



Référence :

المرجع :

Mémoire de Magister

Présenté au

Département : Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Spécialité : Sciences des Matériaux

Intitulé : Chimie Physique des Matériaux et Nanomatériaux

Réalisé par :

M. ZAUCHE CHOUAIEB

Thème

Etude comparative des diagrammes de phase de certains systèmes composites à base de polymères/cristaux liquides

Soutenu le : **14/12/2015**

Devant la commission d'examen composée de :

Pr. LAHRECH Mokhtar	Prof.	Univ. Djelfa	Président
Dr. DEROUICHE Yazid	M C. -A-	Univ. Djelfa	Promoteur
Dr. KHARROUBI Mohamed	M C. -A-	Univ. Djelfa	Examineur 1
Dr. AMZERT Sid-Ahmed	Chercheur Principal	CNRB.Ain Oussera	Examineur 2
Dr. BENSATAL Ahmed	M C. -A-	Univ. Djelfa	Examineur 3

Dédicaces

Je dédie ce présent travail à :

- Mes parents qui m'ont soutenu pendant toutes ces années d'études

- À toute ma famille

- À mes professeurs

- À mes amis

- À tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé à réaliser ce document.

Remerciements

A dieu tout grâce, pour nous avoir guidé et honoré par la lumière de la compréhension et de nous avoir accordé la connaissance de la science.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à mon promoteur **Mr Yazid DEROUCHE** pour les conseils fructueux, son suivi permanent, ces conseils et critique constructifs pour mener à terme ce mémoire.

Nous remercions vons envers les membres de jury qui nous honorer pour apprécier notre travail

- ❖ **Mr Lahrech Mokhtar**
- ❖ **Mr Bensatal Ahmed**
- ❖ **Mr Kherroubi Mohamed**
- ❖ **Mr Amzert Sid'Ahmed**

Enfin, nous remercions tout ceux qui de près ou de loin, chacun à sa manière, ont contribué à l'élaboration de ce modeste travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Abréviation

Abréviation	03
-------------------	----

Chapitre I/Généralités

I.1) Les cristaux liquides	04
I.1.a) Historique	04
I.1.b) Généralités sur les Cristaux Liquides	04
I.1.c) Types des Cristaux Liquides	06
I.1.d) Les différentes phases d'un cristal liquide	07
I.1.e) Comportement d'une phase cristal liquide nématique dans un milieu confiné	10
I.1.f) Applications des cristaux liquides	12
I.2) Monomères	15
I.3) Polymères	15
I.3.a) Définition	15
I.3.b) Fonctionnalité	15
I.3.c) Classification des polymères	16
I.3.d) Différents types de polymères	17
I.3.e) Structure des polymères	19
I.3.f) Applications des polymères	19

I.4) La polymérisation radicalaire induite par rayonnement ultraviolet (UV)	20
I.4.a) La rayonnement UV et ses interactions avec la matière	20
I.4.b) Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude	22
I.5) Composites polymères/cristaux liquides	23
I.5.a) Définitions	23
I.5.b) Méthodes de séparation de phases	24
I.6) Conclusion	27

Chapitre II/Diagrammes de phases

II.1) Diagrammes d'état des systèmes polymères /CL (Cas : polymère linéaire)	28
II.1.a) Le modèle du réseau : équation de Flory – Huggins	28
II.1.b) Le modèle d'ordre nématique de Maier-Saupe	33
II.1.c) Mélange polymère linéaire/CL (Théorie)	34
II.2) Conclusion	37

Chapitre III/Matériaux et techniques expérimentales

III.1) Matériaux utilisés	38
III.1.a) Monomères : poly propylène-glycol-diacrylate (PPGDA)	38
III.1.b) Cristal liquide nématique E7	39
III.1.c) Le photo-amorceur – Darocur1173	41
III.2) Elaboration des polymères et des systèmes polymères/cristaux liquides	41
III.3) Techniques d'analyses expérimentale	42
III.3.1) la source d'irradiation UV.....	43
III.3.2) ATG (L'analyse thermogravimétrique)	44
III.3.2.a) Principe et instrumentation	44
III.3.3) DSC (analyse calorimétrique différentielle à balayage)	46
III.3.3.a) Principe et instrumentation	46
III.3.3.b) Thermogrammes	48
III.3.4) Microscope à Optique Lumière Polarisée (MOP)	49

III.3.4.a) Principe et dispositif expérimentale	49
III.4) Conclusion	51

Chapitre IV/Résultats et discussions

IV.1) Etude par analyse thermogravimétrique (ATG)	52
IV.2) Etude thermophysique par Calorimétrie différentielle à balayage	53
IV.3) Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)	54
IV.4) Analyse par microscopie optique à lumière polarisée	56
IV.5) Analyse par microscopie optique à lumière polarisée	58
IV.5.a) Diagramme de phases des systèmes monomères/E7 (effet de la masse molaire)	59
IV.5.b) Etude de la morphologie	62
IV.6) Analyse par spectroscopie UV- Visible	66
IV.6.a) Analyse du CL nématique E7	66
IV.6.b) Analyse des mélanges monomères/CL	68
IV.7) Conclusion_.....	70

Conclusion générale

Conclusion générale	72
---------------------------	----

Résumé

Résumé	74
--------------	----

Bibliographie

Bibliographie	75
---------------------	----

Liste des figures

Liste des figures	80
-------------------------	----

Liste des tableaux

Liste des tableaux	83
--------------------------	----

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail qui s'inscrit dans la thématique « étude comparative des diagrammes de phases de certains systèmes composites à base de polymères/cristaux liquides » poursuit et complète les études déjà entreprises concernant l'élaboration et la caractérisation des mélanges polymères/cristaux liquides connus sous l'abréviation PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals).

Les travaux de ce mémoire ont été menés dans le cadre d'une collaboration entre Unité Matériaux et Transformation (UMET - CNRS), située à l'Université Lille 1 - Sciences et Technologies à Villeneuve d'Ascq, France et Université de Djelfa, Algérie.

Les films PDLC, découverts dans les années 1980 par Craighead [1], Ferguson [2, 3] et Doane [4, 5]. Ce sont des matériaux solides plus ou moins flexibles, élaborés par des procédés de séparation de phase, qui se présentent sous la forme de films minces constitués d'une dispersion de domaines micrométriques remplis de molécules de cristal liquide nématique [1], appelées gouttelettes, dans une matrice polymère. 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.

On étudie les propriétés physico-chimiques et structurales des matériaux initiaux utilisés à savoir les monomères (TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900), le cristal liquide E7 et les mélanges monomère/CL avant polymérisation. Des mesures ont été effectuées à température ambiante et complétées par une étude en fonction de la température. Ces techniques de mesure ATG, DSC, et MOP. Les résultats obtenus pour les différents monomères et les mélanges monomère/CL sont discutés en fonction de la masse molaire des différents monomères et en fonction de la dilution par le CL E7. Une étude d'analyse de CL E7 ainsi effectuée.

Ce mémoire se divise en quatre chapitres :

- Le premier chapitre comporte des généralités sur la présentation et la définition des propriétés physiques et structurales des matériaux constituant les composites PDLC : les polymères et les cristaux liquides. Le principe, les méthodes d'élaboration et les propriétés des matériaux PDLC sont ensuite exposés.
- Le second chapitre explique les théories qui ont étudiés la transition nématique-isotrope pour un mélange composé d'un polymère amorphe et d'un cristal liquide telle la théorie de Flory-Huggins (le modèle du réseau) et la théorie de Maier-Saupe (le modèle d'ordre nématique).
- le troisième chapitre présente les matériaux utilisés pour réaliser les films PDLC et la méthode d'élaboration de ces composites. Les différents dispositifs expérimentaux de caractérisation des matériaux sont ensuite détaillés ainsi la caractérisation par différentes techniques des produits initiaux à savoir les trois monomères acryliques, le cristal liquide nématique E7 et les mélanges monomères/cristal liquide.
- la présentation et la discussion des résultats expérimentaux des films PDLC obtenus après polymérisation font l'objet du dernier chapitre. Enfin, dans la conclusion sont rassemblés les principaux résultats et les perspectives envisagées pour une poursuite potentielle de ce travail.

ABBREVIATIONS

ABREVIATIONS

CL : Cristaux Liquides

CLE7 : Cristal liquide nématique E7

N : Nématique

S : Smectique

I : Isotrope

M : Monomères

P : Polymères

UV: Ultraviolet

P/CL : polymères/cristaux liquides

TIPS : Séparation de Phases Induite Thermiquement

SIPS : Séparation de Phases Induite par évaporation de Solvant

PIPS : Séparation de Phases Induite par Polymérisation

PDLC : Polymer Dispersed Liquid Crystals

LCST : Lower Critical Solution Temperature

UCST : Upper Critical Solution Temperature

PPGDA : Poly Propylène-Glycol-Diacrylates

TPGDA : Tri Propylène Glycol Diacrylate

PPGDA540 : poly Propylène-Glycol-Diacrylates 540

PPGDA900 : Poly Propylène-Glycol-Diacrylates 900

$C\equiv N$: groupement polaire (Cyano)

Darocur 1173: 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one

IR : Infrarouge

ATG : Analyse Thermogravimétrique

DSC : Analyse Calorimétrique Différentielle à balayage

MOP : Microscope à Optique Lumière Polarisée

T_g : Transition Vitreuse

T_{NI} : Transition Nématique-Isotrope

CHAPITRE I

Généralités

I.1) Les cristaux liquides

I.1.a) Historique

L'étude des cristaux liquides a débuté il y a un peu plus d'un siècle, soit en 1888 lorsqu'un botaniste autrichien, nommé, Friedrich Reinitzer en fit la découverte. Comme c'est très souvent le cas, celle-ci fût faite tout à fait par hasard : Reinitzer étudiait le rôle du cholestérol dans les plantes et c'est en observant le comportement sous l'effet de la température d'une substance organique, le benzoate de cholestéryle, qu'il observa deux points de fusion. En fait, il constata qu'en chauffant son échantillon solide (phase solide), ce dernier se changeait tout d'abord en un liquide trouble (phase cristal liquide), puis s'il continuait d'élever la température, le liquide trouble devenait transparent (phase liquide). En même temps où il fit cette découverte, un physicien allemand nommé Otto Lehmann étudiait le comportement de substances lors de leur cristallisation. Ce dernier fut un des premiers scientifiques à utiliser un microscope polarisant muni d'une platine chauffante. Ainsi, Reinitzer fit part de sa découverte à Lehmann, sachant qu'elle l'intéressait beaucoup, et ce dernier fut donc un des premiers scientifiques à étudier ce qu'il appela lui-même les «cristaux liquides» [6].

I.1.b) Généralités sur les Cristaux Liquides

Un cristal liquide est un état de la matière caractérisé par plusieurs états intermédiaires entre l'état cristallin, constitués d'atomes ou de molécules occupant une position fixe dans l'espace, où l'ordre est total et l'état liquide, où l'ordre est totalement absent [7, 8].

Un cristal liquide est un état cristallin de la matière, appelé phase liquide trouble ou fluide laiteux, optiquement anisotrope et possédant les propriétés d'un liquide (fluidité, formation de gouttelettes, coalescence des gouttes par contact) et celles d'un cristal solide (anisotropie optique, magnétisme électrique, biréfringence).

Une des caractéristiques importantes des CL est leur facilité à s'orienter en raison de leur fluidité et de leur structure ordonnée. Par exemple, l'application d'un champ électrique sur un CL provoque l'induction d'une orientation des molécules CL à l'échelle macroscopique en raison de leurs propriétés électriques [9]. De plus, l'effet d'orientation induit des CL, observé en relation

avec un champ électrique appliqué, est supérieur à ce que l'on observe dans les solides et les liquides [9].

Les CL présentent des propriétés physiques anisotropes dues à leur géométrie et leur nature particulière. Dans le cas des CL nématiques, la tendance des molécules à se diriger le long du directeur entraîne une anisotropie : leurs propriétés dépendent de la direction dans laquelle elles sont mesurées. La nature anisotrope des CL est responsable des propriétés optiques exploitées dans de nombreuses applications. La première de ces propriétés est la biréfringence, ou anisotropie des indices de réfraction. En effet, les cristaux liquides montrent une double réfraction ; c'est-à-dire ils possèdent deux indices de réfraction. La lumière polarisée parallèle au directeur d'orientation possède un indice de réfraction différent de celui de la lumière polarisée perpendiculaire au directeur d'orientation et donc quand la lumière traverse un cristal liquide nématique, elle est divisée en deux composantes, une rapide (axe ordinaire) et une autre lente (axe extraordinaire). Les vitesses des composantes étant différentes, les ondes sont déphasées. La biréfringence Δn est définie par la différence entre les deux indices de réfraction extraordinaire et ordinaire : $\Delta n = n_e - n_o$. Généralement pour les cristaux liquides nématiques la différence Δn est comprise entre 0,005 et 0,5. La seconde propriété des cristaux liquides est l'anisotropie diélectrique définie par $\Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ où $\epsilon_{||}$ et ϵ_{\perp} sont les permittivités moyennes mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique du cristal liquide [10]. Si $\Delta \epsilon > 0$, les molécules s'orientent parallèlement au champ électrique, et si $\Delta \epsilon < 0$ les molécules s'orientent perpendiculairement au champ appliqué.

Les cristaux liquides sont des molécules de type cyanobiphényle possédant un grand axe moléculaire, et donc fortement polarisées. Les molécules représentatives d'un cristal liquide sont extrêmement nombreuses et il reste difficile de fixer une forme générique et des propriétés systématiques. Un cristal est caractérisé par un ordre tridimensionnel d'orientation et de position alors qu'il y a à la fois désordre d'orientation et de position dans un liquide. Ainsi une phase cristal-liquide, appelée phase mésomorphe ou mésophase, est caractérisée par un certain ordre d'orientation des molécules et un désordre de position au moins partiel (figure I.1).

Elles sont généralement :

- ❖ D'une forme allongée, plus longue que large.
- ❖ Rigide en son cœur composé très courants des groupements aromatiques. Ils peuvent être isolés sous forme de bi ou ter phényles ou même de naphthalènes. Le groupement central assure le lien entre les aromatiques, il est généralement rigide et polarisable.

- ❖ Flexible en ses extrémités. Les substituants externes peuvent avoir un effet stérique mais assurent plus largement un rôle donneur électronique.

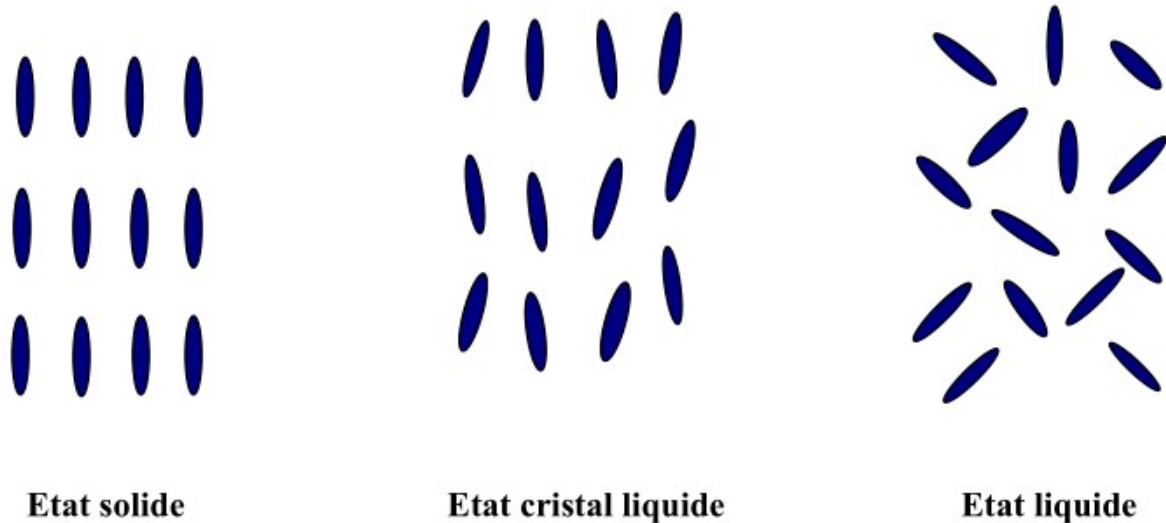


Figure I.1 : L'alignement moyen des molécules dans les états: solide, liquide et cristal liquide.

I.1.c) Types des Cristaux Liquides

Il existe plusieurs types de cristaux liquides [11, 12] dont les principaux sont :

- Les substances qui présentent des propriétés de cristaux liquides dans un certain domaine de température s'appellent **les cristaux liquides thermotropes**. La phase d'un cristal liquide thermotrope change du solide cristallin au cristal liquide quand la température est augmentée au dessus de son point de fusion T . Quand on augmente davantage la température, la phase de ces matériaux change de l'état cristal liquide à l'état liquide isotrope.
- Les composés qui manifestent une phase cristal liquide dépendant de la concentration du mélange sont appelés **les cristaux liquides lyotropes**. Les molécules amphiliques dans l'eau forment une phase qui se range dans cette catégorie.

On peut citer aussi les cristaux liquides polymériques, qui sont des polymères possédant un état cristal liquide.

I.1.d) Les différentes phases d'un cristal liquide

Les cristaux liquides se classent en trois principaux groupes : Smectiques, nématique et cholestérique [13, 14].

☒ La phase smectique

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

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

- ❖ **La phase " smectique-A "** où le directeur est perpendiculaire au plan smectique et il n'y a aucun ordre positionnel particulier dans la couche (voir figure I.2.a).

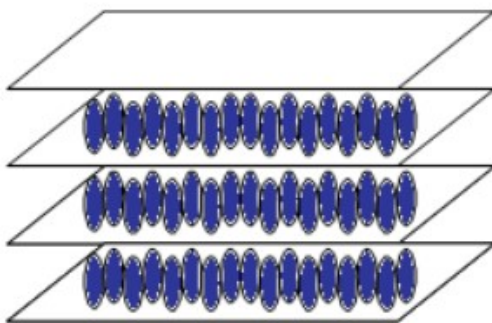


Figure I.2 : a) Structure de la phase

Smectique A

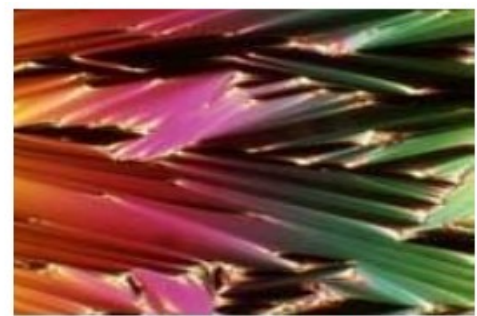


Photo courtesy of
Dr. Mary Neubert LCI- KSU

b) Photo de la phase smectique A par

microscope polarisant

- ❖ Dans la phase " smectique-C ", les molécules sont arrangées comme dans une mésophase smectique-A, mais le directeur est incliné d'un angle constant par rapport au plan smectique (figure I.3.a).

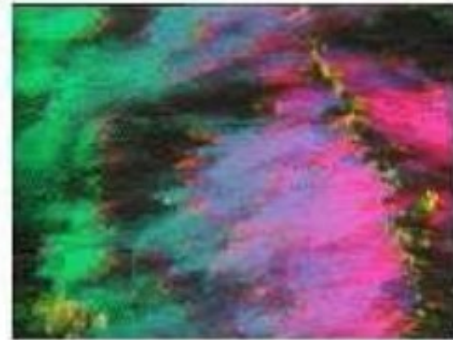
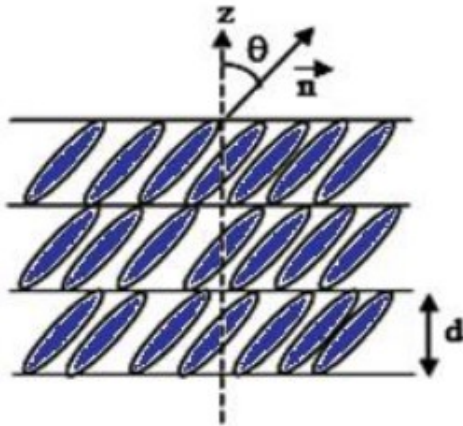


Photo courtesy Dr. Mary Neubert LCI- KSU

Figure I.3 : a) Structure de la phase

b) Photo de la phase smectique C (extraite

*Smectique C**à partir du microscope polarisation)*

Figure I.4) : Positionnement et orientation des molécules dans la phase smectique.

A gauche, un smectique A et à droite un smectique C

☒ La phase nématique

Une phase nématique est une phase dans laquelle les molécules ne présentent pas d'ordre positionnel, c'est-à-dire que leurs centres de gravité sont placés de manière aléatoire dans l'espace, et qu'elles peuvent "couler" librement les unes sur les autres comme dans une phase liquide. Les molécules présentent par contre, en moyenne, un ordre d'orientation de leur grand axe. La direction

moyenne locale des axes moléculaires est alors repérée par un vecteur unitaire \vec{n} . En représentant schématiquement les molécules hématoïques (c'est-à-dire pouvant donner une phase nématique) par des formes elliptiques allongées, une "image microscopique" d'une phase nématique parallèle donnerait le schéma de la figure I.5. Cette phase est la plus connue, la plus simple et aussi celle que l'on retrouve le plus souvent dans les cristaux liquides.

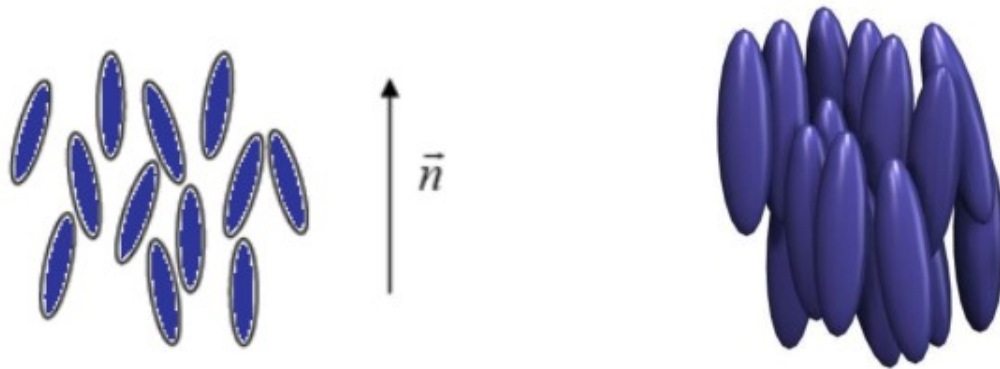


Figure I.5 : Structure de la phase nématique : Dans un domaine, les molécules sont orientées suivant une direction privilégiée n mais l'ordre de positionnement des molécules est similaire à celui existant dans un liquide normal.

☒ La phase cholestérique

Les cristaux liquides cholestériques sont aussi appelés « nématiques chiraux » étant donné qu'ils sont composés de molécules nématiques ayant la particularité de posséder un centre chiral. Ce centre chiral produit des forces intermoléculaires qui alignent les molécules avec un léger angle entre elles. Ceci mène à la création d'une structure hélicoïdale : l'axe directeur tourne progressivement le long d'un axe perpendiculaire que l'on appelle l'axe hélicoïdal. Par conséquent en présence de cette chiralité, un ordre nématique acquiert une torsion spontanée de pas p et d'axe perpendiculaire au directeur. C'est cet ordre nématique chiral qui forme cette phase cholestérique (du nom des esters de cholestérol, naturellement chiraux où il fut observé pour la première fois) figure I.6 et I.7.

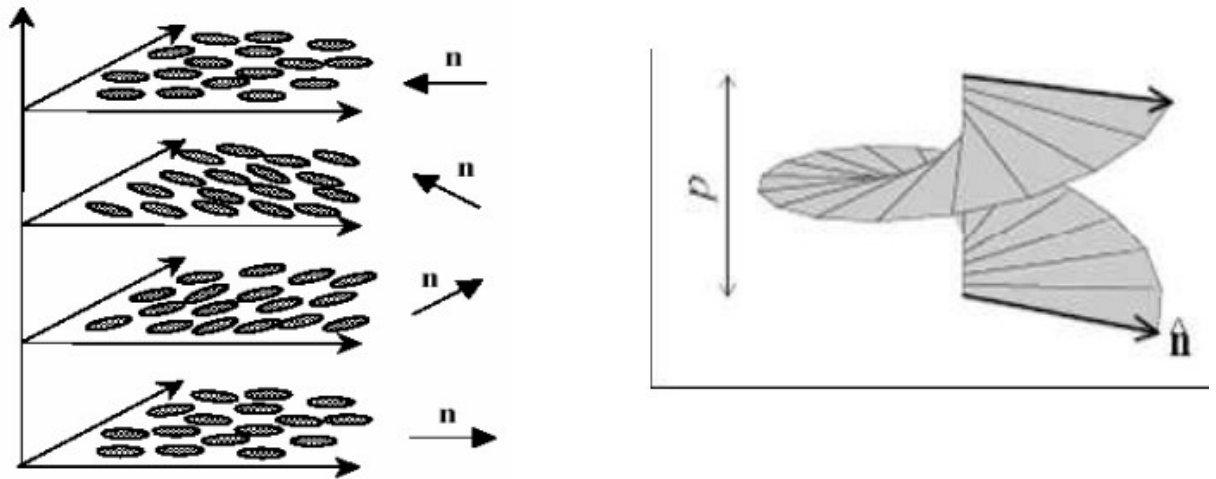


Figure I.6 : a) Structure d'une phase cholestérique b) Orientation du directeur dans une phase cholestérique en fonction du bas de l'hélice.

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



Figure I.7 : c) Positionnement et orientation des molécules dans la phase cholestérique.

I.1.e) 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 [15], par diffusion de la lumière [16] ou par micro spectroscopie infrarouge [17] 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.8) 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.

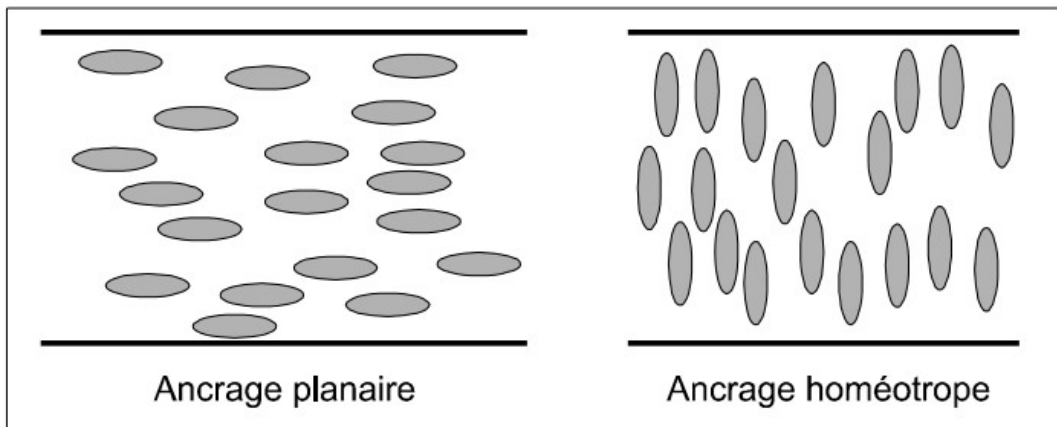


Figure I.8 : Les deux types d'ancrage à l'interface entre le polymère et cristaux liquides.

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.9) 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 [18, 19].

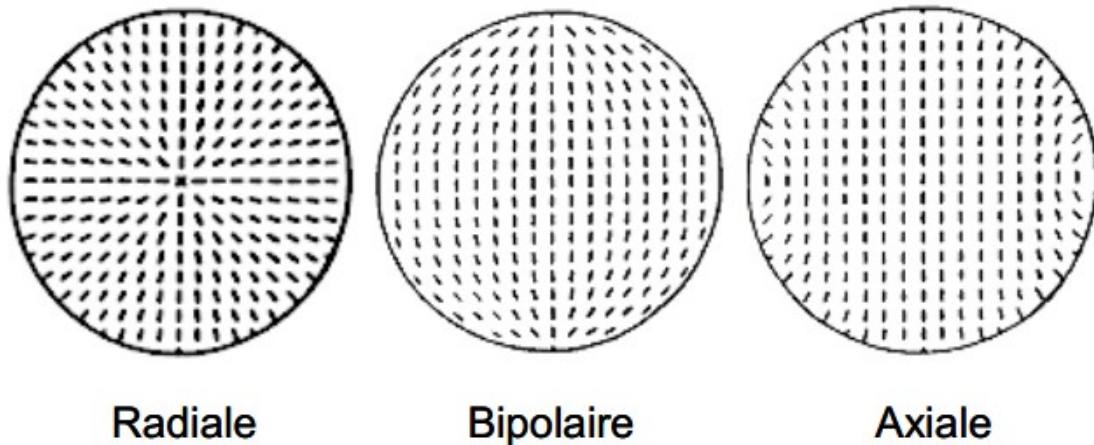


Figure I.9: Les configurations communes pour une gouttelette de cristal liquid.

I.1.f) Applications des cristaux liquides :

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

On utilise pour l'affichage, des cellules TN « twisted nematic » [20] constitués d'un cristal liquide chiral (torsadé) en imposant par exemple un ancrage différent sur les deux faces de la cellule. Ce qui donne une structure hélicoïdale des molécules de cristal liquide le long de l'épaisseur de cette cellule. Cette torsion naturelle forme un guide pour la lumière polarisée. Si le pas de l'hélice est assez grand par rapport à la longueur d'onde de la lumière une lumière polarisée qui entre avec son champ électrique le long des grands axes des molécules voit sa direction de polarisation tourner comme les molécules : c'est l'effet guide d'onde.

On construit de cette façon des cellules à phase nématique torsadée TN. Elles contiennent des molécules formant un guide d'onde qui force la lumière polarisée à tourner d'un angle droit sur l'épaisseur de la cellule. La lumière est polarisée à l'entrée de la cellule, puis analysée à la sortie.

Quand les cristaux liquides sont au repos, leur phase est chirale par l'ancrage aux faces de la cellule, le guide d'onde existe, et la lumière passe. Si on applique un champ électrique entre les

faces de la cellule, la phase nématique bascule, elle se « détache » des parois, et le guide d'onde est détruit en une petite fraction de seconde, si bien que la lumière polarisée ne tourne plus en traversant la cellule, et se fait intercepter par l'analyseur en sortie. La (figure I.10) décrit la disposition des molécules de cristal liquide dans de telles cellules.

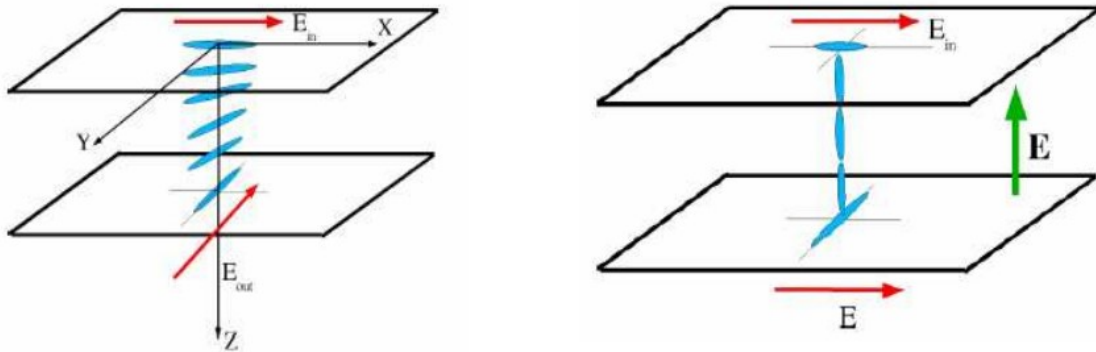


Figure I.10 : Disposition des molécules de cristal liquide dans une cellule TN.

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

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

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

- ✓ L'utilisation des cristaux cholestériques comme détecteurs de température

Les cristaux liquides permettent, en effet, de réaliser des thermomètres grâce à la phase cholestérique. Suite à leurs propriétés optiques, les cristaux liquides cholestériques, vérifient la relation de Bragg et renvoient par conséquent une longueur d'onde de lumière définie en fonction de la longueur du pas de l'hélice formée pas les molécules et de l'angle d'incidence de la lumière

qui les éclaire. Or la longueur du pas de l'hélice est très sensible aux variations de la température. La substance à cristaux liquides ne renverra que la lumière de couleur caractérisée par une certaine longueur d'onde, caractéristique d'une température donnée...

- ✓ En médecine, les cristaux liquides se révèlent très efficaces pour réaliser une vraie " carte de températures "du corps, en transformant les rayons infrarouges émis par la chaleur corporelle en couleurs visibles. On peut ainsi détecter des tumeurs, qui ont une température élevée, ou de visualiser le parcours du sang lorsque l'organisme est soumis à des conditions extrêmes.
- ✓ Les cristaux liquides sont largement utilisés dans l'industrie parce qu'ils peuvent aisément être mis sous forme de films très fins mais néanmoins très efficaces pour des températures élevées, car les influences extérieures sont alors négligeables. Appliqué sur un circuit électronique ou sur un métal il permet d'en visualiser les défauts « points chauds » pour les circuits électroniques ou vice de conductivité thermique pour un métal.
- ✓ Les cristaux liquides sont utilisés de manière un peu plus légère pour fabriquer des tissus, des peintures ou de l'encre qui change de couleur en fonction de la température environnante. Si cela n'apporte pas réellement de réponse à un besoin technologique, on peut considérer que c'est caractéristique de la banalisation de ces nouveaux matériaux.
- ✓ La cagoule de soudage: L'extinction obtenue par le système polariseur/analyseur est de l'ordre de 90 % de la lumière. Le filtre obtenu est donc d'un pourcentage équivalent aux filtres de soudure classiques. De plus, le système passe de l'état clair à l'état obscur rapidement.

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

I.2) Monomères

Le monomère est un matériau qui, en se joignant à d'autres monomères, forme des chaînes de polymère solide. Lorsqu'un photoamorceur s'attaque à une molécule de monomère, il brise une liaison double carbone-carbone ($C=C$). Le monomère devient alors, ce qu'on appelle, un radical libre. Ce dernier, possédant un électron libre, peut le passer à d'autres monomères en s'y attachant, formant ainsi une chaîne qu'on nomme polymère. La chaîne se termine lorsque deux radicaux libres se rencontrent [21, 22]. Un monomère doit comporter au moins un groupe fonctionnel capable de former des liaisons chimiques avec d'autres molécules de monomère. Le nombre de groupes fonctionnels, appelé nombre de fonctionnalité, a une influence très importante sur la structure et les propriétés du polymère. Lorsque nombre de fonctionnalités est de deux, ces monomères sont appelés monomères difonctionnels. Un nombre de fonctionnalité unitaire entraîne la synthèse de polymères linéaires; un nombre de fonctionnalité supérieur permet la formation de polymères réticulés.

I.3) Polymères

I.3.a) Définition:

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples de faible masse moléculaire, liées entre elles par des liaisons covalentes. [23] Les molécules qui s'enchaînent pour former le polymère sont appelées monomères. Lorsqu'un polymère est obtenu à partir de deux ou plusieurs monomères différents, il est appelé copolymère. Dans les cas contraire, on parle alors d'homopolymère.

I.3.b) Fonctionnalité:

La fonctionnalité d'un monomère, c'est-à-dire son nombre de sites réactifs, est une caractéristique très importante. Une molécule de monomère contient au moins un groupe fonctionnel. Chaque groupe contient un ou plusieurs sites réactifs capables de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère.

Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomères possède une fonctionnalité moyenne inférieure à deux, il ne se forme que des composés de faible masse moléculaire ou des polymères formés d'un nombre relativement peu élevé de molécules composantes (oligomères). Une fonctionnalité égale à deux permet la synthèse de polymères linéaires. Ils sont appelés polymères thermoplastiques, car ils ont la particularité de fondre et de se solubiliser dans les solvants organiques.

La polymérisation de mélanges de monomères ayant une fonctionnalité moyenne supérieure à deux, entraîne la formation de réseaux tridimensionnels infinis par rapport à la dimension d'une molécule de polymère thermoplastique. Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieure à deux, génère un point de réticulation reliant plusieurs chaînes de polymère entre elles. Les élastomères et les résines thermodurcissables appartiennent à cette famille de polymères réticulés.

I.3.c) Classification des polymères:

Les polymères peuvent être classés selon différents critères. [24] Ils peuvent être classés selon leur origine. On distingue alors les polymères naturels, artificiels (élaborés chimiquement à partir d'un monomère naturel) ou synthétique (les monomères utilisés n'existent pas dans la nature). Ils peuvent être également classés en fonction des géométries qu'ils adoptent. Ils se différencient alors selon que leur structure est mono, bi ou tridimensionnelle. Mais en vue de leurs applications industrielles, la classification selon leurs propriétés physico-chimique est la plus utilisée. Les polymères se répartissent en trois grandes familles :

- ❖ Les polymères thermoplastiques (ou thermoplastes), qui sont constitués de macromolécules de taille limitée linéaires ou ramifiées. Ils peuvent passer de l'état rigide à l'état malléable par une faible élévation de la température. Ce processus est en général réversible, ce qui confère à ces polymères une certaine facilité de mise en œuvre et de recyclage.
- ❖ Les élastomères, matériaux obtenus à partir des polymères linéaires ayant des liaisons secondaires très faibles. Ces matériaux sont ainsi considérés comme des liquides très visqueux. L'introduction d'un certain nombre de liaisons pontales entre les chaînes confère aux élastomères une structure tridimensionnelle. Leur caractéristique principale est leur

grande déformabilité. Ceci est principalement dû à leur faible densité de réticulation. Par ailleurs, le pontage rend les élastomères difficilement recyclables.

- ❖ Les polymères thermodurcissables, qui sont des polymères fortement réticulés. En effet, leur taux de réticulation est de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères. Ils forment un réseau tridimensionnel et on peut considérer qu'ils ne sont constitués que par une macromolécule d'une taille infiniment grande à l'échelle atomique. Les fortes liaisons qui existent entre les chaînes confèrent à ces polymères une résistance mécanique et une résistance thermique nettement supérieures à celles des thermoplastes. Les polymères thermodurcissables sont insolubles, infusibles et non recyclables.

I.3.d) Différents types de polymères:

Les polymères d'origine biologique sont familiers dans la nature: les muscles se composent de très grandes protéines myosines, les cheveux sont principalement en kératine, et l'ADN et l'ARN sont bien connues comme étant des macromolécules du code génétique [25, 26]. Contrairement aux macromolécules organiques, les polymères synthétiques sont des matériaux qui, par définition, peuvent être préparés dans le laboratoire. Ils peuvent être synthétisés à partir de monomères préparés à partir de produits organiques (hydrocarbures).

La structure d'une macromolécule, du point de vue nature chimique et de point de vue conformation spatiale, a un rapport essentiel avec les propriétés finales attendues pour l'utilisation du matériau (pur ou composite) élaboré à partir de cette macromolécule. L'arrangement moléculaire a un rôle fondamental dans la structure des macromolécules. Une chaîne de polymère représentée simplement en termes de perles liées ensemble (molécules ou monomères), peut avoir plusieurs types de structures (figure I.11) [27].

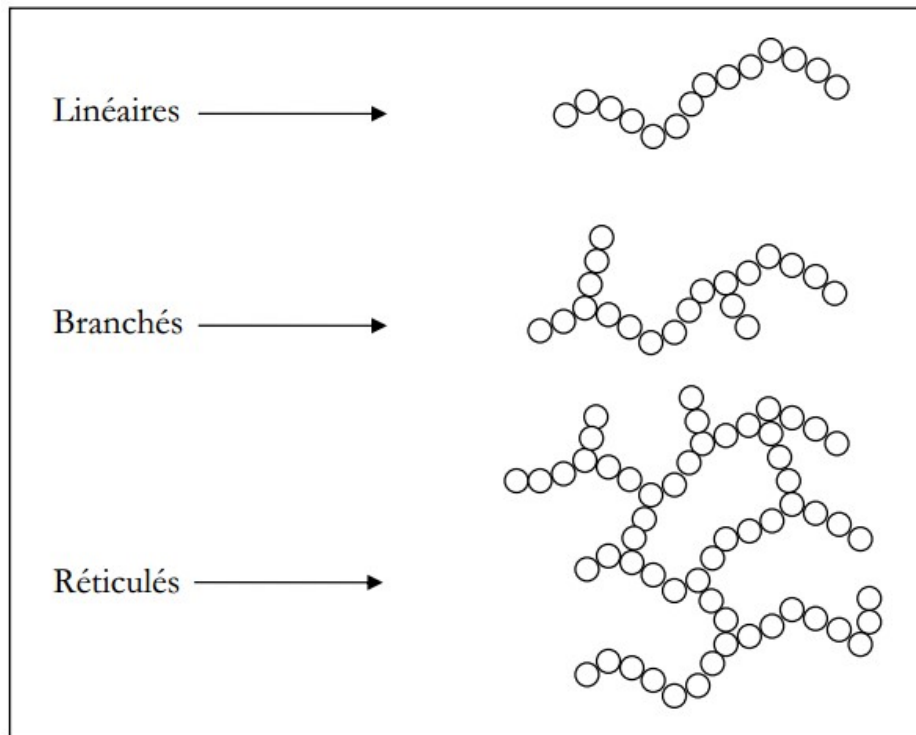


Figure I.11 : Représentation schématiques des différentes structures moléculaires des polymères.

Les polymères linéaires et branchés sont solubles dans les solvants organiques et fusibles. Ces polymères ont un comportement thermoplastique c'est-à-dire qu'ils sont liquides à haute température. Les polymères réticulés constituent des réseaux tridimensionnels insolubles et infusibles : certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale, les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs (fonctionnalité >2).

En présence de solvants, ils gonflent plus ou moins fortement en fonction des caractéristiques du solvant [ex : les polyacrylates]. C'est en étudiant la variation du taux de gonflement pour différents échantillons que l'on peut déterminer la masse moléculaire moyenne entre les liaisons pontales, celle-ci est une moyenne en nombre [28].

I.3.e) Structure des polymères:

Les polymères peuvent être classés selon leur structure:

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

I.3.f) Applications des polymères

Grâce à leur diversité et à leurs nombreuses propriétés mécaniques, thermiques, optiques, électriques et chimiques, les polymères présentent de larges applications. Ils sont ainsi fortement utilisés dans l'industrie de l'emballage, que ce soit l'emballage des produits alimentaires ou à usage ménager ou l'emballage de transport. Ils sont également employés dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, du loisir et de l'agriculture. [29] A des fins industrielles, certains polymères sont modifiés, notamment par addition ou par greffage de réactifs. Les plastiques allégés et les mousses, qui peuvent être considérées comme des mélanges polymère/air, permettent également la création de nouveaux matériaux.

Par ailleurs, les polymères conducteurs [30] font l'objet d'un grand intérêt, notamment dans le secteur de l'électronique. La conductivité de tels matériaux est obtenue soit grâce à un dopage, soit à l'aide de l'apport d'une charge conductrice. Des études sont en cours pour utiliser ces polymères dans la réalisation d'écrans plats électroluminescent, de piles rechargeables, de circuits imprimés ou encore de dispositifs de redressement tels que les diodes à jonction et les diodes Shottky.

I.4) Polymérisation radicalaire induite par rayonnement ultraviolet (UV)

I.4.a) La rayonnement UV et ses interaction avec la matière

Dans la littérature, le rayonnement UV est couramment utilisé pour induire des polymérisations par voie radicalaire. [31, 32] Ses applications sont nombreuses dans différents secteurs d'activités dont par exemple le séchage de peinture, les colles les adhésifs, etc... Le rayonnement UV appartient à ceux dits « électromagnétiques ». L'énergie des photons (2 à 10eV) n'est pas suffisante pour induire une ionisation directe de la matière. Ces photons interagissent avec la matière par absorption sélective. Suivant le matériau traversé, ils sont plus ou moins absorbés et l'intensité du rayonnement diminue de façon exponentielle avec l'épaisseur de matériau. C'est l'aptitude du matériau à absorber les photons incidents qui va induire des réactions chimiques dans celui-ci.

Les radicaux formés peuvent induire des modifications aussi bien dans le mélange précurseur de polymères que dans un matériau polymère déjà formé. Dans le cas de monomères ou d'oligomères, possédant des fonctions sensibles à ses rayonnements (des groupements acryliques par exemple), la formation de centres actifs va provoquer une polymérisation. Cette dernière, sous UV, doit la plupart du temps être amorcée par un composé photolysable. Celui-ci va absorber un photon et se décomposer en radicaux qui induisent la polymérisation [33].

A) Nation 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 cm² (mJ/cm²). 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 [34, 35, 36]. 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 [37, 38] et la distribution de leur taille est plus uniforme [38]. 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 [39].

Cette polymérisation peut être décomposée en trois étapes : **l'amorçage, la propagation et la terminaison**. Lors de l'amorçage sous rayonnement ultraviolet, un photon d'énergie ($h\nu$) est absorbé par une molécule et les radicaux formés induisent 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 de macroradicaux (figure I.12).

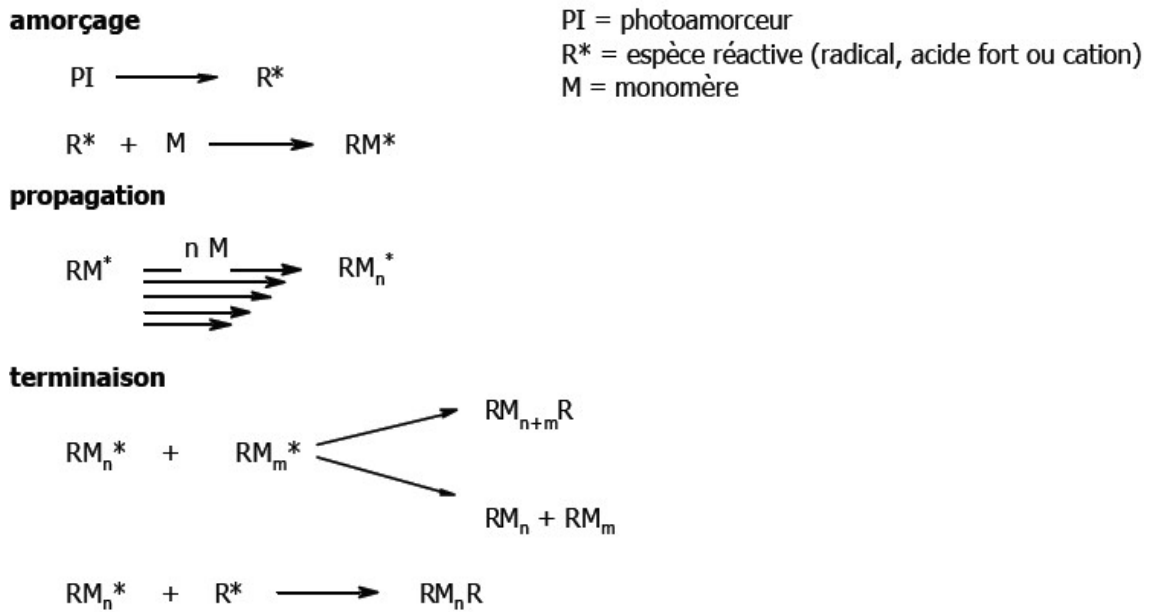


Figure I.12 : Représentation schématique des différentes étapes de photo-polymérisation radicalaire (transferts omis).

I.4.b) Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude

Le dispositif expérimental, que nous avons utilisé pour la polymérisation des réseaux de polymères, est constitué de deux éléments principaux. Le premier d'entre eux, illustré sur la figure I.13.a, représente la chambre de polymérisation ou chambre réactionnelle. Celle-ci est en fait constituée d'un boîtier en plastique recouvert d'une plaque de verre. La polymérisation radicalaire étant sensible à la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel, il est nécessaire d'inertiser cette chambre par un flux d'azote. Deux trous ont donc été percés à cet effet et permettent, par l'intermédiaire de tuyaux en téflon, une circulation régulière d'azote au sein de la chambre.

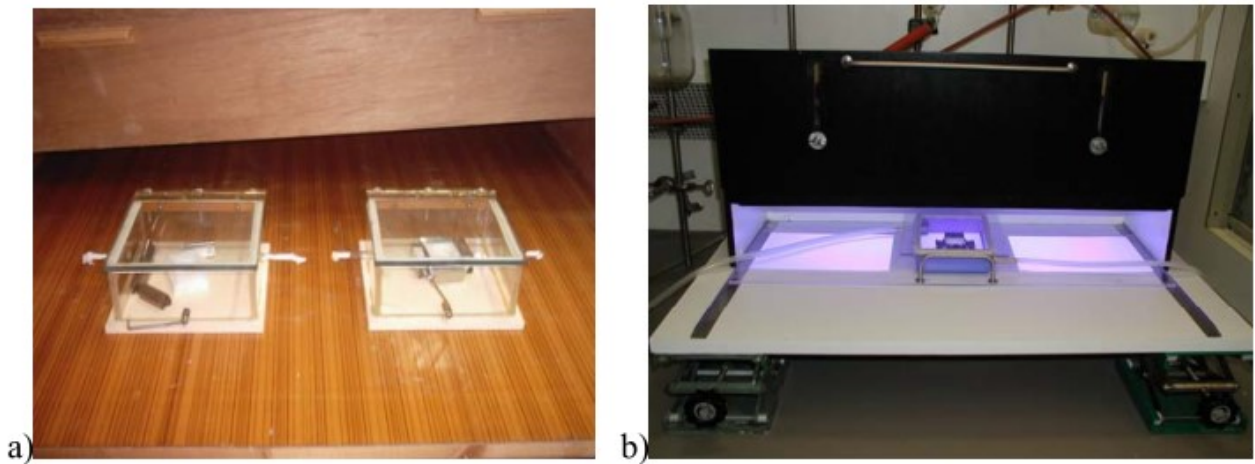


Figure I.13 : Dispositif expérimental utilisé pour la polymérisation induite par le rayonnement UV; a) chambre contenant l'échantillon, b) dispositif complet avec les deux lampes UV.

Sur la figure I.13.a, il y a lieu de noter la présence d'un porte échantillon en téflon à l'intérieur de la chambre réactionnelle. Celui-ci est en fait un moule démontable composé de deux plaques de téflon, l'une pleine (plaque inférieure) et l'autre percée d'un trou de diamètre 25mm (plaque supérieure), assemblées l'une sur l'autre par l'intermédiaire de clips en métal et formant une sorte de moule en téflon.

I.5) Composites polymères/cristaux liquides

I.5.a) Définitions

Les matériaux composites s'apparentent généralement au terme PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal). [40] Ils ont beaucoup d'applications dans l'industrie d'affichage. Ces matériaux peuvent être très différents quand à leurs structures et leurs propriétés [41] en fonction de la nature des cristaux liquides [42] (nématique ou smectique), du polymère (amorphe ou cristallin) et de la teneur en chacun des constituants. Les PDLC sont une nouvelle classe de matériaux où les CL de bas poids moléculaire sont dispersés dans la matrice polymère. De cette combinaison résulte souvent une morphologie de type « Swiss Cheese » dont les trous sont remplis de fines gouttelettes de cristaux liquides (taille de l'ordre du micron).

I.5.b) Méthodes de séparation de phases

L'obtention des films PDLC peut être faite par des méthodes directes (par voie chimique) ou indirecte (par microencapsulation).

En effet, les méthodes chimiques consistent à préparer un mélange homogène constitué d'un cristal liquide de faible masse moléculaire et d'un prépolymère ou d'un polymère. [43, 44] Par l'introduction d'un processus de démixtion, une agrégation du mésogène en microgouttelettes sera obtenue. Trois processus différents peuvent être utilisés :

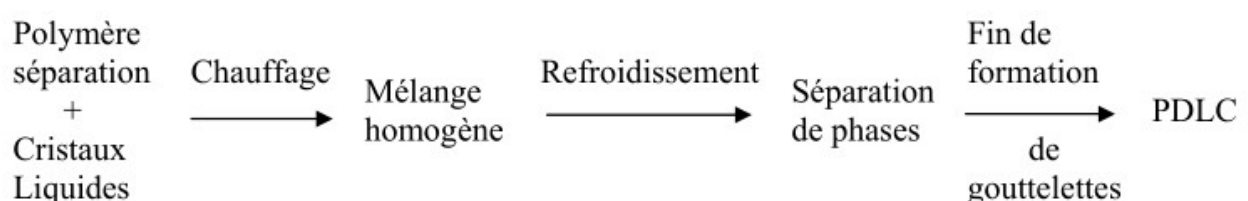
- TIPS (Thermally Induced Phase Separation)
- SIPS (Solvent Induced Phase Separation)
- PIPS (Polymerisation Induced Phase Separation).

Dans les processus suscités, les chaînes macromoléculaires entourent les inclusions, puis les figent dans une morphologie donnée [45, 43].

A) Méthodes directes

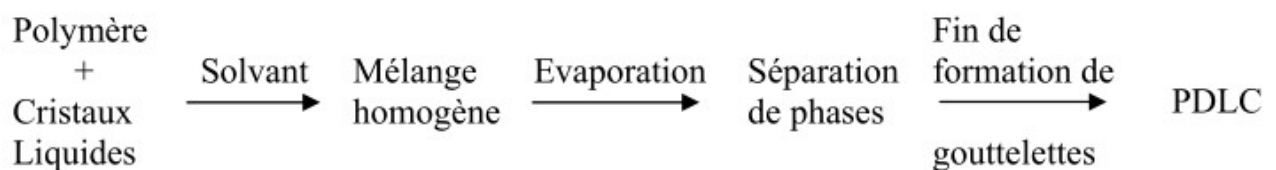
❖ Séparation de phases induite thermiquement TIPS

L'intérêt de cette méthode est que les polymères thermoplastiques sont solubles uniquement à haute température avec le cristal liquide. Le mélange est chauffé à une certaine température de façon que la solution soit isotrope. Le refroidissement de ce mélange mène à une séparation de phases qui est fonction de la cinétique de refroidissement et de la composition du mélange, c'est à dire de la concentration en cristal liquide. Dans le cas général, la taille des gouttelettes décroît avec la vitesse de refroidissement, par contre le rayon moyen des gouttelettes augmente en fonction du temps avec la diminution du nombre de cristaux liquides. [44, 46] Le schéma suivant décrit les principales étapes du processus TIPS :



❖ Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS

Cette séparation nécessite la miscibilité du cristal liquide avec le polymère dans le même solvant pour obtenir un mélange homogène. L'évaporation isotherme du solvant engendre une séparation de phases qui est fonction de la cinétique d'évaporation, de la nature du solvant, de la concentration du cristal liquide ainsi que de la masse molaire du polymère. Plus le temps de l'évaporation du solvant est court, plus la taille des mésogènes est petite; ceci a été mis en évidence pour le système polyméthacrylate de méthyle et E7 dans le chloroforme [46, 47] et confirmé pour le système polystyrène et E7 dans le même solvant en utilisant le microscope électronique qui donne la forme des gouttelettes en fonction de la concentration du cristal liquide. A partir de 50% en E7, les gouttelettes grossissent et s'allongent pour former des domaines larges séparés par une fine paroi de polymère. Une autre étude du système polyméthylméthacrylate (PMMA)/E7 [48] a mis en évidence que l'augmentation de la masse molaire du polymère fait diminuer la taille des gouttelettes. Le contrôle cinétique de l'évaporation pose des difficultés. En général les méthodes SIPS et TIPS peuvent être combinées.



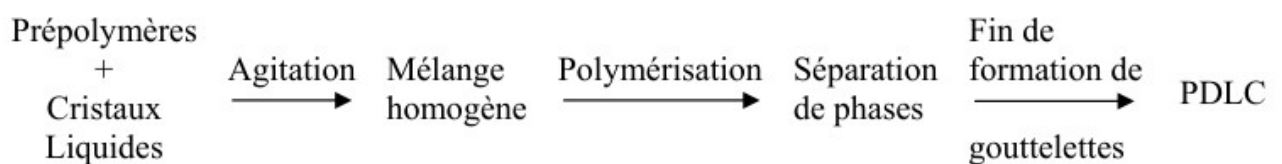
❖ Séparation de phases induite par polymérisation PIPS

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

Le monomère ou le prépolymère doit dissoudre le cristal liquide de faible masse moléculaire ensuite la polymérisation est amorcée par voie thermique, par bombardement électronique ou par voie photochimique. Le principe de cette séparation est basé sur la diminution de la miscibilité du cristal liquide lors de la croissance de la matrice polymère. Cette miscibilité s'annule pour donner une séparation des phases qui conduit à la formation de microgouttelettes. [47, 49] La structure de la matrice (qui peut être un polymère linéaire, ramifié ou un réseau tridimensionnel), est liée à la nature du monomère (mono, bi ou polyfonctionnels).

La nature, la concentration des composants du mélange, les conditions opératoires et la température influent sur la cinétique de la réaction ainsi que sur la viscosité et la diffusion moléculaire. Expérimentalement [43, 50], plus la polymérisation est rapide, plus les gouttelettes sont de petites tailles et à la fin, une morphologie « swiss cheese » est obtenue.

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



- ✓ Les trois façons de préparation montrées dans la (figure I.14) ci-dessous désignent chacun des modes.

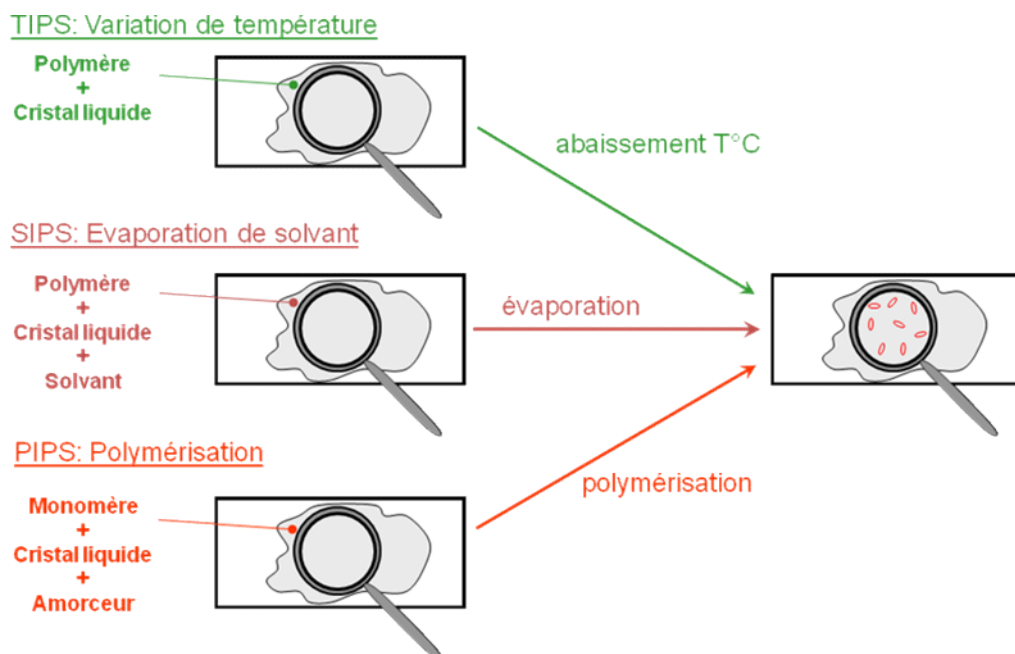


Figure I.14: Les trois voies de préparation d'un film composite polymère/cristal liquide

B) Méthode indirecte (microencapsulation)

La microencapsulation est la première méthode utilisée pour l'élaboration de PDLC. [44] Une solution hétérogène composée d'un mésogène et d'un mélange aqueux, contenant l'agent polymère encapsulant, est donc mélangée mécaniquement jusqu'à l'obtention d'une émulsion de dispersion importante. Cette émulsion est ensuite appliquée sous forme d'un film, puis mise à sécher. Le composite obtenu après évaporation de l'eau, présente une grande polydispersité au niveau de la taille des inclusions de cristal liquide. Il n'est pas rare d'observer jusqu'à l'interconnexion de plusieurs gouttelettes [49, 51] , ce qui peut réduire de manière conséquente les performances électro-optiques du composite obtenu. Pour ces raisons, et bien que la microencapsulation soit le seul procédé industriel de préparation de PDLC, cette méthode est en léger recul au profit des techniques de séparation de phases citées précédemment qui offrent un meilleur contrôle de la taille des inclusions de mésogène [52].

I.6) Conclusion

Dans cette étude bibliographique, nous nous sommes attachés à décrire les cristaux liquides, leur organisation dans les principales mésophases, le comportement d'un CL nématique au sein d'une matrice polymère et ses applications.

Il a été mis en évidence les monomères et les polymères avec ses fonctionnalités et différents types, ainsi les applications. Les procédés d'élaboration utilisés pour polymères par rayonnement UV ont été présentes.

En fin de ce chapitre, on a traité le système polymère/CL. Celle-ci évolue de différents manières selon la méthode de preparation PIPS ,TIPS,SIPS.

CHAPITRE II

Diagrammes de Phases

II.1) Diagrammes d'état des systèmes polymères /CL (Cas : polymère linéaire)

II.1.a) Le modèle du réseau : équation de Flory – Huggins

Il a été montré dans travaux précédents qu'il est possible de définir l'enthalpie libre de mélange ΔG_m de deux composés isotropes à partir de l'énergie de Gibbs G [53, 54]. A l'origine de ce résultat, Flory et Huggins ont développé une théorie [55] pour un mélange d'un soluté et d'un solvant basé sur un modèle de réseau (simple lattice model) schématisé dans la figure II.1.

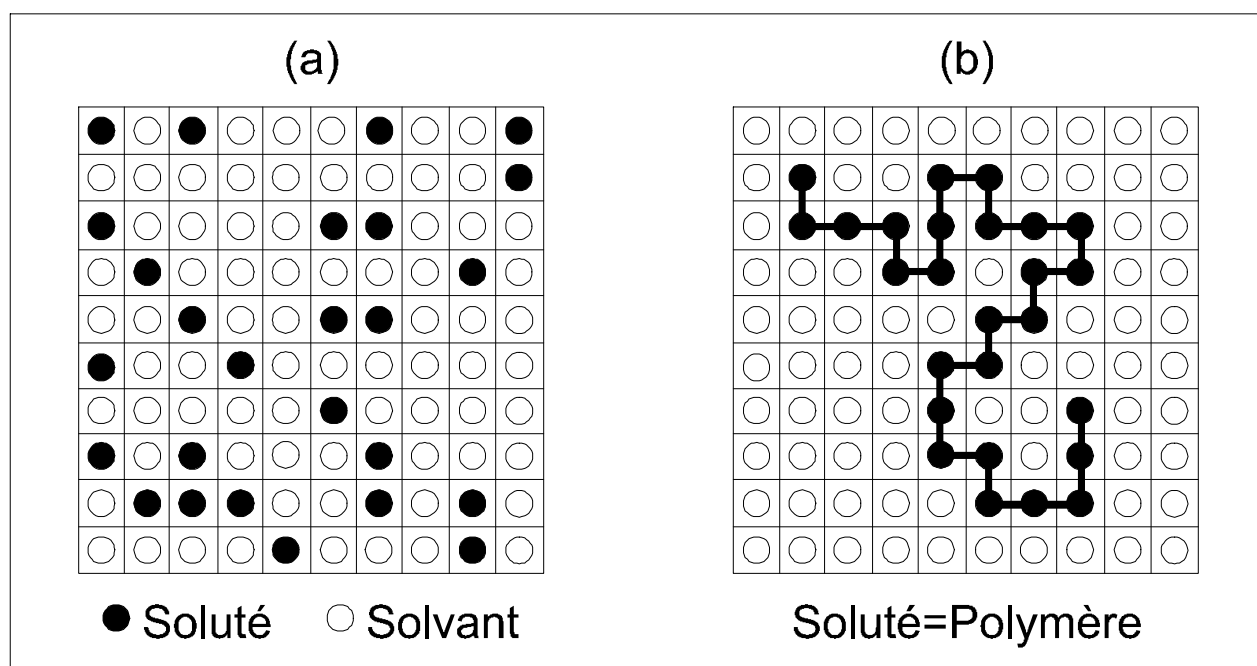


Figure II.1 : Représentation schématique de différents systèmes binaires soluté-solvant :
 (a) soluté = molécules de faible volume molaire, (b) soluté = polymère

Cette théorie répartit les molécules de solvant et de soluté dans un nombre de site N_T d'un réseau et dénombre les arrangements possibles. Les mêmes auteurs ont reconsidéré ce modèle au cas d'une solution macromoléculaire, où le motif du polymère occupe un élément de volume équivalent à celui du soluté, en fixant les hypothèses :

- chaque segment du polymère occupe un site du réseau
- l'unité de répétition du solvant et du polymère ont le même volume molaire

L'énergie libre de l'ensemble du réseau, notée G , constitué par N_T sites, pour un mélange polymère/ solvant prend alors la forme suivante :

$$\frac{G}{k_B T} = N_T \left(\frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \right) = N_T g \quad (\text{II.1})$$

où g : densité d'énergie libre, ou énergie libre G par site du réseau ; r_1 et r_2 sont respectivement le nombre d'unités de répétition du solvant (en général égal à 1) et le degré de polymérisation ; φ_1 et φ_2 sont les fractions volumiques correspondant aux deux constituants ; T est la température et k_B correspond à la constante de Boltzmann.

Les deux premiers termes de l'équation représentent l'entropie de mélange ΔS_m d'une solution macromoléculaire athermique (aucune interaction intermoléculaire ou $\Delta H_m=0$). Sa valeur sera d'autant plus faible que le degré de polymérisation est élevé. Les polymères de taille importante conduisent fréquemment à la démixtion des mélanges polymère / solvant. χ est le paramètre d'interaction du couple polymère/solvant. Il peut être décrit comme étant la combinaison d'une composante entropique χ_S à la chaleur de mélange et d'une contribution enthalpique χ_H :

$$\chi = \chi_S + \chi_H \quad (\text{II.2})$$

χ_S est représentative de l'entropie d'excès. Cette constante est généralement notée A . Dans le cas d'un système non polaire sa valeur est fixée entre 0.3 et 0.4. χ_H peut être évaluée à partir des paramètres de solubilité du polymère δ_2 et du solvant δ_1 et du volume molaire V_1 de ce dernier par:

$$\chi_H = \frac{V_1}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (\text{II.3})$$

En effectuant le lien avec le chapitre précédent, la miscibilité du système est d'autant plus grande que la valeur du terme $(\delta_2 - \delta_1)^2$ est faible. Ce paramètre situe donc la qualité du solvant au polymère considéré.

On définit ainsi la constante $B = \frac{V_1}{R}(\delta_2 - \delta_1)^2$ d'où l'équation utilisée dans la théorie de Flory :

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (\text{II.4})$$

Mais un des défauts majeurs de la théorie de Flory-Huggins est l'expression du paramètre d'interaction qui en réalité n'est pas toujours aussi simple. D'autres équations [56, 57] ont été proposées à partir de résultats expérimentaux :

$$\chi = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (\text{II.5})$$

$$\text{et } \chi = \left(A + \frac{B}{T} + C \ln T \right) \left(1 + D\varphi_s + E\varphi_s^2 \right) \quad (\text{II.6})$$

Les théories utilisant ces équations permettent d'améliorer la compréhension de certains comportements tels que la forme du diagramme LCST (discutée par la suite), qui est difficile à expliquer dans le cas de l'expression simple proposée par Flory et Huggins. Cependant ces théories nécessitent la connaissance de propriétés caractéristiques des composants purs (reliées aux constantes A, B, C, D et E) dont la plupart sont parfois inconnues ou difficiles à évaluer. Souvent, la simple théorie de Flory modifiée est utilisée pour décrire l'état thermodynamique des systèmes.

La plupart des diagrammes de phases observés à partir de mélanges de deux composés liquides présentent des comportements LCST ou UCST. La figure II.2-a illustre un exemple de système où le diagramme est de type LCST (Lower Critical Solution Temperature). Dans ce cas, la séparation de phases est induite en augmentant la température. Une explication possible de l'augmentation de la miscibilité des deux composés aux basses températures est la formation d'un complexe soluté/solvant à faible interaction qui se décompose à haute température.

Généralement les mélanges entre un polymère et une espèce de faible masse molaire montrent comme dans l'exemple de la figure II.2-b, un comportement de type UCST (Upper Critical Solution Temperature) où la séparation est induite en diminuant la température.

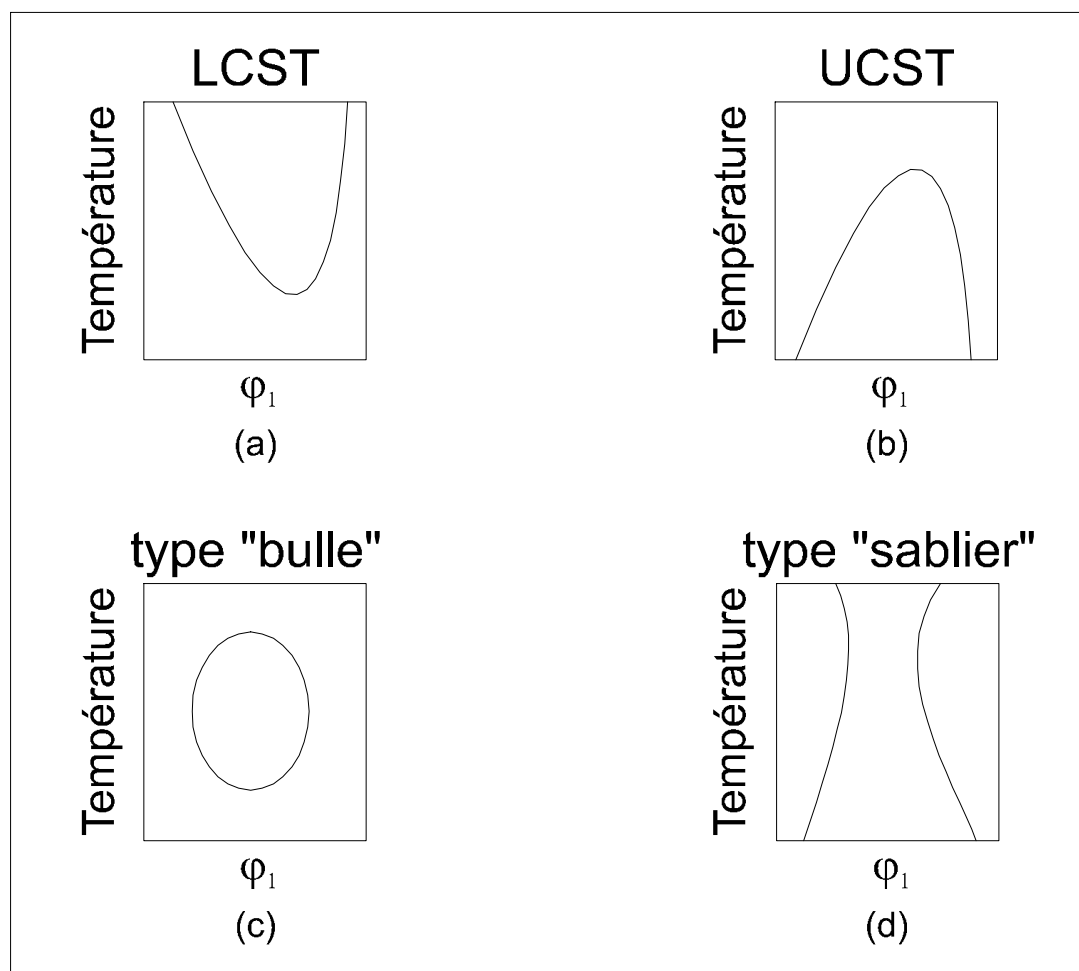


Figure II.2 : Différents types possibles de diagramme de phases

Il est également possible mais très rare de trouver des systèmes pour lesquels les deux phénomènes coexistent. De tels mélanges sont à l'origine de diagrammes avec des allures de type « bulle » et « sablier » comme dans les figures II.2-c et II.2-d.

La courbe binodale, appelée encore courbe de coexistence ou lieu des points de trouble, représentée par un trait plein, qui sépare le domaine monophasique du domaine biphasique.

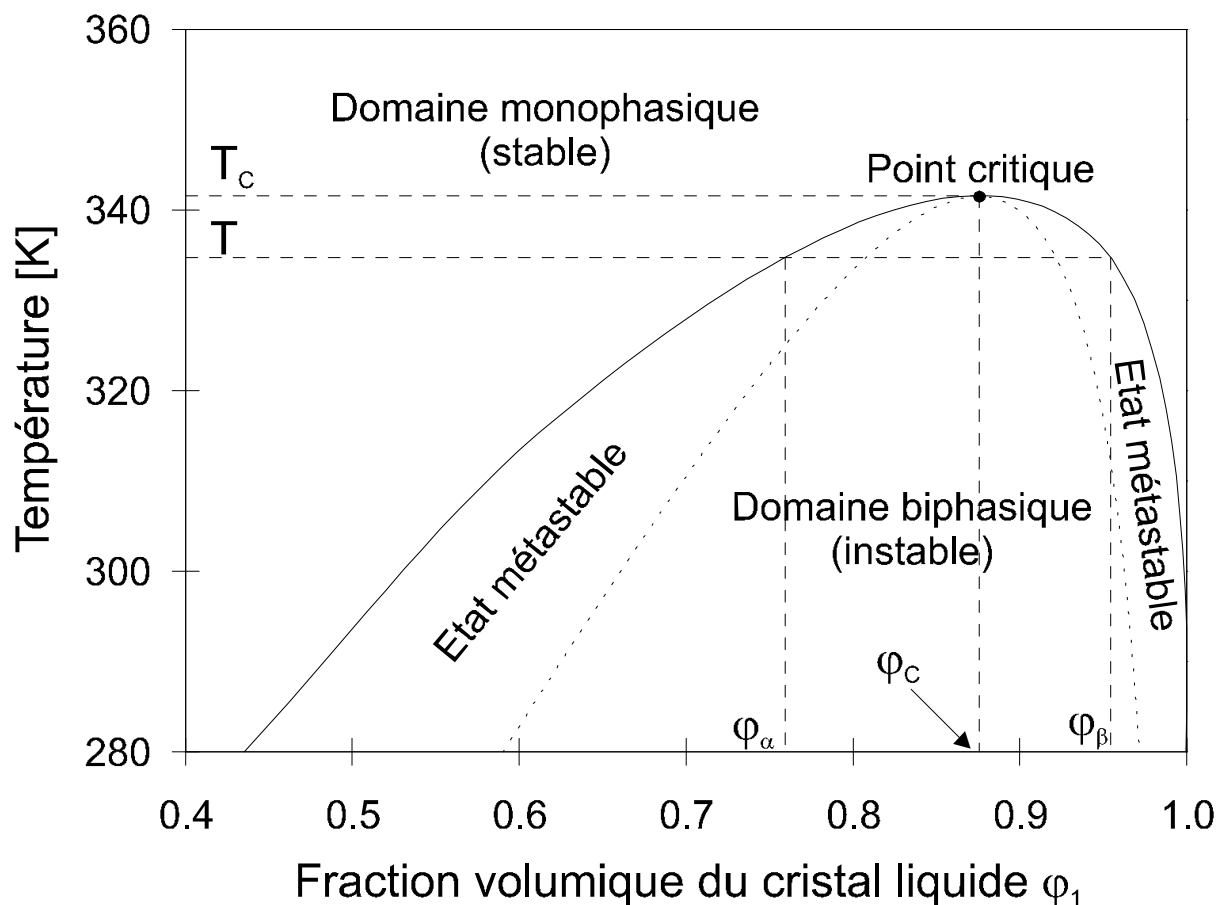


Figure II.3: Exemple d'un diagramme binaire de phases de type UCST modélisé pour un mélange polymère linéaire /solvant où les deux espèces sont isotropes. Le trait plein représente la **binodale** et les **pointillés** correspondent à la **spinodale**.

Cette courbe peut être déterminée par voie expérimentale et donne la composition des phases coexistantes (α) et (β) à l'équilibre pour les composés 1 et 2 et est définie par :

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} \quad (\text{II.7})$$

$$\mu_2^{(\alpha)} = \mu_2^{(\beta)} \quad (\text{II.8})$$

où μ_1 et μ_2 sont les potentiels chimiques du composé 1 et 2

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T} \quad \text{et} \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{n_1, P, T} \quad (\text{II.9) et (II.10)}$$

n_1 et n_2 sont respectivement le nombre de molécules du solvant et de chaînes polymères

Où après dérivation de l'énergie libre G on obtient :

$$\frac{\mu_1}{k_B T} = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{r_1}{r_2} \right) \varphi_2 + \chi r_1 \varphi_2^2 \quad (\text{II.11})$$

$$\frac{\mu_2}{k_B T} = \ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{r_2}{r_1} \right) \varphi_1 + \chi r_2 \varphi_1^2 \quad (\text{II.12})$$

II.1.b) Le modèle d'ordre nématique de Maier-Saupe

La théorie de Maier-Saupe [58] considère un ensemble de molécules mésogènes en forme de bâtonnet dont les axes forment des angles θ avec un axe de référence Oz. Après un calcul statistique en fonction de l'angle θ , le comportement thermodynamique des molécules dans l'état nématique ou isotrope est décrit par la densité d'énergie libre :

$$\frac{g}{k_B T} = \left(-\ln Z + \frac{\nu S^2}{2} \right) \quad (\text{II.13})$$

où ν est le paramètre d'interaction quadripolaire en phase nématique due aux seules forces de Van der Waals et est inversement proportionnel à la température T :

$$\nu = 4.54 \frac{T_{NI}}{T} \quad (\text{II.14})$$

où T_{NI} est la température de la transition nématique-isotrope du cristal liquide pur.

$S = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)$, représente le paramètre d'ordre nématique et s'annule dans la phase isotrope.

Dans l'équation (II.13), la fonction de partition appelée Z est définie par :

$$Z = \int_0^1 \exp \frac{m}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) d \cos \theta \quad (\text{II.15})$$

Le terme m est déterminé au minimum de l'énergie par rapport au paramètre d'ordre S . Il résulte :

$$m = vS \quad (\text{II.16})$$

II.1.c) Mélange polymère linéaire/CL (Théorie)

L'étude de la transition nématique-isotrope pour un mélange composé d'un polymère amorphe et d'un cristal liquide à l'aide de la simple théorie de Flory-Huggins ne suffit pas. Dans le but d'une meilleure compréhension de la séparation de phases de tels mélanges, de nombreux travaux et théories ont été développés. La modélisation de nos résultats expérimentaux est basée comme précédemment sur l'écriture de la densité de l'énergie libre totale g par la somme d'un terme de mélange isotrope-isotrope $g^{(I)}$ (Flory-Huggins) et d'un terme de transition nématique $g^{(N)}$ (Maier-Saupe):

$$g = g^{(I)} + g^{(N)} \quad (\text{II.17})$$

$$\text{avec } \frac{g^{(I)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{II.18})$$

$$\text{et } \frac{g^{(N)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{r_1} \left(-\ln Z + \frac{v \varphi_1 S^2}{2} \right) \quad (\text{II.19})$$

On rappelle que φ_1 et φ_2 sont respectivement les fractions volumiques du cristal liquide et du polymère.

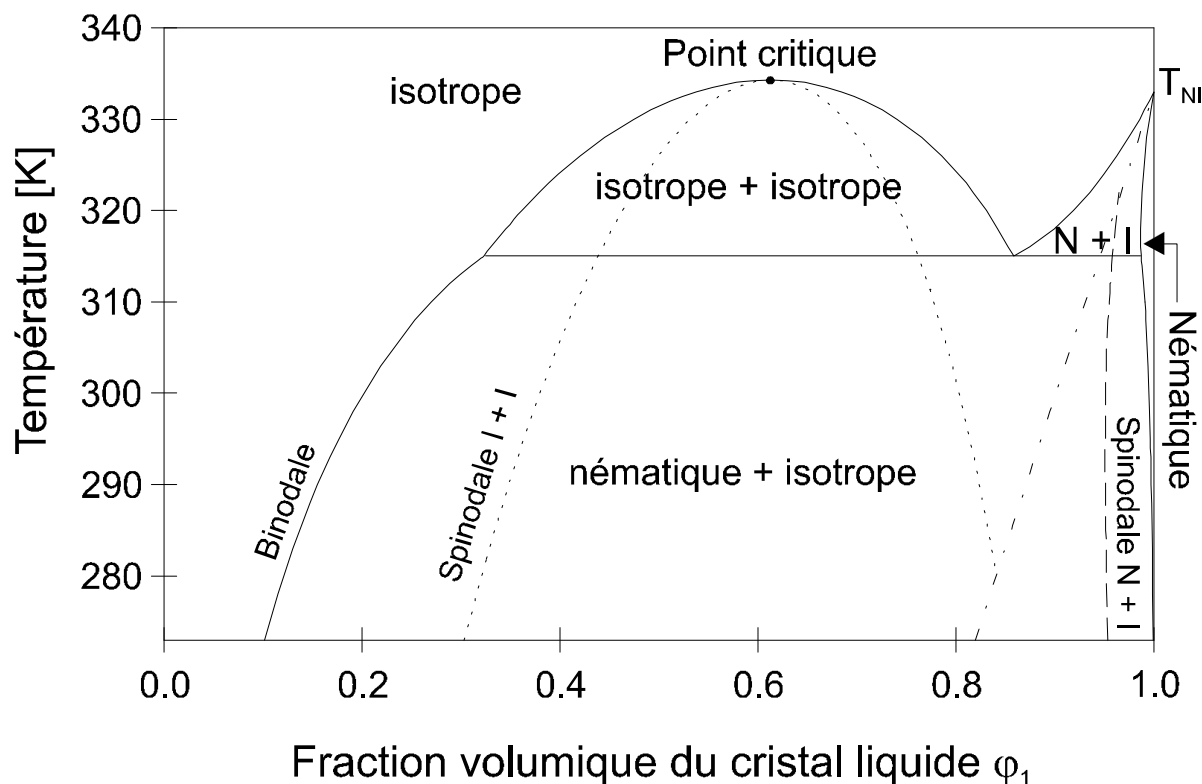


Figure II.4 : Diagramme de phases théorique « classique » pour un mélange polymère amorphe/cristal liquide : système PMMA/E7

La figure II.4 représente le diagramme de phases classique [59] d'un mélange polymère linéaire/CL (le système PMMA / E7) calculé par ce modèle. On observe deux domaines biphasiques : une région notée (I+I) (pour isotrope+isotrope) suivie d'une région appelée (N+I) (pour nématique+isotrope) à des températures plus faibles. Dans la région (I+I), le cristal liquide est isotrope et dispersé dans le polymère amorphe. Seul le terme isotrope $g^{(I)}$ (II.18) qui dépend de la théorie de Flory-Huggins est suffisant pour décrire le comportement thermodynamique du mélange. La méthode pour calculer la courbe de coexistence (I+I)-(I) (*en trait plein*) et la **spinodale** correspondante (*en pointillé*) est alors identique à celle discutée dans la modélisation de la transition isotrope-isotrope et les potentiels chimiques des deux espèces dans les phases (α) riche en polymère et (β) riche en CL vérifient :

$$\mu_1^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_1^{(I)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{II.20})$$

$$\mu_2^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_2^{(I)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{II.21})$$

Si le mélange est refroidi dans la région (N+I), sa densité d'énergie libre est exprimée par (II.17) et il est nécessaire d'ajouter une contribution nématique $\mu^{(N)}$ aux potentiels chimiques des deux composés définis à partir du terme de transition nématique $g^{(N)}$:

$$\frac{\mu_1^{(N)}}{k_B T} = \left(\frac{\partial g^{(N)}}{\partial \varphi_1} \right)_{\varphi_2, P, T} = -\ln Z + \frac{v \varphi_1^2 S^2}{2} \quad (\text{II.22})$$

$$\frac{\mu_2^{(N)}}{k_B T} = \left(\frac{\partial g^{(N)}}{\partial \varphi_2} \right)_{\varphi_1, P, T} = \frac{1}{2} \frac{r_2}{r_1} v \varphi_1^2 S^2 \quad (\text{II.23})$$

Il est alors possible de modéliser la courbe d'équilibre nématique-isotrope en ajustant également le paramètre d'interaction χ du terme entropique $f^{(I)}$ et les compositions des phases coexistantes (α) et (β) dans la nouvelle égalité :

$$\mu_1^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_1^{(I)}(\varphi_{1\beta}) + \mu_1^{(N)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{II.24})$$

$$\mu_2^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_2^{(I)}(\varphi_{1\beta}) + \mu_2^{(N)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{II.25})$$

En parallèle, sur la spinodale nématique-isotrope (tiré) la dérivée seconde de la densité d'énergie

libre $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \varphi_2^2} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial^2 g^{(N)}}{\partial \varphi_2^2} \right)_{P, T} + \left(\frac{\partial^2 g^{(I)}}{\partial \varphi_2^2} \right)_{P, T}$ s'annule. En se référant au calcul de la spinodale à

l'équilibre isotrope-isotrope on trace :

$$T_s = 2(\chi_c - A)T_c \left(\frac{1}{r_1\varphi_1} + \frac{1}{r_2\varphi_2} - 2A - \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \ln Z \right)^{-1} \quad (\text{II.26})$$

La courbe représentée en traits mixtes, située pour les concentrations riche en CL, donne la fraction volumique limite de cristal liquide, notée φ_{NI} , directement proportionnelle à la température :

$$\varphi_{\text{NI}} = \frac{T}{T_{\text{NI}}} \quad (\text{II.27})$$

Cette grandeur permet de déterminer la fraction volumique en CL, nécessaire pour la formation d'une phase nématique dans le mélange binaire. D'un point de vue théorique, pour $T \leq T_{\text{NI}}$, l'ordre nématique est observé dans la phase CL pure uniquement pour la valeur de la composition en CL φ_1 supérieure ou égale à φ_{NI} .

II.2) Conclusion

Dans ce chapitre, on a mis en évidence les diagrammes d'état des systèmes polymère/CL (cas polymère linéaire) selon le modèle d'ordre nématique de Maier-Saupe. En fin, on a traité le côté théorique des diagrammes d'état pour le cas des systèmes polymères linéaires/CL.

CHAPITRE III

Matériaux et techniques
expérimentales

Dans ce chapitre on présentera les différents types de matériaux utilisés et la méthode d'élaboration par rayonnement Ultra-violet des systèmes polymères, polymères/cristaux liquides et ensuite on présentera les techniques de caractérisation et des dispositifs de mesure associés.

III.1) Matériaux utilisés et élaboration des systèmes polymères/CL

III.1.a) Monomères : poly propylène-glycol-Diacrylates (PPGDA)

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

En particulier nous avons utilisé :

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

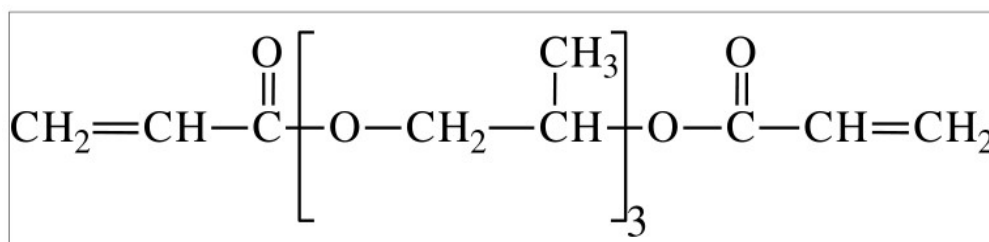


Figure III.1 : Structure chimique du Propylène-Glycol-Diacrylate (PPGDA).

Les monomères PPGDA sont des monomères acryliques de fonctionnalités différentes par la taille de leur motif de répétition et plus précisément par la distance des points de réticulation des polymères formés. Cette distance conditionne la structure du réseau polymère formé. Pour le monomère TPGDA, et comme son abréviation indique, le nombre de répétition « n » est égal à « 3 ». Une étude qui, a été faite sur les monomères acryliques PPGDA par la spectroscopie RMN- 1 H (Résonance Magnétique nucléaire du proton), montre que le nombre de répétition « n » pour le monomère PGDA540 est égal à « 7 » et pour le PPGDA900 à « 12 » [60].

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

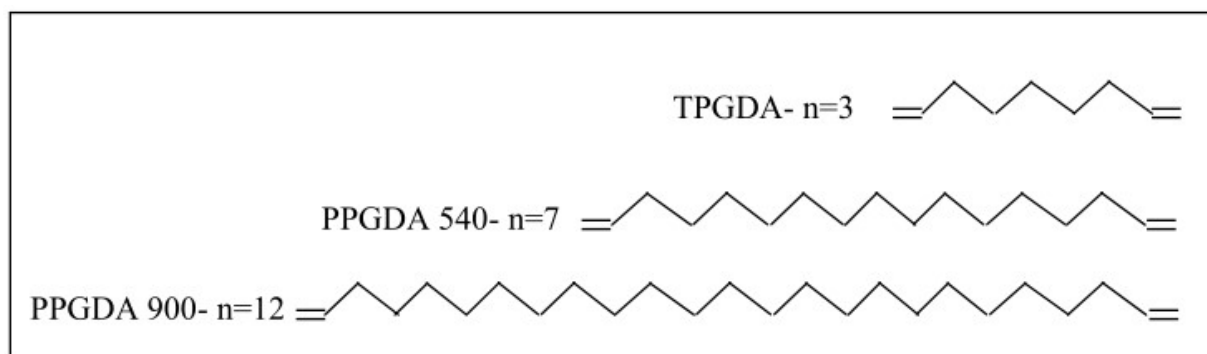


Figure III.2 : Schéma représentant la taille du monomère PPGDA à différents nombres de répétition.

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

Monomère	TPGDA	PPGDA 540	PPGDA 900
Densité	1.03 g/ml	1.02 g/ml	1.01 g/ml
Masse molaire moyenne en nombre M_n	300 g/mol	630 g/mol	850 g/mol
Masse molaire moyenne en poids M_w	460 g/mol	760 g/mol	1120 g/mol
Polydispersité (M_w / M_n)	1.16	1.21	1.31

Tableau III.1 : Paramètres caractéristiques des trois monomères acryliques.

III.1.b) Cristal liquide nématique E7

Le cristal liquide commercial E7 fourni par Merck KG Darmstadt (Allemagne) [61], qui a fait l'objet de nombreuses études sur des composites PDLC. Il est caractérisé par une biréfringence élevée ($\Delta n=0.22$), un indice de réfraction ordinaire $n_o = 1,5216$ et un indice de réfraction extraordinaire $n_e = 1,7378$. Il reste dans une phase nématique entre -62°C et $+60^\circ\text{C}$, ce qui lui confère une large gamme d'utilisation en température. Au dessus de 61°C , il est isotrope. Sa transition vitreuse, déterminée par AED dans les conditions normales, est -61°C . Ce mélange est stable thermiquement et photo-chimiquement, et présente une anisotropie diélectrique positive, cette dernière étant dû essentiellement au groupement polaire $\text{C}\equiv\text{N}$ (cyano) ($\mu = 4$ Debyes). Le cristal liquide E7 [62] est une matière dont les molécules sont allongées et parallèles entre elles. Il est constitué de molécules élémentaires présentant une partie souple et une partie rigide [63]. La figure III.3 représente un exemple d'un cristal liquide nématique (5CB).

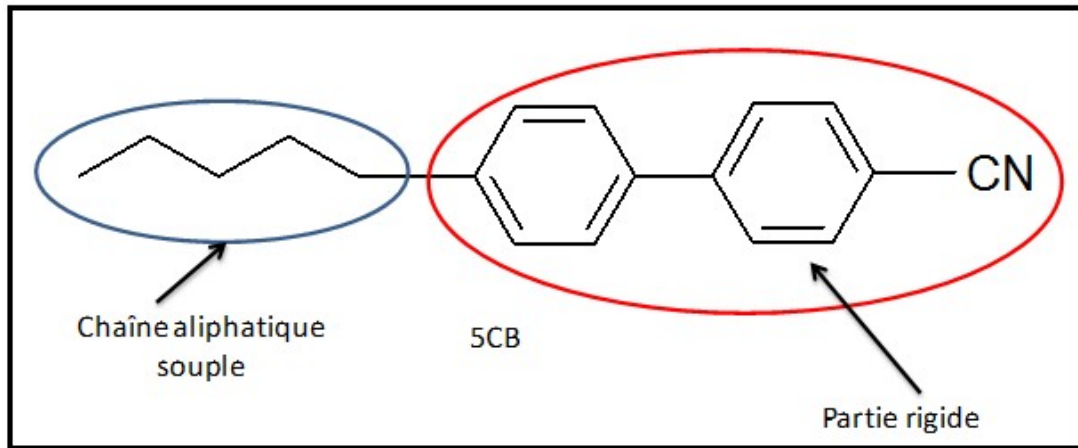


Figure III.3 : Structure chimique du cristal liquide nématique 5CB.

Ce cristal liquide est un mélange eutectique de quatre cristaux liquides purs avec une composition massique bien définie (figure III.4).

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).

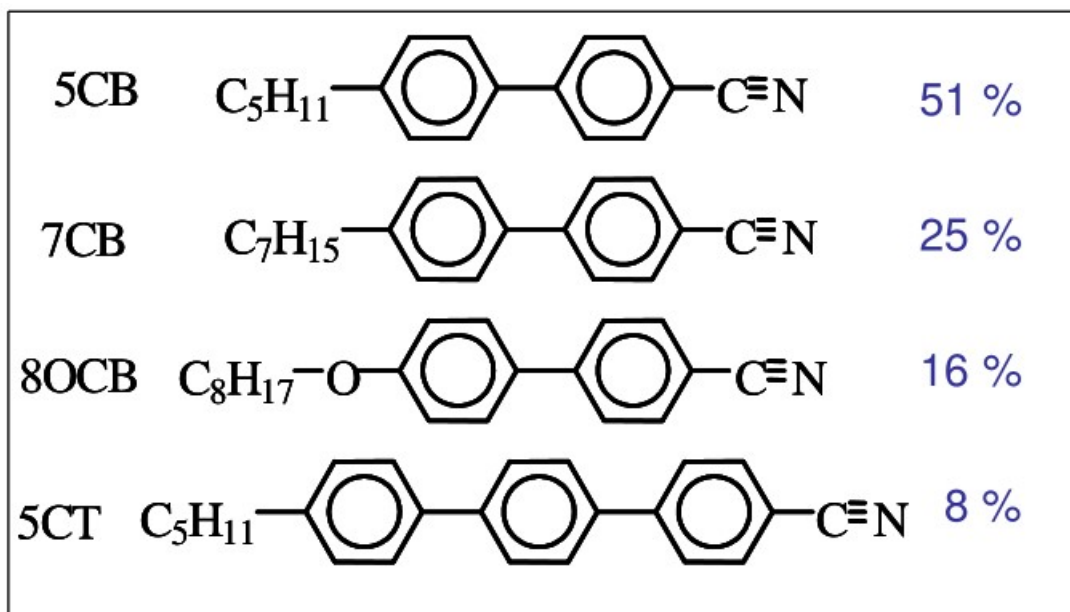


Figure III.4 : Formule chimique développée et composition du mélange nématique E7.

III.1.c) Le photo-amorceur – Darocur1173

Pour la préparation des échantillons d'un système polymère/CL sous rayonnement Ultraviolet/Visible (UV), l'utilisation d'un photo-amorceur est nécessaire pour déclencher la réaction radicalaire. Le photoamorceur employé dans cette étude est le « 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one » qui est un photo-amorceur radicalaire connu sous le nom commercial « Darocur1173 », couramment utilisé en photo-polymérisation UV. Le Darocur1173 est commercialisé par CIBA-GEICY (Suisse) qui se présente sous forme d'un liquide incolore (Figure III.5).

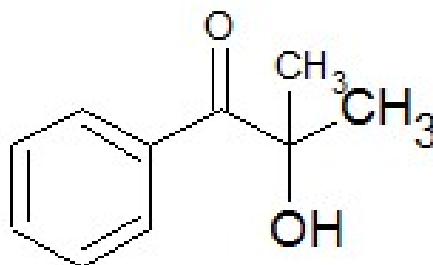


Figure III.5 : Structure chimique du 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one (Darocur 1173).

Durant tous ce travail nous avons utilisé 2% en masse du Darocur 1173 par rapport à la masse du monomère (matière polymérisable). Une étude sur la photo-réactivité des acrylates et des méthacrylates a montré que cette concentration massique semble être optimale [64].

III.2) Elaboration des polymères et des systèmes polymères/cristaux liquides

Les films à base de polymères et de cristaux liquide sont obtenus par séparation de phases par photopolymérisation UV d'un mélange de cristal liquide, de monomère et du photoamorceur de masse totale 200 ou 300 mg. Nous avons utilisé des concentrations massiques de 0%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% en cristal liquide. La préparation du mélange se fait dans une salle rouge car le photoamorceur (Darocur 1173) est sensible à la lumière du visible. Le mélange doit être homogène avant d'être polymérisé, pour cela il est placé sous agitation mécanique pendant 8 heures ou plus.

Les mélanges monomère/Darocur 1173 et monomère/E7/Darocur 1173 sont déposés en sandwich entre :

1. une feuille de polyéthylène téréphtalate (PET) d'épaisseur de 13 μm et face NaCl pour les mesures infrarouge,
2. une lame thermiquement conductrice et une feuille PET de 13 μm pour les analyses optiques à lumière polarisée.
3. deux lames de verre séparées par des cales en mica ou de scotch double face d'épaisseurs différentes et préparées de manière appropriée pour les mesures diélectriques et électro-optiques.

Les échantillons pour la DSC sont préparés de la même façon que ceux préparés pour les mesures diélectrique et électro-optique, après avoir récupéré le produit entre les deux lames et les avoir mis dans des capsules DSC.

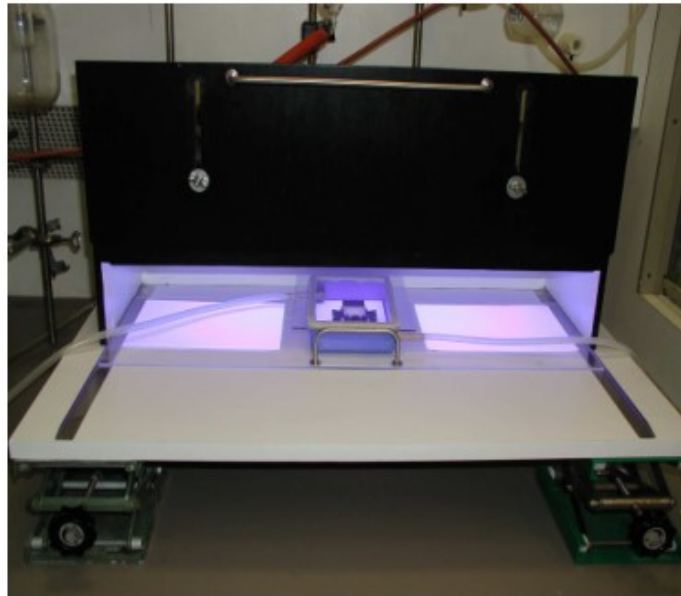
L'échantillon à polymériser est exposé à une source d'irradiation ultra-violette constituée de deux lampes Philips TL08. La longueur d'onde caractéristique de la lampe est de 365nm, et la durée d'exposition est différente selon la composition de l'échantillon. Lors de la réaction de photopolymérisation, les macromolécules se forment et la solubilité entre le cristal liquide et le polymère diminue jusqu'au passage à la barrière de miscibilité qui correspond à la séparation de phases et à la formation de domaines (gouttelettes) de cristal liquide à l'intérieur de la matrice polymère.

III.3) Techniques d'analyses expérimentales

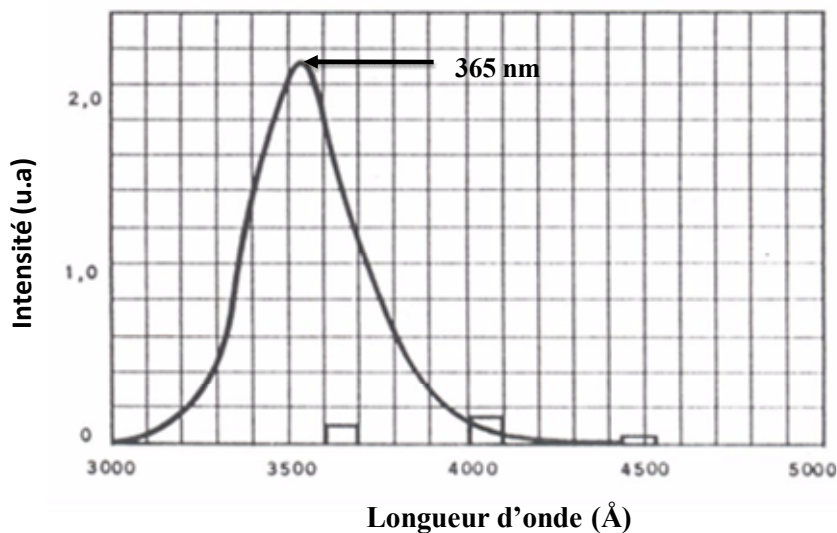
Les films à base de polymères et de cristaux liquides sont préparés par la méthode de séparation de phases induite sous polymérisation par rayonnement UV. Pour la réalisation des composites polymère/cristal liquide sous UV on rencontre souvent dans la littérature des dispositifs statiques où l'échantillon est placé immobile sous la lampe UV pendant des temps d'exposition allant de quelques secondes à quelques minutes. Dans cette étude on a utilisé une source d'irradiation UV constituée de deux lampes (Philips TL08).

III.3.1) La source d'irradiation UV

Pour l'irradiation des échantillons une source UV « Philips TL08 » (Figure III.6-a) a été utilisée dont la longueur d'onde est de $\lambda = 365\text{nm}$ et l'intensité est $I_0 = 1.5\text{mW/cm}^2$. Le spectre UV visible de la source est présenté sur la figure III.6-b.



(a)



(b)

Figure III.6 : (a) : Photographie du dispositif UV et (b) : spectre de la lampe Philips TL08.

Pour la polymérisation des mélanges sous UV, le dispositif permet de garder l'intensité de rayonnement constante après une stabilisation thermique d'environ 15 min. Pour tenir compte des

éventuels effets de la température on contrôle régulièrement la température à l'intérieure de la boite UV à l'aide d'un thermomètre. Il parait que la température reste quasi-constante varie entre 25 et 28°C indépendamment de la durée d'irradiation.

III.3.2) ATG (L'analyse thermogravimétrique)

III.3.2.a) Principe et instrumentation

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : poids, température et variation de température. Comme les courbes de variations de poids sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont importantes.

L'appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), et d'un thermocouple pour mesurer la température.

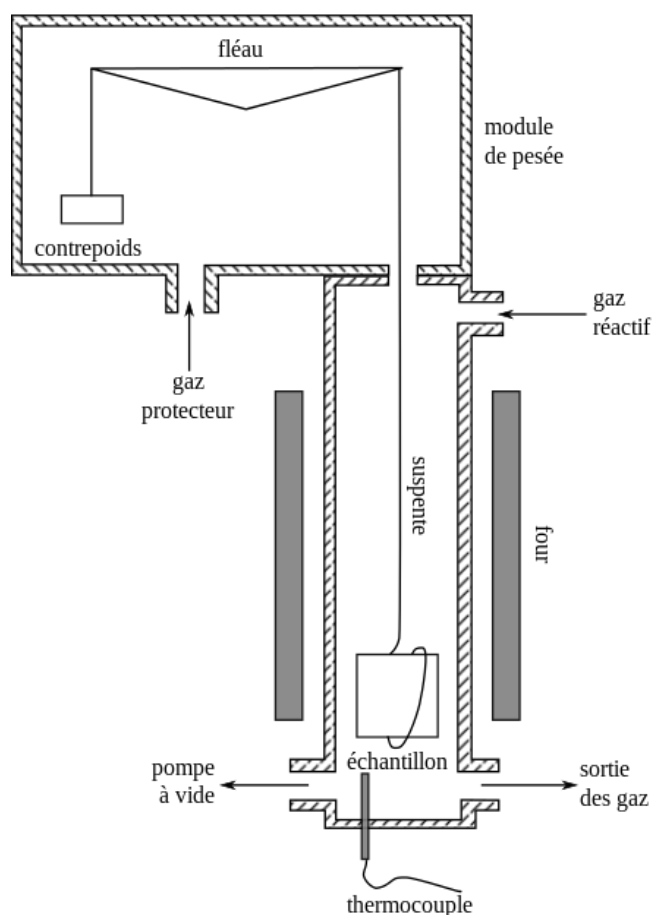
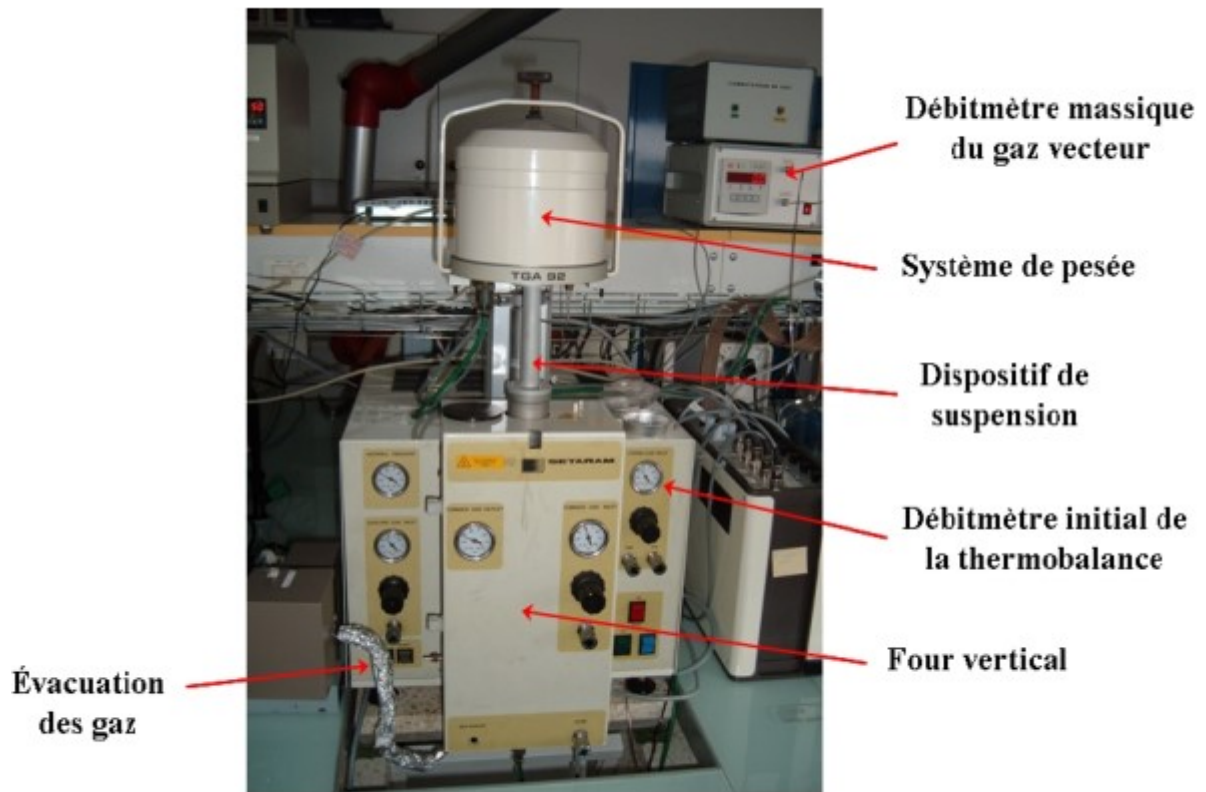


Figure III.7 : Schéma descriptive d'une analyse thermogravimétrique (ATG).



Thermobalance Setaram™ 92-16.18

Figure III.8 : Appareillage de ATG.

La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (azote ou argon) ; ce gaz constitue un « couvercle » empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes.

Cette analyse est très utile car il nous des renseignements sur la température critique T_C de début de dégradation du matériau. Cette température critique sera prise comme une limite pour les analyses DSC (Analyse Thermique Différentielle).

L'analyse des monomères a été effectuée par une ATG dans le but de calculer la température T_C pour chaque monomère étudié à savoir le TPGDA, PPGDA540 et le PPGDA900. Notons que les expériences de spectroscopie diélectrique effectuées en température sont dans la gamme de température tolérée c'est-à-dire que $T \leq T_C$.

III.3.3) DSC (analyse calorimétrique différentielle à balayage)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) permet de mettre en évidence toutes les transformations endo ou exothermiques susceptibles d'affecter un échantillon. Dans cette étude nous avons utilisé deux types de DSC de même marque (DSC Pyris Diamond- Perkin Elmer instruments) l'une fonction avec l'air comprimé et l'autre est couplée un avec système cryogénique. Ce système permet de travailler de -72°C (l'air comprimé) et de -100°C (azote liquide) à 600°C . Les échantillons ont une masse de l'ordre huit milligrammes et sont caractérisés sous un flux bien déterminé. Les applications les plus courantes sont la détermination de températures de transition vitreuse, de températures de fusion et de mesures d'enthalpies de fusion ou de cinétiques de cristallisation de matériaux polymères [65]. Cette technique est largement utilisée dans la littérature pour étudier les composites polymères/cristaux liquides [66, 67].

III.3.3.a) Principe et instrumentation

La cellule de mesure DSC comprend un bloc cylindrique en argent de grande conductivité thermique intégrant un élément résistif enroulé pour un chauffage totalement symétrique (symétrie 3D) dans la chambre échantillon, des canaux de refroidissement pour le passage d'azote liquide ou d'air comprimé et un anneau de refroidissement pour la connexion de l'Intracooler (qui peut être installé en même temps que l'azote liquide). La construction étanche au gaz et les débitmètres massiques intégrés pour les gaz de purges et de protection permettent un couplage à un analyseur de gaz tel qu'un FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier).

L'appareil PYRIS DIAMOND DSC (Differential Scanning Calorimetry) de PERKIN ELMER sera utilisé lors de cette étude. Le principe de fonctionnement de cet appareil (Figure III.9) est basé sur la mesure de l'énergie nécessaire pour établir une différence de température près du zéro entre la substance (échantillon destiné à la mesure) et matériau inerte de la référence (Figure III.10). Les deux fours porte-échantillon et référence sont soumis à un régime de température identique dans un environnement chauffé et refroidi à une vitesse contrôlée par un ordinateur à l'aide d'un logiciel (Pyris software version 4.00). La figure III.10, représente la tête de mesure de l'appareil composée d'un porte-échantillon et d'une référence. La figure III.11 donne les dimensions des échantillons utilisés.

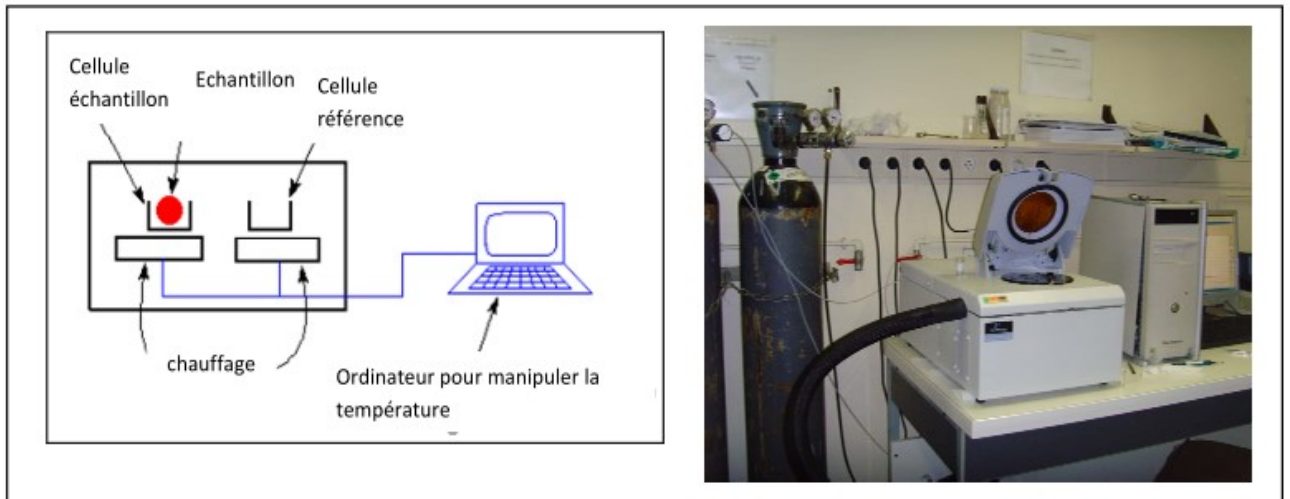


Figure III.9 : Illustration de l'appareillage de DSC.

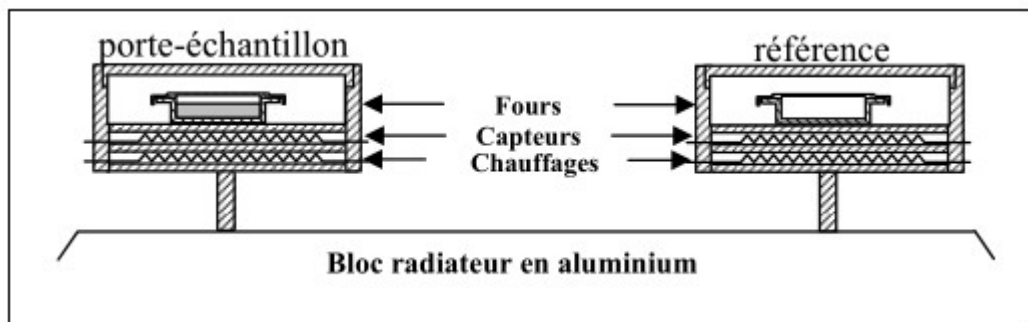


Figure III.10 : Tête de mesure du calorimètre

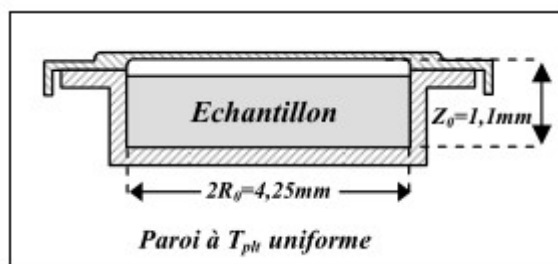


Figure III.11 : Cellule porte-échantillon du calorimètre.

T_{pit} : Température du plateau (K).

Lors d'étude par DSC, il est possible d'appliquer différentes rampes de températures suivant que l'on veut ou non « tremper » l'échantillon à analyser. Dans tous les cas, il convient d'utiliser des rampes adaptées aux types d'échantillons et phénomène à étudier. Effet, suivant les vitesses de chauffage et de refroidissement, les valeurs des différentes transitions peuvent être sous-estimées ou surestimés, voir même non détectables. Durant nos expériences nous avons adapté le même

programme thermique pour tous les polymères et les composites analysés : 3 cycles aller-retour et à une vitesse constante de 10°C/min la plus utilisée dans le domaine des polymères et des composites.

Les échantillons (polymères et composites) destinés aux mesures sont récupérés entre deux lames de verre en ITO, après avoir encapsulé et pesé par une balance (Perkin Elmer AD-4 Autobalance) de haute précision.

III.3.3.b) Thermogrammes

Sur la figure III.12 est représenté un exemple de thermogramme obtenu par la DSC pour le polymère PPGDA900 (polymère réticulé). Ce thermogramme montre une transition vitreuse vers (-50°C). Le calcul de cette température ce fait par le logiciel qui pilote la DSC comme il est montré sur la figure III.13.

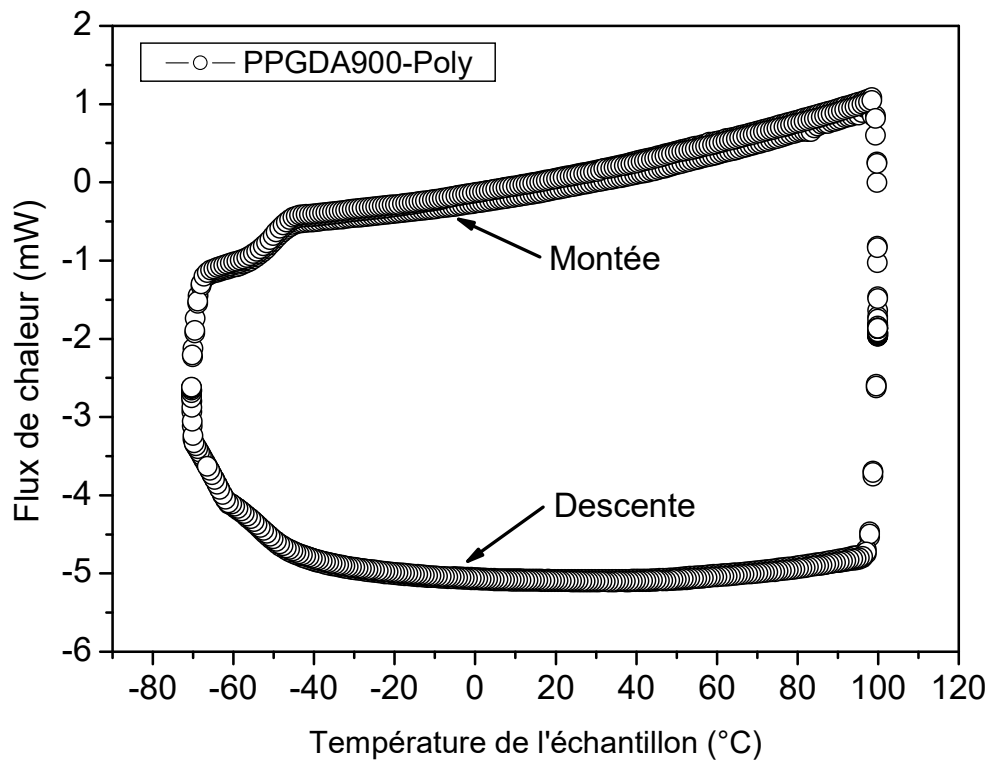


Figure III.12 : Thermogramme de polymère PPGDA900

Le calcul de la T_g par ce logiciel est très simple, il suffit de fixer deux points sur la courbe (x_1, y_1) et (x_2, y_2) et puis logiciel trace deux demi-droites. Avec la souris on essaye d'ajuster les deux demi-droites pour qu'elles soient tangentes à la courbe et parallèles et cliquant sur le bouton « calcule », et le calcul de la T_g est fait automatiquement (Voir figure III.13).

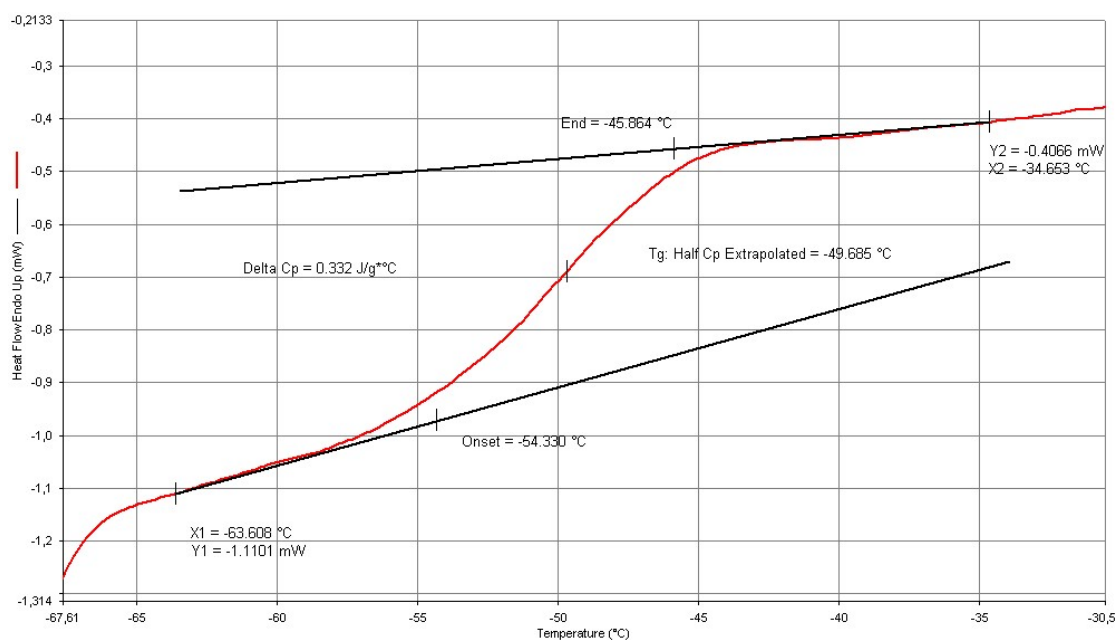


Figure III.13 : Exemple de calcul de T_g pour le polymère PPGDA900

Dans le domaine des composite polymères/cristaux liquides, on peut rencontrer des problèmes de détection ou d'interprétation des différentes transitions. Par exemple, la transition nématique/isotrope pour les systèmes polymères /CL à faible concentration du CL (<50%) donne un signal trop faible pour le détecter (problème de sensibilité de détection).

III.3.4) Microscope à Optique Lumière Polarisée (MOP)

La microscopie optique à lumière polarisée est un outil idéal pour déterminer les transitions de phases ainsi que la morphologie des mélanges monomères/CL ainsi les composites [68, 69], la limite d'observation des objets est de l'ordre du micromètre. La connaissance des températures des transitions en fonction de la composition des mélanges monomères /CL permet alors de tracer les diagrammes de phases pour les trois mélanges TPGDA/E7, PPGDA540 et PPGDA900/E7.

III.3.4.a) Principe et dispositif expérimental

Pour l'étude des échantillons (mélange monomère/E7) déposé en sandwich entre deux lames de verre thermiquement conductrice et optiquement transparente dans le visible. Le mélange est chauffé à une température assez suffisante pour rendre le mélange dans phase isotrope environ 5 minutes. Finalement, le mélange est refroidi et laissé au repos 5 minutes à température ambiante. L'échantillon est alors prêt pour l'analyse microscopique dont l'appareillage utilisé est présenté sur

la figure III.14. Dans le but de vérifier la reproductibilité des résultats, d'autres mélanges avec les mêmes compositions ont été analysés.

Le chauffage et refroidissement par l'azote liquide est assuré par un système LINKAM associé au microscope MOP. Le MOP (Olympus) est équipé par une caméra d'acquisition « Live » et est piloté par un logiciel adapté (Figure III. 15).



Figure III.14: Appareillage de Microscope Optique à lumière Polarisée.

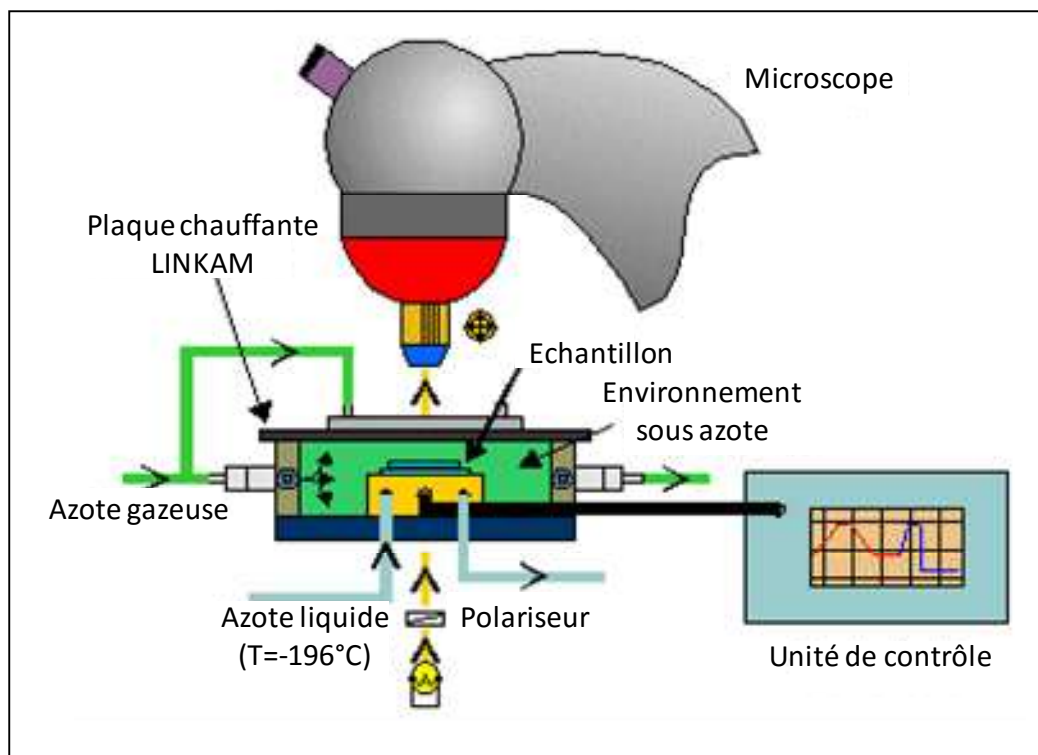


Figure III.15 : Dispositif de mesure pour analyse thermo-microscopique.

Tout les échantillons ont subit le même traitement thermique représenté par la figure III.16, Il subisse 2 cycles de monté et descente en température durant lesquels les mesures sont réalisées.

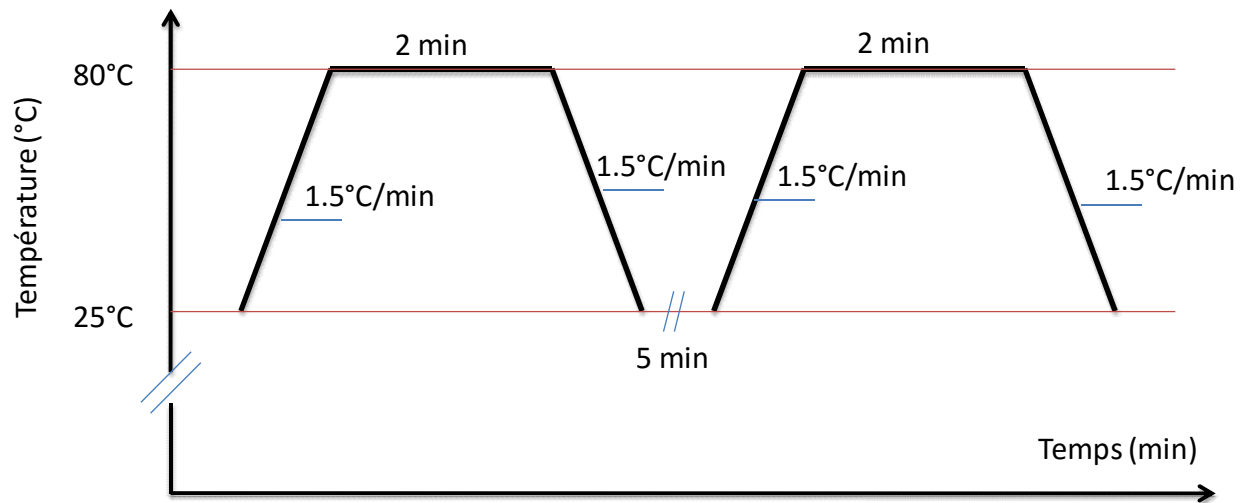


Figure III.16 : Programme de température appliqué durant les mesures MOP

III.4) Conclusion

Dans cette étude expérimentale, on a présenté les différents types des matériaux utilisés : PPGDA ,E7 et Darocur 1173 qui sont nécessaires pour l'élaboration des polymères et de systèmes polymères/CL par séparation des phases sous l'effet des UV. Ensuite, on a parlé sur les techniques d'analyse expérimentales :

- source d'irradiation UV.
- ATG (l'analyse thermogravimétrique).
- DSC (Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage).
- Thermogrammes.
- Microscopie à lumière polarisée.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

Ce chapitre concerne l'étude des propriétés physico-chimiques et structurales des matériaux initiaux utilisés à savoir les monomères (TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900), le cristal liquide E7 et les mélanges monomère/CL avant polymérisation. Des mesures ont été effectuées à température ambiante et complétées par une étude en fonction de la température. Les bancs de caractérisation et les techniques de mesure des caractéristiques diélectriques, ATG, DSC, MOP ont été présentés dans le chapitre III. Les résultats obtenus pour les différents monomères et les mélanges monomère/CL sont discutés en fonction de la masse molaire des différents monomères et en fonction de la dilution par le CL E7. Une étude d'analyse de CL E7 ainsi effectuée.

IV.1) Etude par analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure IV.1, illustre les résultats de l'analyse ATG sous azote (N_2) pour les trois monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900. Sur cette figure on peut remarquer que :

- le monomère TPGDA se dégrade plus rapidement que les autres monomères. Il reste stable jusqu'à $140^\circ C$, puis se dégrade et il atteint 90% de son poids initial entre $195^\circ C$ et $325^\circ C$, et ensuite le monomère subit une deuxième dégradation. Lorsque la température atteint $465^\circ C$ le TPGDA est dégradé complètement (2% de sa masse initiale). Le reste du matériau sont des impuretés inorganiques. La première dégradation peut être due aux chaînes du monomère de masse molaire plus faible.
- le monomère PPGDA540 se dégrade plus lentement par rapport au TPGDA. Il reste stable jusqu'à une température de $152^\circ C$, puis il subit une perte du poids avec une pente décroissante. Il perd 12% de son poids initial à $313^\circ C$. Ensuite il subit une deuxième dégradation très rapide. La dégradation totale du monomère PPGDA540 est atteinte à $327^\circ C$. Aussi les impuretés restantes pour ce matériau sont inorganiques, mais elles sont moins en concentration par rapport au TPGDA.
- le monomère PPGDA900 est le plus stable entre les trois monomères, il ne subit aucune chute brusque, seulement on constate une pente de décroissance faible par rapport au deux autres monomères. La dégradation de ce monomère débute à $221^\circ C$, et la dégradation totale a eu lieu à $443^\circ C$.

Cette analyse nous a permis de donner des informations sur la gamme de travail en température pour les autres analyses citées dans les sous chapitres précédents. Durant toutes nos études en température pour les monomères, la température maximale ne dépasse pas 100°C. Sur le zoom (450°C-600°C) de figure IV.1, On a constaté d'après cette analyse que les impuretés inorganiques varient dans sens opposé en fonction de la masse moléculaire des monomères.

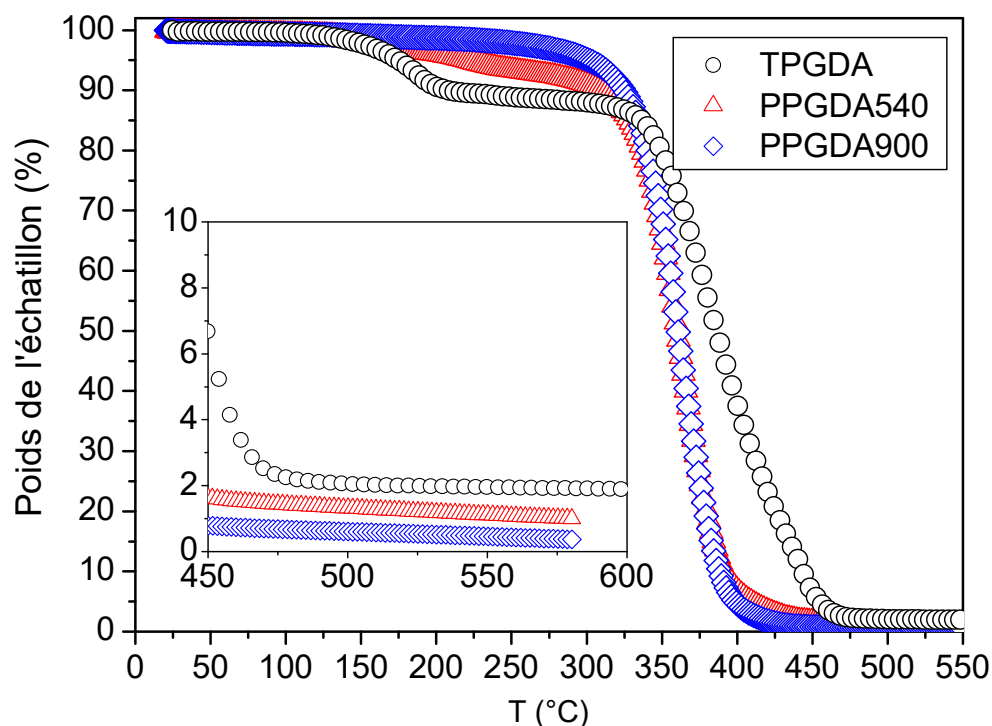


Figure IV.1 : Perte de masse en fonction de la température des monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900 avec une vitesse de chauffage de 10°C/min

IV.2) Etude thermophysique par Calorimétrie différentielle à balayage

Pour analyser les propriétés thermodynamiques et physiques et pour déterminer les températures vitreuses T_g des trois monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900, des mesures de DSC ont été effectuées en utilisant une Pyris Diamond DSC couplée à un système de refroidissement à l'azote liquide. L'étalonnage de la température et le flux de chaleur ont été effectués à l'aide d'un standard (Indium). Les thermogrammes sont obtenus par trois cycles de chauffage et de refroidissement. L'échantillon est chauffé avec une vitesse de 10°C/min et le maintenir à 100°C pendant deux minutes de manière à atteindre la stabilité thermique. Le cycle de refroidissement est effectué avec la même vitesse de 10°C/min jusqu'à -150°C. Sur la figure IV.2 sont présentés les thermogrammes des trois monomères.

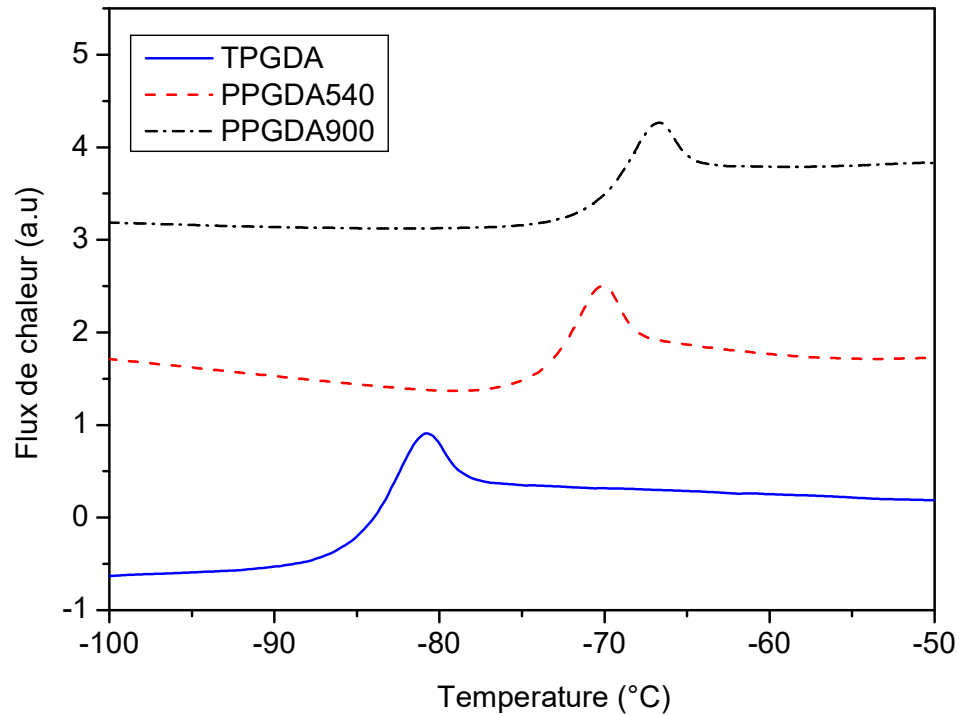


Figure IV.2 : Thermogrammes des monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900

Sur la figure IV.2 les monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900 présentent qu'une seule transition vitreuse T_g et on observe différentes valeurs de T_g pour les trois monomères. Les températures vitreuses des monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900 sont respectivement égales à -85°C , -74°C et -70°C . L'augmentation de T_g avec l'augmentation de la longueur de la chaîne de monomère est en accord avec le comportement classique de polymères de faible masse moléculaire. La relation entre T_g et M_w peut être décrite par l'équation connue de Fox et Flory [65].

IV.3) Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

L'Analyse Enthalpique Différentielle (AED ou DSC en anglais : Differential Scanning Calorimetry) est utilisée pour l'étude des composites polymères cristaux/liquides [62, 66, 67, 68] et de détecter les transitions de phases pour les molécules de bas masse molaire comme le cristal liquide nématique E7. La figure IV.3, représente le Thermogramme du CL E7, Sur ce Thermogramme, on observe deux phénomènes, une transition vitreuse T_g au voisinage de (-62°C) et également un autre événement au voisinage de (60°C) correspondant à la transition nématique-isotrope T_{NI} du cristal liquide.

Après exploitation des thermogrammes de la DSC pour le CL E7, on a remarqué que les températures de transition du cristal liquide E7 déduites sur ces thermogrammes sont légèrement différentes à celles données par la littérature ou/et par les fabricants [69] qui indiquent $T_{NI}=61\text{ °C}$ et $T_g(E7)=-62\text{ °C}$. Une des raisons est que la température à laquelle s'effectue cette transition dépend de la vitesse d'analyse choisie [70]. Dans nos expériences on a appliqué une rampe de 10 °C/min (cas standard utilisé dans la littérature) pour l'ensemble des échantillons analysés. Dans le tableau IV.1, sont résumées les valeurs de la T_g et de la T_{NI} obtenues pour différent échantillons (E7).

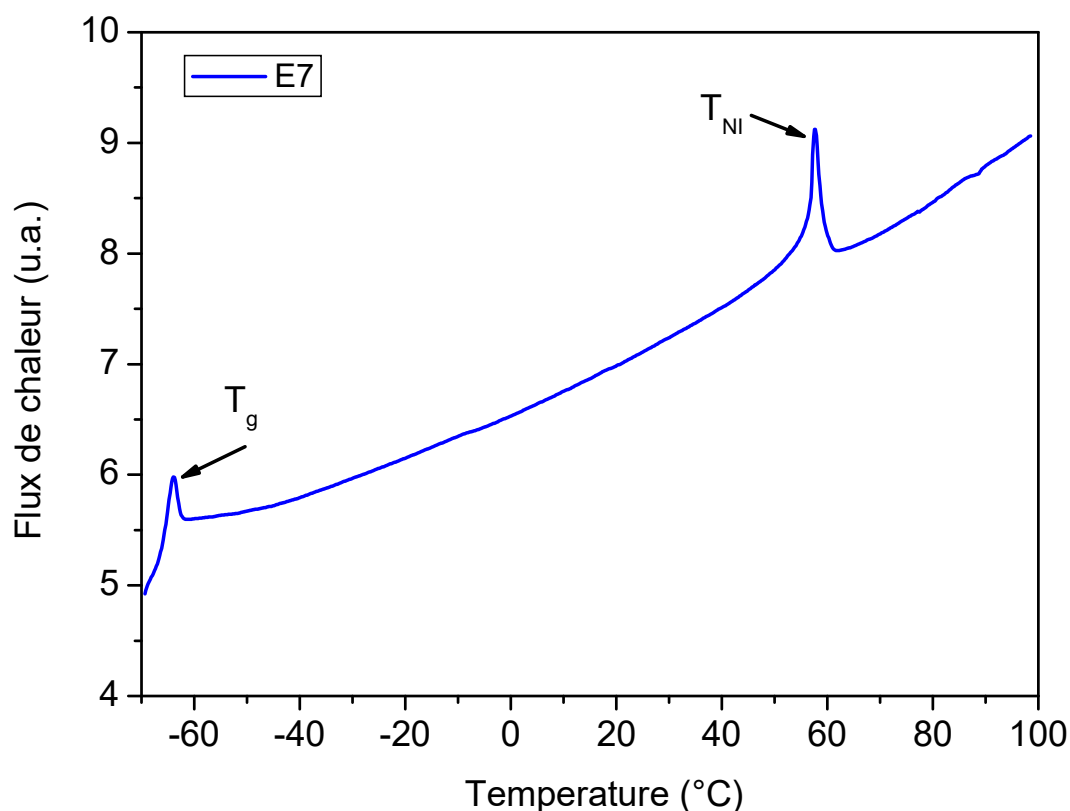


Figure IV.3 : Thermogramme du cristal liquide E7 ($m \sim 8\text{mg}$)

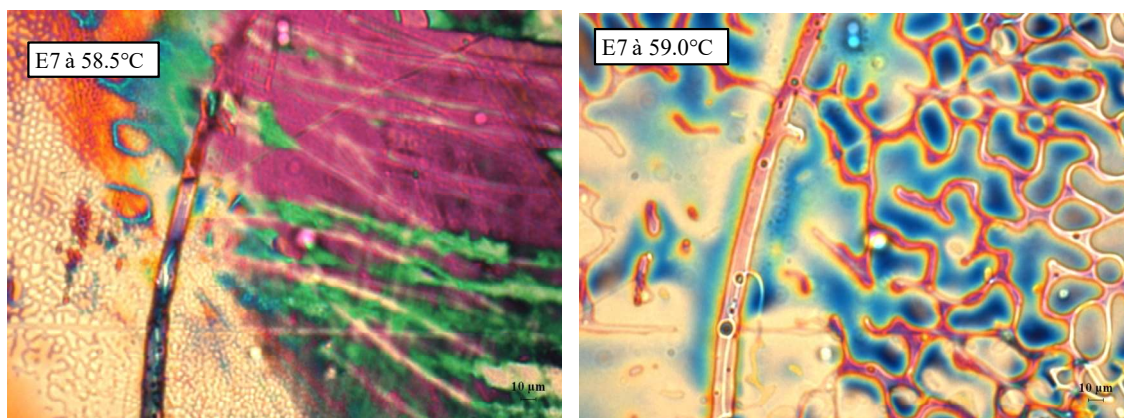
	T_g (°C)	T_{NI} (°C)
Ech1	-65.99	58.05
Ech2	-65.46	57.21
Ech3	-66.21	57.89
Ech4	-65.92	58.22
Moyenne	-65.90	57.84

Tableau IV.1: Résultats des mesures DSC pour le CL E7

IV.4) Analyse par microscopie optique à lumière polarisée

Les figures IV.4 et IV.5 illustrent les observations par microscope optique à lumière polarisée du cristal liquide nématique. Le cristal liquide E7 présente deux phases caractéristiques, la phase nématique et la phase isotrope. Les images ont été prises avec polariseur et analyseur parallèle. Les images prises par MOP dans la figure IV.4, présentent l'évolution de la morphologie d'un mélange de CL E7. Sur ces images on constate que le changement de la phase nématique (N) à la phase isotrope (I) a débuté à 61°C et il s'arrête à 61,5°C. Cette mesure de T_{NI} coïncide exactement avec sa valeur théorique donnée par les fabricants [69], et cela signifie que notre programme thermique appliqué aux analyses microscopiques est optimale (Figure III.11). Nous conservant ce programme pour le reste des analyses microscopiques.

Le phénomène de transition de la phase nématique à la phase isotrope observé dans la rampe de chauffage, optiquement se traduit par la diminution de l'opacité du film (CL E7) jusqu'à qu'il devient complètement transparent. Dans la rampe de refroidissement c'est-à-dire de l'isotrope vers le nématique (Figure IV.5), le cristal commence d'abord à former des domaines nématique (domaine sombre) jusqu'à qu'il devient complètement sombre. Donc le phénomène de passage de (N à I) et phénomène de passage de (I à N) ne sont pas réversible (on ne observe pas la même morphologie).



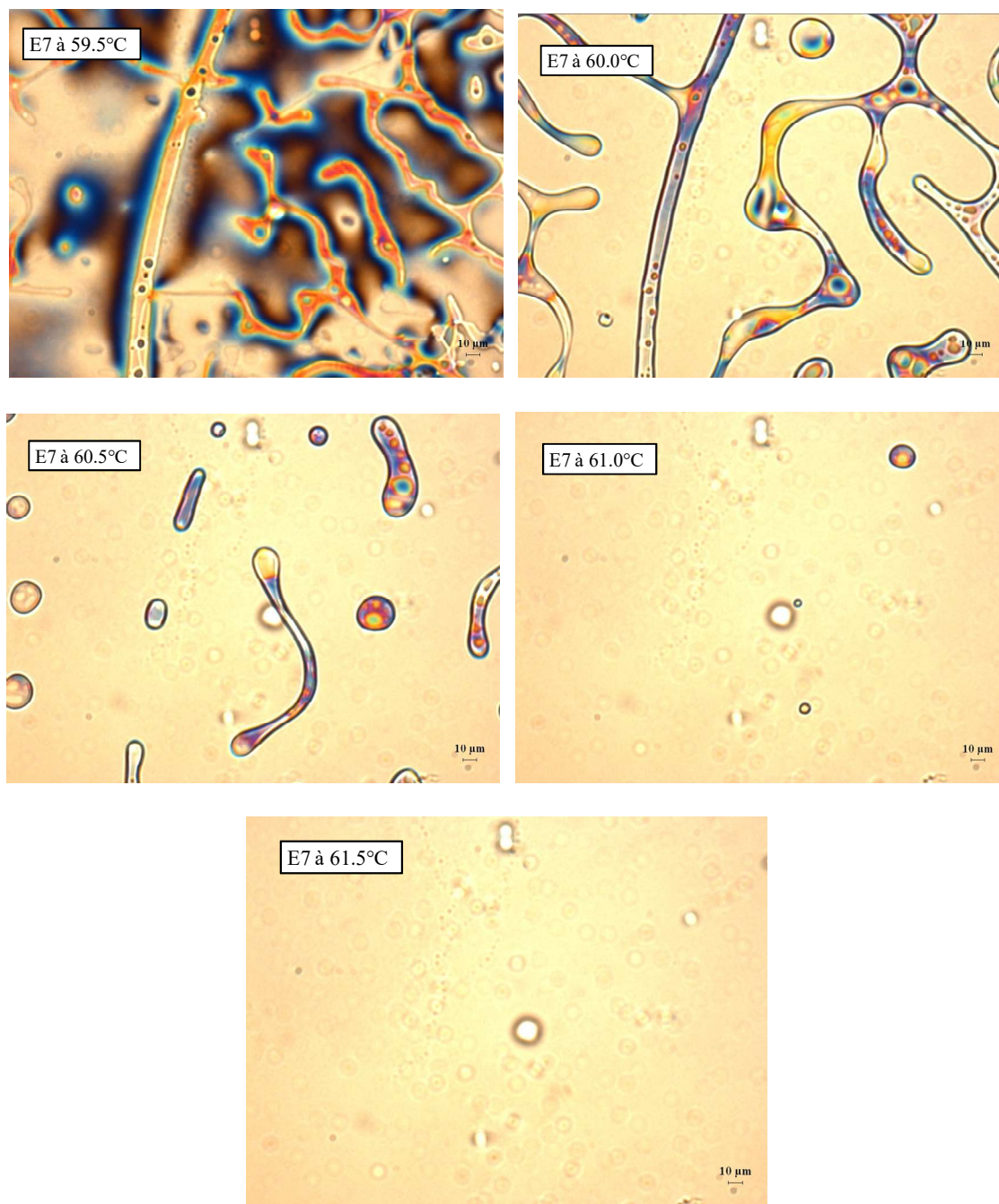
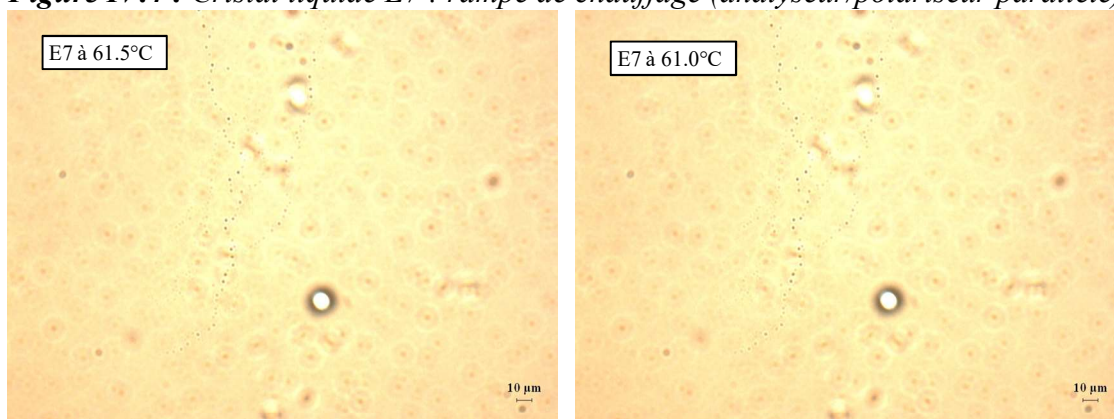


Figure IV.4 : Cristal liquide E7 : rampe de chauffage (analyseur/polariseur parallèle)



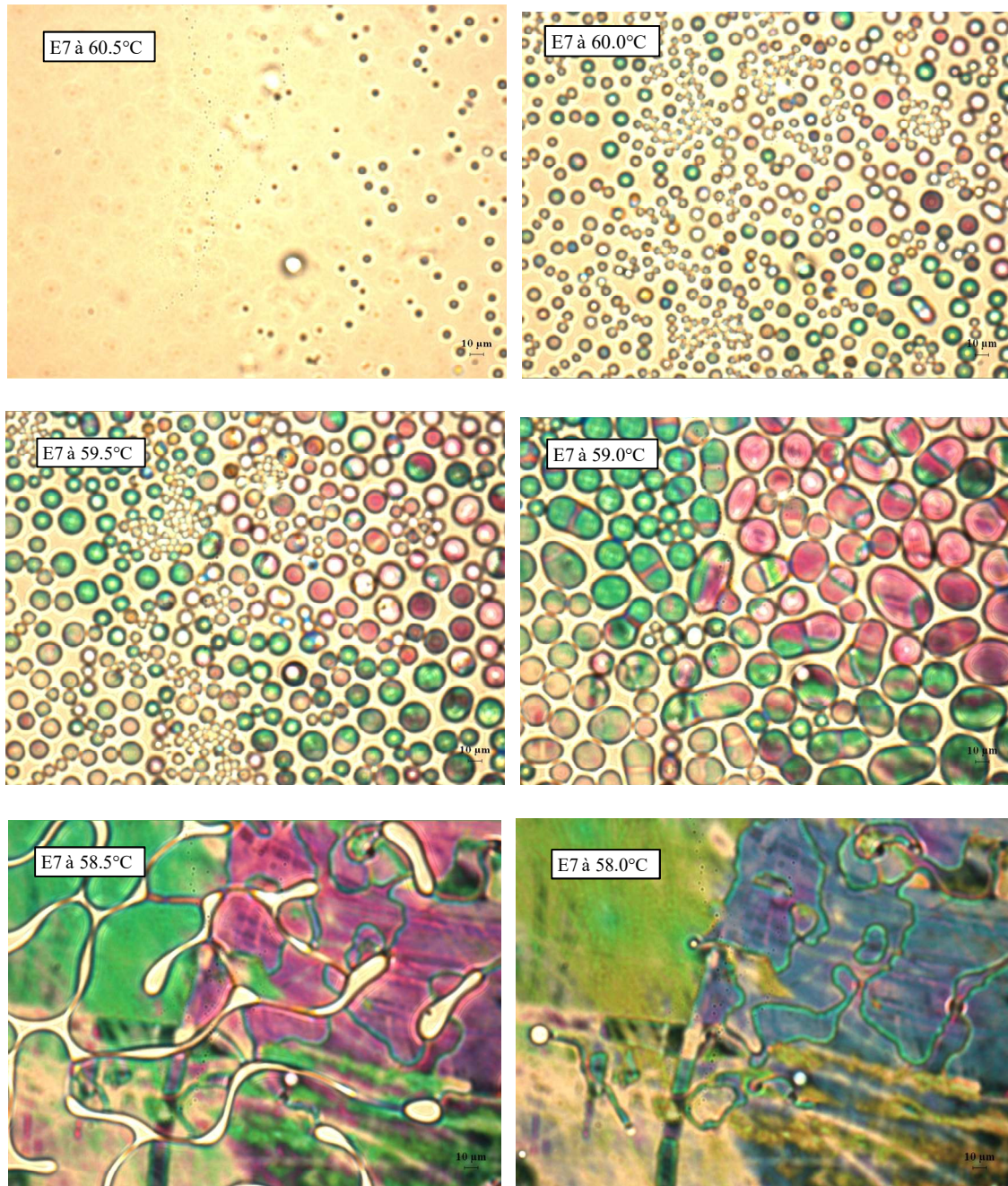


Figure IV.5 : Cristal liquide E7 : rampe de refroidissement (analyseur/polariseur parallèle)

IV.5) Analyse par microscopie optique à lumière polarisée

Dans ce paragraphe, on présente les résultats d'analyse par (MOP) des trois mélanges monomériques TPGDA/E7, PPGDA540/E7 et PPGDA900/E7. Les diagrammes de phases sont établis par le suivi de la morphologie des mélanges en variant la température. Sur le plan pratique la gamme des températures étudiées varie en fonction de la composition.

IV.5.a) Diagramme de phases des systèmes monomères/E7 (effet de la masse molaire)

La construction du diagramme de phases à partir des observations MOP sur la rampe de chauffage et de refroidissement a été faite pour les trois mélanges monomère/CL E7. Les résultats de cette analyse sont illustrés sur les figures IV.6-8(8-a). Les concentrations en CL E7 analysées sont entre 50% à 100%, car pour les concentrations inférieures à 50% il est très difficile de décerner les domaines de CL (gouttelettes) dans le monomère (limitation de l'analyse pour le MOP). Néanmoins, ces températures de transition pour les mélanges étudiés sont déterminées avec une bonne précision. On observe sur les graphes obtenus une bonne reproductibilité des résultats en descente et en montée de température. De plus, cette transition semble ne pas être sensible au type variation de température (chauffage ou refroidissement) puisque dans les deux cas, il y a très peu d'écart dans l'ordre des observations par MOP. Le choix de la vitesse (rampe) de chauffage et de refroidissement semble satisfaisant. Un bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus par MOP en chauffage et refroidissement a été observé.

Ces graphes (Figures IV.6-8(8-a)) montrent que la température de transition de phases (N+I) à la phase (I) augmente avec la concentration du CL E7 pour les trois compositions monomère/CL E7, et augmente aussi avec la masse molaire du monomère pour la même composition en CL E7. Selon ces résultats obtenus on remarque qu'on a une bonne miscibilité en le monomère et le CL E7 au voisinage de 70% du CL E7 à la température ambiante. Ce résultat sera comme critère du choix de compositions à analyser par les mesures électro-optiques.

Pour la bonne compréhension de ces phénomènes de séparation de phases, une étude basée sur la modélisation de Flory et Huggins (F-H, 1940) et Maier-Saupe est nécessaire. Ce modèle définit les principes de base du comportement des polymères en présence de molécules de solvant. Les résultats de leurs travaux ont permis d'étendre les notions de séparation de phases aux mélanges de macromolécules [71, 72].

La modélisation des diagrammes de phases obtenus révèle une bonne concordance de la théorie et les mesures expérimentaux. Les paramètres trouvés (paramètre d'interaction χ , N_1 et N_2) en utilisant les deux théories de Flory-Huggins et celle de Maier-Saupe sont indiqués à l'intérieur des graphes pour chaque mélange monomérique avec CL.

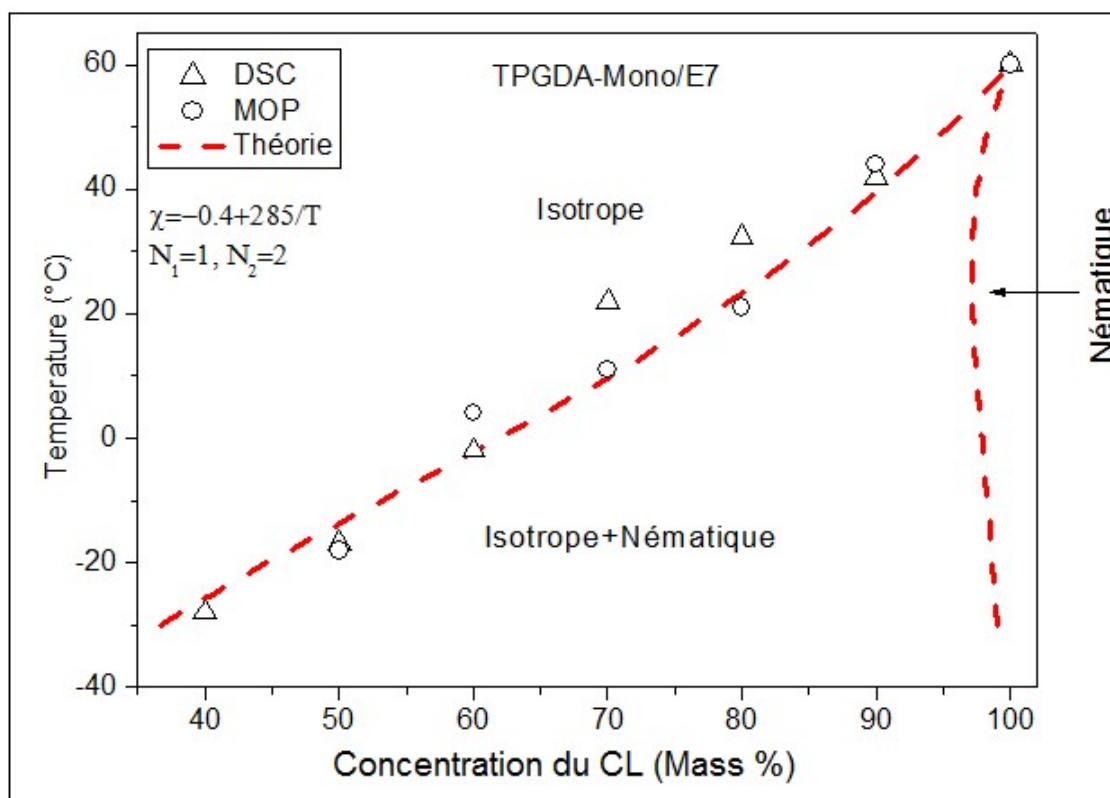


Figure IV.6 : Diagramme de phases du système TPGDA/E7

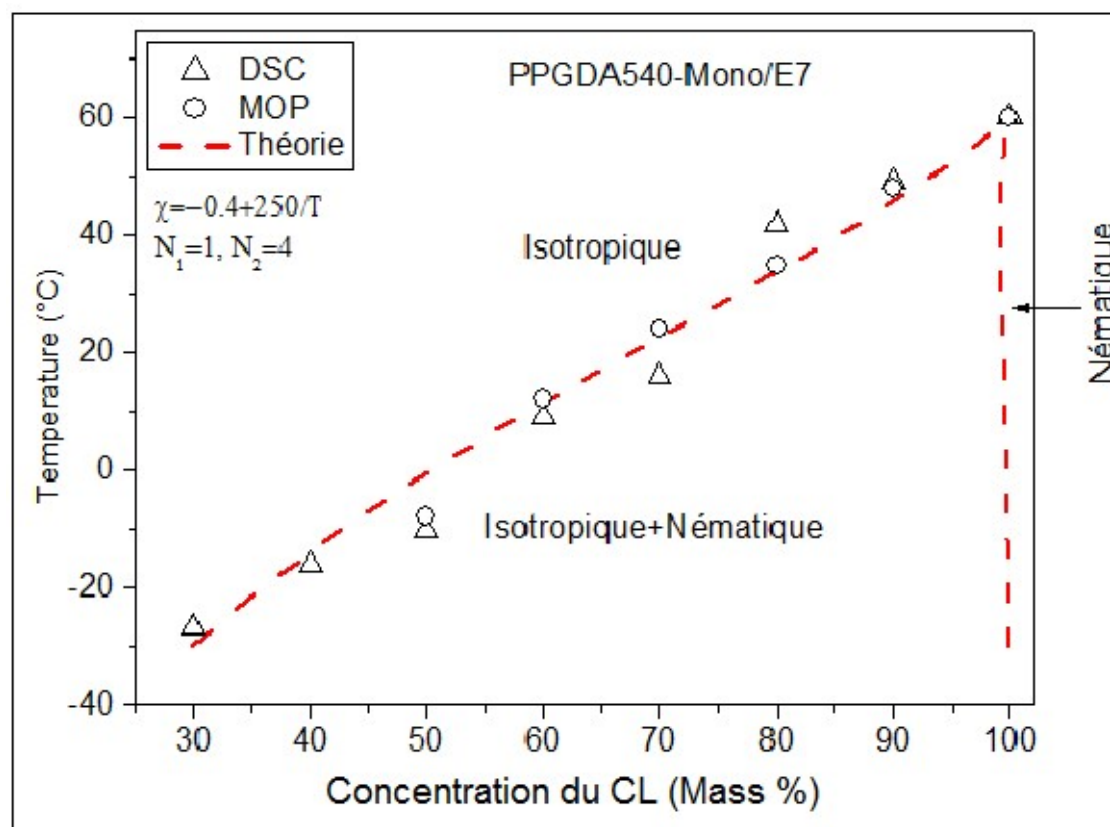


Figure IV.7 : Diagramme de phases du système PPGDA540/E7

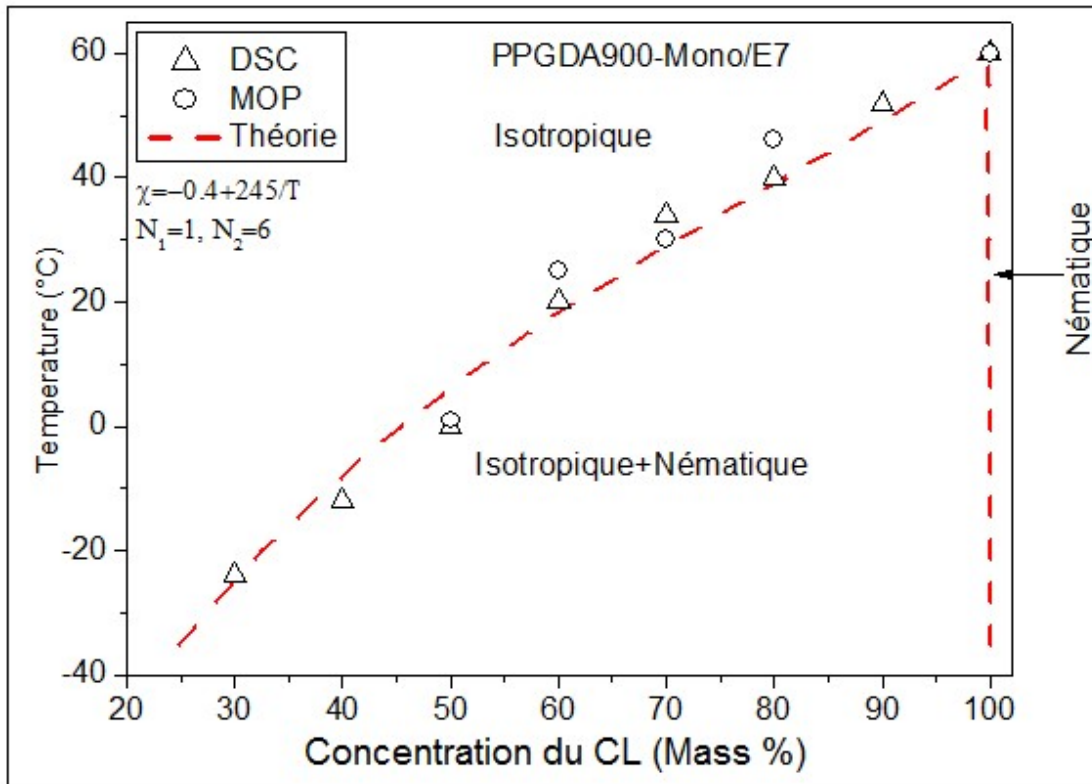


Figure IV.8-a : Diagrammes de phases de système PPGDA900/E7

Deux régions peuvent être distinguées. Il ya une région, dans laquelle figurent une seule phase isotrope dans la partie supérieure du diagramme. Cette région couvre un domaine important dans le diagramme de phases (température/composition) et exprime la miscibilité élevée des monomères et E7. La phase nématique + isotrope (N+I) où la miscibilité diminue se trouve à des températures inférieures, dont le monomère est dans une phase isotrope coexiste avec une phase nématique pratiquement pure du CL E7. La température de transition (N+I) diminue rapidement par addition des monomères à la phase pure de CL E7. Par exemple, pour une concentration massique de 90% de CL E7 pour le système TPGDA/E7 la température de transition (N+I)/I est pratiquement à $T = 43^{\circ}\text{C}$, ce qui signifie qu'il ya une chute de 18°C en dessous de température de transition de phases N/I pour le E7 pur. Une diminution similaire de la température de transition est observée pour les systèmes avec des polymères linéaires avec une baisse plus prononcée pour les polymères de faible masse molaires [73, 74]. La limite de solubilité de CL E7 dans le monomère à $T=25^{\circ}\text{C}$ diminue avec la masse molaire de ce dernier (Figure IV.8-b).

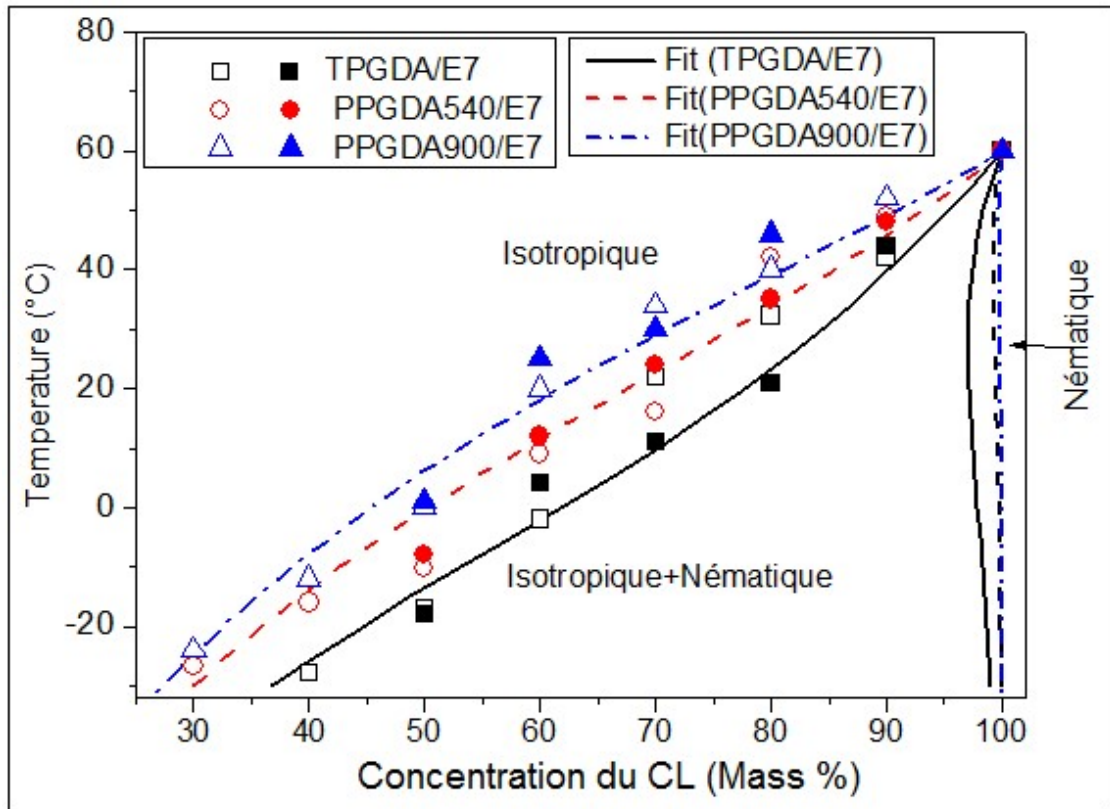


Figure IV.8-b : Diagrammes de phases – Comparaison entre les trois systèmes

A l'issue de cette étude des diagrammes de phases pour les types mélanges monomère/CL E7 étudiés, on a constaté qu'une étude de la morphologie est nécessaire pour comprendre les changements de phases (N+I)/I.

IV.5.b) Etude de la morphologie

Les observations par microscope optique à lumière polarisée ont été effectuées en faisant varier la température et la concentration du cristal liquide nématique E7 pour chaque composition, couvrant la gamme de 50% à 100% de CL E7. Les diagrammes de phases sont construits en identifiant les domaines du CL E7 ; en effet le cristal liquide E7 présente deux phases caractéristiques dans la gamme de température étudiée, la phase nématique et la phase isotrope. Les photos ont été prises avec polariseur et analyseur parallèle. Les images prises par MOP dans la figure IV.9 présentent un exemple de l'évolution de la morphologie d'un mélange TPGDA à 70% de CL E7. Sur ces images on constate que le changement de phases nématique-isotrope (N+I) à la phase isotrope (I) a lieu à 13°C, ce phénomène se traduit par la diminution de nombre de

gouttelettes du CL dans le monomère avec l'augmentation de la température. A partir de 13°C le mélange devient homogène (miscibilité élevée entre les partenaires), et optiquement l'image devient transparente dans notre cas (polariseur-analyseur parallèle).

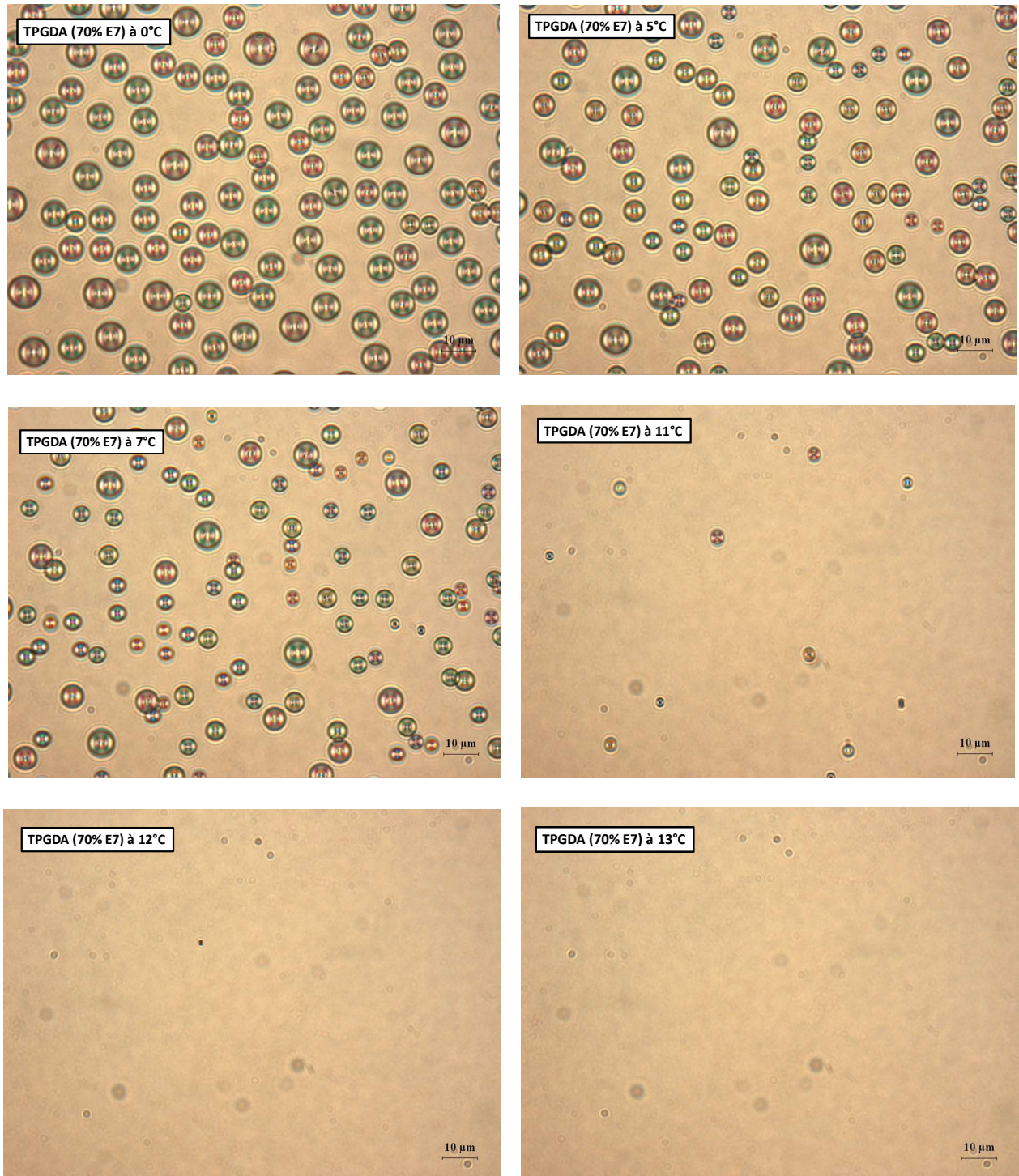
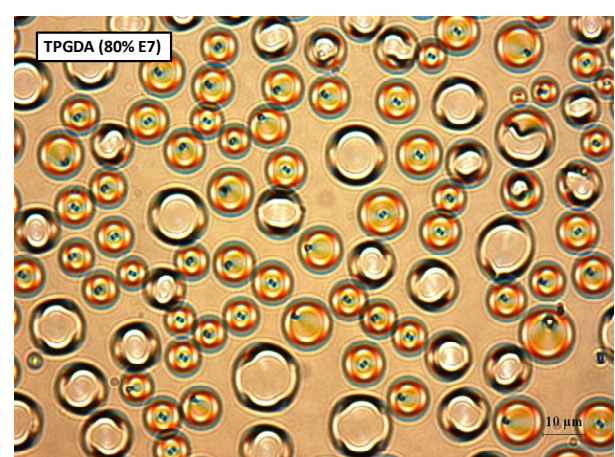
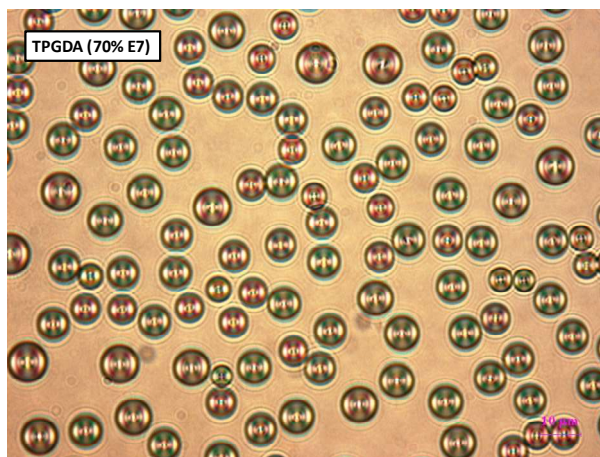
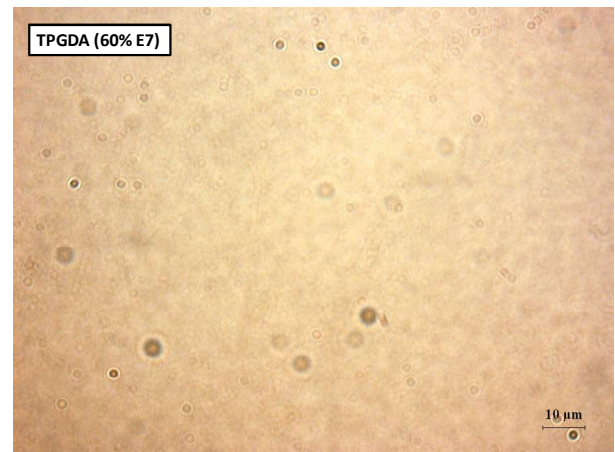
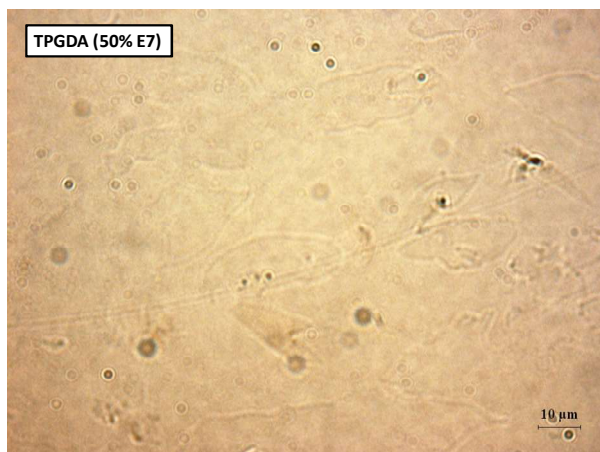


Figure IV.9 : TPGDA (70%E7) : Evolution de la morphologie en fonction de la Température.

Pour connaître l'ordre à l'intérieur des domaines du CL E7 dans les régions (N+I), la figure IV.10 montre un exemple de morphologie correspondant au système TPGDA/E7 à la température 0°C pour différentes concentrations du CL E7. Les figures présentées montrent clairement un changement de la taille des domaines du CL (nématique) suivant la concentration du CL E7. A cette température choisie (0°C) la séparation de phases est observée pour les systèmes où la concentration en CL E7 est supérieure à 70%, pour les concentrations inférieures le système reste dans la phase isotrope. Les images à 70%, 80% et 90% montrent clairement que les deux phases (N+I) coexistent. Les régions plus lumineuses représentent la phase isotrope alors que les domaines avec une forme géométrique de couleurs sombres représentent les gouttelettes nématiques dispersés dans le monomère TPGDA (polariseur/analyseur parallèle). Un deuxième exemple de morphologie est illustré dans la figure IV.11 (PPGDA540 (70%E7) à 12°C).



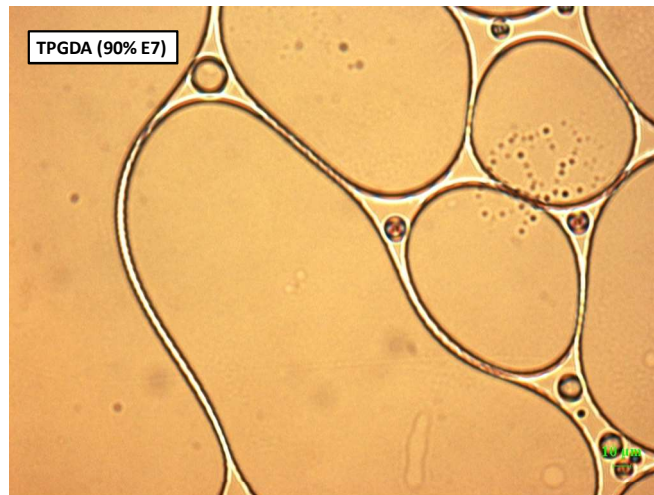
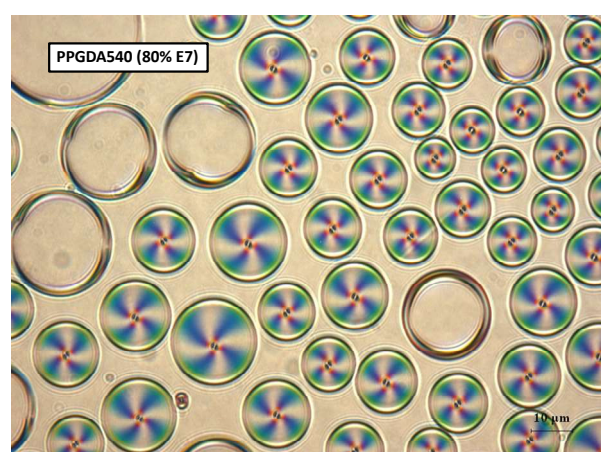
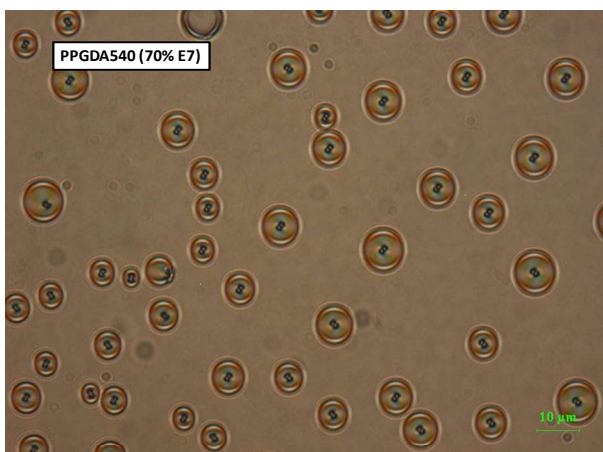
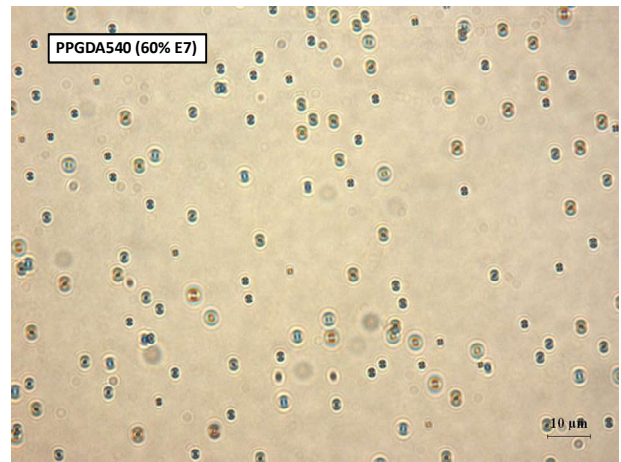
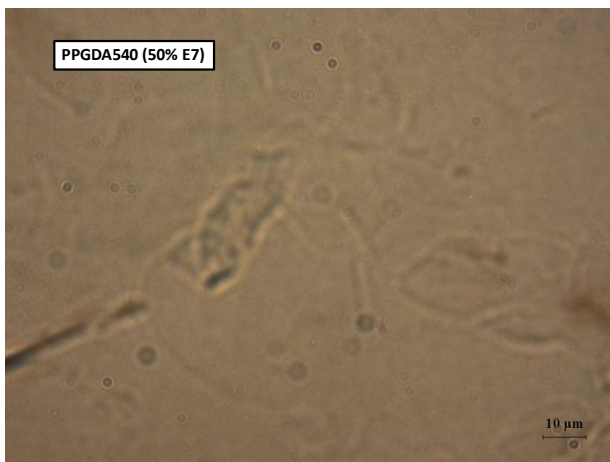


Figure IV.10 : Exemple de variation de la morphologie (TPGDA/E7) à 0°C en fonction de la variation de la composition



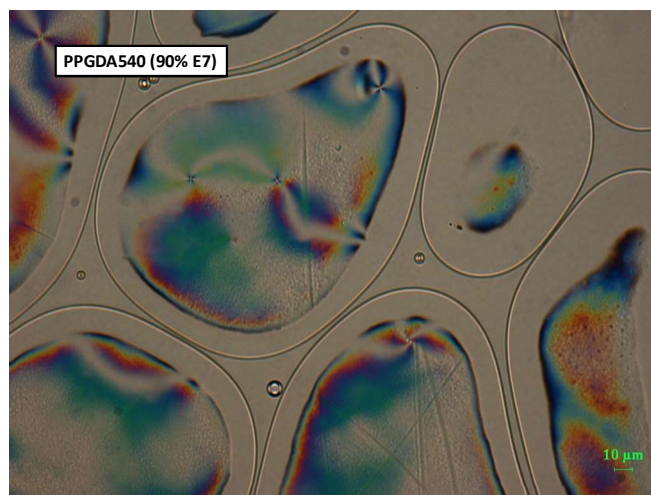


Figure IV.11 : Exemple de variation de la morphologie (PPGDA540/E7) à 12°C en fonction de la composition

IV.6) Analyse par spectroscopie UV-Visible

IV.6.a) Analyse du CL nématique E7

Les propriétés optiques et électro-optiques des systèmes polymères/cristaux liquides sont liées à leur composition et en particulier à la concentration du cristal liquide dans les mélanges initiaux. La présence des domaines de CL E7 dans les systèmes, rend les matériaux hétérogènes, la lumière est diffusée et la transmittance optique diminue.

L'objectif de cette partie de l'étude par spectroscopie UV-Visible est d'évaluer l'absorption de la lumière de cristal liquide E7. Le CL E7 est mis dans une cuve en quartz (transparente dans le domaine UV-visible). L'ensemble est mis dans le spectromètre UV-visible (Carry 100 scan Varian) associé à un système de chauffage et refroidissement. L'acquisition des spectres se fait de la même façon que les mélanges monomères/CL E7.

La figure IV.12 représente les spectres d'absorption de CL E7. De manière générale nous constatons une diminution de l'absorption avec la longueur d'onde. Dans le domaine des longueurs d'onde de la lumière du visible la variation de l'absorbance en fonction de la température présente une augmentation jusqu'à 60°C (Figure IV.13), puis une chute brusque de l'absorbance à valeur constante de ($A=0.5$), c'est-à-dire que le CL E7 présente toujours une certaine opacité dans le domaine isotrope. Au-delà de cette température caractéristique (T_{NI}) de CL E7, l'échantillon reste transparent jusqu'à 80°C. Ce changement brusque de l'absorbance relié à un changement de phases

d'un état nématique (N) à un état isotrope I. Ce changement de phase est clairement vu dans les images obtenues par l'étude de la microscopie optique (Figures IV.4 et IV.5) avec un léger décalage de T_{NI} de 1°C , cela revient à la différence d'épaisseurs et aux programmes appliqués entre les deux analyses.

Dans le domaine de l'ultraviolet (UV), l'absorbance augmente jusqu'à la température de transition T_{NI} , puis elle reste toujours croissante mais avec une pente plus raide au voisinage de la T_{NI} , et au-delà de cette l'absorbance reste quasi-constante ($A \approx 3.7$) jusqu'à 80°C .

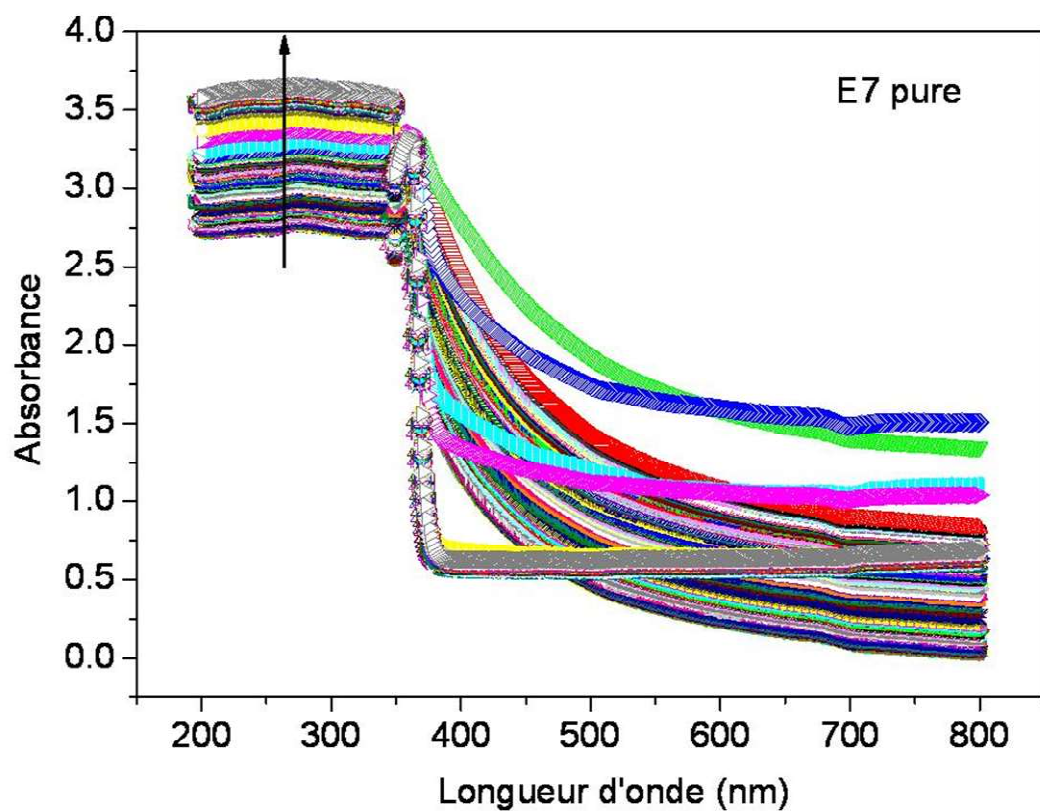


Figure IV.12 : Spectre UV-visible de CL E7 en fonction de la longueur d'onde.

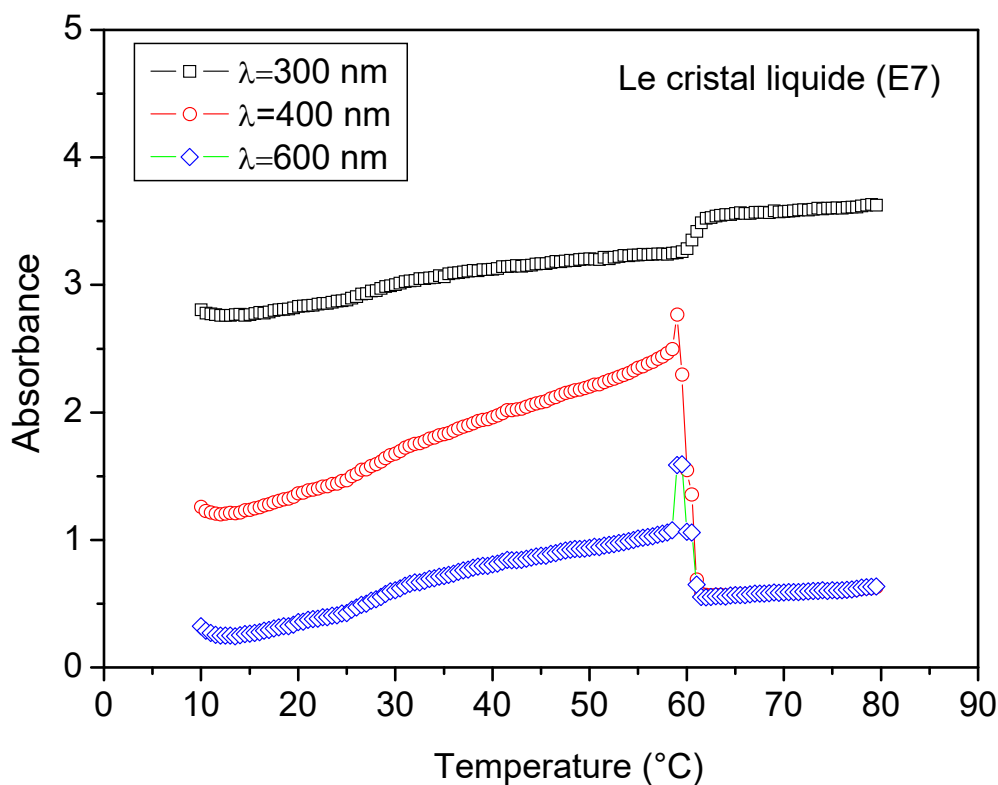


Figure VI. 13 : Absorbance du cristal liquide E7 à trois longueurs d'onde dans la gamme de température de 10 à 80°C

IV.6.b) Analyse des mélanges monomères/CL

Dans ce paragraphe on restreint notre étude seulement aux systèmes monomériques à 70%. Les autres résultats obtenus par exemple pour le cas du système TPGDA/E7 (températures de transition (N+I)/I) sont résumés dans le diagramme de phases (voir figures IV.16). La Figure IV.14 représente les spectres d'absorption de mélange TPGDA (monomère) à 70% du CL E7. De manière générale, nous constatons une diminution de l'absorption avec la longueur d'onde. Dans le domaine du visible la variation de l'absorbance en fonction de la température présente une diminution jusqu'à 16°C (Figure IV.15), puis une chute brusque de l'absorbance ($A=0$). Pour les températures supérieures à 17°C, l'échantillon reste transparent jusqu'à 80°C, différent de CL E7 ($A=0.5$), donc l'apport du monomère (transparent dans le domaine du visible) dans le mélange est d'augmenter la transparence. Ce changement brusque de l'absorbance est la preuve d'un changement de phases d'un état (N+I) à un état I. Ce changement de phase on le voit bien dans les images obtenues par l'étude de la microscopie optique (Figures IV.10 - IV.11) avec un décalage de $T_{(N+I)/I}$ de 3°C, cela revient à la différence d'épaisseurs et aux programmes appliqués entre les deux analyses. Dans le domaine de l'ultraviolet (UV), l'absorbance diminue jusqu'à la température de transition $T_{(N+I)/I}$

(sauf PPGDA900 à 70%), puis elle remonte et reste constante ($A \approx 3$) à partir de 17°C jusqu'à 80°C. Les graphes des deux autres systèmes PPGDA540 (70% E7) et PPGDA900 (70% E7).

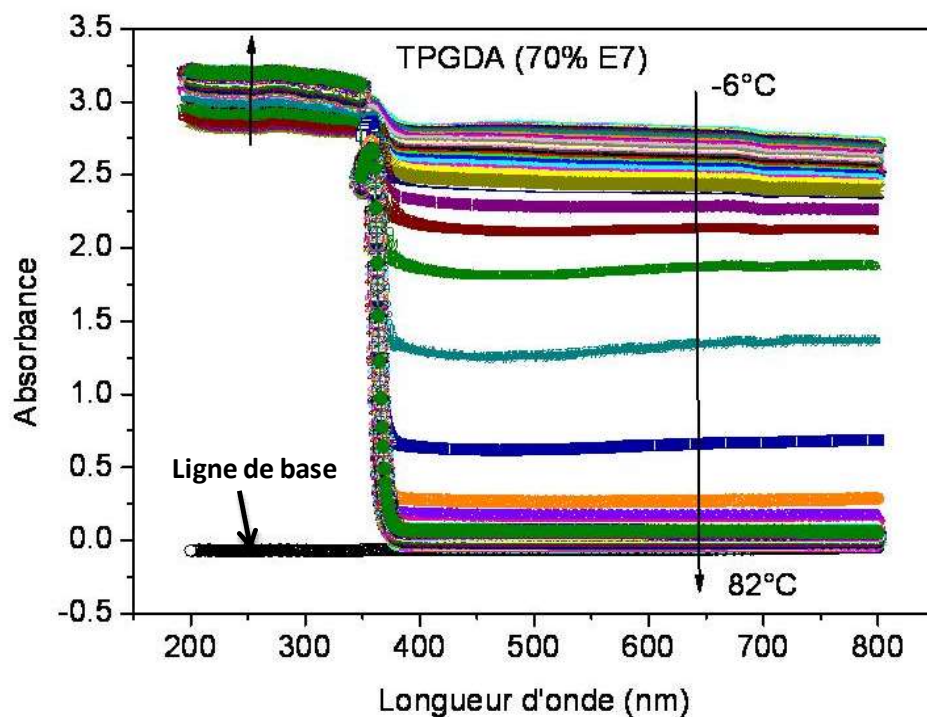


Figure IV.14 : Spectre UV-visible de mélange TPGDA (70%E7)

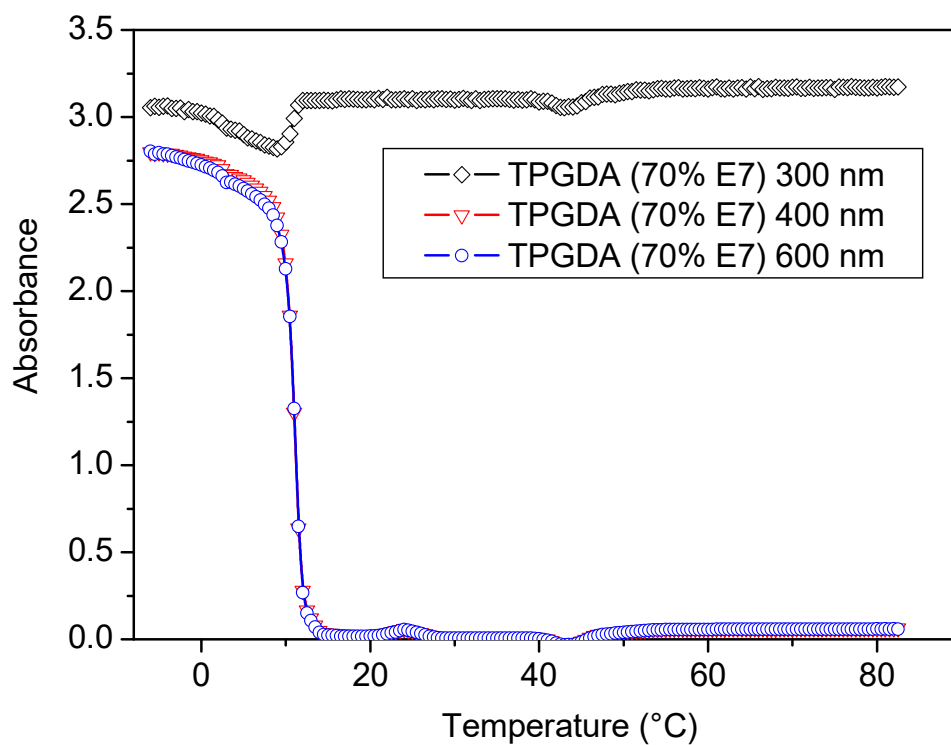


Figure IV.15 : Variation de l'absorbance avec la température de mélange TPGDA (70%E7)

Cette méthode qu'on estime utilisée pour la première fois pour détecter les transitions nématique-isotropes NI pour les mélanges monomères cristaux liquides nous a permis de retrouver les diagrammes de phases précédents. La figure IV.16 présente un exemple (TPGDA/E7) pour comparaison entre les trois méthodes d'analyse (MOP, DSC et la nouvelle analyse UV-Visible). Une bonne concordance a été observée pour les concentrations supérieures à 70% du CL.

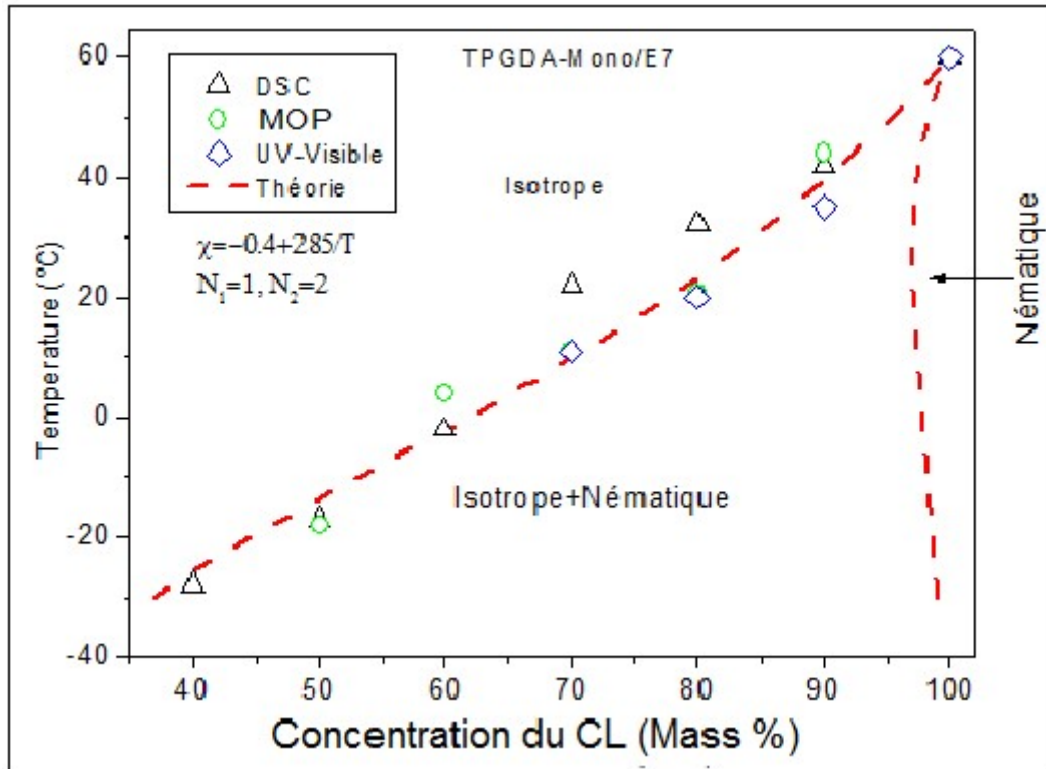


Figure IV.16 : Diagramme de phases du système TPGDA/E7 – Confirmation des résultats expérimentaux par l'analyse UV-Visible

IV.7) Conclusion

- Dans ce chapitre, on a illustré les résultats de l'analyse ATG pour les trois monomères TPGDA, PPGDA450 et PPGDA900, on a complété par le diagramme de perte de masse en fonction de la température des monomères.
- L'analyse des propriétés thermodynamique et physique aussi détermination des températures vitreuses T_g ont été représentés.

- Dans DSC on a remarqué que les températures de transition du cristal liquide E7 déduites sur ces thermogrammes sont légèrement différentes à celles données par la littérature et/ou par les fabricants.
- Les images ont été prises avec polariseur et analyseur parallèle présentent l'évolution de la morphologie d'un mélange CL E7 montrent que le phénomène de passage de (N à I) et (I à N) ne sont pas réversible (on n'observe pas la même morphologie).
- Les diagrammes de phases de systèmes monomères/E7 montrent que la température de transition des phases (N+I) à la phase (I) augmente avec la concentration du CL E7 pour les trois composites monomères /CL E7, et augmente aussi avec la masse molaire du monomère la même composition en CL E7.
- En fin de ce chapitre, Les résultats de travaux de Flory-Huggins et Maier-Saupe sur la modélisation ont permis d'étude les notions de séparation des phases aux mélanges de macromolécules.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail concerne l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites de type PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals) constitués d'une dispersion de cristaux liquides confinés sous forme de microgouttelettes à l'état nématique, dans une matrice polymère solide. Ces matériaux permettent de créer des systèmes possédant de nombreuses et intéressantes fonctionnalités physico-chimiques. La démarche de notre travail vise à élaborer et à faire une étude comparative des diagrammes de phase de ces matériaux complexes.

Ce mémoire s'articule sur quatre parties essentielles: La première est généralités sur les polymères, les CL et la méthode d'élaboration. La deuxième a traité le côté théorique des diagrammes d'état pour des systèmes polymères/CL. La troisième comporte les matériaux utilisées pour réaliser les films PDLC et cite les différents techniques expérimentales. La quatrième présente les résultats expérimentaux.

L'élaboration de nos échantillons a été effectuée par la méthode de séparation de phase, entre le cristal liquide E7 et les polymères, induite par la photo polymérisation, sous rayonnement UV des monomères de TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900. La photo polymérisation est achevée en présence du photo amorceur Darocur 1173 et la conversion des monomères est étudiée pour quelques concentrations du cristal liquide.

Ces matériaux ont été ensuite étudiés par différentes techniques de caractérisation. L'utilisation de la calorimétrie différentielle a permis d'accéder aux températures de transition vitreuse de la matrice de polymère et du cristal liquide contenu à l'intérieur des gouttelettes.

Les mesures ont donné une T_g de TPGDA=-85°C, PPGDA540=-74°C, PPGDA900=-70°C.

On note l'augmentation de T_g avec l'augmentation de la chaîne des monomères est en accord avec le comportement classique de polymères de faible masse moléculaire (équation de Flory). On a remarqué que les températures de transition CL E7 déduites sur ces thermogrammes sont légèrement différentes à celles données par la littérature et/ou par les fabricants qui indiquent $T_{ni}=61^\circ\text{C}$ et $T_g(\text{E7})= -62^\circ\text{C}$ ($T_{ni}=60^\circ\text{C}$, $T_g=-62^\circ\text{C}$).

La microscopie optique à lumière polarisée (MOP) : les images ont été prises avec MOP présentent l'évolution de la morphologie d'un mélange CL E7, on constate que le changement de la phase N à I a débuté à 61°C, il s'arrête à 61.5°C, cette mesure T_{ni} coïncide exactement avec sa valeur théorique, donc notre programme thermique est optimale). Le phénomène de passage N à I ou de I à N ne sont pas réversibles. Diagramme de phases pour les trois monomères sont établi par le suivi de la morphologie des mélanges en variant la température.

Les graphiques montrent que la température de transition de phases (N+I) à la phase (I) augmente avec la concentration du CL E7 pour les trois compositions monomère/CL E7, et augmente aussi avec la masse molaire du monomère pour la même composition en CL E7. Selon ces résultats obtenus on remarque qu'on a une bonne miscibilité en le monomère et le CL E7 au voisinage de 70% du CL E7 à la température ambiante.

La modélisation des diagrammes de phases obtenus révèle une bonne concordance de la théorie et les mesures expérimentaux. Les paramètres trouvés (paramètre d'interaction χ , N_1 et N_2) en utilisant les deux théories de Flory-Huggins et celle de Maier-Saupe son indiqués à l'intérieur des graphes pour chaque mélange monomérique avec CL.

La spectroscopie UV-Visible a pour objectif d'évaluer l'absorption de la lumière de cristal liquide E7, Cette méthode qu'on estime utilisée pour la première fois pour détecter les transitions nématique-isotropes NI pour les mélanges monomères cristaux liquides nous a permis de retrouver les diagrammes de phases précédents. Une bonne concordance a été observée pour les concentrations supérieures à 70% du CL.

Nous avons utilisé un modèle simple et approximatif qui semble avoir une grande utilité pour interpréter et prédire le comportement de ces matériaux.

Résumé

RESUME

Dans Ce travail qui concerne l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites de type PDLC. Ces matériaux permettent de créer des systèmes possédant de nombreuses et intéressantes fonctionnalités physico-chimiques. La démarche de notre travail vise à faire une étude comparative des diagrammes de phase de ces matériaux complexes. Les graphiques montrent que la température de transition de phases (N+I) à la phase (I) augmente avec la concentration du CL E7 pour les trois compositions monomère/CL E7, et augmente aussi avec la masse molaire du monomère pour la même composition en CL E7 (une bonne miscibilité en le monomère et le CL E7 au voisinage de 70% du CL E7 à la température ambiante). La spectroscopie UV-Visible qu'on estime utilisée pour la première fois pour détecter les transitions nématique-isotropes NI pour les mélanges monomères cristaux liquides nous a permis de retrouver les diagrammes de phases précédents.

ABSTRACT

In this work on the development and characterization of composite materials PDLC type. These materials are used to create systems with many interesting physicochemical features. The approach of our work is to make a comparative study of the phase diagrams of these complex materials. The graphs show that the phase transition temperature (N + I) to the phase (I) increases with the concentration of CL E7 for all three compositions monomer / LC E7, and also increases with the molar mass of the monomer for the same composition CL E7 (a good miscibility with the monomer and E7 CL in the vicinity of 70% of LC E7 at room temperature). The UV-Visible spectroscopy believes that used for the first time to detect the nematic-isotropic transition NI for mixtures monomer liquid crystals allowed us to regain previous phase diagrams.

ملخص

في هذا العمل الذي يتعلق بتحضير وتخصيص المواد المركبة نوع PDLC. هذه المواد تسمح بخلق أنظمة تمتلك العديد من الوظائف الفيزيوكيميائية المهمة. منهج عملنا هو إجراء دراسة مقارنة لمخططات المراحل لهذه المواد المعقدة. الرسوم البيانية تبين أن درجة حرارة المرحلة الانتقالية (N+I) إلى المرحلة (I) تزداد بزيادة تركيز CLE7 بالنسبة للمركبات الثلاثة M/CLE7 ويزداد كذلك مع ازدياد الكتلة المولية للمونومير بالنسبة لنفس المركب من CLE7 (مزوجية جيدة للمونومير مع CLE7 في حدود 70% من CLE7 في درجة حرارة المحيط). يعتقد التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية التي تستخدم لأول مرة للكشف عن انتقالات N نحو I بالنسبة للخلائط مونومير-بلورات سائلة سمحت لنا بإيجاد نفس مخططات المراحل السابقة.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. G. Craighead, J. Cheng, and S. Hackwood, "New display based on electrically induced index-matching in an inhomogeneous medium," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, no. 1, pp. 22–24, 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, and S. Žumer, "Field controlled light scattering from nematic microdroplets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 4, pp. 269–271, 1986.
- [5] J. W. Doane, G. Chidichimo, and N. A. Vaz, *Light modulating material comprising a liquid crystal dispersion in a plastic matrix*. Google Patents, 1987.
- [6] P. J. Collins, *Liq. Cryst.*, 222 p., (1990).
- [7] M. Mucha, "Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 5, pp. 837–873, 2003.
- [8] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*. World Scientific, 1995.
- [9] F. Reinitzer, "Beiträge zur kenntniss des cholesterins," *Monatshefte Für ChemieChemical Mon.*, vol. 9, no. 1, pp. 421–441, 1888.
- [10] E. B. Priestly, P. J. Wojtowicz, P. Sheng (Eds), *Introduction to Liquid Crystals*, Plenum, New York (1974).
- [11] M. Doi, S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Clarendon Press, Oxford, (1986).
- [12] C. G'Sell, J. M. Naudin, *Introduction à la mécanique des polymères*, Institut National polytechnique de Lorraine (1995).
- [13] H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of polymer science and engineering, Vol. 10: Nonwoven fabrics to photopolymerization," 1987.
- [14] J. Perez, *Physique et mécanique des polymères amorphes*. Paris: Technique et Documentation Lavoisier, 1992.
- [15] J. Ding and Y. Yang, "Birefringence patterns of nematic droplets," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 9R, p. 2837, 1992.
- [16] J. Ding, H. Zhang, J. Lu, and Y. Yang, "Restructuring of Polymer-Dispersed Nematic Droplets in External Electric Field," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 4R, p. 1928, 1995.
- [17] C. A. McFarland, J. L. Koenig, and J. L. West, "Influence of the polymer matrix on the bipolar and radial droplet configurations within PDLC films examined by infrared spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 47, no. 5, pp. 598–605, 1993.

- [18] E. Berggren, C. Zannoni, C. Chiccoli, P. Pasini, and F. Semeria, "Monte Carlo study of the effect of an applied field on the molecular organization of polymer-dispersed liquid-crystal droplets," *Phys. Rev. E*, vol. 49, no. 1, p. 614, 1994.
- [19] F. Yamada, A. Nishikai, and Y. Taira, "Surface modification of liquid crystal alignment layer by photochemical reaction," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 329, no. 1, pp. 357–364, 1999.
- [20] M. Schadt and W. Helfrich, "Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 18, no. 4, pp. 127–128, 1971.
- [21] M. A. Williamson, J. D. B. Smith, P. M. Castle, and R. N. Kauffman, "Laser-initiated polymerization of charge-transfer monomer systems," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 20, no. 7, pp. 1875–1884, 1982.
- [22] George Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd Wiley-Interscience; 3 édition ISBN: 0471610208, (1991).
- [23] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli « *Traité des matériaux. Vol1 : Introduction à la science des matériaux* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [24] C. Oudet « *Polymères, Structure et Propriétés* », Ed Masson (1994).
- [25] P. A. Mirau, L. W. Jelinski, F. A. Bovey, T. E. Long, J. E. McGrath, and S. Richard, "Encyclopedia of physical science and technology. Polymers," *Macromol. Struct. 3rd Ed Acad. Press*, pp. 857–901, 2002.
- [26] D. Urban and K. Takamura, *Polymer dispersions and their industrial applications*. Wiley-VCH, 2002.
- [27] I. Teraoka; *Polymer Solutions: An introduction to physical properties*; Wiley Interscience; 1-10 (2002).
- [28] Y. Meghraoui; *Mémoire magister; Option: Physique des polymères; Département de physique; UABB Tlemcen; (Septembre 2005)*.
- [29] H.-H. Kausch, N. Heymans, P. Decroly, and C. J. Plummer, *Traité des matériaux, numéro 14 - Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques*. Lausanne: Presses Polytechniques et, 2001.
- [30] L. Chen, J. P. Gong, Y. Ohseido, and Y. Osada, "Study on doping behaviors of vinyl hydrogels with pendant terthiophenes," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 204, no. 17, pp. 2142–2146, 2003.
- [31] *UV Curing: Science and Technology*, S. P. Pappas (ed.), Technology Marketing Corporation, Stamford, Connecticut (USA) (1978).
- [32] Y. Dogu and O. Okay, "Swelling–deswelling kinetics of poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels formed in PEG solutions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 1, pp. 37–44, 2006.

- [33] Polymer Liquid Crystals , A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer (eds), Academic Press, New York (1982).
- [34] S. A. Carter, J. D. LeGrange, W. White, J. Boo, and P. Wiltzius, "Dependence of the morphology of polymer dispersed liquid crystals on the UV polymerization process," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 9, pp. 5992–5999, 1997.
- [35] J. D. Margerum, A. M. Lackner, J. H. Erdmann, and E. Sherman, "Addressing factors for polymer-dispersed liquid-crystal displays," in *Electronic Imaging '91, San Jose, CA*, 1991, pp. 27–38.
- [36] A. M. Lackner, et al. : Proc. Japan Display' 89, pp.400-403 (1989)
- [37] J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead Jr, and B.-G. Wu, "Polymer dispersed liquid crystals for display application," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 165, no. 1, pp. 511–532, 1988.
- [38] E. Nastał, E. Żurańska, and M. Mucha, "Effect of curing progress on the electrooptical and switching properties of PDLC system," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 71, no. 3, pp. 455–463, 1999.
- [39] V. G. Nazarenko, S. Sarala, and N. V. Madhusudana, "Kinetics of droplet formation in UV-cured polymer-dispersed liquid crystal films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 5R, p. 2641, 1994.
- [40] J. L. Ferguson, "Polymer encapsulated nematic liquid crystals for display and light control applications," in Proceedings of the International Symposium Digest of Technical Papers (SID '85), vol. 16, pp. 68–70, San Jose, Calif, USA, 1985.
- [41] N. Gogibus, U. Maschke, F. Benmouna, F. Roussel, B. Ewen, X. Coqueret, J.-M. Buisine, and M. Benmouna, "Effects of polymer architecture on the phase properties of polymethylsiloxane/liquid crystal blends," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 365, no. 1, pp. 665–673, 2001.
- [42] F. Roussel, U. Maschke, J.-M. Buisine, X. Coqueret, and F. Benmouna, "Phase properties of hexanedioldiacrylate/E7 blends," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 365, no. 1, pp. 685–693, 2001.
- [43] Doane J.W., liquid Crystal Application and Uses, 1990. Ed. B.Bahadur 361
- [44] S. R. Challa, S.-Q. Wang, and J. L. Koenig, "Characterization of Polymer-Dispersed Liquid Crystal Systems by FT-IR Microspectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 49, no. 3, pp. 267–272, 1995.
- [45] J. Billard, J.C. Dubois, H. T. Nguyen, and. A. Zann, *Nouv. J. de Chimie*, 2, 535 (1978)
- [46] B. K Kim.Ysok , J. Polym, Pat. B. polym. Phys 32 ,361-567(1994)
- [47] G. L. West, *Mol. Crys. Liq Crus* .157, 427(1988)
- [48] B. K. Kim, Y. S. Ok, and C. H. Choi, "Morphology and electro-optic responses of poly(methyl methacrylate)/nematic liquid crystal composite films: Effect of the polymer molecular weight," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 33, no. 4, pp. 707–713, Mar. 1995.

- [49] N. A. Vaz, G. W. Smith, and G. P. Montgomery Jr, "A light control film composed of liquid crystal droplets dispersed in a UV-curable polymer," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 146, no. 1, pp. 1–15, 1987.
- [50] A. Y. G. Fuh, O. Caporaletti, *J. Appl. Phys.* 66, 5278 (1989).
- [51] J.W.Doane , liquid Crystal Application and Uses, Ed. B. Bahadur 361 (1990)
- [52] <http://www.aurel32.net/elec/lcd.php.fr1998-2005aurelienJamo>
- [53] T. Bouchaour, Thèse de l'Université de Tlemcen (2003).
- [54] F. Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, and M. Benmouna, "Equilibrium phase behavior of polymer and liquid crystal blends," *Macromol. Theory Simul.*, vol. 9, no. 5, pp. 215–229, 2000.
- [55] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York (1953).
- [56] O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, Polymer-Polymer Miscibility, Academic, New York (1979).
- [57] P. Chen, Phase Diagram Module in BioSim, Silicon Graphics (1990).
- [58] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforschung* 15A, 287 (1960).
- [59] F. Benmouna, L. Bedjaoui, U. Maschke, X. Coqueret, and M. Benmouna, "On the phase behavior of blends of polymers and nematic liquid crystals," *Macromol. Theory Simul.*, vol. 7, no. 6, pp. 599–611, 1998.
- [60] Y. Derouiche, Thèse de doctorat, Université USTHB, Algérie, (2010).
- [61] Value given by Merck Ltd, Merck House, Poole, Great Britain.
- [62] Value given by Merck KGa, Darmstadt, Germany.
- [63] S. Kara Slimane, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2003).
- [64] P. Rousseau, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (1994).
- [65] J. M. G. Cowie, *Polymers : Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2nd edition, Blackie Academic & Professional, London (1991).
- [66] S. D. Heavin, B.M. Fung *SPIE* 1455, 13-18 (1991).
- [67] Humaira Masood Siddiqi, Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon (1997).
- [68] U. Maschke, F. Roussel, J.-M. Buisine, and X. Coqueret, "Liquid Crystal-Polymer Composite Materials," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 51, no. 3, pp. 737–746, 1998.
- [69] V. Allouchery, F. Roussel, and J.-M. Buisine, "Thermodynamic and electro-optic characteristics of UV-cured monofunctional acrylate/nematic liquid crystal mixtures," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 329, no. 1, pp. 227–237, 1999.
- [70] L. H. Tagle, F. R. Diaz, and R. J. Vega, "Glass transition temperature—molecular weight relation of a poly (amide-imide)," *Polym. Bull.*, vol. 11, no. 6, pp. 523–524, 1984.

- [71] F. Roussel, U. Maschke, X. Coqueret, and J.-M. Buisine, "Propriétés optiques et thermophysiques de composites polymères-cristaux liquides (PDLC)," *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIB - Mech.-Phys.-Astron.*, vol. 326, no. 7, pp. 449–455, Jul. 1998.
- [72] F. Roussel, J.-M. Buisine, U. Maschke, and X. Coqueret, "Thermophysical and electro-optical characterization of nematic liquid crystal/acrylate systems," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 299, no. 1, pp. 321–328, 1997.
- [73] G. W. Smith, "Cure parameters and phase behavior of an ultraviolet-cured polymer-dispersed liquid crystal," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 196, no. 1, pp. 89–102, 1991.
- [74] N. A. Vaz, G. W. Smith, *U.S. Patent 4, 971, 719*, Nov. 20, (1990).

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : L'alignement moyen des molécules dans les états: solide, liquide et cristal liquide	06
Figure I.2 : a) Structure de la phase Smectique A. b) Photo de la phase smectique A par microscope polarisant	07
Figure I.3 : a) Structure de la phase Smectique C. b) Photo de la phase smectique C (extraite à partir du microscope polarisation)	08
Figure I.4 : Positionnement et orientation des molécules dans la phase smectique A gauche, un smectique A et à droite un smectique C	08
Figure I.5 : Structure de la phase nématique: Dans un domaine, les molécules sont orientées suivant une direction privilégiée n mais l'ordre de positionnement des molécule est similaire à celui existant dans un liquide normal	10
Figure I.6 : a) Structure d'une phase cholestérique b) Orientation du direction dans une phase cholestérique en fonction du bas de l'hélice	10
Figure I.7: Positionnement et orientation des molécules dans la phase cholestérique	10
Figure I.8 : Les deux types d'ancrage à l'interface entre le polymère et cristaux liquides	11
Figure I.9 : Les configurations communes pour une gouttelette de cristal liquide	12
Figure I.10 : Disposition des molécules de cristal liquide dans une cellule TN	13
Figure I.11 : Représentation schématiques des différentes structures moléculaires des polymères	18
Figure I.12 : Représentation schématique de différents étapes de photo-polymérisation radicalaire (transferts omis)	22
Figure I.13 : Disposition expérimental utilisé pour la polymérisation induite par rayonnement UV, a) Chambre contenant l'échantillon. b) dispositif complet avec les deux lampes UV	23
Figure I.14 : Les trois voies de préparation d'un film composite polymère/cristal liquide	26
Figure II.1 : Représentation schématique de différents systèmes binaires soluté solvant : soluté=molécules de faible volume molaire, (b) soluté=polymère	28
Figure II.2: Différents types possibles de diagramme de phases	32

Figure II.3: Exemple d'un diagramme de phases de type UCST modélisé pour un mélange polymère linéaire /solvant où les deux espèces sont isotropes. Le trait plein représente la binodale et les pointillés correspondent à la spinodale	32
Figure II.4: Diagramme de phases théorique « classique » pour un mélange polymère amorphe/cristal liquide : système PMMA/E7	35
Figure III.1: Structure chimique des polypropylènes glycol diacrylate (PPGDA)	38
Figure III.2 : Schéma représentant la taille du monomère PPGDA à différents nombres de répétition	39
Figure III.3 : Structure chimique du cristal liquide nématique 5CB	40
Figure III.4 : Formule chimique développée et composition du mélange nématique E7	40
Figure III.5 : Structure chimique du 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one (Darocur 1173)	41
Figure III.6 : (a) : Photographie du dispositif UV et (b) : spectre de la lampe Philips TL08 ...	43
Figure III.7 : Schéma descriptive d'une analyse thermogravimétrique (ATG)	44
Figure III.8 : Appareillage de ATG	45
Figure III.9 : Illustration de l'appareillage de DSC	47
Figure III.10: Tête de mesure du calorimètre	47
Figure III.11: Cellule porte-échantillon du calorimètre	47
Figure III.12 : Thermogramme de polymère PPGDA900	48
Figure III.13 : Exemple de calcul de T_g pour le polymère PPGDA900	49
Figure III.14: Appareillage de Microscope Optique à lumière Polarisée	50
Figure III.15 : Dispositif de mesure pour analyse thermo-microscopique	50
Figure III.16 : Programme de température appliqué durant les mesures MOP	51
Figure IV.1 : Perte de masse en fonction de la température des monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900 avec une vitesse de chauffage de 10°C/min	53
Figure IV.2 : Thermogrammes des monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900	54
Figure IV.3 : Thermogramme du cristal liquide E7 (m~8mg)	55
Figure IV.4 : Cristal liquide E7 : rampe de chauffage (analyseur/polariseur parallèle)	57
Figure IV.5 : Cristal liquide E7 : rampe de refroidissement (analyseur/polariseur parallèle) ...	58
Figure IV.6 : Diagramme de phases du système TPGDA/E7	60
Figure IV.7 : Diagramme de phases du système PPGDA540/E7	60
Figure IV.8-a : Diagrammes de phases de système PPGDA900/E7	61

Figure IV.8-b : Diagrammes de phases – Comparaison entre les trois systèmes	62
Figure IV.9 : TPGDA(70%E7) : Evolution de la morphologie en fonction de la température	63
Figure IV.10 : Exemple de variation de la morphologie (TPGDA/E7) à 0°C en fonction de la variation de la composition	65
Figure IV.11 : Exemple de variation de la morphologie (PPGDA540/E7) à 12°C en fonction de la composition	66
Figure IV.12 : Spectre UV-visible de CL E7 en fonction de la température entre 10°C et 80°C	67
Figure IV.13 : Absorbance du cristal liquide E7 à trois longueurs d'onde dans la gamme de 10 à 80°C	68
Figure IV.14 : Spectre UV-visible de mélange TPGDA (70%E7)	69
Figure IV.15 : Variation de l'absorbance avec la température de mélange TPGDA (70%E7) .	69
Figure IV.16 : Diagramme de phases du système TPGDA/E7 – Confirmation des résultats expérimentaux par l'analyse UV-Visible	70

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1 : Paramètres caractéristiques des trois monomères acryliques	39
Tableau IV.1: Résultats des mesures DSC pour le CL E7	55