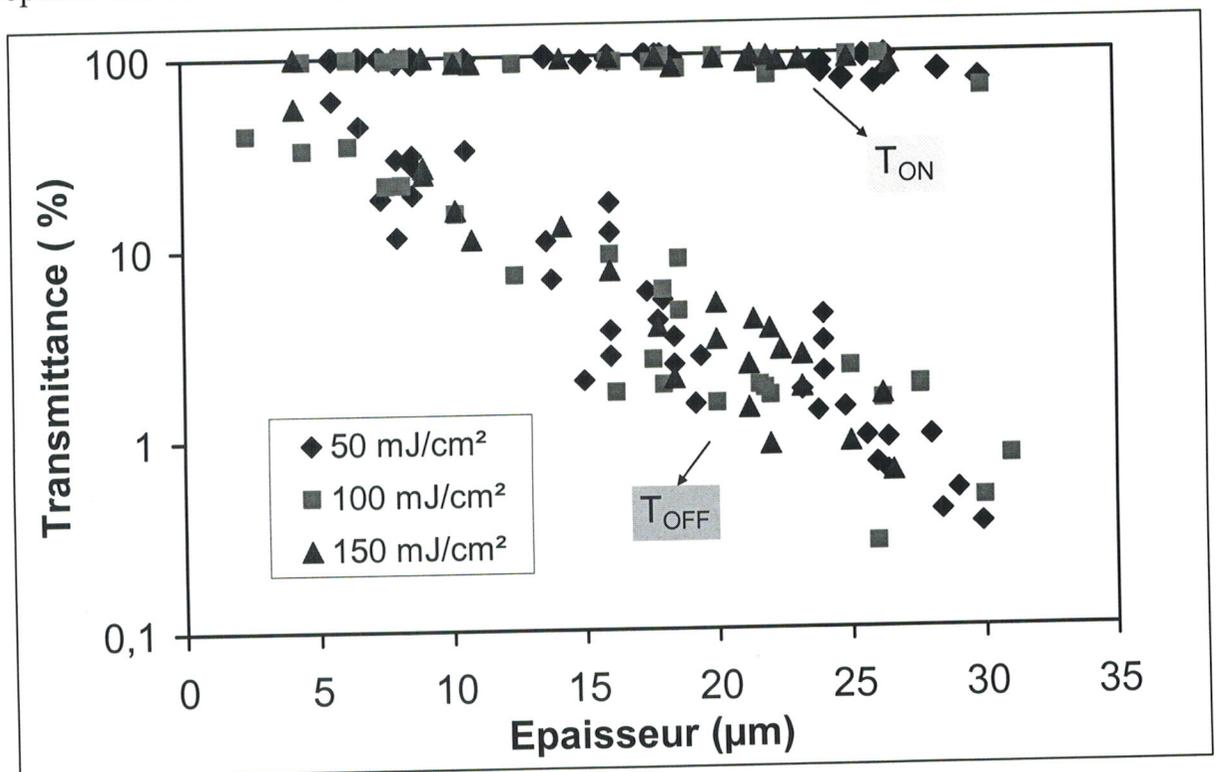


Figure III-17 : Variation du T_{ON} et du T_{OFF} en fonction de l'épaisseur des films irradiés sous rayonnement UV avec des doses de 50, 100 et 150mJ/cm².

La transmittance dans l'état ON reste toujours supérieure à 90% pour toutes les doses utilisées. On constate, cependant, une très faible diminution de la transmittance notamment pour les fortes épaisseurs pour lesquelles la diffusion multiple ne peut pas être négligée. Cette importante valeur de T_{on} montre qu'il y a un bon accord entre les indices de réfraction des gouttelettes de cristal liquide et celui de la matrice.

b- Variation de la tension seuil et de saturation en fonction de la dose d'irradiation UV

D'une manière générale, les tensions de commutation V_{10} et V_{90} , qui augmentent avec l'épaisseur [15,81,83], sont très élevées pour les échantillons élaborés sous rayonnement UV si bien que les courbes électro-optiques correspondantes ne sont pas définies de manière précise puisque dans ce cas les plateaux, témoignant de la saturation de la transmittance à l'état ON, ne sont pas toujours atteints pour la tension maximum, de 350 volts, qu'on s'est fixée.

La Figure III-18 qui représente les variations de la tension seuil (V_{10}) et de saturation (V_{90}) en fonction de l'épaisseur des films irradiés sous une dose de $50\text{mJ}/\text{cm}^2$, montre un changement de pente due à la grande dispersion des résultats concernant les tensions de commutation V_{10} et V_{90} . Les tensions de commutation sont assez faibles pour les faibles épaisseurs alors que pour les épaisseurs importantes sont très élevées.

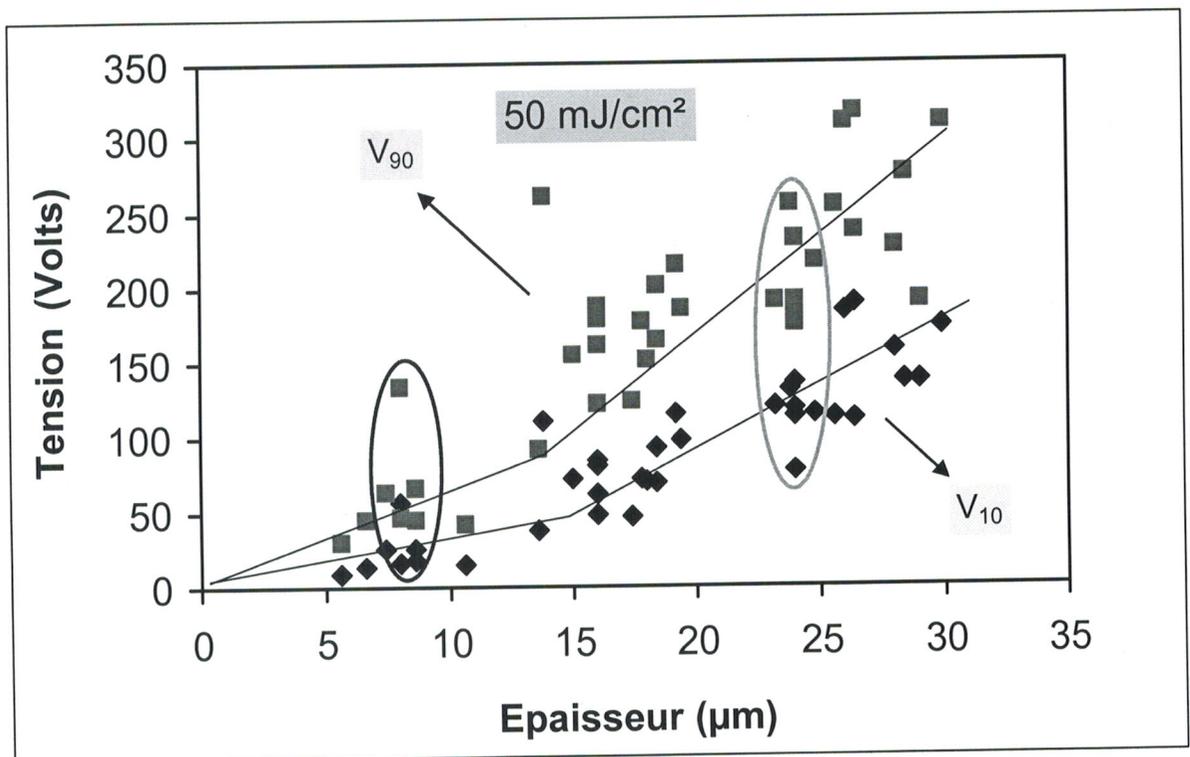


Figure III-18 : Variation de la tension seuil et de saturation en fonction de l'épaisseur des films irradiés sous UV avec des doses de $50\text{mJ}/\text{cm}^2$.

On observe, en effet, que pour une même épaisseur, on n'a pas une bonne reproductibilité des valeurs de V_{10} et de V_{90} mesurées pour les divers échantillons étudiés. Cette dispersion concerne toutes les caractéristiques de la réponse électro-optique, à savoir les tensions de commutation, les transmittance à l'état OFF et à l'état ON et l'hystérésis. Ceci est illustré sur la figure III-19 qui montre deux courbes électro-optiques obtenues respectivement pour deux films préparés sous les mêmes conditions et ayant une épaisseur identique de $8\mu\text{m}$. On voit clairement que les deux courbes électro-optiques présentent des caractéristiques complètement différentes attestant de la dispersion des résultats. Il s'agit là d'un comportement typique des échantillons irradiés avec la faible dose de $50\text{mJ}/\text{cm}^2$. Cette dose correspond à une vitesse de défilement du convoyeur plus rapide d'où la polymérisation est moins uniforme.

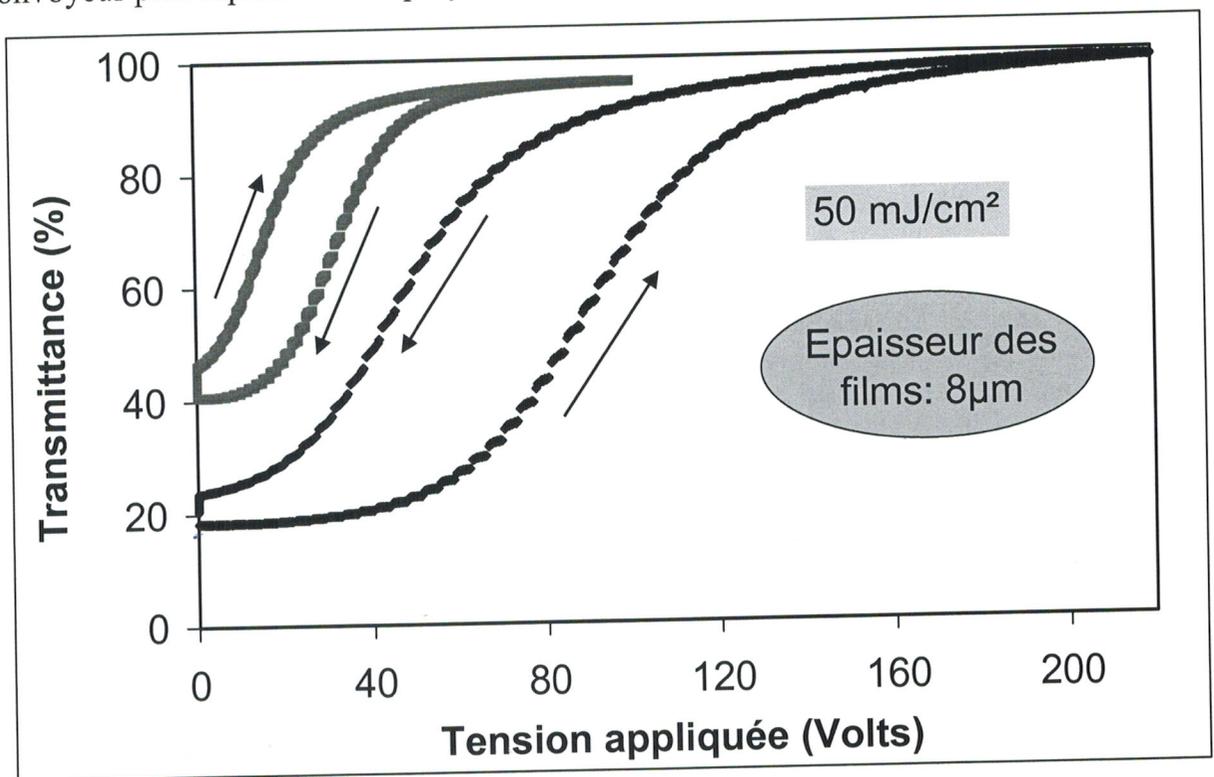


Figure III-19 Réponses électro-optiques de deux échantillons de même épaisseur, irradiés avec la dose $50\text{mJ}/\text{cm}^2$.

Par contre pour les autres doses plus importantes, les résultats sont plus uniformes. On observe, en effet, une bonne reproductibilité sur les valeurs des caractéristiques électro-optiques mesurées comme le montrent les figures III-20 et III-21 représentant les variations des voltages de commutation en fonction de l'épaisseur pour deux échantillons élaborés sous dose de 100 et $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ respectivement. Ces deux doses ont pratiquement la même pente vraisemblablement la formation de leur réseau n'est pas différente.

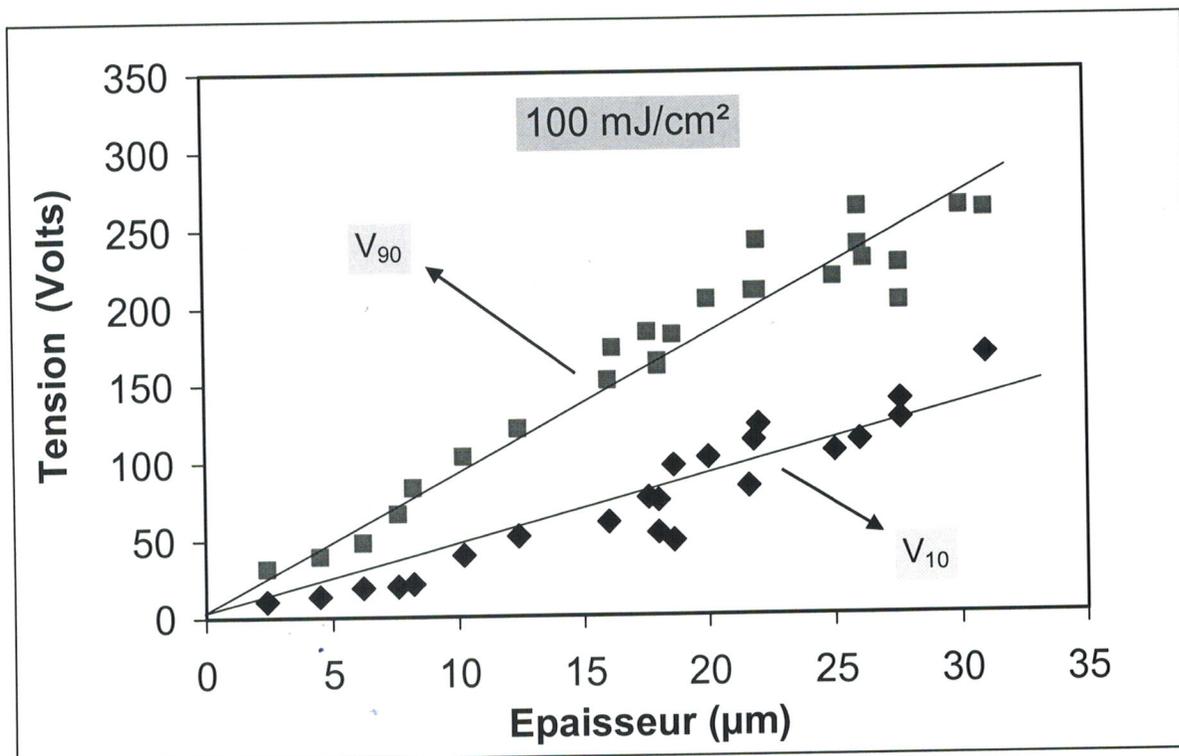


Figure III-20 : Variation des tensions de seuil et de saturation en fonction de l'épaisseur des films irradiés sous UV avec la dose de 100mJ/cm².

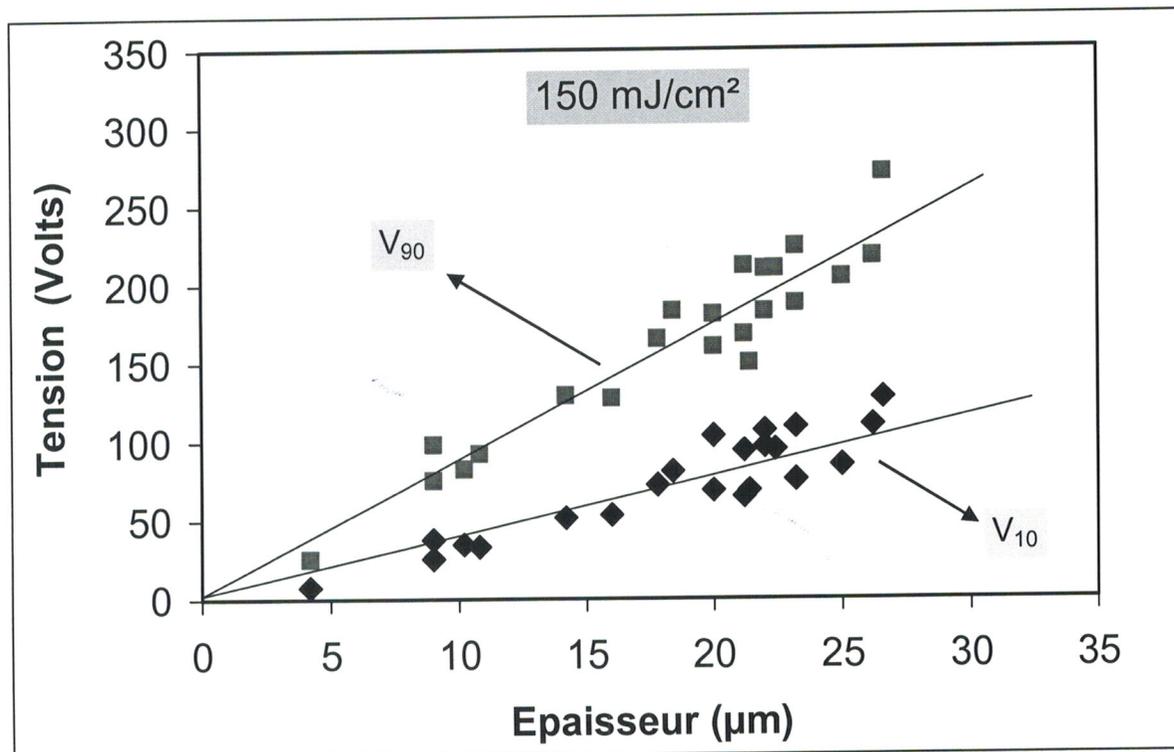


Figure III-21 : Variation des tensions de seuil et de saturation en fonction de l'épaisseur des films irradiés sous UV avec la dose de 150mJ/cm².

Ces observations sont illustrées sur la figure III-22 qui montre une bonne reproductibilité des courbes électro-optiques de deux films de même épaisseur (21μm) irradiés avec la

dose de $150\text{mJ}/\text{cm}^2$: les deux courbes sont pratiquement superposables et donc toutes les caractéristiques électro-optiques sont très proches.

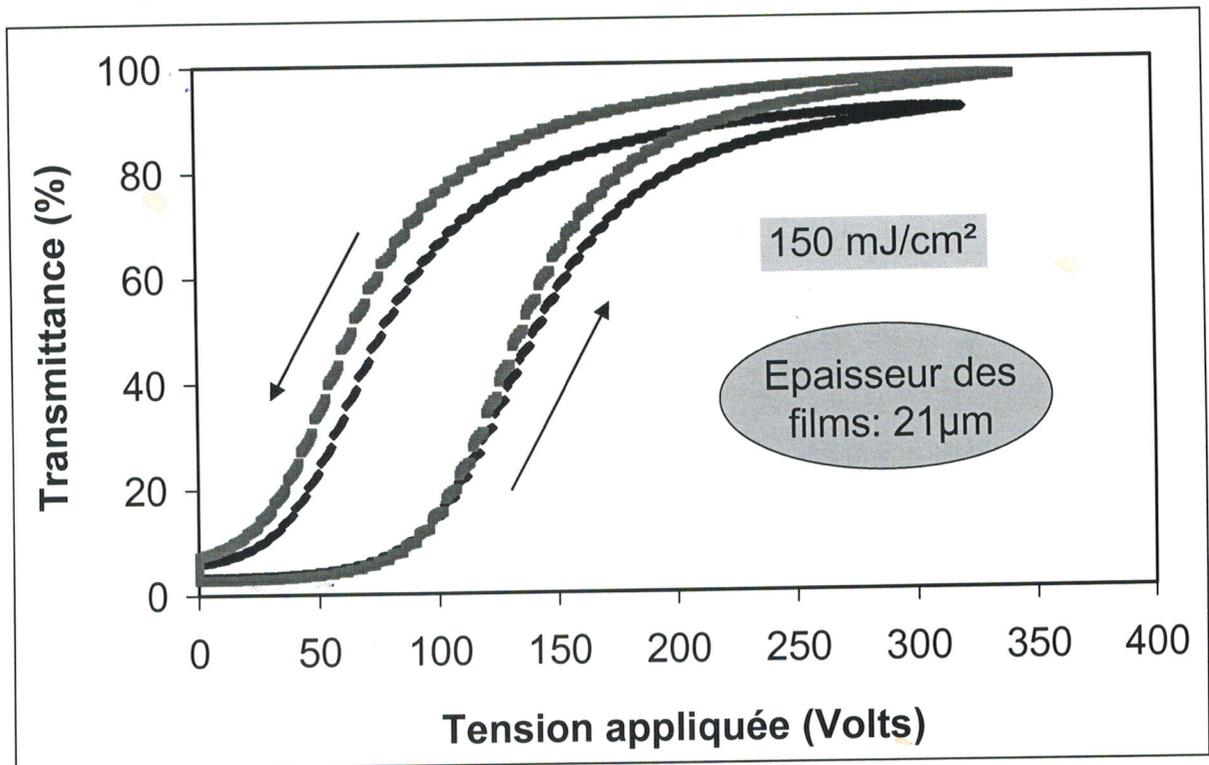


Figure III-22: Réponses électro-optiques de deux échantillons de même épaisseur, irradiés avec la dose $150\text{mJ}/\text{cm}^2$.

3.2-Analyse électro-optique des composites polymères /cristaux liquides irradiés sous une source de rayonnement UV statique

On s'intéresse maintenant à l'étude des propriétés électro-optiques du système, TPGDA /E7 avec 2% de TPO, polymérisé sous rayonnement UV avec une lampe d'irradiation statique. On considère dans cette étude deux doses d'irradiation de $59\text{mJ}/\text{cm}^2$ et $124\text{mJ}/\text{cm}^2$ obtenues après 1 et 2 minutes d'exposition respectivement. Ce choix sur les doses est justifié par les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge, qui montrent que la conversion de la liaison acrylique est maximale pour ces deux temps d'exposition.

a- Variation de la transmittance dans les états OFF et ON en fonction du temps d'irradiation.

La Figure III-23 montre les variations des transmittances T_{OFF} et T_{ON} en fonction de l'épaisseur des échantillons polymérisés pendant 1 et 2 minutes c'est à dire avec des doses d'irradiation de 59 et 124 mJ/cm^2 respectivement. On remarque que le temps d'exposition à l'irradiation n'a pas une très grande influence sur la valeur du T_{OFF} des

échantillons sur toute la gamme d'épaisseur balayée : les valeurs du T_{OFF} mesurées pour un temps d'irradiation de 2 minutes sont, en effet, légèrement plus élevées que celles mesurées pour 1 minute de polymérisation. On observe aussi, comme dans l'étude précédente concernant l'irradiation par lampe dynamique, que les échantillons à fortes épaisseurs sont très opaques ; suite à la diffusion multiple de l'échantillon.

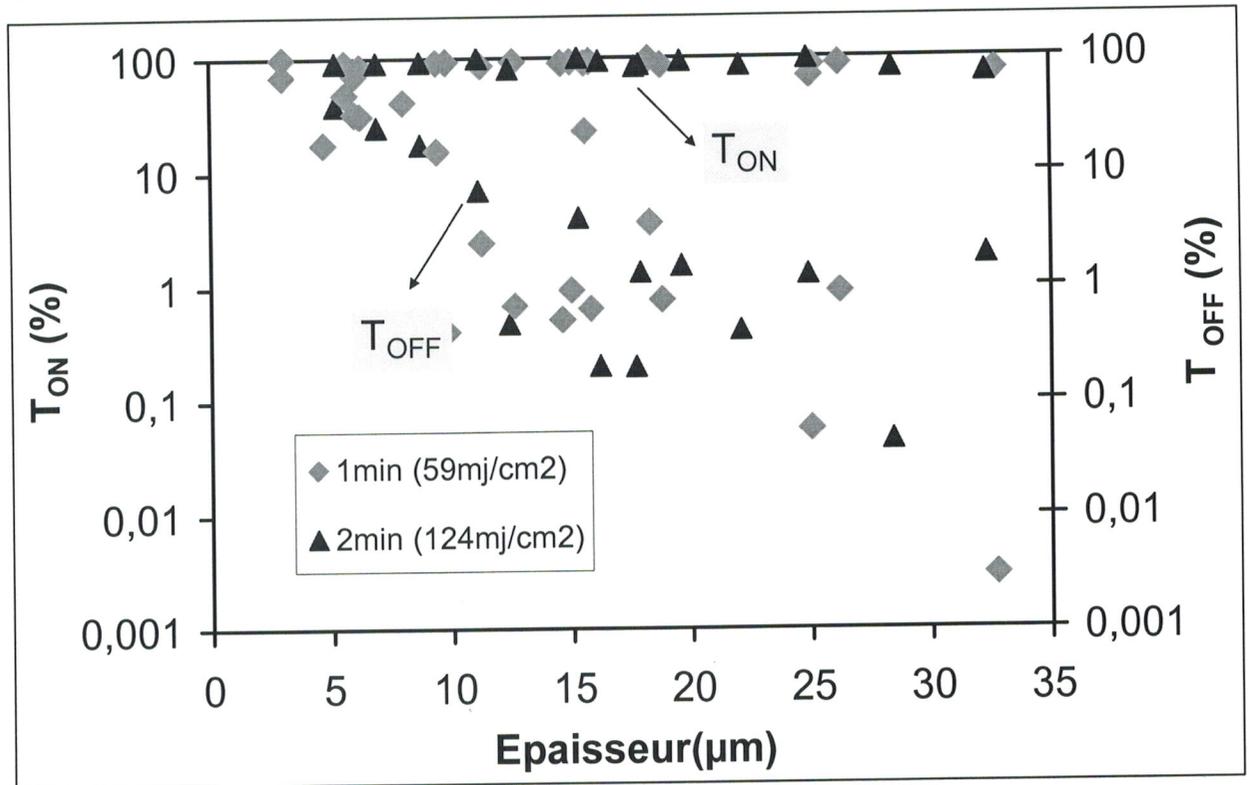


Figure III-23: Variation du T_{ON} et du T_{OFF} en fonction de l'épaisseur des films irradiés sous rayonnement UV avec une source statique pendant des temps d'irradiation de 1min, 2min

b- Variation de la tension seuil et de saturation en fonction du Temps d'irradiation UV

Les variations de la tension seuil (V_{10}) et de saturation (V_{90}) en fonction de l'épaisseur des films, irradiés pendant 1minutes (59 mj/cm^2) et 2minutes (124 mj/cm^2), sont représentées sur les figure III-24 et III-25 respectivement qui montrent que les résultats sont uniformes, et que l'on obtient par conséquent une bonne reproductibilité des propriétés électro-optiques. Les voltages de commutation, dont les valeurs présentent moins de dispersion, sont élevés et augmentent linéairement avec l'épaisseur.

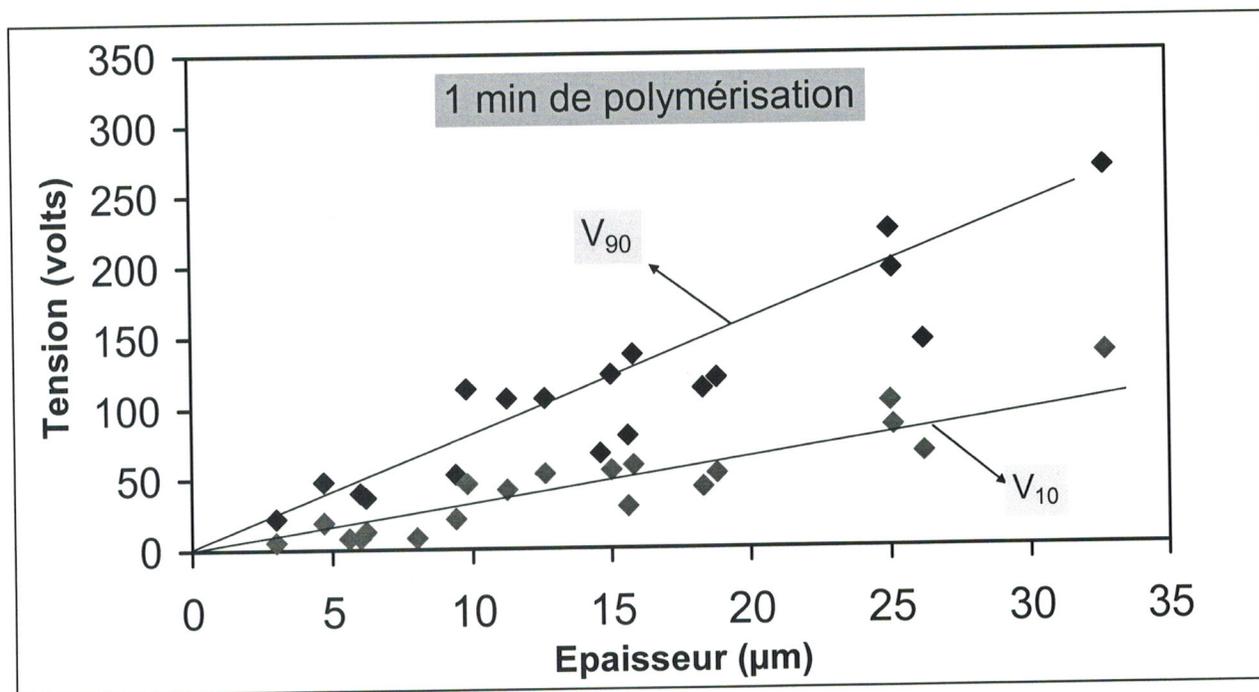


Figure III-24 : Variation de la tension seuil et de saturation en fonction de l'épaisseur des films irradiés sous UV sous une dose de $59\text{mj}/\text{vm}^2$ pendant 1 minute

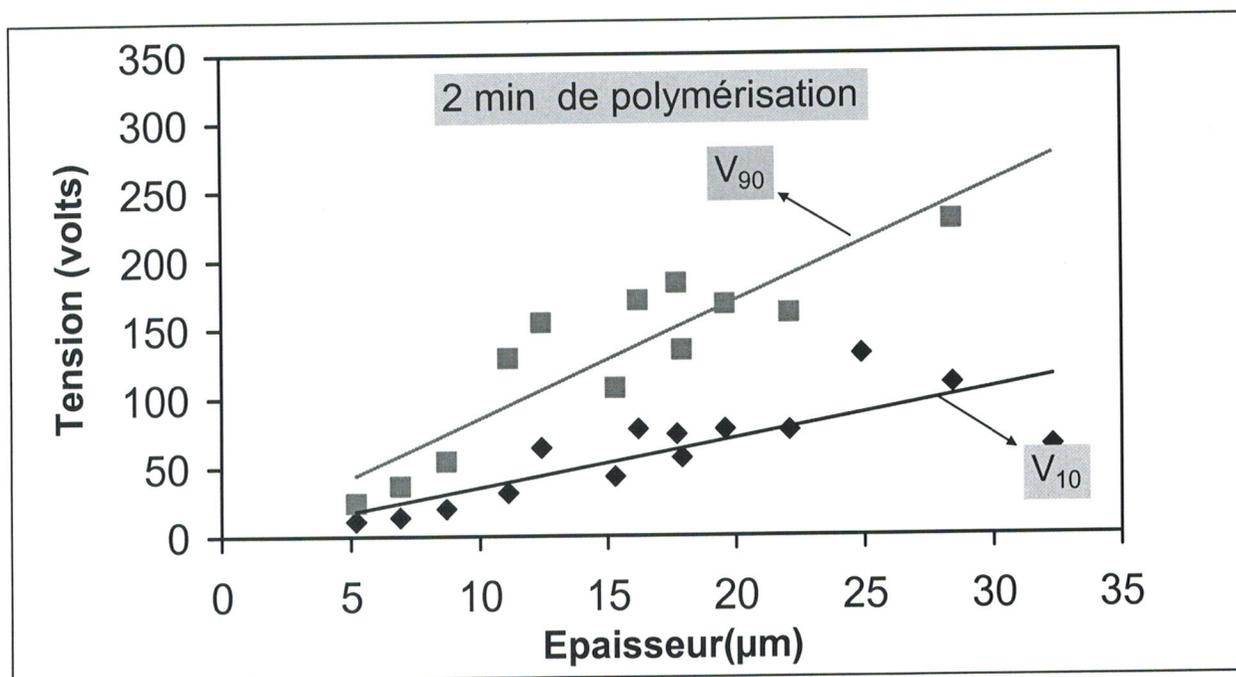


Figure III-25 : Variation de la tension seuil et de saturation en fonction de l'épaisseur des films irradiés sous UV ($124\text{mj}/\text{cm}^2$) pendant 2 minutes

Les comparaisons des tensions de seuil et de saturation entre les deux doses sont illustrées sur les figures III-26 et III-27 respectivement qui montrent que le temps d'exposition n'a qu'une petite influence sur ces caractéristiques électro-optiques.

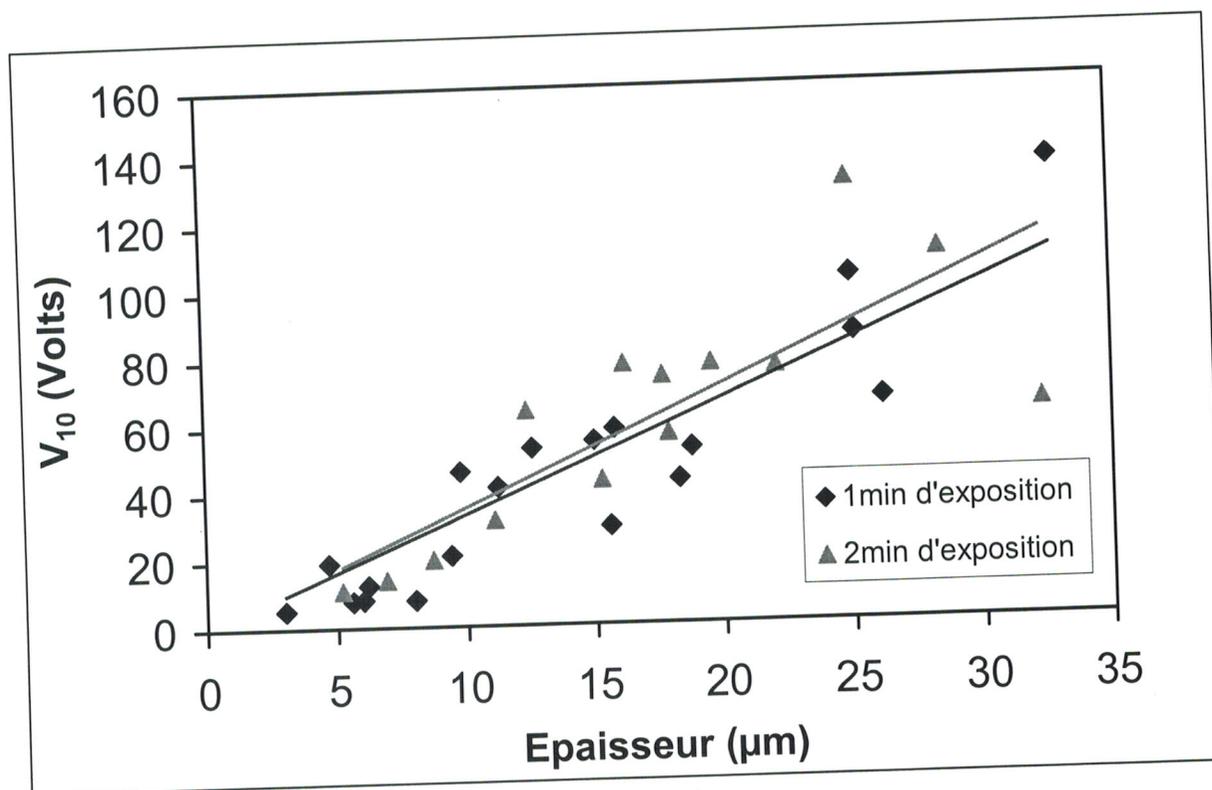


Figure III-26 : Variation de la tension seuil en fonction de l'épaisseur des films irradiés sous UV pendant 2 minutes ($124\text{mJ}/\text{cm}^2$) et 1 minute ($59\text{mJ}/\text{cm}^2$).

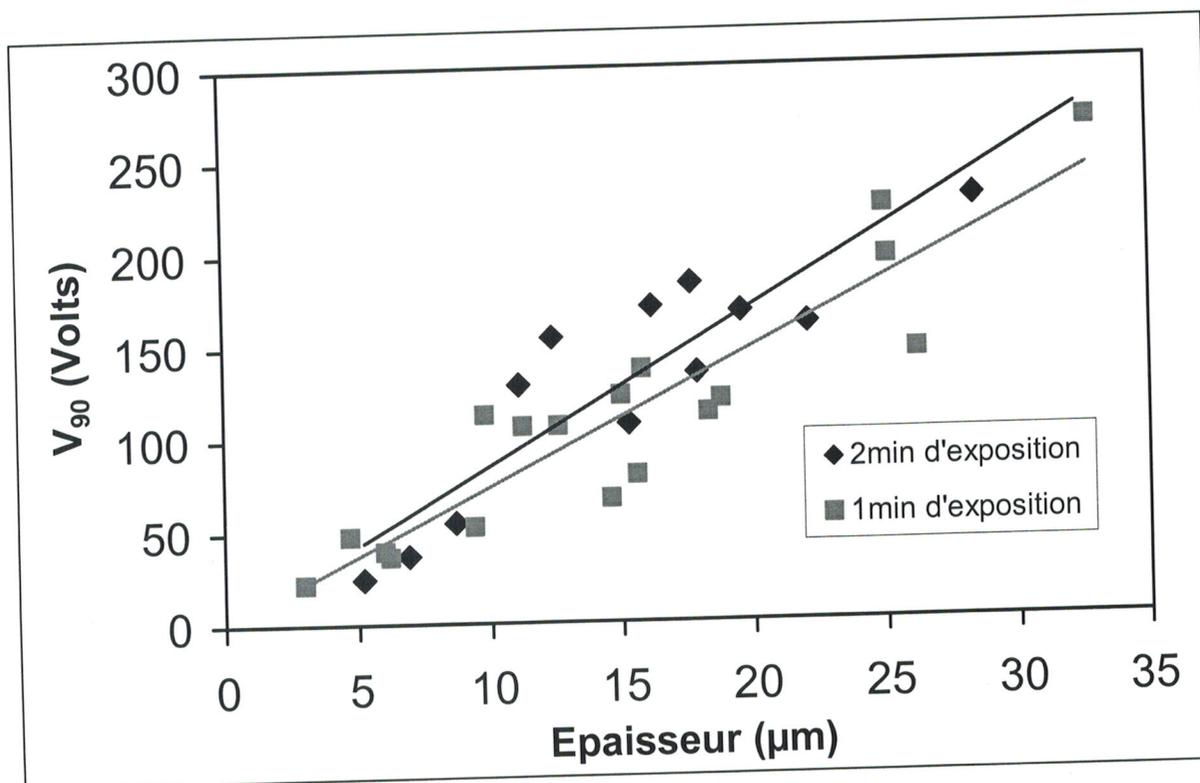


Figure III-27 : Variation de la tension de saturation en fonction de l'épaisseur des films irradiés sous UV pendant 2 minutes ($124\text{mJ}/\text{cm}^2$) et 1 minute ($59\text{mJ}/\text{cm}^2$).

Toutes ces observations sur la reproductibilité des mesures sont montrées sur la figure III-28 où l'on voit clairement la superposition quasi parfaite des deux courbes électro-optiques de deux films de même épaisseur ($18.8\mu\text{m}$) irradiés pendant 1 minute.

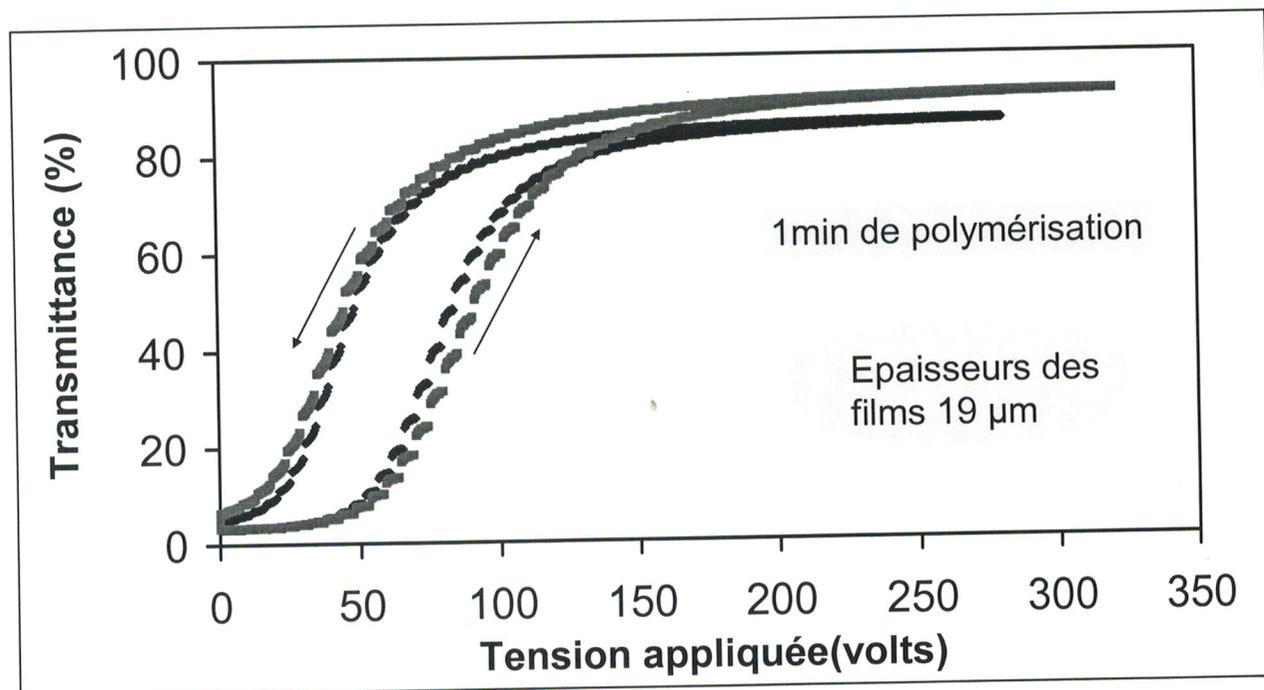


Figure III-28: Réponses électro-optiques de deux échantillons de même épaisseur, irradiés pendant 1 min ($59\text{mJ}/\text{cm}^2$).

3.3-Comparaison des propriétés électro-optiques de composites polymère/ cristaux liquides élaborés par les deux sources irradiation UV

Nous nous intéressons, dans cette partie, à faire une étude comparative des propriétés électro-optiques de films élaborés par les deux sources d'irradiation statique et dynamique. Nous considérons, à cet effet, la figure III-29 représentant les courbes électro-optiques de deux films de même épaisseur ($17\mu\text{m}$) irradiés par les deux types de source respectivement. Les deux échantillons sont polymérisés respectivement avec des doses de $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ pour la source dynamique et $59\text{mJ}/\text{cm}^2$ pour la source statique (les propriétés électro-optiques de la dose $59\text{mJ}/\text{cm}^2$ sont proches de $124\text{mJ}/\text{cm}^2$ pour la source statique).

On constate que les courbes traduisant les réponse électro-optique des deux films ont pratiquement la même allure et se caractérisent par une transmittance élevée à l'état "ON" (plus de 80%). Il y a, cependant, une légère différence pour les tensions de commutation qui sont légèrement plus importantes pour le système dynamique.

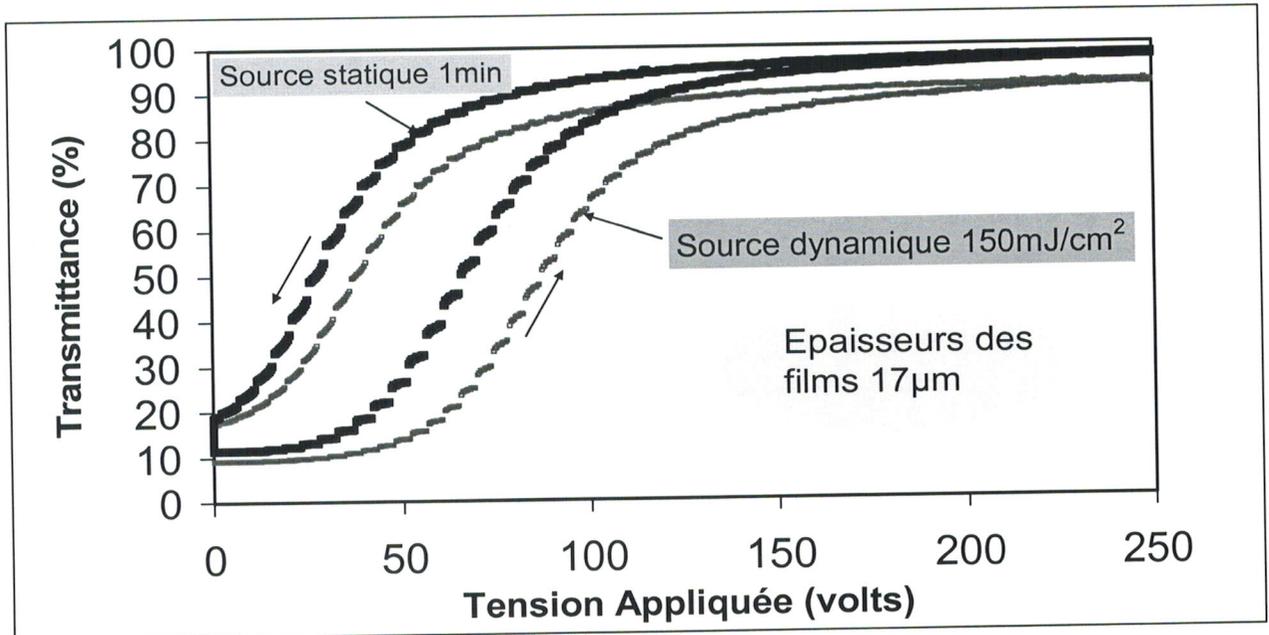


Figure III-29 : Réponses électro-optiques de deux échantillons de même épaisseur, irradiés par les deux sources UV.

a- Variation de l'hystérésis en fonction de la source d'irradiation UV

La figure III-30 montre le comportement de l'hystérésis, traduit par le paramètre ΔV_{H50} , en fonction de l'épaisseur pour deux séries de films préparés sous UV avec les deux sources d'irradiation dynamique et statique fournissant des doses de 150 mJ/cm² et 59 mJ/cm² respectivement. On observe d'abord une augmentation linéaire de l'hystérésis avec l'épaisseur pour les deux systèmes. La différence entre les valeurs de ΔV_{H50} mesurées pour les deux systèmes n'est pas très importante ; l'hystérésis est un peu plus importante dans le cas de la source dynamique.

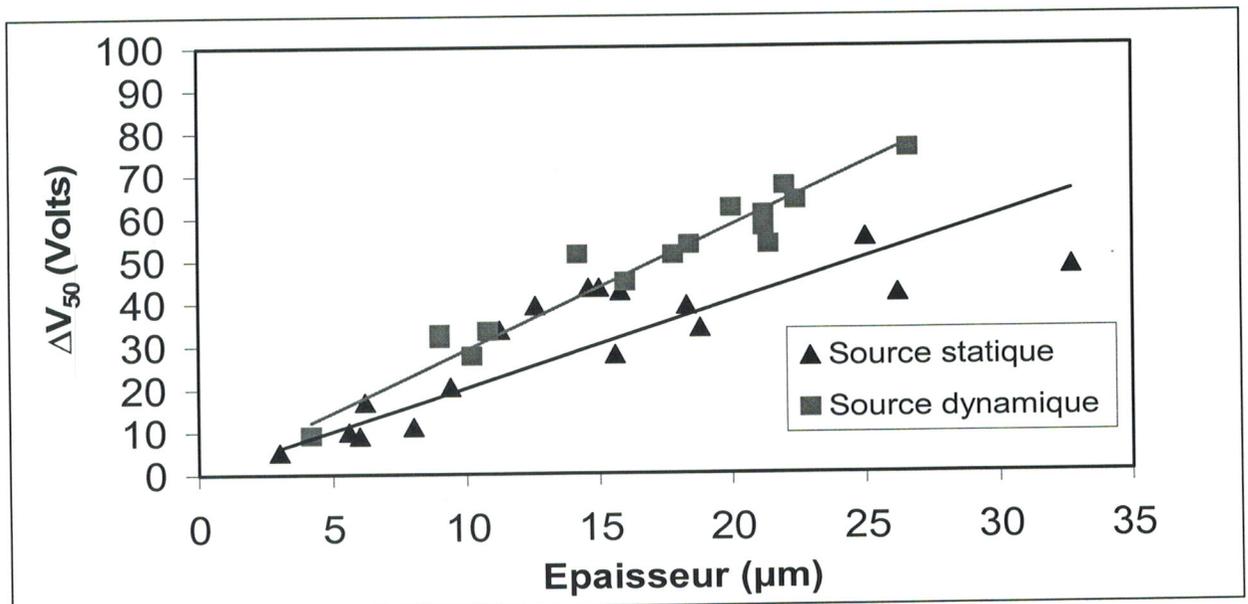


Figure III-30 : Hystérésis (ΔV_{H50}) en fonction de l'épaisseur des films irradiés sous une source dynamique et une source statique.

b- Variation de $(V_{90}-V_{10})$ en fonction de la source d'irradiation UV

La variation $\Delta V = V_{90} - V_{10}$ est très importante car elle représente une caractéristique de la forme de la courbe électro-optique obtenue : une faible valeur de ce paramètre, c'est-à-dire des valeurs proches entre les tensions de seuil et de saturation, donne une commutation qui s'effectue sur une étroite gamme de voltage. A la limite on peut obtenir une commutation qui se fait à une tension donnée, comme c'est le cas des films élaborés sous bombardement électronique. Par contre quand cette différence est élevée, c'est-à-dire que la valeur de V_{90} est éloignée par rapport à la valeur de V_{10} , la courbe électro-optique présente alors une forme plus allongée. Ceci se voit clairement sur la figure III-31 où on observe une augmentation linéaire des valeurs de $\Delta V = V_{90} - V_{10}$ avec l'épaisseur. Notons, que quelque soit le système d'irradiation utilisé, tous les films qu'on considère dans cette étude présentent une réponse électro-optique à forme allongée attestant d'un ΔV relativement important : les réponses électro-optiques s'étendent donc sur une large gamme de tension.

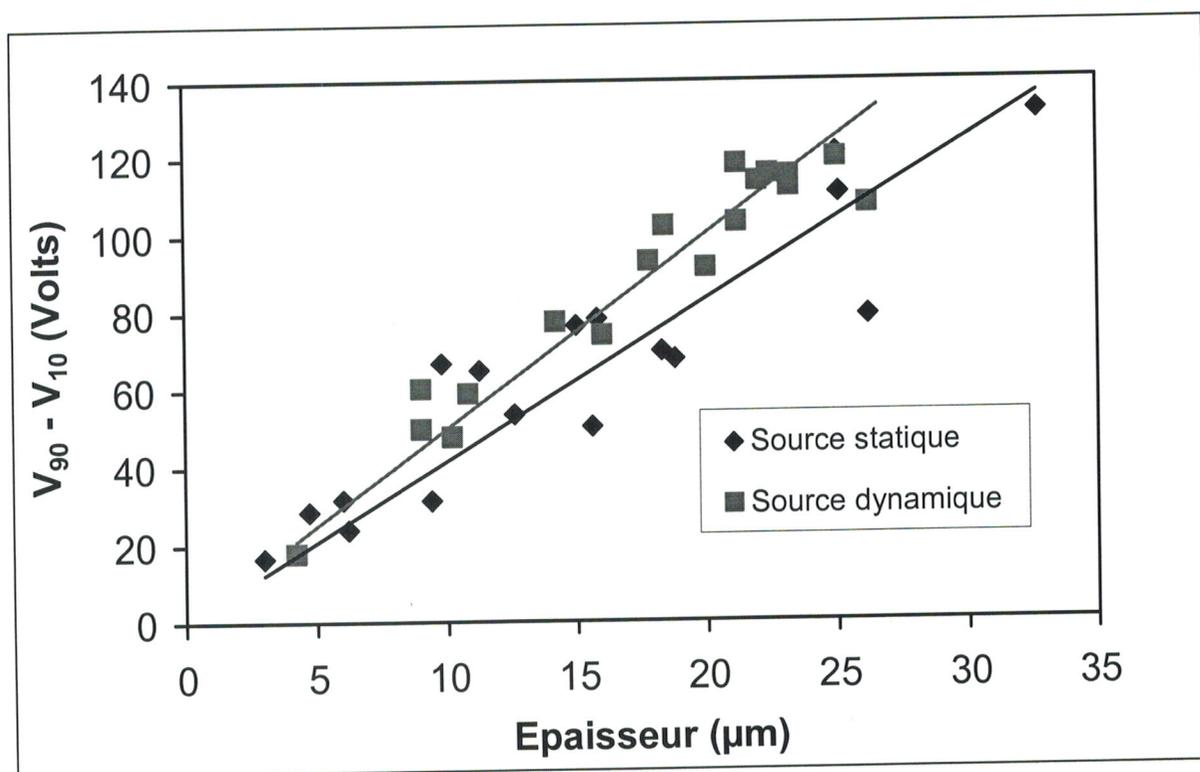


Figure IV-31 : $\Delta V = V_{90} - V_{10}$ en fonction de l'épaisseur des films irradiés sous UV pour les sources statique et dynamique

4- Etude des relaxations des films PDLC élaborés par UV par une source dynamique

Un des facteurs importants servant à l'évaluation des performances des films PDLC est le rapport de contraste défini par T_{ON}/T_{OFF} . A titre d'exemple, pour une application en vitrages à opacité contrôlée, ce rapport doit être le plus élevé que possible et en même temps le passage de l'état OFF à l'état ON doit être instantané, en conséquence de quoi, l'étude du temps de relaxation des films PDLC s'avère très importante.

Le lien entre le degré de séparation de phases induite par le processus de polymérisation/réticulation de films PDLC et leurs réponses électro-optiques est intéressant à étudier afin d'améliorer les performances de ces dernières. Cette partie du travail consiste à faire une étude sur le phénomène de relaxation du cristal liquide dans la matrice polymère sur des films préparés avec trois différentes doses (50, 100, 150 mJ/cm^2) fournies par le système dynamique. Les échantillons sont d'abord soumis à une tension suffisante pour obtenir la transmittance maximale de saturation. Ensuite on étudie la relaxation en mesurant la descente de la transmittance en fonction du temps après avoir coupé le champ électrique. Après avoir fixé la tension maximale à appliquer à l'échantillon, notée V_{max} , on utilise la rampe rectangulaire indiquée sur la figure III-32 qui consiste à :

- Mesurer la transmittance à l'état OFF durant 30s.
- Puis appliquer la tension V_{max} immédiatement après durant 60s.
- Enfin couper la tension et étudier la relaxation du film pendant 60s.

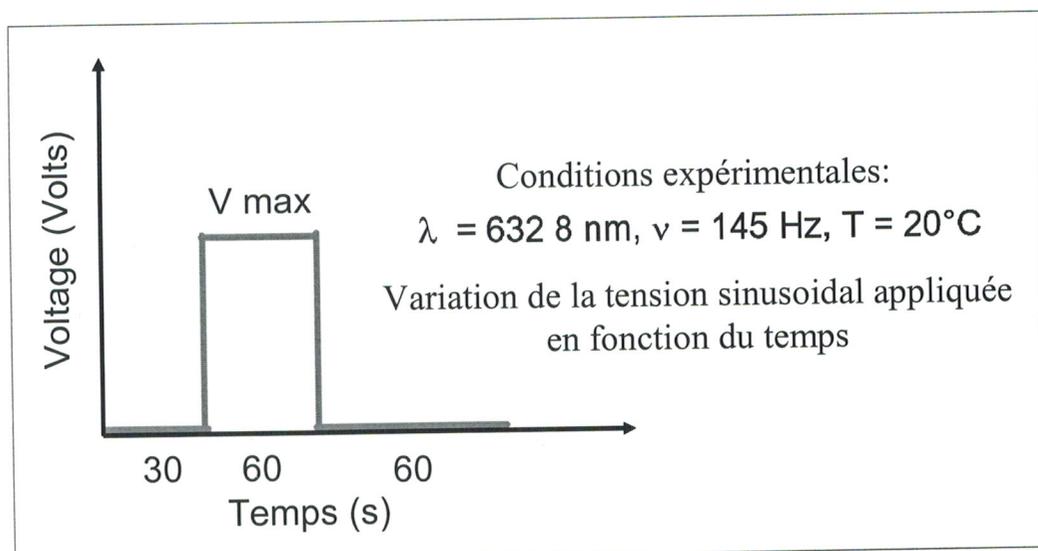


Figure III-32 : Rampe de tension appliquée.

Pour cette étude les mesures des temps de relaxation ont été faites directement après l'arrêt de l'application du pulse de la tension.

a- Effet de doses d'irradiation sur les relaxations des composites polymère/ cristaux liquides

Les effets de doses sont très importants pour l'évaluation des temps de relaxation du cristal liquide dans la matrice polymère pour les applications électro-optiques. La figure III-33 qui représente le comportement du phénomène de relaxation en fonction de la dose d'exposition pour des films ayant des épaisseurs identiques de 30 μm montre clairement que la relaxation est plus rapide quand la dose augmente. On remarque aussi que cette relaxation s'effectue en deux étapes consécutives correspondant à un mode rapide, tout au début après la coupure du champ, suivie d'un mode lent. Cet effet est plus prononcé pour les films irradiés avec les faibles doses. On peut montrer que la descente de la transmittance décroît avec une fonction en double exponentielle, et qu'elle demeure supérieure à zéro.

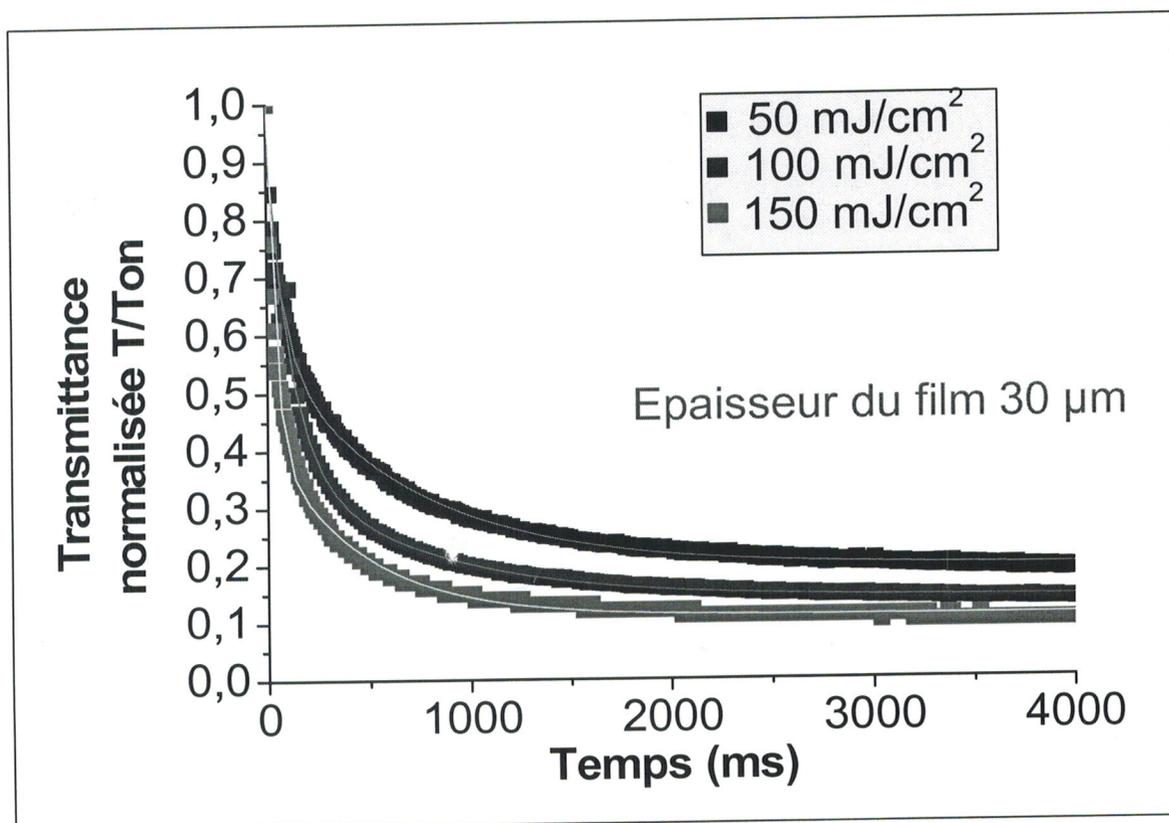


Figure III-33 : Variation du rapport T/T_{ON} en fonction du temps de relaxation des films irradiés sous UV sous différentes doses

b- Effets du photoamorceur sur les relaxations des composites polymère/ cristaux liquides

On a constaté, dans l'étude de comparaison des réponses électro-optiques des systèmes élaborés sous rayonnement UV, que la réactivité du mélange précurseur influe sur les propriétés finales des films. Le fait de changer de photoamorceur peut avoir des effets sur la réactivité du mélange. On a essayé de voir ces effets en choisissant deux photoamorceurs différents avec la même quantité. On a mesuré la descente de la transmission en fonction du temps, après coupure du champ électrique. Les résultats sont donnés sur la figure III-34 représentant des courbes de relaxation de films élaborés à partir des mélanges TPGDA/E7/2% Lucirin TPO et TPGDA/E7/2% Darocur 1173 (moins réactif). L'irradiation est faite sous UV avec la dose de $150\text{mJ}/\text{cm}^2$

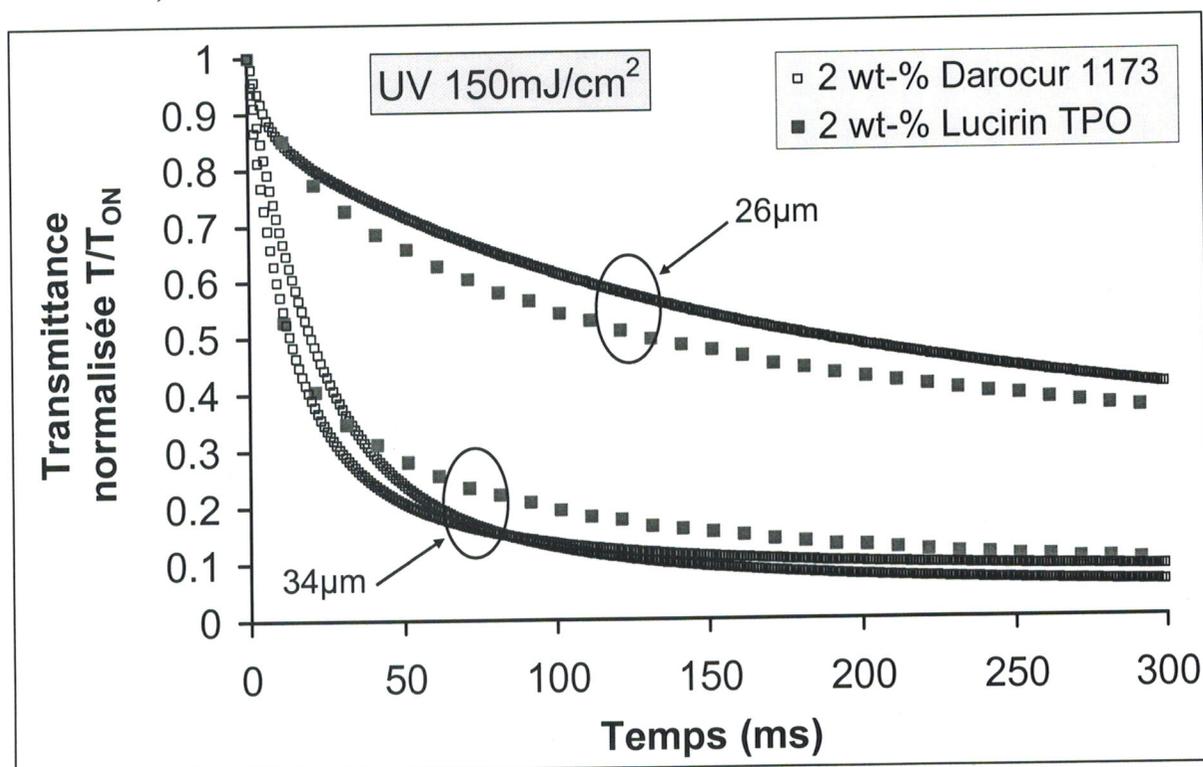


Figure III-34 : T/T_{ON} en fonction du temps de relaxation des films de différentes épaisseurs irradiés sous UV avec une dose de $150\text{mJ}/\text{cm}^2$.

On constate que la forme des courbes ne change pratiquement pas pour des échantillons de même épaisseur. Les relaxations des deux systèmes différents se passent sur la même échelle de temps. Le temps de relaxation de la transmittance dépend fortement de l'épaisseur suivant la formule $T/T_{ON} = \exp(-N_s \sigma_s d)$, où d est l'épaisseur des films, σ_s la section efficace de diffusion d'une gouttelette et N_s la densité en nombre de gouttelettes. La transmittance décroît quand les films sont plus épais entraînant une grande diffusion

de la lumière. Pour les temps plus longs la descente T/T_{ON} est plus rapide quand l'épaisseur augmente. Pour les fortes épaisseurs la descente T/T_{ON} est plus rapide. Cet effet est montré sur la figure III-34 pour les films de $34\mu\text{m}$ qui ne reviennent à l'état OFF initial après 200ms alors que la transmission des films de $26\mu\text{m}$ continue toujours à diminuer [115].

L'étude détaillée de la morphologie par microscopie électronique à balayage de ces systèmes dans la partie suivante nous aidera à retrouver des interprétations aux résultats électro-optiques.

V- Caractérisation par microscopie optique

Cette partie du travail consiste essentiellement en l'observation, au microscope optique, de la morphologie des échantillons à base du monomère TPGDA et du cristal liquide E7 après polymérisation.

Après un descriptif des conditions d'observation et de fabrication que nous avons suivies, nous exposerons donc principalement les résultats que nous avons obtenus sur des échantillons préparés par les deux sources de rayonnement UV.

1- Observations du système TPGDA /E7 irradié sous UV par une source dynamique

Les observations par MOP ont été effectuées pour voir la structure du réseau après élimination du cristal liquide par un lavage dans le THF. On a réalisé des photos (figure III-35) avec polariseur (P) et analyseur (A) parallèles et croisés. Il est très difficile de discerner les domaines de cristaux liquides dans la matrice, en passant de l'arrangement parallèle à l'arrangement croisé. En effet puisque le cristal liquide est biréfringent, les directeurs nématiques des objets peuvent changer d'orientation avec la lumière dépendant de la façon dont le système polariseur - analyseur est disposé, c'est-à-dire parallèles ou croisés. Pour la matrice pure TPGDA qui est isotrope (figure III-35-a), on ne remarque aucun changement quand on passe de l'arrangement parallèle au croisé. Quand on ajoute du cristal liquide de concentration 70% (figure III-35-b), on n'observe rien quand les axes des deux polariseurs sont parallèles.

Par contre quand ces derniers sont croisés, on voit apparaître des objets qui s'illuminent sous la lumière du microscope. Des travaux, réalisés au sein de notre laboratoire [45], ont montré qu'à partir de 50% en cristal liquide on commence à voir une réelle morphologie et que pour les fortes concentrations en E7, tels que 80% 90 % et 95%, les objets deviennent de plus en plus grands jusqu'à la formation de grands amas. Les objets de plusieurs domaines nématiques donnent lieu à une macrophase avec quelques centres de diffusion.



Polariseur / Analyseur parallèle

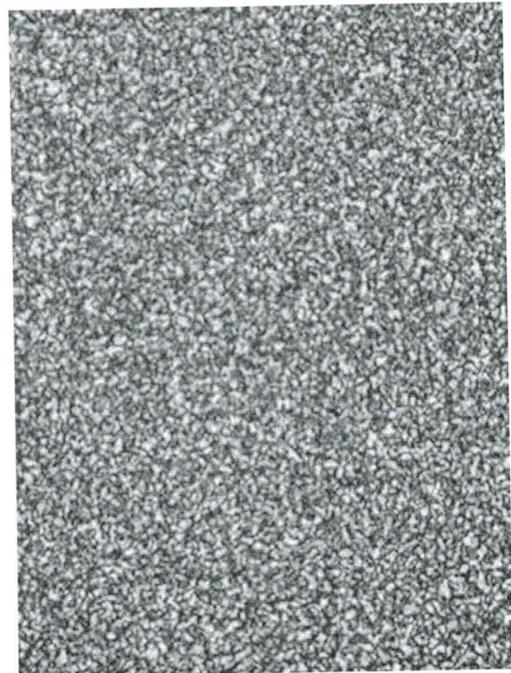


Polariseur / Analyseur Croisé

Figure III-35-a : Photos MOP du système TPGDA pur irradié sous UV avec la dose de $150\text{mJ}/\text{cm}^2$



Polariseur / Analyseur parallèle

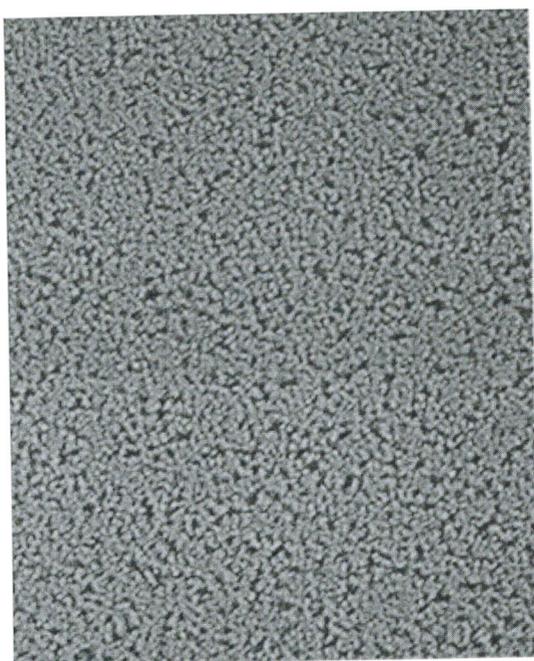


Polariseur / Analyseur Croisé

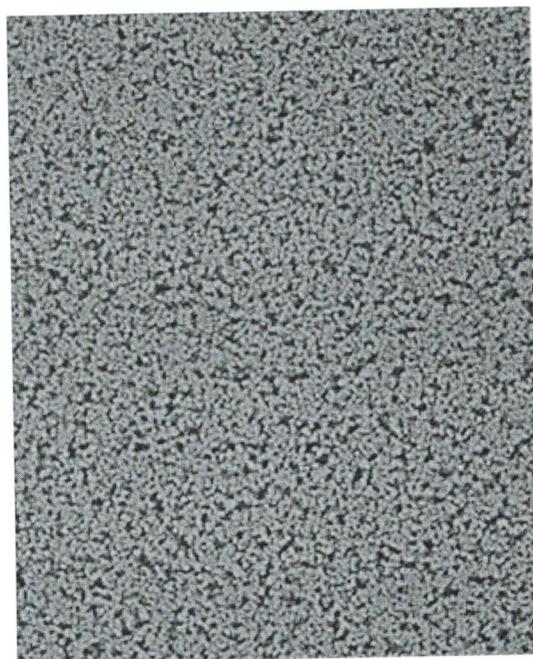
Figure III-35-b: Photos MOP du système TPGDA/E7(30%,70%) irradié sous UV avec la dose de 150mJ/cm^2

2- Observations du système TPGDA /E7 irradié sous UV par une source statique

Nous avons par ailleurs observé par la MOP les échantillons TPGDA/ E7 (30/70) irradiés sous UV pendant un temps d'exposition d'une et de deux minutes respectivement. Les résultats sont présentés sur la figure III-36 qui montre que la morphologie observée de ces films n'est pas complètement différente de celle des films élaborés par le système dynamique



Polariseur / Analyseur parallèle



Polariseur / Analyseur Croisé

Figure III-36 : Photos MOP du système TPGDA/E7 (30/70) irradié sous UV (59 mJ/cm^2) irradié pendant 1min

L'analyse par microscopie optique polarisée des échantillons préparés sous rayonnement UV avec les deux sources d'irradiation ne nous permet pas de faire une étude comparative entre les deux méthodes de polymérisation du système TPGDA/E7 (30/70), car il est difficile de distinguer réellement les domaines de cristal liquide du fait que les tailles sont à la limite de la résolution du microscope optique. Pour ces raisons on a eu recours à la microscopie à balayage électronique afin de pouvoir observer des structures au-dessous du micron

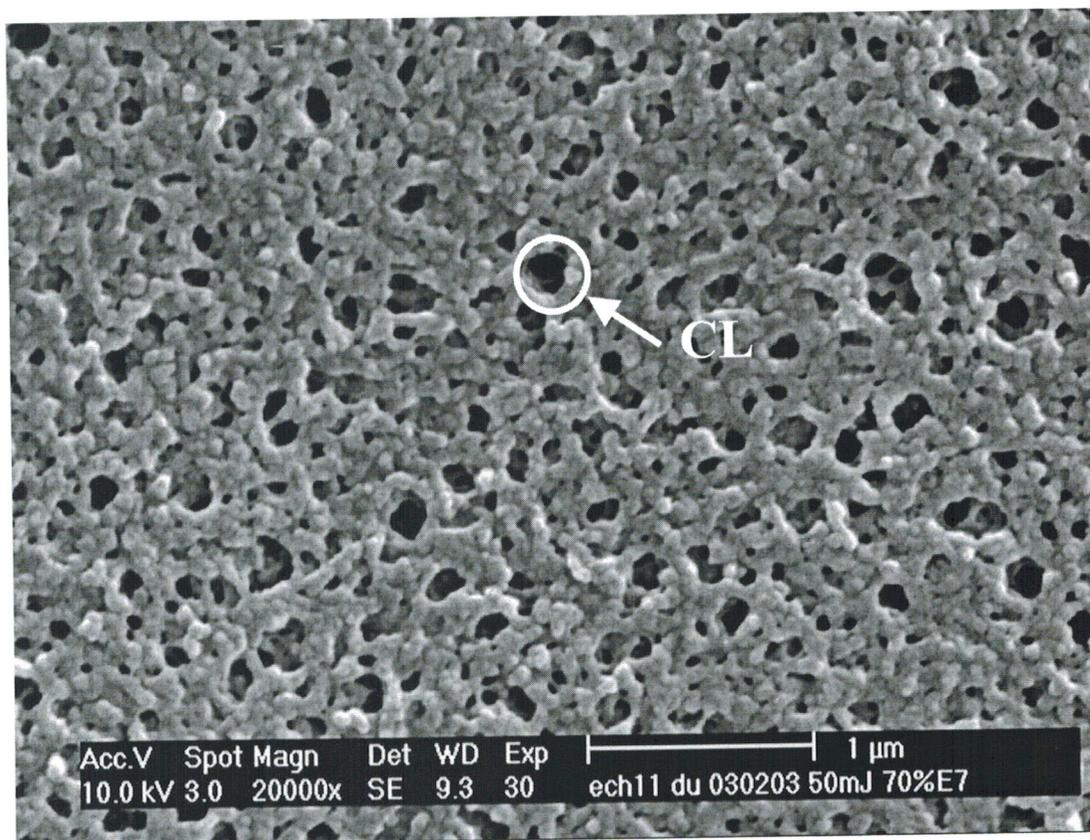
VI- Analyse par microscopie électronique à balayage

1- Analyse de la morphologie d'échantillons préparés sous UV par une source dynamique

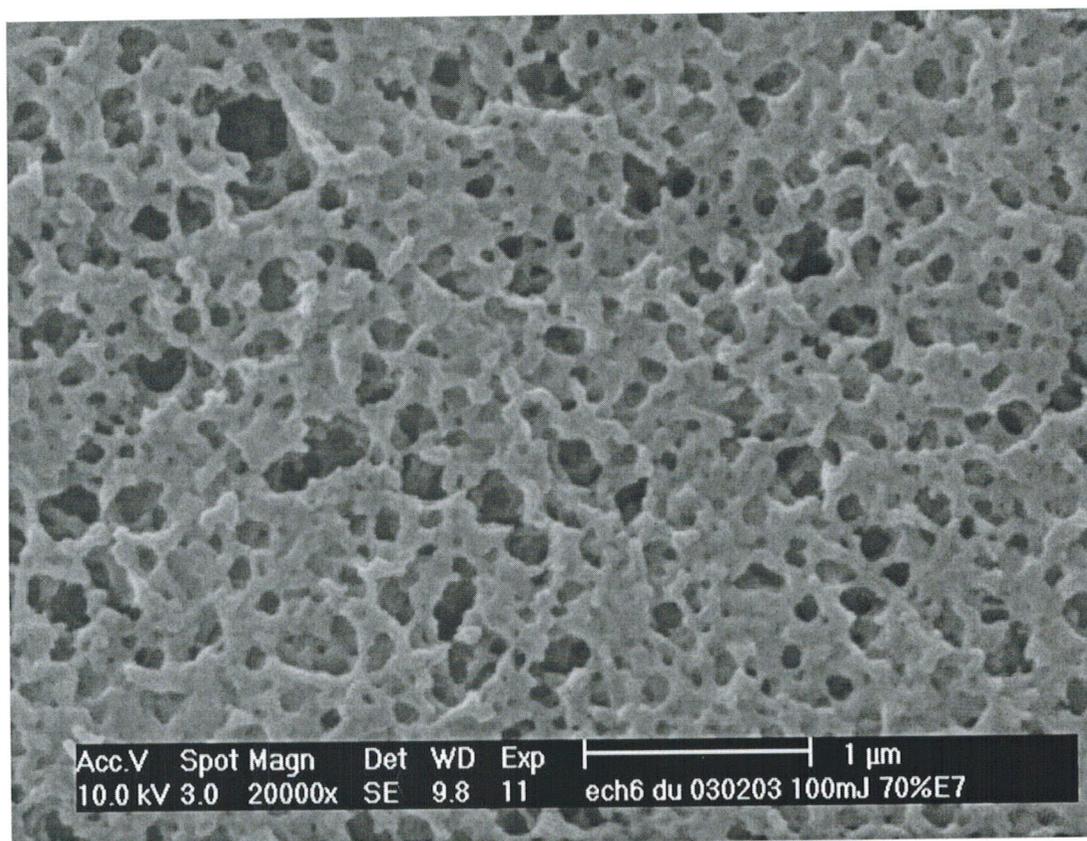
Cette étude concernant l'analyse de la morphologie conduit, après acquisition et traitement informatique des images, à la détermination des principaux paramètres morphologiques comme la densité, la taille, la forme, la surface et la distribution des gouttelettes.

Elle nous permet aussi d'établir la corrélation entre la morphologie des films et leurs propriétés électro-optiques.

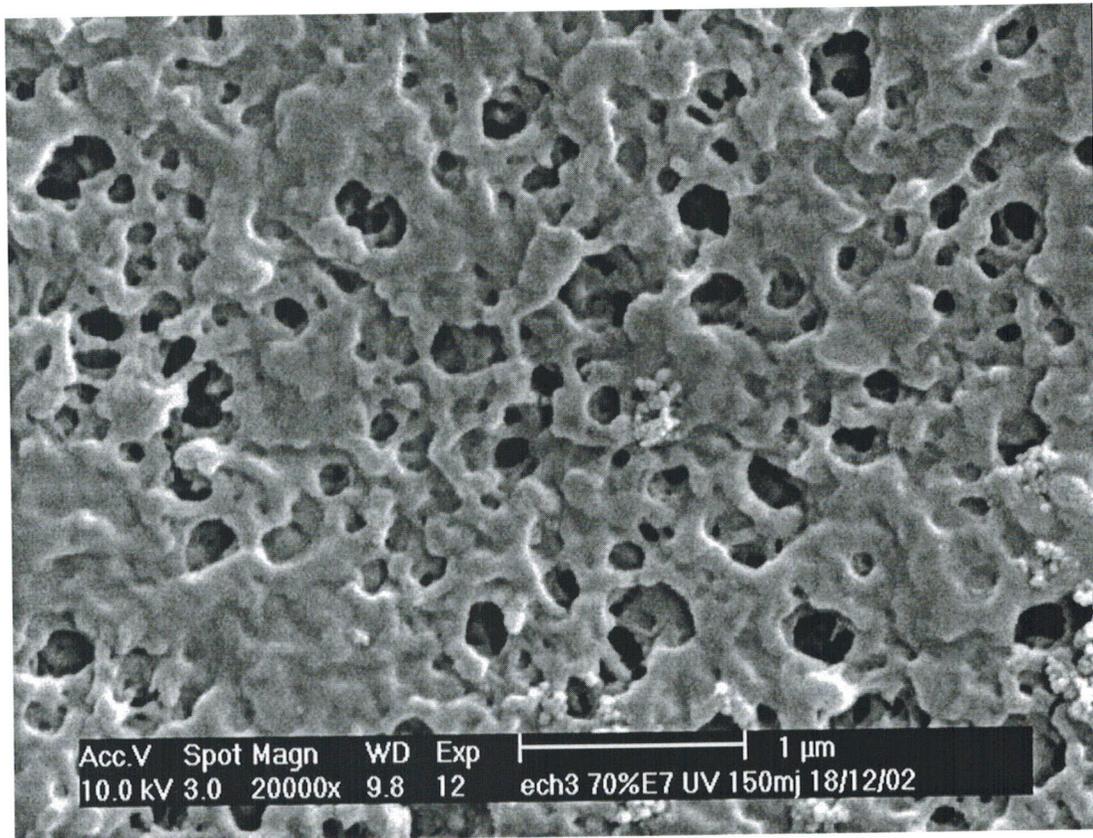
Le comportement électro-optique des films TPGDA/E7 préparés sous UV, montré précédemment, peut être expliqué qualitativement par l'analyse de leur morphologie. Les résultats ont montré que les réponses électro-optiques dépendent plus au moins de la dose appliquée préalablement. La figure III-37 englobe les photos MEB des échantillons de TPGDA/E7 (30/70) polymérisés avec les doses successives de 50, 100 et 150mJ/cm². Comme on l'a expliqué auparavant, les trous noirs correspondent aux domaines de cristal liquide. On observe une grande population de ces objets avec des tailles et des formes différentes. Dans tout les cas, les tailles sont en général inférieures au micron. Pour le film irradié avec la plus faible dose 50mJ/cm², les tailles semblent être relativement plus petites par rapport à celles observées dans le cas de doses plus importantes. Une analyse détaillée de ces photos peut nous renseigner plus sur les variations de la morphologie de ces systèmes.



a) 50mJ/cm²



b) 100mJ/cm²



c) 150mJ/cm²

Figure III-37. : Morphologie du système TPGDA/E7 (30/70) en fonction de la dose d'irradiation UV.

Les figures III-38 a, b et c présentent les histogrammes de la distribution des tailles des domaines de cristal liquide ségrévés dans la matrice polymère pour les trois doses d'irradiation, 50, 100 et 150 mJ/cm² respectivement. On a tracé la distribution du nombre d'objets en fonction de la taille de l'axe majeur de la gouttelette en supposant qu'on a des ellipsoïdes avec un grand axe et un petit axe.

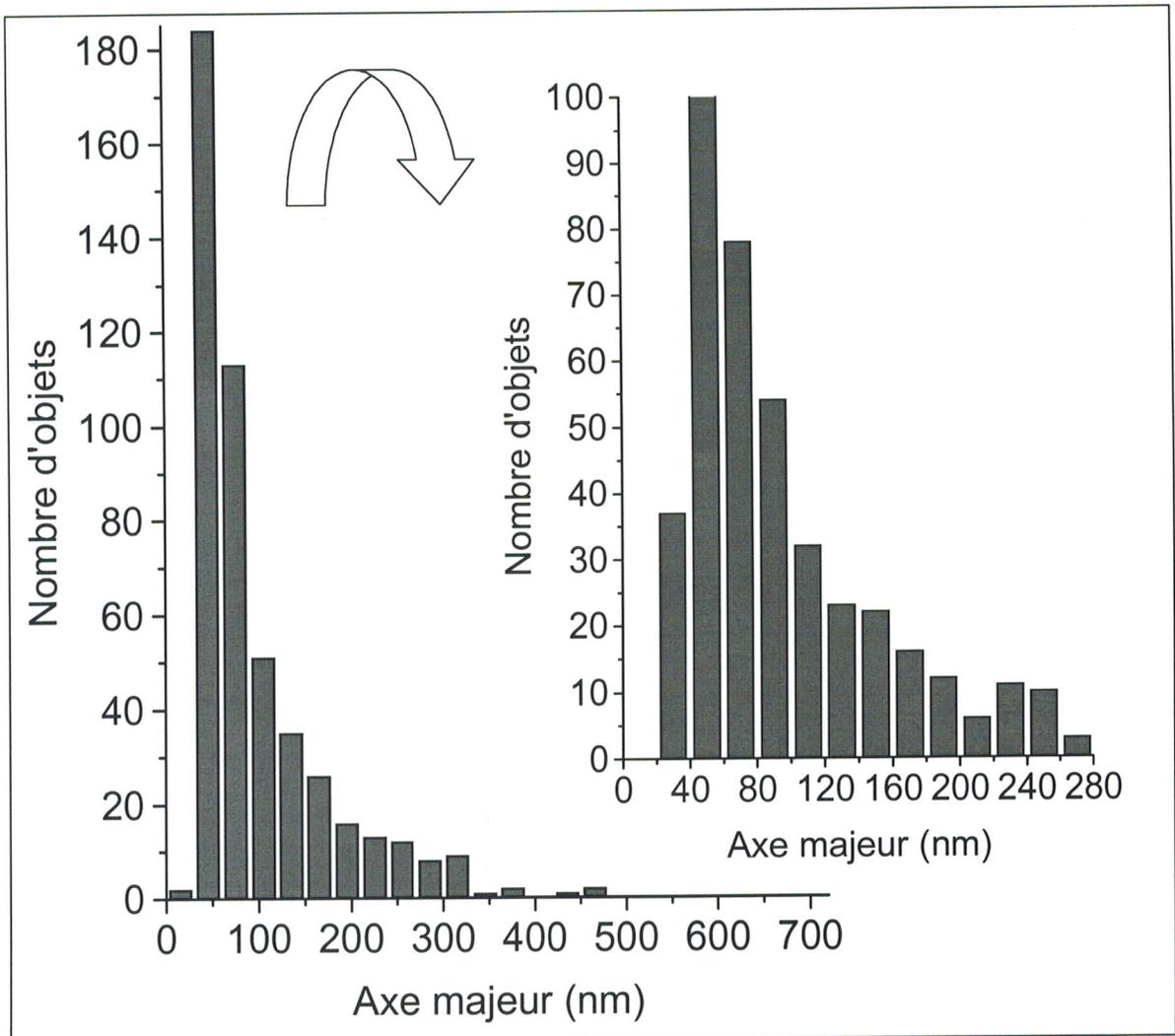


Figure III-38a : Histogrammes de la distribution des tailles des domaines de cristal liquide du système TPGDA/E7 (30/70) pour une dose de 50mJ/cm²

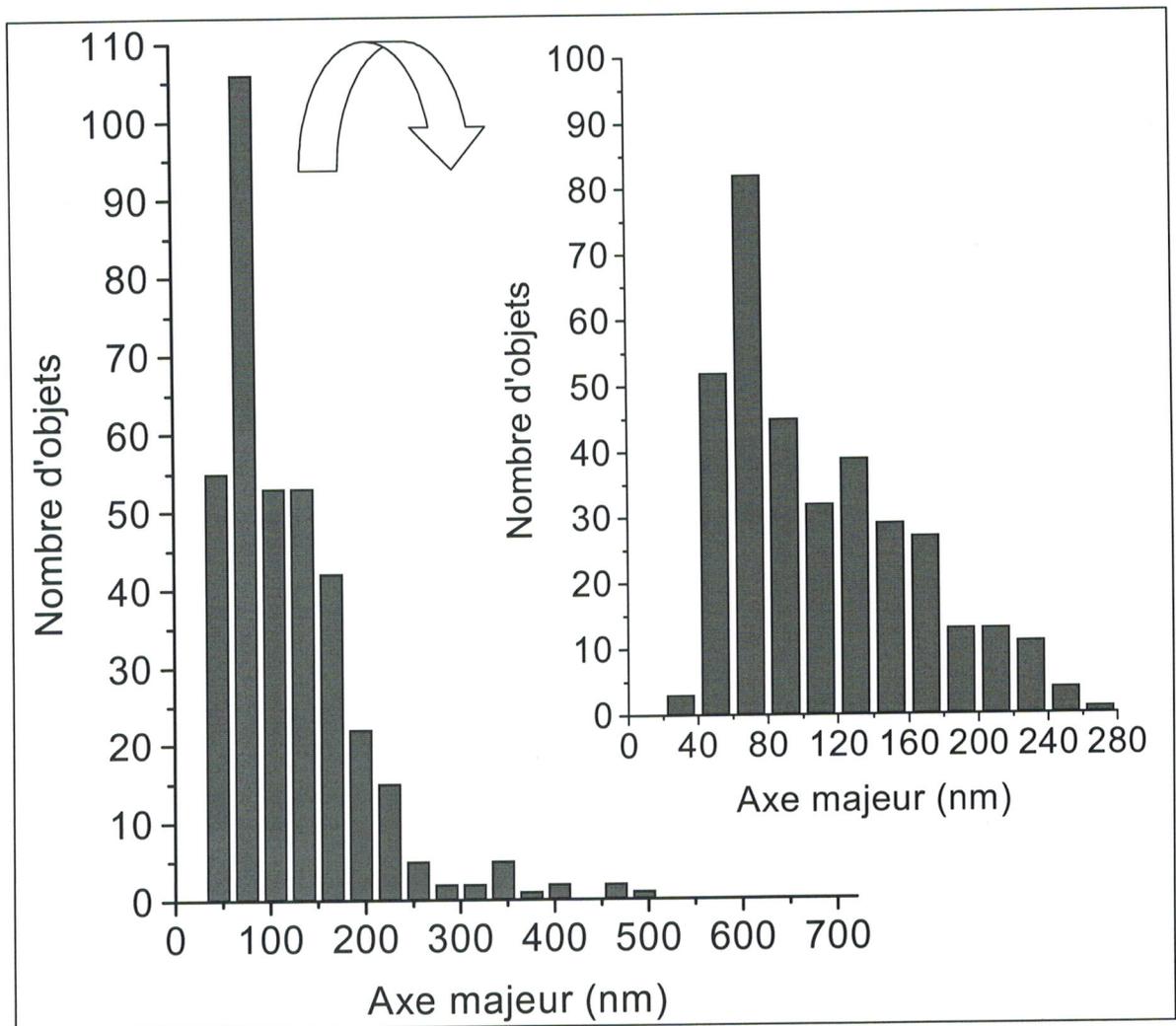


Figure III-38b : Histogrammes de la distribution des tailles des domaines de cristal liquide du système TPGDA/E7 (30/70) pour une dose de 100mJ/cm²

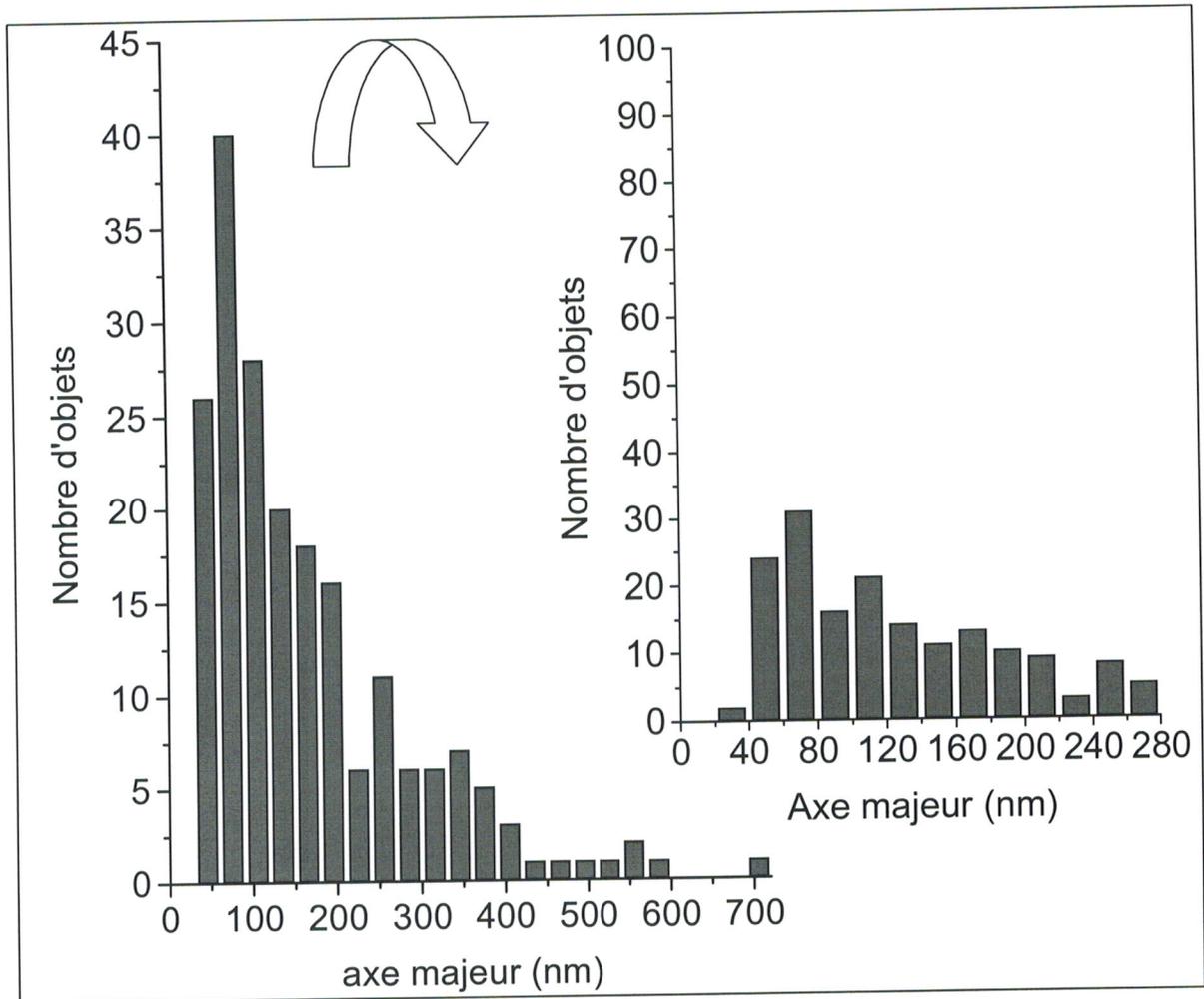


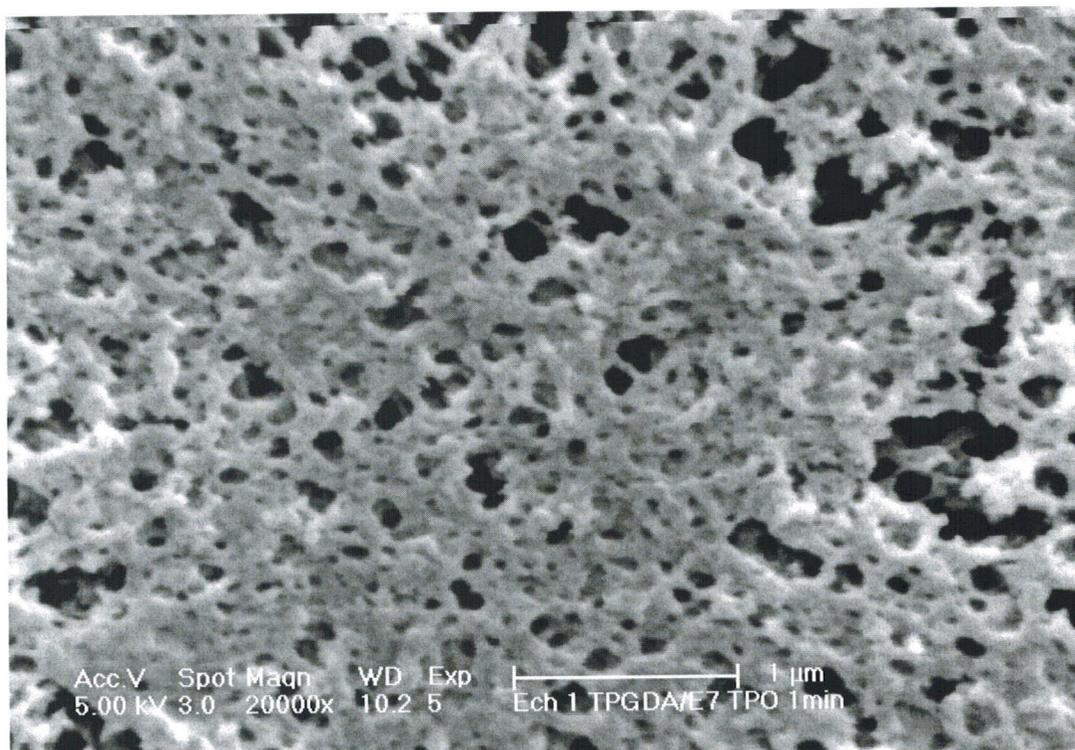
Figure III-38c : Histogrammes de la distribution des tailles des domaines de cristal liquide du système TPGDA/E7 (30/70) pour une dose de 150mJ/cm²

On constate que la morphologie des films irradiés avec 50mJ/cm² révèle beaucoup plus d'objets de petites tailles, de l'ordre de 50nm, avec une tendance rapide vers les grandes tailles, en comparaison au autres doses de 100 et 150mJ/cm², ou les tailles des gouttelettes sont plus importantes [116]. Cela peut expliquer le décalage observé dans les tensions de seuil et de saturation pour les échantillons de 50mJ/cm² et la grande dispersion dans les valeurs, comme on l'a constaté dans l'analyse électro-optique. Il faut fournir des tensions plus importantes pour aligner des gouttelettes de petites tailles et ainsi commuter les films PDLC [87-89]. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que le temps d'exposition au rayonnement UV n'est pas le même à cause de la variation de la vitesse de défilement du convoyeur pour chaque dose. Plus la dose est élevée, plus

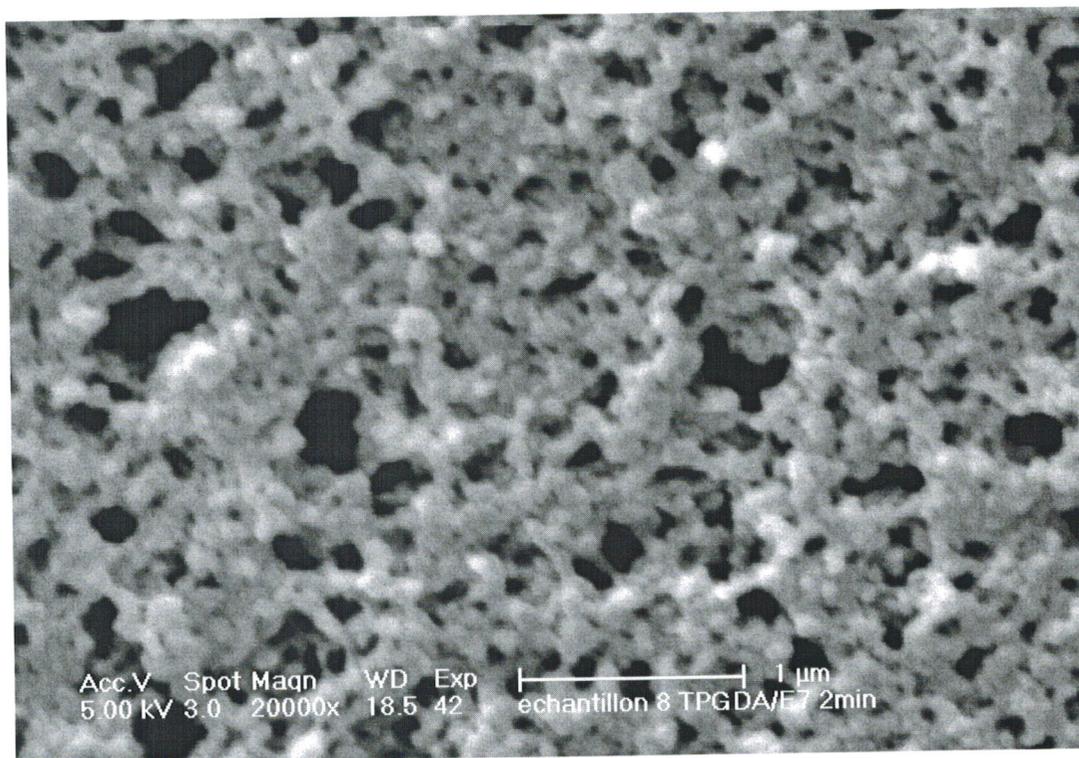
la vitesse est lente et plus le temps d'exposition au rayonnement est important. Dans ce cas on peut obtenir un réseau mieux formé c'est-à-dire avec une meilleure distribution de morphologie. L'opacité de ces films PDLC est causée par les centres diffusants.

2- Analyse de la morphologie d'échantillons préparés sous UV par une source statique

On a vu dans la partie électro-optique que les propriétés électro-optiques ne changent pratiquement pas pour les deux temps de polymérisation où la conversion de la liaison acrylique est maximale. On a essayé de corrélérer ces résultats avec ceux de la morphologie du système TPGDA/E7 (30/70) élaboré sous ces deux doses qui sont données en fonction du temps d'exposition au radiations. Les résultats sont montrés sur la figure III-39 qui regroupe des micrographes représentatifs des films préparés sous une source statique (TL08) pour deux temps d'exposition. On remarque d'après ces photos que la morphologie est très proche pour les deux temps et présente des tailles des domaines plus importantes, et que le réseau formé pendant une ou deux minutes est hétérogène, ce qui explique les résultats similaires obtenus en électro-optique.



a) 1 minute (59mj/cm²)

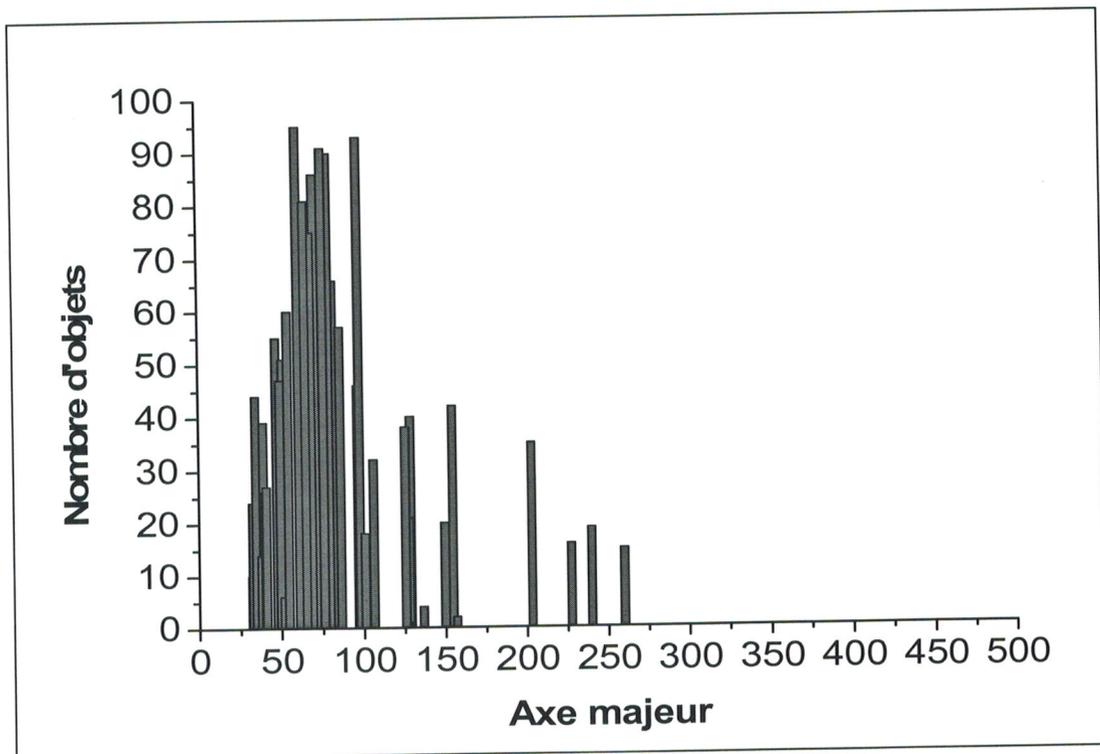


b) 2 minutes (124mj/cm²)

Figure III-39 : Morphologie du système TPGDA/E7 (30/70) en fonction du temps d'exposition

Les histogrammes correspondant à ces morphologies de films, irradiés par 1 ou 2 minutes, sont représentés sur les figures III-40a et III-40b respectivement. On observe que, dans les deux cas, la morphologie présente une grande polydispersité en taille et en forme. Par ailleurs, on constate que la morphologie pour les films polymérisés pendant une minute montre une large concentration en petites tailles.

a)- 1min, dose de $59\text{mJ}/\text{cm}^2$



b)- 2min ; dose de $124\text{mJ}/\text{cm}^2$

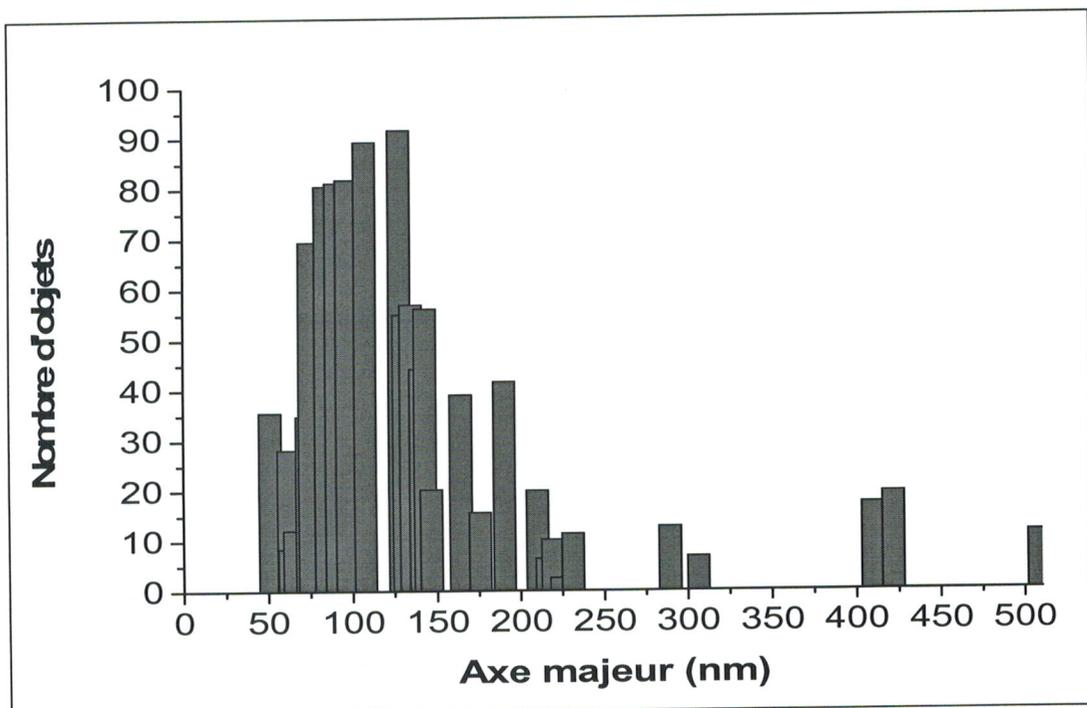
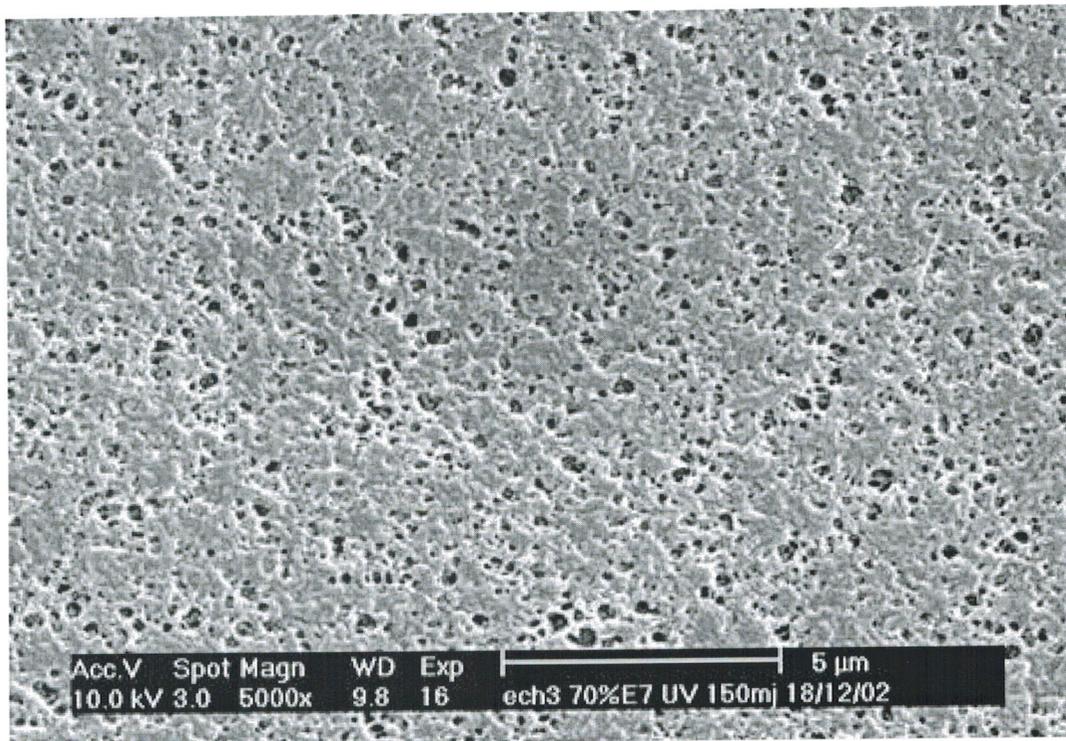


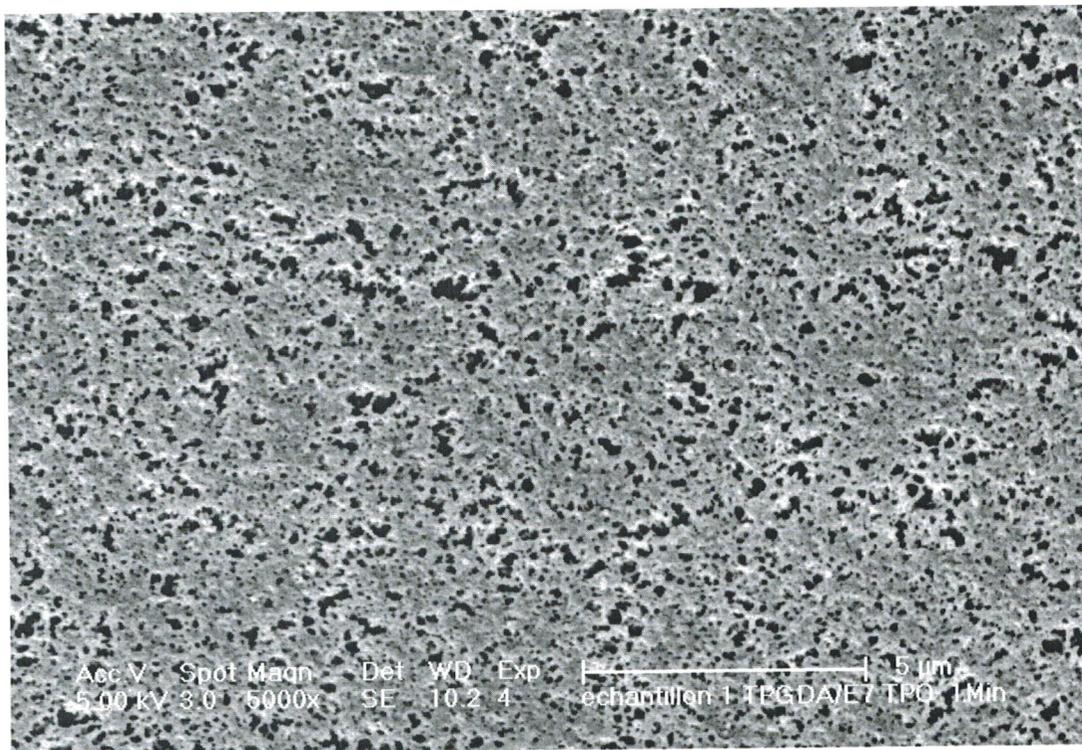
Figure III-40 : Histogrammes de la distribution des tailles des domaines de cristal liquide du système TPGDA/E7 (30/70) polymérisé par une source statique en fonction du temps d'exposition

3- Comparaison de la morphologie des systèmes UV

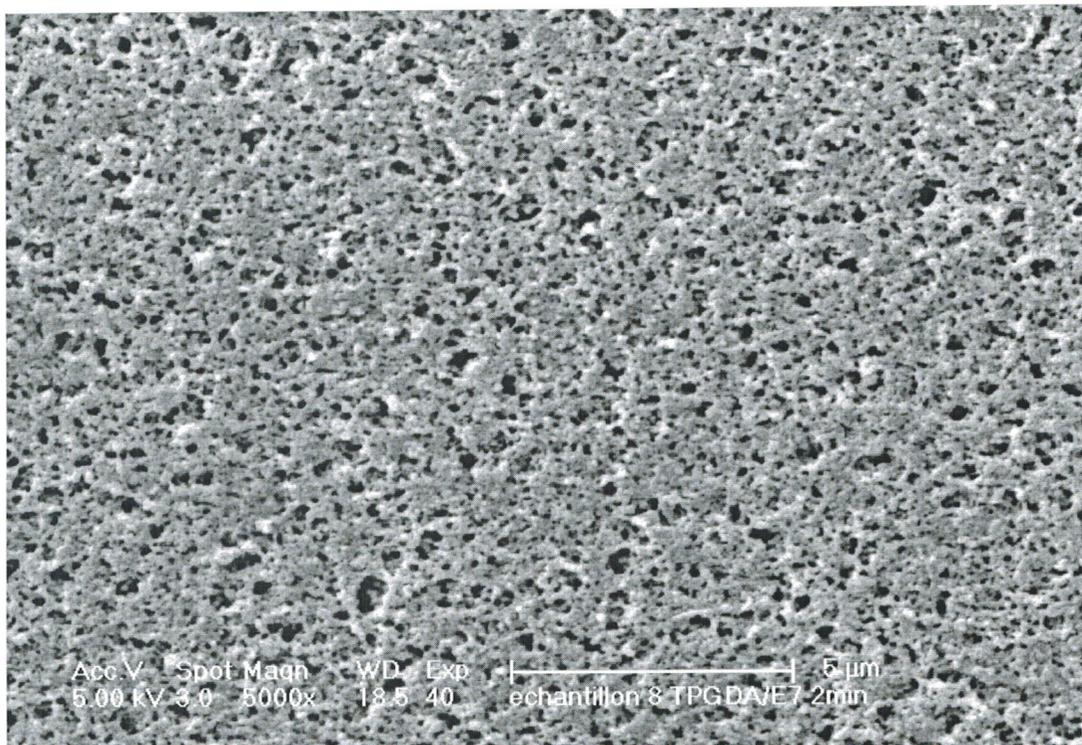
Les propriétés électro-optiques des films préparés sous une lampe dynamique (Minicure) ne présentent pas une très grande différence par rapport à celles des films polymérisés sous une lampe statique (TL08). Cela peut être expliqué par l'analyse de leur morphologie. Les images présentées dans la figure III-41 montrent les morphologies de films polymérisés par deux sources différentes, statique et dynamique. Le grossissement pris est de 5000X. Les films sont préparés sous les mêmes conditions que ceux élaborés pour l'étude électro-optique. Dans les deux cas les échantillons présentent des tailles importantes et de distribution moins uniforme.



a) source dynamique, dose : 150mJ/cm²



b) source statique, dose :59mj/cm²



c) source statique, dose :124mj/cm²

Figure III-41 : Morphologie du système TPGDA/E7 (30/70) préparés sous rayonnement UV avec deux sources différentes.

Les différences des réponses électro-optiques entre les deux sources d'irradiation UV comme le décalage des valeurs de tension seuil et de saturation observé pour les échantillons de la source dynamique (minicure) peut être expliqué par étude de la morphologie où les tailles des domaines de cristal liquide pour les échantillons de la source statique (TL08) sont plus importantes engendrant des voltages seuil et de saturations moins élevés par rapport à ceux des échantillons obtenus par la source dynamique. Néanmoins ils présentent des morphologies globalement de même nature ce qui indique que les mécanismes réactionnels du réseau sont semblables.

VII- Conclusions

La polymérisation a été réalisée sous rayonnement UV avec deux sources différentes en fonction de la dose d'irradiation. La cinétique de polymérisation du système TPGDA/E7 ainsi que du monomère seul, sans cristal liquide, a été suivi par spectroscopie IRTF

Pour la lampe dynamique, on a changé la concentration en photoamorceur Lucirin TPO de 1% et 2% pour le système TPGDA/E7 (30/70). On a aussi suivi la conversion du monomère sans cristal liquide. Pour l'ensemble de ces expériences la conversion en doubles liaisons est élevée de l'ordre de 90% et présentent deux régimes, un rapide et un deuxième plus lent. La vitesse de polymérisation est plus importante pour les mélanges contenant 2% de photoamorceur, ce qui est attendu d'après les lois cinétiques classiques.

Quant au système avec cristal liquide TPGDA/E7 (30/70), il présente des conversions plus élevées que dans l'autre système sans E7. On s'attendait à l'effet contraire vu les résultats obtenus au préalable au laboratoire sur un autre système, mais dans ce cas précis le cristal liquide ne joue pas le rôle d'un diluant car la séparation de phases a lieu pendant la polymérisation.

Pour la lampe statique où l'échantillon reste immobile pendant l'irradiation, la polymérisation présente aussi deux régimes un rapide et l'autre lent pour atteindre enfin les 100% de conversion

Les conversions de la liaison acrylique pour les systèmes statique et dynamique sont assez proches (figure III-42), l'augmentation de la conversion crée un réseau plus dense,

par conséquent une augmentation des domaines ségrégués du cristal liquide ce qui nous donne une approche sur la formation du réseau.

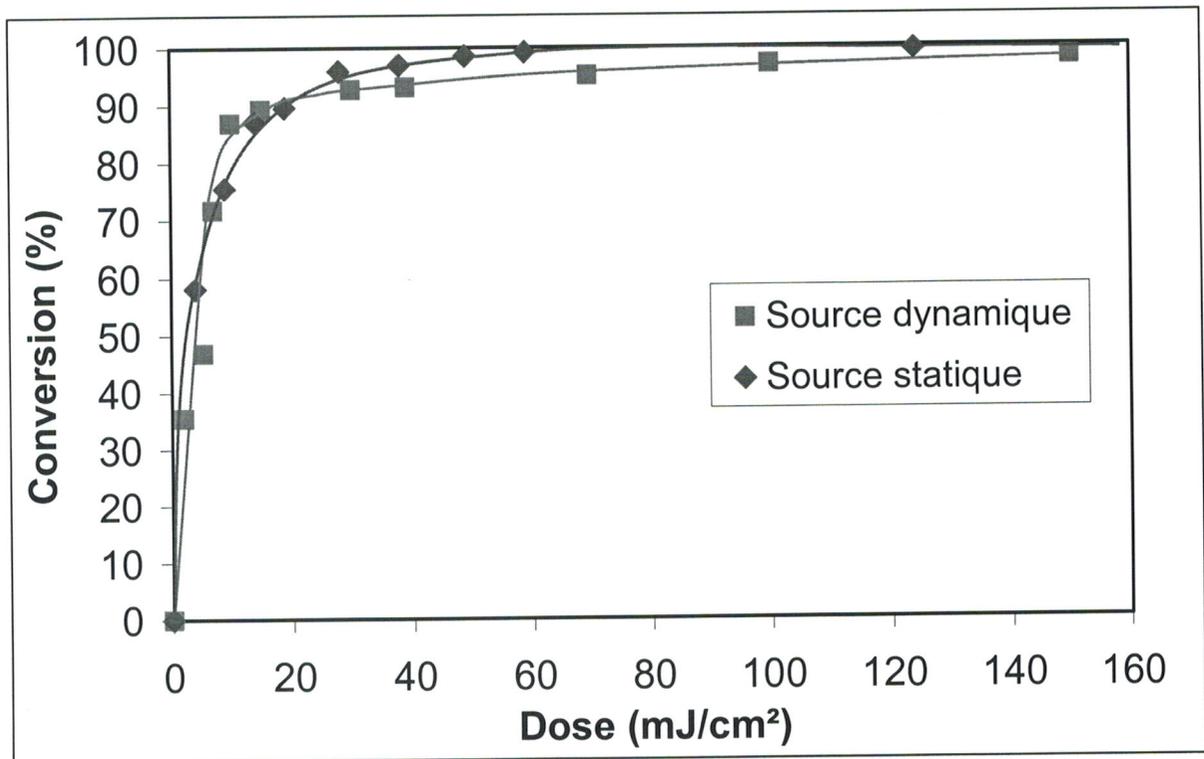


Figure III-42 : Conversion des doubles liaisons du TPGDA/E7 (2% TPO) en fonction de la source d'irradiation UV.

Les propriétés électro-optiques du système TPGDA/E7 (30/70) ont été étudiées en fonction des conditions de préparation. Les films préparés par polymérisation sous rayonnement ultraviolet avec les deux sources d'irradiation montrent une évolution significative de leurs propriétés électro-optiques en fonction de la dose qui est appliquée.

On constate pour les deux systèmes d'irradiation on obtient :

- des valeurs de T_{OFF} initiales faibles,
- des valeurs de T_{ON} très élevées (85-90%),
- l'augmentation des valeurs de l'hystérésis,
- une dispersion des valeurs de tensions seuil et de saturation pour la dose de 50mJ/cm².pour le système dynamique
- la présence d'un effet mémoire dans les deux systèmes d'irradiation

Par ailleurs, on peut constater que les propriétés électro-optiques des films irradiés par les deux sources UV, sont proches à l'exception de l'effet d'hystérésis qui paraît plus faible pour des films élaborés par la source statique.

Ce type de comportement en fonction de la dose et du type d'irradiation appliquée, est en général directement lié à la morphologie des films

Les différences observées dans la morphologie peuvent expliquer les résultats électro-optiques. Des tailles et formes des domaines de cristal liquide variables engendrent des réponses électro-optiques différentes.

Chapitre IV

PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX A NANOGOUTTES

I- Introduction

Le travail réalisé dans cette partie de la thèse concerne l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites polymère cristal liquide (PDLC) à nanogouttes, en vue de leurs applications dans des fonctions optiques pour les réseaux de télécommunications optiques. Ces systèmes sont une classe de matériaux qui combinent les avantages des cristaux liquides avec les bonnes propriétés mécaniques des polymères [117]. Les effets électro-optiques qui caractérisent ces matériaux dépendent de leur morphologie et les plus importants, parmi eux, sont les effets diffusant, déphasant et diffractant qui varient en fonction de l'intensité du champ appliqué. Les matériaux PDLC à microgouttelettes, étudiés dans le chapitre précédent, sont destinés à des applications électro-optiques basées sur l'effet de diffusion. Ces micromatériaux peuvent commuter d'un état opaque et un état transparent et possèdent de nombreuses applications comme les fenêtres à opacité variable, les portes optiques et les écrans de visualisation en particulier. On se concentre dans ce chapitre sur l'étude des matériaux PDLC présentant une morphologie à nanogouttes. Ces systèmes qui diffusent très faiblement la lumière, sont caractérisées par les deux autres régimes des effets électro-optiques à savoir l'effet diffractant, où l'application essentielle est l'holographie, et l'effet déphasant utilisé en télécommunications. On se focalise surtout sur les nanomatériaux caractérisés par ce dernier effet qui trouvent une large application dans les télécommunications où ils peuvent être comme filtres optiques : ces systèmes peuvent, en effet, servir dans le multiplexage en longueur d'onde où le progrès technique a engendré un essor économique et social immense.

Ce travail est réalisé en collaboration avec les sociétés industrielles THALES et ALCATEL dans le cadre d'un projet MIELA (Multiplexeur à Insertion et Extraction de Longueur d'onde Actifs) pour développer ces matériaux composites à nanogouttes de cristal liquide.

La réalisation des multiplexeurs à insertion et extraction de longueur d'onde comme filtre optique, exige la prise en compte de plusieurs facteurs tels que les pertes d'insertion.

Le choix des matériaux pour ces filtres optiques doit remplir les conditions de réalisation des multiplexeurs. Pour cela, il faut faire une étude sur l'élaboration et l'amélioration des nanomatériaux composites polymères - cristal liquide par une approche qui consiste à

quantifier le taux de réticulation par une analyse spectroscopique paramétrée par le choix et le dosage du monomère, la dose d'irradiation et la teneur en photoamorceur.

Ces travaux préliminaires ont été suivis pour différentes compositions préparées avec différents photoamorceurs et différentes sources d'irradiation.

II- Elaboration des matériaux PDLC à nanogouttes.

Ces matériaux composites à nanogouttes qui sont composés d'une dispersion de gouttelettes, de dimensions nanométriques, de cristal liquide dans une matrice de polymère, sont préparées par la méthode de séparation de phase induite par photopolymérisation (PIPS) à partir d'un mélange homogène de monomères, de cristal bliquide et d'un photoamorceur.

1- Constituants des matériaux composites

a- Nature des constituants

a1-Monomère

Le monomère utilisé pour l'élaboration de la matrice de polymère est une résine thiol-ène noté A*, préparée au laboratoire à partir de deux réactifs (figure IV-1); c'est une reformulation du système commercial Norland 65 (NOA 65) contenant un photoamorceur le benzophenone. Ce monomère A* présente des avantages pour l'application optique : optiquement transparent, une transition vitreuse très basse un indice de réfraction de 1.52, très miscible et compatible avec le cristal liquide, comme on peut utilisé une variétés de photoamorceur.

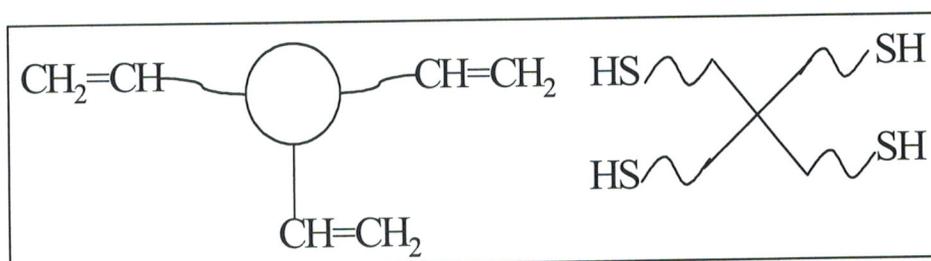


Figure IV-1 : Formule chimique de la matrice Thiol-ène.

a2- Cristal liquide

Le choix du cristal liquide s'est porté, comme pour les études précédentes, sur le E7 (produit Merk) pour ses caractéristiques idéales ; il présente, en effet, une large gamme d'utilisation en température. Sa température de transition vitreuse est relativement basse

(-62°C) et celle de la transition nématique – isotrope (61°C) est supérieure à la température d'utilisation de ces matériaux.

a3- Photoamorceur

On a entrepris l'étude concernant le comportement de ces nanomatériaux en fonction de la nature du photoamorceur en choisissant trois types: Lucirin TPO, Darocur 1173 et l'Eosine dont la formule chimique est donnée par la figure IV-2. La figure IV-3 montre les spectres d'absorption de l'éosine et du rose bengale et la figure IV-4 donne ceux du Lucirin TPO et du Darocur 1173.

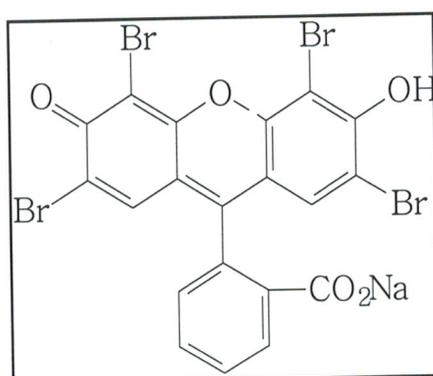


Figure IV-2 : Formule chimique de l' Eosine

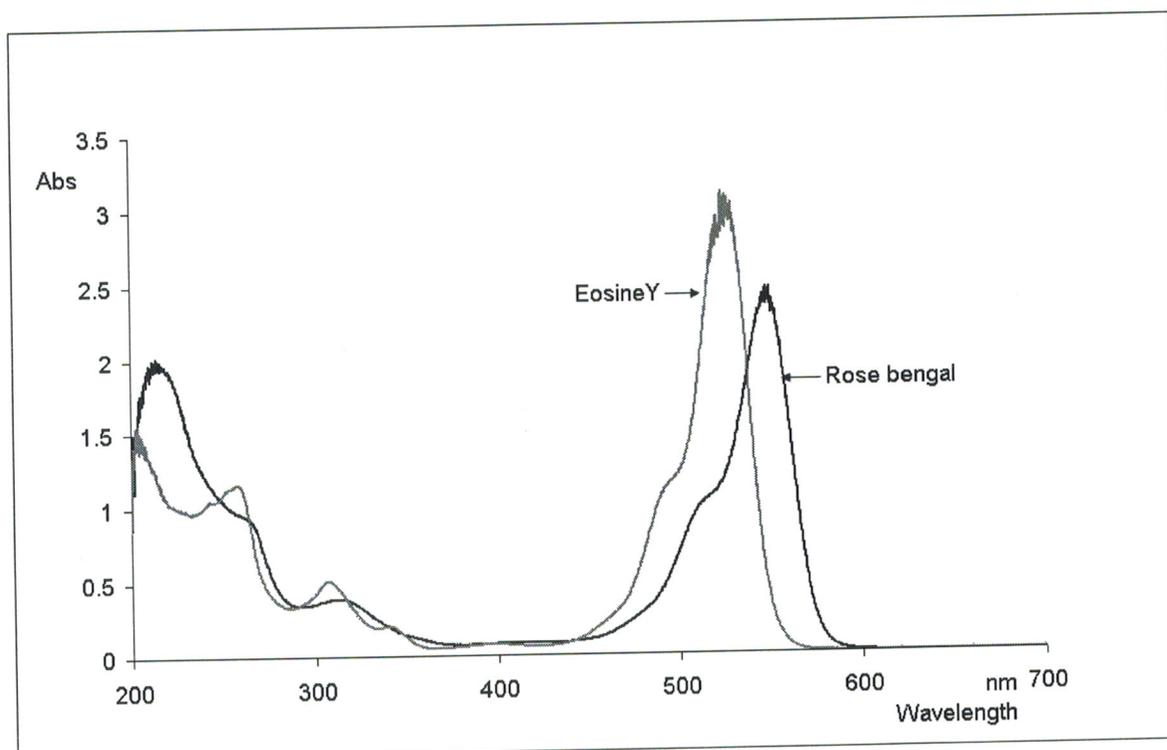


Figure IV-3 : Spectres d'absorption de l'Eosine et du rose bengal

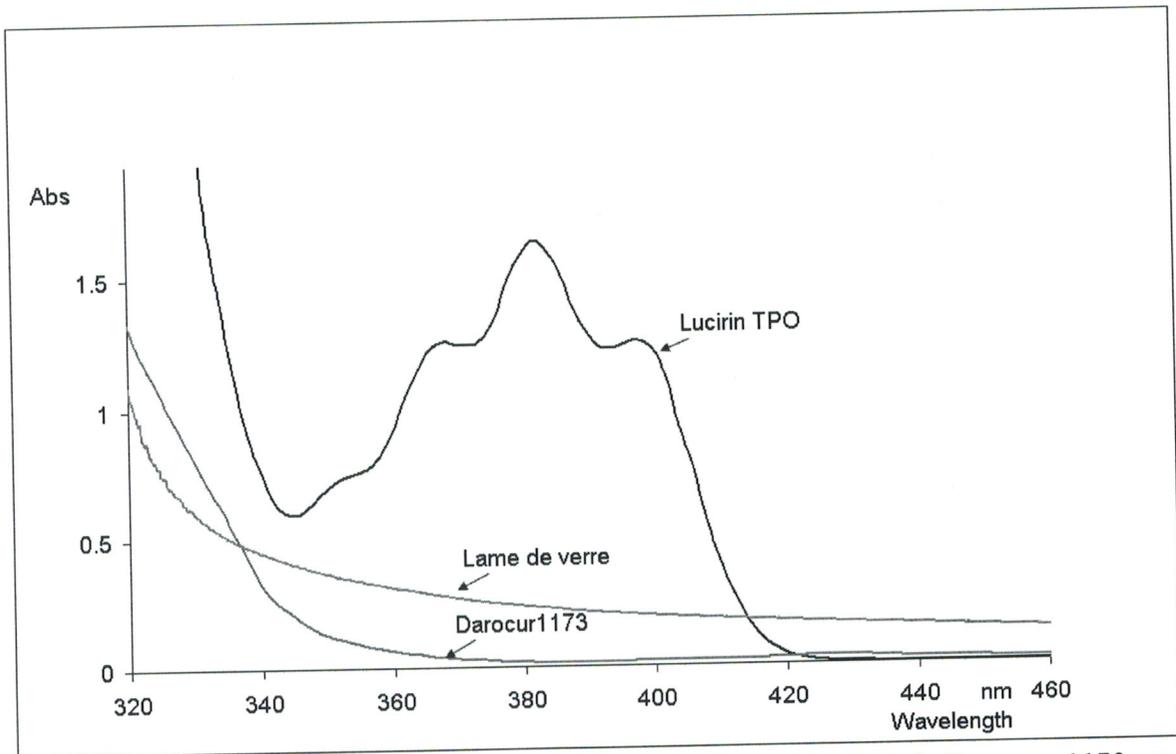


Figure IV-4 : Domaine spectral d'absorption du Lucirin TPO et du Darocur 1173

b- Concentration des constituants du mélange

b1- Concentration du monomère et du cristal liquide

Des études effectuées sur l'influence de la concentration du cristal liquide sur la cinétique de polymérisation et sur la morphologie [118] ont montré que la taille des objets augmente avec l'augmentation de la concentration du cristal liquide. La figure VI-5 montre la variation de la transmission de lumière, par des films PDLC élaborés sous rayonnement UV en utilisant une irradiation par la lampe dynamique Minicure, en fonction de la concentration en cristal liquide E7. On observe une augmentation de la diffusion quand la quantité en cristal liquide E7 croît. Cette étude nous a permis de faire un choix sur deux concentrations, **25%** et **35%**, du cristal liquide pour l'élaboration de ces matériaux nanomatériaux à base de Thiol-ène A*.

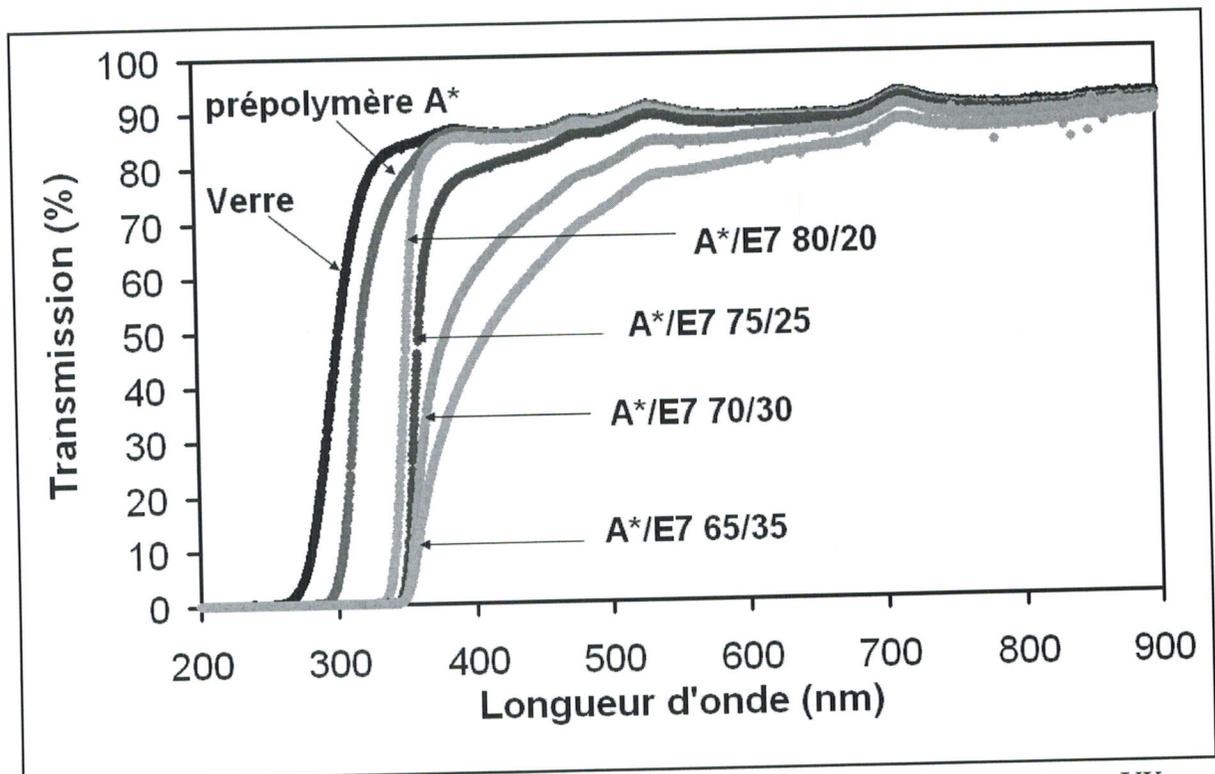


Figure IV-5 : influence de la teneur en cristal liquide sur le spectre de transmission UV visible des mélanges A*/E7 polymérisés.

b2- Concentration du photoamorceur :

La concentration en cristal liquide E7 étant fixée, il faut trouver la composition idéale en photoamorceur qui permet la réalisation de ces matériaux à nanogouttes. Nous avons choisi, à cet effet, les concentrations suivantes qui ont abouti à une élaboration optimale de ces nanomatériaux :

1- système A*/E7 :75/25: { 0.5%, 1.5% et 1% en Lucirin TPO
5%, en Darocur 1173
0.5% en Eosine

2- système A*/E7 : 65/35: { 0.5%, 1%, 1.5% en Darocur 1173
0.5% en Eosine
0.5%, 1% en Lucirin TPO

2- Source d'irradiation UV

Après avoir fixé les compositions du mélange, on cherche maintenant à mettre en évidence l'influence de la source d'irradiation UV sur l'élaboration de ces films PDLC à nanogouttes du système Thiolène / E7. On a choisi, pour cette étude, trois sources : la lampe statique TL08 de Philips, la lampe de Primarc Minicure (système à convoyeur) et la lampe statique (froide) à mercure de Xenon donnant une lumière polychromatique puissante dont le domaine spectral est relativement large et étendu dans le visible. A l'aide d'un système de refroidissement, réalisé par un monte d'agitation dans l'eau, cette dernière source permet d'effectuer des irradiations sans apporter une contribution thermique due au rayonnement infrarouge, au sein de l'échantillon.

La distinction entre les propriétés de ces diverses lampes réside dans la différence de la cinétique d'amorçage et des conditions thermiques notablement différentes

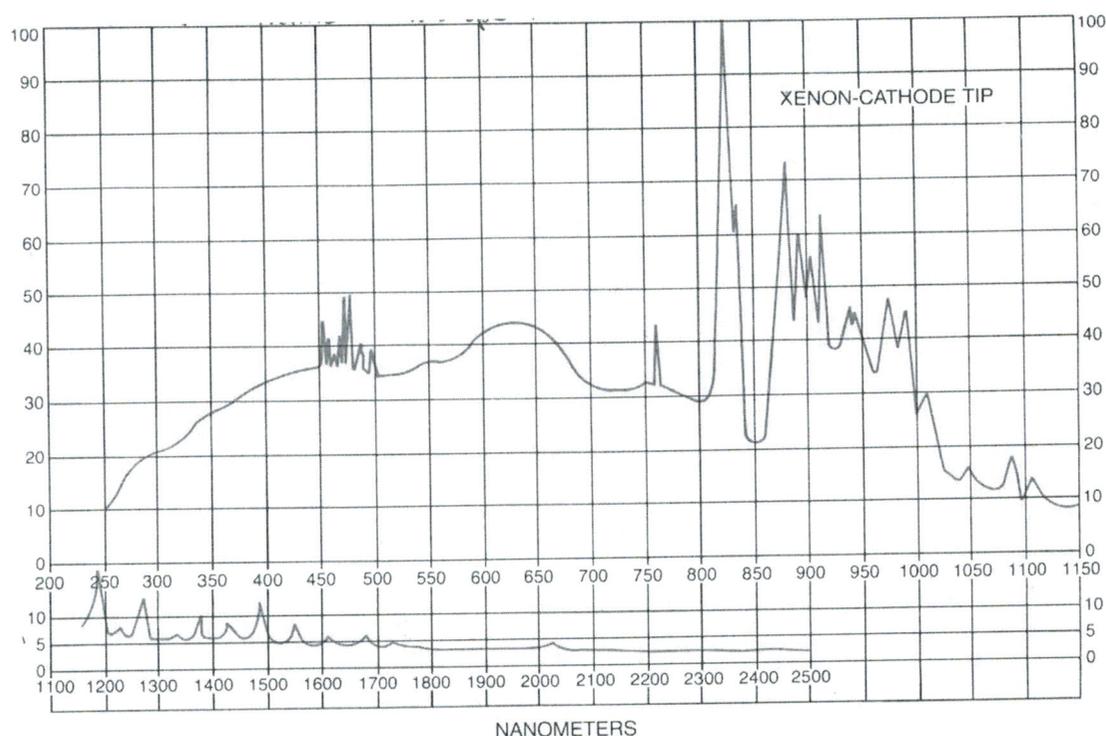


Figure IV-7 : Spectre d'émission de la lampe XENON Hanovia

3- Préparation des films

La préparation des mélanges initiaux, prépolymère /photoamorceur/cristal liquide, a été faite dans des piluliers pour différentes compositions des photoamorceurs. Ces mélanges sont ensuite laissés, sous agitateur mécanique, à température ambiante pendant 12 heures. Ils se présentent alors sous forme de solution homogène et incolore pour les systèmes à Darocur et Lucirin TPO, et de solution homogène plus visqueuse de couleur rose pour le système à Eosine. On a préparé pour chaque mélange un minimum de 2 lamelles, voire 3 ou 4 dans certains cas.

La méthode PIPS (Polymerization Induced Phase Séparation) est utilisée pour préparer ces films PDLC. Les échantillons sont placés sous la lampe UV (lampe Philips TL08 $\lambda = 350\text{nm}$, $I_0 = 1,5\text{mW/cm}^2$) pendant 15min ou dans le Minicure (MC4-300 de Primarc UV Technology) avec des doses 50mJ/cm^2 , 100mJ/cm^2 ou 150mJ/cm^2 . Les lamelles sont placées, dans ce cas, sur un convoyeur qui défile sous la lampe d'irradiation avec une vitesse dépendant de l'intensité appliquée. Pour la lampe Xenon Hanovia fonctionnant dans le visible, la polymérisation s'effectue en fonction du temps d'exposition selon la nature du photoamorceur introduit dans le mélange.

Les films ainsi obtenus sont caractérisés par les différentes techniques d'analyse

3.1- Préparation des films pour la caractérisation UV visible

Pour élaborer les films en vue d'une caractérisation par spectroscopie UV visible, on prépare une série de lamelles rectangulaire (lamelles de microscope), de dimensions $2.5 \times 7.5\text{cm}$, aux extrémités desquelles une bande d'adhésif double face, de $25\mu\text{m}$ d'épaisseur, est fixée. On dépose, ensuite, au milieu de la lamelle une petite quantité de mélange qui se répartit lorsque on place une 2^{ème} lamelle au dessus ; on prépare ainsi 4 à 5 lamelles pour chaque mélange

Le temps de polymérisation des échantillons irradiés par la lampe statique Hanovia dépend de la nature du photoamorceur utilisé. La figureIV-8 représente la variation linéaire de la dose reçue par l'échantillon en fonction du temps de polymérisation.

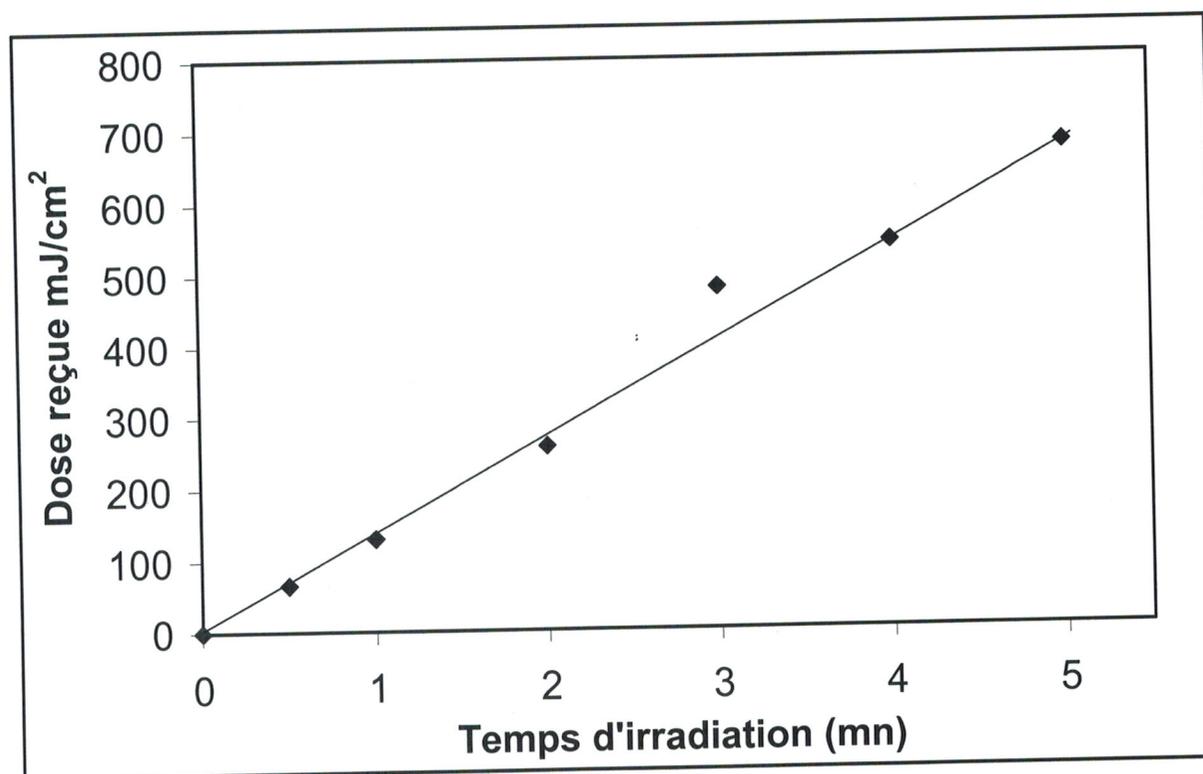


Figure IV-8 : courbe de corrélation entre la dose d'irradiation et le temps de son application pour le système TPGDA / E7 irradié sous la lampe Hanovia

3.2- Préparation des films pour la caractérisation par F.T.I.R

On met une ou deux gouttes du mélange sur une face NACL placée dans un support. L'ensemble est refermé avec une feuille PET puis placé sous le rayonnement UV de la lampe Hanovia selon le même procédé que celui utilisé pour les matériaux à microgouttes étudiés dans le chapitre III..

4- Mécanisme réactionnel de polymérisation

Le mécanisme de la polymérisation s'effectue selon les étapes suivantes :

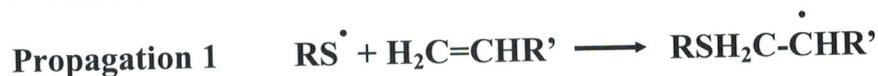


Schéma réactionnel : Processus général de photo polymérisation du thiol-ène

La combinaison des Thiols multifonctionnels avec les électrons des doubles liaisons «ènes» donne une polymérisation rapide et efficace; ce qui donne aux film des propriétés mécaniques excellentes avec moins de problèmes d'adhésion

En général, les systèmes thiol-ène polymérisent selon un mécanisme radicalaire en chaîne, entraînant deux étapes de propagation :

- D'abord extraction d'un hydrogène du thiol par le photoamorceur donnant un radical thiyl (servant à amorcer la réaction) et addition de ce radical avec un carbone d'une fonction ène (propagation)
- puis extraction d'un hydrogène du thiol par un carbone centre radical pour donner un radical thiyl et un thiol-ène.

Ce mécanisme radicalaire en chaîne a, comme résultat, une addition du groupe thiol avec réticulation de la double liaison ène.

III- Caractérisation par spectroscopie FTIR.

Le spectre infrarouge obtenu pour un mélange Thio-ène/E7 avant polymérisation est donné par la figure IV-9. L'agrandissement de la zone entre 1630 et 1665 cm^{-1} , présentée sur la figure IV-9a, montre la diminution d'une bande située à 1647 cm^{-1} , correspondant aux doubles liaisons présentes dans le monomère avant et après polymérisation.

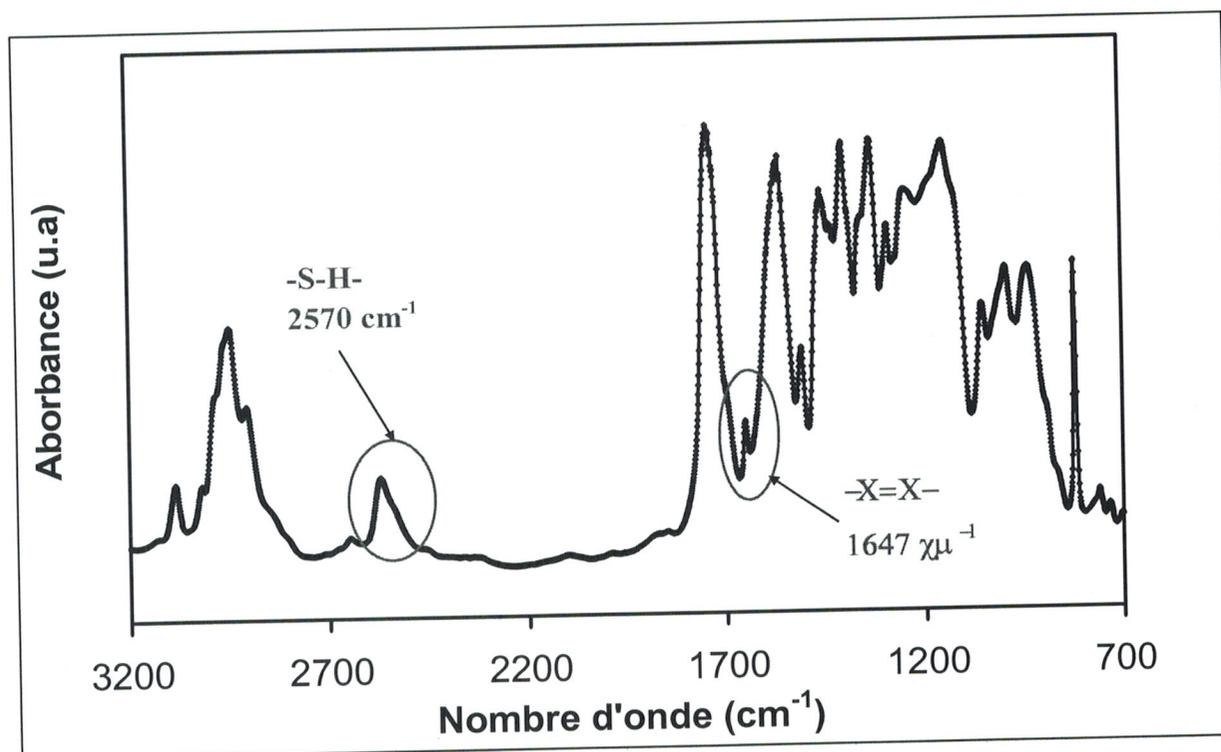


Figure IV-9 : Spectre Infrarouge du mélange Thiol-ène/E7

La figure IV-9b montre la disparition de la bande S-H présente dans le monomère après polymérisation ; l'agrandissement de cette dernière entre 2495 et 2615 cm^{-1} montre une diminution et consommation de cette bande avec augmentation de la dose d'irradiation. Après une polymérisation complète et une disparition totale de la liaison S-H (aucun résidu), on observe toujours une bande restante dans cette zone. Avant la polymérisation ces bandes sont masquées dans ce domaine par la bande S-H.

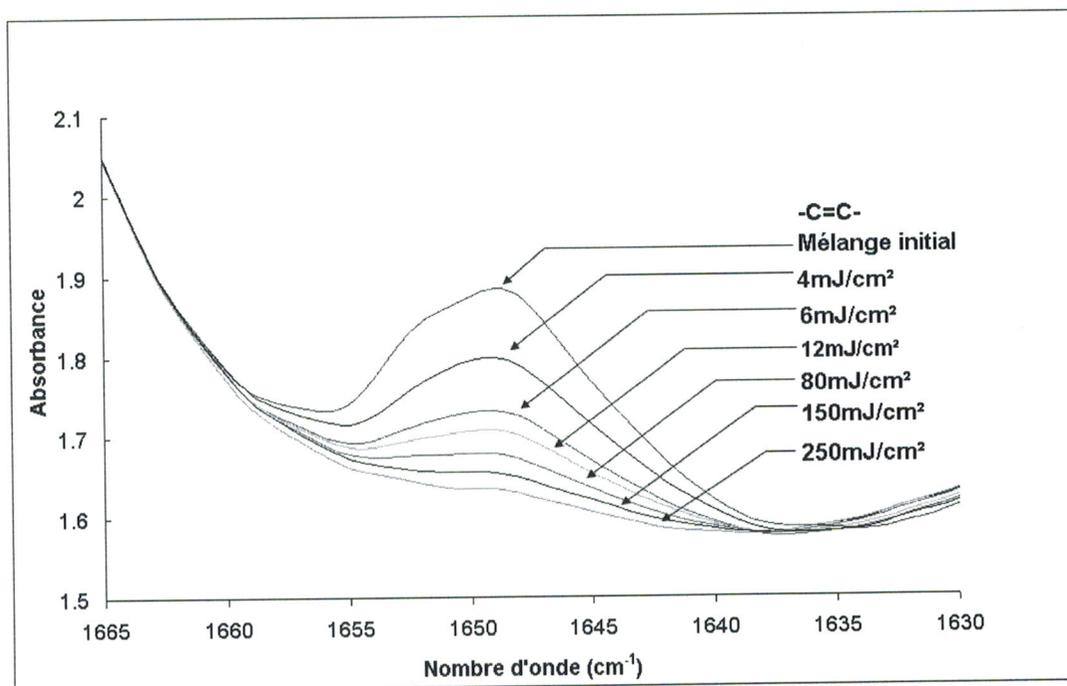


Figure IV-9a : Conversion du mélange Thiol-ène/E7, polymérisé sous une lampe UV Minicure, par observation de la disparition de la liaison C=C à 1647 cm^{-1}

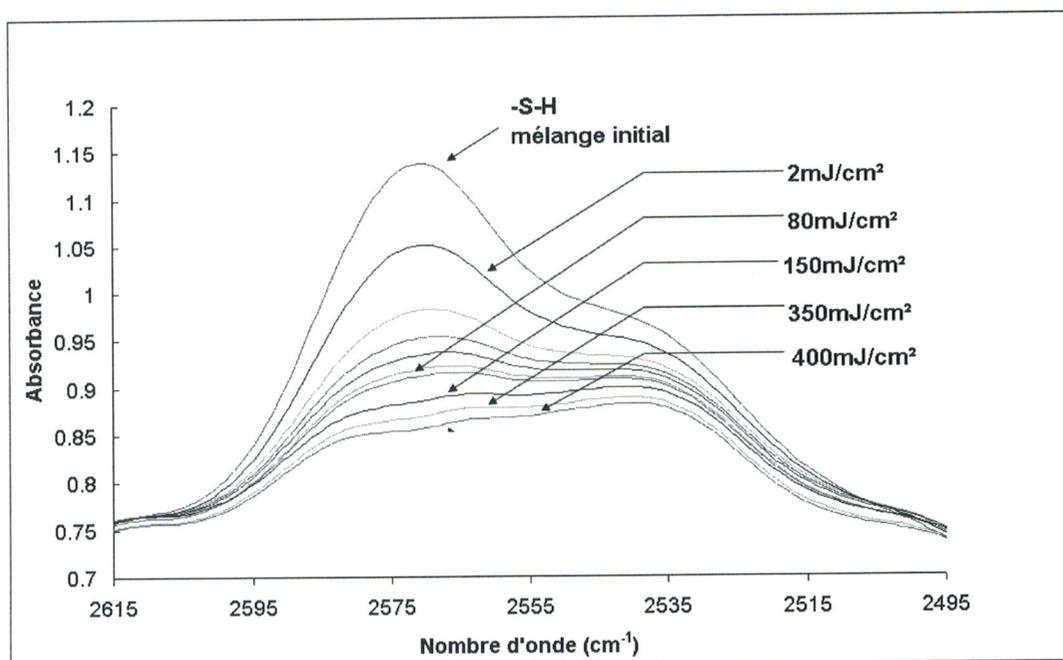


Figure IV-9b Conversion de la matrice thiol-ène polymérisé, sous une lampe UV Minicure, par observation de la disparition de la liaison S-H à 2570 cm^{-1}

Une série d'études, sur la cinétique de polymérisation des monomères du système Thiol-ène, a été réalisée sous la lampe Hanovia par la technique de spectroscopie Infrarouge (FTIR) en observant respectivement à 1647 cm^{-1} et 2570 cm^{-1} . Le calcul des taux de conversion a été fait avec la même méthode de calcul que pour le système TPGDA.

Notre objectif est de voir l'influence de la concentration du cristal liquide E7 sur la cinétique de polymérisation ainsi que l'effet de la nature et de la concentration du photoamorceur sur cette dernière.

1- Système à 25% en cristal liquide

a- Effet du photoamorceur Darocur 1173.

L'étude de conversion, en fonction du temps d'irradiation, pour la polymérisation des monomères concernant le mélange thiol-ène/E7 de composition en masse (75/25) en présence de 5% du photoamorceur Darocur, est représentée sur la figure VI-10. Les taux de conversion obtenus, par la diminution des bandes C=C et S-H jusqu'à disparition, sont très proches. Les plateaux de conversion sont très élevés ; ils atteignent les 100%.

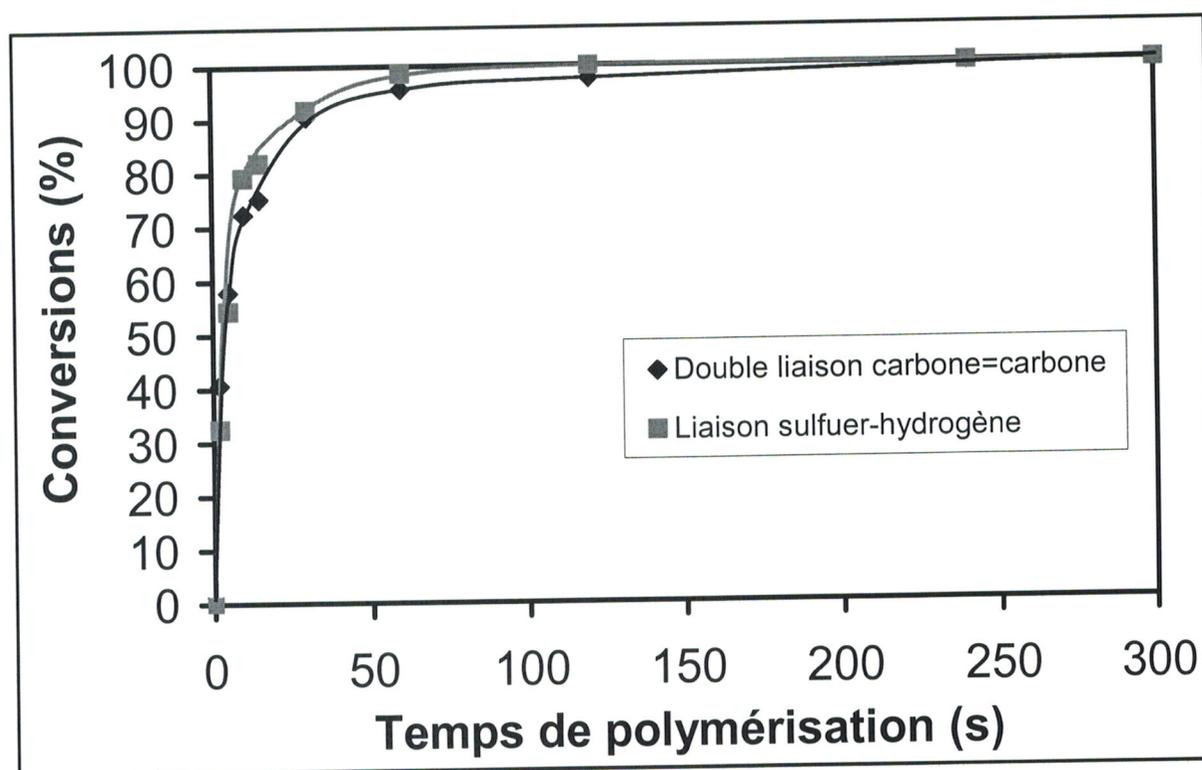


Figure IV-10: Conversion des monomères, pour les mélanges thiol-ène/E7 (75/25) avec 5% en Darocur), en fonction du temps de polymérisation : diminution des bandes C=C et S-H.

b- Effet du photoamorceur Lucirin TPO.

La figure VI-11 montre l'évolution du taux de conversion des monomères en fonction du temps d'irradiation sous la lampe Hanovia pour le système A*/E7 (75/25) à 1.5% et 0.5% de photoamorceur Lucirin TPO. La disparition des bandes d'absorption C=C et S-H sont proches et on atteint, pour ces deux concentrations en Lucirin TPO, les plateaux à 95% pour la double liaison C=C et à 100% pour la liaison S-H. On remarque aussi une légère différence entre les deux courbes de conversion correspondant à 0.5% et 1.5% TPO respectivement : l'évolution est plus rapide pour le système à 1.5% TPO pour lequel on observe qu'après un temps de 2 secondes on a conversion de 60% pour la liaison C=C et 70% pour la liaison S-H, alors que pour le même temps de polymérisation on n'a qu'environ 45% de conversion pour le système à 0.5% TPO pour les deux bandes C=C et S-H.

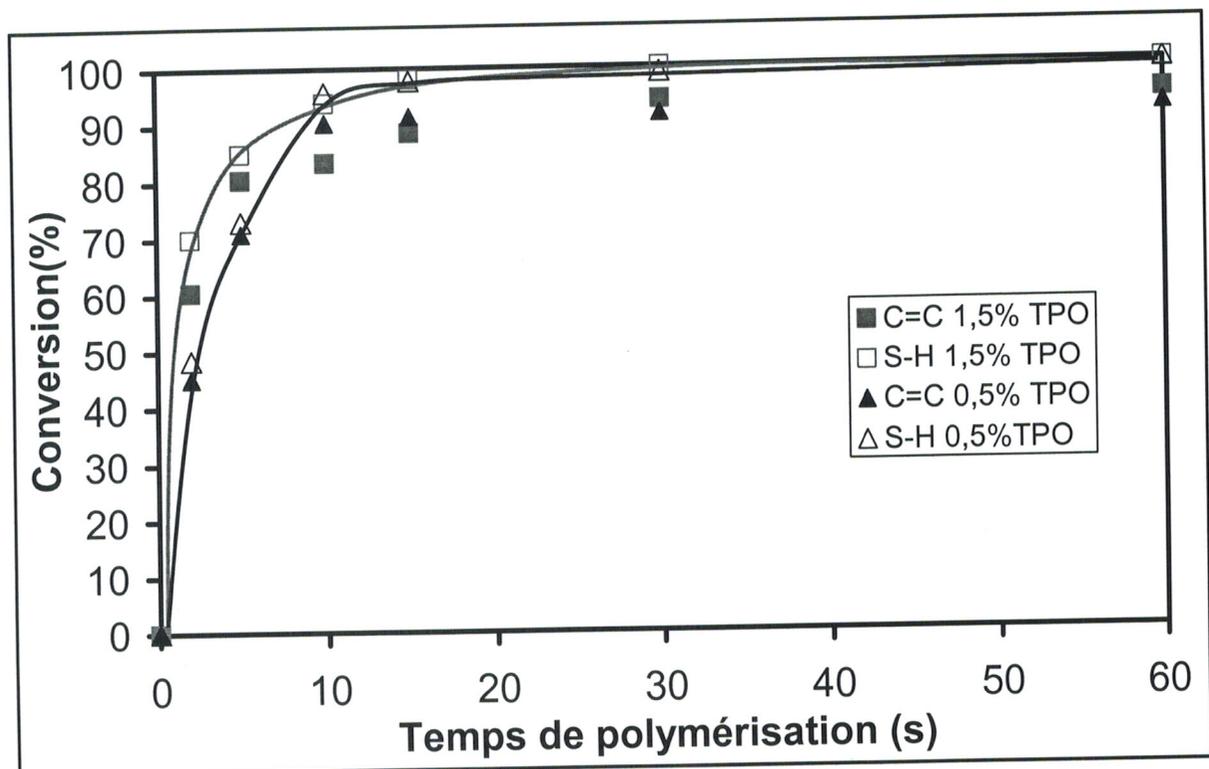


Figure IV-11 : Conversion des monomères pour les mélanges, thiol-ène/E7 (75/25) à 0.5% et 1.5% en Lucirin TPO), en fonction du temps de polymérisation : diminution des bandes C=C et S-H.

c- Effet du photoamorceur Eosine.

L'observation de la figure IV-12, montre que le système thiol-ène/E7 (75/25), en présence du photoamorceur Eosine de composition 0.5%, présente une conversion moins rapide, où on a 37% de conversion pour la double liaison C=C et 31% pour la liaison S-H après 10 secondes de polymérisation. La pente des courbes est assez importante, la séparation de phase et de gélification pur ce système varient plus vite par rapport eu autre systèmes. On obtient environ 70% de conversion après une minute d'irradiation. Les plateaux sont atteints à 95% pour C=C et 100% pour S-H.

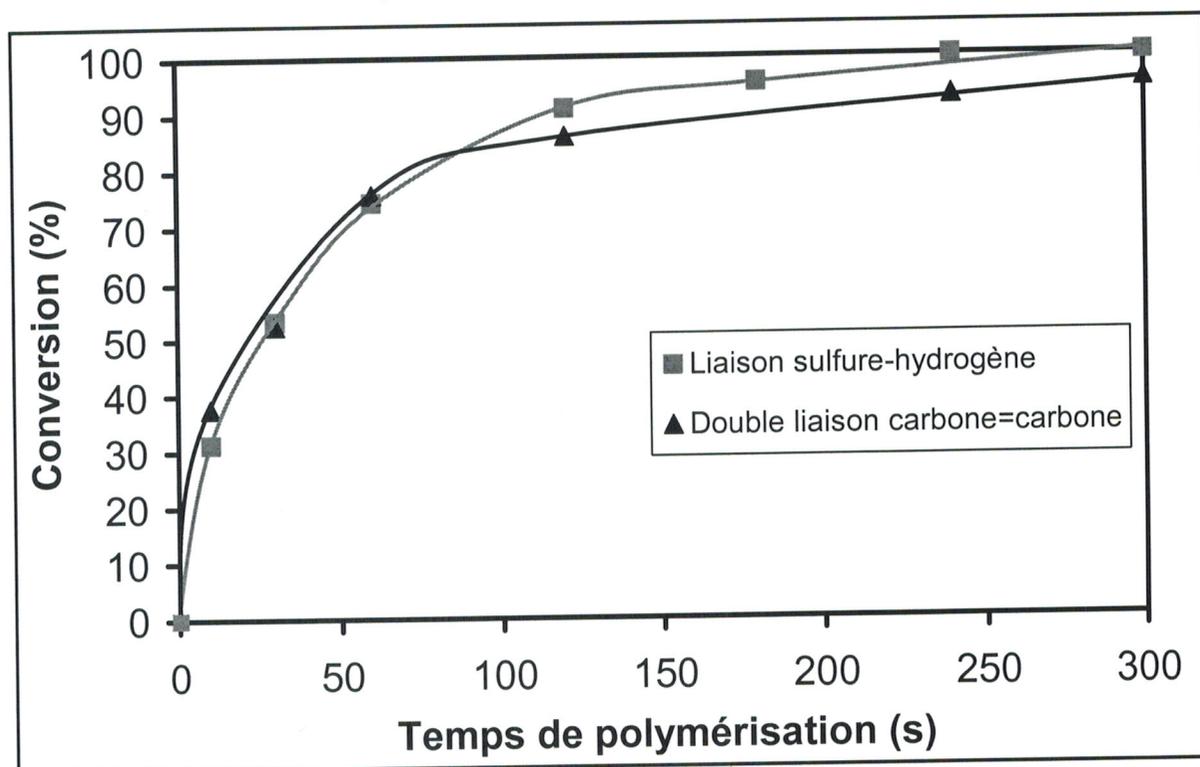


Figure IV-12 : Conversion des monomères pour les mélanges thiol-ène /E7 (75/25 à 0.5% en Eosine) en fonction du temps de polymérisation : diminution des bandes C=C et S-H.

d- Comparaison entre Lucirin et le Darocur 1173

Faisons maintenant une comparaison entre les taux de conversion obtenus pour les deux photoamorceurs Lucirin TPO et Darocur 1173. En considérant la figure VI-13 qui traduit l'évolution du taux de conversion dans le temps. On observe que la cinétique de polymérisation est légèrement différente, telle qu'on obtient rapidement environ 90% de conversion pour le système avec Lucirin TPO à 0.5% et 75% pour le système avec Darocur à 5% après 15 secondes d'irradiation. La conversion atteint, à la fin, une valeur plateau proche de 99% pour les deux systèmes. Les courbes de conversion montrent,

cependant, que le système à Lucirin TPO se polymérise un peu plus rapidement que celui du Darocur 1173 ; ce qui s'explique par une meilleure absorbance du Lucirin TPO dans le domaine visible.

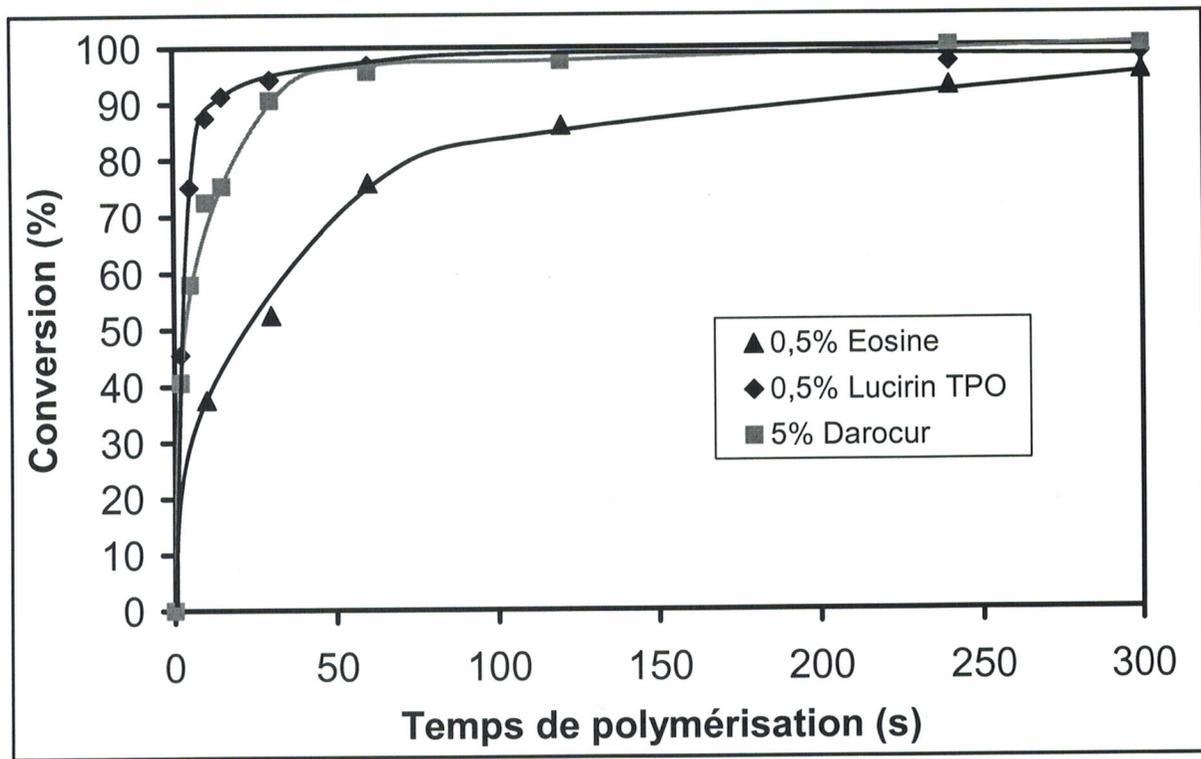


Figure IV-13 : Conversion des monomères pour les mélanges thiol-ène /E7 (75/25) à 5% en Darocur, 0,5% en Lucirin et 0,5% en Eosine) : diminution des bandes C=C.

2- Système à 35% en cristal liquide

Comme on a vu auparavant que la concentration du cristal liquide influence grandement la cinétique de polymérisation (voir chapitre III.2b), il est donc intéressant de suivre la conversion des monomères pour les mélanges thiol-ène en fonction de concentration du cristal liquide. Les résultats sont donnés sur la figure IV-14 représentant l'évolution de la conversion du système thiol-ène à 0,5% Lucirin TPO pour deux concentrations du cristal liquide, 25% et 35%. On constate que l'augmentation de la concentration du cristal liquide par dilution rend la conversion plus rapide contrairement aux lois cinétique. Diminution de la Tg de la matrice après addition du E7 causant un changement de la cinétique de polymérisation..

Par ailleurs, en comparant la figure IV-14 avec la figure IV-15 représentant les variations de la conversion du système avec le photoamorceur Lucirin TPO à 1,5%, on constate que pour ces deux concentrations en lucirin (0,5% et 1,5%), l'effet de dilution est

remarquable et plus on augmente la concentration du cristal liquide plus la conversion est rapide [119].

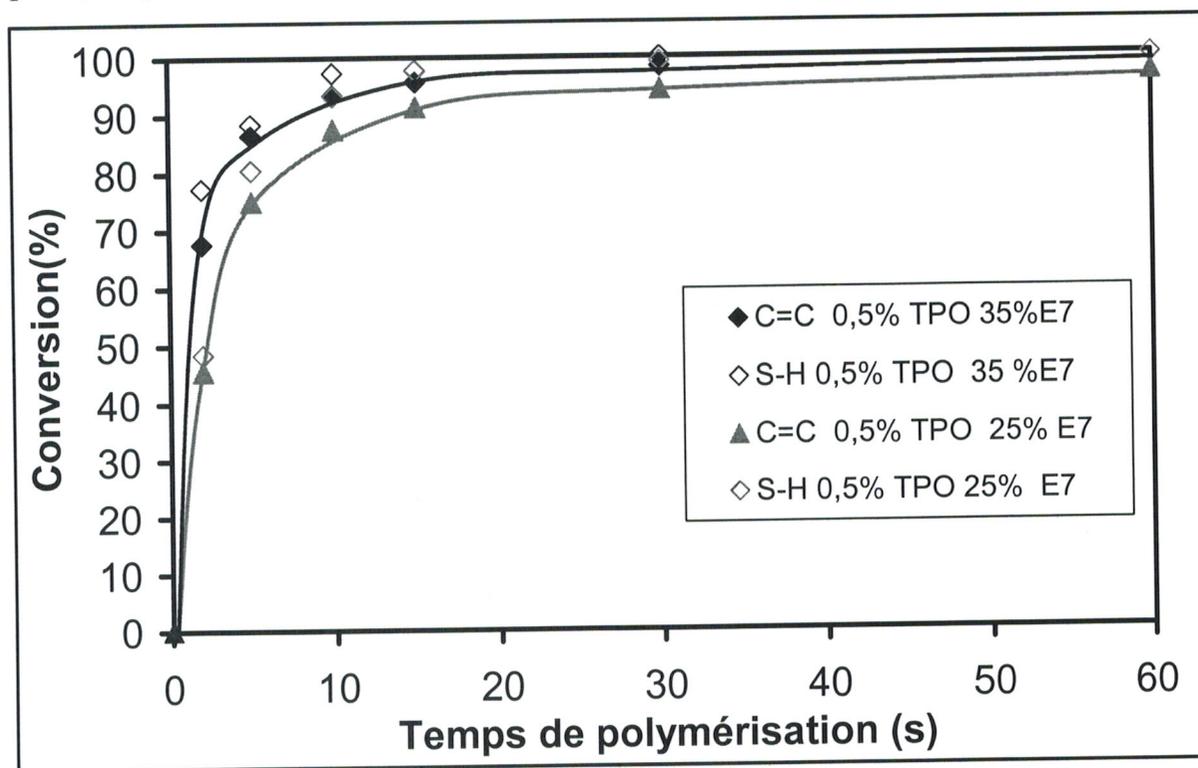


Figure IV-14 : Conversion des monomères pour les mélanges, thiol-ène /E7 (75/25) et 65/35 à 0.5% en Lucirin TPO), en fonction du temps de polymérisation : diminution des bandes C=C et S-H.

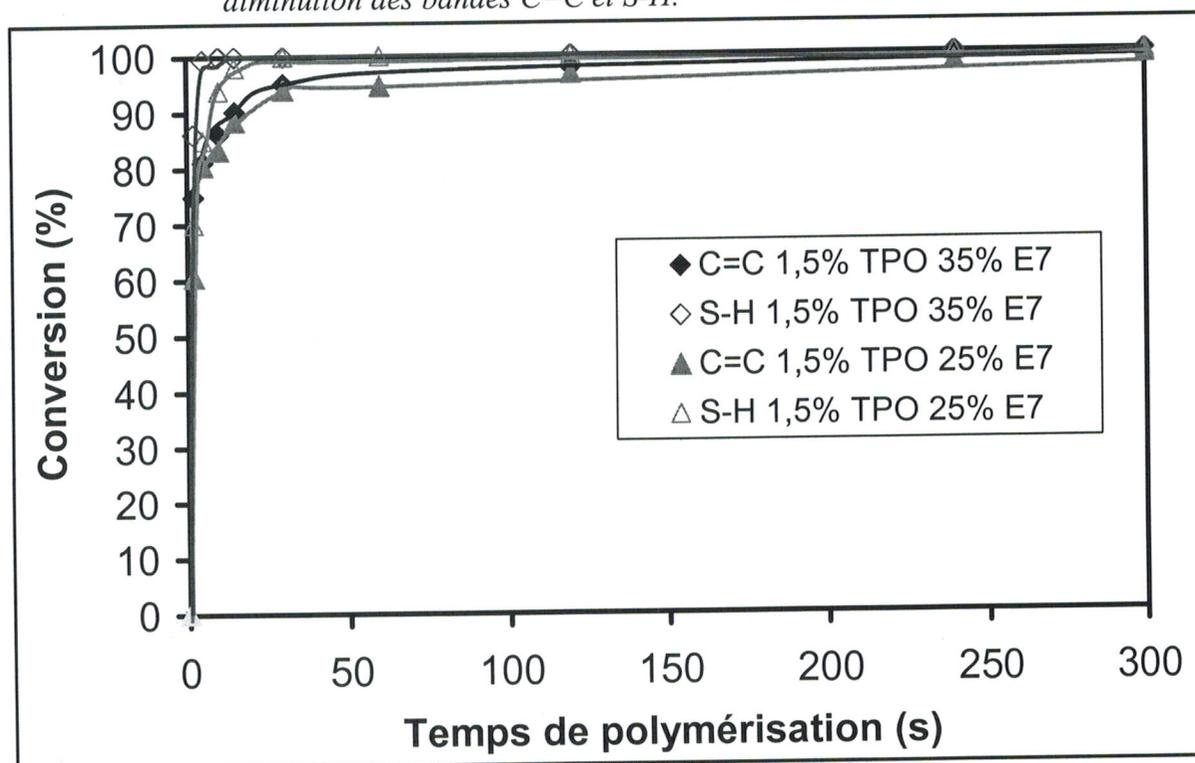


Figure IV-15 : Conversion des monomères pour les mélanges, thiol-ène /E7 (75/25 et 65/35 à 1.5% en Lucirin TPO), en fonction du temps de polymérisation : diminution des bandes C=C et S-H

La dilution du système thiol-ène en présence de l'Eosine ne joue pas un rôle important comme on le constate en observant la figure IV-16 ; la cinétique de polymérisation présente toujours un seul mode lent avec une légère augmentation de la conversion avec la concentration en cristal liquide.

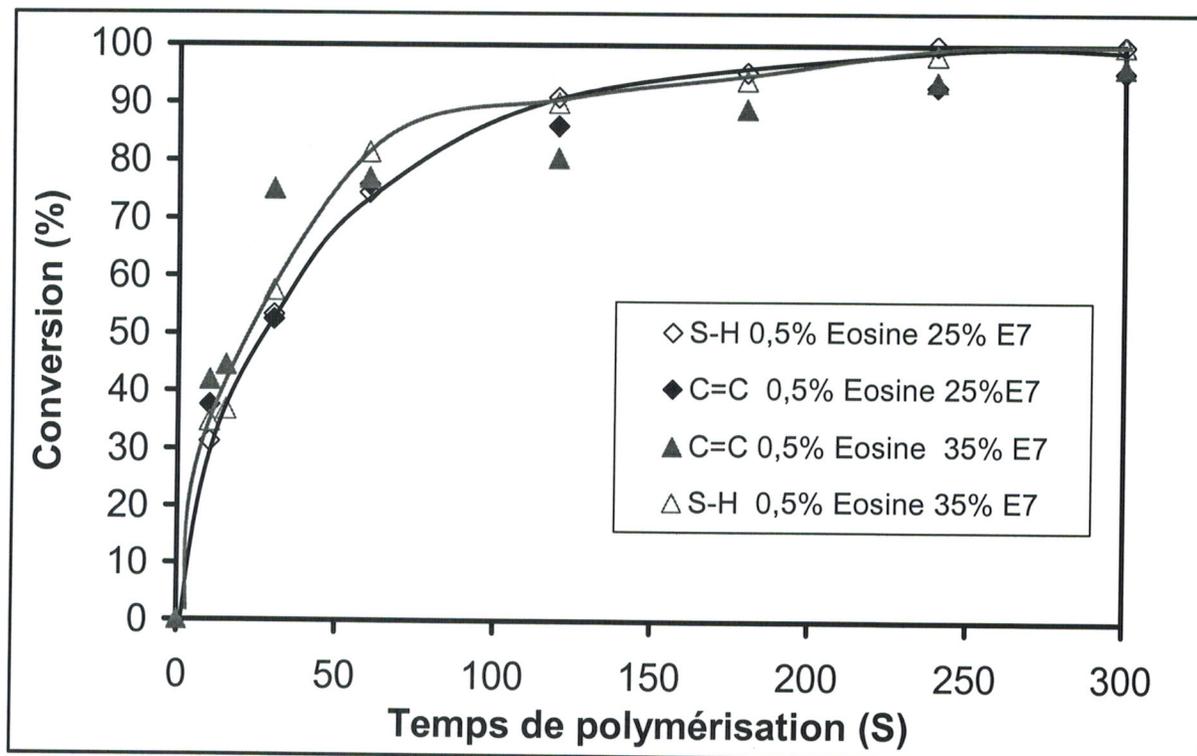


Figure IV-16 : Conversion des monomères pour les mélanges thiol-ène /E7 (75/25, 65/35 à 0.5% en Eosine) en fonction du temps de polymérisation : diminution des bandes C=C et S-H

Pour le système en présence du photoamorceur Darocur 1173 (figure IV-17a), la dilution a un effet contraire à ceux observés dans le cas de l'Eosine et du Lucirin; quand on augmente la concentration en cristal liquide, la cinétique de conversion ralentit pour donner un processus de polymérisation moins rapide. Ceci est en corrélation avec les lois cinétiques de polymérisation. Cette conversion est en accord avec les lois de la cinétique, tel que après dilution du système, la conversion ralentie. On peut expliquer cela pour ce système en fonction de Darocur est que à des faibles doses on a déjà une séparation de phase d'où la probabilité de rencontre au sein du polymère diminue.

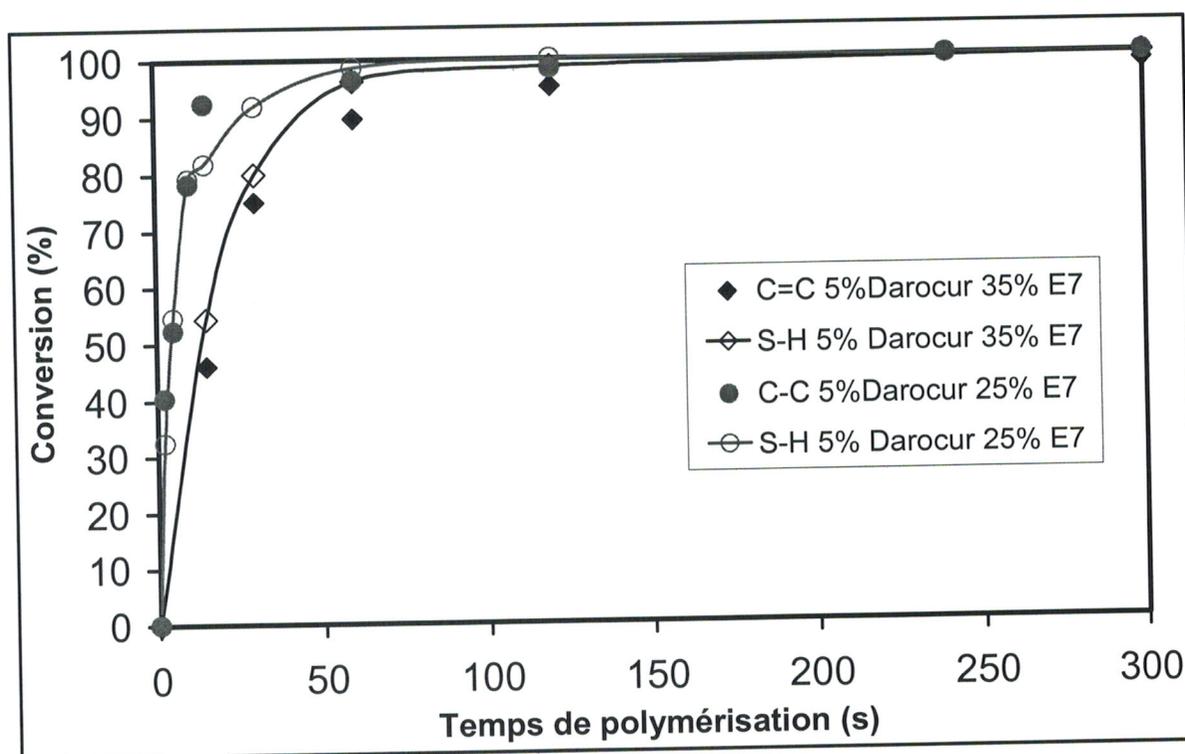


Figure IV-17a : Conversion des monomères pour les mélanges thiol-ène /E7 (75/25, 65/35 à 5% en Darocur 1173) en fonction du temps de polymérisation : diminution des bandes C=C et S-H

Ces résultats expliquent bien l'évolution du système en présence de 1.5% en masse du Darocur, montré sur la figure IV-17b qui représente la différence des conversions entre les deux systèmes thiol-ène/E7 - 65/35, à 5% et à 1.5% en Darocur. On observe, en effet, que pour un système à concentration plus élevée en cristal liquide, l'augmentation de la quantité du photoamorceur « Darocur » diminue la conversion suite à la viscosité élevée du mélange. La tendance est que pour le système thio-ène en présence d'un photoamorceur moins réactifs que le Darocur, la cinétique de polymérisation ralentit par effet de dilution par le cristal liquide quelque soit la concentration de ce photoamorceur.

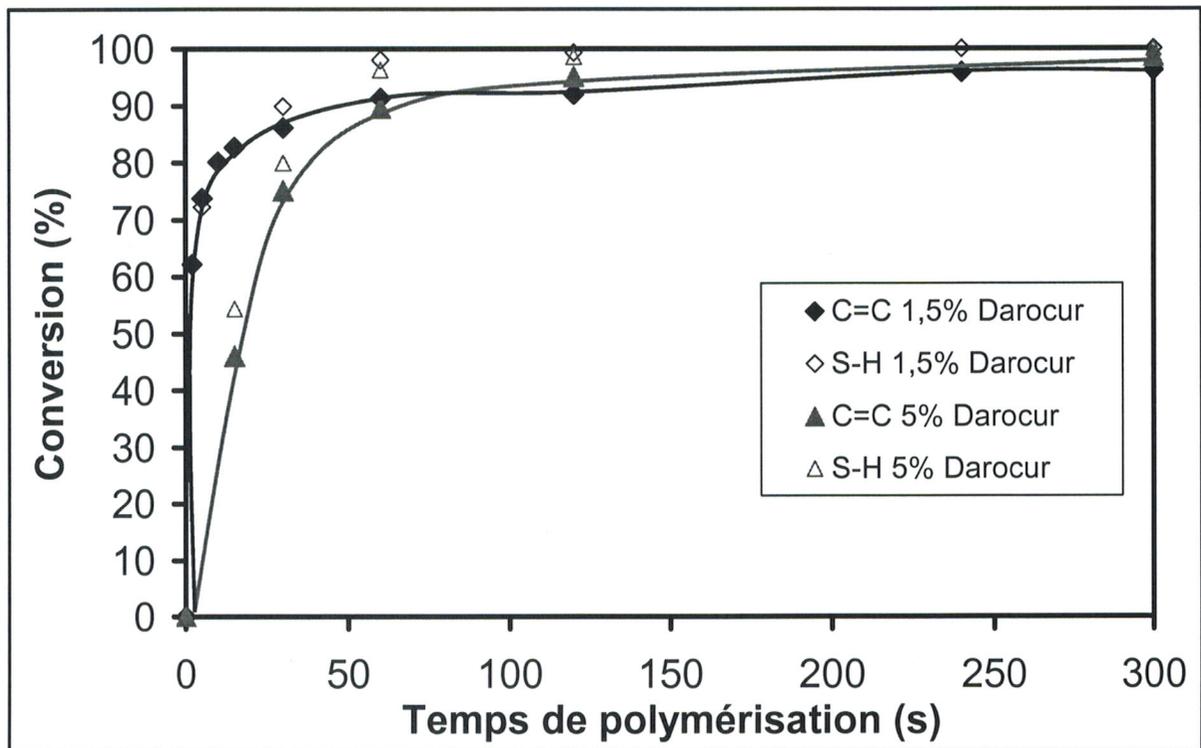


Figure IV-17b : Conversion des monomères pour les mélanges thiol-ène /E7 (65/35 à 5% et 1.5% en Darocur 1173) en fonction du temps de polymérisation : diminution des bandes C=C et S-H

3-Etude comparative des conversions en fonction des photoamorceurs

La cinétique de polymérisation de la matrice thiol-ène, en présence des photoamorceurs Eosine et Lucirin TPO, est totalement différente comme le montre la figure IV-18. Elle est très rapide pour le lucirin et on obtient une conversion pratiquement complète après un temps de 30 secondes de polymérisation. Par contre dans le cas de l'Eosine, la cinétique est très lente et le système ne commence à réagir qu'après 10 secondes d'irradiation. On atteint une conversion de 98% qu'après environ 4min d'irradiation.

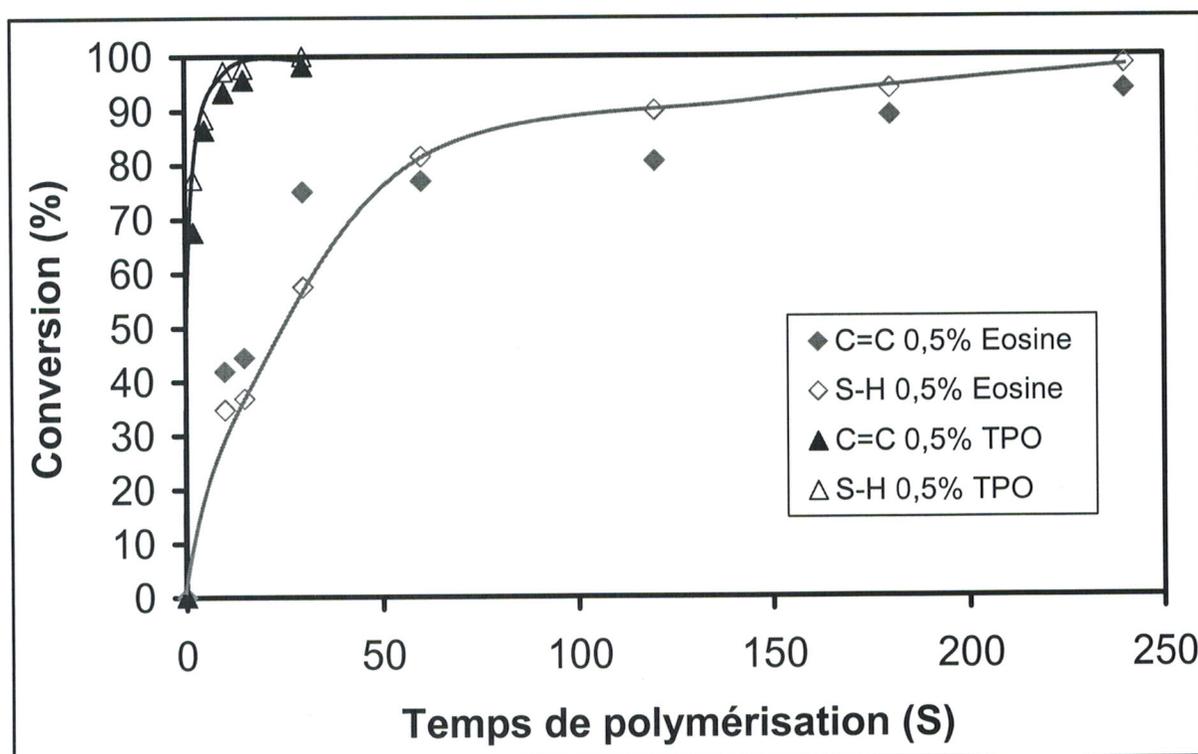


Figure IV-18 : courbes de conversion des monomères pour les mélanges thiol-ène /E7,(65/35 à 05% Eosine et 0.5% Lucirin TPO)

A travers ces diverses études, établies sur la cinétique de polymérisation des systèmes thiol-ène à 25% et 35% en cristal liquide E7, en fonction des photoamorceur, élaboré sous une source statique et froide (mode statique), on a constaté qu'en général, d'une part les taux de conversion obtenus par la disparition des bandes d'absorption C=C et S-H sont très proches indiquant une réaction équilibrée entre les monomères et d'autre part les taux de conversion plateaux sont très élevés et peuvent atteindre dans la plupart des cas 100%.

Ce travail a permis de mettre en évidence l'influence de la nature et de la concentration des photoamorceurs sur la photopolymérisation des thiol-ène dans le visible. La figure IV-19, qui représente les taux de conversion pour les trois photoamorceurs, permet d'observer de façon claire, que la polymérisation en présence du Lucirin est remarquablement rapide, comparée à celle du Darocur qui absorbe davantage dans l'UV. On peut déduire aussi, que pour un même pourcentage en cristal liquide E7, on obtient des morphologies différentes selon la nature du photoamorceur.

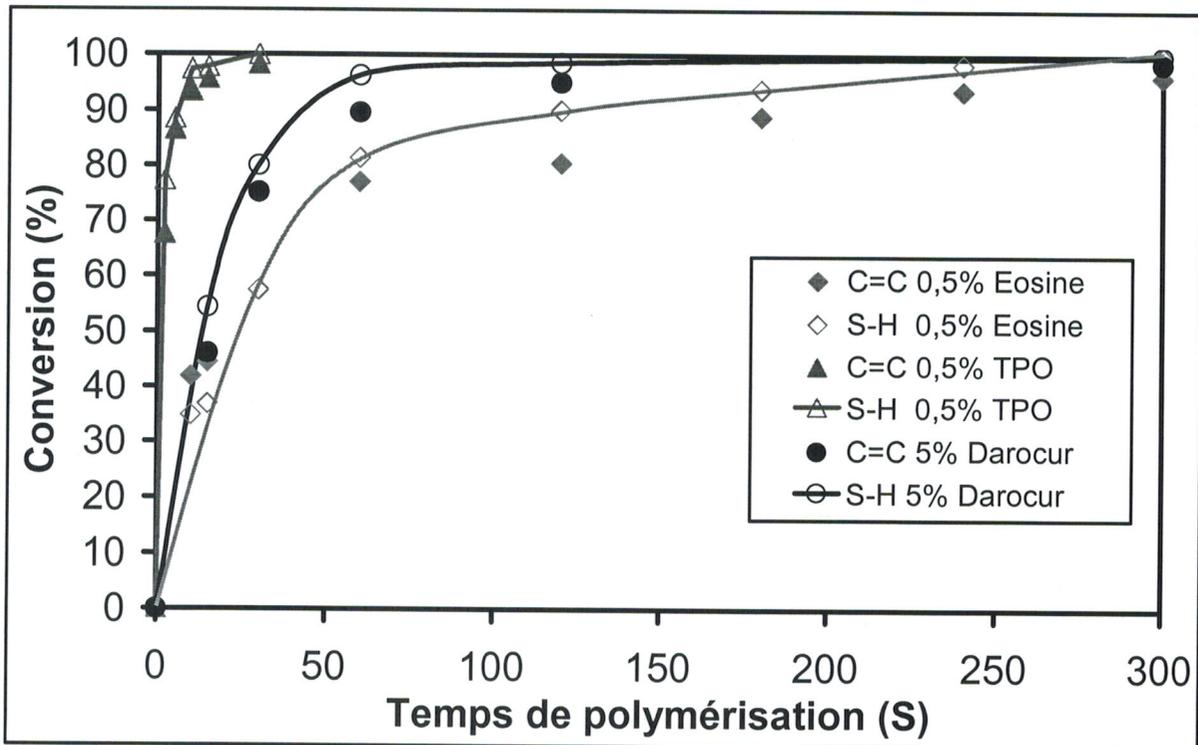


Figure IV-19 : courbes de conversion des monomères pour les mélanges thiol-ène /E7,(65/35), à 05% d'Eosine, 0.5% de Lucirin TPO et 0.5% de Darocur) polymérisés sous la lampe Hanovia

Pour résumer tous ces résultats sur l'influence de la concentration en cristal liquide et celle du photoamorceur, aussi bien en nature qu'en concentration, on peut dire qu'il existe deux effets à influence relative inverse intervenant dans la cinétique de conversion:

- Le premier effet concerne la dilution observée par l'augmentation de la quantité du cristal liquide dans le mélange où il joue un rôle de solvant. La conversion des monomères diminue à cause de la diminution de la concentration de ces derniers.
- Le deuxième effet est celui où on observe que l'augmentation du cristal liquide, dans le mélange visqueux (Eosine Lucirin), le rend plus miscible; ce qui se traduit par une augmentation de la réactivité des monomères.

Quand on ajoute du cristal liquide au mélange précurseur, on diminue la température de transition vitreuse (T_g) du polymère qui se trouve au dessous de la température ambiante (plastification); on favorise ainsi l'augmentation de la réactivité.

Mise en évidence des facteurs influents. Les cinétiques de polymérisation et de séparation de phases sont des premiers facteurs pouvant jouer sur la taille des gouttelettes ségréguées.

A concentration de cristal liquide constante, les paramètres importants sont la nature et la quantité du photoamorceur et les conditions d'irradiation (intensité de la lampe UV, dose, température...).

IV- Etude de la transmittance par UV-visible

Introduction :

Les matériaux PDLC à nanogouttes sont préparés, par la méthode de séparation de phase induite par photopolymérisation, à partir de mélanges homogènes de monomères, de cristal liquide et d'un photoamorceur. La polymérisation est achevée sous rayonnement ultraviolet (UV) en utilisant trois différentes sources d'irradiation : une source statique TL08 de Philips, une source dynamique de Primarc Minicure et une source statique (froide) de Hanovia . Quand les tailles des domaines de cristal liquide, dispersés dans la matrice de polymère, sont inférieures aux longueurs d'ondes de la lumière visible, les films obtenus deviennent très peu diffusants ou même transparents. En appliquant un champ électrique à ces matériaux composites on peut faire varier l'indice de réfraction sans changer la transmittance. Il est donc important de quantifier et de comprendre les corrélations existant entre les facteurs qui influent sur l'élaboration de ces matériaux et les propriétés physiques obtenues telles que la transmittance en fonction de la longueur d'onde, la morphologie (la taille, la forme, la distribution des tailles et des formes des domaines de cristal liquide) et la variation de l'indice de réfraction en présence d'un champ électrique.

Les mesures des transmissions s'effectuent en plaçant les lamelles sur le porte échantillon devant le faisceau de lumière. Les spectres UV de transmission ont été enregistrés séparément, pour la lamelle de verre seule, les échantillons des différents prépolymères et pour les mélanges polymérisés correspondants. On obtient ainsi les spectres de la lame de verre et des prépolymères qui sont superposés aux spectres des différents mélanges correspondants.

La morphologie de ces matériaux est déterminée par microscopie électronique à balayage. Le choix du bon solvant, pour l'extraction du cristal liquide, a été fait après une étude détaillée sur la solubilité du cristal liquide dans différents solvants. Même si le

solvant choisi est le moins réactif pour la matrice polymère, il n'est pas impossible que celui-ci modifie la morphologie, initialement obtenue après la polymérisation, par un phénomène de gonflement. Les solvants peu réactifs sont l'éthanol, le cyclohexane et l'hexane pour lesquels aucun gonflement n'était observable après 15 min. Cependant, l'extraction du cristal liquide n'était pas suffisante, le film restant moins transparent. Il a fallu étendre davantage le temps durant lequel le film est laissé dans le solvant.

En étudiant l'évolution de la transparence, il est apparu que l'hexane était le solvant le plus approprié pour extraire les cristaux liquides en un temps relativement court (1heure) : en effet, l'hexane diffuse et remplace progressivement le cristal liquide au sein du réseau polymérique.

Il existe une deuxième méthode d'extraction basée sur l'évaporation du cristal liquide sous vide : l'échantillon est placé dans une enceinte sous vide durant 24 heures afin d'évaporer le cristal liquide.

Cette technique ne permet d'extraire les cristaux liquides que sur une faible épaisseur.

1- Lampe primarc minicure

La lumière émise par la lampe de Primarc Minicure présente le domaine spectral caractéristique du mercure. Le système de défilement à travers son convoyeur nous permet d'avoir des doses d'irradiation variées suivant la vitesse de défilement choisie, comme on l'a expliqué dans le chapitre II. Notons que cette lampe montre un effet de chauffage qui n'est pas pris en considération car la dose utilisée la plus élevée est de $250\text{mJ}/\text{cm}^2$, au delà de laquelle l'effet de chauffage devient important et engendre une polymérisation thermique. On s'intéresse, dans le cas de l'irradiation par cette source dynamique, à faire une étude sur l'influence de la teneur en cristal liquide, de la dose d'irradiation et de la quantité du photoamorceur Darocur 1173 qui est le plus approprié pour cette source d'irradiation, vu que son domaine d'absorbance dans l'UV se trouve sur le domaine spectral de la lampe. Le photoamorceur Darocur semble, en effet, le plus adapté pour cette étude.

a- Effet de la teneur en cristal liquide

Avant d'effectuer l'étude sur les différentes sources d'irradiation, il faut d'abord faire une recherche qui consiste à connaître la quantité de cristal liquide appropriée qui permet d'aboutir à l'élaboration de films à nanogouttes, c'est à dire de films incluant les gouttelettes de cristal liquide de tailles de l'ordre du nanomètre.

L'effet du cristal liquide dans le mélange initial Thiolène/ E7, en présence de 5% du photoamorceur Darocur, avant polymérisation est montré sur figure IV-20 donnant le spectre de transmission UV-visible de ce mélange en fonction de la longueur d'onde. On observe que le pourcentage du cristal liquide, dans le mélange, n'a pas d'effet significatif sur la transmission du mélange.

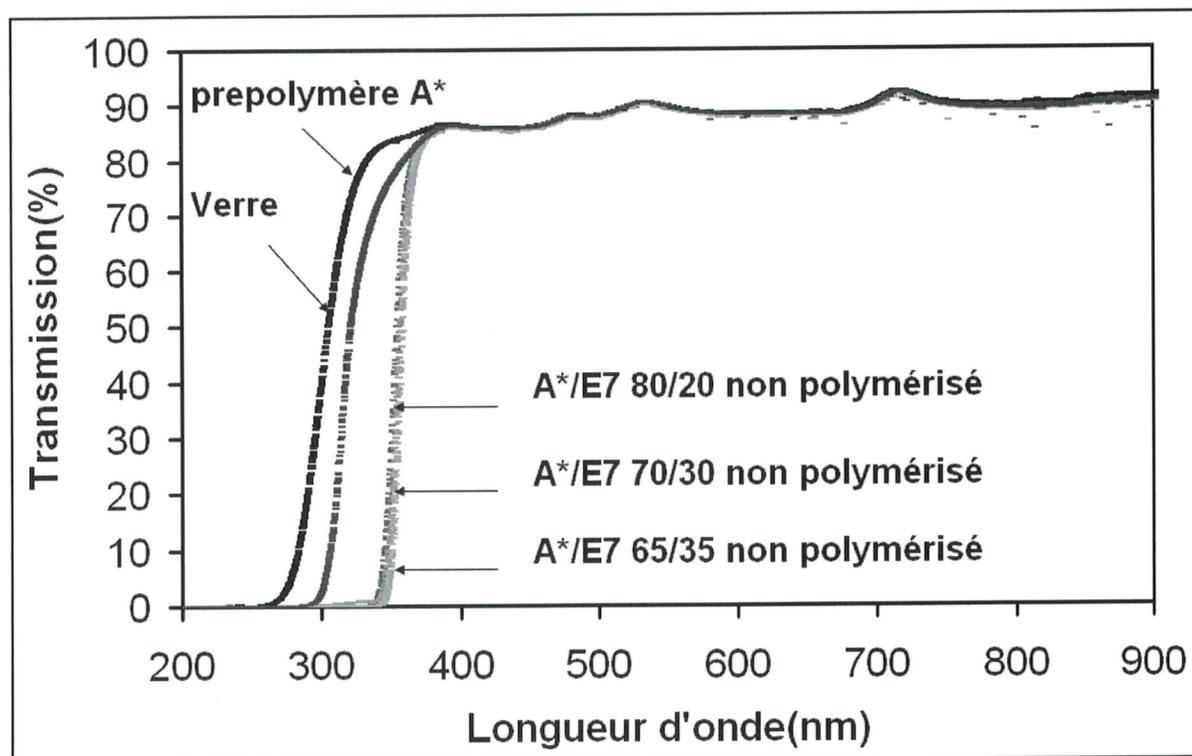


Figure IV-20 : Influence de la quantité du cristal liquide sur le spectre de transmission UV visible des mélanges initial A*/E7 à 5% de Darocur

Après polymérisation sous irradiation UV avec la lampe Minicure, dont on a réglé la vitesse du convoyeur pour avoir une dose de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$, le spectre de transmission UV-visible (figure IV-5) des mélanges comprenant A*/ E7 et 5% de photoamorceur Darocur, montre que la dilution du mélange initial par augmentation de la concentration du cristal liquide rend le polymère correspondant plus diffusant et donc la probabilité d'avoir des nanogouttes. La courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde décroît au fur

et à mesure que la concentration en cristal liquide augmente, à cause de la taille croissante des domaines de cristal liquide ségrégués et de l'augmentation de la densité de ces domaines. On peut remarquer, effectivement, que le prépolymère A* est plus transparent que les mélanges A*/E7 polymérisés ou pas.

b- Effet de la dose d'irradiation du rayonnement UV

L'influence de la dose d'irradiation, pour des films élaborés à partir du mélange, A*/E7 (65/35 %) en présence de 5% de Darocur, est représentée sur la figure IV-21 qui montre une légère diminution des amplitudes du spectre de transmission avec l'augmentation de la dose d'irradiation. Les films polymérisés sous les doses plus faibles, 50 mJ/cm^2 et 100 mJ/cm^2 , ne présentent pas une différence dans l'effet de diffusion.

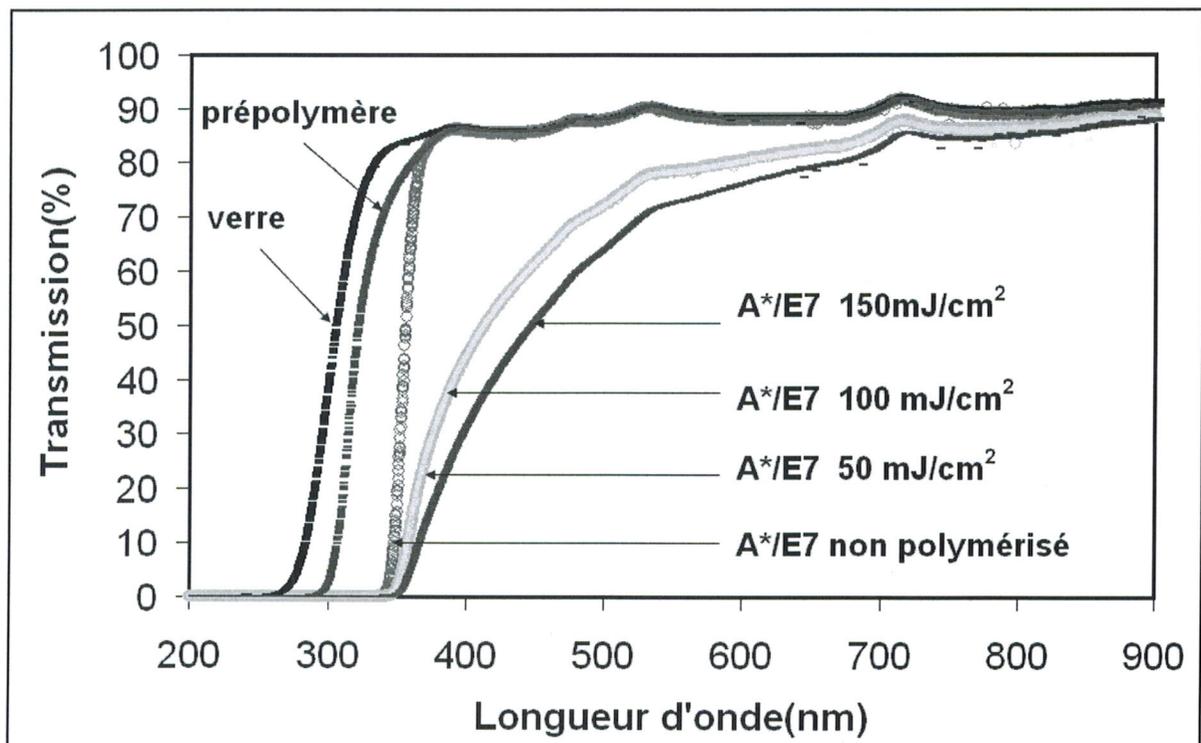
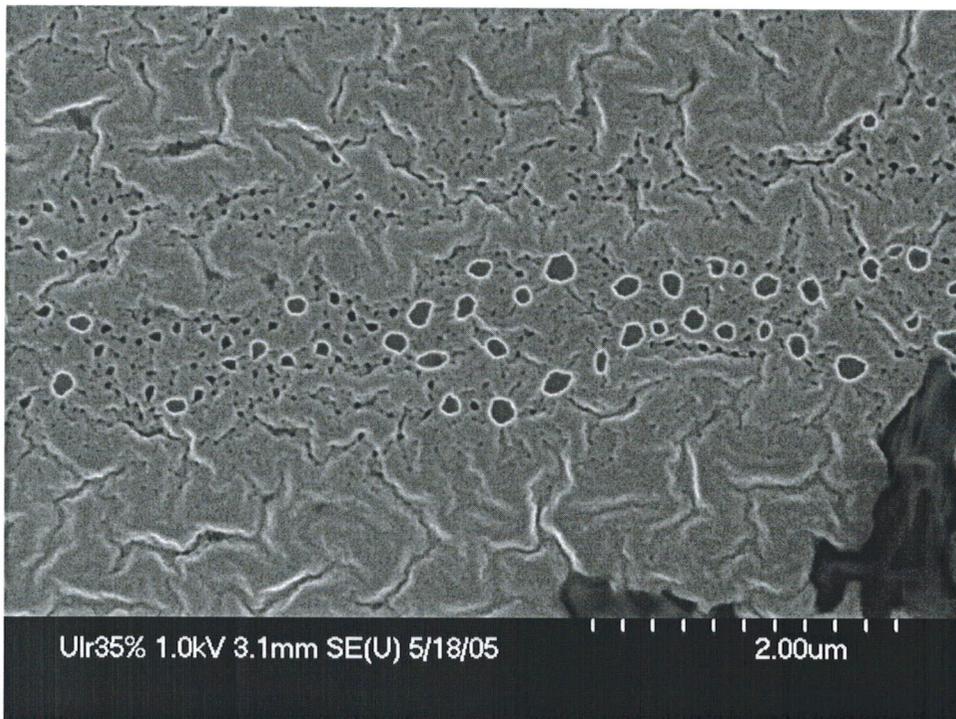


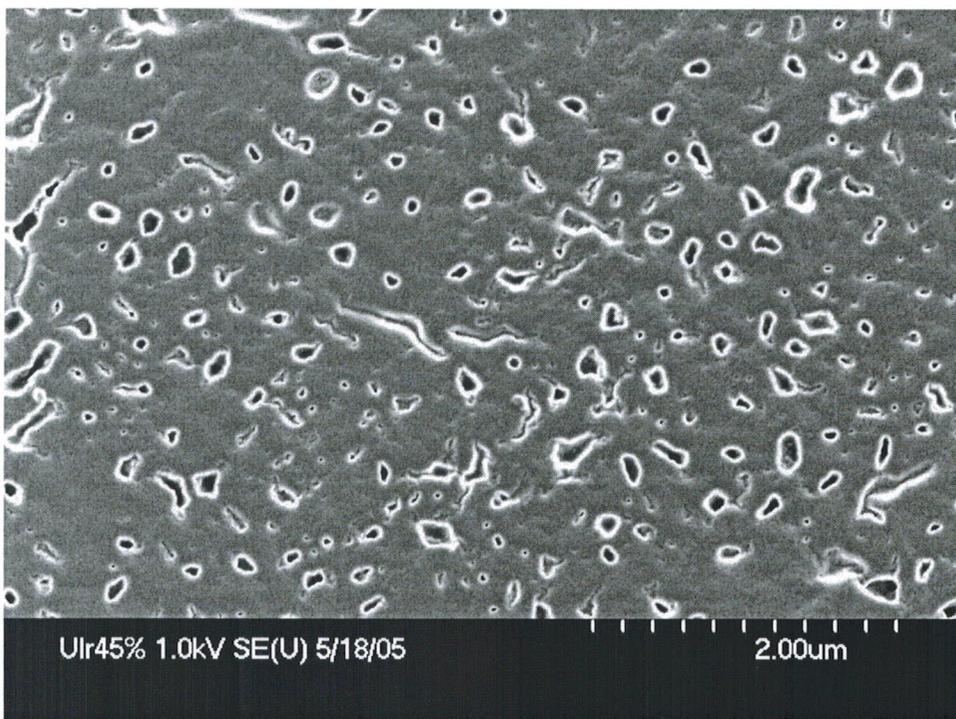
Figure IV-21 : Influence de la dose d'irradiation UV sur le spectre de transmission UV visible des mélanges, A*/E7 65/35 à 5% de Darocur, polymérisés sous la lampe minicure

La morphologie de ces films, irradiés sous la lampe minicure avec une dose de 100 mJ/cm^2 , est montrée sur les figures IV-22a et 22b pour des compositions, en cristal liquide, de 35 et 45 % respectivement. En effectuant une comparaison de morphologie

entre les deux figures, on constate que les domaines de cristal liquide ont des dimensions qui augmentent avec la teneur en cristal liquide.



FigureIV-22a : Morphologie du système thiol-ène/E7 (65/35) 5% Darocur irradié par UV Lampe minicure dose 100mJ/cm²



FigureIV-22b : Morphologie du système thiol-ène/E7 (55/45) à 5% Darocur irradié par UV Lampe minicure avec dose de 100 mJ/cm²

Par ailleurs, en observant la morphologie du système à 35% en cristal liquide E7 (figure IV-22a), on constate que les des gouttelettes, dont la distribution ne semble pas homogène, sont concentrées dans une région relativement restreinte de l'échantillon. Par contre, les tailles des domaines de cristal liquide paraissent identiques et de forme plutôt ellipsoïdale. On ne voit pas de gouttelettes interconnectées. On voit également apparaître, sur l'échantillon, des craquelures qui peuvent être un phénomène d'endommagement dû à la mise sous vide de l'échantillon lors de l'extraction du cristal liquide

Pour l'échantillon à 45% en cristal liquide (figure IV-22b), le nombre de gouttelettes est beaucoup plus important que celui à 35% et la distribution est beaucoup plus homogène. On voit aussi, contrairement au cas de l'échantillon à 35% en cristal liquide, l'apparition de quelques gouttes interconnectées. Cependant, la forme des gouttelettes, qui ne semblent pas posséder une orientation préférentielle, est toujours de type ellipsoïdal.

En effet, en observant la figure IV-23a traduisant la densité des domaines de cristal liquide en fonction du paramètre q (rapport entre le petit axe et le grand axe de l'ellipsoïde) pour l'échantillon à 35% en cristal liquide, on observe que la forme des gouttelettes est plutôt sphéroïdale puisque q a une valeur moyenne proche de l'unité.

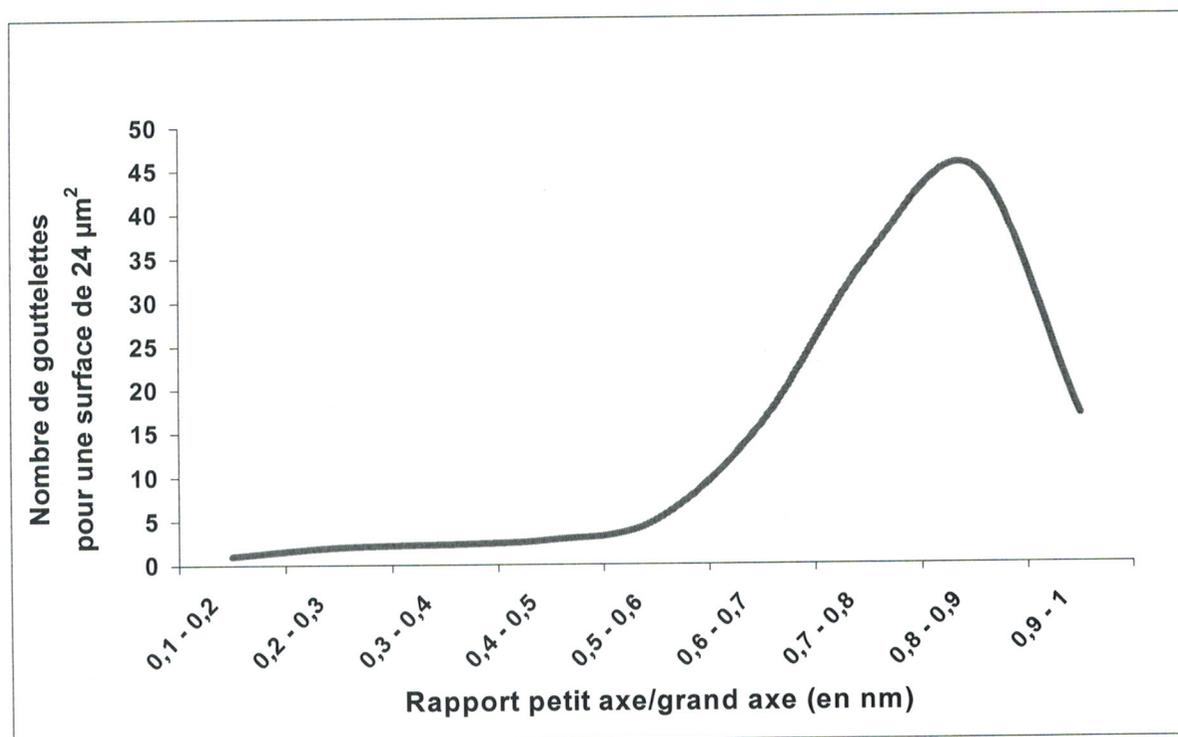


Figure IV-23a Répartition des rapports des longueurs du petit axe/grand axe pour le système, thiol-ène/E7 (65/35) à 5% de Darocur, irradiés par UV lampe Minicure

La figure IV-23b qui traduit la densité des gouttelettes de cristal liquide en fonction du grand axe de l'ellipsoïde pour les deux échantillons à 35 et 45% en teneur de cristal liquide, montre qu'on assiste à une augmentation de la poly dispersion vers les grandes tailles quand la concentration de cristal liquide croît.

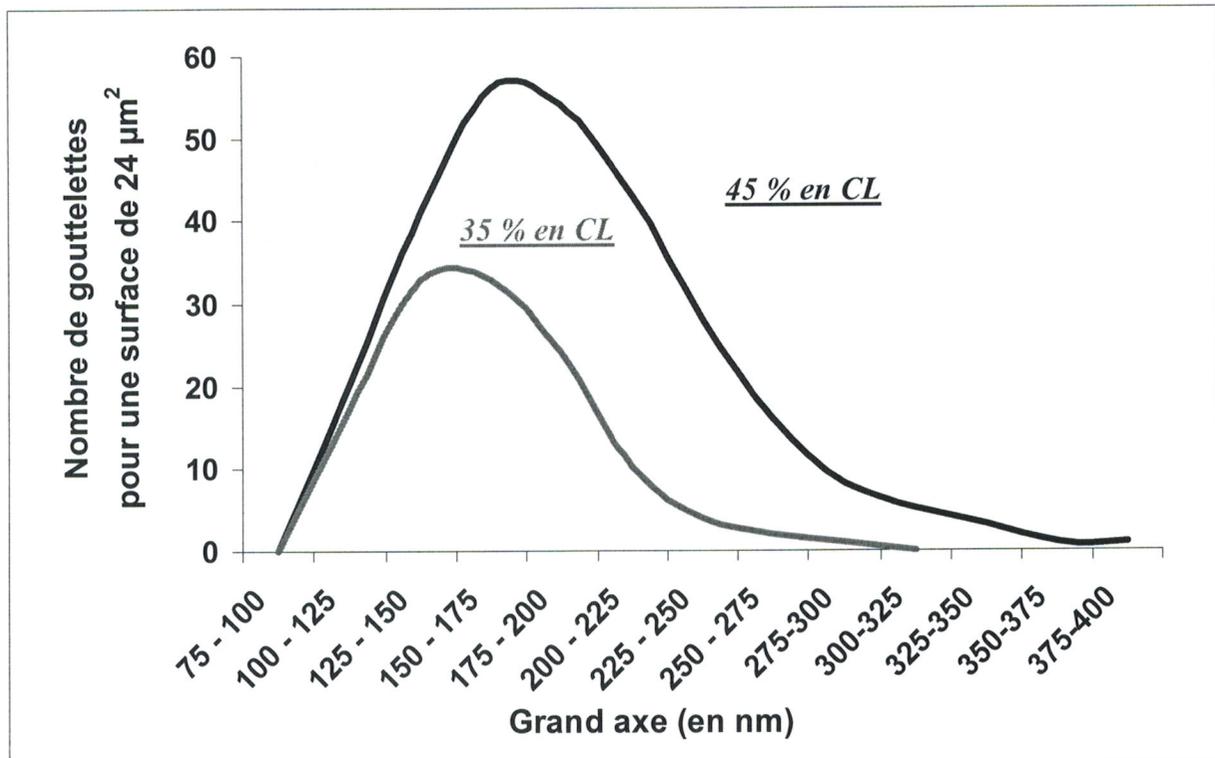


Figure IV-23b : la répartition des grands axes des gouttelettes de cristal liquide dans les systèmes thiol-ène/E7 (65/35) et (55/45) irradiés sous UV par une lampe minicure

c- Effet de la teneur en photoamorceur

La teneur en photoamorceur, dans les films comprenant les mélanges A*/E7 (75/25) polymérisés à $100\text{mJ}/\text{cm}^2$, a un effet important sur le spectre de transmission (figure IV-24). On observe, en effet, une nette réduction de l'effet de diffusion dans la gamme des longueurs d'onde comprises entre 350 et 900 nm lorsque la concentration en photoamorceur passe de 0.5% à 5% en masse ; ce qui atteste de la diminution de la taille des gouttelettes, vers les dimensions nanométriques, quand la teneur en photoamorceur augmente. Il ne serait pas raisonnable d'envisager des concentrations plus élevées sans risque de modifier le réseau, d'induire un effet d'écran interne et de nuire à la stabilité du matériau dans le temps.

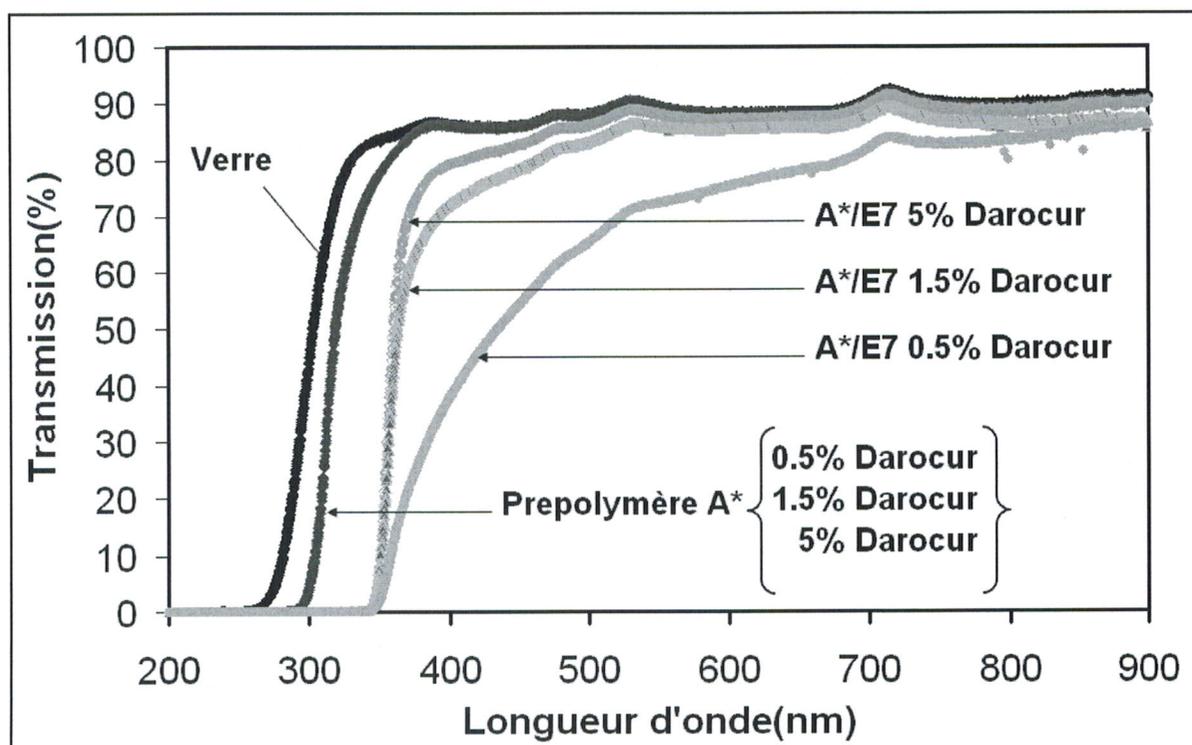


Figure IV-24 : Influence de la teneur en photoamorceur Darocur sur le spectre de transmission UV visible des mélanges A*/E7 (75/25) polymérisés sous une dose $100\text{mJ}/\text{cm}^2$

2- Lampe Statique Philips TL08

On a effectué une étude de la transmission UV-visible des films élaborés, à partir de deux mélanges A*/E7 (75/25) et A*/E7 (65/35) avec 5% de Darocur. La polymérisation est achevée sous rayonnement UV par une source statique TL08. La dose choisie est de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$, obtenue après un temps d'irradiation de 15min. La figure IV-25a montre l'influence de la source d'irradiation sur le spectre de transmission du mélange à 25% de cristal liquide, polymérisé sous une dose de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$. Pour voir l'effet de la nature de la source d'irradiation, on a choisi la lampe statique TL08 et la lampe dynamique Minicure. La figure montre que pour cette concentration de 25% en cristal liquide, les échantillons élaborés par les deux sources ne présentent pas une nette différence dans leurs spectres de transmission. Ceci provient du fait que la concentration élevée (5%) du Darocur rend le mélange insensible aux changements de la nature de la source d'irradiation, comme on l'a observer en figure IV-24. Par contre, pour les échantillons élaborés avec une teneur en cristal liquide plus élevée (35%), les spectres de transmission (figure IV-25b) relatifs aux deux sources sont différents : Les échantillons présentent un effet de diffusion qui apparaît plus important dans le cas de la source TL08, relativement à la source minicure. Ceci est dû à l'augmentation de la taille des domaines de cristal

liquide, qui entre dans la gamme des longueurs d'onde du visible. En effet, la dilution du système thiol-ène par le E7 réduit la cinétique de polymérisation pour les films irradiés par ces deux sources d'où l'augmentation des tailles des domaines de cristal liquide.

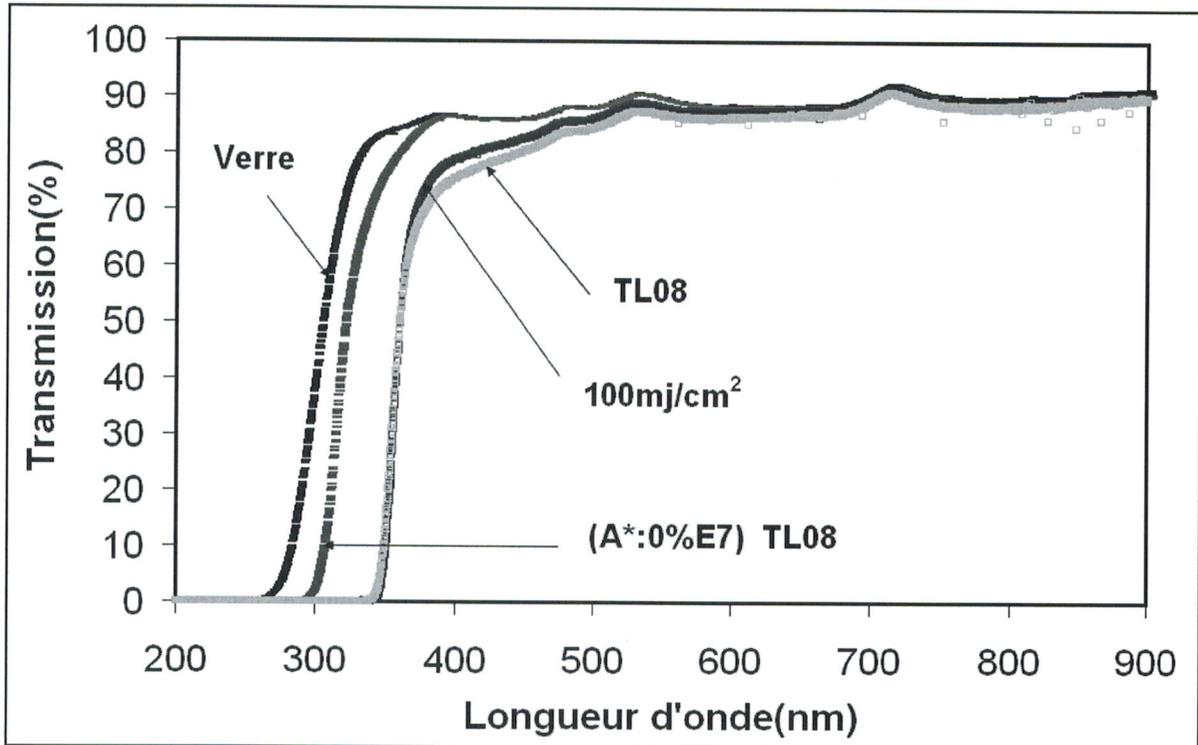


Figure IV-25a : Influence de source d'irradiation UV sur le spectre de transmission UV visible des mélanges A*/E7 75/25 à 5% Darocur polymérisés

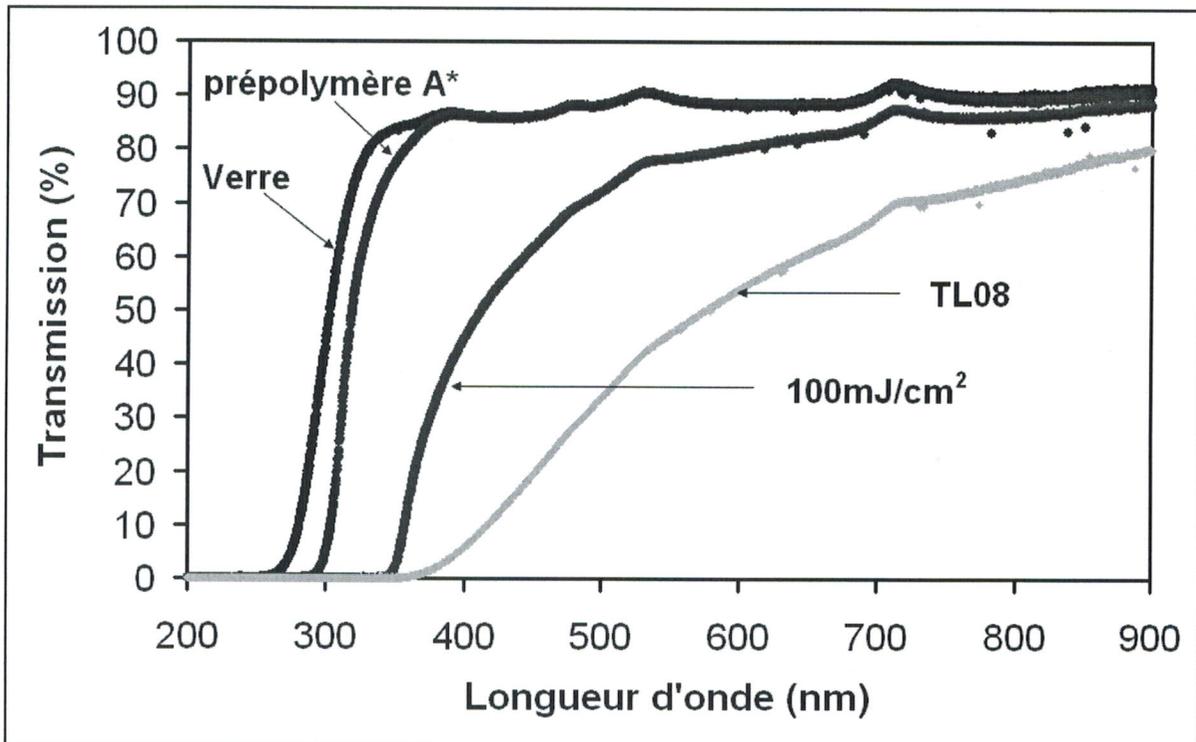


Figure IV-25b : Influence de la source d'irradiation UV sur le spectre de transmission UV visible des mélanges A*/E7 65/35 à 5% Darocur polymérisés

3- Irradiation par la lampe Hanovia

On se propose, dans cette partie du travail, à étudier et caractériser les échantillons élaborés à partir de mélanges de différents teneurs en cristal liquide en utilisant différents amorceurs fonctionnant dans le visible comme l'Eosine, le Lucirin TPO; la polymérisation étant achevée sous rayonnement UV en utilisant, comme source d'irradiation, une lampe Xenon-Hanovia. Cette source permet d'effectuer des irradiations sans apporter une contribution thermique due au rayonnement infrarouge au sein de l'échantillon.

L'étude, concernant les échantillons polymérisés par cette source Xenon, est entreprise en respectant les mêmes natures et teneurs en cristal liquide et en photoamorceur pour pouvoir effectuer une analyse comparative nous permettant de connaître les conditions optimales nécessaires à l'élaboration de matériaux à nanogouttes.

Les taux de conversion des monomères ont été déterminés, à partir des analyses de spectres à infrarouge, avant et après irradiation. L'absence du monomère réactif, restant dans le film obtenu, représente un critère important pour un bon fonctionnement électro-optique des systèmes polymères/cristal liquide.

a- Effet de la teneur en photoamorceur Lucirin TPO :

La figure IV-26 représente les spectres de transmission UV-visible, des divers systèmes A*/E7 élaborés en utilisant respectivement trois concentrations 0.5%, 1% et 1.5% du photoamorceur Lucirin TPO. Le temps de durée de la polymérisation est de 30s. Les courbes de transmission montrent de façon générale, que dans la gamme spectrale du visible, le nombre d'objets diffusants est faible; ceci est traduit par la diminution plus ou moins importante de la transmittance des divers échantillons dans la gamme 500-600nm. Ceci est un effet attendu puisque les nano-objets diffusent faiblement dans cette gamme de longueurs d'onde.

En ce qui concerne l'effet du photoamorceur Lucirin TPO, on observe que la concentration de celui ci n'a pas une influence significative sur le spectre de transmission UV-visible; la taille des gouttes diminue légèrement pour la plus grande concentration de 1.5%. On observe, par ailleurs, dans la gamme de longueur d'onde entre 380-400nm, que les courbes de transmission relatives au trois compositions du photoamorceur Lucirin ne sont que légèrement différentes : la morphologie doit être pratiquement identique et on a

une bonne stabilité chimique pour les trois cas. Notre choix s'est porté sur 0.5% en lucirin TPO afin d'éviter l'inhomogénéité du mélange

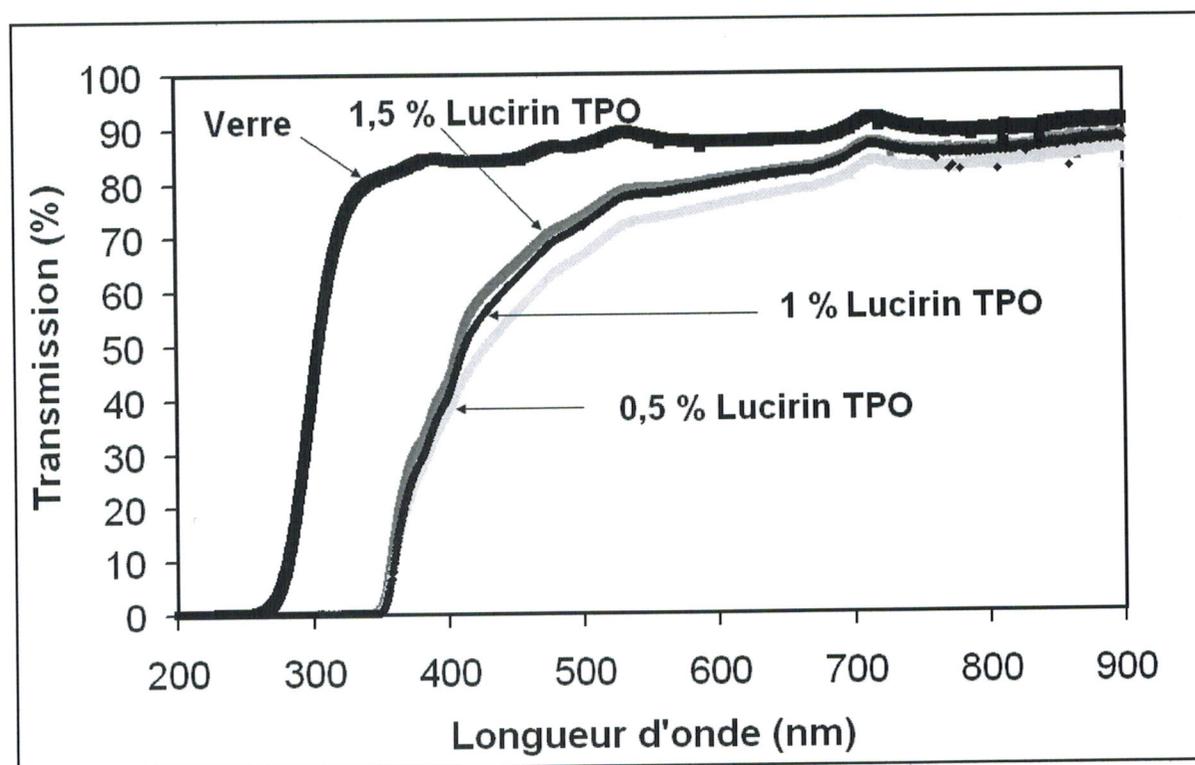


Figure IV-26 : Influence de la teneur en Lucirin TPO sur le spectre de transmission UV visible des mélanges A*/E7 (75/25) polymérisés.

b- Effet du temps d'irradiation sur le système à Darocur1173

On s'intéresse ici à l'évolution de la transmittance (en longueur d'onde) en fonction du temps de polymérisation du système Thiolène/E7, avec 5% en photoamorceur Darocur, jusqu'à une conversion complète, c'est-à-dire après disparition totale des monomères. Ce mélange a été élaboré sous différentes doses correspondant à différents temps d'irradiation. La figure IV-27, représentant cet effet du temps d'irradiation, montre que la transmittance augmente légèrement, pour atteindre une valeur maximale, quand le temps de polymérisation passe de 30s à 5 min; ceci est certainement dû à une différence de formation du réseau de polymère qui favorise la formation de gouttelettes dont les tailles sont de plus en plus petites tendant vers des dimensions nanométriques. Ensuite quand on augmente davantage le temps d'irradiation, on assiste à une diminution de la transmittance qui est d'autant plus importante que ce temps est plus long. Cet phénomène de l'augmentation de l'effet de diffusion pour des temps d'irradiation plus longs, peut être expliqué par la modification de la morphologie après une dégradation du réseau vraisemblablement par des rupture de liaison ; et cela est accompagnée d'une séparation

de phase différente suivie d'un rassemblement des molécules du cristal liquide formant des domaines de plus en plus étendus donnant donc lieu, à une diffusion plus importante.

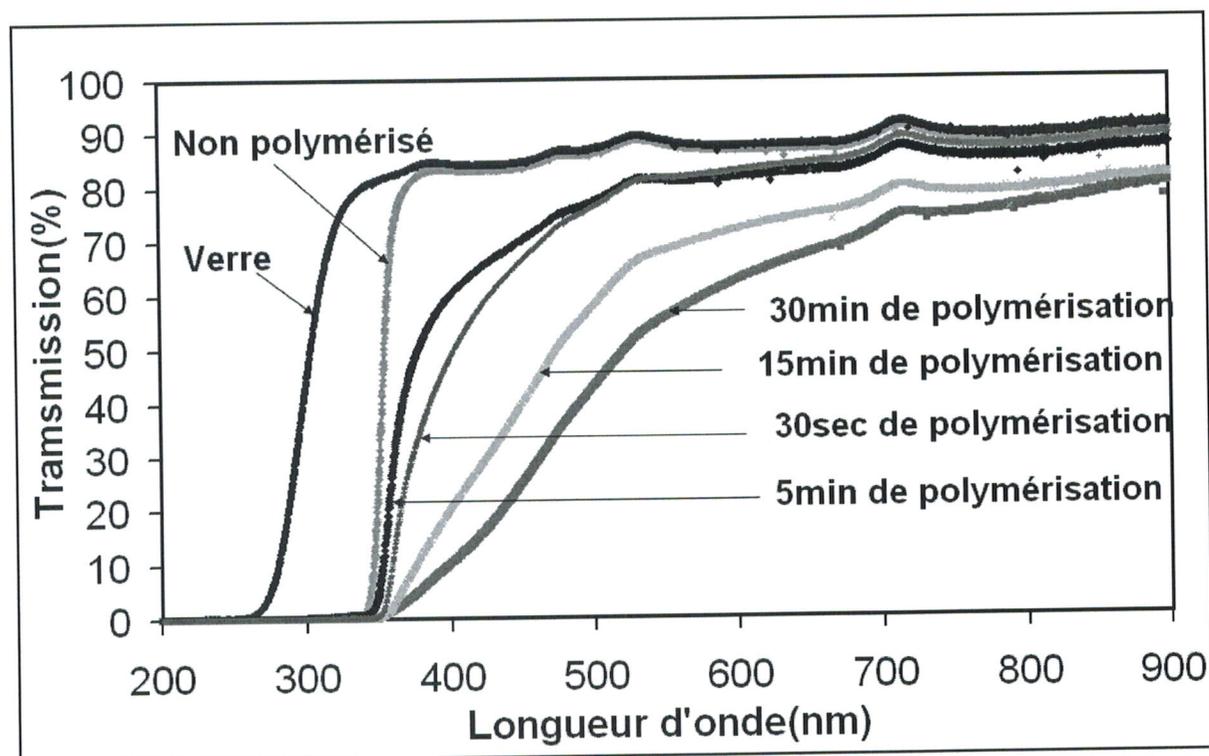


Figure IV-27 : Influence du temps d'irradiation sur le spectre de transmission UV visible des mélanges A*/E7 (75/25) polymérisés avec 5% en Darocur 1173.

c- Effet de température de polymérisation sur le système

La température de polymérisation est l'un des facteurs qui peuvent jouer sur la taille et la distribution des gouttes de cristal liquide ségréguées dans la matrice polymère thiolène. Les travaux de Lovinger, sur le système NOA65/E7 (35/65) [55], ont montré que la taille des gouttelettes de cristal liquide diminue quand la polymérisation se fait à température plus élevée. Cette étude montre que cette taille passe de 5-6 μm pour une polymérisation à 30°C à 1-2 μm pour une polymérisation à 40°C. Au dessus de 60°C, elle ne semble plus varier.

Nous avons, quant à nous, effectué une étude de l'effet de température sur des films à base de mélanges précurseurs thiolène/E7 (75/25) polymérisés en présence des photoamorceurs, Darocur ou Lucirin TPO, de concentration 5% et 0.5% respectivement. L'élaboration de ces matériaux se fait sous irradiation UV pendant 30s et à différentes températures de polymérisation contrôlées au moyen d'une cellule de Linkam.

L'effet de la température sur les spectres de transmission de ces systèmes à 5% de Darocur, pour différentes températures, sont représentés sur la figure IV-28 qui montre que l'effet de diffusion diminue d'abord en fonction de la température puis augmente pour des températures relativement plus élevées. On observe, en effet, que la transmission du film PDLC augmente quand la température croît de l'ambiante jusqu'à environ 50° C puis commence à diminuer pour la température plus élevée de 60°C. Cet effet, quelque peu surprenant, peut avoir pour origine le fait que la température peut influencer le sens de l'équilibre de la réaction de polymérisation lors de l'étape de propagation [120] : au début, la vitesse de polymérisation diminue en fonction de la température ; ce qui engendre une augmentation du nombre de monomères restants, et donc une diminution de l'effet de diffusion. Une température plus élevée peut, au contraire, favoriser la polymérisation ; on aura donc, dans le film, une différence d'indice de réfraction suite à la présence du mélange «monomère, cristal liquide» polymérisé et du monomère restant. L'effet de diffusion augmente ainsi quand la température augmente. On pense que cet effet n'est pas lié à la taille des domaines de cristal liquide puisque on n'a pas pu observer, expérimentalement, une morphologie de gouttelettes pour des films élaborés avec une faible teneur (25%) de cristal liquide.

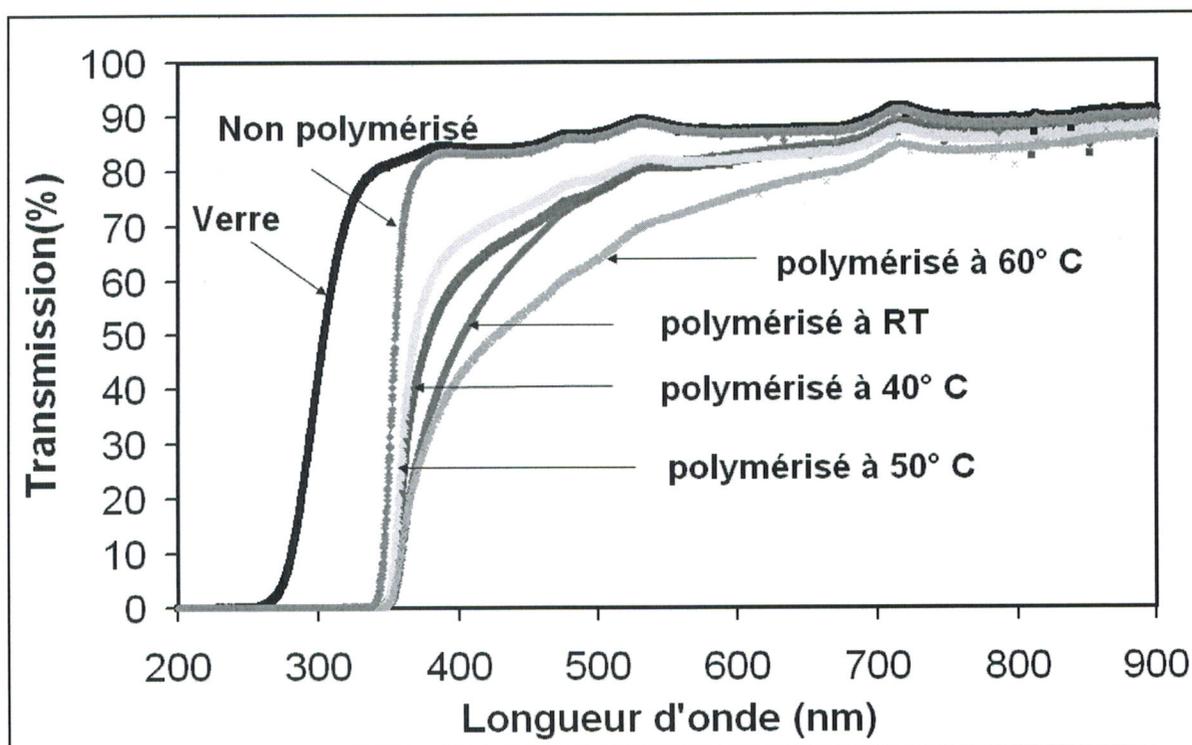


Figure IV-28 : Influence de la température de polymérisation sur le spectre de transmission UV visible des mélanges A*/E7 (75/25) avec 5% en Darocur 1173 polymérisés pendant 30s.

Par contre pour les films élaborés à partir du même mélange précurseur mais polymérisés en présence du photoamorceur Lucirin TPO à 0.5% (figure IV-29), on constate que l'effet de la température de polymérisation est différent de celui qu'on vient d'observer dans le cas du Daorcur: on constate, en effet, que le film devient de plus en plus transparent quand la température augmente, attestant de la diminution de la taille des gouttelettes de cristal liquide. Ce comportement peut être expliqué par le fait que le photoamorceur Lucirin TPO est très réactif dans le visible et donc beaucoup mieux adapté à la nature de cette source d'irradiation. A 60°C, la taille des domaines n'évolue plus, ce qui est en accord avec le travail de Lovinger cité précédemment [121].

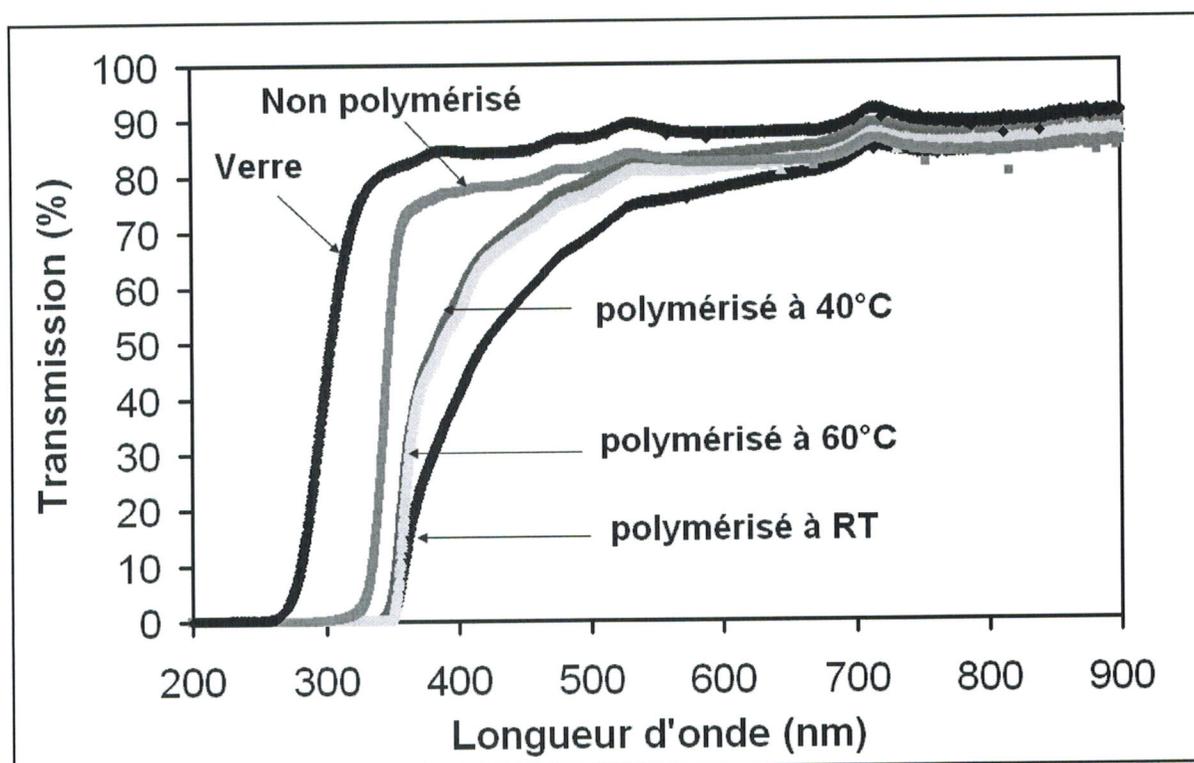


Figure IV-29 : Influence de la température de polymérisation sur le spectre de transmission UV visible des mélanges A*/E7 75/25 avec 0.5% en Lucirin TPO polymérisés pendant 30s.

d- Effet de dilution du système par le cristal liquide E7

L'effet de la teneur en cristal liquide sur les spectres de transmission, pour les systèmes thiolène /E7 polymérisés en présence de 0,5 % en masse de Lucirin TPO, est représenté sur la figure IV-30. Les spectres sont mesurés pour deux concentrations du cristal liquide, 25% et 35%. On observe qu'une quantité plus importante du cristal liquide conduit à une diminution de la transmittance, vraisemblablement à cause d'une augmentation des tailles de nano-domaines de cristal liquide qui s'étendent de plus en plus dans la gamme des longueurs d'onde du visible. Un changement de forme ainsi que du nombre des objets

peut également expliquer les différences observées. On constate aussi, et à titre de comparaison, que le système à base de Darocur 1173, à 5% en masse, présente un spectre de transmission similaire à celui à base de Lucirin TPO pour le mélange contenant 25% en teneur de cristal liquide E7.

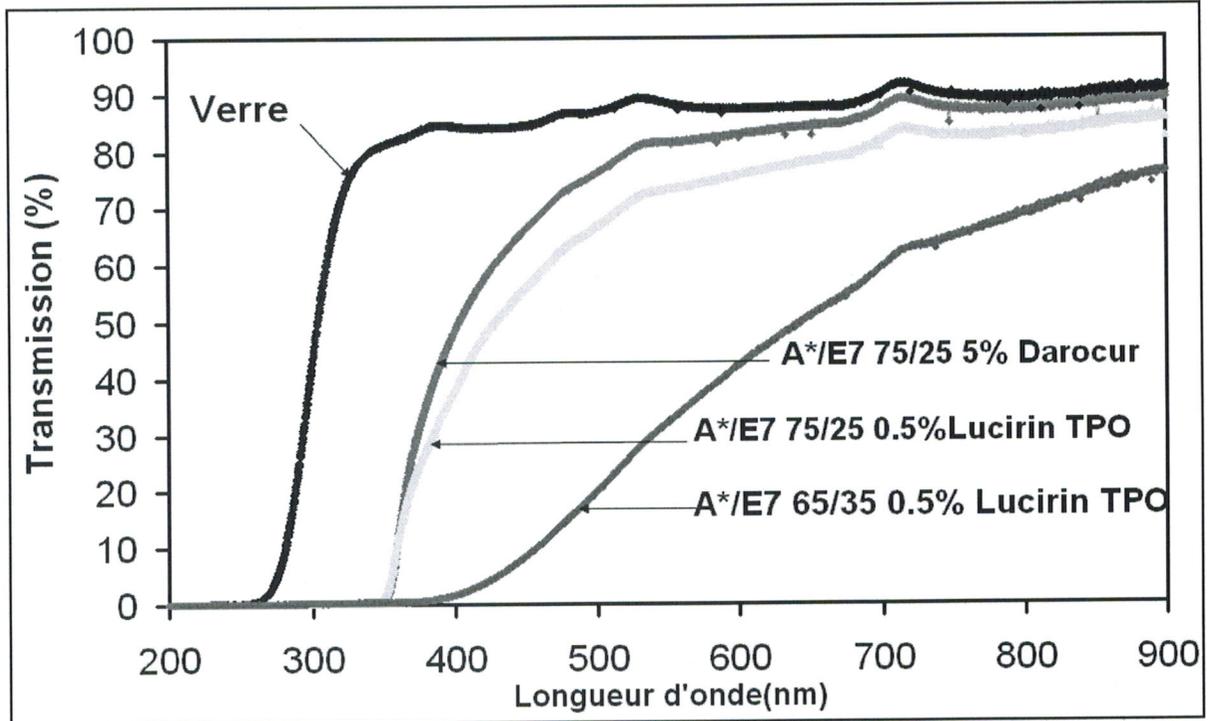


Figure IV-30: Influence de la teneur en cristal pour des mélanges A*/E7 polymérisés sous UV en présence du photoamorceur Lucirin TPO.

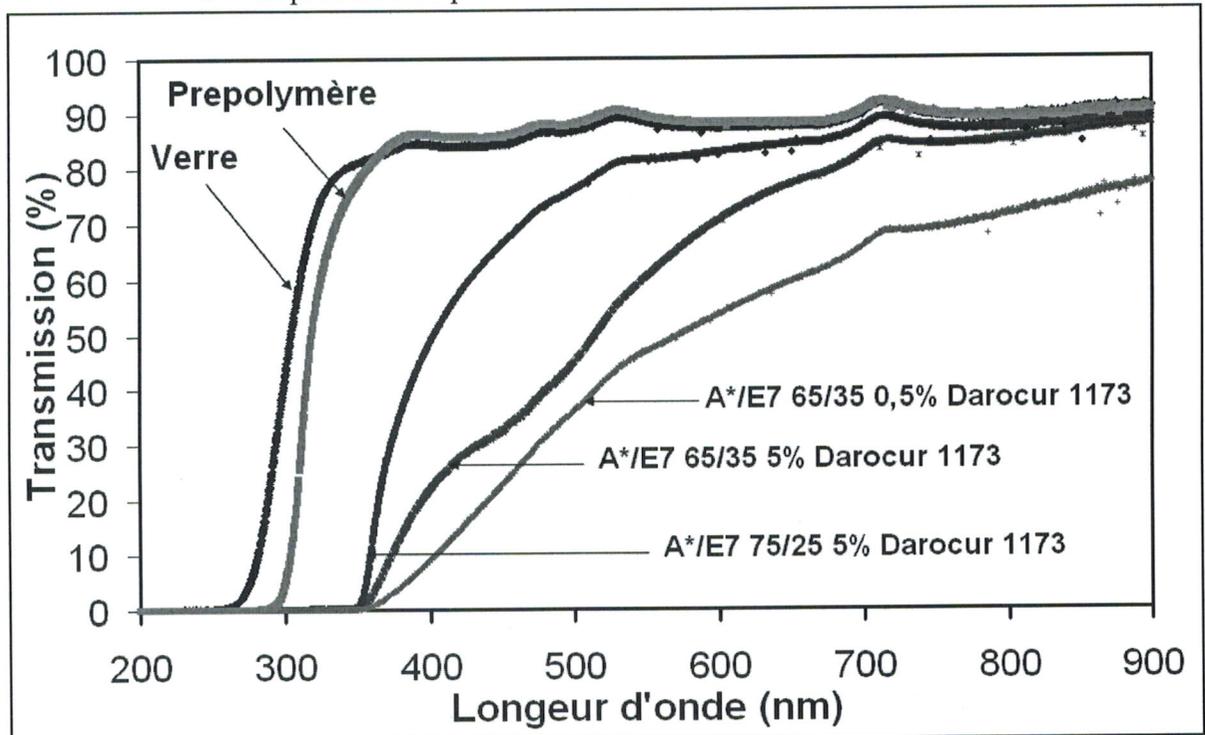
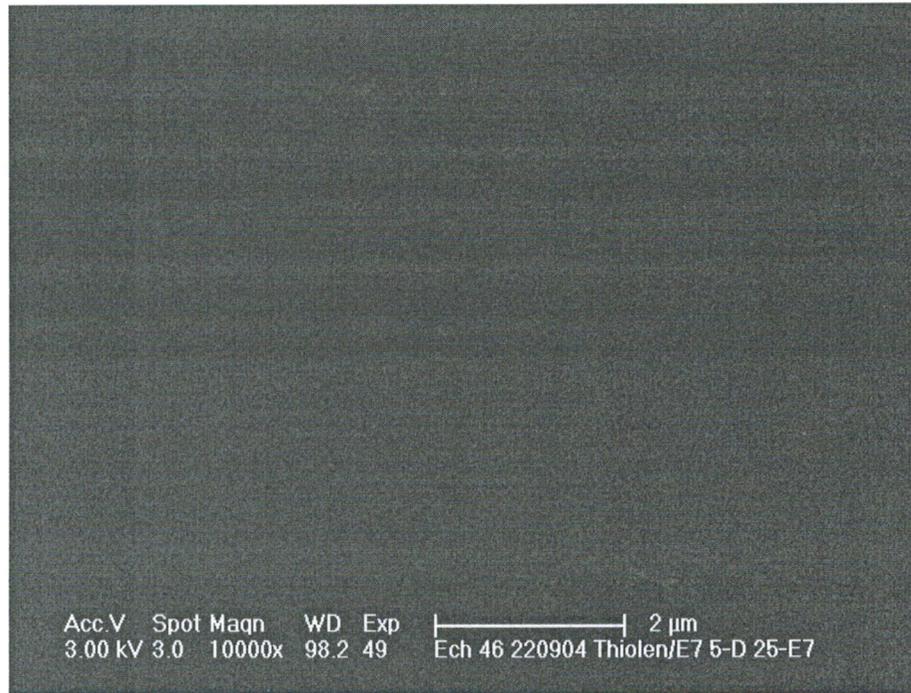
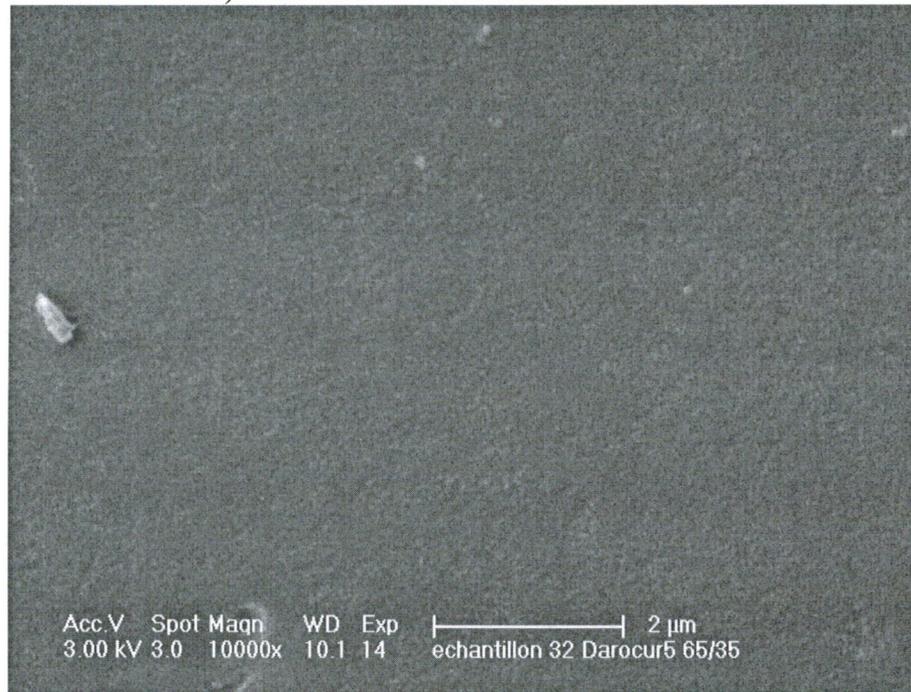


Figure IV-31: Influence de la teneur en cristal liquide et de la teneur en photoamorceur Darocur sur le spectre de transmission UV visible des mélanges A*/E7 polymérisés

Les morphologies des films A*/E7 à 25% et 35% en teneur de cristal liquide, en utilisant le photoamorceur Darocur à 5% en masse, sont montrées sur les figures VI-32a et VI-32b respectivement. Il a noté que les tension d'accélération utilisés sont assez faible car le polymère est endommager pour des tensions supérieur à 3 KV, ce qui explique la difficulté d' observer une structure de morhologie bien définie.



a) Photo MEB 5% Darocur 25% E7



b) Photo MEB 5% Darocur 35% E7

Figure IV-32: Morphologie du système, thiolène/E7 à 5% Darocur, en fonction de la concentration du E7

On observe, comme on devrait s'attendre, que la structure n'est pas claire pour les échantillons à faible teneur en E7 : le système paraît isotrope suite à une absence de séparation de phase entre le polymère et le cristal liquide. Par contre, pour des teneurs élevées en cristal liquide E7, la morphologie est plus claire et on observe bien les domaines de cristal liquide, représentés par des trous noirs, attestant de la séparation de phase entre les deux constituants du mélange précurseur.

L'effet de la nature du photoamorceur pour les systèmes à 35% en teneur de cristal liquide est illustré sur la figure IV-33 montrant les spectres de transmission des systèmes à base de Lucirin TPO et d'Eosine à 0,5% en masse. Le système à base de Darocur 1173 est ajouté uniquement pour des raisons de comparaison. Les résultats de ces systèmes correspondent aux critères établis en terme de transmission en fonction de la longueur d'onde pour des matériaux composites à nanogouttes de cristal liquide. La différence observée peut être interprétée par la microscopie électronique à balayage (MEB) figure IV-34, figure IV-32. On constate que le système thiol-ène/E7 en présence de 0.5% en masse Eosine présente une morphologie bien définie contenant des gouttelettes de tailles de l'ordre des nano relativement plus importante donnant un effet diffusion plus élevé. Le système photoamorcé par Lucirn TPO à 35% en E7 n'a révélé aucune morphologie claire due à la difficulté rencontrée lors de notre manipulation avec le MEB, suite à la fragilité de la matrice thiol-ène qui nécessite une autre méthode d'analyse plus performante tel que la « TEM ».

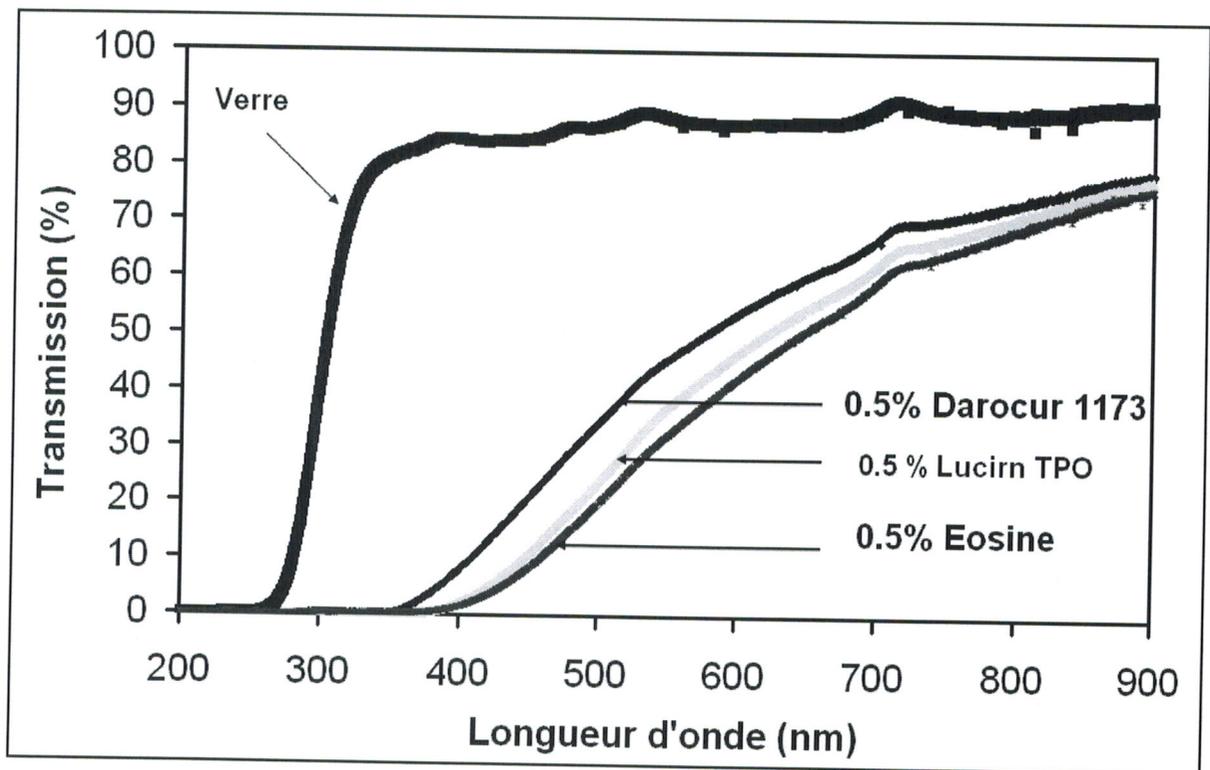


Figure IV-33: Influence de la nature du photoamorceur sur la transmission pour le système A*/E7 65/35

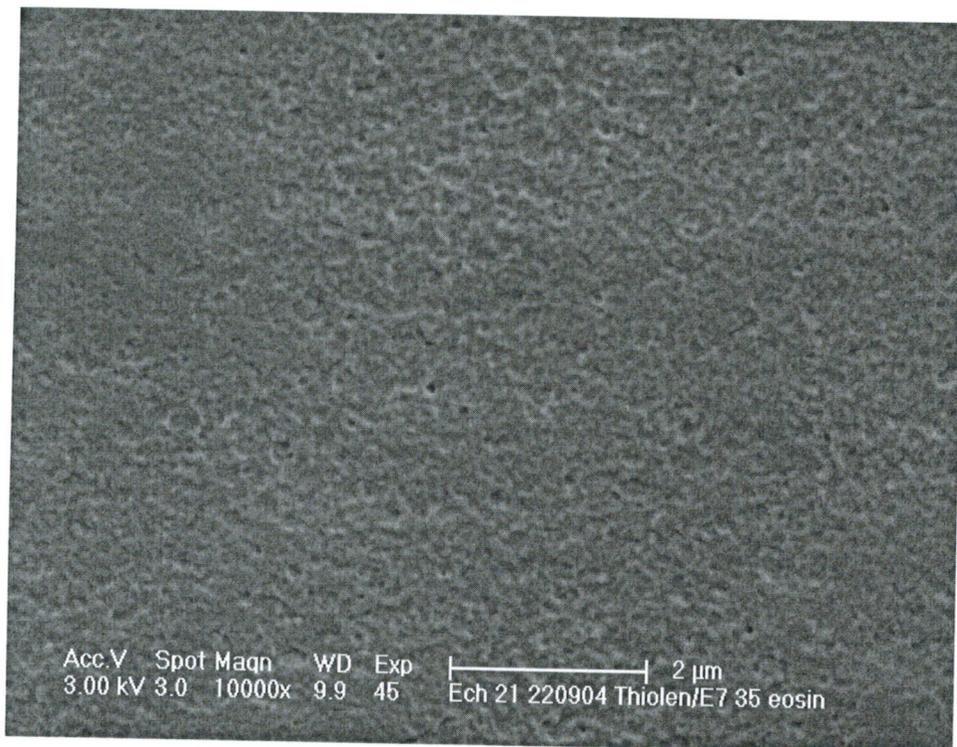


Figure IV-34: Morphologie du système thiolène/E7 65%35 0.5% en photoamorceur : Eosine

4- Effet de la nature de la source d'irradiation.

L'effet de la nature de trois sources d'irradiation, lampe Hanovia, lampe minicure, lampe TL08, pour des systèmes à 25% en teneur de cristal liquide polymérisés en présence du photoamorceur Darocur à 5% en masse, est représenté sur la figure IV-35. On observe un effet de diffusion, donc présence de nanogouttelettes, uniquement dans le cas de la lampe Hanovia. On pense que cet effet est lié avec le fait que la lampe Hanovia, qui émet plus dans le visible, ne présente pas une bonne adaptation pour le photoamorceur Darocur en question .

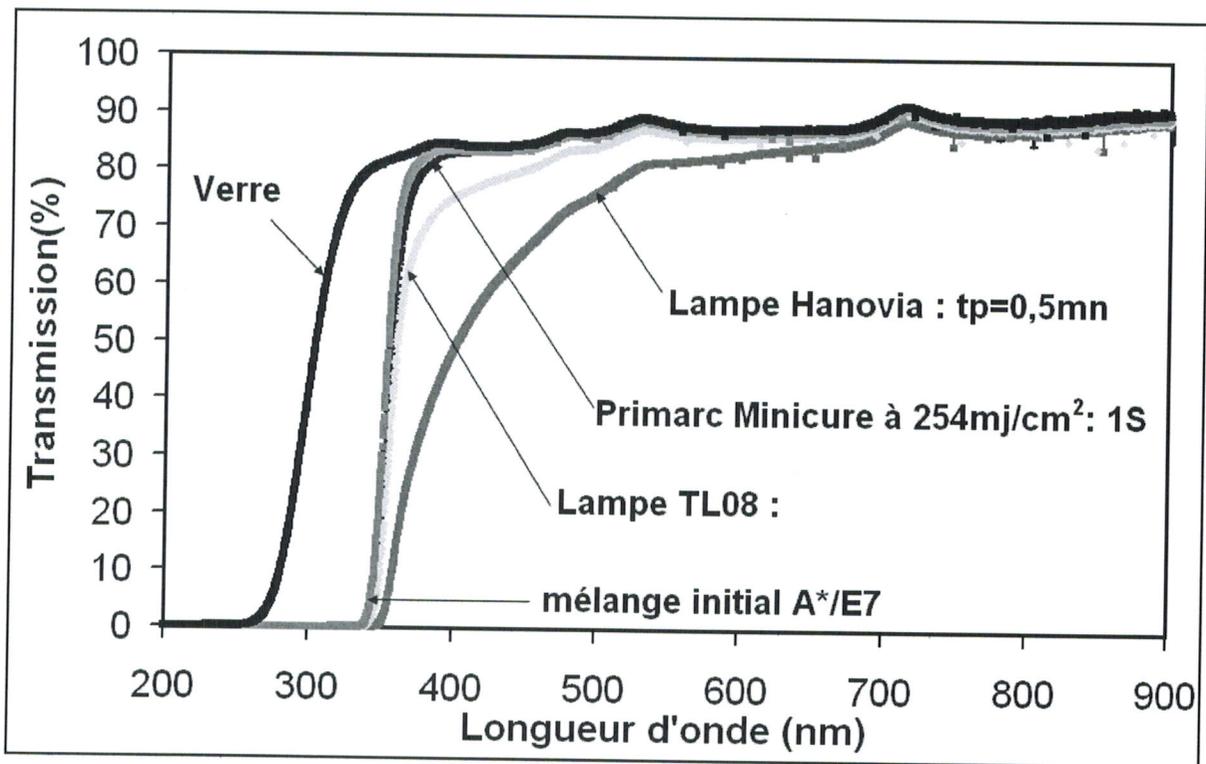


Figure IV-35: Influence de la source d'irradiation sur le spectre de transmission UV visible des mélanges A*/E7 75/25 5% en Darocur 1173 polymérisés.

V- Réponse électro-optique des films PDLC nanogouttes

Le changement d'orientation des molécules de cristaux liquides, sous l'effet d'un champ électrique, est à l'origine de plusieurs effets optiques dont la nature dépend de la taille des gouttelettes : variation de la diffusion optique si cette taille est de l'ordre de la longueur d'onde, déphasage optique si elle est nettement inférieure, de l'ordre du nano.

Le déphasage est produit par la différence d'indice de réfraction créée, par l'application d'une tension, au sein de l'échantillon PDLC à nanogouttes [122].

La détermination de cette variation d'indice de réfraction, notée Δn , est réalisée en mesurant le décalage spectral des oscillations dans une cellule de type Fabry Péro. On utilise, pour ces mesures, un spectrophotomètre UV en réflexion car il permet l'obtention d'un contraste satisfaisant au niveau des franges. Les cellules commerciales Fabry Péro sont formées de 2 lames de verre parallèles et recouvertes intérieurement d'ITO. On applique une tension au film, placé entre ces deux lames et disposé perpendiculairement au faisceau incident. Les mesures sont effectuées avec et sans champ électrique.

On relève d'abord la courbe de réflexion de l'échantillon au repos puis on refait la même mesure en appliquant une tension. On détermine ainsi un déphasage, entre les deux courbes, qui correspond à une différence de longueur d'onde $\Delta\lambda$. Il s'ensuit un déplacement du système de franges dû au changement d'indice dans la lame contenant le composite. Le contrôle de ce déphasage est obtenu par application du champ électrique sur le matériau électro-optique par l'intermédiaire d'électrodes transparentes.

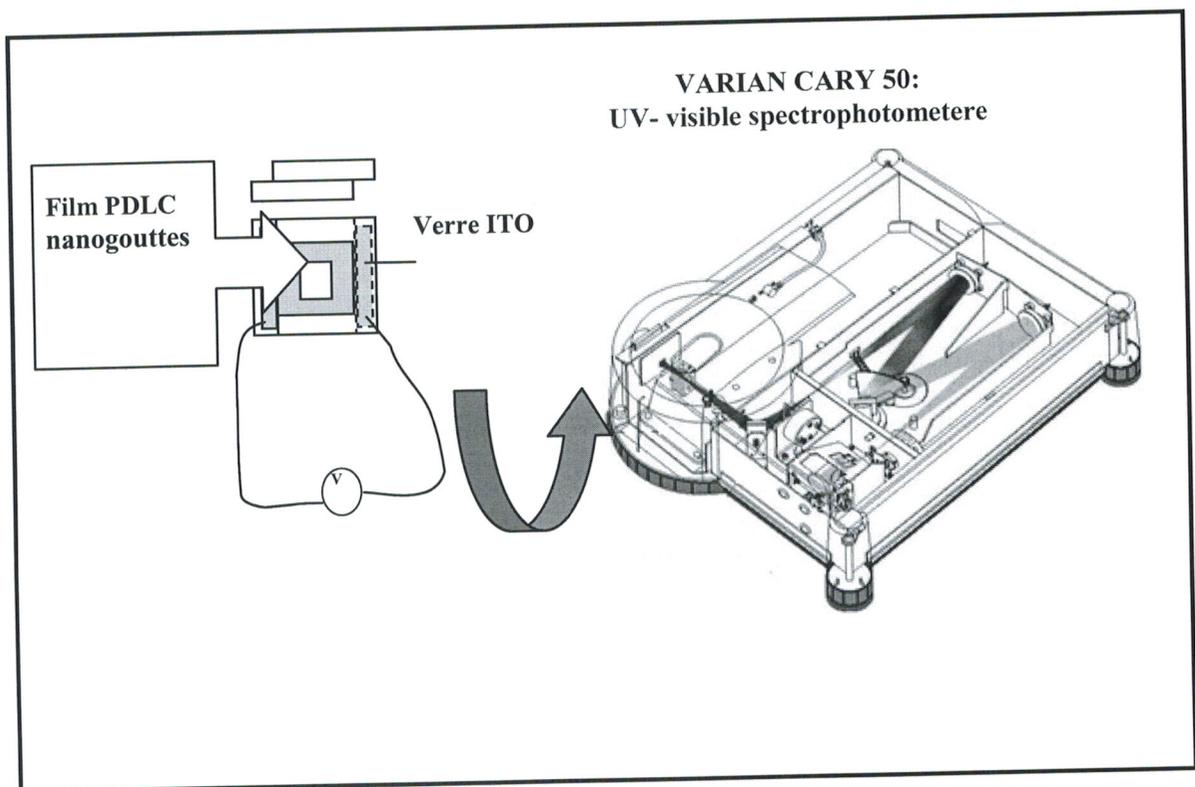


Figure IV-36: Montage électro-optique par un spectromètre UV-visible

1- Mesures de la variation d'indice de réfraction pour la lampe primarc minicure avec un spectromètre UV-visible

La variation de l'indice de réfraction Δn en fonction de la tension d'adressage, pour des films A*/E7 (75/25) polymérisés en présence de 5 % de photoamorceur Darocur, a été établie en mesurant le décalage spectral des oscillations dans une cellule de type Fabry Pérot, par application des tensions. Les films ont une épaisseur de 25 μm . Les résultats de cette étude sont montrés sur la figure IV-37a qui donne le spectre en réflexion pour une série de tensions appliquées ; les réponses aux deux tensions, 150 et 200 Volts, sont reproduites sur la figure IV-38 où on s'est limité à une gamme restreinte de longueurs d'onde afin de mieux observer et mesurer le déphasage. Ce déphasage $\Delta\lambda$, en longueur d'onde, mesuré entre la courbe de réflexion au repos et celle après application d'une tension de 200 volts est de 2.5nm. On observe, par ailleurs qu'il n'y a aucune réponse aux tensions appliquées inférieures à 200 Volts : les gouttelettes de cristal liquide, qui doivent être de taille nano ou sub-nano métrique, nécessitent des voltages élevés pour commuter. La figure IV-37b montre, par ailleurs, qu'il n'y a aucun effet de mémoire enregistré au retour à 0 volt, après chaque application d'une nouvelle tension.

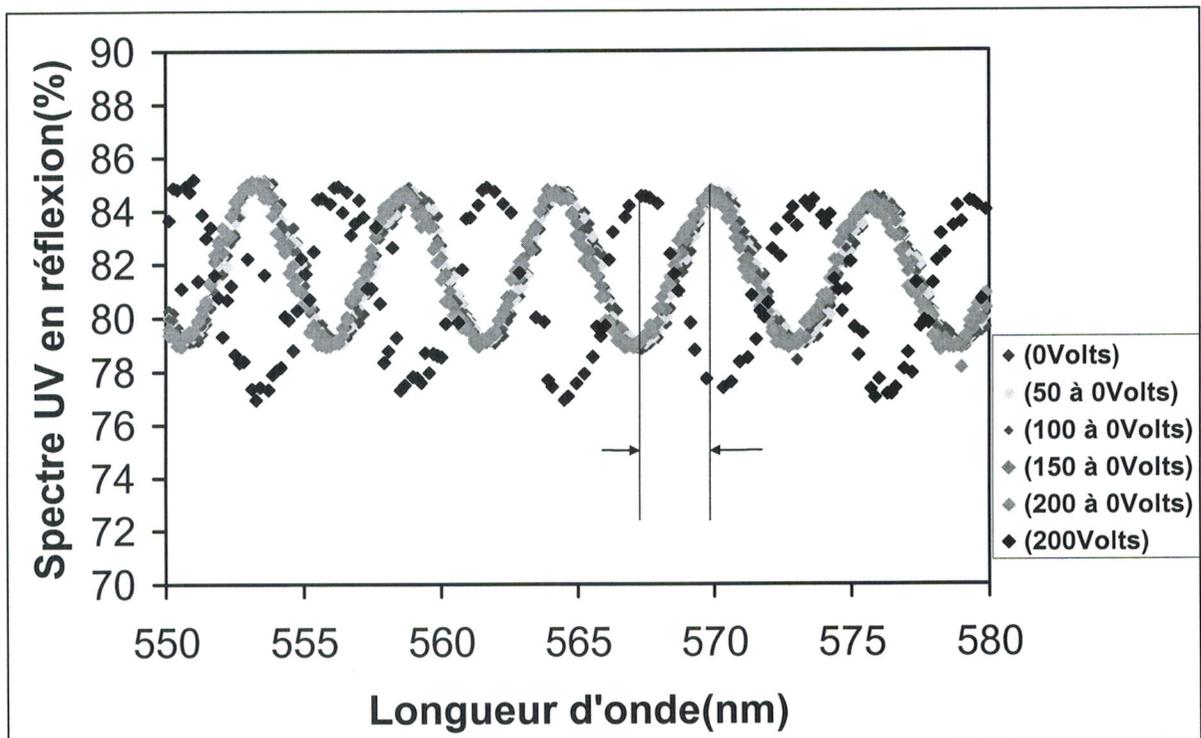
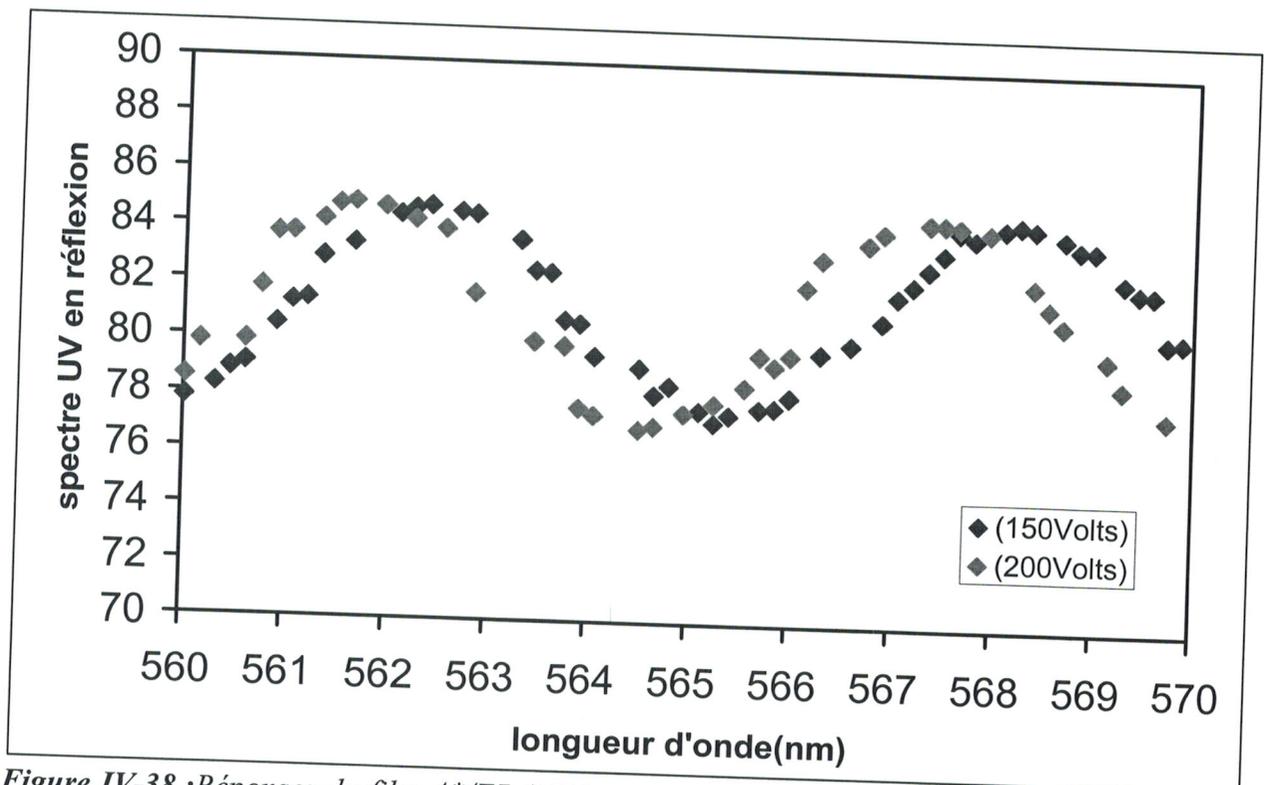
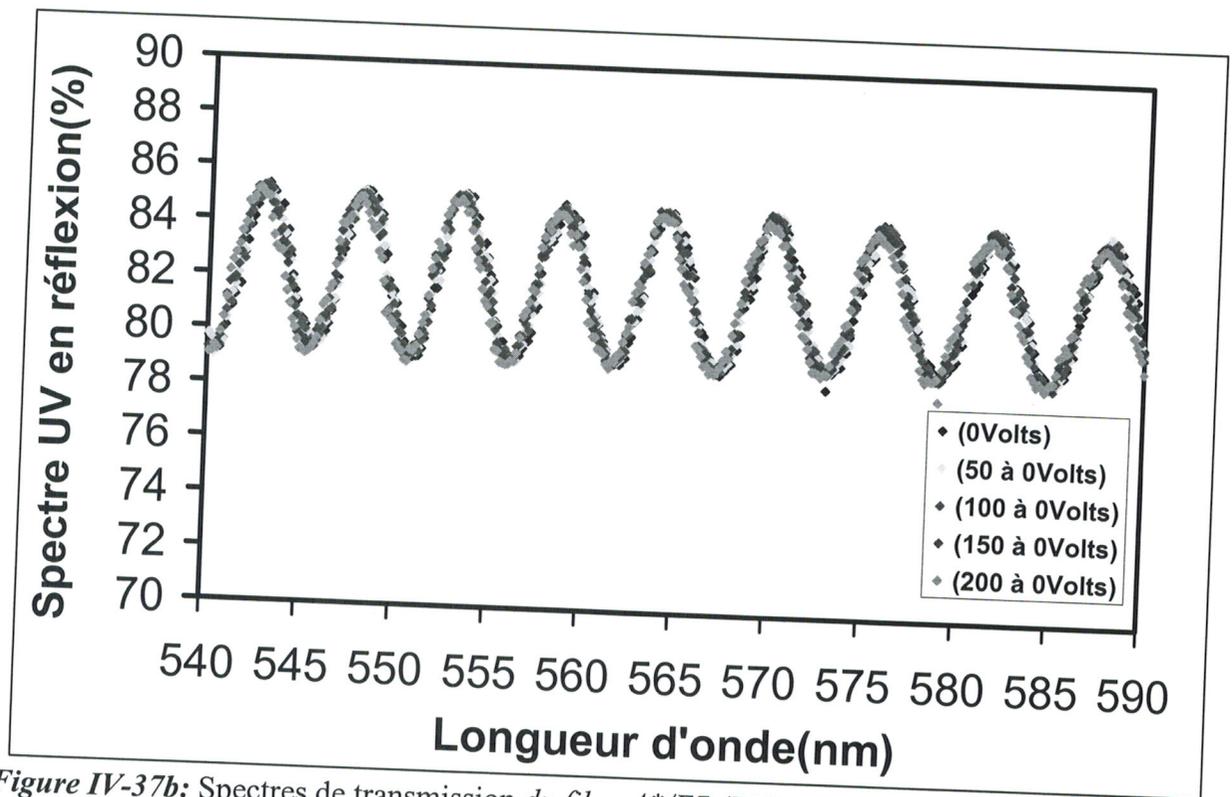


Figure IV-37a: Réponse du film A*/E7 (25% en E7, 5% Darocur), dose : 254 mJ/cm², source : Lampe Minicure)



Rappelons que la commutation ou le déplacement des franges, en fonction des tensions appliquées, est dû au changement d'indice de réfraction de la cellule Fabry Perrot contenant le film PDLC.

2- Mesures de la variation d'indice pour des films irradiés par lampe Hanovia

Les films PDLC à nanogouttes élaborés par la source statique de Hanovia montrent un déplacement de franges important après application d'une tension. Les spectres en réflexion d'un système A*/E7 (65/35), élaborés sous rayonnement UV en présence de 0.5 % de photoamorceur Lucirin TPO, sont représentés sur la figure IV-39. On observe clairement que le déplacement des franges est très important comparé au cas précédent concernant les films irradiés sous la lampe de Primarc. A titre d'exemple, le déphasage, en longueurs d'onde, après application d'une tension de 80 Volts est de 4 nm.

L'importance du déphasage observé pour ces systèmes élaborés en utilisant la lampe de Hanovia s'explique par la puissance relativement élevée de cette source UV qui permet d'avoir des matériaux totalement polymérisés et très bien réticulés. Le système obtenu est, par conséquent, très dense contenant des gouttelettes de cristal liquide de tailles relativement petites, de l'ordre du nano. La densité, en nombre, de ces gouttelettes est plus importante que dans le cas précédent. De ce fait, la variation de l'indice de réfraction est beaucoup plus importante, après application d'une tension, engendrant un important déphasage. D'autre part et suite au fait que les gouttelettes sont de très petites tailles, ces films présentent une relaxation plus longue au repos, après application d'un champ électrique. L'effet de mémoire, montré sur la figure IV-40 est par conséquent important

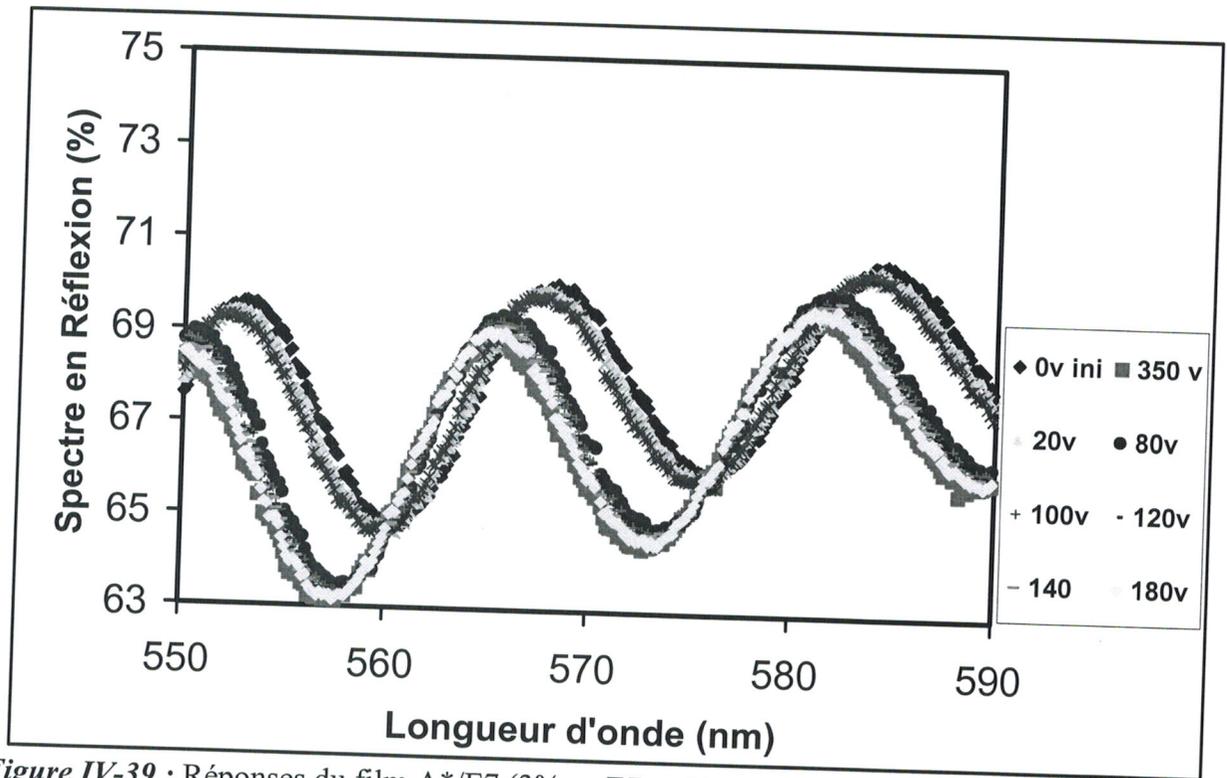


Figure IV-39 : Réponses du film A*/E7 (3% en E7, 0.5% TPO lampe Hanovia) à des tensions appliquées aux lames ITO (145Hz)

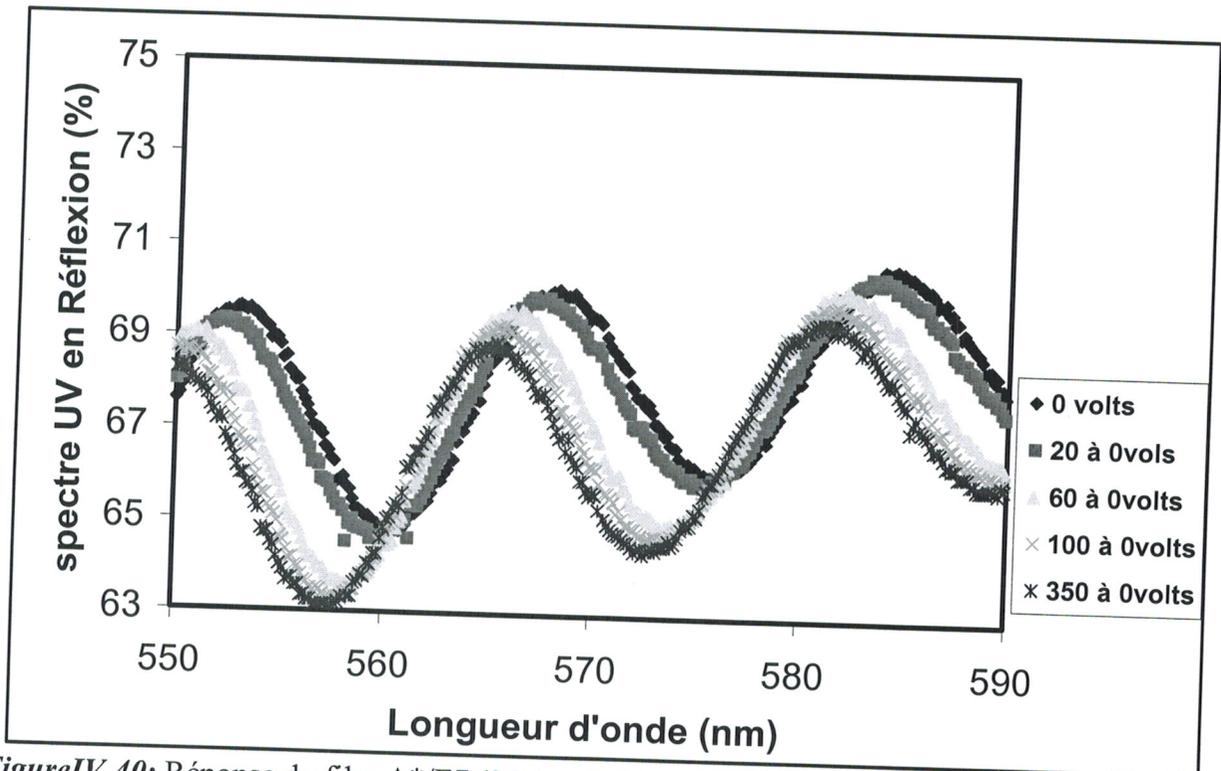


Figure IV-40: Réponse du film A*/E7 (35% en E7, 0.5% TPO lampe Hanovia) pour des tensions de remise à 0 volts

La variation de l'indice de réfraction, en fonction du champ électrique appliqué par unité de surface ce système (figure IV-41), augmente avec l'augmentation du champ électrique appliqué au film. Le plateau n'est pas à cause de la présence des gouttelettes de petites tailles qui nécessitent des champs importants pour commuter complète. Ceci peut aussi être expliqué par la polydispersité des tailles.

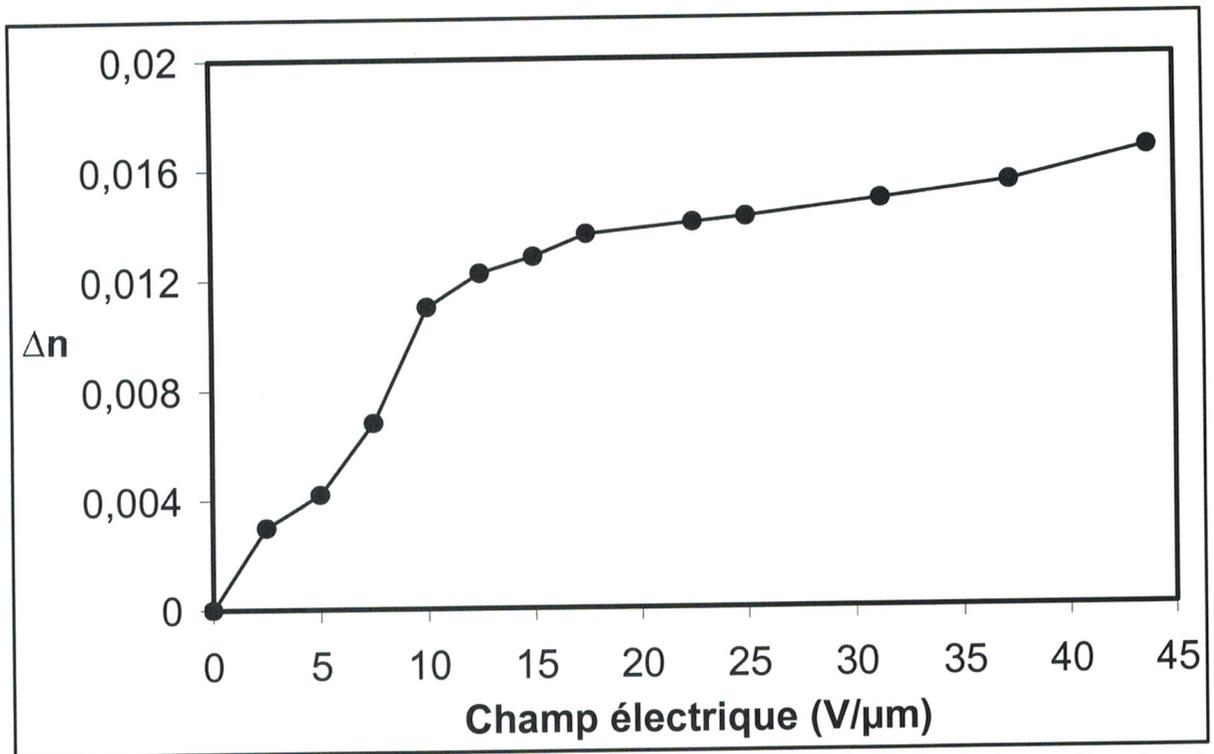


Figure IV-41 : Variation de Δn A*/E7 (35% en E7, 0.5 % TPO lampe Hanovia) en fonction des tensions sinusoïdales appliquées (145Hz)

En changeant le photoamorceur Lucirin par le Darocur à 5% en masse, le système présente un faible déplacement des franges (figure IV-42). Notons que le Darocur n'est pas adapté à cette lampe de Hanovia puisqu'il absorbe dans l'UV. Par conséquent les systèmes ne sont pas bien polymérisés et la formation des nanogouttelettes est très peu probable. Ces films montrent par conséquent une variation d'indice de réfraction relativement faible (figure IV-43).

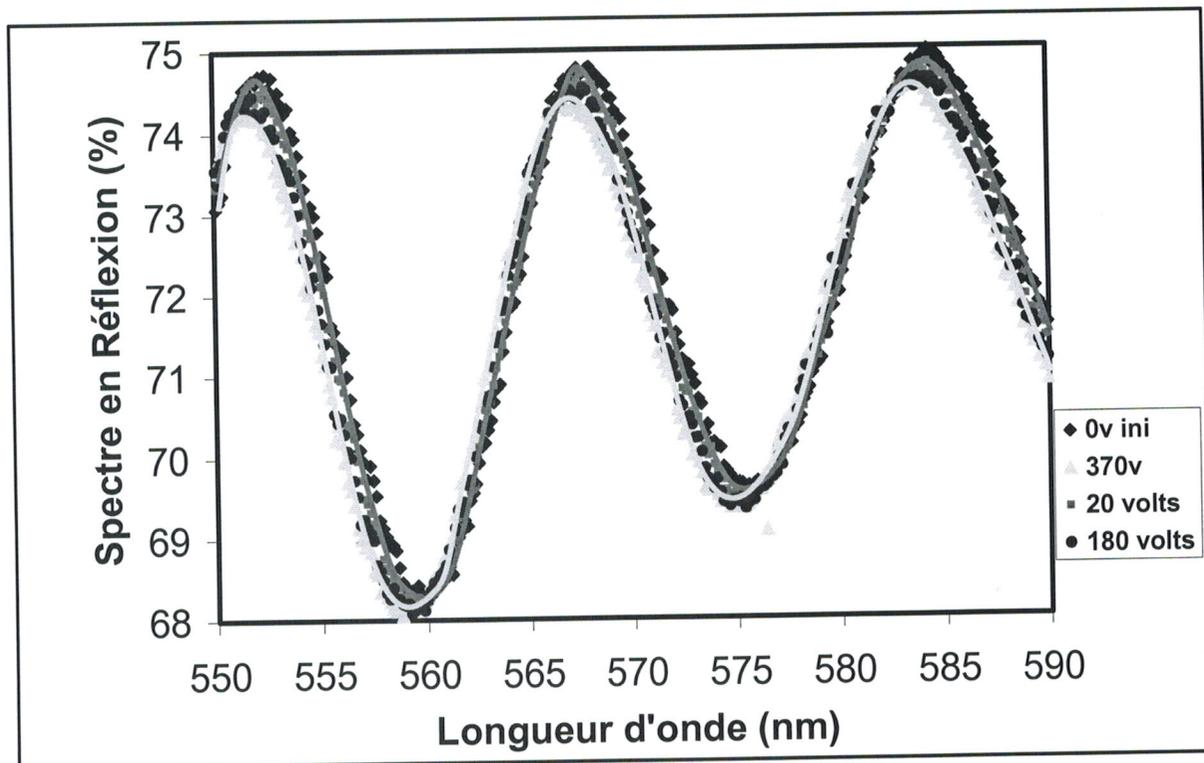


Figure IV-42 : Réponses du film ITO9 A*/E7 (35% en E7, 5 % Darocur lampe Hanovia) à des tensions sinusoïdales appliquées (145Hz)

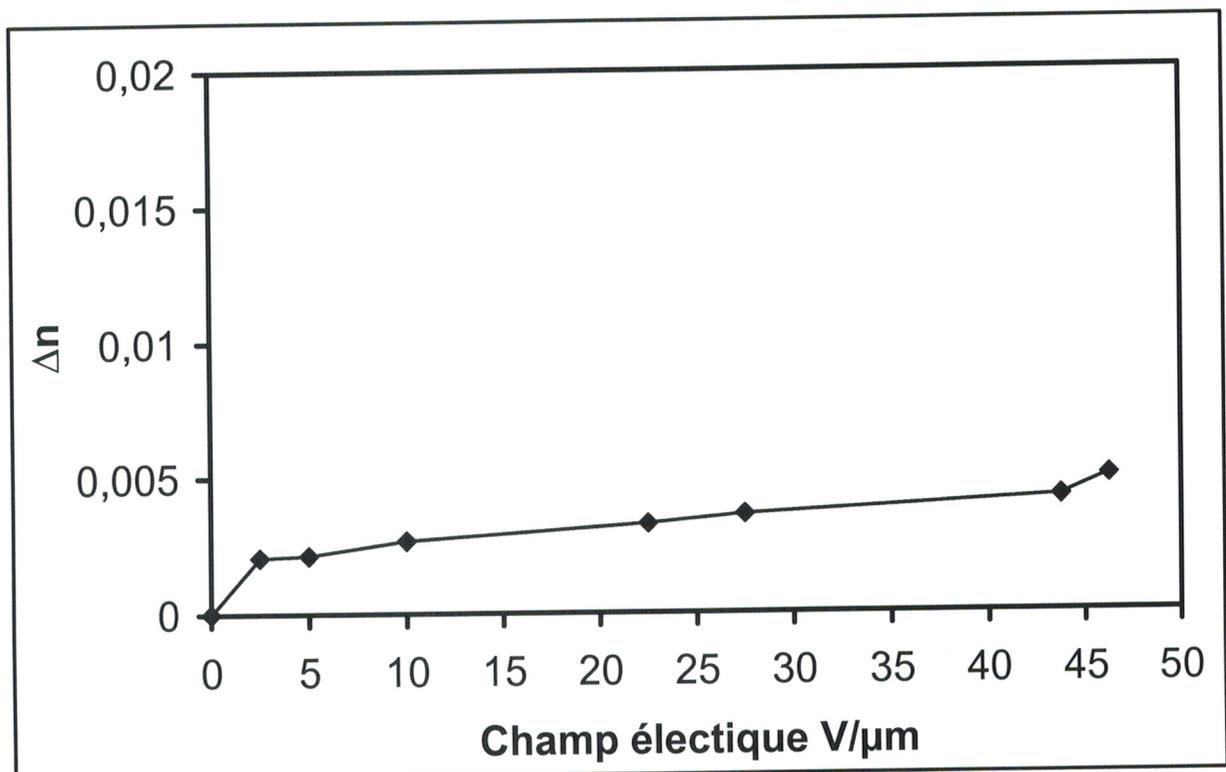


Figure IV-43 : Variation de Δn du système A*/E7 (35% en E7, 5 % Darocur, lampe Hanovia) en fonction des tensions sinusoïdales appliquées (145Hz)

Le système A*/E7 (65/35) élaboré sous irradiation UV en présence du photoamorceur Eosine à 0.5% en masse, montre aussi une faible variation de l'indice de réfraction en

fonction du champ appliqué (figure IV-45). Le déphasage observé et la variation d'indice de réfraction obtenue (figure IV-46) sont du même ordre que ceux mesurés pour les systèmes irradiés en présence du photoamorceur Darocur.

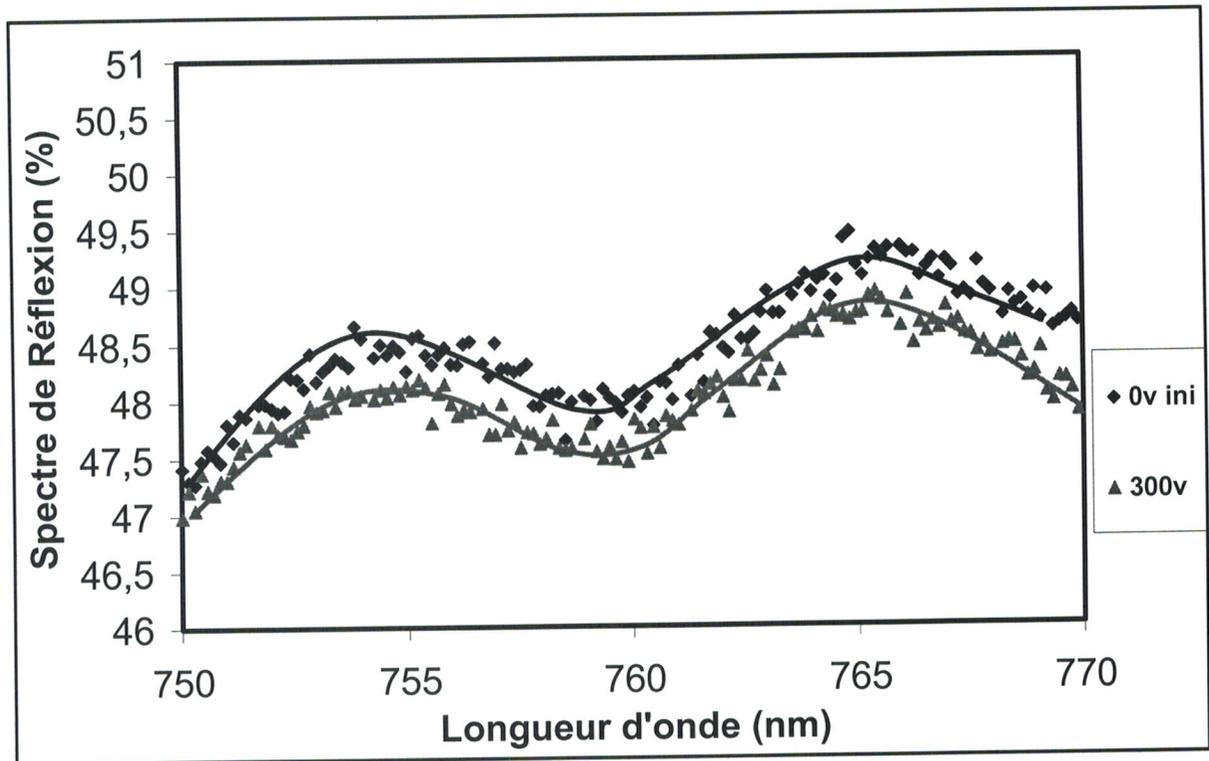


Figure IV-44 : Réponses du film A*/E7 (35% en E7, 0.5 % Eosine lampe Hanovia) à des tensions appliquées

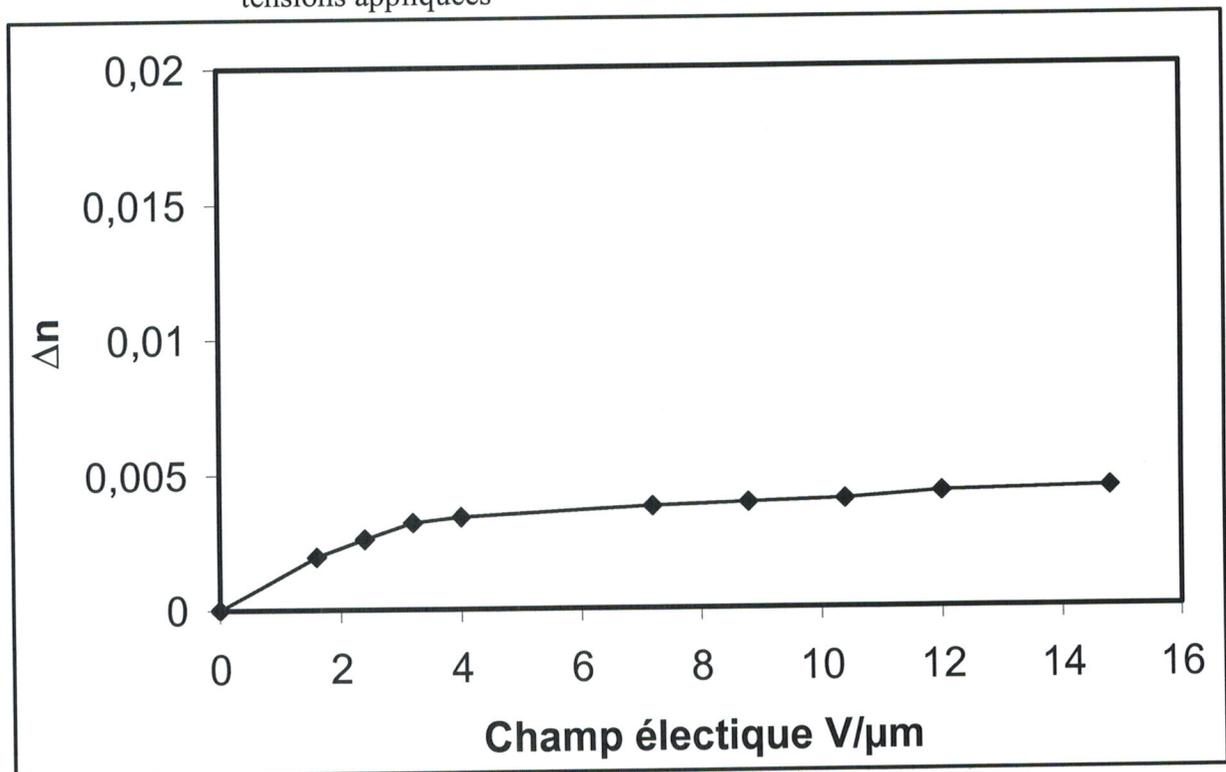


Figure IV-45 : : Variation de Δn A*/E7 (35% en E7, 0.5 % Eosine lampe Hanovia) en fonction des tensions appliquées f145Hz

La fiabilité de ces résultats n'est pas vraiment vérifiée à cause de la diversité des paramètres d'élaboration de ces films tels que la nature et la dose de lampe utilisée pour l'irradiation, la nature et la concentration du photoamorceur ainsi que la teneur en cristal liquide. Cependant on peut résumer cette partie du travail en disant que les systèmes à Thiolène, considérés, présentent tous une réponse électro-optique plus ou moins importante et que généralement le plateau n'est pas atteint suite à la polydispersité des tailles de gouttelettes du cristal liquide ségrégués dans la matrice polymère élaborés par rayonnement UV.

VI- Caractérisation thermophysique par analyse calorimétrique différentielle.

Nous nous proposons, dans cette dernière partie du travail, à déterminer la proportion de cristal liquide ségréguée, sous forme de gouttelettes, dans la matrice polymère ainsi que la solubilité limite du cristal liquide dans le polymère. Cette étude revêt une certaine importance puisque les propriétés, surtout optiques, de la matrice de polymère changent quand une certaine quantité de cristal liquide reste dissoute dans cette matrice. Cette étude quantitative se fait en utilisant la technique de la DSC

1- Préparation des échantillons

Pour une caractérisation complète, on a tout d'abord analysé indépendamment le cristal liquide E7 et la matrice thiol-ène réticulée. Ensuite, on a préparé des films polymère/cristal liquide de concentrations différentes par rayonnement UV.

Pour le cristal liquide E7, on en a introduit entre 5 et 10 mg avec une pipette très fine dans une capsule d'aluminium.

Pour les films polymère/cristal liquide, on a introduit des petites parties de film à étudier, de masse totale de 5 à 10 mg, dans une capsule d'aluminium. Dans les deux cas, la capsule a été ensuite scellée avant de procéder à l'analyse par DSC.

2- Analyse DSC

La figure IV-44 représente les thermogrammes obtenus sur des échantillons élaborés pour différentes concentrations en cristal liquide.

Le polymère présente une seule transition vitreuse (T_g) au voisinage de -12°C , alors que le cristal liquide en présente deux : une vitreuse (T_g) à -62°C et l'autre nématique - isotrope (T_{NI}) aux environs de 50°C . En opérant sur des différentes compositions de cristal liquide introduit dans le mélange, on obtient une sorte de diagramme de phases, caractérisé par la courbe traduisant la mesure de la température T_{NI} en fonction de la concentration du cristal liquide.

Le thermogramme montre qu'en dessous de 25% de sa teneur, le cristal liquide E7 ne montre pas une température de transition nématique - isotrope apparente. Il semblerait donc qu'il n'y a pas de séparation de phases pour de telles teneurs faibles en cristal liquide. Par contre, on voit clairement l'apparition de cette T_{NI} pour des concentrations plus élevées, à partir de 30%. Cette température de transition s'observe de plus en plus clairement au fur et à mesure que la concentration en E7 augmente ; ce qui est logique puisque la séparation de phase est d'autant plus importante quand la teneur en cristal liquide est augmentée. Ceci veut dire aussi que la limite de solubilité du cristal liquide dans la matrice polymère doit donc se situer entre ces 2 valeurs de concentration (20 et 30%) de cristal liquide.

On constate également un léger déplacement de la T_g du polymère en présence du cristal liquide, dès la concentration de 5%, vers les plus faibles températures. Ceci est caractéristique du phénomène de plastification.

On obtient des valeurs de température pratiquement identiques pour une transition donnée, les graphiques présentés tiennent compte des valeurs moyennes.

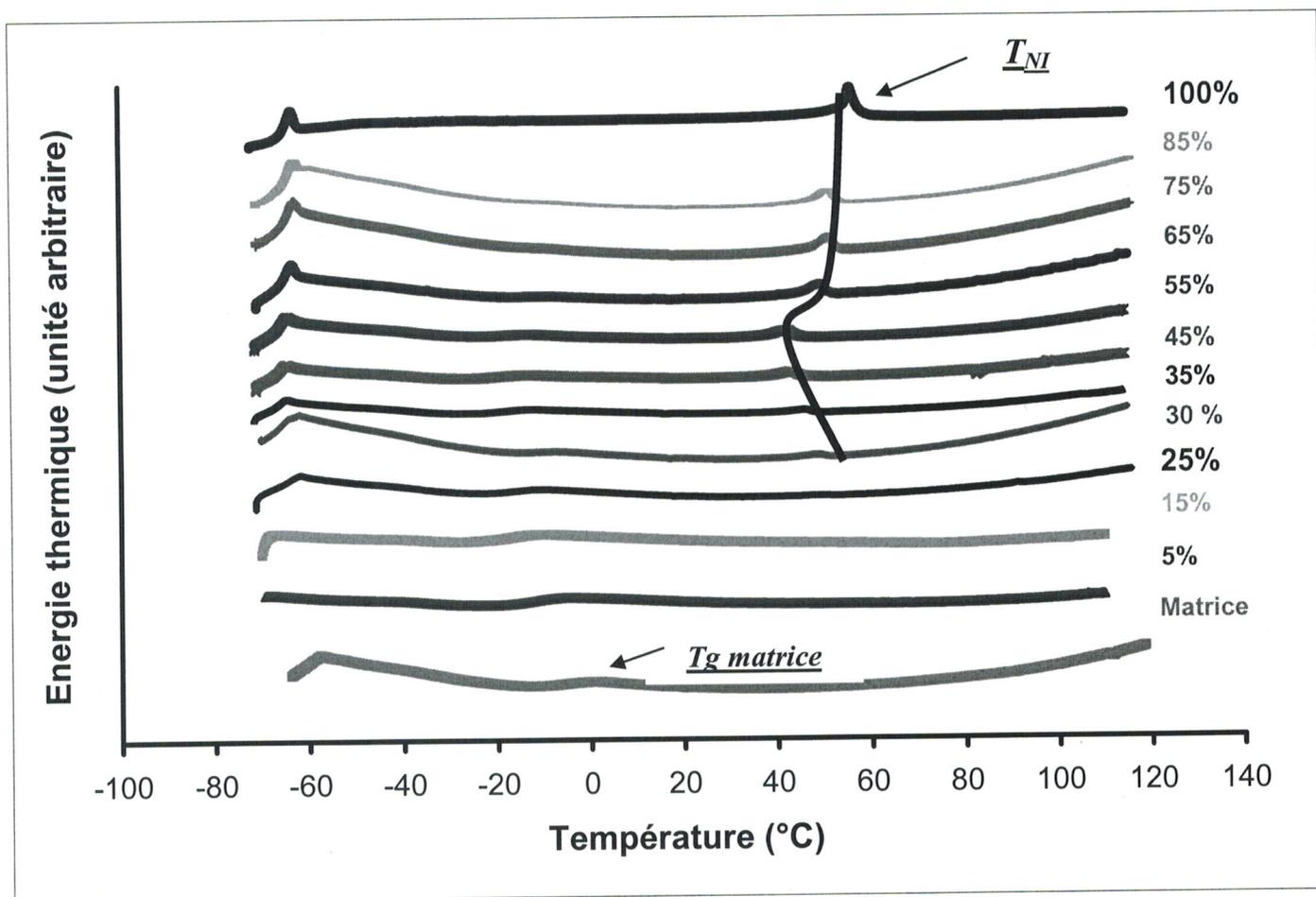


Figure IV-46 : thermogrammes DSC des P.D.L.C. à matrice thiol-ène pour plusieurs concentrations en cristal liquide

2.1- Evolution des températures de transition vitreuse T_g

Les valeurs de la T_g du E7 dans la matrice polymère sont proches de celle du cristal liquide pur (-62°C) (figure IV-47). Cela signifie que la phase liquide cristalline qui est ségréguée contient certainement peu ou aucune chaîne de polymère.

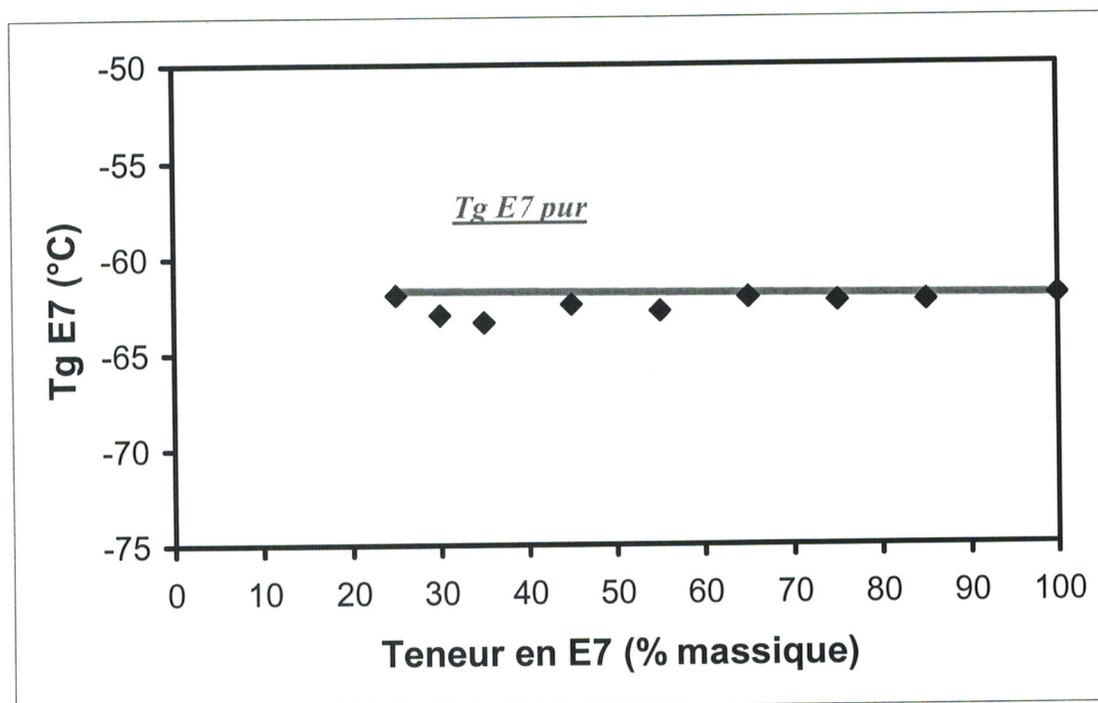


Figure IV-47 : Evolution de la température de transition du cristal liquide E7 en fonction de sa teneur dans le mélange

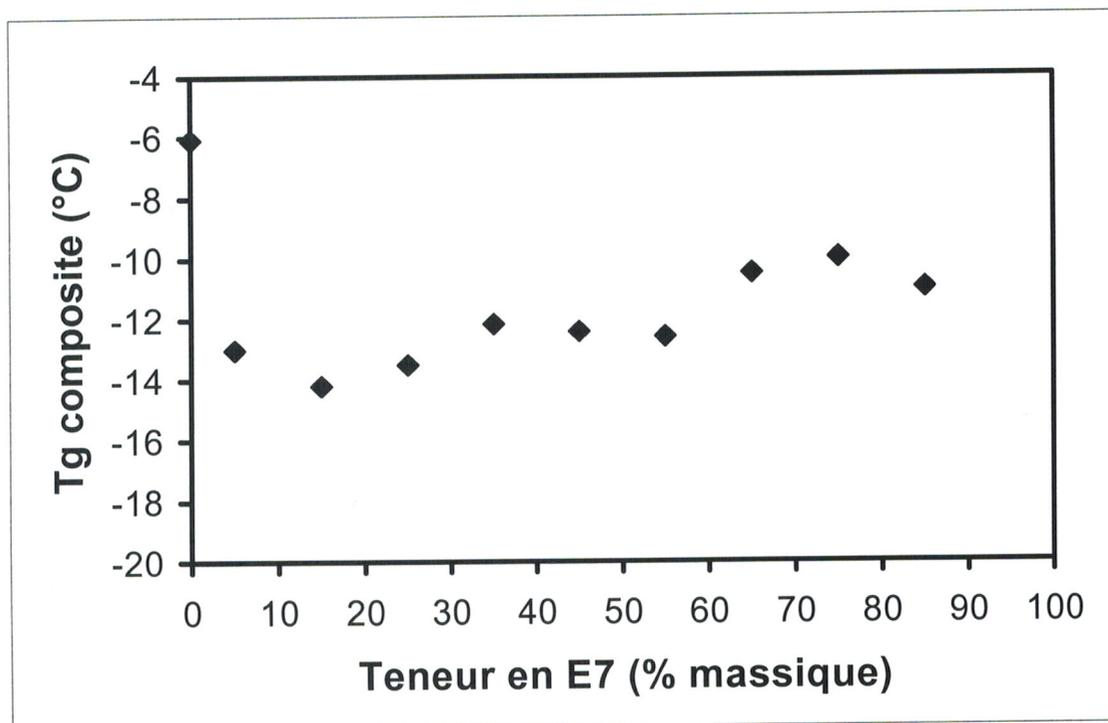


Figure IV-48 : évolution de la température de transition vitreuse des compositesPDLC en fonction de la teneur en cristal liquide E7

On constate une diminution de la Tg de 8°C, variant de - 6°C (Tg de la matrice pur) à 14°C pour l'échantillon à 15% en E7 (figureIV-48). Cet abaissement de la Tg est dû à

l'effet plastifiant du cristal liquide, déjà constaté sur les thermogrammes de DSC (figure IV-46). Au delà de cette concentration, la température de transition vitreuse du mélange fluctue légèrement. On constate aussi une légère ré-augmentation à partir de 55% en cristal liquide.

2.2- Evolution des températures de transition nématique/isotrope du cristal liquide

T_{NI}

En ce qui concerne la température de transition nématique isotrope, T_{NI} , elle tend progressivement vers la T_{NI} de 59°C correspondant à la valeur du cristal liquide pur (figure IV-49).

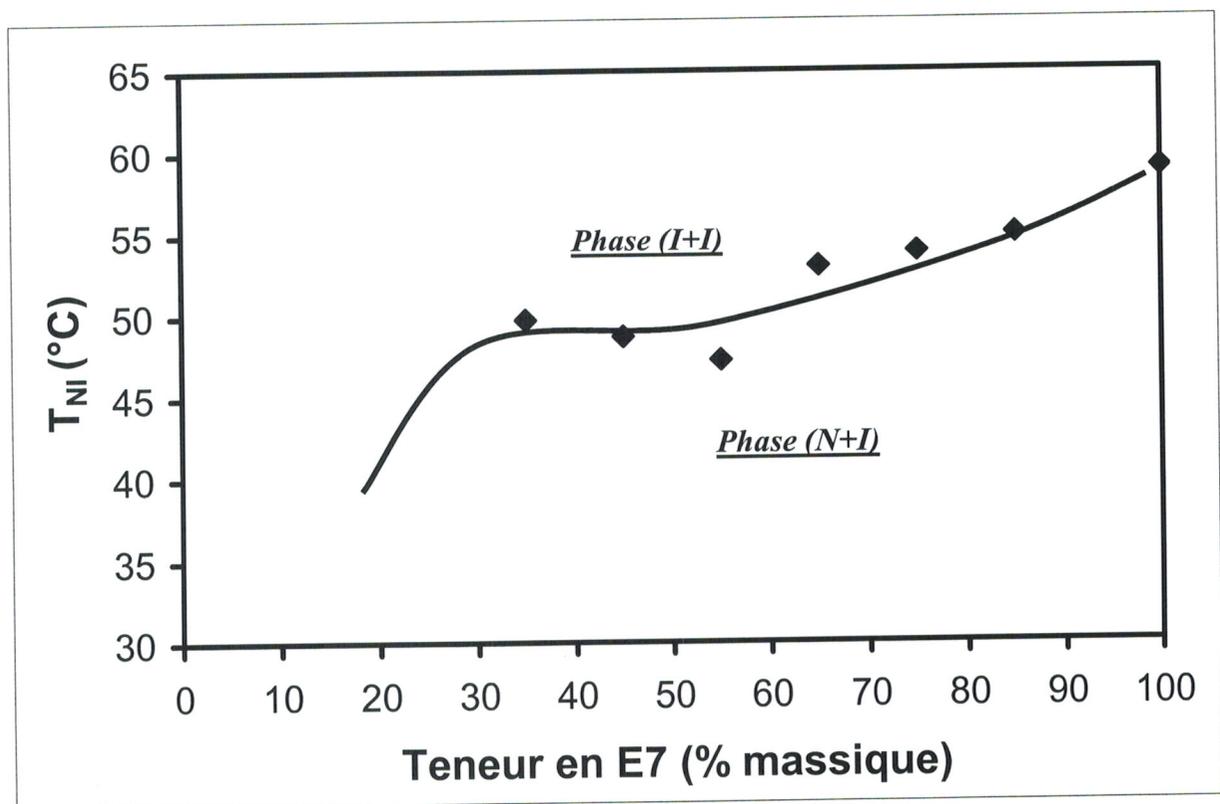


Figure IV-49 : évolution de la température de clarification T_{NI} du cristal liquide dans les composites P.D.L.C. en fonction de la teneur en cristal liquide E7

Néanmoins, le diagramme de phases donné par cette figure n'est pas complet car on n'a pas pu détecter toutes les transitions de phases du système polymère/cristal liquide : la transition de la phase (I+I) à la phase (I) pour un système immiscible ne peut être détectée. On peut alors dire que la courbe tracée représente la transition de la région biphasique (N+I) (où la phase nématique (N) représente le cristal liquide et la phase

isotrope (I) représente le polymère) à la région biphasique (I+I) contenant le cristal liquide isotrope et le polymère.

2.3- Calcul de l'enthalpie libre de transition nématique - isotrope ΔH_{NI}

Les valeurs de ces enthalpies pour chaque concentration correspondent aux aires sous les pics endothermiques apparaissant sur les thermogrammes (figure IV-46,) qui ont été normalisés au préalable par rapport à la masse de l'échantillon.

On trace donc la variation de cette enthalpie libre ΔH_{NI} , déterminée à la transition nématique - isotrope de la phase cristal liquide, en fonction de la concentration en cristal liquide (φ_{CL}) (φ_{CL} est ensuite assimilée à la fraction volumique) (figure IV-50).

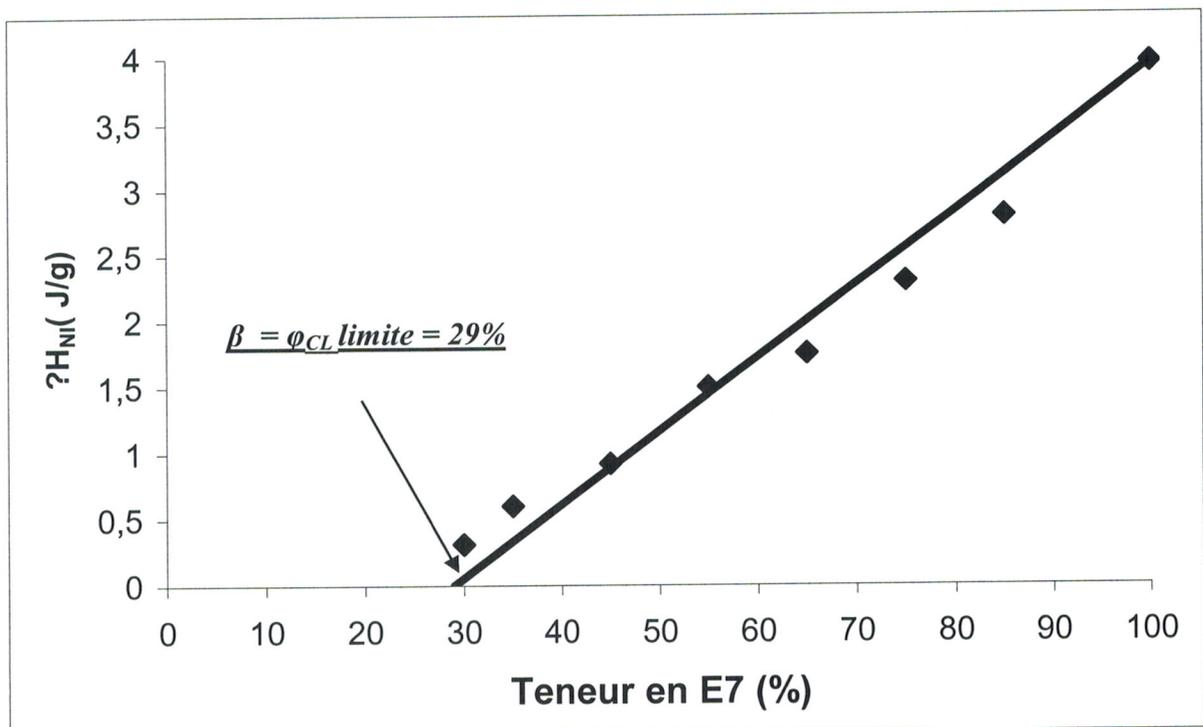


Figure IV-50 : variation de ΔH_{NI} en fonction de la teneur en cristal liquide

G.W. Smith a montré dans ces travaux que $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})$ peut-être une fonction linéaire de la fraction volumique du cristal liquide définie par :

$$\delta = \Delta H_{NI}(\varphi_{CL}) / \Delta H_{NI}(\varphi_{CL}=1) = (\varphi_{CL} - \beta) / (1 - \beta)$$

Dans cette équation, $\varphi_{CL} > \beta$ sinon $\delta = 0$. La quantité β correspond à la solubilité limite du cristal liquide dans le polymère à la température T_{NI} et sa valeur est déterminée pour $\delta =$

0, c'est-à-dire par la lecture directe de φ_{CL} limite à l'intersection entre la droite $\Delta H_{NI} = f(\varphi_{CL})$ et l'axe des abscisses (figure IV-50).

Cette expression repose sur les hypothèses suivantes :

- Le polymère et la fraction de cristal liquide dissoute dans celui-ci ne contribuent pas à l'enthalpie libre de la transition nématique - isotrope.
- Les densités du polymère et du cristal liquide sont semblables.
- le cristal liquide dans la phase séparée présente le même comportement thermophysique qu'à l'état pur.
- La température de la transition nématique - isotrope est constante quelle que soit la fraction volumique du cristal liquide et n'est pas influencée par la présence du polymère dans les domaines nématiques.

ΔH_{NI} augmente linéairement avec la concentration en cristal liquide. Le modèle de Smith est donc vérifié. La droite représentant ΔH_{NI} intercepte l'axe des abscisses à une valeur proche de la composition $\varphi_{CL} = 0,29$ qui selon le modèle de Smith correspond à la solubilité limite β [123].

2.4.-Calcul de la fraction de cristal liquide ségrégée α

Le processus de séparation de phases est l'un des paramètres importants qui gouverne les propriétés des films P.D.L.C. Ainsi, la quantification du taux de cristal liquide ségrégué sous forme de gouttelettes dans le composite est un objectif de première importance.

Il est notamment possible d'évaluer la fraction massique expérimentale α de cristal liquide séparée sous forme de microgouttelettes. Elle peut être déterminée à partir des mesures calorimétriques de ΔH_{NI} , la variation de l'enthalpie libre qui correspond à la transition nématique - isotrope [124].

Ce calcul repose également sur l'hypothèse que seule la fraction de cristal liquide ségrégué sous forme de gouttelettes va contribuer à la transition nématique - isotrope. On suppose que les molécules du cristal liquide dissoutes dans le polymère n'ont pas la possibilité de s'organiser entre elles pour former une phase ordonnée.

On a donc :

$$\alpha = [\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}) / \Delta H_{NI}(\varphi_{CL}=1)] / \varphi_{CL}$$

avec : $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}=1)$ = enthalpie du cristal liquide pur = $3,95 \text{ J.g}^{-1}$

A la base, la fraction ségrégée α est définie par le rapport entre la masse de cristal liquide dans les domaines nématiques m_{CL}^D et la masse du cristal liquide présente dans tout le mélange m_{CL} : $\alpha = m_{CL}^D / m_{CL}$

L'évolution de α en fonction du pourcentage en cristal liquide (pourcentage massique assimilé à la fraction volumique φ_{CL}) est représentée sur la figure IV-51. Les données et la courbe de ce graphe fournissent directement la quantité de cristal liquide dans les domaines nématiques et informent de l'augmentation de cette quantité avec la concentration en E7.

Les valeurs expérimentales sont en bon accord avec la courbe théorique représentée en trait plein. Cette courbe théorique est calculée à partir de l'équation (2) si l'on choisit d'exprimer le rapport $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}) / \Delta H_{NI}(\varphi_{CL}=1)$ par la grandeur $\delta = (\varphi_{CL} - \beta) / (1 - \beta)$ du modèle de Smith.

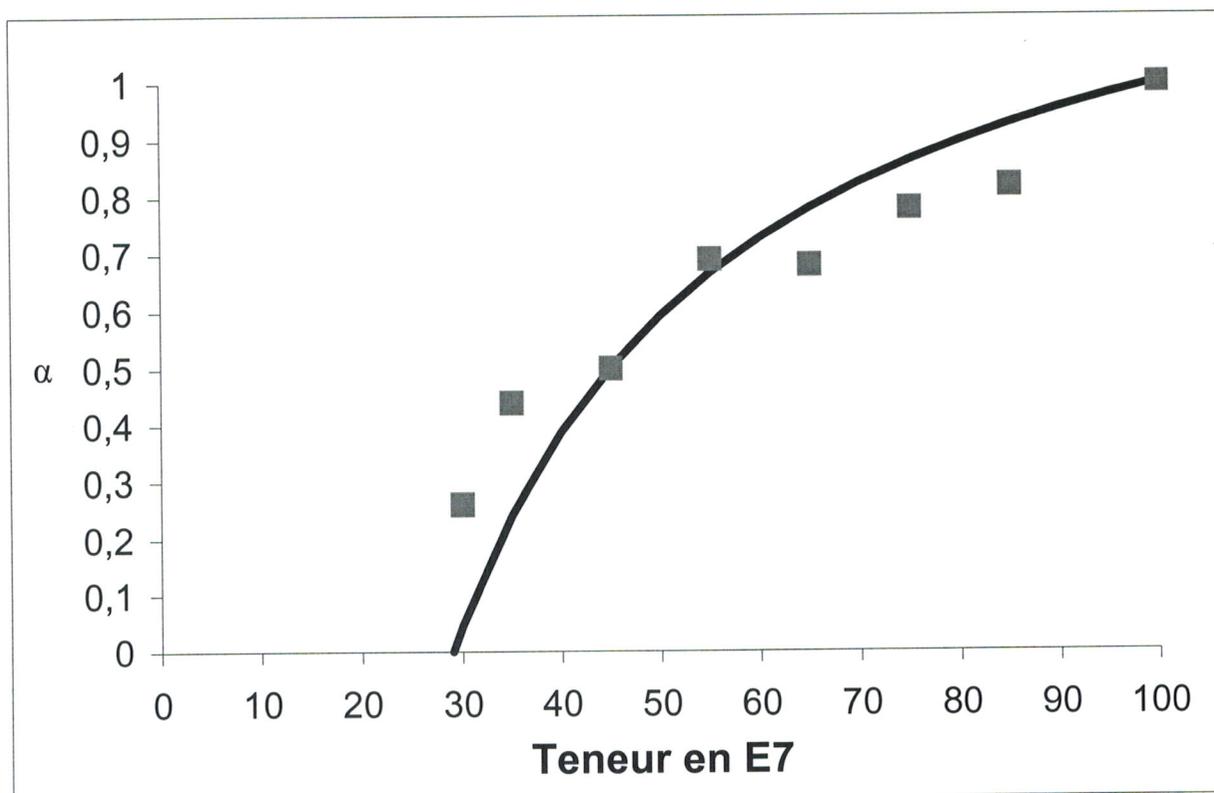


Figure IV-51 : évolution de la fraction de cristal liquide ségrégée α en fonction de la concentration en CL

VII - Conclusion

Au cours de ce travail d'élaboration et de caractérisation des films P.D.L.C à nanogouttes du cristal liquide à base d'une matrice thiol-ène, préparés par photopolymérisation sous rayonnement UV (PIPS), par différentes sources d'irradiation; on a pu montrer que différents paramètres (teneur en cristal liquide, nature et quantité du photoamorceur, nature de la source d'irradiation, et la température de polymérisation) ont un effet direct sur les propriétés électro-optiques de ces matériaux dues à la différence de la morphologie.

L'étude de ces films, par spectroscopie IR, a montré que les conversions des deux bandes C=C et S-H sont compétitives. Elles sont plus rapides pour des mélanges moins visqueux. L'augmentation de la dilution par le E7 favorise la conversion.

Ces films ont montré une différence de diffusion à travers l'étude réalisée de transmission par l'UV-visible. L'augmentation de la teneur en E7 ainsi que la dose d'irradiation rend les films moins transparents. La source d'irradiation Hanovia permet d'avoir des films plus diffusants ; ceci est dû à la présence des gouttelettes du cristal liquide de tailles de l'ordre de nano avec une densité en nombre plus importante.

L'étude de la morphologie par M.E.B. a permis de montrer l'évolution de la taille des gouttelettes ségréguées suivant la concentration en cristal liquide.

Ainsi, plus la teneur en cristal liquide est importante, plus la taille des gouttelettes et la densité des gouttelettes seront élevées. Néanmoins, lorsque les gouttelettes de cristal liquide ont une taille trop élevée, elles se regroupent pour former des domaines de tailles beaucoup plus grandes.

L'étude thermophysique par analyse calorimétrique différentielle nous a permis de déterminer l'évolution des températures caractéristiques de ces composites (T_g du E7, T_g du composite et T_{NI} du composite) ainsi que la limite de solubilité du cristal liquide dans la matrice polymère et l'évolution du taux de cristal liquide ségrégué suivant la teneur en cristal liquide E7. Un effet plastifiant dû à la présence du cristal liquide a notamment été observé sur ces composites au cours de l'étude ce qui explique l'augmentation de la conversion des polymères ; ainsi que la T_g du E7 qui ne dépend pas de polymère ou monomère elle est proche des T_g du E7 pur ; donc les parties réactives restent endormies dans les domaines du cristal liquide d'où l'augmentation de la probabilité de rencontre au sein du polymère se traduisant par une augmentation de la conversion après dilution du système par ce dernier.

La limite de solubilité du cristal liquide dans la matrice polymère à température ambiante est de 29%, ce qui justifie les résultats électro-optiques obtenus par l'UV-visible pour les films à 25% E7, ne présentant pas un effet de mémoire après application d'un champ électrique.

Enfin, les résultats des études MEB et DSC sont comparables et ont montré que la fraction de cristal liquide ségrégué augmente lorsque le pourcentage en cristal liquide augmente.

Conclusion générale

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

Afin de réaliser cette étude, nous avons utilisé un mélange initial homogène constitué d'un cristal liquide nématique E7 et un mélange commercial de monomères de nature Thiol-ène et second système qui est un système modèle de nature acrylique comme le TPGDA/E7 30/70. Dans les deux systèmes on a formation d'un réseau polymère après polymérisation.

Ce manuscrit présente deux approches, la première consiste à comparer les propriétés électro-optiques des films PDLC à base de TPGDA /E7 préparés par deux sources d'irradiation UV, l'une statique et l'autre dynamique.

La deuxième approche est d'élaborer des matériaux PDLC qui présentent des nanogouttes de cristal liquide on utilisant un système très utilisé le Thiol-ène ; et en parallèle établir une étude comparative sur les conditions de préparation de ces films.

Pour le système TPGDA/E7 élaboré par rayonnement UV sous une source dynamique, on est arrivé à conclure suivant les résultats intéressants obtenus que plus la dose d'irradiation augmente plus on a de meilleurs propriétés électro-optiques ; un autre point très important : le temps de relaxation de ces films pour revenir à leur état opaque initiale après l'application d'un champ électrique approprié est différent pour les trois doses 50, 100, 150 mJ/cm². La relaxation se fait en deux modes, une première descente lente suivie par une descente rapide. (Source dynamique : vitesse de défilement du convoyeur diminue, intensité de rayonnement constante).

En comparant les performances électro-optiques des deux sources de rayonnements dynamique et statique, les réponses électro-optiques sont légèrement différentes présentée par la figure VI-1, Les films préparés sous source statique répondent à des faibles voltages. Les tensions seuil et de saturation qui sont un peu plus faibles pour le système statique comparant au système dynamique films irradiés sous UV, généralement les deux sources présentent des tensions de réponses très élevées avec des effets mémoire

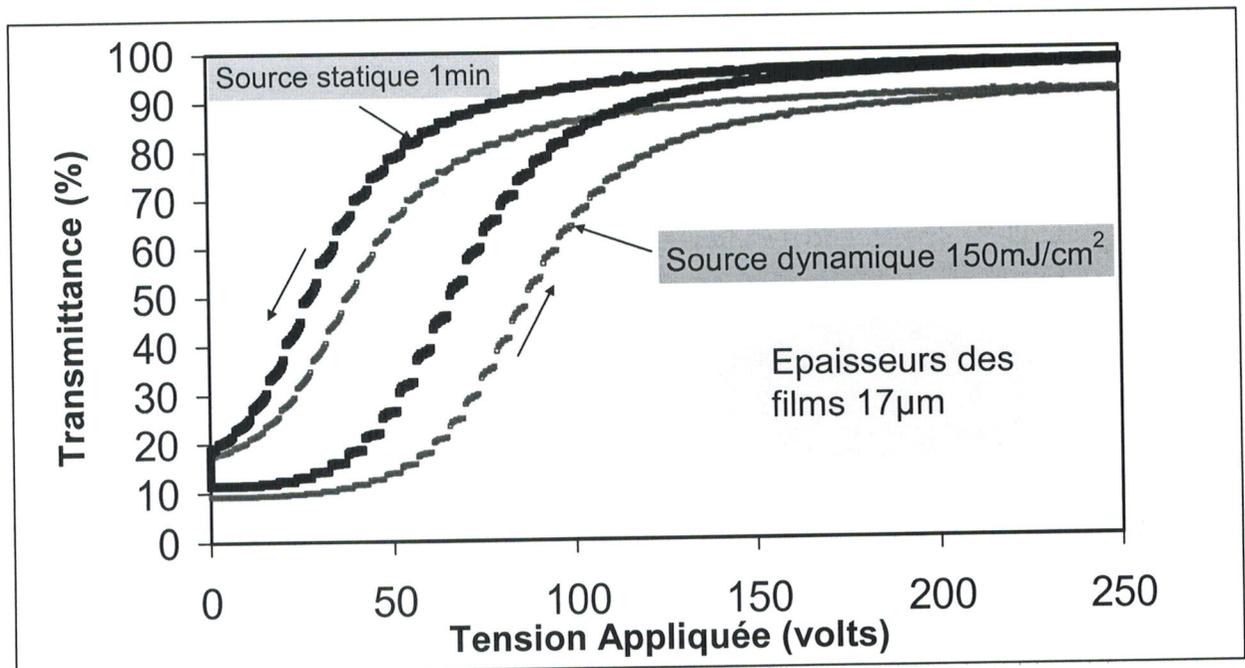


Figure VI-1 : Réponses électro-optiques de deux échantillons TPGDA/E7 (30/70) de même épaisseur, irradiés sous deux sources UV

En parallèle, nous avons suivi les cinétiques de conversion par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ça nous a permis de voir l'allure des évolutions des conversion de la fonction acrylique en fonction de la dose d'irradiation ou du temps d'exposition pour les films irradiés sous la lampe statique. Cette analyse a révélé des taux de conversion élevés supérieur à 95% pour les deux sources d'irradiation UV. Comme l'incorporation du cristal liquide a un effet directe sur la cinétique de polymérisation.

L'analyse par MEB a révélé une morphologie de type gouttelettes « swiss cheese », on observé une polydispersité des tailles et des formes des gouttelettes de cristal liquide ségréguées dans la matrice polymère pour les deux sources d'irradiation UV ; avec la présence d'un grand nombre de gouttelettes interconnectées pour les films irradiés par le système dynamique « minicure ».

La source statique présente un nombre s'objets plus important avec une polydispersité des tailles.

Les processus de polymérisation et séparation de phases sont simultanés et compétitifs, ce qui donne un réseau très hétérogène, donc il se trouve lâche dans une zone et très dense avec un nombre élevé de points de réticulation dans d'autres endroits, ce qui donne

lieux à des tailles et des formes de domaines cristal liquide très différentes ce qui affecte les propriétés électro-optiques.

Différents systèmes Thiol-ène /E7 élaborés par différentes sources d'irradiation ont été étudiés. Les résultats IR corrélés à ceux de la transmission par UV-visible conduisent à l'hypothèse d'un changement de configuration des gouttelettes de cristaux liquides après dilution du système par ce dernier :

Le suivi de la cinétique de polymérisation a montré que la miscibilité du mélange initiale a un effet direct et important sur leurs conversions. Pour un système moins miscible dû à la présence d'un photoamorceur de taille et de masse importante, le processus de polymérisation devient plus rapide par dilution en augmentant la teneur en cristal liquide. Pour les systèmes plus miscibles la dilution par le E7 diminue la vitesse de polymérisation ce qui est en corrélation avec les lois de la cinétique de polymérisation.

La transmission de ces films varie suivant la composition du mélange, la nature de la source d'irradiation ainsi que le choix judicieux du photoamorceur. Pour une même composition du système, les films irradiés par la source d'irradiation Hanovia (son domaine spectrale tend vers le visible) ont un effet diffusant important comparés à ceux irradiés sous d'autres sources.

A travers l'analyse par la microscopie électronique à balayage on a pu justifier les résultats obtenus précédemment. L'augmentation de la teneur en cristal liquide a révélé des tailles de gouttelettes ségréguées importantes donnant un effet diffusant important. On a aussi constaté par les photographies déjà acquises que la taille des gouttelettes n'est plus de l'ordre des nanomètres quand la teneur en E7 dépasse 35%.

Les résultats de la DSC ont montré que le cristal liquide n'est plus soluble au sein de la matrice polymère au-delà de 29% en E7. Comme on a constaté que la fraction de cristal liquide ségrégué augmente lorsque le pourcentage en cristal liquide augmente.

En comparant les deux systèmes Thiol-ène/E7 et TPGDA/E7 on a conclu :

Dans les acrylates, les monomères s'additionnent pour former une longue chaîne de polymère qui enduret le matériel. La rapidité du processus donne lieu à la formation d'un réseau polydispersé avec des objets interconnectés où les gouttelettes ont une forme

d'ellipse. Dans les Thiolènes, le mécanisme d'addition ou de polymérisation est lent et plus complexe, créant des gouttelettes du cristal liquide de forme sphériques avec une dispersité uniforme, la conversion du monomère au polymère est très élevée. Cette structure ordonnée est cause des caractéristiques performantes de ces matériaux, telle qu'elle réduit la diffusion de la lumière et la commutation sous application d'une tension.

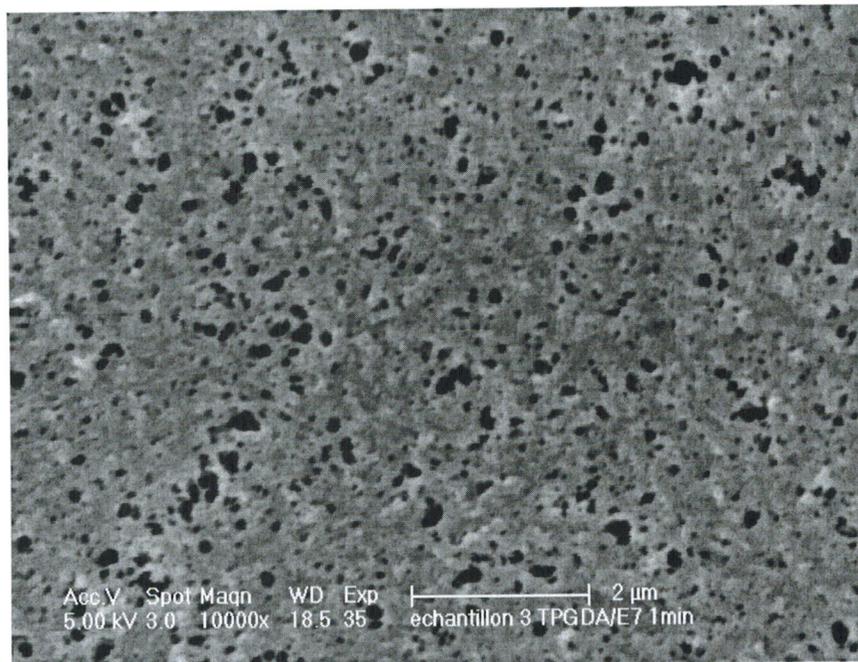


Figure VI-2.. : Morphologie du système TPGDA/E7 (30/70)

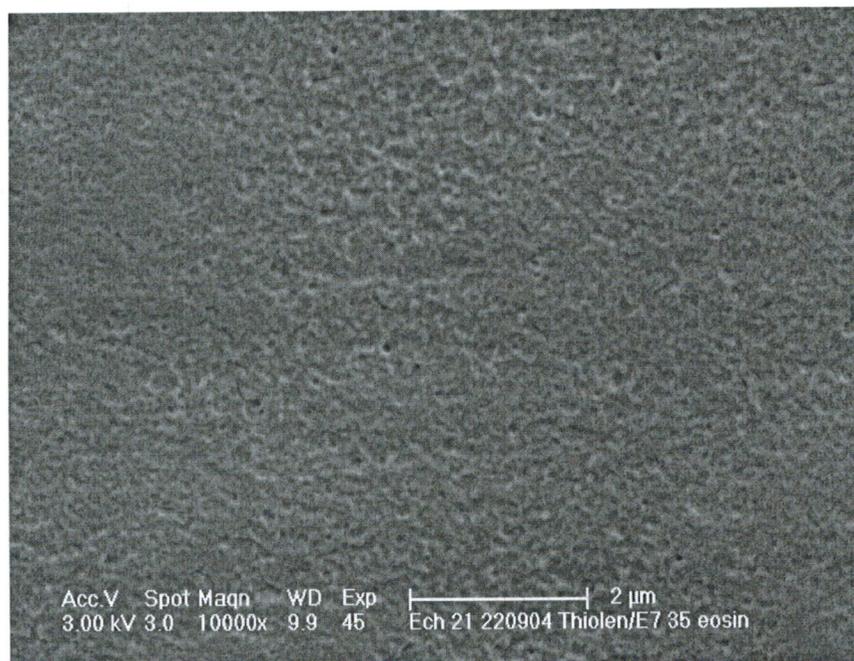


Figure VI-2.. : Morphologie du système Thiolène/E7 (65/35)

***REFERENCES
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. D. A. Higgins, *Probing the Mesoscopic Chemical and Physical Properties of Polymer-Dispersed Liquid Crystals. Adv. Mat.* **12**, 251 (2000).
7. *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (eds.), Wiley-VCH, Weinheim (1998).
8. P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions For Large Area Light Valves and Displays*, Singapore (1995).
9. H. S. Kitzerow, *Liq. Cryst.* **16**, 1 (1994).
10. J. W. Doane, *Polymer Dispersed Liquid Crystal Displays*, dans: *Liquid Crystals: Their Applications and Uses*, B. Bahadur (Ed.) World Scientific, Singapore (1990).
11. Site Saint-Gobin.Glass : <http://www.sggpriva-lite.com>
12. B.-G. Wu, J. L. West, J. W. Doane, *Angular discrimination of light transmission through polymer-dispersed liquid-crystal films. J. Appl. Phys.* **62**, 3925 (1987)
13. H. Nomura, S. Suzuki, Y. Atarashi, *Electrooptical Properties of Polymer Films Containing Nematic Liquid Crystal Microdroplets. Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 522 (1990).
14. J. L. West, *Polymer-Dispersed Liquid Crystals Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **157**, 427 (1988)
15. S. D. Heavin, B.M. Fung *SPIE* **1455**, 13 (1991).
16. H. Kicueji, F. Usui, T. Kajiyama, *Polym. J.* **28**, 35 (1996).
17. B. K. Kim, Y. S. Ok, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **32**, 561 (1994).
18. N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, *A Light Control Film Composed of Liquid Crystal Droplets Dispersed in a UV-Curable Polymer. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **146**, 1 (1987).
19. K. Mimura, K. Sumiyoshi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **333**, 23 (1999).

20. *Introduction to Liquid Crystals*, E. B. Priestly, P. J. Wojtowicz, P. Sheng (Eds), Plenum, New York (1974).
21. *Thermotropic Liquid Crystals*, G. W. Gray (Ed), Crit. Rep. Appl. Chem. **22**, John Wiley, New York (1987).
22. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge (1992).
23. P. G. De Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed., Clarendon Press Oxford (1993).
24. P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals – Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, London (1995).
25. S. Kumar (ed.) *Liquid Crystals in the nineties and beyond*, Word Scientific, Singapore (1995).
26. A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer (eds.) *Polymer Liquid Crystals*, Academic Press, New York (1982).
27. D. Coates, *J. Mater. Chem.* **5**, 2063 (1995).
28. B. Scheuble, *Kontakte* (Darmstadt), SID (1989).
29. J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead, B. G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165**, 511 (1988).
30. Merck, *Licrilit brochure* (1994) : H. A. Tarry, *The Refractive Indices of Cyanobiphenyl Liquid Crystals*, Merck Ltd, Merck House, Poole (1967).
31. L. Zeyong, S. D. Heavin, B. M. Fung, *SPIE* **1665**, 13 (1992).
32. J. Ding, Y. Yang, *Birefringence Patterns of Nematic Droplets. Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 9A, 2837 (1992).
33. J. Ding, H. Zhang, J. Lu, Y. Yang, *Restructuring of Polymer-Dispersed Nematic Droplets in External Electric Field. Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 4A, 1928 (1995).
34. C. A. Mc Farland, J. L. Koenig, J. L. West, *Appl. Spectr.* **47**, 588 (1993).
35. E. Berggren, C. Zannoni, C. Chiccoli, P. Pasini, F. Seteria, *Phys. Rev. E* **49**, 614 (1994).
36. F. Yamada, A. Nishikai, Y. Taira, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **329**, 357 (1999).
37. Chapitre 2 (Recipes) *Liquid Crystals Dispersion*. P.S. Drzaic World Scientific
38. P. Nolan, E. Jolliffe, D. Coates, *SPIE* **2408**, 2 (1995).

39. F. Nicoletta, M. Santangelo, H.-A. Hakemi, C. Caruso, G. Chidichimo, *On the Onset of Phase Separation in Polymer Dispersed Liquid Crystal Films*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **299**, 353 (1997).
40. 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).
41. S. J. Im, J. H. Sung, W. Y. Park, D. S. Sakong, *Syn. Met.* **71**, 2203 (1995).
42. Z. Huang, G. Chidichimo, A. Golemme, H. A. Hakemi, M. Santangelo, F. P. Nicoletta, *Liq. Cryst.* **23**, 519 (1997).
43. J. P. Fouassier, J. F. Rabek (eds.), *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Volume 1 (*Fundamentals and Methods*), Elsevier Applied Science, London (1993).
44. J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring – Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers, München (1995)
45. Thèse doctorat de Mlle. Leila Benkhaled, Université de Lille (2004).
46. F. Gyselinck, U. Maschke, A. Traisnel, X. Coqueret, *Electro-optical, spectroscopie, and calorimetric investigation of electron beam- and ultraviolet-cured PDLC*. *Liq. Cryst.* **27**, 421 (2000).
47. J. D. Margerum, A. M. Lackner, J. H. Erdmann, E. Sherman, *SPIE* **1455**, 27 (1991).
48. A. M. Lackner et al., *SPIE* **1080**, 53 (1989).
49. A. M. Lackner et al., *Japan Display*, 400 (1989).
50. E. Nastal, E. Zuranska, M. Mucha, *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 455 (1999).
51. V. G. Nazarenko, S. Sarala, N. V. Madhusudana, *Kinetics of Droplet Formation in UV-Cured Polymer-Dispersed Liquid Crystal Films*. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 2641 (1994).
52. D. E. Lucchetta, R. Karapinar, A. Manni, F. Simoni, *Phase-only modulation by nanosized polymer-dispersed liquid crystals*. *J. Appl. Phys.* **91**(9), 6060 (2002).
53. D. E. Lucchetta, O. Francescangeli, L. Lucchetti, F. Simoni, *Liq. Cryst.* **28**, 1793, (2001).
54. D. E. Lucchetta, L. Lucchetti, L. Gobbi, F. Simoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **360**, 93, (2001).
55. A.J. Lovinger, K. R. Amundson, D.D. Davis, *Morphological Investigation of UV-Curable Polymer-Dispersed Liquid-Crystal*. *Chem. Mater.* **6**, 1726 (1994).

56. A. M. Klosterman, R. T. Pogue, M. G. Schmitt, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, D. Tomlin, R. I. Sutherland, T. J. Bunning, *MRS Proc.* **559**, 129, (2001).
57. R. L. Sutherland, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, S. A. Siwecki, S. Chandra, T. J. Bunning, *Proc. SPIE* **4463**, 1 (2001).
58. K. Kato, K. Tanaka, S. Sakai, S. Tsuru, *Soc. Inf. Display* **2**, 37 (1994).
59. L. H. Domash, G. P. Crawford, A. C. Ashmead, R. T. Smith, M. M. Popovich, J. Storey, *Proc. SPIE* **4107**, 46 (2000).
60. S. Matsumoto, Y. Sugiyama, S. Sakata, T. Hayashi, *Liq. Cryst.* **27**, 649 (2000).
61. L. V. Natarajan, C. K. Shepherd, D. M. Brandelik, R. L. Sutherland, S. Chandra, V. P. Tondiglia, D. Tomlin, T. J. Bunning, *Chem. Mater.* **15**(12), 2477 (2003).
62. Chapitre 5 : *Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals* dans *Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals*, H. L. Ong (ed), Series on Liquid Crystals Volume 2, World Scientific, Singapore (1997).
63. R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, T. J. Bunning, W. W. Adams, *Electrically switchable volume gratings in polymer-dispersed liquid crystals. Appl. Phys. Lett.* **64**(9), 1074 (1994).
64. R. L. Sutherland, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, T.J. Bunning, *Chem. Mater.* **5** (10), 1533 (1993).
65. Y.-Q. Lu, F. Du, S.-T. Wu, *Polarization switch using thick holographic polymer-dispersed liquid crystal grating. J. Appl. Phys.* **95**(3), 810 (2004).
66. L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 83, (2000).
67. P. A. Kossyrev, G. P. Crawford, *Formation dynamics of diffraction gratings in reactive liquid crystals. Appl. Phys. Lett.* **79**(3), 296 (2001).
68. D. E. Lucchetta, L. Criante, F. Simoni, *Optical characterization of polymer dispersed liquid crystals for holographic recording. J. Appl. Phys.* **93**(12), 9669 (2003).
69. R. L. Sutherland, L.V. Natarajan, V. P. Tondiglia, T. J. Bunning, *Handbook of Advanced electronic and Photonic Materials and devices*, Nalwa, Acad. Press, San Diego, **7**, 68 (2000).
70. G. P. Crawford, *Optics and Photonic News* **14**, 54 (2003).
71. T. Kyu, D. Nwabunma, H.-W. Chiu, *Phys. Rev. E* **63**, 061802 (2001).
72. R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, T. J. Bunning, *Phenomenological model of anisotropic volume hologram formation in liquid-crystal-photopolymer mixtures. J. Appl. Phys.* **96**(2), 951 (2004).

73. D. Coates, S. Greenfield, I. C. Sage, G. Smith, *Proc. SPIE* **1257**, 37 (1990).
74. P. S. Drzaic, A. M. Gonzales, *Refractive index gradients and light scattering in polymer-dispersed liquid crystal films. Appl. Phys. Lett.* **62**, 1332 (1993).
75. J.-W. Han, T. J. Kang, G. Park, *J. the Korean Physical Society* **36**, 156 (2000).
76. G. P. Montgomery, J. L. West, W. Tamura-Lis, *Light scattering from polymer-dispersed liquid crystal films: Droplet size effects. J. Appl. Phys.* **69**, 3, 1605 (1991).
77. J. L. West, *ACS Symposium Series* **435**, Chapitre 32, 475 (1990).
78. A. Miyamoto, H. Kikuchi, Y. Morimura, T. Kajiyama, *New Polymeric Mater.* **2**, 1, 27 (1990).
79. K. Amundson, A. von Blaaderen, P. Wiltzius, *Phys. Rev. E* **55**, 1646 (1997).
80. S. C. Jain, D. K. Rout, S. Chandra, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **188**, 251 (1990).
81. U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 1547 (1995).
82. U. Maschke, A. Traisnel, J. D. Turgis, X. Coqueret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **299**, 371 (1997).
83. U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B 105**, 262 (1995).
84. J. Erdmann, J. W. Doane, S. Zumer, G. Chidichimo, *SPIE* **1080**, 32 (1989).
85. B.-G. Wu, J. H. Erdmann, J. W. Doane, *Liquid Crystal* **5**, 1453 (1989).
86. P. S. Drzaic, A. Muller, *Liquid Crystals* **5**, 1467 (1989).
87. H. Murai, T. Gotoh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **226**, 13 (1993).
88. J. H. Erdmann, A. M. Lackner, E. Sherman, J. D. Margerum, *SID* **1**, 57 (1993).
89. C. A. Mc Farland, J. L. Koenig, J. L. West, *Appl. Spectr.* **47**, 588 (1993).
90. A. M. Lackner, J. D. Margerum, E. Ramos, K.-C. Lim, *SPIE* **1080**, 53 (1989).
91. R. Atkins, J. West, *SPIE* **1665**, 280 (1992).
92. J. De Baets et al., Rapport University of Gent, Gent, Belgium, Dainippon Ink and Chemicals, Saitama, Japan.
93. R. Yamaguchi, N. Sudo, S. Sato, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **262**, 119 (1995).
94. R. Yamaguchi, S. Sato, *Liq. Cryst.* **14**, 929 (1993).

95. R. Yamaguchi, S. Sato, *New Organic Material of Bis(benzylidene)cycloalkanone Derivatives for Efficient Optical Second-Harmonic*. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 254 (1992).
96. R. Yamaguchi, H. Ookawara, S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1093 (1992).
97. R. Yamaguchi, S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 616 (1991).
98. R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, *Studying Polymer-Dispersed Liquid Crystal Formation by FTIR Spectroscopy 2 Phase Séparation and Ordng. Macromolecules* (2000).
99. W. Bentley, J. L. Koenig, *Studying the Curing Kinetics of Diacrylate by Using infrared Spectroscopy. Appl. Spectroscopy* **51**, 1453 (1997).
100. R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, "FTIR Imaging Studies of a new Two-Step Process To Produce Polymer Dispersed Liquid Crystal Studying Polymer-Dispersed Liquid-Crystal Formation by FTIR Spectroscopy 2 Phase Séparation and Ordng." *Macromolecules* **32**, 8989 (1999).
101. TaiY.Lee, Todd M. Roper, and C.E. Hoyle. *Thiol-Ene Photopolymerization Kinetics of Vinyl Acrylate/Mutifunctional Thiol Mixture. Macromolecules* **37**, 3606 (2004)
102. C.H Noh, J.E. Jung, J.Y. Kim, D.S. Sakong and K.S. Choi, "A Study on the Morphology and Electro-optic Properties of Liquid Crystal-Polymer Composite Film. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **237**, 299(1993)
103. H.R. Wilson, *Solar Energy*, **49** N°5, 435 (1992).
104. R. A. Vaia, D. W. Tomlin, M.D. Schulte, T.J. Bunning, *Polymer* **42**, 1055 (2001).
105. R. T. Poguea, L. V.Natarajan, S. A. Siweckia, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, T. J. Bunning, *Polymer* **41**, 733 (2000).
106. M. De Sarkar, N. L. Gill, J. B. Whitehead, G. P. Crawford, *Macromolecules* **36**, 630 (2003).
107. D. K. Yang, L.C. Chien, Y. K. Fung, Chap. 5, *Materials and Applications*, 103 (1996).
108. H. A. Wilderbeek, M. G. M. van der Meer, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *J. Phys. Chem. B*, **106**,12874 (2002).
109. G.Teyssède, C.Lacabanne, Caractérisation des polymères par analyse thermique, Technique de l'ingénieur, AM 3274.
110. Données de Merck, LTD
111. Thèse de doctorat de M. Frédérick Roussel, Université du Littoral à Dunkerque (2000).

112. C. H. Noh, J. E. Jung, Y. W. Jin, D. S. Sakong, *Syn. Met.* **71**, 2253 (1995).
113. C. Serbutoriez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. A. M. A. Paulissen, F. J. Touwslager, *Liq. Cryst.* **22**, 145 (1997).
114. J. D. LeGrange, S. A. Carter, M. Fuentes, J. Boo, A. E. Freeny, W. Cleaveland, T. M. Miller, "Dependence of the electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystals on the photopolymerization process" *J. Appl. Phys.* **81**, 5984 (1997).
115. L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, R. Benmouna, L. Mechernene, A. Berrayah, X. Coqueret, U. Maschke, "Time relaxation of the light transmission of PDLC films", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **412**, 519 (2004)
116. F. Z. ABDOUNE, L. Benkhaled, X. Coqueret, U. Maschke and L. Mechernene, "Effects of ultraviolet-curing conditions on the electro-optical behavior of polymer dispersed liquid crystal films", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **422**, 163 (2004)
117. SAIC Magazine, "In pursuit of high-performance materials", (2004).
118. C. Ferbutoviez, J. G. Klooserboer, H. M. J. Boots, and F. J. Touwslager, "Polymerization – induced phase separation 2. Morphology of polymer – dispersed liquid crystal thin films", *Macromolecules*, 29,7690, (1996).
119. Thèse de Doctorat de J. T. A. Wilderbeek, Université d'Eindhoven (2001).
120. C. Sivertz, "Studies of the photoinitiated addition of mercaptans to olefins", *J. Phys. Chem.* **63**, 34, (1959).
121. Chapitre 1, "Thermodynamics of polymerisation", H. Sawada, (Ed) Marcel Dekker Inc, New York, (1976).
122. S. Matsumoto, Y. Sugiyama, S. Sakata and T. Hayashi, "Electro-optic effect, propagation loss and switching speed in polymers containing nano-sized droplets of liquid crystal.", *Liquid crystals*, **27**, 649 (2000)
123. G. W. Smith, "Cure parameters and phase behaviour of an ultraviolet-cured polymer-dispersed liquid crystal", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **196**, 89 (1991)
124. G. W. Smith, "A calorimetric study of phase separation in liquid crystal/matrix systems : Determination of the excess specific heat of mixing", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **239**, 63 (1994).

PUBLICATIONS
ET
COMMUNICATIONS

Publications

- 1.) Time Relaxation of the light transmission of PDLC films,
L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, R. Benmouna, A. Berrayah, L. Méchernène, X. Coqueret, U. Maschke.
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **412**, 1087 - 1093 (2004).

- 2.) Physico-chemical characterization of ultra-violet and electron beam cured polymer/liquid crystal films,
L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, R. Benmouna, L. Méchernène, A. Berrayah, X. Coqueret, U. Maschke.
Article dans les actes du colloque allemand sur les cristaux liquides (31. Arbeitstagung Flüssigkristalle, mars 2003, Mayence, Allemagne).

- 3.) Thermophysical investigation of PDLC materials prepared by polymerization induced phase separation,
L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, L. Méchernène, X. Coqueret, U. Maschke.
Article dans les actes du colloque allemand sur les cristaux liquides (32. Arbeitstagung Flüssigkristalle, mars 2004, Halle (Saale), Allemagne).

- 4.) Development of electro-optical devices exhibiting high spectral selectivity for telecommunication applications,
F.Z. Abdoune, T. Bouchaour, V. Rachet, P. Feneyrou, P. Le Barny, X. Coqueret, U. Maschke.
Article dans les actes du colloque allemand sur les cristaux liquides (32. Arbeitstagung Flüssigkristalle, mars 2004, Halle (Saale), Allemagne).

- 5.) Effects of ultraviolet-curing conditions on the electro-optical behavior of polymer dispersed liquid crystal films,
F.Z. Abdoune, L. Benkhaled, L. Méchernène, X. Coqueret, U. Maschke.,
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **422**, 163-172 (2004).

- 6.) Electro-optical and morphological properties of ultraviolet- and electron beam-cured monomer/liquid crystal mixtures,
L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, L. Méchernène, A. Traisnel, X. Coqueret, U. Maschke.
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **422**, 153-162 (2004) .

- 7.) Effect of the photoinitiator on the electro-optical properties of UV-cured polymer dispersed liquid crystal films.
R. Benmouna, L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, L. Méchernène, A. Berrayah, X. Coqueret, U. Maschke.
Liq. Cryst., accepté pour publication.

Communications

- 1.) Time decay of the off-state transmission of UV- and EB-cured PDLC films,
L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, R. Benmouna, L. Méchernène, A. Berrayah, X. Coqueret, U. Maschke,
Communication par affiche, 30 juin-5 juillet 2002, 19th International Liquid Crystal Conference, Edimbourg, Ecosse.

- 2.) Etude des processus de relaxation de la transmittance de certains films PDLC,
L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, R. Benmouna, L. Méchernène, A. Berrayah, X. Coqueret, U. Maschke,
Communication par affiche, 6 février 2003, 6^{ème} Journée Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.

- 3.) Caractérisation de films PDLC préparés par la méthode de séparation de phases induite par polymérisation,
L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, L. Méchernène, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke,
Communication par affiche, 6 février 2003, 6^{ème} Journée Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.

- 4.) Physico-chemical characterization of ultra-violet and electron beam cured polymer/liquid crystal films,
L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, R. Benmouna, L. Méchernène, A. Berrayah, X. Coqueret, U. Maschke,
Communication par affiche, 19-21 mars 2003, 31^{ème} congrès allemand sur les cristaux liquides, Mainz, Allemagne.

- 5.) Kinetics of phase separation of uv-cured PDLC films monitored by measuring electro-optical properties,
F.Z. Abdoune, L. Benkhaled, L. Méchernène, X. Coqueret, U. Maschke,
Communication par affiche, 13-19 septembre 2003, 10thInternational Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals, Aussois, France.

- 6.) Effect of curing process on the electro-optical, thermo-physical and morphological properties of PDLC films,
L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, L. Méchernène, X. Coqueret, U. Maschke,
Communication orale, 13-19 septembre 2003, 10thInternational Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals, Aussois, France.

- 7.) Influence du type de rayonnement sur les propriétés physico-chimiques des films PDLC,
L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, L. Méchernène, X. Coqueret, U. Maschke,

- Communication par affiche, 23-25 septembre 2003, 11^{ème} Colloque Francophone sur les Cristaux liquides, Dunkerque, France.
- 8.) La cinétique de la séparation de phases des films PDLC élaborés par rayonnement UV,
F.Z. Abdoune, L. Benkhaled, L. Méchernène, X. Coqueret, U. Maschke,
Communication par affiche, 23-25 septembre 2003, 11^{ème} Colloque Francophone sur les cristaux liquides, Dunkerque, France.
- 9.) Investigation of an ultraviolet-cured monomer /liquid crystal mixture,
F.Z. Abdoune, L. Benkhaled, L. Méchernène, X. Coqueret, U. Maschke,
Communication par affiche, 16-17 mars 2004, 7^{ème} Journées Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.
- 10.) Etude de la morphologie des composés polymères / cristaux liquides,
F.Z. Abdoune, L. Benkhaled, L. Méchernène, X. Coqueret, U. Maschke,
Communication par affiche, 16-17 mars 2004, 7^{ème} Journées Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.
- 11.) Characterization of polymer dispersed liquid crystal films prepared by radiation curing
L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, L. Mechernene, X. Coqueret, U. Maschke,
Communication par affiche, 16-17 mars 2004, 7^{ème} Journées Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.
- 12.) Development of electro-optical devices exhibiting high spectral selectivity for telecommunication applications,
F.Z. Abdoune, T. Bouchaour, V. Rachet, P. Feneyrou, P. Le Barny, X. Coqueret, U. Maschke,
Communication par affiche, 24-26 mars 2004, 32^{ème} congrès allemand sur les cristaux liquides, Halle(Saale), Allemagne.

- 13.) Thermo-physical investigation of PDLC materials prepared by polymerization induced phase separation,
L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, L. Méchernène, X. Coqueret, U. Maschke,
Communication orale, 24-26 mars 2004, 32^{ème} congrès allemand sur les cristaux liquides, Halle(Saale), Allemagne.
- 14.) Matériaux composites cristaux liquides et polymères par polymérisation sous rayonnement
L. Benkhaled, F.Z. Abdoune, L. Méchernène, S. K. Slimane, R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, X. Coqueret, et U. Maschke,
Communication orale, 24-25 mars 2004, 2^{ème} colloque du club PolyRay à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Villeneuve d'Ascq, France.
- 15.) Nanocomposite PDLC materials based on thiolene/liquid crystal blends
F.Z. Abdoune, T. Bouchaour, V. Racht, P. Feneyrou, P.I. Barny, X. Coquere,
U. Maschke,
Communication par affiche, 04-09 juillet 2004, 20^{ème} International Liquid Crystal Conference, Ljubljana, Slovenie
- 16.) Infrared spectroscopy analysis of polymer/liquid crystal systems
F.Z. Abdoune, L. Benkhaled, L. Mechernene, X. Coqueret, U. Maschek,
Communication par affiche, 04-09 juillet 2004, 20^{ème} International Liquid Crystal Conference, Ljubljana, Slovenie