N° d'ordre :

UNIVERSITE DJILLALI LIABES SIDI BEL ABBES, ALGERIE		UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES, FRANCE

THESE EN COTUTELLE INTERNATIONALE

présentée par

Melle EL OUALI Malika

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

Structure et propriétés de nanocomposites à base de polymères et de cristaux liquides.

Soutenue le 12/12/2013 devant la commission d'examen

Mr Abdelkader TADJER	Pr., U. Sidi Bel Abbes, Algérie	Président
Mr Laurent LECLERCQ	CR CNRS – HDR., U. Montpellier, France	Rapporteur
Mme Hayet LEBSIR	MCA – HDR., U. d'Oran Es-Sénia, Algérie	Rapportrice
Mr Frédéric DUBOIS	MCA., U. du Littoral Côte d'Opale, France	Examinateur
Mr Ulrich MASCHKE	DR-CNRS, U. Lille1, France	Co-directeur de thèse
Mr Boucif ABBAR	Pr., U. Sidi Bel Abbes, Algérie	Co-directeur de thèse

À *mes très chers parents lumière de ma vie,*

À *mes chères sœurs qui m'ont toujours soutenu et encouragé.*

À *mes nièces qui prouvent que la vie est encore courante.*

Remerciements

Ce travail a été essentiellement réalisé au groupe « Polymères sous Rayonnement, cristaux liquides », dirigé par Monsieur le Directeur de recherche MASCHKE Ulrich, qui fait partie de Unité Matériaux et Transformations, Université Lille1 Sciences et Technologies de l'unité associée au CNRS (UMR 8207). Cette étude a été effectuée dans le cadre du programme de bourses Algéro-Française (BAF) du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique du gouvernement Algérien, pendant les années universitaires 2009-20010 et 2010-2011.

Je remercie profondément mon directeur de thèse, mon « Chef » Ulrich MASCHKE, qui m'a continuellement encouragé à me dépasser et m'a toujours soutenu aux moments les plus difficiles. C'est lui qui m'a montré et appris la persistance et la précision indispensables au métier de chercheur. Je reste impressionné et admirative de ses compétences, sa rigueur et sa passion pour la recherche. Merci pour tout le temps et l'énergie consacrés à me former et m'encadrer. Un grand merci supplémentaire de m'avoir permis de participer à de nombreuses conférences, en Allemagne, en Pologne et en France.

Je remercie Monsieur Boucif ABBAR, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès d'avoir accepté de m'encadrer et de pouvoir faciliter les tâches administratives pour que la soutenance se passe dans les temps et dans de bonnes conditions.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à son terme sans la collaboration et l'aide de Monsieur Frédéric DUBOIS, maître de conférences à l'université Littoral Côte d'Opale de Calais que je tiens à remercier pour son aide généreuse pour pouvoir réaliser les manipes diélectriques et pour avoir participé à ce jury de thèse en tant qu'examinateur.

Je tiens aussi à remercie Monsieur TADJER Abdelkader, Professeur à l'Université Djilali Liabes de Sidi bel abbes, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie également Madame LEBSIR Hayet Maître de conférences-HDR à l'Université Es-Sénia d'Oran d'avoir accepté de juger mon travail et d'être rapportrice de ma thèse.

Je remercie également Monsieur LECLERCQ Laurent, Chargée de recherche CNRS-HDR à l'Université de Montpelier, qui a gracieusement accepté de juger ce travail et de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens particulièrement à adresser mes remerciements à Mesdemoiselles Fatima Zohra ELOUALI et Nadia ELOUALI pour leur aide exceptionnelle, les conseils et la disponibilité constante dont elles ont fait preuve à mon égard et pour leur collaboration. Sans oublier Aya qui est mon ange à mes côtés malgré la distance qui nous sépare.

Je tiens à remercier également, Christophe BEYENS pour son aide pendant son stage de master II, sans oublier Gui FOSSI, merci Gui pour ton amitié et soutien durant ma première année de thèse, pour les « beaux » moments passés ensemble.

Je souhaite également remercier très chaleureusement mes chers collègues, Yazid DEROUICHE, Ahmed TOUATI, Idriss MOUGDOUNGOU, Yassine EGGUINE et Nadim ABDELOUAHAB pour les bons souvenirs. Je leur souhaite les meilleures choses pour la suite.

Merci à tous ceux qui sont passés pendant mon séjour à Lille, plus particulièrement l'équipe de Tlemcen notamment Tewfik BOUCHEOUR, Lahcen MECHERNEN, Abdelkader BERAYAH, Zakia HADJOU BELAID, Fatiha ABDELMALEK et son mari Mohammed MANSOURI.

Il m'est impossible de ne pas remercier tous ceux qui étaient présents quotidiennement tout au long de ces années.

Mes remerciements particuliers pour Madame Daniel FABIS et tous les membres du service international du CROUS de Lille pour leur sympathie.

Encore merci à tous.

Résumé:

Les nanoparticules ont attiré un grand intérêt ces dernières années en raison de leurs propriétés mécaniques, électriques, optiques et magnétiques uniques. Dans le travail actuel, la cinétique et la morphologie de séparation de phases, aussi bien que des propriétés thermo-physiques, diélectriques, et électro-optiques des dispersions des nanoparticles de diamant (NPD) dans des systèmes de polymère/cristal liquide (CL) ont été étudiées. Ces matériaux ont été préparés à partir du mélange nématique commercial E7 et deux mélanges de prépolymères, durcissables par UV. Le procédé de séparation de phases induit par rayonnement UV a été contrôlé en suivant le changement de la transmittance des films polymère/CL en présence et absence des NPD, alors qu'on observait la morphologie des échantillons par microscopie optique.
L'augmentation de l'intensité de la lumière a nettement influencé la cinétique de séparation de phases et la structure finale des échantillons polymère/CL. Des caractéristiques électro-optiques ont été fortement affectées par la présence des NPD. En particulier, le diamant induit des tensions plus élevées de commutation de systèmes de polymère/CL aussi bien que des valeurs de transmittance plus basses dans l'état adressé, comparé au système sans NPD. Les mesures calorimétriques ont montré que la présence des NPD mène à une réduction à la fois de la transition vitreuse de polymère et de la température de transition nématique-isotrope. Une étude détaillée des propriétés diélectriques a été effectuée sur des systèmes composés de polymère/CL/NPD, tout en variant les concentrations du CL et des nanoparticules.

Mots clés : Nanoparticules, Cristaux liquides, Etude électro-optique, Propriétés diélectriques, Rayonnement Ultra-Violet, Système Thiol-Ene, Etude Morphologique.

Abstract:
Nanoparticles have attracted great interest in recent years because of their unique mechanical, electrical, optical and magnetic properties. In the present work, the phase separation kinetics and morphology, as well as thermophysical, dielectrical, and electro-optical properties of dispersions of diamond nanoparticles in polymer/liquid crystal (LC) systems were investigated. These materials were prepared from the commercial nematic mixture E7 and two different UV curable prepolymer blends.
The phase separation process was photoinduced by UV light and monitored by measuring transmittance kinetics of the polymer/LC films in the presence and absence of diamond nanoparticles, while the sample morphology was observed by polarizing optical microscopy. Increase of curing light intensity dramatically influenced phase separation kinetics and the final structure of these polymer/LC samples. Electro-optical characteristics were strongly affected by the presence of small amounts of diamond nanoparticles. In particular, diamond doped polymer/LC systems present higher switching voltages as well as a lower transmission plateau in the ON state, compared to the system without diamond nanoparticles. Calorimetric measurements performed with polymer/LC/diamond samples revealed that the presence of diamond nanoparticles leads to a reduction of both polymer glass transition and nematic-isotropic transition temperatures. A detailed study of the dielectric properties was carried out on systems composed of polymer/LC/diamond nanoparticles, while varying the concentrations of LC and of nanoparticules.

Keywords: Nanoparticles, Liquid crystals, Electro-optical study, Dielectric properties, Ultra-Violet radiation, Thiol-Ene system, Morphological study.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale 1

Chapitre I : BIBLIOGRAPHIE ET CONTEXTE DE L'ETUDE.

1- Les nanoparticules 5

1-1 Définition 5

1-2 Les secteurs d'activités et les applications des nanoparticules manufacturées 6

2- Les cristaux liquides 10

2-1 Historique 10

2-2 Les différentes phases d'un cristal liquide 11

2-2.1 Phases smectiques 11

a) Phase smectique A (SA) 11

b) Phase smectique C (S_c) 12

c) Phase smectique C torse ou chirale (S_{C^*}) 12

2-2.2 La phase nématique 12

2-2.3 Phase isotrope 12

2-2.4 Phase cholestérique 12

2-3 Les caractéristiques du cristal liquide 13

2-3.1 Propriétés physiques des cristaux liquides 13

a) La biréfringence (anisotropie des indices de réfraction) 13

b) L'anisotropie diélectrique 15

3- Les monomères et les polymères 16

3-1 Les monomères 16

3-2. Les polymères 16

3-3 Point de gel d'un système 17

4- Les mélanges 18

4-1 Cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC) 18

4-1.1 Méthodes d'élaboration des PDLCs 18

a) La microencapsulation 19

b) Procédés induisant une séparation de phases **19**

b-1) Séparation de phases induite par polymérisation PIPS **19**

b-2) Séparation de phases induite thermiquement TIPS **20**

b-3) Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS **20**

4-1.2 Propriétés électro-optiques des PDLCs 21

4-1.3 Les différentes applications 22

4-2 Cristaux Liquides/nanoparticules 24

4-3 Monomères/nanoparticules, polymères/nanoparticules 30

4-4 PDCLs / nanoparticules 32

Chapitre II : DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MATÉRIAUX ÉTUDIÉS.

1- Techniques de mesure 35

1-1 Caractérisation d'analyse enthalpique différentielle (DSC) 35

Principe de fonctionnement **35**

1-2 Microscope à lumière polarisée (MOP) 39

1-2.1 Matériel utilisé 40

1-2.2 Mode opératoire 40

1-3 L'étude Electro-Optique 41

1-3.1 Principe de la méthode 41

1-3.2 Montage et conditions expérimentales 41

1-3.3 Mesures effectuées 42

a) Description d'une réponse électro-optique caractéristique d'un film PDLC 42

b) Paramètres influençant les réponses électro-optiques 44

b-1- Opacité du film dans l'état OFF **44**

b-2- L'épaisseur du film **45**

b-3- Tension de réponse électro-optique **46**

b-4- Hystérésis **47**

1-4 Spectroscopie diélectrique 48

1-4.1 Présentation du dispositif 48

1-4.2 Notion de la polarisation et de la permittivité 48

1-4.3 Mesures fréquentielles 50

1-4.3-1 Variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la Fréquence 51

1-4.3-2 Relaxations du type Debye 51

1-4.3-3 Distribution des temps de relaxation 52

a) Relation de Cole-Cole **52**

b) Relation de Davidson-Cole **52**

c) *Relation de Havriliak-Negami* **53**

2. Matériaux utilisés 53

2-1 Classement par types 53

2-1.1 Le cristal liquide 53

2-1.2 Les précurseurs Thiol-ène 54

2-1.3 Le prépolymère TPGDA 56

2-1.4 Le photo-amorceur 56

2-1.5 Les nanoparticules 57

a) Le diamant 57

a-1- Domaines d'application des nanoparticules de diamant **58**

b) Le dioxyde de titane (TiO_2) 59

b-1- Principales caractéristiques et applications **60**

c) L'argent (Ag) 61

c-1- Prévention des infections dans le domaine biomédical **62**

c-2-Applications dans le domaine agro-alimentaire et le traitement de l'eau **63**

d) Le carbonate de césium (Cs_2CO_3) 63

2-2 Elaboration des films PDLC 64

2-2.1 Le mélange prépolymère 64

2-2.2 Le mélange précurseur 64

2-3. Méthode de préparation des films PDLC 65
2-3.1 Fabrication des cellules pour l'analyse électro-optique 65
2-3.2 Préparation des échantillons pour l'étude en microscopie optique 66
2-3.3 Préparation des échantillons pour la DSC 66
2-3.4 Réalisation des cellules pour l'analyse diélectrique 66
2-3.4-1 Caractéristiques générales 66
a) Cellule « cristal liquide » **67**
b) Cellule « PDLC » **67**
2-3.4-2 Calcul de la permittivité complexe 68
2-3.4-3 Limitation en fréquence de la cellule de mesure 69
2-4 Rayonnement UV et interaction avec la matière 70
2-4.1 Interaction avec la matière 70
2-4.2 Notion de dose et de débit de dose 71
2-4.3 Dispositif d'irradiation statique 71
2-5 Choix des matériaux 72
2-5.1 Cas de nanoparticule d'Ag 74
2-5.2 Cas de nanoparticule de carbonate de césium 75

Chapitre III : ETUDE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES ET ÉLECTRO-OPTIQUES.

1. Etude par analyse enthapique différentielle (DSC) 79
1-1 Etude du cristal liquide pur « E7 » 79
1-1.1 Influence des nanoparticules sur le cristal liquide « E7 » seul 82
a) *Cas des nanoparticules de diamant* **82**
b) Cas des nanoparticules de TiO_2 **85**
c) *Comparaison entre DNP et TiO_2* **85**
1-2. Etude du système préparé avec le A*B 88

1-2.1 Influence des nanoparticules de diamant sur les deux composés du pré-polymère A*et B séparément et du composé A*B **88**

*a) Comparaison entre A*et A*+0.5%DNP* **88**

b) Comparaison entre le composé B et B-0.5 % DNP **90**

*c) Comparaison entre les deux mélanges A*B et A*B-DNP* **92**

1-3 Etude du système A*B/E7/DNP **95**

1-3.1 Influence des nanoparticules de diamant sur les systèmes A*B/E7 **95**

*a) Le système A*B/E7 (30/70%)* **95**

*b) Système A*B-E7 (40-60 %)* **98**

1-4 Etude du système préparé avec le TPGDA **103**

1-4.1 Influence de pourcentage de nanoparticules sur les systèmes TPGDA/E7 **103**

- *TPGDA/E7(50/50%)* **104**
- *Système TPGDA/E7 (40/60%)* **106**
- *Système TPGDA/E7 (30/70%)* **106**

2 Etude par microscopie optique à lumière polarisée (MOP) **110**

2-1 Etude du système E7/NPs **110**

2-2 Observations sur système A*B/DNP sous le microscope **113**

2-3 Etude du système A*B/E7/DNP sous le MOP **114**

2-4 Etude sous MOP du système TPGDA/E7/DNP **116**

3. Etude Electro-optique **118**

3-1 Etude du système A*B/E7 **118**

3-1.1 Influence de la concentration en nanoparticules **118**

- *Effet sur les transitions à l'état Off* **118**
- *Effet sur les transitions à l'état On* **121**
- *Etude du paramètre V_{90}-V_{10}* **124**

3-1.2 Influence du type de nanoparticules **126**

a) Cas de la transmission à l'état « Off » **126**

b) Cas de la transmission à l'état « On » **127**

c) Cas du paramètre V_{90} - V_{10} **130**

3-2 Etude du système TPGDA/E7 131
3-2.1 Influence de la concentration en nanoparticules 131
3-2.2 Effet de l'épaisseur du film sur les propriétés électro-optique 133
a) Système TPGDA-E7-DNP (29.5-70-0.5%) **134**
b) Système TPGDA-E7-DNP (29-70-1%) **135**

Chapitre IV : ETUDE DIÉLECTRIQUE.

1. Caractérisation par spectroscopie diélectrique 137

2. Etude des matériaux initiaux 137
2-1. Etude des cristaux liquides, monomères et polymères 137
2-2. Influence des nanoparticules 142
2-3. Bilan 145

3. Etude des mélanges 146
3-1. Etude des mélanges monomère/cristal liquide 146
3-2. Etude des mélanges polymère/cristal liquide 150
3-3. Influence des nanoparticules 153

V CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions générales 166
Perspectives 170

Références bibliographiques 172

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce travail qui s'inscrit dans la thématique développée explicitement au laboratoire de chimie macromoléculaire de Lille, depuis une dizaine d'années, sur les composites « polymères/cristaux liquides » poursuit et complète les études déjà entreprises concernant l'élaboration et la caractérisation de ces composites. Ce sont les riches et très encouragent résultats obtenus auparavant sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites qui nous ont poussé à s'approfondir d'avantage dans ce sujet et d'incorporer des nanoparticules dans ces systèmes pour pouvoir voir l'effet de ces nanoparticules sur les réponses électro-optiques, morphologiques et diélectriques de ces matériaux.

Les travaux expérimentaux de cette thèse ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre l'Unité Matériaux et Transformations (UMET), équipe Ingénierie des Systèmes Polymériques à l'Université de Lille 1 et le Laboratoire Unité Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires (UDSMM) à Université du Littoral Côte d'Opale Calais.

Les nanoparticules sont simplement définies comme des objets de taille caractéristique inférieure à une centaine de nanomètres. Certaines d'entre elles sont de taille nanométrique dans trois directions orthogonales, comme les nanosphères; d'autres possèdent une forte anisotropie et ne présentent une échelle nanométrique que sur deux dimensions, par exemple les nanotubes. Certains objets peuvent également être décrits comme nanométriques, bien que le critère de taille ne puisse être appliqué qu'à une seule de leur dimension (par exemple, les membranes biologiques).

A l'heure actuelle, le domaine des nanotechnologies commence à atteindre le stade industriel et touche tous les domaines allant de la santé jusqu'à la physique fondamentale. Un grand nombre d'applications fait intervenir la structuration ou l'écoulement de la matière dans des systèmes de taille très petite. On voit par exemple apparaître la fabrication de nano-objets pour leurs propriétés nouvelles, tel que les nano fils de polymère conducteurs ou les nano fils métalliques. Citons par exemple les nano fils d'oxyde de zinc : la déformation de ces nano fils (30 à 150 nm de diamètre) peut générer de l'électricité puisqu'il s'agit d'un matériau piézoélectrique. Cela ouvre la possibilité de fabriquer de nano générateurs.

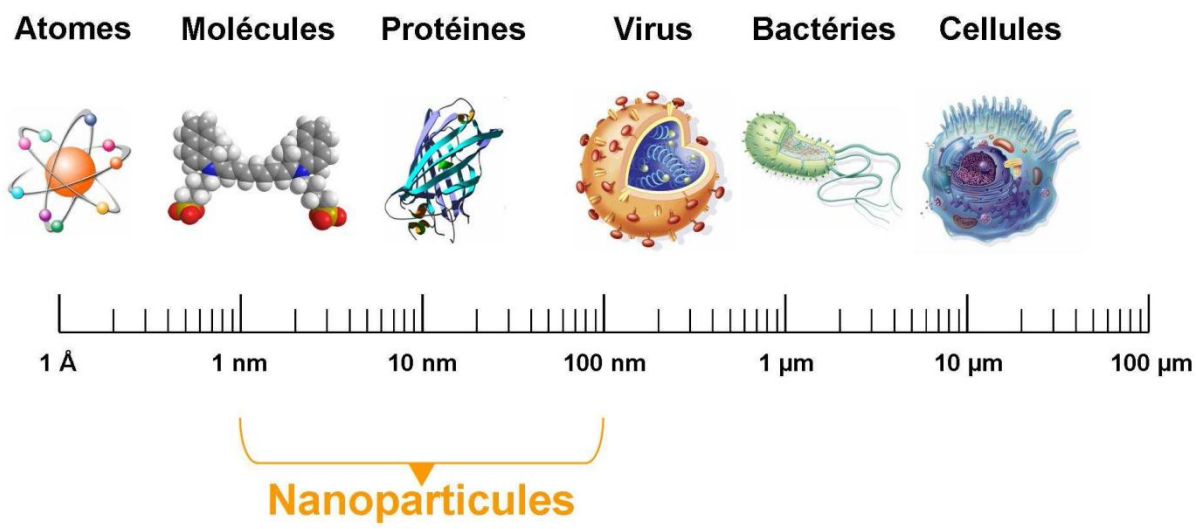


Figure : *Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques.*

A cela vient s'ajouter les applications technologiques qui font intervenir des solutions multi constituants biologiques pour des applications dans les domaines de biocapteurs (lab on chip) par exemple, ainsi que des systèmes nanométriques basés sur la manipulation de la matière molle telle que les cristaux liquides.

Ces matériaux montrent des propriétés de biréfringence optique, d'anisotropie diélectrique et de susceptibilité magnétique. Les cristaux liquides sont très sensibles aux manipulations électriques, magnétiques et optiques externes, ce qui leur confère un grand intérêt technologique. Par exemple, le couplage des propriétés électro-optiques des cristaux liquides avec la nanoporosité structurale et les propriétés dispersives de quelques matériaux poreux a abouti à un avancement important dans l'histoire des afficheurs tels que les LCD (pour liquid crystal display) ou les PDLC (pour Polymer Dispersed Liquid Crystals).

D'un autre coté, les nano fibres organiques colonnaires semi-conductrices constituées de cristaux liquides discotiques (DCLC) présentent un grand potentiel dans le domaine des cellules photovoltaïques.

Aux années 70 Churhill et Shanks proposèrent les premiers matériaux composites polymère/cristal liquide exhibant des propriétés électro-optiques, mais ces derniers n'étaient pas utilisables dans des configurations pratiques. C'est en 1981 que Fergason déposa un brevet faisant mention d'un nouvel effet électro-optique dans un système de cristal liquide dispersé dans une matrice de polymère (PDLC). En 1982, Craighead et *al,* annonçaient un système diffusant créé à

l'aide d'une membrane poreuse remplie de cristal liquide. Au repos, le système était très diffusant, mais lorsqu'un champ électrique était appliqué, la membrane devenait relativement transparente.

Doane et *al.* proposèrent en 1985 une méthode de création de films PDLC utilisant le principe de séparation de phases. Une colle époxy à deux composants était mélangée au cristal liquide pour former un mélange isotrope. Lorsque la colle durcit, le cristal liquide se sépare de la phase solide polymérique grandissante pour former des gouttelettes suspendues dans la matrice de polymère.

Le procédé de séparation de phases dans les matériaux composites a rapidement permis de construire des systèmes photopolymérisables. Dans ces derniers, un rayonnement (par exemple ultraviolet UV). Dans la littérature, le rayonnement UV est couramment utilisé pour induire des polymérisations par voie radicalaire. Ses applications sont nombreuses dans différents secteurs d'activités dont par exemple le séchage de peintures, les colles, les adhésifs… Le rayonnement UV appartient aux rayonnements 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 du matériau. C'est l'aptitude du matériau à absorber les photons incidents qui va induire des réactions chimiques dans celui-ci.
Le cristal liquide est choisi de sorte à ce qu'il ne soit pas soluble dans le polymère, le poussant à former des gouttelettes. À ce jour, l'étude des PDLC et des gouttelettes formées dans ces matériaux fait toujours l'objet de recherches avancées.
De nombreux travaux expérimentaux portent sur les composites polymères/cristal liquide (PDLC) avec des propriétés mécaniques, électriques et optiques avantageuses suite au mélange. Ces matériaux ont des applications aussi bien en biologie qu'en électronique, l'optoélectronique ou la microfluidique.

Malheureusement la littérature scientifique contient peu d'articles sur l'incorporation des nanoparticules dans des PDLC. C'est dans ce cadre-là que se situe ce travail de thèse, car on a essayé d'enrichir la bibliographie par une étude modeste qui combine les matériaux PDLCs avec des nanoparticules de différentes natures (inorganique, métallique et isolante), en espérant qu'on a réussi à participer, même avec un faible pourcentage, d'ajouter des résultats expérimentaux à la littérature pour une meilleure compréhension des phénomènes trouvés par d'autres chercheurs dans l'avenir.

La présentation de ce travail sera divisée en quatre chapitres.

- Un chapitre introductif abordera la définition des nanoparticules et leurs utilisations dans les différents secteurs, Après quelques généralités sur les matériaux stimulables on présente une étude bibliographique sur les travaux réalisés jusqu'à présent proches de notre sujet de recherche.

- Le second chapitre est dédié aux différents éléments nécessaires à notre travail et les méthodes de préparation de mélanges polymères /cristaux liquides et particulièrement des PDLC. Les dispositifs expérimentaux permettant nos mesures et les caractérisations électro-optiques et diélectriques des matériaux sont ensuite détaillés.

- Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus par la caractérisation par analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC) et les observations au microscope optique à lumière polarisée (MOP). En plus que ces deux méthode de caractérisation nous avons tenté d'étendre les résultats électro-optique des films PDLC. Une étude en concentration a été réalisée afin de déterminer l'influence de celle-ci sur la réponse électro-optique. Une analyse en fonction de la nanoparticule choisie est également présente.

- Le quatrième et dernier chapitre est consacré à une étude diélectrique très détaillée de nos systèmes PDLCs réalisé avec et sans nanoparticules de diamant. L'étude a été effectuée à l'aide d'un dispositif de mesures diélectrique qui comporte un analyseur d'impédances commercial (HP4284A) couvrant la gamme de fréquences 20Hz-1MHz.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

ET

CONTEXTE DE L'ÉTUDE

1- Les nanoparticules :

1-1 Définition :

La fin du XXème et le début de XXIème siècles ont vu l'apparition d'un nouveau genre de matériaux : les nanoparticules. Nano vient du grec « nanos » qui signifie nain. Même très petit puisque le nanomètre (nm) correspond à un milliardième de mètre. On considère que le nanomonde commence en deçà de 100 nm. Le nanomètre est l'unité de longueur utilisée pour décrire la taille des molécules. Celle d'un atome est environ dix fois plus petite. Le nanomètre représente environ un 30 000ème de l'épaisseur d'un cheveu. Un grain de pollen mesure environ 5000 nm, un globule rouge de 2000 à 5000 nm.

Les nanoparticules sont des matériaux composés de nano-objet et qui, de par leur taille, présentent des propriétés spécifiques. Ils ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau. La Figure I-1 ci-dessous permet d'illustrer la taille extrêmement fine d'un nanomatériau.

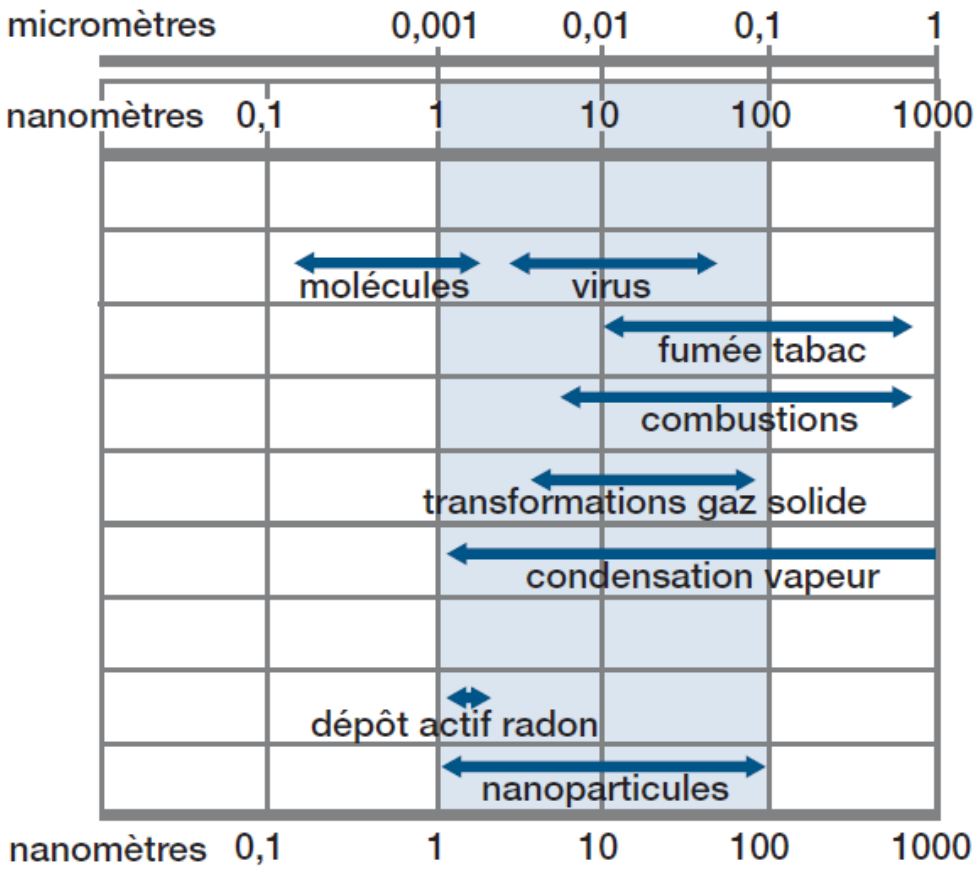


Figure I-1: *Distribution en taille de différents types de particules incluant les nanoparticules.*

L'ensemble des nanoparticules peut se décrire en fonction de différents paramètres :

• leurs sources (naturelles et/ou anthropiques) ;

• leurs dimensions et leurs formes (objets à 1, 2 ou 3 dimensions nanométriques)

• leur composition chimique (particules carbonées, particules organiques, sulfates, nitrates, particules métalliques ou céramiques, polymères et autres).

Malgré leurs compositions et leurs tailles très diverses, elles sont toutes regroupées sous le terme générique de « nanoparticule ». Cette catégorisation en fonction de la taille n'est pas courante, elle prend cependant tout son sens lorsque l'on considère l'importance de la taille sur l'ensemble des propriétés (électroniques, magnétiques, catalytiques, mécaniques ou encore biologiques) que présentent les nanoparticules. Celles-ci offrent des avantages dans des domaines très variés, ce qui explique que leur usage, déjà dans plus de 600 applications grand public (produits cosmétiques, optiques, pots catalytiques,…), va être amené à s'amplifier et se diversifier dans les vingt prochaines années.

L'homme vit depuis longtemps, voire toujours au contact des nanoparticules naturelles liées aux éruptions volcaniques, aux feux de forêt…

Par ailleurs, il existe dans la nature des nanostructurations de la matière comme par exemple la feuille de lotus qui n'est jamais mouillée ou un lézard nommé gecko qui peut s'accrocher sur tout type de surface. L'homme s'est inspiré de la feuille de lotus pour créer des surfaces autonettoyantes. Il existe aussi des nanoparticules générées par l'homme dans l'atmosphère, il s'agit des produits de la combustion du bois, des particules diesel ou des particules de l'univers domestique créées par les bougies ou les chauffages d'appoint.

1-2 Les secteurs d'activités et les applications des nanoparticules manufacturées :

Les nanotechnologies sont actuellement en pleine croissance, elles représenteront un marché mondial estimé à 1 000 milliards d'euros en 2015.

Les applications possibles des nanoparticules sont immenses. Ce sont ces comportements nouveaux qui suscitent un intérêt grandissant, car ils suggèrent des perspectives d'application bénéfiques dans de nombreux domaines.

On peut donc s'attendre à un développement rapide de l'usage des nanoparticules dans un grand nombre d'industries, notamment dans l'agro-alimentaire, l'aéronautique, l'automobile, la chimie, la construction, la cosmétique, la défense, l'électronique, la production d'énergie, l'optique, la pharmacie, le textile, etc.

a) L'automobile :

Ces nouvelles catalyses amélioreront le filtrage des pots d'échappement en attirant davantage de molécules indésirables d'hydrocarbure, d'oxydes d'azote ou de carbone, sur une surface

d'agrégats d'atomes qui les emprisonnera et aussi les peintures extérieures anti-rayures et anti-salissures, additifs pour diesel permettant une meilleure combustion, pneumatiques plus durables et recyclables.

b) Applications de sécurité :

Les nanotechnologies permettraient d'étendre les possibilités dans le traçage des personnes et la biométrie.

Le marché de la biométrie est en pleine croissance à la fin des années 2000. L'existence de puces d'identification n'est pas nouvelle et largement utilisée au quotidien. C'est par exemple sur de tels principes que reposent certains systèmes d'abonnements à des transports en commun: des puces sont approchées d'une borne qui en modifie le contenu et, par exemple, valide un trajet.

Seule la miniaturisation plus importante dont ces puces font l'objet est nouvelle. C'est cette miniaturisation ainsi que la propagation de ces puces qui font l'objet de critiques. En l'état des recherches, l'utilisation de telles puces n'est néanmoins possible qu'à très faible distance : il n'est possible d'activer ces puces qu'en les approchant d'un détecteur. Par ailleurs, des puces sous-cutanées sont déjà employées pour identifier des animaux ou des personnes volontaires.

c) La chimie et l'industrie :

La réaction d'amélioration de la catalyse accélère déjà les processus de fabrication des matériaux, sans les modifier. Ses performances vont rapidement évoluer : les nanopoudres remplacent les poudres actuelles de métaux lourds rares tels que le platine ou le palladium. Avec davantage de surface, elles les rendent plus efficaces en consommant moins de matière. Mieux, à l'échelle nano, des métaux tels que l'or, inertes à l'état macroscopique, deviennent très réactifs.

d) Chimie et matériaux :

Les enjeux de l'industrie chimique portent essentiellement sur le développement de nanocomposites à matrice polymère, l'élargissement des domaines d'application des polymères et l'amélioration de certaines propriétés (allègement et renforcement des structures, amélioration des propriétés optiques, augmentation de la durabilité, mais également résistance au feu, aux températures élevées et aux chocs thermiques). Il s'agit notamment d'obtenir des céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces, des technologies de collage sans colle, de nouvelles technologies de soudage, des couches fonctionnelles (anti-adhésif, antistatique, etc.), des peintures, vitres et vêtements photo-actifs et autonettoyants, etc.

e) La cosmétique et la parfumerie :

Certaines crèmes solaires contiennent des nanoparticules d'environ 50 nm de dioxyde de titane qui ont le pouvoir de réfléchir les rayonnements ultraviolets. L'incorporation de nanoparticules permet également à certaines crèmes d'être résistantes à l'eau. Enfin, de nouvelles crèmes contiennent des fullerènes censés capter, selon leurs fabricants, les radicaux libres responsables des rides.

f) Produire, transporter et stocker l'énergie :

La pile à hydrogène et l'énergie solaire sont les grands domaines d'application des nanotechnologies. De nouvelles cellules à base de nanopolymères devraient permettre d'augmenter le rendement actuellement très faible pour des cellules classiques (environ 15%). On envisage également d'utiliser des nano-objets pour la conversion de l'électricité sous forme d'hydrogène, facile à stocker. Enfin, l'introduction de nanotubes dans les lignes de transport de l'électricité devrait permettre d'accroître leur efficacité.

g) En électronique :

Les capacités de stockage d'information, d'autonomie énergétique et de communication vont intensifier l'interface entre l'homme et son environnement via des capteurs et autres actionneurs interconnectés ou appareils portables peu gourmands en électricité (énergie nomade). De nouveaux téléphones et écrans plats formés de nanoélectrodes, stimulées par une matrice de canons à électrons en nanotubes de carbone sont en développement. Pour autant, la route vers un ordinateur quantique, qui effectuerait des millions d'opérations en exploitant le principe de superposition quantique, est encore très longue. Quant aux systèmes de surveillance nanométrique, ils devraient permettre l'identification et la localisation, c'est-à-dire la traçabilité des produits, la sécurisation des modes de payement ou l'échange d'informations en ligne.

h) Textile :

Les vêtements contiennent de plus en plus de nanoparticules qui les imperméabilisent ou leur confèrent des propriétés anti-taches. Des chaussettes de sport ont parfois dans leurs fibres des nanoconteneurs qui diffusent des antibactériens. On utilise également des nanopoudres pour ignifuger un textile.

i) L'industrie des loisirs :

L'industrie des loisirs profite des premières avancées des nanotubes de carbone pour alléger les objets comme les skis, les raquettes de tennis, les cannes de golf ou les pare chocs de voitures, on remplace de plus en plus les fibres de carbone par des nanotubes de carbone beaucoup plus résistants.

j) La santé :

Prothèses, implants cochléaires ou valves cardiaques en nanomatériaux biocompatibles pourraient voir le jour. Des nanosphères jusqu'à 70 fois plus petites qu'un globule rouge pourraient même être utilisées pour transporter un principe actif au cœur de l'organe à soigner fini alors les effets secondaires dans les autres parties du corps, comme c'est le cas avec les traitements contre le sida, les maladies hépatiques ou certains cancers, notamment. Des laboratoires de diagnostic de la taille d'une puce sont également à l'étude, pour des résultats médicaux à moindre coût, plus rapides et plus précis que ceux obtenus à l'aide d'une prise de sang.

k) Vitrages :

Certains vitrages sont maintenant traités avec des couches métalliques d'épaisseur nanométrique pour empêcher la pénétration des rayons infrarouges, et donc de la chaleur. On peut également créer des nanoaspérités sur la surface des vitres pour les rendre hydrophobes : l'eau glisse alors sur la surface en entraînant les poussières qui s'y trouvent.

Principe d'un vitrage autonettoyant :

Plusieurs composés sont capables de provoquer l'effet photocatalytique favorisant la destruction de composés organiques comme par exemple: TiO_2, SnO_2, WO_3, ZnO, CdS …

L'oxyde de titane TiO_2 (sous forme cristalline anatase) est le plus actif et de plus présente un aspect d'hyperphilicité.

Le principe actif d'un vitrage autonettoyant (Figure I-2) est un mince film d'oxyde de titane TiO_2 déposé sur la face extérieure de la vitre. Sous l'effet du rayonnement solaire, ce film provoque des réactions d'oxydo-réduction qui détruisent les composés organiques en formant du CO_2 et de l'eau. Le nettoyage de la surface de la vitre est obtenu par la pluie qui achève l'action par lavage. L'effet hydrophile empêche la formation de gouttelettes d'eau qui concentreraient les impuretés et laisseraient des traces après séchage. En outre, l'eau formant un film mince sur la vitre est évacuée rapidement par évaporation.



Figure I-2 : *Illustration de l'effet d'hyperphilicité photo induite. Le vitrage (au milieu) est revêtu d'une couche d'oxyde de titane et comparé avec le vitrage non traité.*

Un verre autonettoyant est donc efficace quand il est exposé alternativement au soleil et à la pluie. Cette action n'est pas efficace directement pour la destruction de particules minérales, mais diminue considérablement leur adhésion au vitrage par élimination des salissures organiques. Les salissures minérales sont donc aussi éliminées avec la pluie.

2- Les cristaux liquides

Certains liquides sont constitués de molécules ayant la forme d'un bâtonnet, plus ou moins allongées et tendent, de ce fait, à s'orienter de façon non quelconque dans un récipient. Ces liquides ont des propriétés comparables à celles de certains cristaux dont notamment la biréfringence que nous détaillerons ultérieurement; on parle - à ce titre - de cristaux liquides.

Comme le proposa Georges Friedel au début du XXème siècle, ces derniers étaient 'des phases' à part entière - intermédiaires entre cristal et liquide isotrope. Structurellement, ils sont constitués de molécules élémentaires présentant une partie souple et une autre rigide.

Ces " états de matière " sont séparés franchement de l'état solide cristallin et de l'état liquide par des transitions de phase.

2-1 Historique :

La découverte des cristaux liquides remonte au XIXème siècle suite à l'observation des phénomènes physiques d'opacité optique et de couleurs iridescentes qui apparaissent dans les esters de cholestérol lorsqu'ils fondaient à partir de la phase cristalline ou lorsqu'ils refroidissaient à partir de la phase liquide isotrope. Depuis, plusieurs pionniers ont contribué

au développement de la physique des cristaux liquides qui commencèrent à prendre de l'ampleur sous l'impulsion de Pierre-Gilles de Gennes du Collège de France.

-1809 : Malus observant la double réfraction du spath d'Islande est au départ de la notion de polarisation de la lumière.

-1815 : Biot découvre le pouvoir rotatoire et un peu plus tard, Pasteur établit la liaison entre polarimétrie et cristallographie.

-1888 : Le botaniste autrichien Frederich Reinitzer identifie le premier cristal liquide.

-1963 : Williams du laboratoire RCA découvre que l'état de la lumière change quant elle passe par une cellule de cristal liquide stimulée par un champ électrique.

-1968 : Un premier prototype d'afficheur nématique torsadé est développé. Un brevet sera déposé en 1971.

-1970 : Les cristaux liquides permettent de réaliser des afficheurs de bonne qualité utilisables dans l'horlogerie, les calculateurs, les appareils de mesure.

Dans ces années, les afficheurs ferroélectriques commencent à être analysés.

-1980 : Les afficheurs dits « super twistés » ainsi que ceux à matrice active sont employés pour les écrans d'ordinateur portable et les mini-télévisions.

-1990 : Le premier démonstrateur d'un journal électronique basé sur un afficheur à cristaux liquides à faible puissance électrique est présenté.

-1991 : Le Prix Nobel de Physique est décerné à P-G. de Gennes pour ces travaux sur les cristaux liquides et les polymères.

Un siècle après leur découverte, les cristaux liquides constituent un matériau courant de la vie quotidienne, les dispositifs d'affichage ou la confection de certains thermomètres.

2-2 Les différentes phases d'un cristal liquide :

Suivant les différents degrés d'organisation des molécules dans l'espace, différentes mésophases sont définies [1-5].

2-2.1 Phases smectiques :

a) Phase smectique A (S_A) :

Les molécules sont réparties aléatoirement dans des strates parallèles entre elles au contraire de la phase nématique où la répartition se fait dans tout l'espace. L'épaisseur de ces strates est généralement de l'ordre de la longueur moléculaire. La direction moyenne du vecteur $\vec{n}$ est perpendiculaire aux plans contenant les molécules.

b) Phase smectique C (S_c) :

Les molécules sont réparties dans l'espace de la même manière que pour la phase smectique C mais le grand axe moléculaire n'est plus perpendiculaire aux plans contenant les molécules mais forme un angle variable selon le composé utilisé.

c) Phase smectique C torse ou chirale (S_{C^*}) :

Elle présente les même caractéristiques structurales que la phase Sc mais associées à une structure hélicoïdale. L'axe de l'hélice est perpendiculaire aux couches et fait un angle constant avec la direction locale d'alignement des molécules. L'absence de plan de symétrie fait que la composante moyenne Py du moment dipolaire n'est plus nécessairement nulle.

2-2.2 -La phase nématique :

Présentons le plus généralement possible l'état CL à partir de la base, la phase nématique, présente dans les écrans plats courants. Elle doit son nom au fait que la texture qu'elle présente au microscope optique comporte des fils et que fil se dit *nêmatos* en grec. Dans la phase nématique les centres de gravité des molécules sont répartis aléatoirement dans l'espace et n'a donc aucun ordre de position, ce qui lui permet de garder un état fluide. Par contre, les molécules possèdent un ordre orientationnel, c'est-à-dire que leurs grands axes moléculaires sont en moyenne parallèles entre eux suivant une direction décrite par un vecteur unité $\vec{n}$ appelé directeur. Une phase nématique est un milieu optiquement uniaxe, dont l'axe optique est parallèle au directeur. Cette phase est centrosymétrique. Avec l'agitation thermique, la direction de ce vecteur fluctue en fonction du temps et dans l'espace.

2-2.3 -Phase isotrope :

Les grands axes des molécules ne présentent aucune direction particulière dans l'espace. Cette absence de direction préférentielle est caractéristique de l'état liquide.

2-2.4 -Phase cholestérique :

La phase cholestérique est également appelée phase nématique à torsion spontanée (N*). Elle a des structures torses dont l'axe hélicoïdal est perpendiculaire à la direction locale d'allongement des molécules. Si l'axe Oz correspond à l'axe hélicoïdal, l'orientation des molécules varie comme (2/p) z, ou p est le pas de l'hélice.

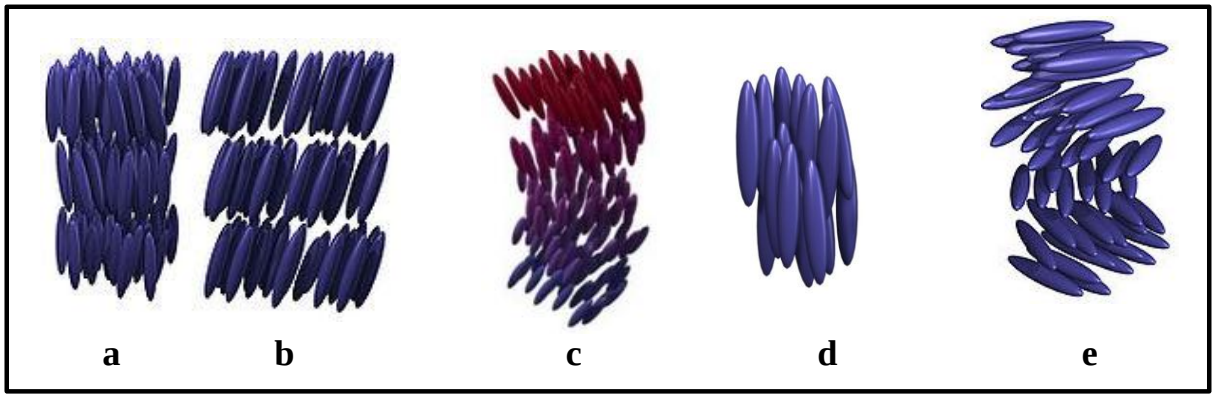


Figure I-3: *Les différentes phases d'un cristal liquide :* ***(a)*** *phase smectique A (les molécules sont perpendiculaires aux couches)* ***(b)*** *phase smectique C (les molécules sont inclinées)* ***(c)*** *phase smectique C chirale (S_{C*}).* ***(d)*** *phase nématique* ***(e)*** *phase cholestérique.*

2-3 <u>Les caractéristiques du cristal liquide</u> :

La transition entre ces différentes phases peut être réalisée par deux processus [6], soit par voie thermique ou par variation de la concentration. Ainsi, le cristal liquide est appelé thermotrope [7] quand la transition est obtenue par voie thermique. En partant de l'état cristal et en augmentant la température on peut rencontrer une ou plusieurs phases cristal liquide appelées mésophases. Ces différents états se caractérisent par l'existence d'une température de passage bien définie d'une phase à l'autre (transition thermodynamique de premier ordre). Un cristal liquide est appelé lyotrope quand la transition est obtenue par variation de la concentration de la solution. Ces molécules qui ont une structure en bâtonnet de quelques Angströms de longueur et quelques dixièmes de nanomètre de section sont appelées calamitiques. Dans une telle structure le CL est constitué d'un cœur rigide contenant un ou plusieurs noyaux aromatiques comportant aux extrémités une ou deux chaînes flexibles. La longueur de la chaine nous renseigne sur le nombre, le type et la nature des phases observées.

2-3.1 <u>Propriétés physiques des cristaux liquides</u> :

La structure des CL dont la connexion le long de l'axe principal de la molécule est assurée par des liaisons covalentes fortes, ainsi que la cohésion latérale entre segments moléculaires qui est quant a elle assurée pas des liaisons secondaires faibles du type Van der Waals, confèrent aux cristaux liquides des propriétés d'anisotropie optique et diélectrique particulières [8].

a) <u>La biréfringence (anisotropie des indices de réfraction)</u> :

Les cristaux liquides s'avèrent biréfringents, en raison de leur nature anisotrope. C'est –à-dire, ils démontrent une double réfraction (deux indice de réfraction). La lumière polarisée parallèle au directeur a un indice de réfraction différent que la lumière polarisée perpendiculaire au directeur.

Ainsi, quand la lumière traverse un matériel biréfringent, tel qu'un cristal liquide nématique, la lumière est divisée en deux composantes, une rapide (l'axe ordinaire) et une autre lente (l'axe extraordinaire). Puisque les deux composantes traversent à différentes vitesses, les ondes sont déphasées. Quand les rayons sont recombinés pendant qu'ils sortent du matériel biréfringent, l'état de polarisation a changé en raison de cette différence de phase.

La biréfringence d'un matériel est définie par la différence Δn entre les indices de réfraction des axes ordinaire et extraordinaire. Pour être plus quantitatif, l'indice de réfraction d'un matériau est définie comme étant le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et celle dans le matériau. Dans ce cas, on a $n_e=c/V_{\parallel}$ et $n_0= c/V_{\perp}$ pour les vitesses de la lumière perpendiculaire et parallèle au directeur, pour que la valeur maximale de la biréfringence, $\Delta n= n_e-n_{0.}$ Généralement une onde incidente à une direction arbitraire est relative au directeur dans un cristal liquide, sauf que Δn varie de zéro aux valeurs maximales, dépendant de la direction du chemin optique. La condition $n_e > n_0$ décrit un matériau positif et uniaxial, les cristaux liquides nématiques font partie de cette catégorie. Pour des cristaux liquides nématiques, n_0 est approximativement 1.5 et la différence, Δn, est dans l'intervalle entre 0.05 et 0.5.

Considérons maintenant une gouttelette de cristal liquide nématique orientée suivant le directeur $\vec{n}$. La biréfringence Δn de la mésophase est définie sur la Figure I-4 [9-10].

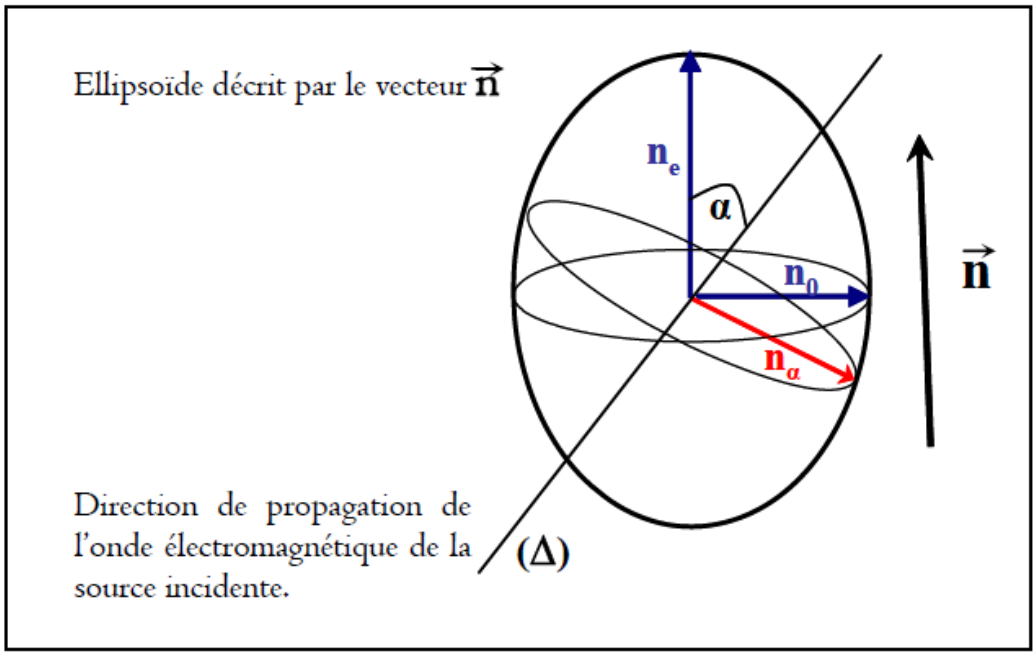


Figure I-4: *Modèle des indices de réfraction d'une gouttelette de cristal liquide.*

La Figure I-4 schématise les indices de réfraction d'une gouttelette de cristal liquide nématique vue par l'onde lumineuse Δ qui est inclinée d'un angle α de la gouttelette. La valeur de n est donnée par [11-12]:

$$n_\alpha = \frac{n_e n_0}{\sqrt{{n_e}^2 \sin^2\alpha + {n_0}^2 \cos^2\alpha}} \qquad (I-1)$$

Pour des matériaux isotropes, la biréfringence est nulle, alors que pour la plupart des molécules de type cyanobiphénile dans l'état nématique on a : 0.05 <Δn< 0.3.

b) *L'anisotropie diélectrique* :

L'anisotropie diélectrique [9] évalue la façon avec laquelle une molécule peut s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Elle est décrite par $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$

Où $\varepsilon_{//}$ et $\varepsilon_{\perp}$ sont respectivement les composantes parallèle et perpendiculaire de la permittivité diélectrique dans la mésophase. Dans ce cas, le signe de « Δε » dépend du caractère intrinsèque de la molécule (structure chimique, position relative des dipôles), selon le signe de « Δε » on a une orientation particulière des molécules en réponse à l'application d'un champ électrique:

- Si Δε > 0 les molécules s'alignent parallèlement au champ électrique.
- Si Δε< 0 les molécules s'orientent perpendiculairement au champ électrique (Figure I-5).

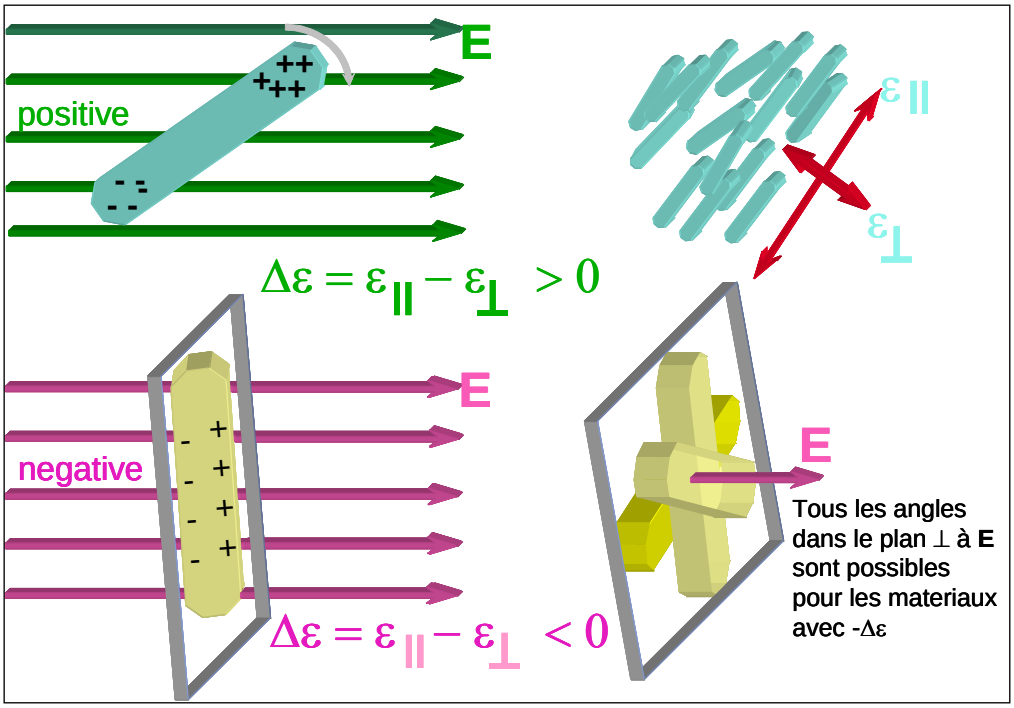


Figure I-5*: Anisotropie diélectrique des molécules de cristal liquide.*

3- Les monomères et les polymères

3-1 Les monomères :

En chimie, un **monomère** est une substance le plus souvent organique utilisée dans la synthèse des oligomères et des polymères au cours d'une réaction d'oligomérisation ou de polymérisation. Le mot monomère vient du grec ***monos***, un seul ou une seule, et ***meros***, partie. Selon leur origine, les monomères peuvent être synthétiques ou naturels

Un monomère peut contenir une ou plusieurs fonctions chimiques susceptibles de participer à la réaction de polymérisation. Chaque groupe fonctionnel d'une molécule de monomère contient un ou plusieurs sites réactifs (ou sites actifs) capables de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère. La fonctionnalité d'un monomère est égale au nombre de sites réactifs que comporte chacune de ses molécules.

Une polymérisation ayant lieu avec un seul type de monomère s'appelle une homopolymérisation et donne un homopolymère. Une polymérisation ayant lieu avec au moins deux types de monomères s'appelle une copolymérisation et donne un copolymère. Les monomères utilisés lors d'une copolymérisation sont appelés comonomères.

3-2. Les polymères :

Certaines molécules organiques ou minérales présentent la particularité de posséder des fonctions chimiques susceptibles de conduire à des additions en chaînes. Lorsqu'une telle réaction est amorcée au sein d'un mélange dit de "monomères", le système conduit avec une cinétique variable à la formation d'un réseau polymérique.

Tous les monomères se retrouvent alors incorporés à des chaînes polymères pouvant atteindre des masses moléculaires colossales [13]. Macroscopiquement le système devient alors extrêmement visqueux voire solide. Il est important de noter que d'un point de vue microscopique les réseaux polymères conservent des propriétés proches de celles des fluides.

Les photopolymères sont des mélanges dont l'addition entre monomères peut être amorcée et contrôlée par un flux lumineux. Une pellicule formée d'un mélange initial de tels précurseurs peut être réticulée pour conduire à un film solide.

Lors de la réaction de photopolymérisation, une irradiation non uniforme conduit à des densités de matière et à des contraintes internes au matériau susceptibles d'induire une variation de l'indice optique voire même une déformation en surface du film ainsi enregistré. L'enregistrement de réseaux d'indice dans ces matériaux transparents dans le domaine du visible [14] est aujourd'hui largement commenté [15-19] et fait l'objet de dispositifs

commerciaux. DuPont de Nemours reste l'un des fabricants les plus importants dans ce domaine.

3-3 <u>Point de gel d'un système</u> :

La fonctionnalité d'un monomère notée (f) tout au long de cette étude, représente le nombre maximal de liaisons covalentes que la molécule peut engager avec ses semblables.

Si f = 1 aucune chaîne polymère n'est susceptible de se former.

Si f = 2 des chaînes peuvent se développer, il est alors fait mention de polymères linéaires. Ces chaînes peuvent être dissoutes par un solvant. L'évaporation de telles solutions permettant le dépôt de films polymères sur un substrat.

Si f > 2 un réseau en trois dimensions peut se développer. Une fois réticulée la chaîne polymère ne peut plus être redispersée en solution par un solvant.

L'un des paramètres importants pour la séparation de phase qui conduit à l'enregistrement de films PDLC découle de cette notion de fonctionnalité. Si au sein d'un mélange, une fraction volumique Φ_c^m critique de monomère est incorporée au réseau polymérique il y a rigidification macroscopique du système, le point de gel est atteint. L'influence de la fonctionnalité sur cette composition critique peut être introduite qualitativement en remarquant qu'un monomère rigidifie d'autant plus le réseau local qu'il peut engager de liaisons covalentes. Un mélange de monomères durcira d'autant plus vite que les monomères initiaux posséderont une fonctionnalité élevée.

Deux grandes familles de précurseurs photosensibles sont aujourd'hui utilisées pour la fabrication de matériaux "nanogouttes".

-Des mélanges basés sur des monomères fonctionnalisés "acrylate". Associés à des initiateurs radicalaires et à des colorants, ces systèmes sont usuellement enregistrés dans le vert.

-Des mélanges basés sur des monomères associant une fonction thil et une liaison vinylique dit "thiol-ène". Associés à des initiateurs tels que le Darocur, ces mélanges sont généralement enregistrés dans l'UV. Norland commercialise des mélanges déjà optimisés (série NOA61, NOA65, NOA 81...).

Le système à base d'acrylates durcit nettement plus rapidement que son équivalent thiol-ène [20]. Afin que la séparation de phase puisse avoir lieu correctement, l'utilisation de mélange à durcissement rapide impose l'utilisation d'un plastifiant (usuellement la Nphenylglycine) afin de retarder le point de gel. La dégradation ultérieure de ce composé conduit à des problèmes de stabilité dans le temps pour les matériaux ainsi enregistrés. Cette étude a montré [21] simultanément aux équipes de Crawford et Sutherland [22] que des matériaux "nanogouttes" pouvaient également être enregistrés à partir de monomères de type "thiol-ène".

4- Les mélanges

4-1 Cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC) :

Les matériaux PDLCs ont fait l'objet, ces vingt dernières années [23,24-30], d'études aussi bien sur le plan structural, chimique que sur leurs propriétés optiques, essentiellement de diffusion.

Le mélange d'un polymère de haut poids moléculaire et d'un cristal liquide de faible poids moléculaire peut conduire à un système qui chimiquement est homogène ou hétérogène. Dans le second cas, il y aura une séparation de phases; ce comportement particulier est appelé démixtion et le matériau obtenu est un composite polymère-cristal liquide. Celui-ci peut être constitué d'un réseau polymère réticulé dans une phase cristal liquide continue; il est alors appelé PNLC (Polymer Network Liquid Crystal). Lorsque le composite polymère cristal liquide est formé d'une dispersion de gouttelettes de cristal liquide au sein d'une phase macromoléculaire continue, il est appelé PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal) [29]. 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). La suite de ce mémoire sera consacrée uniquement aux systèmes PDLC. Ces composites sont utilisables dans des systèmes électroactifs. Différentes mésophases peuvent être utilisées pour élaborer ces matériaux: la phase nématique, qui a été exploitée majoritairement, la phase cholestérique ainsi que les phases smectiques A et C*. Ce paragraphe est consacré aux systèmes PDLC obtenus à partir d'une phase cristal liquide nématique. Leurs applications, leurs méthodes d'élaboration et leurs propriétés électro-optiques et diélectriques sont présentées.

4-1.1 Méthodes d'élaboration des PDLCs :

Les dispersions de cristal liquide dans une matrice polymère peuvent être obtenues par microencapsulation ou par des procédés induisant une séparation de phases [31]. Ce dernier processus est la méthode la plus utilisée pour la fabrication des PDLC. Chaque méthode produit des composites avec différentes propriétés et caractéristiques.

Parmi les facteurs influençant les propriétés du matériel PDLC, la taille et la morphologie de la gouttelette, le choix du cristal liquide et le polymère et les taux de refroidissement et de chauffage dans la production sont fonction de leurs méthodes de préparation.

a) La microencapsulation :

La microencapsulation [32-34] qui est la plus ancienne consiste à disperser un cristal liquide dans l'eau contenant le polymère hydrophile. L'émulsion est ensuite étalée sur une surface transparente et séchée. Le composé, obtenu après évaporation de l'eau, présente une grande polydispersité au niveau de la taille des inclusions du cristal liquide, il n'est pas rare d'observer jusqu'à l'interconnexion de plusieurs gouttelettes [29,35].

Le gros avantage de cette méthode est la dissolution faible du CL dans la matrice et son application simple aux grandes surfaces rigides ou souples comme la fabrication de grandes enseignes lumineuses. Cette technique conduit à une forme de gouttelettes aplaties non uniformes qui peut réduire de manière conséquente les performances électro-optiques. Une nouvelle voie de formulation de ces systèmes qui consiste à utiliser des émulsions non aqueuses de cristaux liquides stabilisées par de nouveaux tensioactifs [36]. Ainsi la réalisation des émulsions de taille contrôlée serait possible et permettrait de mieux contrôler la formulation et la morphologie des PDLC.

b) Procédés induisant une séparation de phases :

Les processus conduisant à une séparation de phases consistent dans un premier temps à préparer une solution homogène d'un cristal liquide de bas poids moléculaire et d'un prépolymère ou d'un polymère [29, 35]. La seconde étape consiste à induire un processus de démixtion qui conduira à la formation de gouttelettes de cristal liquide, soit par polymérisation (PIPS: Polymerization Induced Phase Separation), soit par variation de température (TIPS: Thermally Induced Phase Separation), ou encore par évaporation d'un solvant (SIPS: Solvant Induced Phase Separation).

b-1) Séparation de phases induite par polymérisation PIPS:

C'est la technique la plus utilisée pour former les composites polymères/cristaux liquides. Elle consiste à réaliser un mélange homogène entre le cristal liquide et un prépolymère (monomères et/ou oligomères) et à amorcer, dans le cas d'une polyaddition, la polymérisation pendant laquelle la solubilité du cristal liquide dans le polymère diminue. Dans ce cas de préparation, la morphologie obtenue dépend de la température de traitement qui affecte aussi bien la vitesse de polymérisation que le taux de diffusion et la solubilité du cristal liquide dans le polymère. La réaction de polymérisation peut être induite thermiquement (polymérisation radicalaire, polycondensation), photochimiquement (sous rayonnement ultraviolet ou lumière visible avec un photoamorceur) ou par bombardement électronique [37].

L'architecture de la matrice polymère obtenue peut être variée : l'utilisation de monomères mono-, di- ou poly-fonctionnels conduit à un polymère linéaire, ramifié ou un réseau tridimensionnel plus ou moins dense. Pour une teneur faible en monomère, on peut obtenir une phase continue de cristal liquide dans laquelle le polymère est dispersé. Ces systèmes sont appelés gels. Si le monomère est mésogène, les gels peuvent être anisotropes [38, 39].

Polymère+ Cristaux liquides —agitation→ mélange homogène —polymérisation→ Séparation de phases Formation de gouttelettes —fin de séparation→ PDLC

b-2) Séparation de phases induite thermiquement TIPS :

La séparation de phases induite par la température est obtenue à partir d'un mélange homogène d'un cristal liquide et d'un polymère thermoplastique fondu [29, 35]. Le refroidissement de ce mélange en dessous de la barrière de miscibilité entraîne une séparation de phases et donc l'apparition de gouttelettes de cristal liquide dans la matrice polymère. Les paramètres régissant le processus de séparation de phases sont la cinétique de refroidissement et la concentration du cristal liquide et du polymère. Généralement, plus la vitesse de refroidissement est grande, plus la taille des gouttelettes est petite [40].

Polymère+ Cristaux liquides —chauffage→ mélange homogène —refroidissement→ Séparation de phases Formation de gouttelettes —fin de séparation→ PDLC

b-3) Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS :

A partir d'un mélange homogène ternaire solvant organique évaporable/polymère thermoplastique/cristal liquide, où le cristal liquide et le polymère sont solubles dans le solvant commun, mais pas solubles entre eux, le solvant est évaporé et ainsi la démixtion du cristal liquide est obtenue.

La bonne maîtrise de la vitesse d'évaporation est difficile à reproduire et les couples solvants/polymères/cristaux liquides relativement difficile à retrouver. Il a été montré qu'une vitesse d'évaporation plus élevée conduisait à une taille de gouttelettes plus petite [41]. Plus tard, dans une étude élecro-optique, B. K. Kim et al [42] confirment cette observation. La méthode SIPS donne une morphologie des matériaux PDLC qui ne correspond pas forcément à celle de l'état d'équilibre thermodynamique.

Polymère+ Cristaux liquides —solvant→ mélange homogène —évaporation→ Séparation de phases Formation de gouttelettes —fin de séparation→ PDLC

4-1.2 Propriétés électro-optiques des PDLCs:

Du point de vue des propriétés électro-optiques, les composites PDLC peuvent être considérés comme des émulsions. Cette dénomination regroupe les milieux constitués de deux phases : une phase dispersée et une phase continue. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés électriques de ces matériaux [43, 44].

Les principales perspectives d'application pour les composites polymères/cristaux liquides sont basées sur leur fonctionnalité électro-optique. Elle consiste à contrôler à l'aide d'un champ électrique ou magnétique l'opacité de films réalisés à partir de ces matériaux biphasiques. La Figure 6 montre le type de fonctionnement « mode normal » d'une cellule électro-optique PDLC.

Un composite polymère/CL est souvent constitué d'une dispersion de gouttelettes de cristal liquide (de l'ordre du micromètre à quelques dizaines de micromètres) dans une matrice polymère amorphe. Ce système est mis en sandwich entre deux électrodes transparentes électriquement conductrices.

En absence de champ électrique (état OFF) chaque gouttelette de cristal liquide possède un directeur nématique différent (organisation axiale ou bipolaire) pour les raisons suivantes:

-La différence d'indice de réfraction effectif des gouttelettes et de la matrice polymère,

-La taille des gouttelettes, commensurable à la longueur d'onde de la lumière incidente,

-La densité volumique des gouttelettes causant des diffusions multiples

-L'épaisseur de la cellule,

-La biréfringence des molécules cristal liquide

-L'anisotropie diélectrique positive des molécules de cristal liquide, la lumière incidente est diffusée et l'échantillon apparaît opaque.

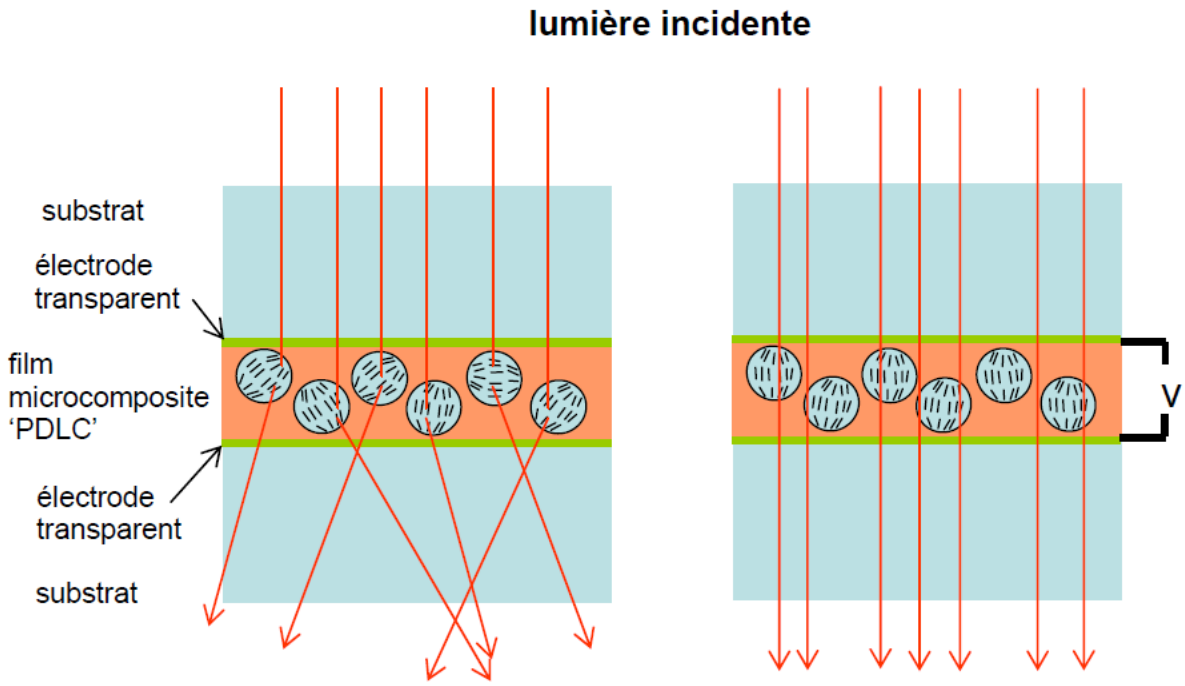


Figure I-6: *Représentation schématique d'un film composite polymère/cristal liquide nématique à l'état OFF et à l'état ON [45, 46].*

4-1.3 <u>Les différentes applications</u> :

Les cristaux liquides (nématiques en hélice, ou nématiques supertorsadés) sont déjà utilisés à un stade commercial dans la fabrication d'écrans plats. Les écrans smectiques C chiraux, dont le temps de réponse descend à la dizaine de microsecondes au lieu de la milliseconde pour les nématiques, sont en cours de développement. Un problème important qui reste à résoudre est la méthode d'alignement des couches d'accrochage sur les deux interfaces avec le substrat. Industriellement, on utilise une couche d'accrochage en polyimide frotté mécaniquement par un tissu. La nature des interactions entre cette couche et le milieu cristal liquide est encore mal connu, et une technique d'alignement par irradiation d'un milieu photosensible en lumière polarisée est en cours d'étude sous le nom de technologie de photopolymérisation linéaire. De façon générale, l'adressage de cellules à cristaux liquides par voie toute optique mérite des développements supplémentaires: ils pourraient trouver leur place dans des dispositifs optoinformatiques pour la commutation spatiale, ou encore pour la reconnaissance des formes par corrélation dont le domaine d'application est maintenant bien identifié. L'utilisation de cristaux liquides dispersés dans des polymères (PDLC), avec l'adjonction de colorants dichroïques, est une voie possible pour la réalisation d'écrans de très grande dimension, typiquement des écrans dont la diagonale ferait plusieurs mètres.

Outre leurs propriétés semi-conductrices et conductrices, les polymères conjugués ont trouvé dans les toutes dernières années une perspective d'application majeure dans la fabrication de diodes luminescentes. La possibilité d'utiliser ces matériaux dans la fabrication d'afficheurs de grande taille, éventuellement sur des écrans ayant l'aspect de feuillets souples, suscite beaucoup d'intérêt. Beaucoup de questions à la fois fondamentales et pratiques, touchant à la chimie, à la physique des solides et à la physicochimie des interfaces, sont soulevées par le fonctionnement de ces dispositifs, notamment le problème d'injection de charges aux interfaces, leur recombinaison, le temps de réponse et la tension de fonctionnement de ces diodes.

- Les vitrages 'obturateurs' à cristaux liquides

Le premier exemple est un vitrage apte à passer de l'état diffusant à l'état transparent sous l'effet d'une tension alternative de quelques dizaines de volts. Le film actif est constitué d'une matrice polymère contenant de fines gouttelettes de cristaux liquides (PDLC est l'acronyme de Polymer Dispersed Liquid Crystals). Ces vitrages, qui sont commercialisés, même avec des dimensions importantes (plusieurs m²) sont plutôt utilisés pour les bureaux, banques, hôtels, hôpitaux. Les applications domestiques sont encore peu diffusées.

Au repos (lorsque aucune tension électrique n'est appliquée) le vitrage est translucide. Le vitrage devient transparent si la tension électrique est appliquée. Il n'y a pas d'effet 'mémoire': le vitrage redevient translucide dès que la tension électrique est supprimée. Le temps de réponse est très court (inférieur au 1/10 ^{ème} de seconde).

Une série de démonstrations sur les possibilités offertes dans différents secteurs (immobilier, transport) par ce type de vitrage est disponible sur le site de Saint-Gobain Glass, Un exemple est donné sur la Figure I-7.



Figure I-7: *vitrage électrochrome 'obturateur' à cristaux liquides. A gauche: le vitrage est 'opaque' (pas de tension électrique). A droite: le vitrage est 'transparent' (tension électrique appliquée)*

4-2 <u>Cristaux Liquides/nanoparticules</u> :

Les suspensions de cristaux liquides de divers micro-ou nanoparticules ont récemment fait l'objet d'un regain d'intérêt, car ils allient la fluidité et l'anisotropie des cristaux liquide aux propriétés spécifiques des particules [47-49]. En particulier, les cristaux liquides ont été dopés par les nanoparticules ferroélectriques à des concentrations très faibles, entrainant un certain nombre d'effets [50-55]. Les nanoparticules ferroélectriques ont été utilisées pour conserver efficacement les propriétés de cristaux liquides. En particulier, la température de transition nématique-isotrope, une anisotropie diélectrique et la biréfringence des nématiques pourraient être considérablement renforcées [55].

À cette échelle de dimension, des nanoparticules noyées dans un cristal liquide ne perturbent pas de façon significative le champ directeur dans le cristal liquide et les interactions entre les particules sont faibles. Cependant, les nanoparticules partagent leurs propriétés intrinsèques avec la matrice de cristal liquide en raison de l'alignement et de l'ancrage avec le cristal liquide. Par exemple, il a été récemment rapporté que la dispersion de faibles concentrations de particules submicroniques ferroélectriques dans un cristal liquide nématique améliore la réponse diélectrique et induit une réponse linéaire au vecteur champ électrique E dans un cristal liquide nématique [56]. Contrairement aux additifs moléculaires, ces dispersions de particules diminuent sensiblement la tension de fonctionnement des écrans à cristaux liquides et dispositifs associés. De nombreuses publications décrivent le comportement des particules beaucoup mieux intégrés dans les matrices cristal liquide [47, 48, 52, 57-63]. Par exemple, dispersés des particules ferromagnétiques améliorent considérablement les propriétés magnétiques des cristaux liquides [57-59]. Les grosses particules colloïdales forment des défauts de matrices à cristaux liquides, produisant de grandes déformations des administrateurs. L'ensemble de ces particules et les défauts peuvent former des structures complexes [60-62]. Il a été rapporté que le dopage d'un cristal liquide nématique par des nanoparticules de $Sn_2P_2S_6$ à une faible concentration (<1 %) a entraîné une augmentation de l'anisotropie diélectrique par un facteur trois (3) par rapport à des cristaux liquides nominalement purs [56, 64] et une diminution de la tension de transition de Freedericksz [56,64-66]. Un déplacement des bandes d'absorption diélectrique correspondant à la rotation des molécules de cristaux liquides en raison d'une forte interaction entre les molécules de cristaux liquides et les particules ferroélectriques a été observé par spectroscopie de relaxation diélectrique [64]. L'anisotropie diélectrique plus grande en suspension nématique ferroélectrique a été expliquée par la polarisation permanente des particules ferroélectriques [64,65]. La biréfringence contrôlée électriquement est l'un des phénomènes essentiels qui font

que les cristaux liquides sont utiles dans les afficheurs et d'autres dispositifs à base cristaux liquides.

Dans une étude de *M. Kaczmarek et al* [67], ils ont étudié l'impact des nanoparticules de $Sn_2P_2S_6$ et de $BaTiO_3$ avec une taille de 45 nm et 20 nm respectivement sur les cristaux liquide les plus appropriés pour des applications optoélectroniques. Il a été démontré dans cette étude une amélioration constante et importante des propriétés électro-optiques d'un cristal liquide nématique, une diminution de l'indice de réfraction des cristaux liquides dopés par des nanoparticules ferroélectriques. L'amélioration de la performance électro-optique des cristaux liquides est supérieure avec des nanoparticules de $Sn_2P_2S_6$ qu'avec des nanoparticules de $BaTiO_3$. Le taux de relaxation des fluctuations du directeur nématique dans les systèmes colloïdaux avec les mêmes nanoparticules ($BaTiO_3$ et $Sn_2P_2S_6$) a été mesuré par diffusion dynamique de la lumière [68]. Une augmentation raisonnable de taux de relaxation et de la constante élastique a été observée. Un taux de relaxation d'environ 200 000 s^{-1}, indépendante du vecteur de diffusion a été également observé. Cela représente le mouvement hors phase du directeur nématique et la direction moyenne de la polarisation spontanée des particules ferroélectriques.

L'explication naturelle de ces phénomènes est que le champ électrique local fort autour des particules ferroélectriques induites une augmentation du paramètre d'ordre nématique. Sur le plan phénoménologique, cet effet peut être décrit par un type Landau-De Gennes de l'énergie dans lequel le carré du champ électrique agit comme une force, conjugué au paramètre d'ordre nématique. Une explication semimicroscopique est donnée dans les références [66, 69].

Le groupe de *O Kurochkin* [55] a montré que l'introduction d'une petite quantité de nanoparticules ferroélectriques dans un mélange cholestérique provoque une diminution de 45% de la tension de commande. La chute de la tension de commande résulte d'une augmentation de plus du double de l'anisotropie diélectrique efficace de la matrice nématique. Ils suggèrent que le fort impact des nanoparticules sur les propriétés ferroélectriques des nématiques chirales étudiées est dû à la polarisation permanente de la particule, qui produit un champ électrique géant autour d'elle.

H Atkuri et al [70] ont constaté que le cristal liquide de gain de couplage à double faisceau hybride photoréfractif inverse son signe et des augmentations de l'ampleur grâce à l'ajout de ferroélectriques nanoparticules $BaTiO_3$, ce qui donne des coefficients de gain jusqu'à 1100 cm^{-1} dans le régime de Bragg [71]. Même ces quelques résultats mentionnés et les propriétés des cristaux liquides colloïdes/nanoparticules ferroélectriques suggèrent qu'ils soient des objets extrêmement intéressants entre matériaux optiques modernes.

Oleksandr Buchnev et al [72] ont constaté aussi une forte amélioration de couplage à double faisceaux dans le colloïdale des cristaux liquides dopé par des nanoparticules ferroélectriques. L'effet est originaire d'une forte réorientation des molécules de cristal liquide. Leurs mesures ont permis de penser que l'accroissement de la biréfringence est causé par la contribution de la polarisabilité anisotropie des particules ferroélectriques. Le couple de réorientations fortes est provoqué par le moment dipolaire permanent des particules contribuant à l'anisotropie diélectrique du colloïde ε_a^{col}. Le renforcement des deux faisceaux couplés dans le CL par le dopage avec des nanoparticules ferroélectriques à une très faible concentration montre le fort potentiel des nanoparticules ferroélectriques pour améliorer la réponse optique des CLs. Pour les mesures de *Oleksandr Buchnev et al* mentionné dans la référence [73], le dopage de CL18523 avec des nanoparticules $S_2P_2S_6$ conduit une augmentation double des valeurs n_a et ε_a, et une augmentation de Tc de 12 ° C ainsi qu'une diminution de la tension seuil V_{thr} (seuil de transition) de moitié. La sensibilité des cristaux liquides est renforcée par les dopants avec des nanoparticules ferroélectriques. Il est possible que les propriétés de surface des particules jouent un rôle important. [74].

La spectroscopie diélectrique est considérée comme un outil indispensable pour extraire des informations sur la dynamique moléculaire et l'alignement moléculaire des matériaux à cristaux liquides. Récemment, l'attention a été portée au comportement de relaxation, dynamique moléculaire et la transition de phase de cristaux liquides nCB (cyanobiphenyl) (avec n=5,7 et 8) [74-82]. Ils montrent tous des mésophases avec une gamme pratique de la température (20-40°C). Le moment dipolaire de ces composés est dû principalement au groupe terminal cyano. En première approximation ce moment est considéré orienté le long de l'axe moléculaire. En 1994, *Schwalb et Deeg* [83] ont étudié l'effet de la taille des pores sur la dynamique orientationnelle d'un cristal liquide confiné dans un verre poreux. Pour 8CB, ils ont constaté une diminution drastique du temps de relaxation. En 1998, *Sinha et Aliev* [84] ont rapporté l'influence de confinement spatial sur les propriétés diélectriques de 8CB dans ses différentes phases : smectique A (SmA), nématique (N) et isotrope (I). Dans leur expérience, des verres poreux dont la taille moyenne des pores comprises entre 100 et 1000A° ont été utilisés comme systèmes de confinement. Dans la gamme de fréquences 10^{-2}-10^{9} Hz ils ont identifié quatre processus de relaxation. En 2004, *Ryabov et al.* [81] ont étudié la variation en température de temps de relaxation de 8CB confinés dans une matrice nanoporeuse. Leurs résultats ont montré un comportement non monotone dans la région de la température en dessous de la transition N-I à T_{N-I}=313°K. À $T>T_{N-I}$, le temps de relaxation présente un

comportement Arrhenius. *Jin et Kim* [82] ont étudié le comportement de la partie réelle ε' et la partie imaginaire ε'' de la constante diélectrique de 8CB au domaine des basses fréquences 0,1 Hz- 200 kHz. Dans les travaux de *M.A. ZAKI EWISS et al* [85], la spectroscopie diélectrique a été utilisée pour obtenir des informations sur la dynamique moléculaire et l'alignement moléculaire du cristal liquide nématique 5CB, comme échantillon pur et en mélangei avec diverses concentrations de nanoparticules de silice. Les mesures diélectriques ont été effectuées dans la gamme de fréquences 10^2 à 10^7 Hz dans les phases nématique et isotropique, où un processus de relaxation a été identifié. L'effet d'un champ électrique appliqué sur l'alignement moléculaire des échantillons 5CB mélangées avec la silice dans la même gamme de fréquences a été également étudié. L'intéressant résultat a montré la possibilité de l'obtention de commutation électromécanique de ces échantillons dans la phase nématique.

La dynamique et l'alignement moléculaire du cristal liquide 8CB (4-octyl-4'-cyanobiphenyl) avec 5% en poids de nanoparticules de SiO_2 ont été étudiés avec le même groupe de *M.A. ZAKI EWISS* [86] ayant utilisé la spectroscopie diélectrique. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquences comprise entre 10^2-10^7 Hz dans les phases SmA, nématique N et isotropique I. Les résultats ne montrent qu'un seul processus de relaxation de Debye dans la gamme de fréquence (10^5-10^7 Hz). Dans le matériau sans nanoparticules, des énergies d'activation de 40, 58 et 63 kJ mol^{-1} ont été déterminées pour les phases SmA, N et I, respectivement. Alors que pour l'échantillon avec 5% en poids de SiO2, les énergies d'activation sont égales à 52, 76 et 81 $kJ.mol^{-1}$, respectivement. Il a été constaté que pour obtenir un alignement moléculaire, un courant électrique (alternative) plus élevé dans la phase SmA par rapport à celui utilisé à la phase nématique pour des échantillons qui contiens des nanoparticules de SiO2) [86].

Il a été constaté que le dopage d'un CL nématique avec une petite quantité de nanoparticules ferroélectriques affecte fortement les propriétés diélectriques du système. En particulier, les particules ferroélectriques suite à un déplacement des bandes d'adsorption correspondant à la rotation de molécules de cristaux liquides autour de leurs axes courts à des fréquences plus basses et l'augmentation de l'amplitude et la largeur des bandes d'absorption. Ceci suggère que de fortes interactions se produisent entre les molécules de cristaux liquides et les particules résultant du moment dipolaire important et une grande polarisabilité des particules ferro. Les particules ferroélectriques affectent non seulement les pertes diélectriques, mais aussi la permittivité diélectrique du système: la permittivité diélectrique statique et son anisotropie de suspension sont plus de deux fois celles de CL pur. Ainsi, une forte augmentation de la

permittivité diélectrique statique peut être associée à des moments dipolaires permanents des particules ferro [64].

S. TOMYLKO et al [87] ont étudié les propriétés diélectriques des cristaux liquides nématiques (CL) dopé avec des nanoparticules de diamant (DNPS). Il est établi que l'effet de DNPs sur la conductivité électrique dépend de la pureté de CL; les nanoparticules adsorbent des ions à partir de CLs avec un contenu substantiel d'impuretés ioniques, mais libér leur propres ions dans des CLs très purs. Les DNPS influencent également la permittivité de CL, principalement en raison de considérables désordres d'orientation de CL [87].

La gamme de fréquences de l'effet modulation de fréquence/ modulation d'amplitude (FM / AM) LCD est montré expérimentalement à presque centré sur la fréquence de relaxation diélectrique qui est régie par les quantités suivantes : la matière de nanoparticules, dont le diamètre ou la taille ; leur concentration, leurs propriétés électriques et diélectriques; des molécules de ligand et les propriétés électriques et diélectriques du milieu de cristal liquide hôte. Selon les données expérimentales, la fréquence de relaxation diélectrique augmente avec l'augmentation de la concentration de nanoparticules et de plus, la rigidité diélectrique prend des valeurs presque constantes et insensibles à la concentration des nanoparticules [88, 89].

L'étude de l'effet Maxwell–Wagner (M-W) se produisant dans un diélectrique hétérogène ou dans un milieu colloïdal a été une zone d'un intérêt continu pour les scientifiques. Une avancée majeure dans la compréhension de l'aspect optique des solutions de métal colloïdal a été faite par *Maxwell-Garnett* [90, 91], et la théorie des diélectriques hétérogènes dans un condensateur a été formulée par *Maxwell* [92], et plus tard par *Wagner* [93]. Dans ces théories, aucune explication n'est donnée sur l'influence de la concentration de nanoparticules sur la fréquence de relaxation diélectrique. Pour résoudre ce problème, *Shunsuke Kobayashi et al* [94] ont formulé une théorie basée sur un modèle de circuit équivalent et réussi à expliquer la dépendance de la fréquence de relaxation diélectrique sur la concentration des nanoparticules en accord avec les données expérimentales.

Selon les mesures spectroscopiques diélectriques, il est montré que la fréquence de relaxation diélectrique dépend des nanoparticules, des propriétés électriques et diélectriques du cristal liquide et en outre de la concentration ou le volume de facteur d'occupation des nanoparticules. Il est montré aussi que les temps de relaxation diélectriques diminuent avec l'augmentation en volume de facteur d'occupation de nanoparticules de métal, mais la rigidité diélectrique est assez peu sensible au volume de facteur d'occupation. Ces comportements sont élucidés basé sur un modèle de circuit équivalent formulé par *Shunsuke Kobayashi et al* [94].

Les particules de carbone ont été également étudiées comme charges de CL. Parmi eux, une attention particulière est actuellement accordée aux nanotubes de carbone (NTC) [95-97]. Ayant une forme similaire aux molécules de cristaux liquides et d'interaction efficace avec ces molécules, ils se dispersent bien dans les matrices des CLs [97]. Récemment, les effets des nanotubes de carbone (NTCs) sur les cellules à cristaux liquides ont été étudiés de plusieurs façons. Il a été prouvé qu'avec une tension de polarisation le long axe de NTC est aligné parallèlement au directeur de CL [98-101]. L'ajout des nanotubes de carbone améliore les paramètres opérationnels et affaiblit divers effets gênants dans les cellules électro-optiques des CLs. En plus d'influencer les propriétés intrinsèques des CL, l'ajout de NTC se traduit par de nouveaux effets. L'un d'eux est l'effet de mémoire électro-optique causé par la stabilisation du champ d'alignement induit de CL par un réseau continu de nanotubes de carbone formé dans cet état [97,102].

Les effets des nanotubes de carbone sur un support de cristal liquide nématique ont été étudiés par *In-Su Baik et al* [103]. Les mesures électriques montrent que l'existence d'une petite quantité de nanotubes de carbone n'a pas d'incidence sur la capacité de la cellule et les caractéristiques de maintien de tension et pourtant, l'amplitude du courant continu résiduel a été considérablement réduite en raison du piégeage d'ions par NTC qui a un moment dipolaire permanent. Les mesures électro-optiques de la transmittance ont également confirmé une réduction du courant continu résiduel, qui est un problème de longue date dans les afficheurs à cristaux liquides classiques (TFT-LCD). Ils suggèrent que le courant continu résiduel dans une zone active peut être effectivement réduite par l'introduction de sites de piégeage d'ions tels que les nanotubes de carbone dans une zone non active des LCDs.

Le dopage d'un mélange eutectique cyano (E7-5CB) par des nanotubes de carbone ou le C60 permet une réduction de 5-10% à la fois sur la tension seuil et les tensions de commande. Il est montré que les cellules à cristaux liquides contenant un mélange eutectique cyano dopé par NTC possédent un temps de montée plus court tandis que le temps de décroissance a été augmenté de 7% en raison du dopage avec les NTCs. Le temps de montée réduit était probablement dû à l'abaissement de la tension seuil et l'augmentation du temps de décroissance optique peut-être en raison de l'augmentation de la viscosité rotationnelle du système nématique / NTC. Les données expérimentales ont montré aussi que le temps de montée et le temps de décroissance de TFT de qualité nématique ont été réduits de 1 msec due au dopage des nanotubes de carbone avec une tension de commutation de 60 Hz de 4,0 Vrms. La réduction du temps de décroissance a été attribuée au rapprochement entre les constantes élastiques modifiées et la viscosité rotationnelle [104].

De l'autre côté des études théoriques ont été faites dans le domaine de cristaux liquides-nanoparticules.

La plupart des travaux théoriques à ce jour s'appuient sur une théorie de l'élasticité linéaire pour les cristaux liquides connus comme la théorie de Frank [105-107]. Il suppose que la distribution de l'orientation moléculaire uniaxiale est aux alentours du directeur « n » et que la variation spatiale de « n » est faible. Les deux hypothèses se décomposent à des défauts où le champ de directeur « n » devient singulier. La théorie du champ moyen fournit une description self-consistent de défauts orientationnels près d'une particule colloïdale immergée dans un milieu nématique. Ces résultats semblent concorder avec les expériences [108].

Lena. M. Lopatina et al [109] ont développé une théorie de la mécanique statistique des nanoparticules ferroélectriques dans les cristaux liquides nématiques. Cette théorie prévoit la mise en valeur de la température de transition nématique-isotrope et dans la réponse à un champ électrique appliqué, qui peut être vérifiée expérimentalement.

Ce modèle montre clairement les effets des nanoparticules et le dopage au-dessus de la transition nématique-isotrope dans le régime où la théorie de Landau est valide.

4-3 Monomères/nanoparticules, polymères/nanoparticules :

Au cours des dernières années, les matériaux composites polymères-nanoparticules ont suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs, grâce à leurs propriétés synergiques et hybrides induites de plusieurs composantes. Que ce soit en solution ou non, ces matériaux offrent l'uniques propriétés mécaniques [110], électriques [111], optiques [111,112] et thermiques [110,113]. De telles améliorations sont induites par la présence physique de la nanoparticule et par l'interaction du polymère avec des particules et l'état de dispersion [110, 114, 115].

L'application de nouveaux matériaux à base de nanoparticules (encore appelées nanocharges ou nanocomposites) est motivée, dans le secteur de l'emballage, par une demande de l'augmentation de l'effet barrière ainsi que par l'allongement de la durée de conservation des produits alimentaires. Les matériaux à base de nanoparticules s'insèreront dans des multicouches afin de prouver leur efficacité en remplacement de couche barrière.

a) Propriétés de barrière :

Dans les nanocomposites à matrice polymère, l'incorporation d'argile augmente les propriétés de barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz du fait de l'augmentation de la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent, elles permettent également d'augmenter la performance des matériaux sans augmenter la densité du polymère de base et sans réduire ses propriétés

optiques ni sa recyclabilité, et aussi l'absorption des UV. Les lamelles de silicate sont imperméables à l'eau et aux gaz.

b) Inflammabilité :

Le caractère ignifuge des polymères est amélioré par l'utilisation de nanocomposites silicate-polymère. L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nanostructure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions de produits volatils issus de la combustion (Beyer, 2001). Des études du NIST (National Institute of Standards and Technology) montrent que l'utilisation de 2 à 5 % en masse d'argile réduit significativement le pic de dégagement d'énergie. Si l'introduction de 3 % en masse de silicate non modifié dans une matrice de polystyrène n'a pas beaucoup d'effet sur le pic d'énergie dégagé, l'introduction de la même quantité sous forme nanométrique le diminue de 48 %.

L'effet de la granulométrie sur la performance mécanique des composites a été abordé par de nombreux auteurs. *Leidner et Woodhams* [116] ont démontré que la résistance à la traction de billes de verre /composites de polyester augmente à mesure que la taille des billes de verre diminue. *Gand* [117] a utilisé une étude analytique basée sur le critère de rupture de Griffith's pour conclure que la contrainte induisant une décohésion des particules à partir de la matrice augmente avec la diminution de la taille des particules. *Needleman* [118] est parvenu à une conclusion similaire basée sur une étude numérique utilisant un modèle de zone cohésive. *Dubnikova et al* [119] ont montré que le comportement de polypropylène renforcé de particules composites a une transition ductile-fragile résulte de la variation de la taille des particules.

Au cours des dernières années, divers nanomatériaux possèdent diverses propriétés uniques ont été produites. Grâce à leur plus grande surface réactive par unité de volume par rapport à celle de grandes particules [120], les mélanges polymères/nanomatériaux ont été explorés pour former des nanocomposites. *Ng et al.* [121] ont mesuré les propriétés de traction et la résistance à la rayure de TiO_2 (32nm)/ époxy nanocomposites et les ont comparées à celles des composites avec la taille en micromètre TiO_2 (0,24µm). En comparaison, une forte déformation de rupture et résistance aux rayures ont été observées dans la nanocomposite. Le module de flexion et des mesures de résistance ont été réalisés avec de l'alumine (Al_2O_3) de particules de 40nm, de 1µm et 3µm de diamètre avec une résine d'ester vinylique [122]. Le module de flexion n'a pas été affectée par la taille des particules, mais la résistance a été

trouvée être abaissée tant que la taille des particules diminue. La diminution de la résistance par rapport à la taille des particules a été attribuée à la pauvre dispersion de nanoparticules dans le composite.

Une étude expérimentale et numérique systématique a été menée pour déterminer l'effet de la taille des particules sur un module d'élasticité, la résistance à la traction et particule/matrice décollement de la ténacité à la rupture des composites particulaires. Les principaux résultats sont résumés comme suit. (1) Le module de Young (module d'élasticité) d'une composite particulaire n'est pas influencé par la taille de la particule si elle est de l'ordre du micron ou de plus grandes tailles. Cependant, le module de Young est amélioré avec la diminution de la taille des particules à l'échelle nano. (2) La résistance à la traction de composites particulaires peut être améliorée avec la diminution de la taille des particules. (3) À partir de l'observation expérimentale avec une analyse numérique, il a été constaté que l'effet de la taille des particules sur particule / matrice interfaciale de la ténacité à la rupture est négligeable. Il a également été observé que la ténacité augmente de façon exponentielle lorsque le mode de glissement de la fracture interfaciale prévaut. Cependant, l'effet de la taille des particules sur la résistance du composite ne peut pas être évalué sur la base du comportement de croissance de fracture interfaciale particules/résine.

L'influence de l'insertion nanoparticules de TiO_2 dans la résine époxy sur la performance mécanique a été examinée dans l'article de *Birgit et al* [123] où ils ont démontré que l'application de 10% en masse nanoparticules de TiO_2 conduit à des meilleures propriétés mécaniques, sauf pour la ténacité de Charpy, qui montre un maximum pour un pourcentage de 2 % en masse.

4-4 <u>PDCLs / nanoparticules</u> :

La recherche sur les PDLCs a reçu beaucoup d'attention pour leurs applications attrayantes telles que les écrans plats réflecteurs [124], les écrans flexibles [125], et les éléments optiques de diffraction [126].

Une direction difficile dans la chimie physique moderne des polymères concerne le développement de méthodes avancées pour la préparation d'une nouvelle classe de nanocomposites polymères mésomorphes, qui combinent les propriétés des cristaux liquides, les polymères et les caractéristiques spécifiques des objets nanométriques [127-129]. Dans un travail de *Barmatov et al* [130], ils ont étudié pour la première fois le comportement d'orientation des PDLC contenant des nanoparticules d'argent en présence d'un champ magnétique. L'effet des nanoparticules sur le comportement de phase et de paramètre d'ordre de polymères CL a été également étudié. L'effet des nanoparticules de SiO_2 sur les propriétés

électro-optiques des films PDLCs a été étudié dans l'article de *Wenbo Li et al* [131]. L'effet observé a montré que par l'ajustement du pourcentage de nanoparticules en SiO_2, le rapport de l'indice de réfraction de CL et de polymère peut être modulé et les propriétés électro-optiques de la matrice polymère/CL/SiO_2 nanoparticules peuvent être optimisées. Il a été montré que T_{off} diminue alors que le Ton et le rapport de contraste augmentent simultanément par l'ajustement du pourcentage de nanoparticules de SiO_2 dans des films PDLC. La matrice est optiquement transparente en raison de l'effet d'ancrage des nanoparticules de SiO_2 agglomérés sur les molécules de cristaux liquides. Les résultats observés montrent que CL nématique/ photo polymérisables monomères/SiO_2 nanoparticules sont prometteurs pour d'autres applications électro-optiques et LCD. Les propriétés électro-optiques de PDLC dopés par des nanoparticules d'argent (Ag) ont été aussi étudiées par *Tengfei Zhu et al* [132]. Les PDLC dopés montrent une réponse plus rapide que les échantillons non dopés et l'écart de deux temps de montée peut être aussi élevé que 50%.

L'argile naturelle NTC-C34, PK802 et des dioxydes de titane sont utilisés comme nanoparticules pour la préparation des films nano-PDLCs par *Tsung-Yen Tsai et al* [133] pour étudier la morphologie et les propriétés électro-optiques des PDLCs. Ils ont prouvé que l'ajout d'argile dans le PDLC donne des propriétés electro-optiques similaire à celles avec les nanoparticules de TiO_2.

Oleg .V. Yaroshchuk et al [134,135] ont utilisé des nanoparticules de Sb_2O_5 avec une taille de (7-11nm), de SiO_2 (10-20nm) et de TiO_2 (5-10nm) pour étudier les propriétés electro-optiques des films PDLC dopés. Il a trouvé que l'agrégation essentielle des particules absorbées améliorent la diffusion de la lumière dans la phase polymère qui, à son tour, peut conduire à l'augmentation considérable du contraste électro-optique et la modification de l'indice de réfraction effectif de la phase polymère sans produire aucune inhomogénéité optique perceptible. Enfin, il est démontré que les PDLCs dopés montrent des effets intéressants, comme la coloration et photochromie. Ces phénomènes attirent beaucoup d'attention et ouvrent un champ intéressant pour de futures études.

A titre de variante de PDLC classique, les PDLC holographiques (HPDLC), permettant le développement de commutables optiques de diffraction et de réflexion, sont fabriqués par photopolymérisation avec un motif d'interférence cohérente de deux ondes planes au lieu d'une lumière ultraviolette (UV) d'une exposition de couverture [126]. Les morphologies de PDLC et PDLC holographiques (HPDLC) constitués de cristaux liquides nématiques remplis de nanoparticules inorganiques de l'argile montmorillonite vierge (MMT) ou argile modifiée organiquement (OMMT) dans des matrices polymères sont décrites dans l'article de *Yun-Min*

Chang et al [136], où ils ont démontré que le MMT argile peut être dispersée avec succès dans un PDLC ou un film HPDLC. Le dopant vierge dans l'hôte de monomère favorise la séparation de phase entre les gouttelettes de CL et la matrice polymère. Il a été prouvé aussi que l'argile MMT donne des films HPDLC supérieurs pour une utilisation potentielle dans les dispositifs photoniques, démontré par l'amélioration de l'efficacité de self-diffraction d'un facteur de cinq.

CHAPITRE II

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

1- Techniques de mesure

1-1 Caractérisation d'analyse enthalpique différentielle (DSC) :

L'analyse enthapique différentielle (AED ou DSC en anglais pour Differential Scanning Calorimetry) est une technique utilisée pour étudier les propriétés thermophysiques d'un matériau. En d'autres termes, cette analyse nous renseigne sur les transitions thermiques (cristalline, fusion, vitreuse,…) d'un matériau lorsqu'il est chauffé. Les transitions cristallines et de fusion sont des transitions du premier ordre qui impliquent respectivement un dégagement ou une absorption de chaleur. Dans le cas de la transition vitreuse, il n'y a aucune chaleur latente impliquée mais seulement un changement de la capacité calorifique. Cette transition est du second ordre.

Pour un cristal liquide, elle permet la détermination des températures de transition de phases (par exemple, passage de l'état nématique à l'état isotrope). L'enthalpie de changement d'état doit être suffisamment élevée pour être décelée en AED. Elle se traduit sur le thermogramme par un pic endothermique (fusion) ou exothermique (cristallinité). La transition vitreuse se traduit par un saut de la ligne de base correspondant à une augmentation brusque de la capacité calorifique du matériau.

Cette méthode permet d'estimer le pourcentage de cristallinité [137] dans un polymère semi-cristallin ; elle est particulièrement utilisée dans les composites polymères/cristaux liquides pour quantifier la fraction massique du cristal liquide ségrégué [138-142].

Principe de fonctionnement :

Nos mesures AED ont été effectuées à l'aide de l'appareillage Diamond de Perkin Elmer DSC. Cet appareil est constitué d'un four à l'intérieur duquel se trouvent deux cellules sous lesquelles sont placées deux dispositifs qui mesurent la différence d'énergie entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence, en fonction de la température ou du temps, comme le montre la Figure II-1. Il est équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide.

Ce dispositif est piloté par un ordinateur dont le programme permet un fonctionnement entre –72°C et 100°C. Le logiciel 4.01 de Perkin Elmer calcule la différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence et les convertit en flux de chaleur. Il permet ainsi de rassembler les données et inclut les outils graphiques d'analyse afin de déterminer les températures de transition, les chaleurs latentes et le saut de capacité calorifique.

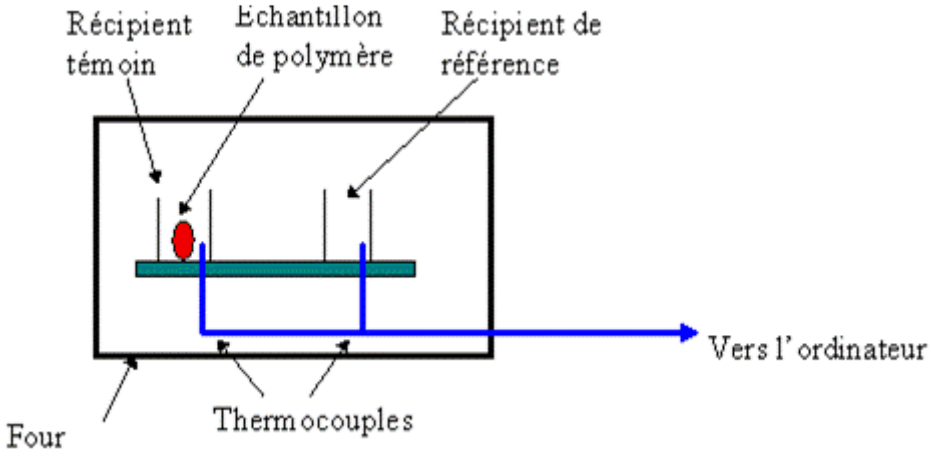


Figure II-1 : *Dispositif de mesure pour l'analyse enthalpique différentielle (AED).*

Le cycle de température indiqué sur la Figure II-2 a été appliqué sur les différents échantillons analysés.

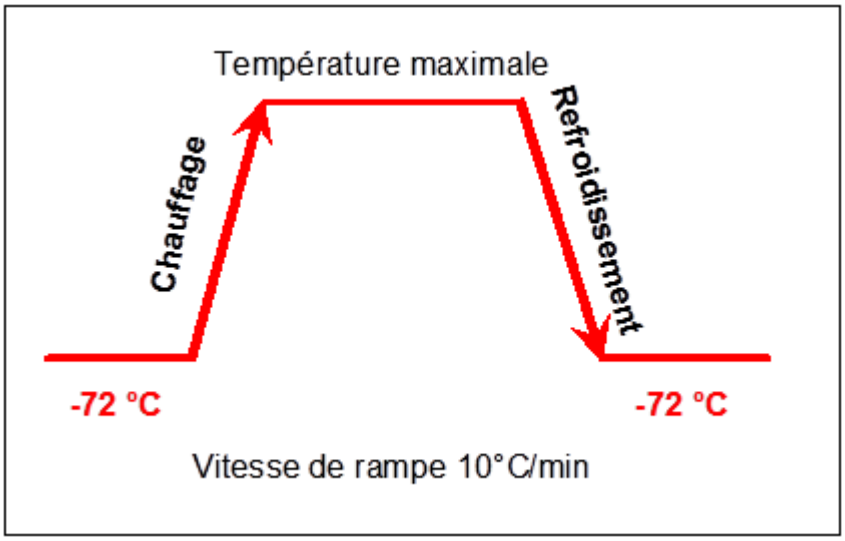


Figure II-2 : *Cycle thermique appliqué en DSC.*

Dans cette étude, les échantillons sont refroidis à la température de –72°C pendant 5min pour que l'équilibre thermique soit atteint. Ensuite la température va passer de –72°C à une température maximale avec une vitesse de 10°C/min. Pendant 5 min, l'échantillon est maintenu à cette température, après quoi il est refroidi à –72°C à la même vitesse. Ce cycle de chauffage et de refroidissement est répété trois fois pour contrôler la reproductibilité des résultats.

Les thermogrammes présentés dans ce travail correspondent à la deuxième montée de chauffage, sauf quelques cas où on a utilisé la première montée. Pour chaque cas, au moins cinq échantillons similaires préparés indépendamment dans les mêmes conditions ont été utilisés pour assurer une bonne reproductibilité des résultats. La température de transition vitreuse a été calculée à partir du point de demi-hauteur.

La température de la transition nématique-isotrope (T_{NI}) et l'aire de ce pic sont calculées on prenant les mêmes bornes de début et de la fin de la ligne de base, la T_{NI} est obtenue par le maximum de la courbe obtenue (Figure II-3), les températures de fusion et de cristallisation sont calculées de la même façon comme la T_{NI}.

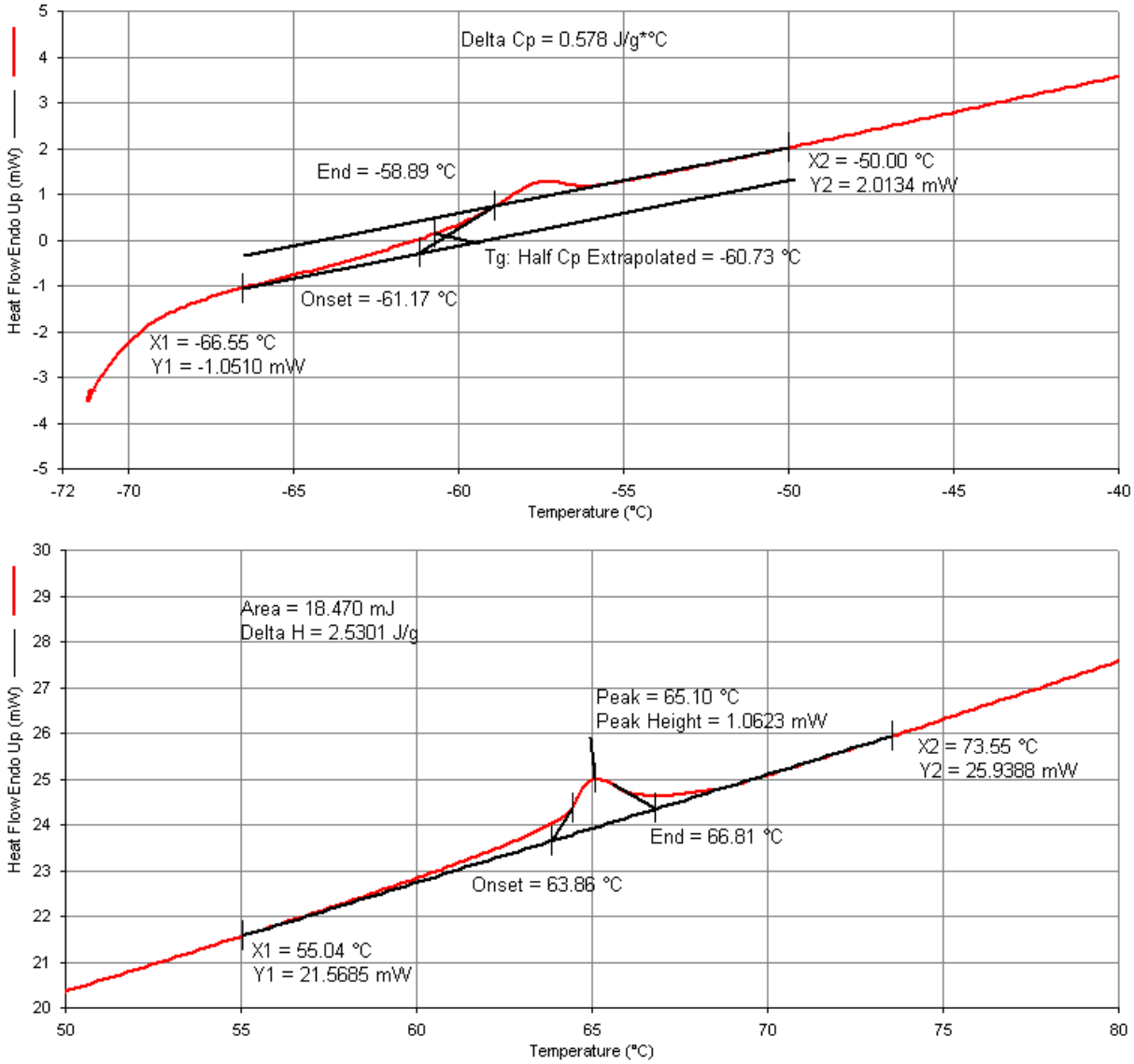


Figure II-3 : *Exemple de calcul de la température de la transition vitreuse (Tg) et de la température de la transition nématique-isotrope (T_{NI}) du E7+0.1% TiO_2 de la deuxième montée de chauffage.*

Sur la Figure II-4 un exemple de thermogramme obtenu pour le cristal liquide 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle (5CB) montre 4 transitions : une température vitreuse à -64°C suivie d'une cristallisation à froid autour de -30°C, une température de fusion à 23°C et une transition nématique-isotrope à 35°C.

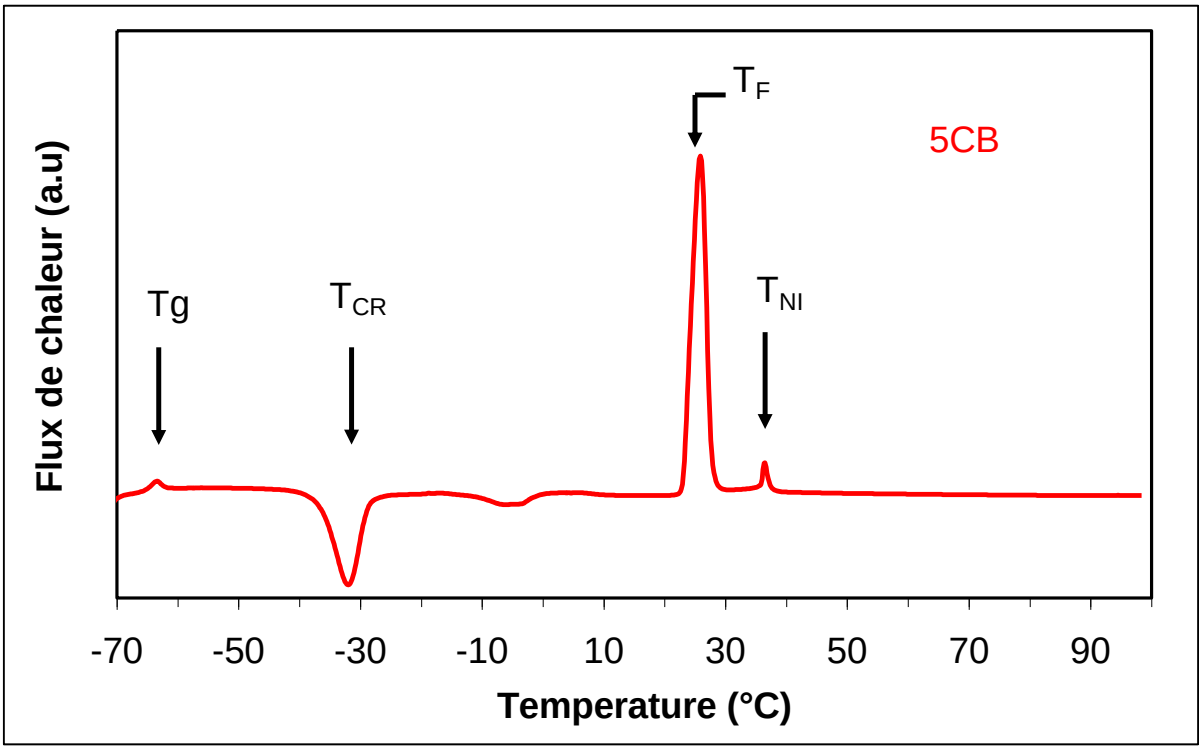


Figure II-4: *Thermogramme du cristal liquide 5CB.*

La Figure II-5 représente deux exemples de thermogrammes obtenus lors de la première montée en température pour deux types de matériaux ; le TPGDA polymérisé/réticulé sous rayonnement UV à une dose de 150 mJ/cm², dont la transition vitreuse est 40°C, et le cristal liquide de faible masse molaire E7. On observe pour ce dernier deux phénomènes, une transition vitreuse à –62°C et également un pic au voisinage de 60°C correspondant à la transition nématique-isotrope du cristal liquide**.**

Dans le domaine des matériaux biphasiques comme celui des composites polymères/cristaux liquides, on peut rencontrer des problèmes de détection ou d'interprétation des différentes transitions. Par exemple, les transitions du cristal liquide et du polymère peuvent se superposer (problème d'interprétation) ou le système binaire donne un signal trop faible (voire inexistant) pour être correctement analysé sur le thermogramme (problème de sensibilité de détection).

Comme pour les autres méthodes de caractérisation on a étudié le système A*B/E7/NPs et TPGDA/E7/NPs, avec les concentrations de (30-x, 40-x et 50-x%wt) pour les

pré-polymères A*B et TPGDA, (70-60-50%wt) pour le cristal liquide E7 et une concentration de nanoparticules X avec 0% wt ≤ **X** ≤ 1%wt. Comme nous l'avons vu précédemment, cette méthode va nous apporter des renseignements supplémentaires sur nos systèmes. Cette étude va nous permettre dans un premier temps de décrire puis d'exploiter les thermogrammes des systèmes. Nous analyserons successivement les températures des différentes transitions et l'évolution de l'enthalpie de la transition nématique-isotrope du CL.

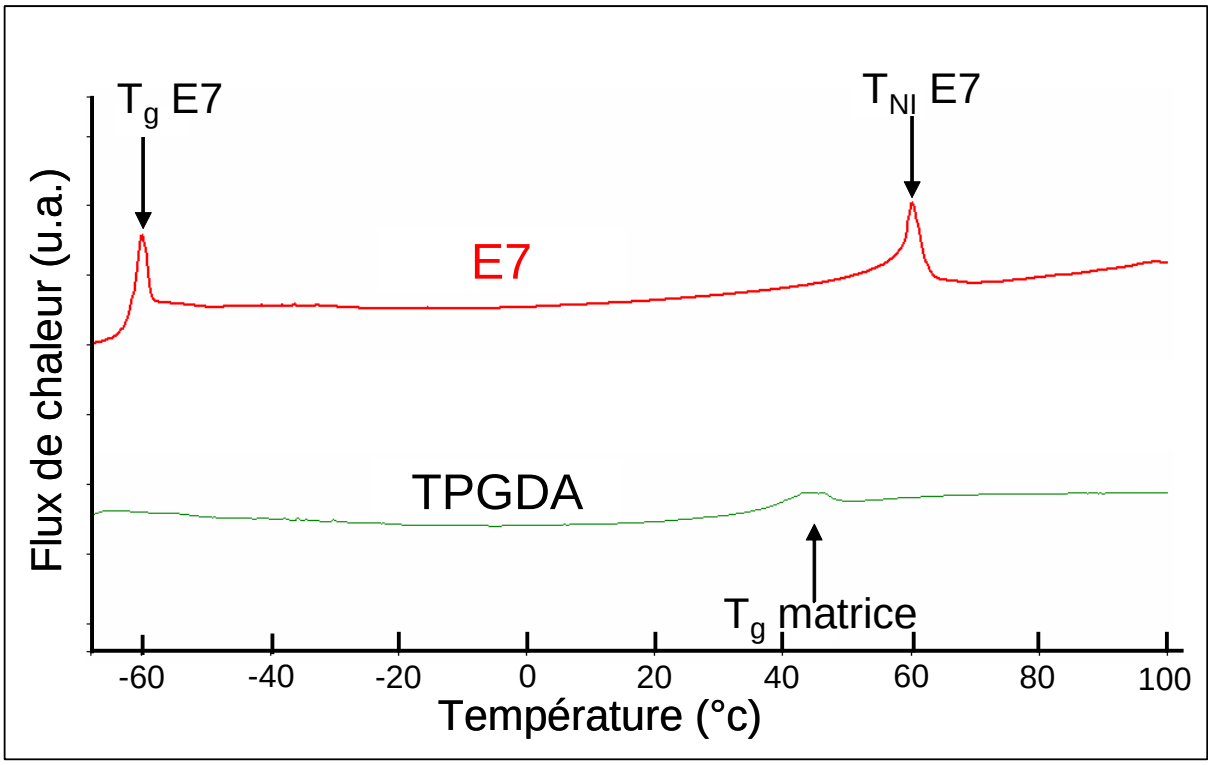


***Figure II-5** :Thermogrammes obtenus pour deux types de matériaux, le TPGDA soumis au rayonnement UV à une dose de 150mJ/cm², et le cristal liquide E7.*

1-2 <u>Microscope à lumière polarisée (MOP)</u> :

La microscopie optique à lumière polarisée est un outil idéal pour déterminer les transitions de phases ainsi que la morphologie des mélanges monomères ou polymères/ CL et les composites [138, 143]. Les agrégats peuvent également être observés grâce à cet outil. Une description qualitative de la morphologie ainsi que des comparaisons sont alors possibles. Une description plus précise de la morphologie, notamment sur la taille et la forme des domaines de cristal liquide, nécessite une technique ayant un meilleur grossissement comme le microscope électronique à balayage par exemple la limite d'observation des objets est de l'ordre du micromètre. La connaissance des températures de transition en fonction de la composition des mélanges permet de tracer les diagrammes de phases.

1-2.1 Matériel utilisé :

Pour cette étude le microscope optique à transmission BX41 de l'entreprise Olympus est utilisé. Il possède des objectifs permettant des grossissements allant de 50 à 500 afin d'observer des objets ayant une taille proche du micromètre. Le contraste est également performant grâce à une lampe halogène de 30 Watts. Ce microscope est adapté à l'utilisation de nombreux accessoires (Figure II-6).

Pour prendre des photographies des échantillons, on utilise la caméra Micropublisher 3.3 RTV de la société Qimaging. Elle bénéficie d'un capteur CCD de 3.3 mégapixels et permet une prise de vue en direct. La prise de photographies est effectuée à l'aide du logiciel Image Pro Express 6.0.

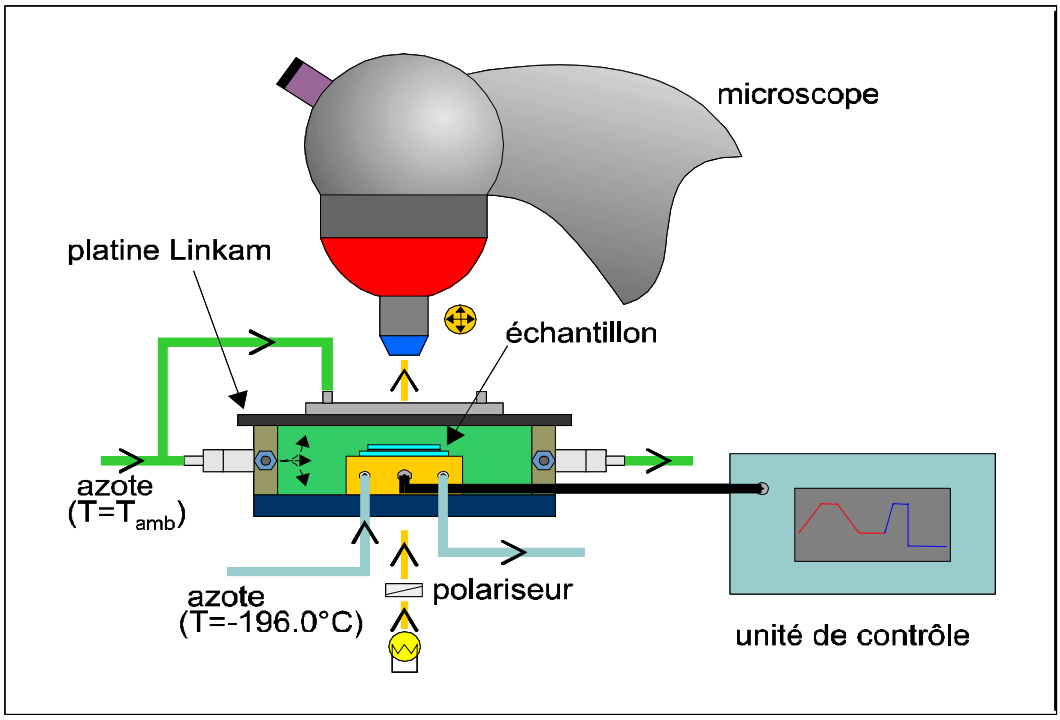


Figure II-6: *Dispositif de mesure utilisé pour analyse thermo-microscopique.*

Enfin, un accessoire de chauffage et de refroidissement créé par la société LINKAM (cellule chauffante LTS 350 et programmateur TMS 94) est utilisé pour les échantillons de cristal liquide avec les nanoparticules.

1-2.2 Mode opératoire :

Le mode opératoire consiste à réaliser des rampes de température en escalier (en montée et en descente) et prendre des photos de l'échantillon à la fin de chaque palier, quand l'équilibre thermodynamique est atteint. Les rampes de température utilisées dans cette étude sont de 2°C par minute. Chaque palier de température correspond à un équilibre thermodynamique. Le

microscope est équipé d'un appareil photo qui permet de prendre des photos dans un intervalle de temps très court. Les mesures de surface correspondantes à une température voulue se font après à l'aide du logiciel « image pro » destiné pour ce type de calculs.

Cette technique est très souvent utilisée dans la littérature [144,145]. Pour chaque système, plusieurs échantillons ont été systématiquement mesurés (trois au minimum) préparés et analysés dans les même conditions pour une question de reproductibilité.

1-3 L'étude Electro-Optique:

1-3.1 Principe de la méthode :

La méthode utilisée pour caractériser la réponse électro-optique d'un film PDLC est de mesurer l'intensité lumineuse de la lumière transmise par le film lors de l'application d'un champ électrique. L'échantillon à étudier est en général placé sur un support afin que le rayon lumineux le traverse perpendiculairement. La tension est alors appliquée aux bornes de l'échantillon et l'on mesure l'intensité lumineuse grâce à une photodiode [146].

1-3.2 Montage et conditions expérimentales :

Pour réaliser l'analyse électro-optique on utilise le montage de la Figure II-7. On place l'échantillon sur un support vertical, afin que le faisceau d'un laser monochromatique rouge d'une longueur d'onde λ = 632,8 nm le traverse perpendiculairement à sa surface. Le support est placé à 30 cm de la source laser. Une photodiode recueille le faisceau transmis et mesure son intensité. Une interface d'acquisition reliée à un ordinateur permet, grâce à l'aide d'un logiciel dédié aux études électro-optiques (Viewdac), d'enregistrer le résultat.

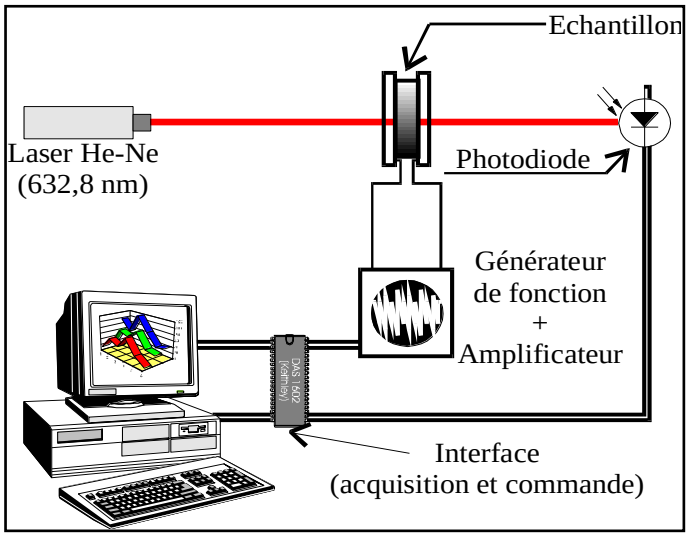


Figure II-7*: Schéma du montage utilisé pour l'étude électro-optique.*

La tension est appliquée aux bornes de l'échantillon grâce à un générateur de fonctions relié à un amplificateur. Cette tension est sinusoïdale avec une fréquence fixée à 1 KHz et appliquée avec une rampe de forme triangulaire en trois parties :

- de 0 à 60s, on augmente linéairement la tension de 0 Volts à Vmax
- entre 60 et 120s on diminue linéairement la tension de Vmax à 0
- enfin, on observe la relaxation du film pendant 60s supplémentaires.

Cette rampe est contrôlée également par le logiciel Viewdac via l'interface de commande.

1-3.3 Mesures effectuées :

Pour chaque échantillon le même cycle de mesure est appliqué. On mesure dans un premier temps la transmittance de l'échantillon sans application de champ électrique pendant 30s puis on applique la rampe de tension décrite précédemment en enregistrant la transmittance de l'échantillon. Ces mesures sont reproduites pour des tensions maximales allant de 0 à 150Volts par pas de 10Volts.

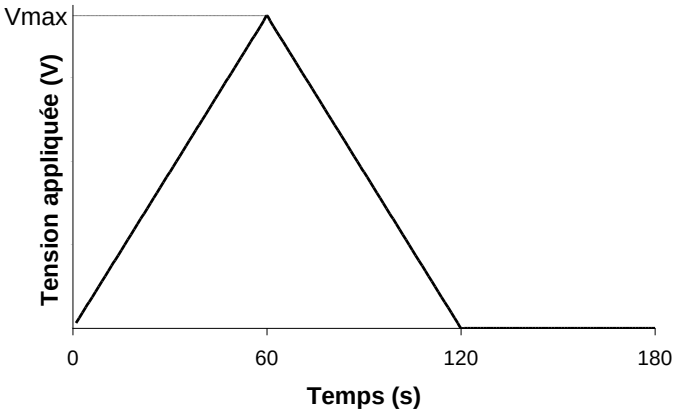


Figure II-8: *Schéma de la rampe d'application de la tension.*

Une fois les mesures électro-optiques effectuées, on mesure l'épaisseur du film PDLC. On utilise pour cela un pied à coulisse Mitutuyo d'une précision de plus ou moins 1µm.

a) Description d'une réponse électro-optique caractéristique d'un film PDLC :

La Figure II-9 représente une courbe de réponse électro-optique « classique » d'un échantillon que l'on soumet à une tension sinusoïdale en rampe triangulaire. Lorsqu'aucune tension n'est appliquée, l'échantillon ne transmet que peu de lumière incidente, il est opaque. Il est caractérisé par une transmittance à l'état off ($T_{off\ ini}$). L'augmentation de la tension augmente la transparence de l'échantillon. La transmittance de l'échantillon croît jusqu'une valeur plateau (T_{on}). Ensuite, la tension décroît linéairement, la transparence diminue jusqu'à revenir à un état opaque ($T_{off\ fin}$). Le retour à l'état « off » est généralement accompagné d'un

hystérésis dépendant des conditions de l'expérience, notamment de la vitesse d'application de la tension.

Si, lors du retour à l'état « off », la valeur de la transmittance de l'échantillon est plus élevée que la température initiale $T_{off\ ini}$, alors un effet de mémoire est présent. Cet effet peut être recherché pour certaines applications.

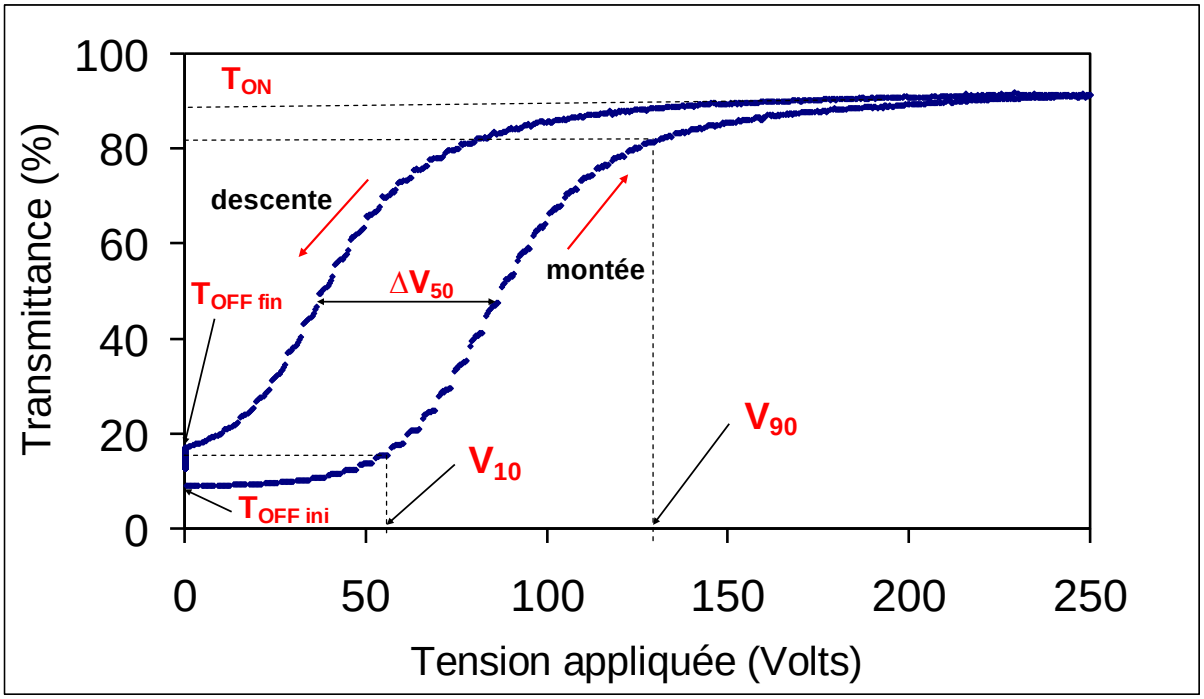


Figure II-9: *Courbe électro-optique « modèle » obtenue pour un film PDLC fonctionnant en mode normal élaboré par rayonnement UV.*

A partir des courbes de réponses électro-optiques, on définit différentes caractéristiques :

- $T_{off\ ini}$ et $T_{off\ fin}$ sont les transmitances à l'état respectivement initiale et finale.
- T_{on} la transmittance maximale.
- T_{10} correspond à 10% de la variation de la transmittance.
- T_{50} correspond à 50% de la variation de la transmittance.
- T_{90} correspond à 90% de la variation de la transmittance.
- V_{10} est la tension seuil, et correspond à la tension pour laquelle l'échantillon atteint T_{10} lors de la montée.
- V_{90} est la tension de saturation, et correspond à la tension pour laquelle l'échantillon atteint T_{90} lors de la montée.

- ΔV_{50} est l'hystérésis notée, lorsque la tension diminue, généralement le retour de l'échantillon dans son état opaque est retardé. Ceci est à l'origine d'un décalage entre la courbe électro-optique obtenue lors de la montée et de la descente en tension. Cette hystérésis est évaluée à travers la valeur ΔV_{50} qui représente la différence entre les tensions en montée et en descente à 50% de la variation de la transmittance.

Certains paramètres sont essentiels lors de la conception d'écrans de visualisation comme le contraste, défini par la différence entre les transmittances à l'état « off » et à l'état « on » et les temps de réponse qui sont de deux types, le temps de montée τ_m nécessaire pour atteindre la transmittance maximale à partir de l'application de la tension et le temps de descente τ_d pour que l'échantillon retrouve son état initial après coupure du champ électrique. Dans la littérature, la tension appliquée est en général sous forme de signal créneau et les temps de montée et de descente sont souvent définis comme les temps nécessaires pour passer de 10% à 90% et de 90% à 10% de la transmittance maximale. L'effet de mémoire observé sur les courbes électro-otiques des films irradiés par UV, c'est à dire la différence entre le $T_{off\ ini}$ et le $T_{off\ fin}$ est essentiellement dû à l'inhomogénéité des réseaux formés.

b) Paramètres influençant les réponses électro-optiques :

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

b-1- Opacité du film dans l'état OFF :

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

✓ La biréfringence Δn du cristal liquide

Plusieurs auteurs [147-149] ont constaté que l'augmentation de l'anisotropie optique du cristal liquide améliore l'opacité de l'échantillon PDLC. Dans l'état « off », les directeurs sont orientés au hasard d'une gouttelette à l'autre avec un indice compris entre les valeurs des indices extraordinaire n_e et ordinaire n_o. Par conséquent, plus la biréfringence est grande, plus la chance d'égaliser l'indice de la goutte et l'indice n_p du polymère est faible.

✓ La taille et la densité des gouttes

De nombreux travaux concluent qu'il existe une taille optimale de gouttelettes [35, 150-152] pour laquelle la réponse électro-optique est performante. En dessous et au-dessus de ce diamètre, les objets trop petits ou trop gros, par rapport à la longueur d'onde de la lumière et diffusent donc moins bien ou peu. Ils montrent également que plus le nombre d'objets est important, moins la lumière est transmise. En variant la concentration en CL, on trouve un compromis entre la densité et la taille des gouttelettes et une transparence optimale de l'échantillon.

b-2- L'épaisseur du film :

L'épaisseur du film influe peu sur la valeur de la transmittance dans l'état « on » pour peu qu'il soit possible d'appliquer une tension électrique suffisante pour aligner les molécules de cristal liquide dans toutes les gouttelettes. Cependant, comme l'accord entre les indices de réfraction de la matrice polymère et du cristal liquide n'est jamais parfait, on constate en général une légère diminution de la transmittance avec l'épaisseur. Par contre, la diminution de la transmittance dans l'état « off », T_{off}, dépend beaucoup plus de l'épaisseur de l'échantillon [28, 46, 153-155].

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

$$\frac{I_{transmise}}{I_0} = e^{-\beta \sigma d} \qquad \textbf{(II-1)}$$

$$Toff\ (\%) = 100 \times \frac{I}{I_0} \qquad \textbf{(II-2)}$$

$$\ln T_{OFF} = -\beta\sigma d \qquad \textbf{(II-3)}$$

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

- I_0 : Intensité incidente normale.

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

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

- d : L'épaisseur de l'échantillon.

Plus l'épaisseur de l'échantillon augmente plus la tension à appliquer pour avoir une transmission maximale est importante. Cette dépendance est théoriquement linéaire dans le cas de gouttelettes de forme oblongues avec un ancrage planaire [156-158].

b-3- Tension de réponse électro-optique :

En appliquant un champ électrique extérieur à un échantillon, on induit un champ électrique local [159,160] E', à l'intérieur de la gouttelette, exprimée par :

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

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

De nombreux modèles théoriques permettent d'expliquer le comportement d'un cristal liquide nématique sous l'action d'un champ électrique extérieur selon la configuration de la gouttelette et la forme de la cavité. Pour le cas le plus classique d'un ancrage planaire dans une cavité ellipsoïdale, une modélisation [161] permet de prévoir la tension de saturation V_{90} dans une configuration bipolaire :

$$V_{90} = \frac{d}{3a}\left(\frac{\rho_P}{\rho_{CL}} + 2\right)\left[\frac{K\left(\ell^2 - 1\right)}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}\right]^{1/2} \qquad \textbf{(II-5)}$$

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

Les paramètres qui influencent la tension de saturation sont :

- ✓ *La résistivité :*

Différentes approches ont été proposées afin d'essayer de contrôler ce paramètre et ont fourni les informations suivantes: la résistivité de la matrice polymère est fonction du taux de réticulation du polymère et la tension de saturation augmente linéairement avec ρ_p [162]. Une dose de rayonnement ultraviolet (UV) trop élevée peut conduire à la formation excessive de porteurs de charges qui affaiblit la résistivité ρ_{CL} du CL et entraîne une augmentation de la tension de saturation [163].

- ✓ *La forme et la taille des gouttes :*

Une étude sur des films préparés par cisaillement ou par laminage [164] a montré que plus les gouttes sont allongées (valeur du rapport l élevée), plus la valeur de V_{90} est grande. La commutation de l'échantillon devient également plus difficile lorsque le diamètre des gouttes diminue [165-168]. Cependant ce résultat reste valable tant que la taille des gouttes est petite devant l'épaisseur du film.

- ✓ *L'épaisseur du film :*

Pour des échantillons très fins, il est possible d'observer une augmentation de la tension de saturation à cause de l'aplatissement des gouttes aux bords des électrodes [169].

b-4- Hystérésis :

Le retour à l'état « off » initial est souvent accompagné d'un hystérésis [170-176] qui dépend des conditions utilisées pour l'analyse électro-optique et notamment de la vitesse d'application du champ électrique. Ce phénomène est encore mal compris et dépend fortement du temps d'application du cycle de la tension appliquée à l'échantillon. L'hystérésis dépend aussi de la morphologie des gouttes puisque les valeurs sont plus faibles pour des formes allongées. Les forces de rappel du réseau sont également à l'origine de ce résultat. L'ampleur de l'hystérésis dépend donc principalement des interactions entre le cristal liquide et la matrice polymère.

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

1-4 Spectroscopie diélectrique:

1-4.1 Présentation du dispositif :

La caractérisation diélectrique à larges gammes de fréquence et de température a déjà fait l'objet de nombreux travaux [177-179]. Cette technique est développée depuis plusieurs années au sein du laboratoire UDSMM [180-182]. Le banc de mesure mis au point dans la gamme des moyennes fréquences est présenté sur la Figure II-10. Il s'agit de la configuration développé pour l'étude des cristaux liquides. Le banc est composé d'une cellule de mesure associé à une régulation de température (Oxford ITC601) et un analyseur d'impédances commercial (Agilent HP 4284A). L'ensemble des appareils de mesure est piloté par ordinateur à l'aide du logiciel HPVEE pour la gestion du dispositif et l'enregistrement des spectres diélectriques. La gamme de fréquence est celle couverte par l'analyseur d'impédances qui s'étend de 20Hz à 1MHz.

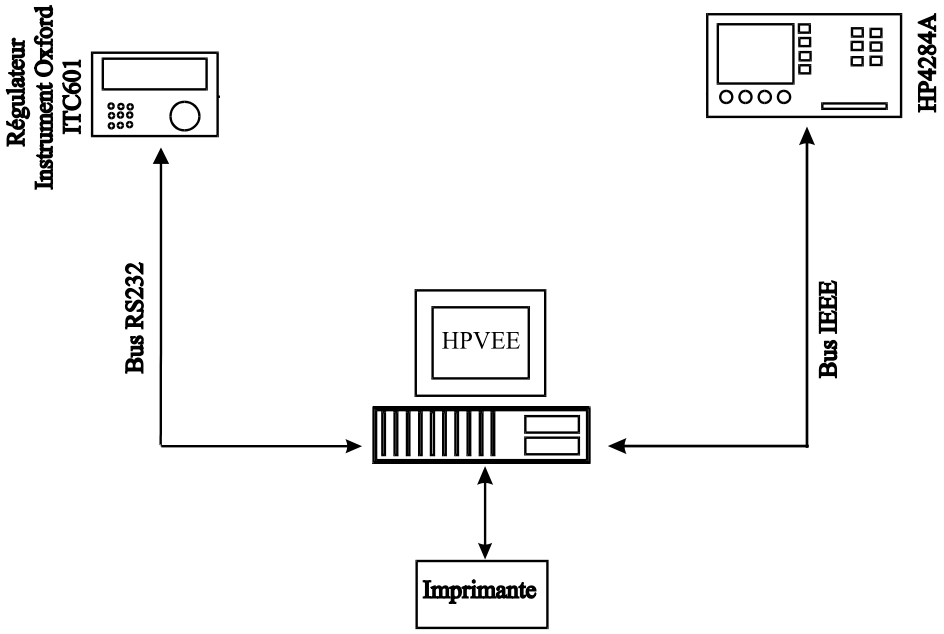


Figure II-10: *Dispositif de cratérisation linéaire dans la gamme de fréquence 20Hz-1MHz.*

1-4.2 Notion de la polarisation et de la permittivité [183]:

En partant du principe particulièrement évident qu'aucun matériau ne peut répondre instantanément à une consigne (seul le vide peut répondre instantanément), on comprend pourquoi la réponse d'un diélectrique dépend toujours du temps et donc de la fréquence. En effet, tout type de matériau soumis à une sollicitation (électrique, mécanique…) présente une inertie.

En appliquant cette constatation à un composant basé sur deux électrodes parallèles espacées d'une distance d entre lesquelles se retrouve un matériau diélectrique, si on applique une tension V(t) sur ce composant alors la charge induite aux électrodes sera la somme de deux contributions. La première est la contribution instantanée du vide et la seconde la polarisation qui dépend du temps. On a ainsi la relation :

$$D(t) = \varepsilon_0 E + P(t) \qquad (\mathbf{II-6})$$

D est le déplacement diélectrique et donne la densité de charge totale induite aux électrodes par unité de surface, E est le champ électrique appliqué entre les électrodes, P est la polarisation et ε_0 est la permittivité du vide.

Afin de calculer la polarisation, la fonction de réponse diélectrique f(t) est introduite. Cette fonction caractérise la réponse du matériau diélectrique pour une excitation électrique donnée. Plusieurs types de polarisation peuvent apparaître dans un diélectrique :

- La polarisation électronique : l'application d'un champ électrique sur le diélectrique induit un léger déplacement du nuage électronique de l'atome par rapport à son noyau. Un dipôle est alors créé. Cette polarisation intervient pour des fréquences supérieures aux fréquences optiques (de l'ordre de 10^{15} Hz c'est à dire l'ultra-violet lointain) et d'après les équations de Maxwell elle donne une permittivité réelle égale au carré de l'indice de réfraction du matériau : $\varepsilon' = n^2$.



Figure II-11: *Polarisation électronique.*

- La polarisation ionique (ou polarisation atomique) : l'application d'un champ électrique sur un diélectrique induit un déplacement des ions positifs par rapport aux ions négatifs. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au Téra Hertz ($f<10^{12}$ Hz).

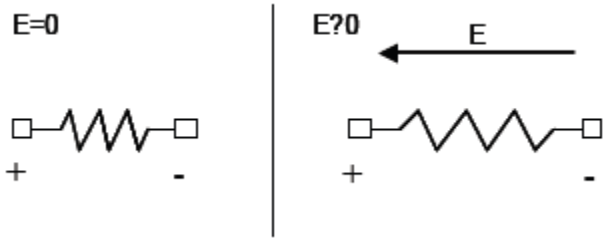


Figure II-12: *Polarisation ionique.*

➢ La polarisation dipolaire (ou polarisation d'orientation) : l'application d'un champ électrique sur un diélectrique induit l'orientation des dipôles dans le sens du champ électrique. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au Giga Hertz.

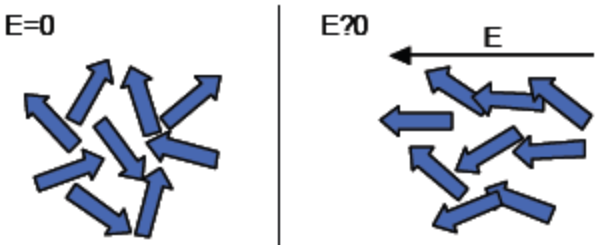


Figure II-13: *Polarisation dipolaire*

➢ La polarisation d'électrode (aussi appelée polarisation de charge d'espace ou d'interface) : l'application d'un champ électrique sur un diélectrique induit un déplacement de charges mobiles. Ce déplacement a pour effet l'accumulation de charges au voisinage des électrodes. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au kilo Hertz voir extrêmement basses.

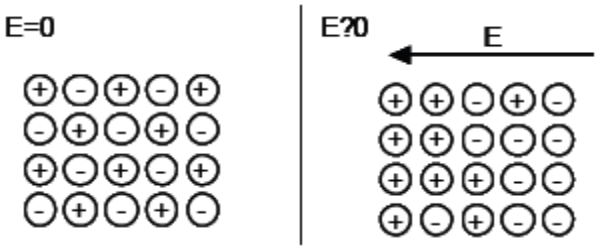


Figure II-14: *Polarisation d'électrode*

La permittivité est donc la somme de ces différentes polarisations. Il est alors possible de calculer la permittivité relative :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j.\varepsilon'' \qquad \textbf{(II-7)}$$

Est en décomposant ε* en une partie réelle ε' et une partie imaginaire ε''.

Dans la suite de ce manuscrit ε' sera appelé la permittivité réelle (ou permittivité relative) et ε''les pertes diélectriques.

1-4.3 Mesures fréquentielles :

La caractérisation du phénomène de relaxation diélectrique grâce à des mesures de capacité en fonction de la fréquence, est certainement la méthode la plus simple et la plus reportée dans la littérature.

1-4.3-1 Variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence:

Comme nous l'avons défini dans le paragraphe précédent, la permittivité diélectrique est une fonction complexe (ε*) de la permittivité réelle (ε') et des pertes diélectriques (ε'').

La Figure II.15 présente les différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance.

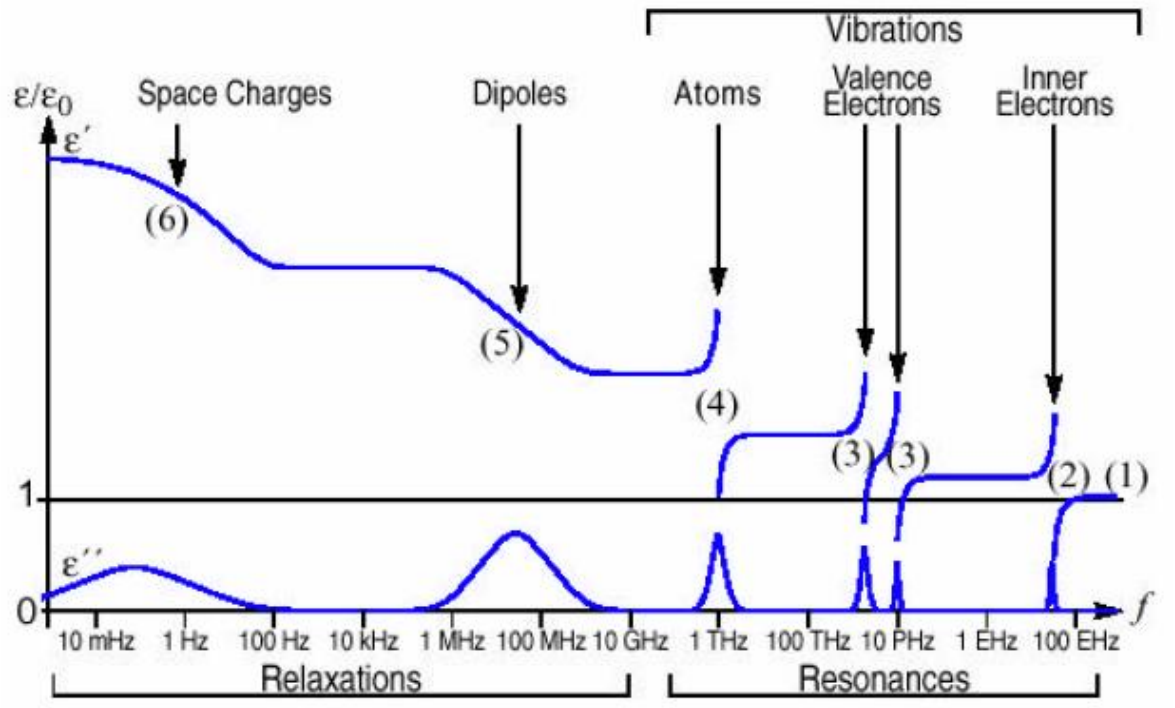


Figure II-15*: Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance*. [183]

On peut remarquer sur la Figure II-15 qu'une variation de permittivité réelle induit un pic sur les pertes diélectriques.

On retrouve sur cette figure le fait que la permittivité dans les fréquences supérieures aux fréquences optiques est égale à 1 (contribution du vide). Puis en suivant les fréquences décroissantes : les polarisations électroniques et atomiques qui sont des phénomènes de résonance et les polarisations dipolaire et charge d'espace qui sont des phénomènes de relaxation. La thèse portant sur l'étude des phénomènes de relaxation, nous nous concentrerons sur la gamme de fréquences « basses » allant du Hz au MHz.

1-4.3-2 Relaxations du type Debye :

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le paragraphe I.4.2, la permittivité est due à des dipôles présents dans le diélectrique, qui sous l'action d'un champ électrique vont s'orienter. Au début du XXème siècle, en s'inspirant de diélectriques liquides, Debye a constaté que si

tous les dipôles ont le même temps d'orientation τ et n'interagissent pas entre eux [184], la permittivité complexe ε* en fonction de la fréquence suit la loi suivante :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \mathrm{j}.\omega.\tau} \qquad (\mathbf{II-8})$$

avec $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{BF} - \varepsilon_{HF}$

ε_{BF} est la permittivité basse fréquence, ε_{HF} est la permittivité haute fréquence, τ est le temps caractéristique de relaxation et ω est la pulsation (en rad/s).

Cette réponse est dite idéale, car tous les dipôles participant au phénomène de relaxation ont le même temps de relaxation τ. Ce comportement a été principalement observé dans des diélectriques liquides tels que l'eau [183]. En pratique, il est assez rare d'observer une telle relaxation dans des diélectriques solides. En effet, généralement les interactions entre les dipôles ne peuvent pas être négligées dans ces matériaux, ce qui induit une dispersion du temps de relaxation τ.

1-4.3-3 Distribution des temps de relaxation :

Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation mais qu'un pic de relaxation est visible, on parle de distribution des temps de relaxation DRT (Distribution of Relaxation Time). Il existe plusieurs modèles empiriques permettant de décrire correctement ces types de relaxation. Ces modèles sont tous dérivés de l'équation de Debye.

a) Relation de Cole-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\mathrm{j}.\omega.\tau)^\alpha} \qquad (\mathbf{II-9})$$

avec $0 < \alpha \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique, mais plus aplatie qu'une réponse de Debye. Elle est la plupart du temps utilisée dans des diélectriques solides amorphes. [185]

b) Relation de Davidson-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + \mathrm{j}.\omega.\tau]^\beta} \qquad (\mathbf{II-10})$$

avec $0 < \beta \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences. Elle est assez souvent utilisée dans des diélectriques liquides. [186]

c) Relation de Havriliak-Negami

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (\mathrm{j}.\omega.\tau)^\alpha]^\beta} \qquad (\mathbf{II-11})$$

avec $0 < \alpha \leq 1$ et $\alpha.\beta \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, α et β permettant de régler les pentes en haute et basse fréquences. On peut remarquer que pour $\alpha=\beta=1$ on retrouve une réponse du type Debye. [187]

Citons aussi les modèles empiriques de Fuoss-Kirkwood [188] et de Jonscher [183] qui sont légèrement plus complexes et qui permettent de paramétrer indépendamment le comportement en haute fréquence de celui en basse fréquence.

2- Matériaux utilisés :

2-1 Classement par types:

2-1.1 Le cristal liquide

On a vu dans le chapitre précédent que la nature du cristal liquide intervient de différentes manières sur les propriétés des composites polymères/cristaux liquides. Lors de notre étude, nous avons utilisé deux types de cristaux liquides :

- le cristal liquide 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle appelé 5CB fourni par SYNTHON Chemicals GmbH & Co.KG Wolfen (Allemagne). Il est utilisé de préférence pour des études fondamentales. Il est nématique à température ambiante et sa transition de phase nématique-isotrope est T_{NI}=35,3°C [189]. L'analyse DSC montre une transition vitreuse à –64°C et un pic endothermique à 23,0°C qui révèle la transition T_{CrN} de l'état cristallin vers la phase nématique. La structure chimique est représentée dans la Figure II-16 (a).

-le second cristal liquide utilisé est l'E7 fourni par Merck Ltd. (Japon), qui a fait l'objet de nombreuses études sur des composites PDLC dans notre laboratoire. Il est caractérisé par une biréfringence élevée (Δn=0,22; λ=632 ,8nm, T=25°C). Le cristal liquide E7 est un mélange eutectique de trois cyanobiphényles et un terphényle dont le 5CB est l'un des constituants purs et en plus grande proportion. La structure chimique et la composition massique de chaque constituant sont représentées sur la Figure II-16 (b). Il présente une température de

transition vitreuse à –62°C et une seule température de transition nématique-isotrope égale à 61°C au delà de laquelle il est isotrope. Le CL E7 possède ainsi une large phase nématique de –62°C à 61°C, qui lui permet d'être utilisé dans une large gamme de température.

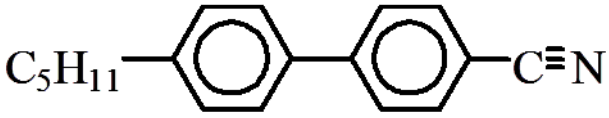


Figure II-16 (a) : *Formule chimique du cristal liquide 5CB.*

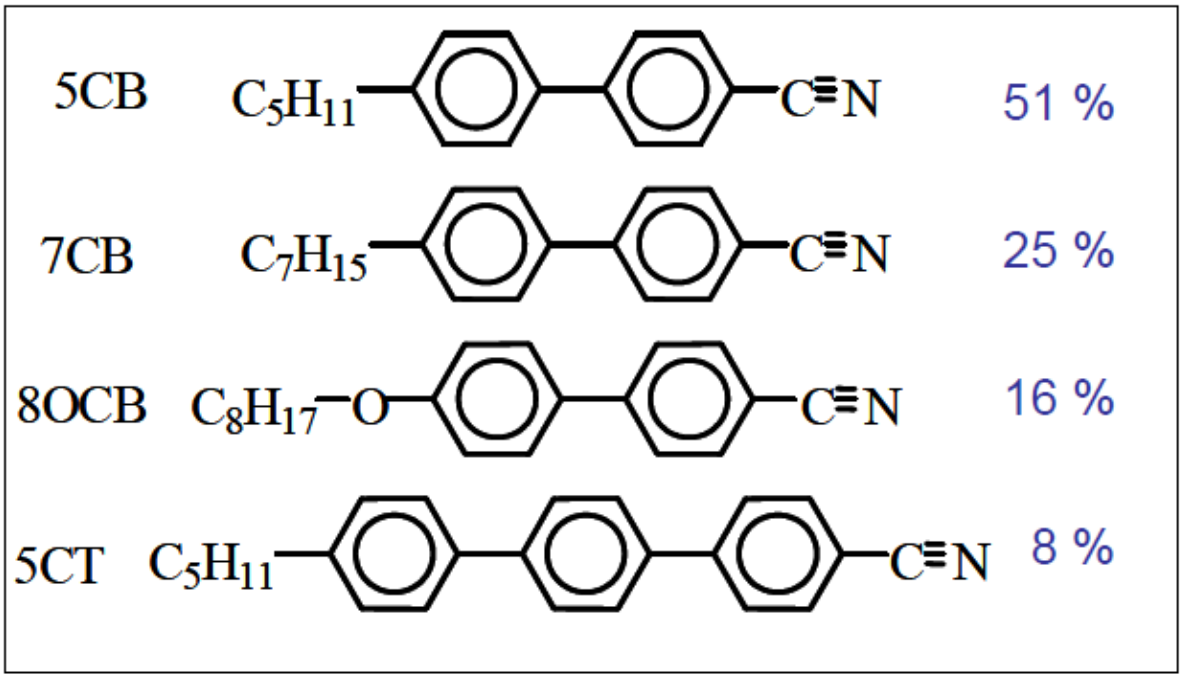


Figure II-16 (b): *Formule chimique du cristal liquide E7.*

2-1.2 Les précurseurs Thiol-ène :

La chimie des mélanges "thiol-ène" est aujourd'hui largement documentée [190-192] et simplement rappelée ici.

L'addition de thiol (RSH) sur une double liaison oléfinique permet de créer un réseau polymère tridimensionnel, à condition d'utiliser des monomères multifonctionnels (esters vinyliques, alcènes multifonctionnel, esters insaturés….). C'est un mécanisme radicalaire (Figure II-18).

La polymérisation thiol-ène procède selon un mécanisme d'addition par étapes qui est propagé par une réaction de transfert de chaine impliquant le radical thiol. On a la propagation

d'un radical thiol à travers un groupe fonctionnel vinyle et donc la formation d'un radical carbone centré. Elle se déroule rapidement sous l'action de la lumière lorsqu'on utilise un photoamorceur. La polymérisation se fait donc sous UV ou par bombardement électronique (EB).

Le principal avantage de ces systèmes thiol-ènes est la résistance à l'oxygène, il n'y a pas d'inhibition dû à l'O_2 lors de la polymérisation et celle-ci peut avoir lieu à la température ambiante. Si l'O_2 est présent lors de la polymérisation, il peut réagir avec un radical carbone pour former un radical peroxyde, celui-ci étant moins réactif que le radical carbone.

Malgré les avantages importants, ces systèmes sont peu utilisés en raison notamment de l'odeur provenant des polythiols. Ils sont assez chers et sont principalement utilisés comme revêtements de fibres optiques.

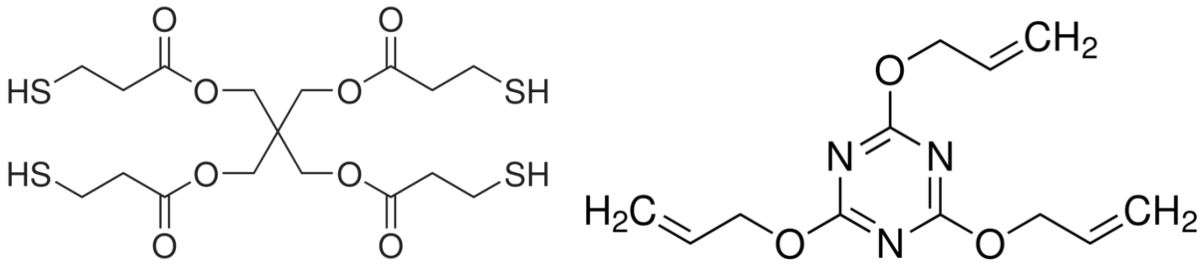
Le mécanisme de base de l'addition radicalaire d'une fonction thiol sur une liaison vinylique est rappelé sur la Figure II-18. Cette réaction peut être amorcée par une illumination directe dans le domaine UV. Un co-initiateur est généralement ajouté afin d'accélérer la cinétique.

Pour cette étude nous avons préparé un mélange équivalent au NoA65 à partir d'un mélange équimolaire d'une molécule de type « ène » appelée A* et d'une autre molécule de type « thiol » appelée B. Les formules chimiques de ces molécules sont présentées sur la Figure II-17.

Le monomère multifonctionnel 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5 Triazine (appelé TAC ou A*), composé tétra fonctionnel, possèdant trois fonction alcènes (f=3).

Le composé thiol Pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate) (appelé PETMP ou B), un composé tri fonctionnel qui possède quatre fonctions thiols (f=4).

Ces deux précurseurs ayant plus de deux fonctions pouvant réagir lors de la polymérisation, ils vont former un réseau tridimensionnel qui englobera les domaines de cristal liquide.



PETML (B) **TAC (A*)**

Figure II-17: *Composés permettant la synthèse de la résine thiol-ène.*

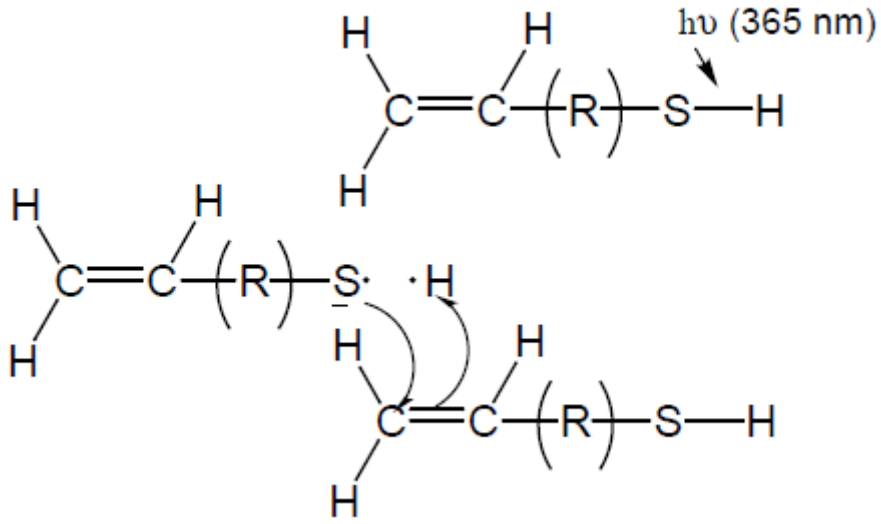


Figure II-18 : *Addition d'une fonction thiol sur une fonction alcène.*

2-1.3 Le prépolymère TPGDA :

Le deuxième monomère choisi et le tripropylène glycol di-acrylate (TPGDA), ce monomère est difonctionnel commercial, vendu par la société de Cray Valley (France). On a utilisé ce monomère sans purification. Ce monomère utilisé ici a une faible viscosité, une faible volatilité et une activité élevée. Il est utilisé dans la polymérisation radicalaire libre. La formule chimique de ce monomère est donnée par la Figure II-19.

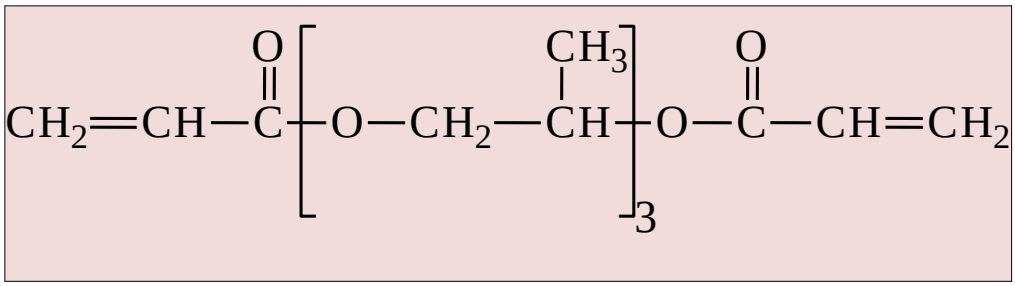


Figure II-19: *Formule chimique du monomère tripropylène glycol di-acrylate (TPGDA).*

2-1.4 Le photo-amorceur :

Le photo-amorceur utilisé est le Darocur 1173 fourni par l'entreprise Ciba. La molécule active contenue dans ce produit est le 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one dont la formule chimique est présentée sur la Figure II-20. Le Darocur 1173 est très utilisé dans le cas des polymérisations radicalaires car il est liquide, possède une bonne solubilité dans les monomères couramment utilisés et il est incolore ou légèrement jaune.

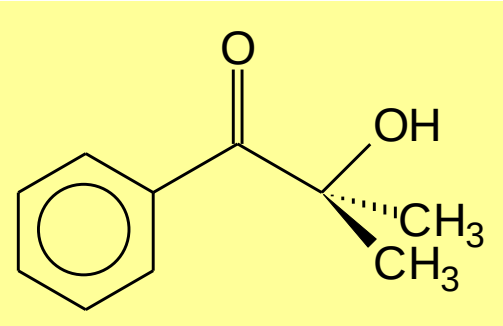


Figure II-20: *Structure chimique du photo-amorceur Darocur1173.*

La propriété principale du photo-amorceur est qu'il absorbe le rayonnement UV notamment pour des longueurs d'ondes inférieures à 310 nm. Lorsqu'un rayonnement UV arrive en contact d'une molécule de photo-amorceur, une photolyse de celle-ci s'effectue. Une rupture de liaison s'effectue au niveau du carbone portant la fonction cétone et deux radicaux sont créés. Ils vont alors réagir avec un monomère pour amorcer la réaction de polymérisation.

2-1.5 Les nanoparticules :

Nous n'évoquerons pas dans cette étude les nanoparticules d'origines naturelles, issues des volcans ou des incendies, qui existent depuis des millénaires, mais les nanoparticules manufacturées intentionnellement par l'homme. Ces nano-objets peuvent être de nature organique comme les nanoparticules lipidiques, polymériques ou sacchariques mais également de nature inorganique comme les nanoparticules de diamant. La préparation de ces nano-objets fonctionnalisés met en jeu principalement de la chimie de surface et de la chimie de ligation. Des nanoparticules de diamant (DNP) (95+%), de dioxyde de titane (TiO_2) (99.5%), de carbonate de césium (99.995%) (*Cs2CO3)* ou (CC) et d'argent (99.5%) (Ag) ont été utilisées lors de notre étude.

Toutes les nanoparticules étaient des produits commerciaux de la pureté de qualité analytique, ont été utilisées telles que reçus sans autre purification, ont toutes une taille inférieure à 100 nm et sont fournies par la société Aldrich.

a) Le diamant :

Le diamant intéresse depuis de nombreuses années les chercheurs, notamment dans les domaines de l'électronique et de la médecine. Les nanodiamants (DNP) présentent une structure diamant « ultra-nanocristalline » ou « ultra-disperse » et sont produits par détonation. Ces nanoparticules ont une taille moyenne primaire de 4 nm. La poudre de DNP constitue un nouveau nanomatériau qui possède de nombreuses propriétés intéressantes,

comme une bonne stabilité chimique, une bonne biocompatibilité et des capacités de fonctionnalisation de surface, de conductivité thermique et de conductivité électrique.

Depuis les années 1990, les chercheurs ont accéléré les connaissances sur ce matériau, en cherchant à le fabriquer eux-mêmes, à le « synthétiser ». Maîtriser l'élaboration du diamant, c'est améliorer la connaissance de ce matériau et pouvoir mieux en exploiter les propriétés les plus intéressantes, en particulier électriques, thermiques et optiques, ainsi, la fonctionnalisation de DNP est un défi majeur étant donné la diversité des champs d'application.

Le diamant est utilisé dans de nombreuses applications : outils de découpe (pour sa dureté), conducteur thermique (grande conductivité thermique), fenêtre optique pour l'infrarouge et en particulier pour les lasers à CO_2 (transparence dans le domaine infrarouge). Les développements actuels sur le diamant visent par exemple la fabrication de détecteurs de rayonnement pour la dosimétrie médicale, la mise au point d'implants semi-conducteurs pour la biologie et l'interface directe avec les tissus vivants (le diamant est un des seuls semiconducteurs biocompatibles), ou l'électronique : les charges porteuses y ont une grande mobilité…

a-1- <u>Domaines d'application des nanoparticules de diamant</u> :

- <u>Nanodiamants photoluminescents</u>:

L'application à la bio-imagerie des nanoparticules de diamant photoluminescentes, utilisés comme marqueurs a connu un essor considérable en l'espace des quatre années qui se sont écoulées depuis la démonstration de principe par le groupe de H.-C. Chang à l'Academia Sinica (Taiwan) et on peut s'attendre à ce qu'elles aient à l'avenir un succès comparable à celui des nanoparticules semiconductrices, dans le domaine du marquage fluorescent. Durant l'année 2009 le marquage par les nanodiamants a été étendu des cellules, aux petits organismes comme les vers à reproduction rapide et les souris.

- <u>Des nano sondes de diamant pour observer les processus cellulaires</u>:

Des chercheurs tchèques, belges et allemands ont mis au point une nouvelle méthode d'observation microscopique au moyen de nano sondes de diamant; ce procédé pourrait permettre de mieux suivre les processus cellulaires à long terme.

La plupart des colorants et marqueurs utilisés en microscopie ont tendance à blanchir sous l'effet de la lumière. Ce phénomène pose problème lorsqu'il s'agit de réaliser des observations de longue durée sous une lumière intense, or c'est le cas dans certaines recherches, comme celles menées notamment sur le cancer ou sur les processus du métabolisme cellulaire.

Les scientifiques ont développé une méthode de préparation de nano sondes fluorescentes en diamant. En irradiant des nano particules de diamant avec un faisceau de proton accéléré dans un cyclotron, ils sont parvenus à substituer certains atomes de carbone par des atomes d'azote, créant ainsi, au sein de la structure cristalline, des défauts azotés. Il en résulte que les nano particules deviennent intensément fluorescentes avec une coloration qui ne blanchit pas sous l'effet de la lumière, permettant ainsi une observation microscopique optimale des processus cellulaires à long terme. Les résultats des scientifiques on été publiés dans le prestigieux journal Nanoscale [193].

b) <u>Le dioxyde de titane (TiO_2)</u> :

Le TiO_2 est un oxyde métallique, et le 9ème composant le plus abondant dans la croûte terrestre. Il est présent sous forme amorphe (les différents atomes le composant ne forment pas de figure particulière) ainsi que sous 3 principales formes tétragonales de paramètres de maille différents : le rutile (le plus présent sur terre), l'anatase et le brookite.

On trouve le TiO_2 dans la nature sous forme de rutile pur (95%) (Figure II-21), ou bien d'illénite, un mélange de $FeTiO_3$ et de TiO_2. On peut également récupérer du TiO_2 presque pur dans les scories d'illénite (illénite dont on a extrait le fer).

Le TiO_2 a été découvert en 1791 en Angleterre, mais son exploitation commerciale en temps que composé pur n'a commencé qu'en 1913. A l'époque, la purification du TiO_2 micrométrique se faisait par fusion, mais en 1918 ce procédé fut remplacé par le « procédé au sulfate », une digestion par l'acide sulfurique à chaud. En 1958, un procédé supplémentaire, appelé « procédé au chlore », fut introduit, dans lequel le TiO_2 était extrait à l'aide de dichlore, à chaud.

Il existe de plus différents procédés permettant de synthétiser du TiO_2 nanométrique, comme par exemple le procédé sol-gel, qui consiste en une suite de polymérisations/hydrolyses à partir d'un précurseur inorganique. On peut également citer le procédé sol, qui consiste en une série de réactions non hydrolytiques entre un précurseur de chlorure de titane et des molécules donneuses d'oxygène, ou encore un procédé par oxydation directe de titane pur. Le choix du procédé de fabrication ainsi que les conditions de production comme la nature du précurseur ou les conditions de température peuvent donner lieu à du TiO_2 de caractéristiques physicochimiques différentes [194].

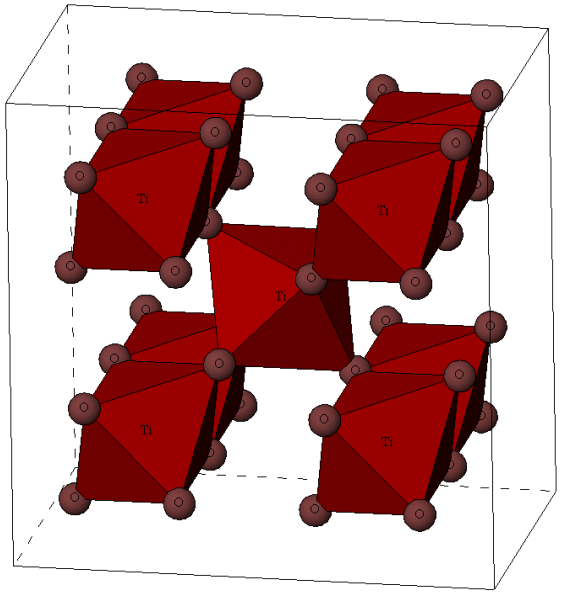


Figure II-21: *cristallographie du rutile [219]*.

b-1- <u>Principales caractéristiques et applications</u> :

Une des caractéristiques intéressantes pour les industriels du TiO_2 est sa couleur. Cette couleur dépend de la taille du TiO_2: à l'état massif, il est incolore, et à l'échelle micrométrique, blanc. La raison est que le TiO_2 n'absorbe presque pas de lumière incidente dans la région visible du spectre. Cette lumière est soit transmise soit réfractée. S'il y a, dans un cristal massif de TiO_2, assez de lumière transmise pour que le cristal apparaisse transparent, en revanche, à l'échelle micrométrique, presque toute la lumière est réfléchie par les interfaces entre cristaux, ce qui donne à la poudre sa couleur blanche.

Une autre des caractéristiques intéressantes du TiO_2 est son fort indice de réfraction. Pour une longueur d'onde de 590 nm, l'indice de réfraction du rutile est de 2.7, celui de l'anatase est de 2.55 (par comparaison, celui du diamant est de 2.45). Cet indice fait du TiO_2 le pigment blanc le plus opaque parmi ceux disponibles.

Enfin, il a la propriété d'adsorber les rayons UV.

Du fait de ces propriétés, on peut trouver différents champs d'applications pour le TiO_2, micrométrique tout d'abord puis nanométrique à présent :

- <u>Comme pigment</u> :

Un peu moins de 4 millions de tonnes de TiO_2 sont consommés dans le monde chaque année. Son indice de réfraction et sa blancheur font qu'il est utilisé dans les peintures, revêtements, plastiques, encres… comme pigment [195]. Il entre également, pour la même raison, dans la

composition de médicaments et dentifrices. Enfin, le TiO_2 est un colorant alimentaire, le E171 [196].

- Dans les écrans solaires:

Le TiO_2 est beaucoup utilisé dans l'industrie cosmétique comme pigment mais aussi comme écran solaire, du fait de son indice de réfraction et de ses propriétés d'absorption d'UV. Le TiO_2 est, à l'heure actuelle, utilisé dans presque toutes les crèmes solaires, car les absorbeurs d'UV minéraux (à base de TiO_2 ou d'oxyde de zinc) entraînent moins de problèmes de photoallergie que les absorbeurs d'UV chimiques. De plus, le TiO_2 nanométrique est plus intéressant que le TiO_2 micrométrique pour les crèmes solaires car il laisse moins de traces sur la peau [197].

- Dans les implants biologiques:

Le TiO_2 micrométrique a longtemps été considéré comme un matériau inerte, ce qui en faisait un bon composant des implants biologiques [198]. De plus, la présence de TiO_2 nanométrique dans les implants biologiques permet d'augmenter la prolifération et la différenciation cellulaire, ce qui augmente la biocompatibilité de l'implant comparé aux implants contenant du TiO_2 micrométrique [198].

- Comme photocatalyste:

Les UV adsorbés à la surface du TiO_2 nanométrique permettent d'oxyder l'eau en O_2 et H_2 (phénomène connu sous le nom d'effet Honda Fujishima, découvert en 1967 par Akira Fujishima [199]). Il peut également oxyder l'oxygène ou la matière organique, ce qui fait qu'il est également incorporé dans les peintures, ciments ou fenêtres pour ses propriétés autonettoyantes, bactéricides ou désodorisantes.

On estime la production actuelle mondiale de TiO_2 à 4 millions de tonnes, dont une quantité pour l'instant assez faible (de l'ordre de quelques % de la quantité totale de TiO_2 produit) de TiO_2 nanométrique.

c) L'argent (Ag) :

Au cours des trois dernières décennies la synthèse de nanoparticules métalliques fait l'objet de nombreux travaux de recherche en raison de leurs excellentes propriétés optiques, électroniques ou encore catalytiques [200-202]. En particulier, les nanoparticules d'argent représentent un intérêt majeur. L'argent est tout à fait un élément spécial. Il a la plus haute conductivité thermique et électrique de tous les métaux. En tant que métal noble, il est très résistant à la corrosion. Pourtant, il est plus réactif que l'or ou le platine.

La réactivité et également la conductivité entraîne des effets de surface. Ils sont particulièrement intéressants sur la nano-échelle, lorsque les dimensions de l'argent devenu extrêmement faible et le rapport surface sur volume augmente fortement.

Nano-argent absorbe la lumière à une longueur d'onde caractéristique, ce qui conduit à une couleur jaune. Ce fut d'abord appliqué dans la coloration de la verrerie des centaines d'années. Sans connaître les raisons, les gens broyés or et d'argent à l'échelle nanométrique pour donner les vitraux de manière permanente, non-décoloration jaune et rouge.

Nano-argent (nanoparticules en argent) est un additif populaire pour les matériaux et les revêtements avec un intérêt biologique, optique et propriétés électrique.

Il a été montré que les nanoparticules d'argent ont une plus grande efficacité antibactérienne et antifongique.

c-1- <u>Prévention des infections dans le domaine biomédical</u> :

L'utilisation la plus répandue de l'argent sous forme de nanoparticules correspond aux pansements et aux différents soins employés dans le domaine médical. Des pansements dits «argentiques» contiennent des nanoparticules d'argent colloïdal adsorbées sur leur surface [203]. C'est le cas par exemple des pansements Acticoat®, commercialisés par Smith & Nephew [204], Actisorb Silver® (Johnson and Johnson), Silverlon® (Argentum Medical) ou Hansaplast® [205,206]. Ces produits ont prouvé leur efficacité antimicrobienne envers différentes bactéries à Gram positif et négatif [203] et les levures [207]. De plus, selon certains auteurs, l'argent participerait à la guérison anticipée des blessures [208]. Les bénéfices thérapeutiques de ces pansements ont été évalués in vivo sur des modèles animaux [209] et par des essais cliniques [210]. Ils sont aujourd'hui couramment utilisés avec succès dans les hôpitaux et centres de soins [206]. En outre, leurs applications et retraits quotidiens sont moins douloureux pour le patient que les crèmes et, contrairement au nitrate d'argent, leur utilisation ne provoque pas d'irritations [203].

Des cathéters urinaires, vasculaires et péritonéaux ont également été fabriqués à partir de polymères imprégnés d'argent sous forme métallique ou oxydée, afin de prévenir la formation de biofilms bactériens [211]. Bien que la plupart des travaux réalisés avec ces cathéters aient démontré leur activité antimicrobienne et par conséquent, une réduction des coûts d'hospitalisation [212], certaines études soulèvent le problème d'une efficacité relativement faible *in vivo* [213].

c-2-<u>Applications dans le domaine agro-alimentaire et le traitement de l'eau</u> :

L'argent est employé dans l'industrie alimentaire pour éviter les contaminations microbiennes et prévenir l'apparition d'un goût métallique. Des équipements en argent sont utilisés pour la manipulation d'huiles essentielles, de sirops et de jus de fruits [214].

Des compléments alimentaires contenant de l'argent sont actuellement vendus en Chine et au Japon (ex : comprimés Jin Tan). A Mexico, un colloïde d'argent appelé Microdyn® est vendu en supermarché pour prévenir la contamination des légumes et entre dans la composition des filtres des circuits d'acheminement d'eau potable [207,215].

Des boîtes plastiques pour le stockage de denrées alimentaires, contenant des nanoparticules d'argent, sont commercialisées par la société Blue Moon Goods LLC (Fresh Box SilverTM) et la société A-DO Global Company. Lohrer et al. [216] ont mis au point un film alimentaire plastique dans lequel sont incorporées des particules de phosphate de calcium biodégradables (diamètre : 20-50 nm) portant des nanoparticules d'argent (diamètre : 1-2 nm). Les microorganismes se présentant à proximité du film dégradent les particules de phosphate de calcium, pour assimiler les minéraux nécessaires à leur croissance, ce qui permet la libération progressive d'ions Ag+.

Les nanoparticules d'argent sont également utilisées pour empêcher le développement d'agents infectieux, notamment les Legionella, dans les circuits de distribution d'eau potable [214]. Différents travaux démontrent l'efficacité antimicrobienne de filtres de polyuréthane, de céramique ou de charbon actif contenant ces nanoparticules [217]. Zodrow et ses collaborateurs [218] ont imprégné des membranes de filtration en polysulfone avec des nanoparticules d'argent.

d) <u>Le carbonate de césium (Cs_2CO_3)</u> :

Le carbonate de césium est un solide cristallin blanc de formule Cs_2CO_3, composé d'ions carbonate et d'ions césium. C'est une base polyvalente en synthèse organique car il est plus soluble dans les solvants organiques que les autres carbonates comme le carbonate de potassium.

Comme les autres carbonates, il réagit avec les acides protiques comme l'acide chlorhydrique pour donner du dioxyde de carbone (CO_2), de l'eau et un sel de césium comme suit, avec B, la base conjuguée de l'acide HB:

$$\mathbf{Cs_2CO_3 + 2\ HB \rightarrow 2\ CsB + H_2O + CO_2}$$

Il peut ainsi être aussi utilisé pour produire d'autres sels de césium.

Nom	Symbole	Couleur	Forme	Pureté	Surface spécifique	Densité	Granularité
Dioxyde de titane (rutile)	TiO_2	Blanc	Sphérique	>99.5%	>50m²/g	0.08 g/cm^3	20nm
Diamant	C	Gris	Sphérique	≥95%	278-335m²/g	3.5 g/cm^3(à 25°C)	<10nm
Argent	Ag	Noir	Sphérique	99.5%	5.0m²/g	10.49 g/cm^3	<100nm
Cesium carbonate	Cs2CO3	Blanc	poudre	99.995%	/	4.072 g/cm^3	/

Tableau II-1 : *Les différents paramètres des nanoparticules.*

2-2 Elaboration des films PDLC :

2-2.1 Le mélange prépolymère :

Le mélange prépolymère est le mélange des 2 monomères avec le photo-amorceur et de l'ajout d'hydroquinone. Il est constitué de 40 % en masse du monomère A*, 59.5% en masse du monomère B et de 0.5 % en masse d'hydroquinone. L'hydroquinone est un agent réducteur qui est ajouté au mélange pour empêcher la polymérisation de commencer à cause de l'oxygène présent dans le mélange (il joue le rôle d'un stabilisateur). On rajoute ensuite le Darocur 1173 dans une proportion de 5% de la masse totale du mélange précédent.

Le tout est mis dans un pilulier que l'on agite pendant un minimum de 8 heures afin d'obtenir un mélange homogène qui doit être protégé de la lumière afin d'éviter une polymérisation précoce.

Le nom de la résine commerciale est la NoA65 (Norland Oprical Adhesive 65).

2-2.2 Le mélange précurseur :

Le mélange qui sert de précurseur au film PDLC se compose du cristal liquide E7, du mélange prépolymère A*B ou du TPGDA et d'une quantité de nanoparticules. Sa composition est de (40-x) % de E7, 60 % de A* B et x % de nanoparticules en proportion massique.

Les concentrations massiques de nanoparticules (x) utilisées pour cette étude sont 0 %, 0.5 %, 1 %, 1.5 % et 2 %.

Le mélange est préparé dans une salle à lumière rouge pour éviter tout contact avec la lumière blanche qui pourrait déclencher la polymérisation du prépolymère ou la dégradation du photo-amorceur. La masse de chaque constituant est pesée grâce à une balance précise au dixième de milligramme. Le mélange s'effectue dans un pilulier (comme pour le mélange prépolymère) et ensuite placé sous agitation pendant au moins 8 heures afin d'avoir une

bonne homogénéisation et une dispersion efficace des nanoparticules dans le mélange. Le mélange est protégé de la lumière pendant ce temps pour les raisons précédemment citées.
Les mêmes étapes ont été suivies pour la préparation des mélanges avec le monomère TPGDA sauf que la quantité utilisée de darocur 1173 est de 2 % en masse au lieu de 5 % en masse.

2-3 Méthode de préparation des films PDLC :

Parmi les différentes méthodes décrites dans le chapitre I (partie CL), nous avons choisi dans ce travail d'élaborer les matériaux composites par la méthode de séparation de phases induite par photopolymérisation sous irradiations ultraviolettes. Cette méthode présente les avantages suivants: elle peut être réalisée à température ambiante, ne nécessite pas l'utilisation de solvants et peut conduire à des polymères thermoplastiques et thermodurcissables, contrairement aux méthodes SIPS et TIPS qui ne permettent que l'utilisation de polymères thermoplastiques. Cependant, la méthode PIPS sous U.V nécessite l'utilisation en faible proportion d'un amorceur, qui présente l'inconvénient de rester dissout dans la matrice polymère. Cette méthode est usuelle au laboratoire et a été utilisée pour l'étude de composites PDLC à cristal liquide nématique.

2-3.1 Fabrication des cellules pour l'analyse électro-optique:

Pour la caractérisation électro-optique, le film PDLC est placé entre deux lames de verre dont une de leurs faces est rendue conductrice grâce à une couche de quelques Angströms d'ITO (Indium Tin Oxyde), l'ensemble constituant la cellule d'analyse.
Pour réaliser ces cellules une quantité de mélange précurseur est emprisonnée entre deux supports (dans notre cas les lames de verres) Figure II-22. La quantité de mélange présente entre les deux lames déterminera l'épaisseur de l'échantillon. La cellule est ensuite placée sous la source UV pendant une minute pour enclencher la polymérisation et la séparation de phases entrainant la formation du film PDLC.

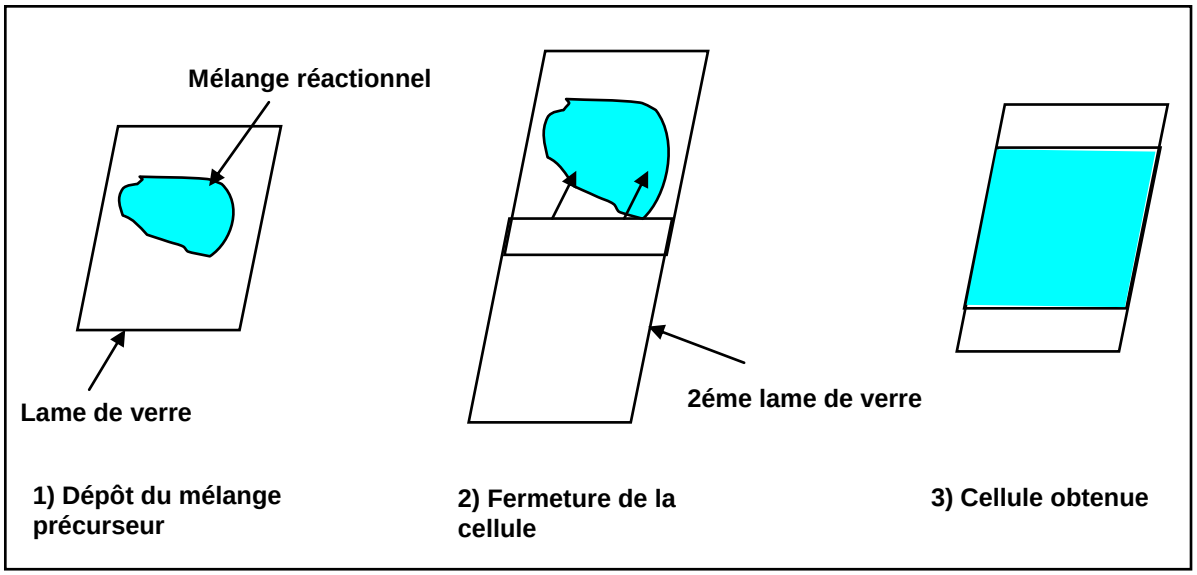


Figure II-22: *Préparation des cellules électro-optiques.*

2-3.2 Préparation des échantillons pour l'étude en microscopie optique :

Les échantillons de films PDLC ont été préparés avec la même méthode que ceux destinés à l'analyse électro-optique. Pour les autres analyses, le mélange entre les 2 constituants (nanoparticules et cristal liquide ou mélange prépolymère) est fait puis placer sous agitation pendant au moins 8 heures. Ensuite une goutte du mélange est placée entre deux fines lames de verre (épaisseur = 0.14mm) et l'échantillon est prêt à être étudié. Les échantillons servant à l'analyse de la dispersion dans le polymère sont préparés de la même manière et ensuite passés sous rayonnement UV dans les mêmes conditions que lors de la préparation des films PDLC

2-3.3 Préparation des échantillons pour la DSC :

La préparation des échantillons des polymères se fait on introduisant une quantité de mélange prépolymère/cristal liquide d'environ 8 mg dans une petite capsule d'aluminium. Quand il s'agissait des films polymères/cristaux liquides, la préparation se fait comme la préparation pour l'étude électro-optique (entre deux lames de verre), une fois polymérisé les films sont grattés dans les petites capsules DSC jusqu'à atteindre une masse de 8 mg. Ensuite la capsule a été scellée avant de procéder à l'analyse par DSC.

2-3.4 Réalisation des cellules pour l'analyse diélectrique :

2-3.4-1 Caractéristiques générales :

La cellule utilisée pour l'étude diélectrique des matériaux a été conçue pour l'étude de cristaux liquides lors d'un travail précédent [180] (**Erreur ! Source du renvoi**

introuvable.3). Lors de ce travail, elle a également été utilisée pour l'étude des composites PDLC. Elle est formée par un condensateur plan rempli du matériau à caractériser et possède les caractéristiques suivantes :

- la cellule n'utilise qu'un faible volume d'échantillon (quelques mm^3) afin de permettre l'étude de substances originales en faible quantité,
- les électrodes sont transparentes pour permettre le contrôle de l'orientation des matériaux ainsi que l'observation de transitions de phases à l'aide d'un microscope polarisant,
- les électrodes sont démontables,
- l'épaisseur de la cellule est réglable, indépendante de la température et uniforme (électrodes parallèles),

la cellule est opérationnelle pour des gammes de fréquence et de température qui s'étendent respectivement du continu à plus de 1MHz et de l'ambiante à 130°C.

a) <u>Cellule « cristal liquide »</u> :

Pour réaliser une cellule « cristal liquide », les lames de verre, nettoyées après gravure avec de l'acétone dans une cuve à ultrasons, sont disposées au sein de la cellule de mesures afin d'obtenir une partie active de dimensions 5×5mm (Figure II-24). La connexion de la cellule aux appareils de mesure est réalisée à l'aide de connecteurs de type SMA (origine Radiall), qui permettent la prise de contact sur la piste conductrice de chacune des deux lames, et de câbles coaxiaux. L'épaisseur de la cellule, fixée par l'épaisseur des cales et maintenue mécaniquement, est indépendante de la température. Ensuite, le cristal liquide est introduit par capillarité entre les deux lames de verre.

b) <u>Cellule « PDLC »</u> :

Pour élaborer les composites PDLC, le mélange précurseur monomères – cristal liquide est introduit par capillarité entre les deux lames de verre disposées dans la même configuration que pour une cellule « cristal liquide » (Figure II-24). L'irradiation ultraviolette pour l'élaboration du PDLC se fait directement dans la cellule de mesure. La connexion aux appareils de mesure se fait de la même façon que pour une cellule « cristal liquide ».

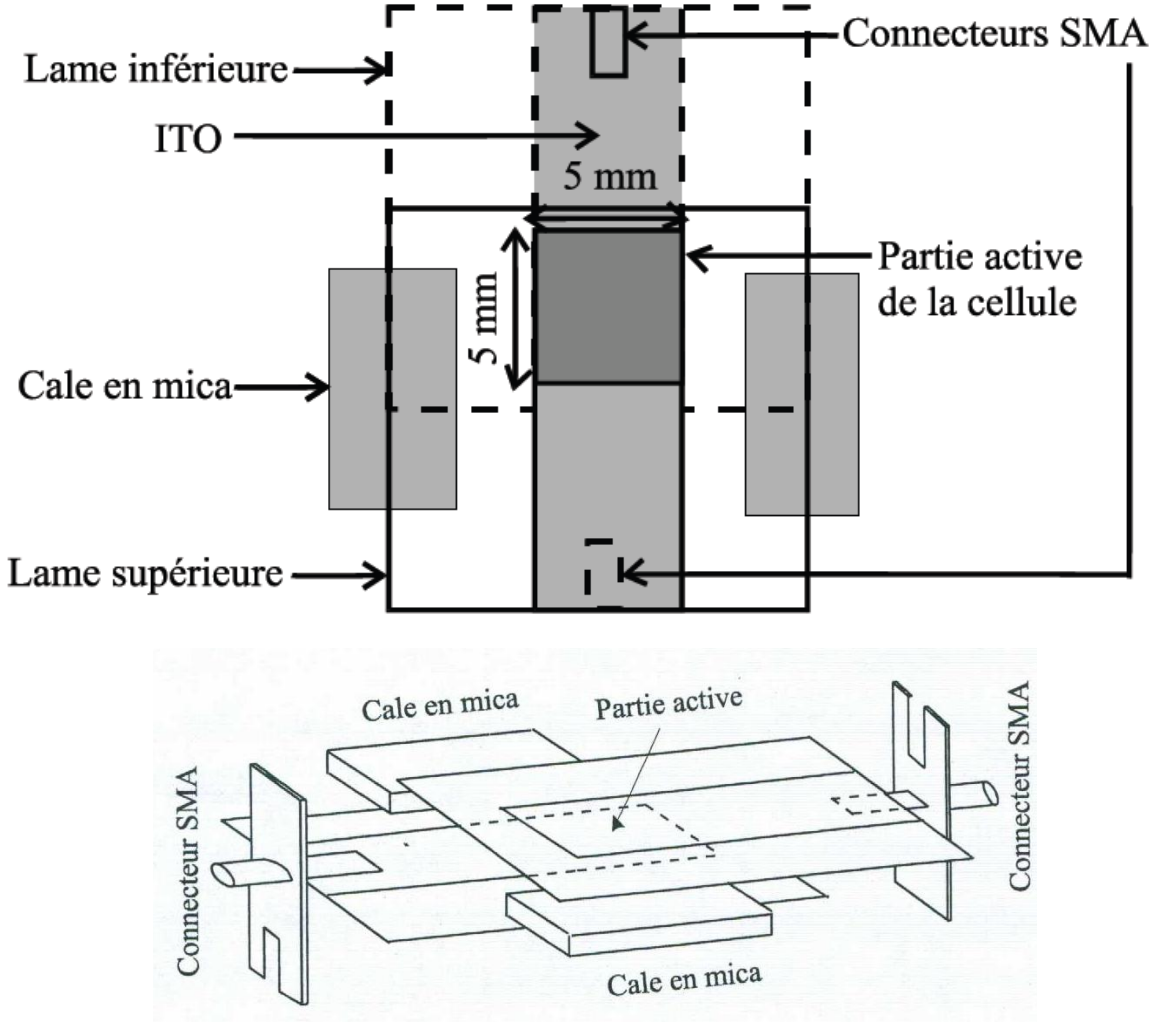


Figure II-24 : *Disposition des lames, des cales et des connecteurs de la cellule.*

2-3.4-2 Calcul de la permittivité complexe:

La partie active de la cellule de mesure est équivalente à un condensateur C_0 rempli du matériau de permittivité ε^*. Son schéma équivalent est constitué d'une capacité C_P et d'une résistance R_P (conductance G_P) en parallèle (Figure II-25) :

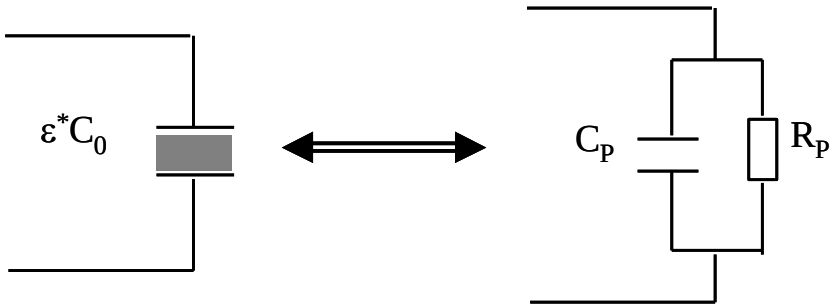


Figure II-25: *Schéma électrique équivalent de la cellule de mesure.*

Où C_0 est la capacité à vide mesurée avant le remplissage de la cellule. Le schéma équivalent permet d'écrire la relation :

$$G_p + j2\pi C_p = j2\pi F \varepsilon^* C_0 \qquad (\mathbf{II-12})$$

et ainsi de déduire les expressions des parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ en fonction de C_P et de G_P ($G_P = 1/R_P$) :

$$\varepsilon'(F) = \frac{C_P}{C_0} \;\; ; \;\; \varepsilon''(F) = \frac{G_P}{2\pi F C_0} \qquad (\mathbf{II-13})$$

Dans la gamme de fréquence 20Hz-1MHz, la capacité C_P et la conductance G_P sont directement mesurées à l'aide de l'analyseur d'impédances HP4284A.

2-3.4-3 Limitation en fréquence de la cellule de mesure :

Le comportement en fréquence de la cellule de mesure à vide (sans échantillon) a été testé de 20Hz à 1,8GHz (Figure II-26). La capacité mesurée est quasiment constante de 100Hz à 100MHz. En basses fréquences (F<100Hz), la précision des mesures est plus faible. Pour des fréquences plus élevées (F>100MHz), la cellule n'est plus adaptée aux mesures. La valeur importante de la fréquence limite (100MHz) s'explique par la faible résistance de la couche d'ITO des lames de verre utilisées. Lorsqu'un échantillon est introduit dans la cellule, la capacité de celle-ci augmente, ce qui réduit la fréquence limite d'utilisation de la cellule. Ainsi, dans ce travail, la réponse diélectrique des matériaux étudiés sera mesurée jusqu'à 1MHz.

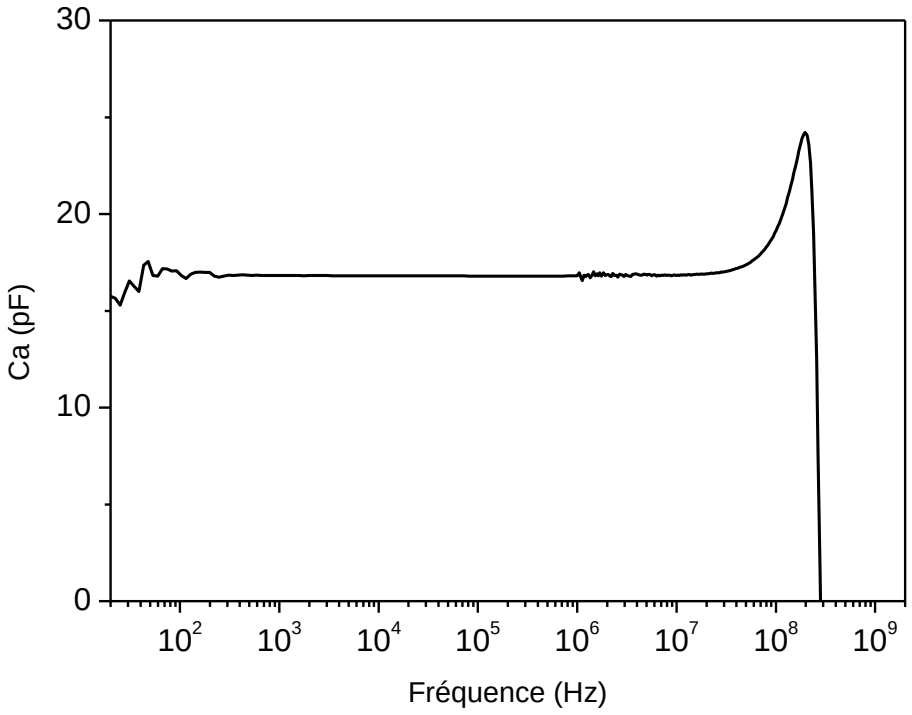


Figure II-26: *Limitation en fréquence de la cellule de mesure.*

2-4 Rayonnement UV et interaction avec la matière:

Le rayonnement ultraviolet appartient à la catégorie des rayonnements électromagnétiques. Il est souvent utilisé pour induire la polymérisation par voie radicalaire.

Les applications de ce type de rayonnement sont nombreuses : on peut citer par exemple le séchage de peintures, de colles, fabrication d'adhésifs ou d'encres « UV » organiques. Le rayonnement UV peut également servir à traiter des matériaux pigmentés ou aider à la dégradation de certains matériaux.

2-4.1 Interaction avec la matière :

L'énergie de photons UV (2 à 10 eV) n'est pas suffisante pour provoquer l'ionisation de la matière. Les photons vont donc réagir avec la matière par absorption sélective. Selon le matériau, ils seront plus ou moins absorbés. C'est cette absorption sélective qui va entraîner les réactions chimiques dans le matériau.

L'absorption d'un photon « hν » par une molécule XY va la faire passer dans un état excité XY* avec une certaine probabilité et va se désexciter selon les modes suivants :

- création de radicaux $XY^* \rightarrow X^{\bullet} + Y$
- émission d'un photon d'énergie différente $XY^* \rightarrow XY + h\nu'$
- émission de chaleur $XY^* \rightarrow XY$ + chaleur

Dans le cas de monomères ou d'oligomères sensibles au rayonnement UV, la formation de radicaux, centres actifs, peut induire la polymérisation. Cette réaction doit être amorcée dans la plupart des cas par un composé photolysable. Les centres actifs vont créer des réactions de polymérisation/réticulation ou de dégradation.

2-4.2 Notion de dose et de débit de dose :

La dose de rayonnement UV représente la quantité d'énergie absorbée par unité de surface et elle est exprimée en millijoule par cm² (mJ/cm²). La dose est mesurée dans notre cas par un dosimètre absorbant dans l'UV. L'affichage est pris en compte directement. Le débit de dose correspond à la puissance absorbée par unité de surface. Il est fixé par la puissance de la lampe.

2-4.3 Dispositif d'irradiation statique :

Le dispositif UV choisi pour réaliser l'étude est la source UV-visible Lightningcure LC3 fabriquée par Hamamatsu Photonics K.K, Electron Tube Center (Figure II-27). La source est une lampe à mercure à laquelle on a ajouté une terre rare (Metal Halide Lamp). Ce type de lampe est approprié car elle produit un spectre étendu avec des maximums d'intensité pour des longueurs d'onde de 365 nm et 436 nm (Figure II-27).

Pour la préparation de nos échantillons, l'intensité du dispositif est fixée au maximum et une exposition de 1 minute est effectuée. Cela permet d'avoir une dose reçue par l'échantillon d'environ 430 mJ/cm².

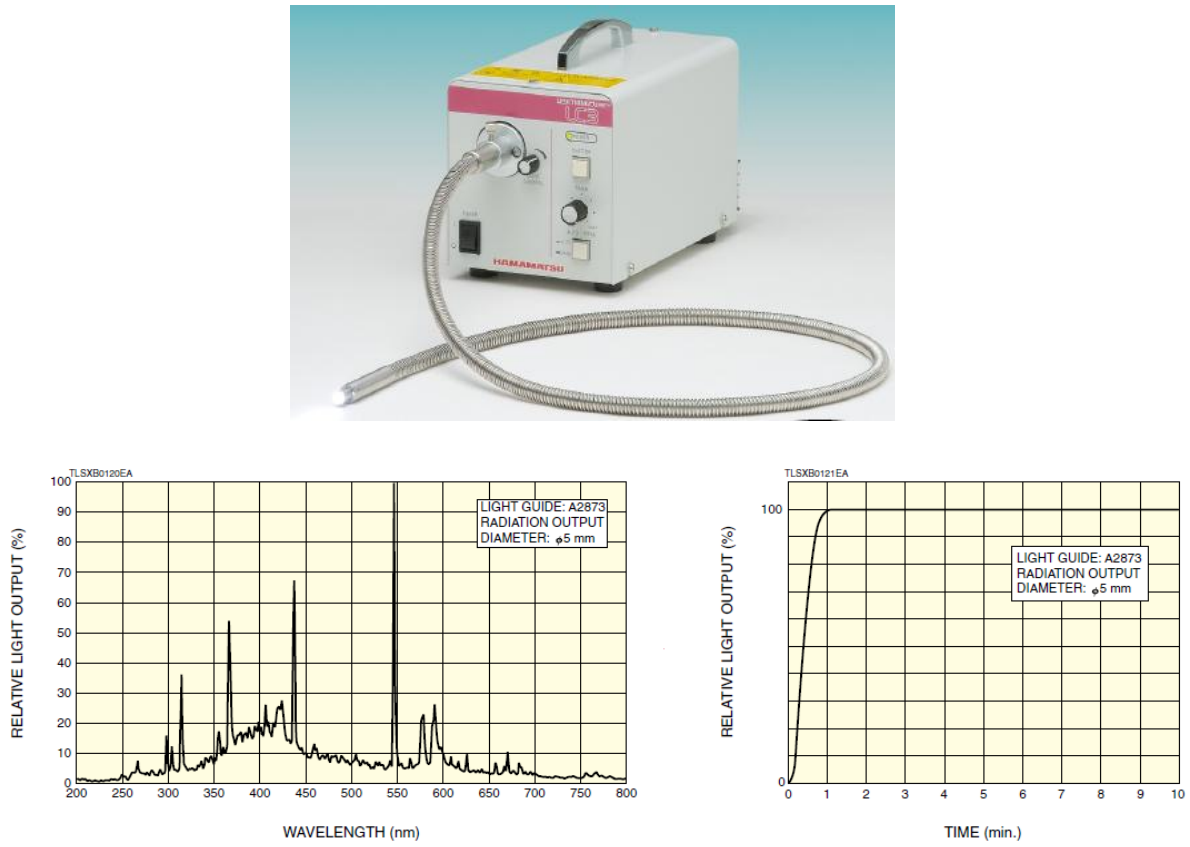


Figure II-27: *Dispositif d'irradiation pour le rayonnement ultraviolet (LC3), sa courbe de la distribution spectrale et la variation de la dose en fonction du temps.*

2-5 Choix des matériaux:

Dans cette étude on propose plusieurs approches pour mettre en évidence les différentes nanoparticules incorporées dans les PDLCs.

Dans un premier temps, nous avons fait une comparaison de la dispersion des différentes nanoparticules sous le microscope optique et nous avons pu remarquer que:

Pour effectuer la comparaison, une concentration de 1% est choisie pour chaque nanoparticule le diamant, le carbonate de césium (CC), l'argent et le dioxyde de titane.

Le cristal liquide qui contient les nanoparticules présenté sur la Figure II-28 est dans une phase isotrope pour plus de visibilité.

-Le cas du carbonate de césium est intéressant car les nanoparticules sont complètements dissoutes dans le cristal liquide et il n'y a pas d'agrégats formés. L'argent forme des amas ayant une taille et une forme semblable à celles du TiO_2. Dans le cas de diamant on a des agglomérats plus importants (supérieurs à 20 µm) et correspondent à un assemblage d'agrégats plus petits.

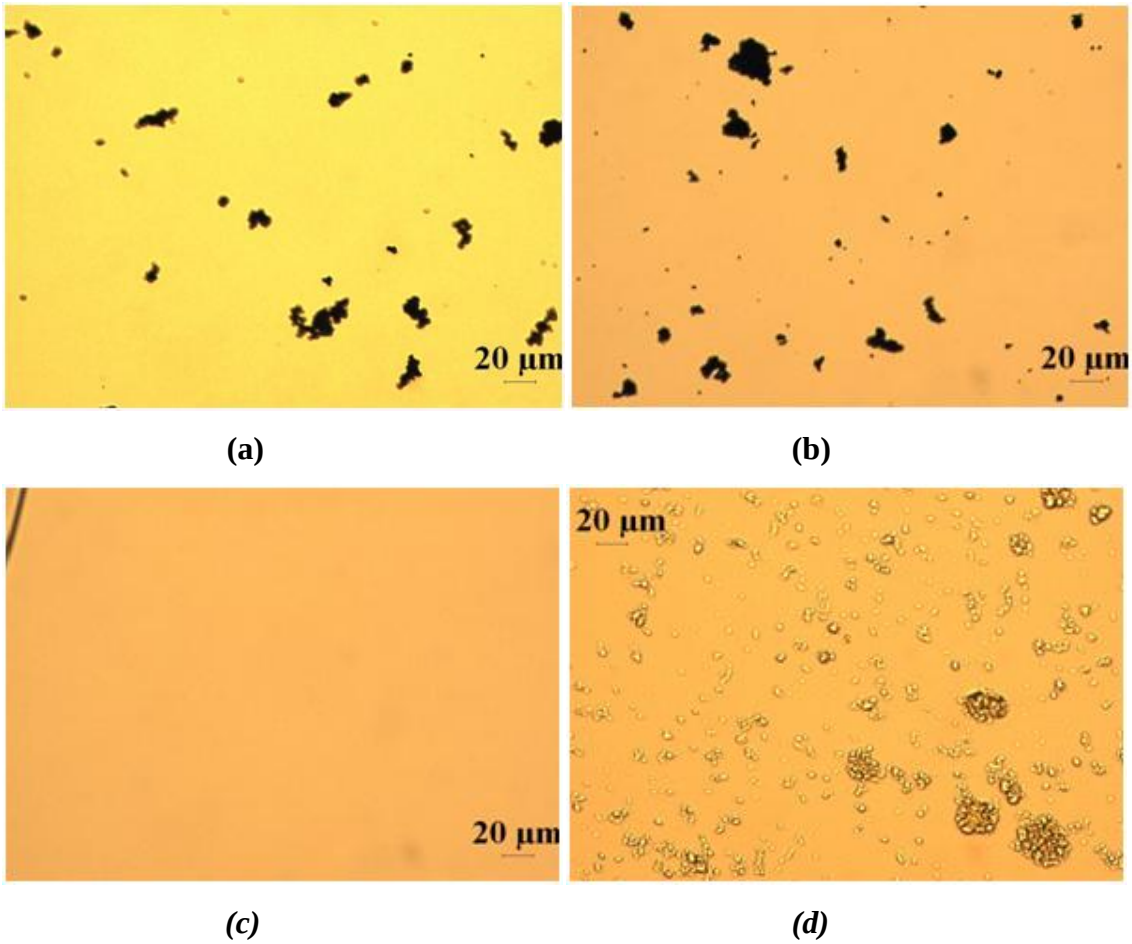


Figure II-28*: Dispersion des agrégats observée dans le cristal liquide pour différentes nanoparticules :a) TiO_2, b) Ag, c) CC et d) diamant.*

-Dans le mélange prépolymère et dans le polymère, les mêmes constatations concernant la dispersion des nanoparticules sont faites. La dispersion de l'argent et du TiO_2 est semblable. Le diamant présente la même dispersion que dans le cas de la présence de cristal liquide. La seule différence vient des échantillons contenant le carbonate de césium. En effet dans le polymère et le mélange prépolymère, on observe des objets parfaitement circulaires ayant un diamètre d'environ 10 µm et de couleur brune comme le montre la Figure II-29. Cette forme circulaire est caractéristique des bulles d'air en microscopie optique. Pourtant la taille de ces objets est trop importante pour être des bulles d'air qui ont une taille plus proche du micron. On peut alors supposer que ce sont des agrégats qui prennent une forme particulièrement régulière.

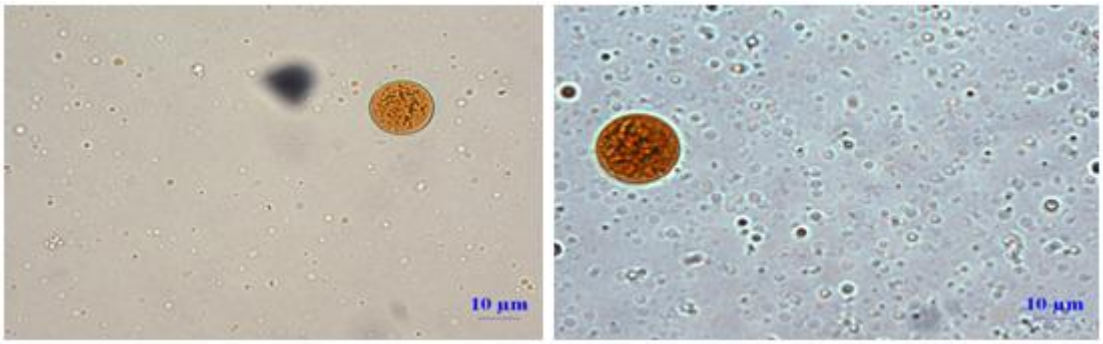


Figure II-29 : *Observation microscopique de la dispersion des nanoparticules de CC dans le prépolymère à gauche et dans le polymère à droite.*

Dans un second temps une étude électro-optique à été effectuée.

2-5.1 Cas de nanoparticule d'Ag :

Comme le montre la Figure II-30, la réponse électro-optique du PDLC contenant les nanoparticules d'argent est différente de la réponse attendue. En effet, lors de la montée, l'échantillon ne devient transparent que tardivement et de manière assez brutale jusqu'à atteindre un maximum de transmission, puis la transmission décroit alors que la tension monte encore. Lors de la descente de la tension, la transmission de l'échantillon augmente de façon moins rapide que précédemment jusqu'à atteindre un plateau, avant de diminuer de façon assez lente. La transmission redescend enfin de manière brutale lorsque la tension est faible mais elle ne retourne pas à l'état initial.

En parallèle de cette réponse électro-optique non classique, le cycle de tension appliquée à l'échantillon ne donne pas le résultat prévu. L'application de la tension surveillée par un voltmètre ajouté au montage permet de mesurer la tension appliquée aux bornes de l'échantillon. La tension appliquée dans le cas d'échantillons avec les nanoparticules d'argent ne suit pas la tension programmée, avec une rampe triangulaire, probablement à cause des effets de conductivité de l'Ag. En effet, un plateau va s'installer lors de la montée et persister pendant la descente.

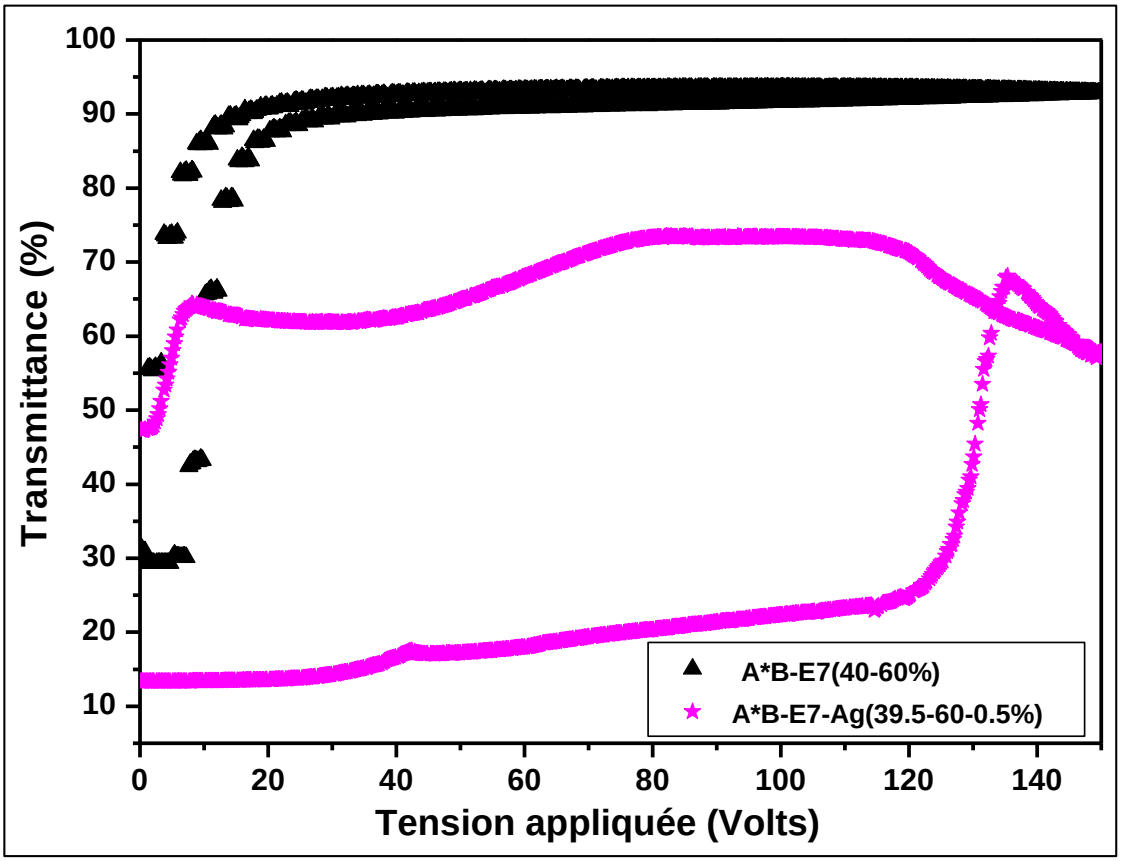


Figure II-30 *: Courbe des réponses électro-optiques d'échantillon de A* B-E7 sans NP et avec 0.5 % d'argent.*

2-5.2 Cas de nanoparticule de carbonate de césium :

La Figure II-31 montre les courbes de réponse des échantillons contenant 0.5 % de carbonate de césium et sans nanoparticule.

Si on analyse le film sans nanoparticule, on remarque que la transmission du film à l'état « On » est élevée, d'une valeur supérieure à 90 %, celle à l'état « Off » est aussi élevée avec une valeur de 30 %.

La montée est très abrupte, l'arrivée à un plateau se fait pour des voltages très faibles, inférieurs à 30 V. L'hystérésis est également petite, de l'ordre de 10 volts.

L'introduction dans le système des nanoparticules entraîne un élargissement de la courbe lors de la montée avec une hausse des tensions caractéristiques V_{10} et V_{90}. La tension V_{10} passe à 20 volts et la valeur de V_{90} explose en atteignant prés de 100 volts. L'hystérésis augmente légèrement. Concernant les valeurs de T_{on} et de T_{off}, elles sont plus basses avec les nanoparticules. Le T_{on} est plus bas d'au moins 30 % et le T_{off} de 20 %. Pour autant, les valeurs de T_{off} entre les deux échantillons sont difficiles à exploiter car il faut prendre en compte l'effet de mémoire. En effet, les courbes présentées proviennent de l'application d'un voltage

maximal de 150 volts mais auparavant 14 autres cycles d'application du voltage ont été effectués.

Les propriétés de ces échantillons sont difficiles à analyser en détail car ils ne supportent pas les tensions qui sont appliquées et donnent lieu à des courts-circuits avant d'atteindre le palier de T_{on}.

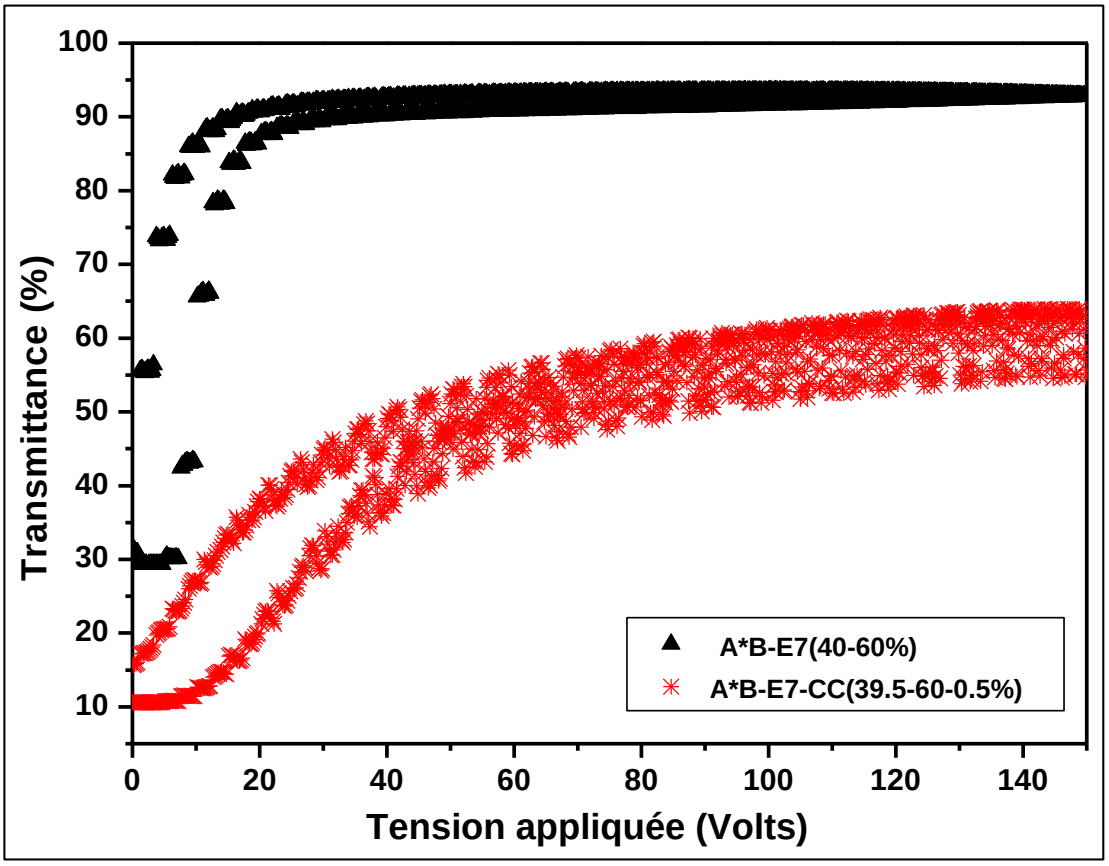


Figure II-31: *Courbe des réponses électro-optiques d'échantillon de A* B-E7 sans NP et avec 0.5 % de carbonate de césium (CC).*

Dans le chapitre III, nous nous sommes focalisés plus particulièrement sur les nanoparticules de diamant et de dioxyde de titane car leurs résultats électro-optiques microscopiques étaient plus satisfaisants par rapport aux nanoparticules d'Argent et de Carbonate de césium.

Au cours du chapitre IV nous avons étudié les propriétés diélectrique de cristal liquide, monomère, polymère et mélanges CL/monomères et PDLC avec et sans nanoparticules.

Les nanoparticules de diamant ont montré de meilleures propriétés ce qui nous a conduit à l'élimination du TiO_2 nanoparticules.

Les raisons du choix sont les suivants :

a) La Permittivité diélectrique ε' :

Avant la polymérisation des mélanges avec et sans nanoparticules, aucun des échantillons ne présente de mécanisme de relaxation sur les résultats de la permittivité (ε') obtenu (Figure II 32-a). Seul l'effet aux électrodes est observable en basse fréquence pour les matériaux présentant une forte conductivité. La présence des particules a une faible influence sur la permittivité ε' des échantillons.

Après polymérisation, pour le système A*B/E7/DNP, un mécanisme de relaxation fortement distribué de fréquence de coupure proche de 10kHz et d'amplitude faible, proche de 1, apparaît. Ce mécanisme apparaît plus nettement (maximum de ε'' à 20kHz) pour le A*B/5CB/DNP (Figure II 32-b) mais il n'est pas observable pour NoA/5CB/TiO_2 et NoA/5CB/Ag (Figure II 32-c et II 32-d respectivement), des matériaux pour lesquels on observe seulement un fort effet aux électrodes en basses fréquences et une faible diminution de la permittivité ε' en hautes fréquences.

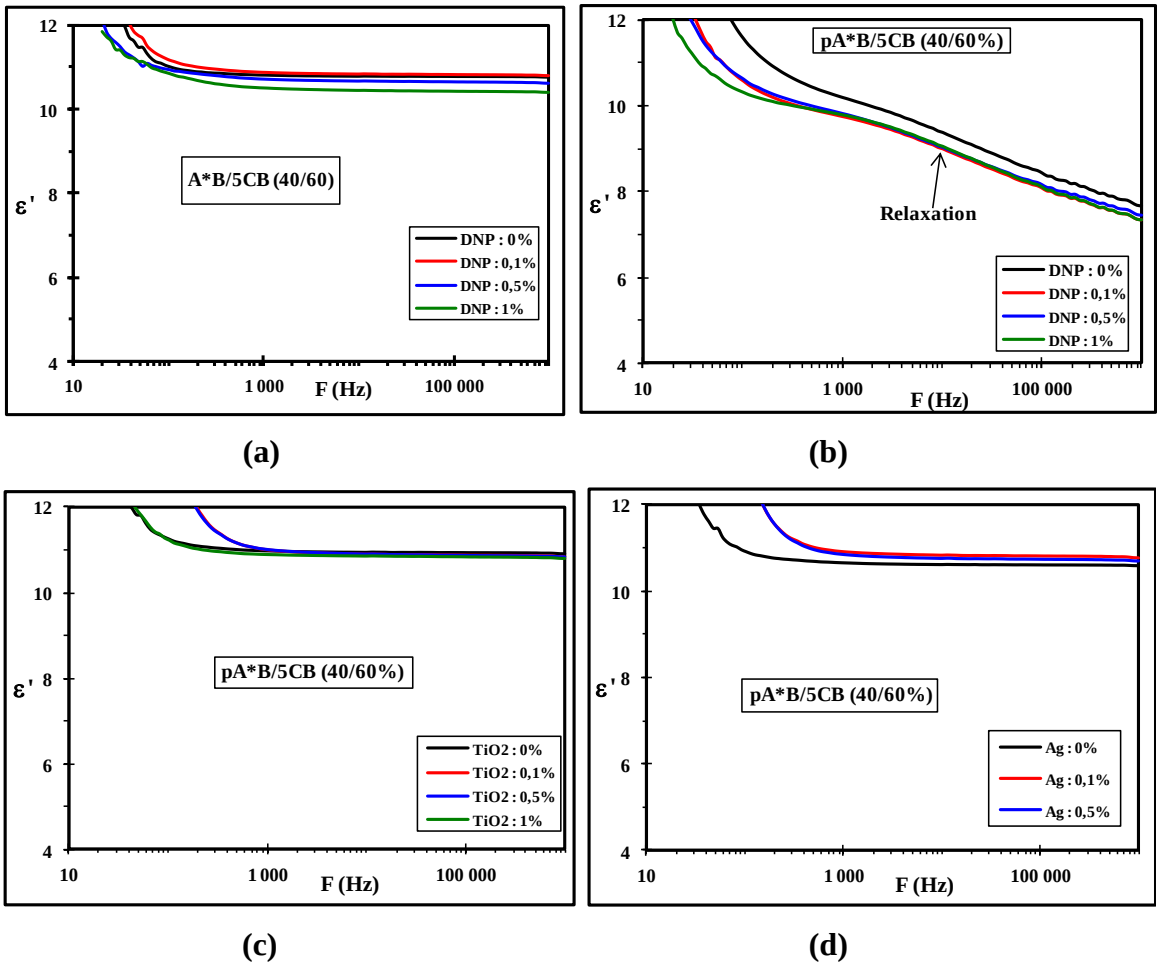


Figure II 32 : *La permittivité diélectrique des systèmes :* ***(a)*** *A*B/5CB/DNP,* ***(b)*** *A*B/5CB/DNP (polymérisé),* ***(c)*** *A*B/5CB/TiO2 (polymérisé) et* ***(d)*** *A*B/5CB/Ag (polymérisé).*

b) La Conductivité :

Pour les différents mélanges monomère/cristal liquide, l'influence sur la conductivité de la présence de DNP est forte (Figure II-33) contrairement aux nanoparticules de TiO_2 ou d'Ag.

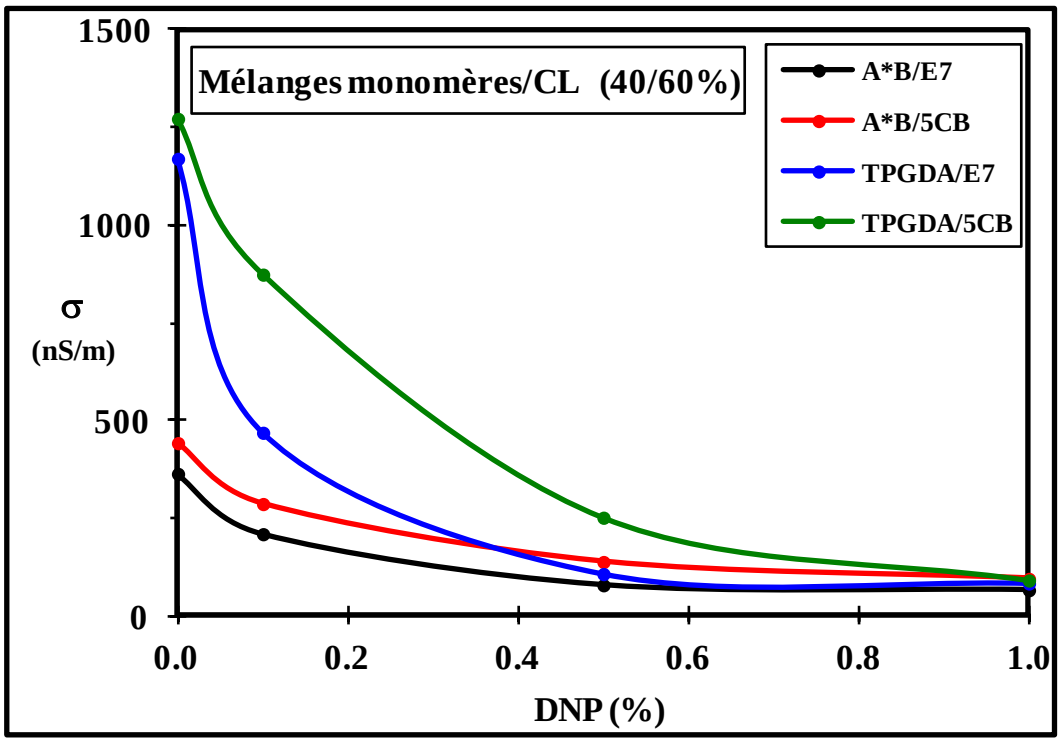


Figure II 33 : *Evolution en fonction de la concentration en nanoparticules de diamant de la conductivité σ des mélanges monomère/cristal liquide A*B/E7, A*B/5CB, TPGDA/5CB, TPGDA/E7, pour une concentration en cristal liquide de 60%.wt.*

Remarques:

-Les systèmes utilisés ici ont une concentration de 40-x %.wt de monomère, 60%.wt de cristal liquide et de x%.wt de nanoparticules avec $0 \leq x \leq 1$.

-Pour pouvoir comparer les résultats des différents matériaux, on utilise toujours la même échelle pour ε' (de 4 à 12, échelle linéaire).

CHAPITRE III

ETUDE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES ET ÉLECTRO-OPTIQUES

1. Etude par analyse enthapique différentielle (DSC) :

L'étude par Analyse Thermique Différentielle (ATD) (en anglais Differential Scanning Calorimetry) a été réalisée à l'aide d'un appareil Diamond de Perkin Elmer. Les mesures ont permis de comparer le comportement thermique des cristaux liquides, des monomères et des mélanges cristaux liquides/monomère, en présence et en absence des nanoparticules (diamants et dioxyde de titane). Ces mesures nous permettrons de savoir s'il y a des changements structurels conséquents avec l'ajout de nanoparticules.

Une étude ATD permet d'apporter des informations par rapport à trois transitions :

- ✓ la transition vitreuse (glass transition) caractérisée par une température T_g,
- ✓ la transition de cristallisation caractérisée par une température T_c,
- ✓ la transition de fusion caractérisée par une température T_f

En thermodynamique, la transition vitreuse caractérisée par une température Tg est une pseudo-transition du 2éme ordre. A partir de cette température commencent les mouvements des chaînes macromoléculaires constituant les zones amorphes du polymère. Une fois que la transition vitreuse a eu lieu, la capacité calorifique du polymère augmente, sur une courbe DSC cela se traduit par un changement de la ligne de base.

La transition de cristallisation et de fusion sont quand à elles du 1ére ordre et se manifestent par des pics.

Généralement, pour voir toutes ses transitions, on commence la mesure en dessous de la température de transition vitreuse et on mesure les variations enthalpiques en chauffant avec une vitesse contrôlée. Ces trois transitions dépendent beaucoup de l'histoire thermique du matériau.

Etude du cristal liquide pur « E7 » :

Généralement les températures de transition du cristal liquide E7 déduites sur les thermogrammes sont légèrement différentes à celles données par la littérature ou/et par les fabricants [220] qui donnent une température de transition nématique-isotrope T_{NI}(E7)=61.0°C et une température de transition vitreuse T_g(E7)= -62.0°C.

Une des raisons de cette différence est que la température à laquelle s'effectue cette transition dépend de la vitesse d'analyse choisie. Ceci est illustré sur la Figure III-1, qui regroupe les

valeurs de T_g du E7 observées dans la première montée et obtenues pour plusieurs échantillons avec différentes masses de cristal liquide en fonction de la rampe d'analyse utilisée. L'évolution de la T_g est linéaire et on observe par exemple une diminution de la température de quelques degrés suivant que l'on applique une rampe de 10°C/min comme dans nos expériences (cas standard utilisé dans la littérature) ou une vitesse d'analyse de 2°C/min. On remarque aussi pour des faibles vitesses de rampe une dispersion des valeurs expérimentales pour les différentes masses choisies. Il semble que les vitesses de rampe élevées sont plus appropriées pour des éventuelles analyses en DSC. Les mêmes remarques peuvent être faites sur les résultats pour la T_{NI} montrés sur la Figure III-2.

La Figure III-3 représente la variation de l'enthalpie libre de la transition nématique-isotrope en fonction de la vitesse de rampe et de la masse de l'échantillon. Dans ce cas on n'observe pas une dépendance linéaire. Pour les faibles vitesses de rampe, ΔH_{NI} monte rapidement pour atteindre une valeur plateau de l'ordre de 4,3J/g à partir de la rampe de 6°C/min.
On remarque aussi que pour les masses de 2mg et 4mg les résultats sont décalés par rapport aux autres. Les ΔH_{NI} sont plus faibles pour ces deux masses.

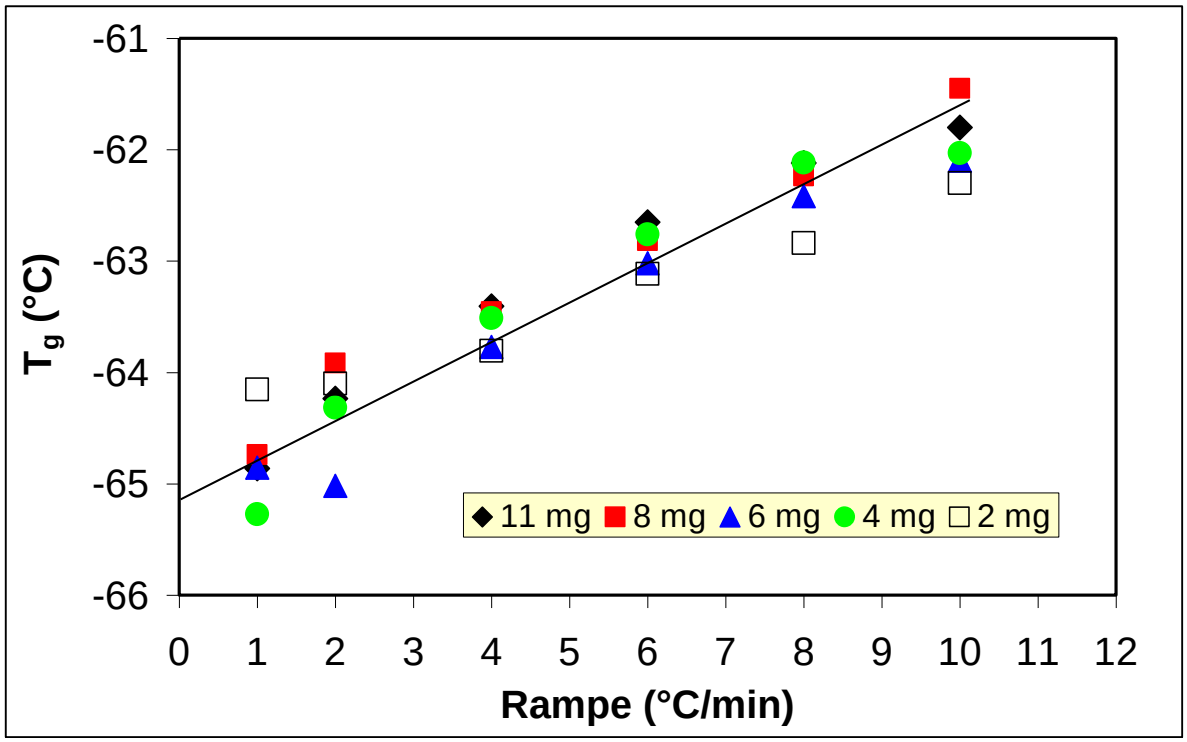


Figure III-1 *: Variation de la T_g en fonction de la vitesse de la rampe pour différentes masses du E7 [221].*

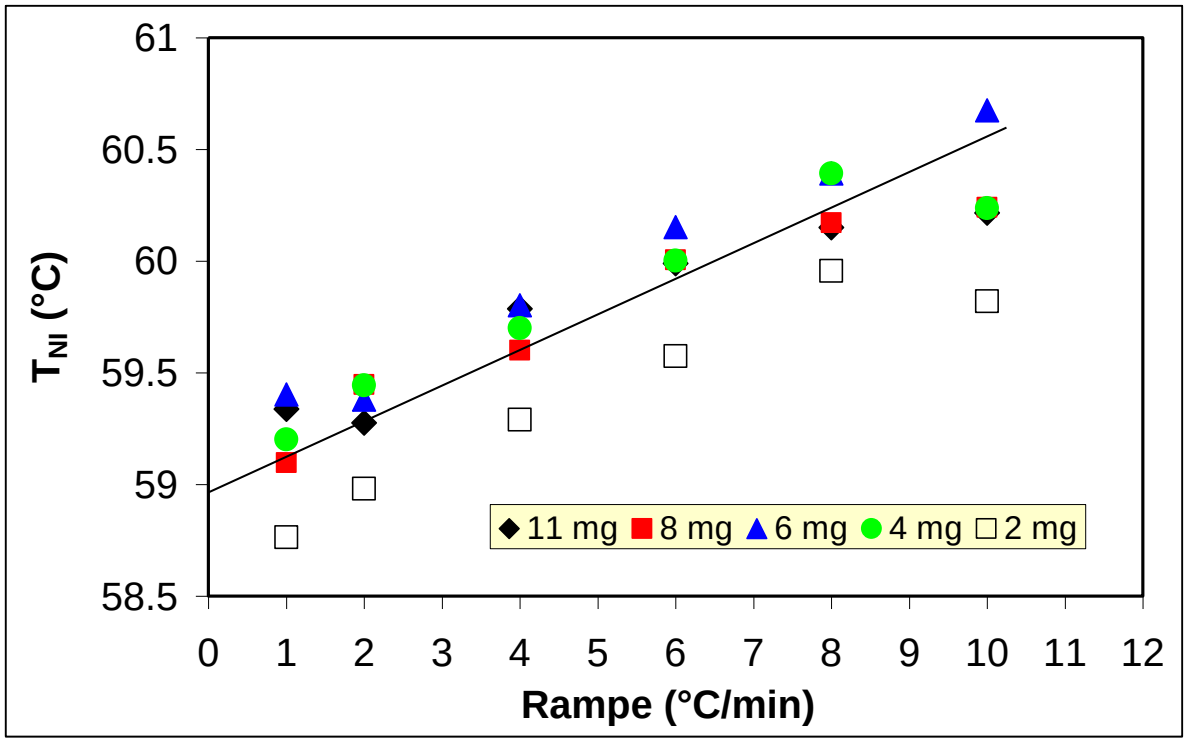


Figure III-2 : *Variation de T_{NI} en fonction de la vitesse de la rampe pour différentes masses du E7 [221].*

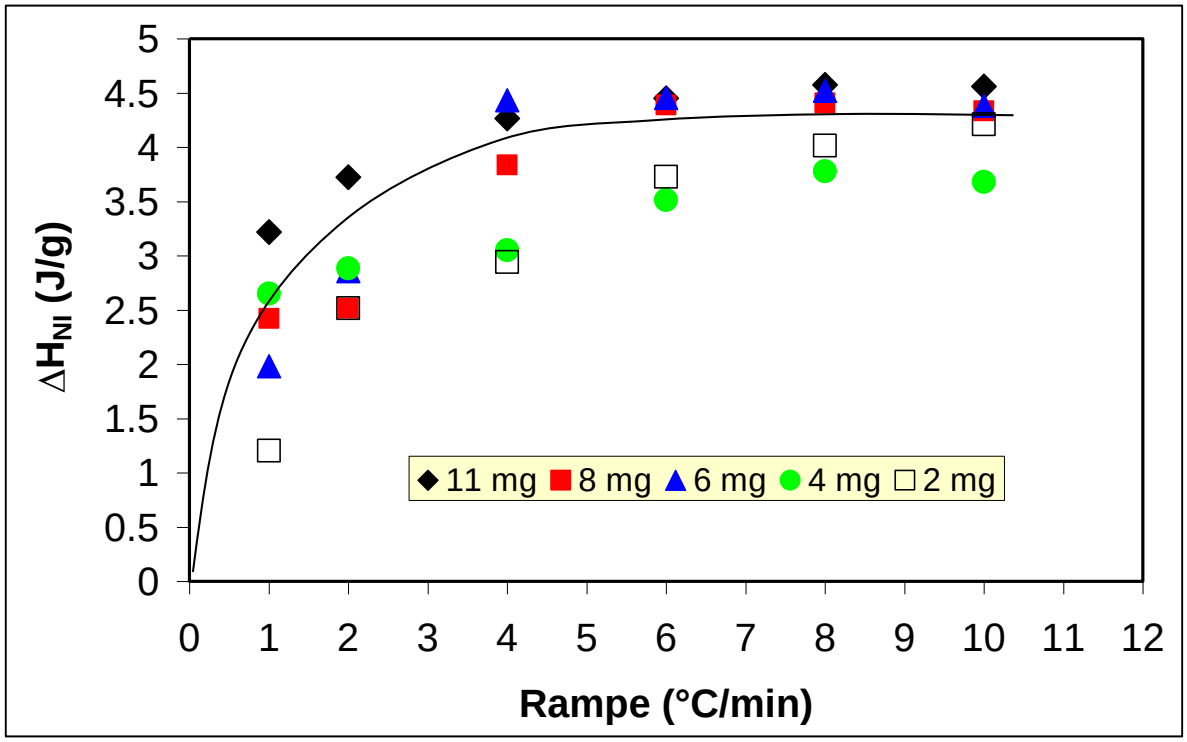


Figure III-3 : *Variation de ΔH_{NI} en fonction de la vitesse de la rampe pour différentes masses du E7 [221].*

1-1.1 Influence des nanoparticules sur le cristal liquide « E7 » seul :

a) *Cas des nanoparticules de diamant* :

La Figure III-4 illustre les thermogrammes obtenus par DSC du cristal liquide E7 et le même cristal liquide mélangé à différentes concentrations des nanoparticules de diamant, on trouve en abscisse la température du four et en ordonnée la différence de chaleur des deux récipients (récipient référence et récipient contenant l'échantillon).
Pour les thermogrammes de cristal liquide E7 nous remarquons que le premier, le deuxième et le troisième passage sont superposés, ce qui explique la réservation de l'aspect eutectique. Contrairement aux thermogrammes de cristal liquide E7 avec différentes concentrations de nanoparticules DNP où on peut voir clairement que l'aspect eutectique n'est plus réservé et il est mis en cause, l'effet est remarquable pour les plus grandes concentrations de nanoparticules de diamant (0.5 et 1%.wt).

À 0,1% de DNP les trois montées- descentes en température sont superposés, on a une bonne reproductibilité, mais cette situation change avec le rajout de nanoparticules, l'équilibre est perturbé. La présence des nanoparticules perturbe les quatre cristaux liquides qui forment le cristal liquide E7, une partie de ces cristaux liquides ne forme plus une phase nématique commune, le mélange n'est plus miscible. Avec la présence des nanoparticules de diamant on a obtenue une phase nématique, mais le contenu global a été changé.

Un phénomène de solubilité préférentielle est remarqué pour les échantillons avec 0,5% et 1% de nanoparticules de diamant; ce phénomène n'est pas visible pour les échantillons à 0,1%.

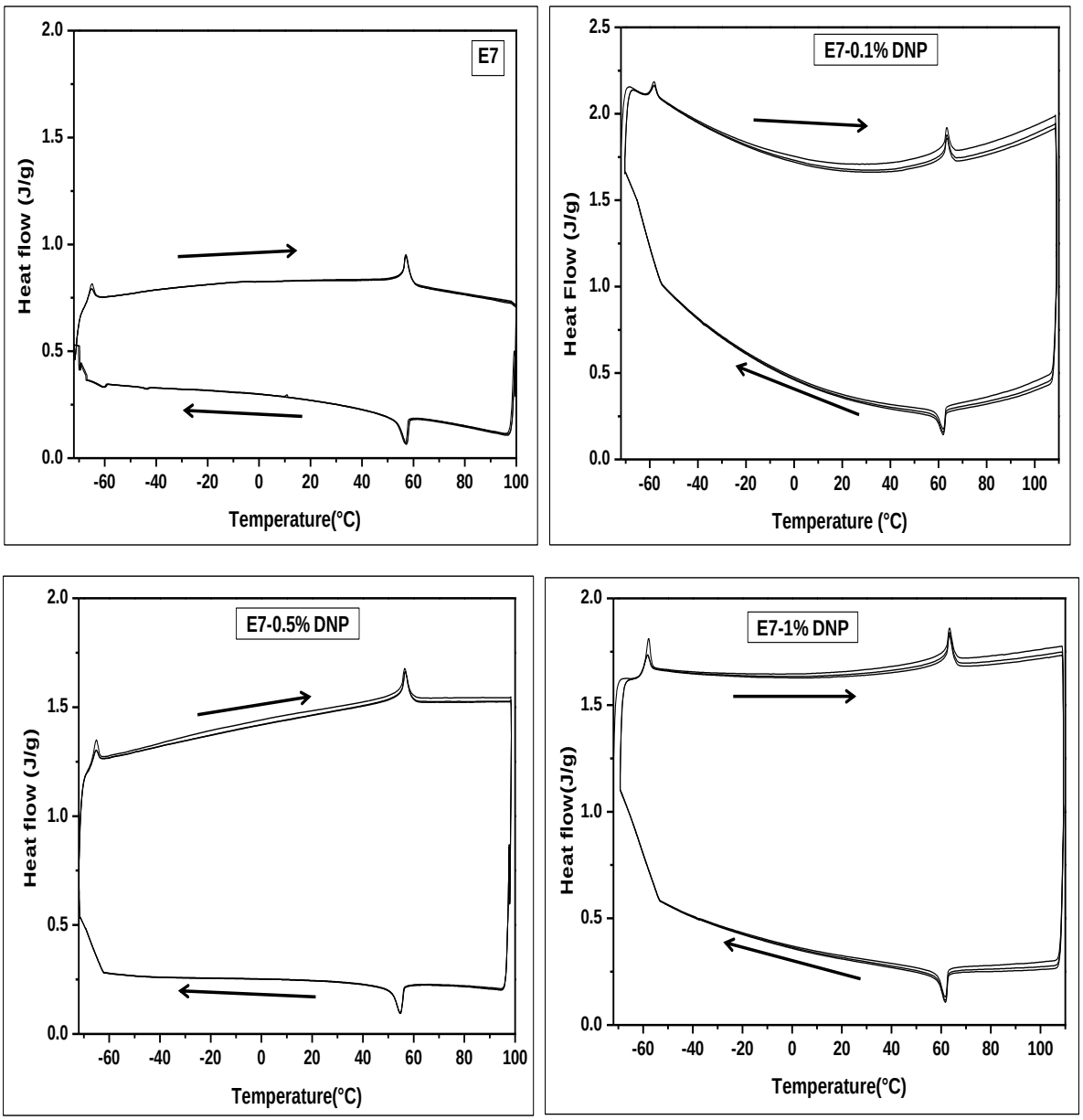


Figure III-4 : *Thermogrammes obtenus par DSC du système E7/DNP à différents pourcentages de DNP.*

La Figure III-5 représente les variations de la T_{NI} et de la T_g du cristal liquide E7 en fonction du pourcentage des nanoparticules de diamant. Cette figure montre une diminution de la température de transition vitreuse Tg de 4,32°C pour les systèmes à 0,5% de diamant.

La courbe de la T_{NI} montre la même allure comme pour la T_g, il y a une chute de cette température dès quand rajoute 0,1% de DNP au cristal liquide E7. Nous remarquons que l'augmentation de la concentration en DNP (0.5%) se traduit par une diminution de la température de la transition nématique-isotrope par 5.21°C (.de 61.91°C pour le système E7 pur à 56.74°C pour E7/0.5% DNP).

À 0.5% de diamant, la température de transition vitreuse et la température de la transition nématique-isotrope du mélange ré-augmente vers des valeurs pratiquement identiques à celle obtenue pour le cristal liquide E7 pur.

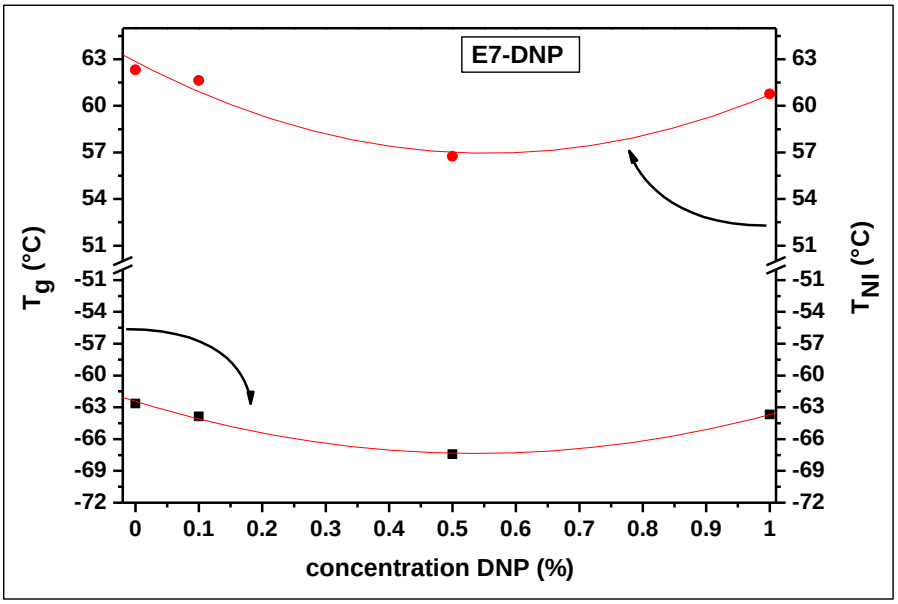


Figure III-5*: Variation de la T_g et de la T_{NI} du E7 en fonction du pourcentage massique en diamant dans le système E7/DNP.*

La Figure III-6 montre un zoom sur la Tg du E7 en fonction du pourcentage massique de DNP, chaque point du graphe est une moyenne de plusieurs points, par exemple pour le 0,5% de DNP c'est une moyenne de cinq (5) points (-66,62±1°C), malgré le grand nombre d'échantillons qui ont été observés, le point de 0,5%DNP ne rentre pas dans la marge d'erreur.

La Tg et la T_{NI} sont influencées par la présence de DNP, elles diminuent vers des valeurs plus basses, alors que pour 1% de DNP les valeurs de Tg et de T_{NI} ré-augmentent.

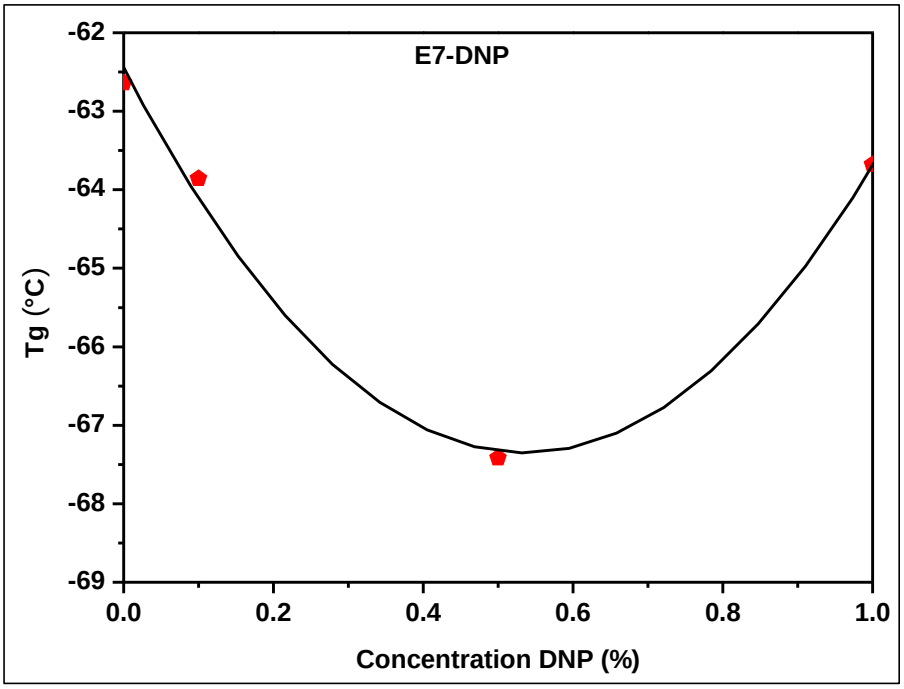


Figure III-6*: Zoom sur le graphe de la Tg du E7 en fonction du pourcentage massique de DNP dans le système E7/DNP.*

b) Cas des nanoparticules de TiO_2 :

Thermodynamiquement on remarque une perturbation avec les nanoparticules de TiO_2, cette perturbation ne met pas forcément la phase nématique-isotrope (NI) en désordre. Le fait de chauffer puis refroidir l'échantillon dans la capsule DSC n'influe pas sur les différentes transitions.

À 1% de TiO_2 l'aspect eutectique est conservé, mais thermodynamiquement ça change, peut être parce que les nanoparticules changent leur emplacement entre les cristaux liquides qui constituent le E7, ce qui fait que les trois montées-descentes en température ne sont pas superposés. (Figure III-7)

c) Comparaison entre DNP et TiO_2 :

À une concentration de 0,1% et 0,5% des deux nanoparticules, diamant (DNP) et dioxyde de titane (TiO_2), le mélange reste en solution (plus ou moins miscible) (Figure III-8). Les nanoparticules influent sur le E7 lorsqu'on a une faible tendance de formation des agrégats et dès qu'on augment le pourcentage des nanoparticules (1% par exemple) on aura de grands agrégats qui se séparent en phases ce qui conduit à la présence de deux phases : E7 pur et agrégats de nanoparticules, par suite on a eu les valeurs de la Tg et de la T_{NI} du E7 pur dans les différents thermogrammes.

Les effets des nanoparticules DNP et TiO_2 sur le E7 sont quasiment les mêmes (la Tg diminue avec 0,1 % et 0,5 % de TiO_2 ou de DNP).

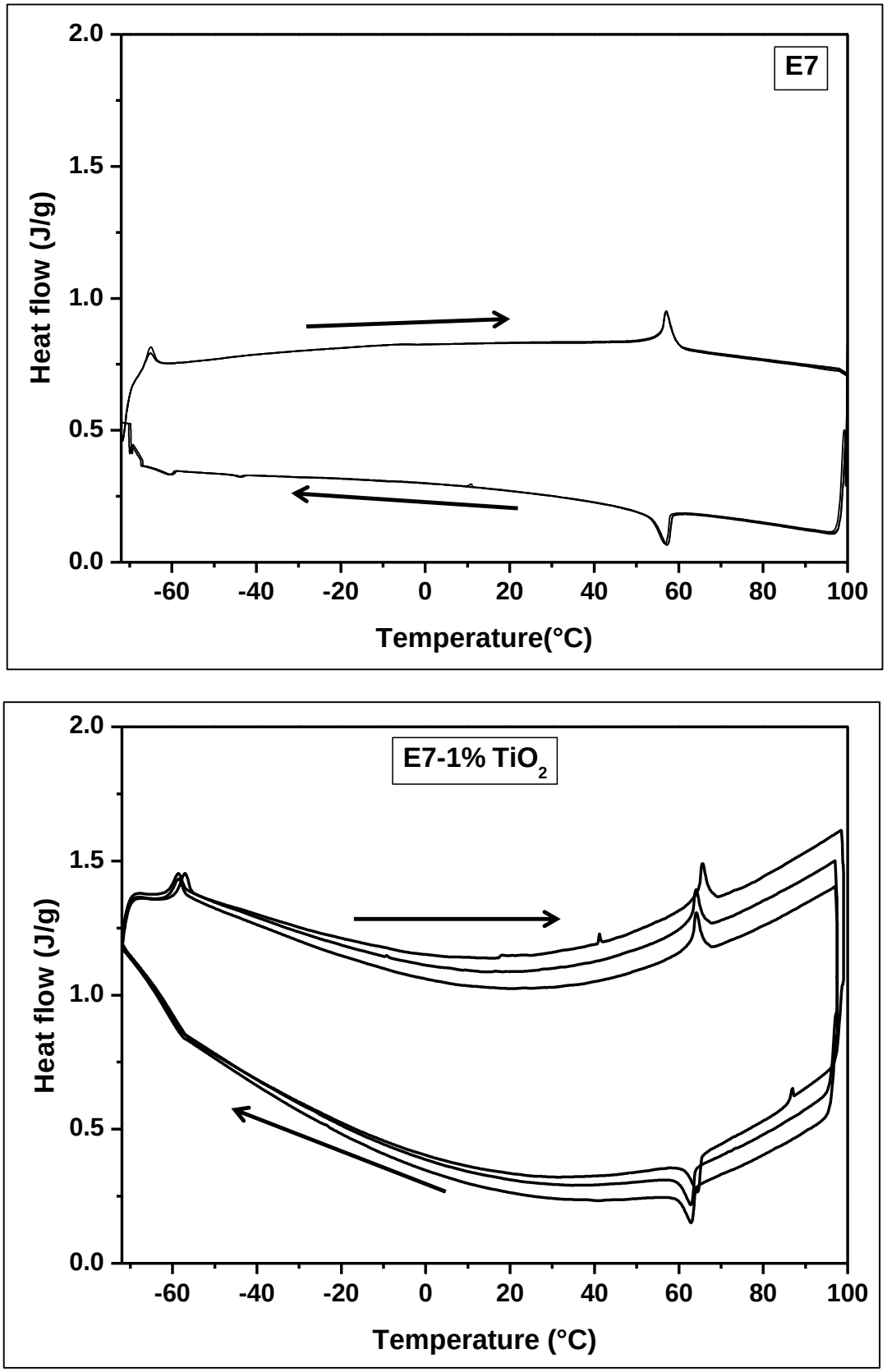
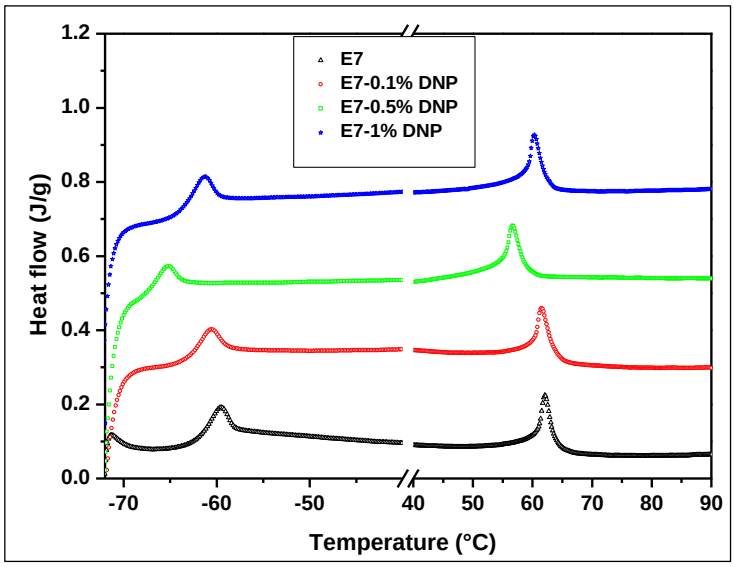
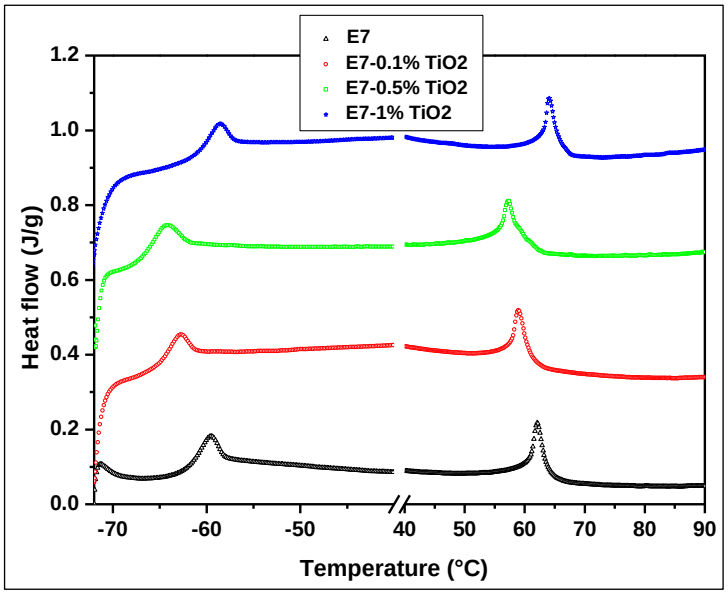


Figure III-7 ***:*** *Thermogrammes obtenus par DSC du E7 et du système E7/1% TiO_2.*





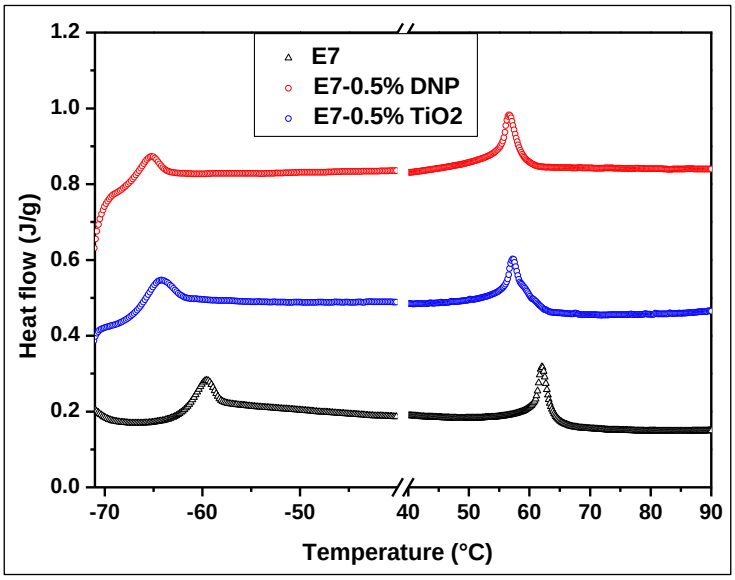


Figure III-8: *Comparaison des effets de DNP et TiO_2 sur le cristal liquide E7.*

1-2. Etude du système préparé avec le monomère A*B :

Notre pré-polymère A*B est un mélange équimolaire d'une molécule de type « ène » appelée A* qui a une température de cristallisation et une température de fusion (Figure III-9) et une molécule de type « thiol » appelée B, cette molécule a une seule température qui est la température de la transition vitreuse (Tg) (Figure III-10).

1-2.1 Influence des nanoparticules de diamant sur les deux composés du pré-polymère A*et B séparément et du composé A*B :

*a) Comparaison entre A*et A*+0.5%DNP :*

Les thermogrammes de A* montrent une petite différence entre la première montée et les deux autres, cette différence est expliquée par la légère augmentation de l'enthalpie de fusion, (ΔH=11J/g) pour la première montée en température et (ΔH=13J/g) pour la deuxième et la troisième montée en température, par contre ce phénomène n'existe pas sur les descentes en température. Nous remarquons que le pic de cristallisation a pratiquement la même enthalpie ($\Delta H \approx$-106J/g) pour les trois descentes en température.

Avec l'ajout de 0,5% DNP on ne voit pas ce décalage entre les trois montées-descentes (une superposition totale des trois courbes), mais on remarque un petit décalage de la température de fusion, elle diminue clairement. Après avoir calculé les moyennes des aires on a trouvé que la T_{onset} a diminuer par 2.537°C et l'aire du pic à changer de 111 J/g pour le monomère A* à une valeur de 115 J/g pour le A*+0.5%DNP (calcule de la deuxième montée en température), ce qui peut être expliqué par la cristallisation de A*.

La diminution de la température de fusion explique donc que les nanoparticules de diamant sont considérées comme des impuretés, comme si on a une plastification.

Les mêmes remarques on été observées pour les pics de cristallisation, une augmentation de la température de cristallisation avec un élargissement des pics expliqué par une augmentation de l'aire du pic (ΔH=-115J/g) des trois montées-descentes pour l'échantillon avec les nanoparticules de diamant qui est une valeur plus élevée par rapport à celle obtenue pour des échantillons sans nanoparticules.

La Figure III-9 montre les thermogrammes DSC de A* et A*/0.5%DNP à partir desquels on a calculé les enthalpies (ΔH), la température de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) montrés dans le tableau III-1.

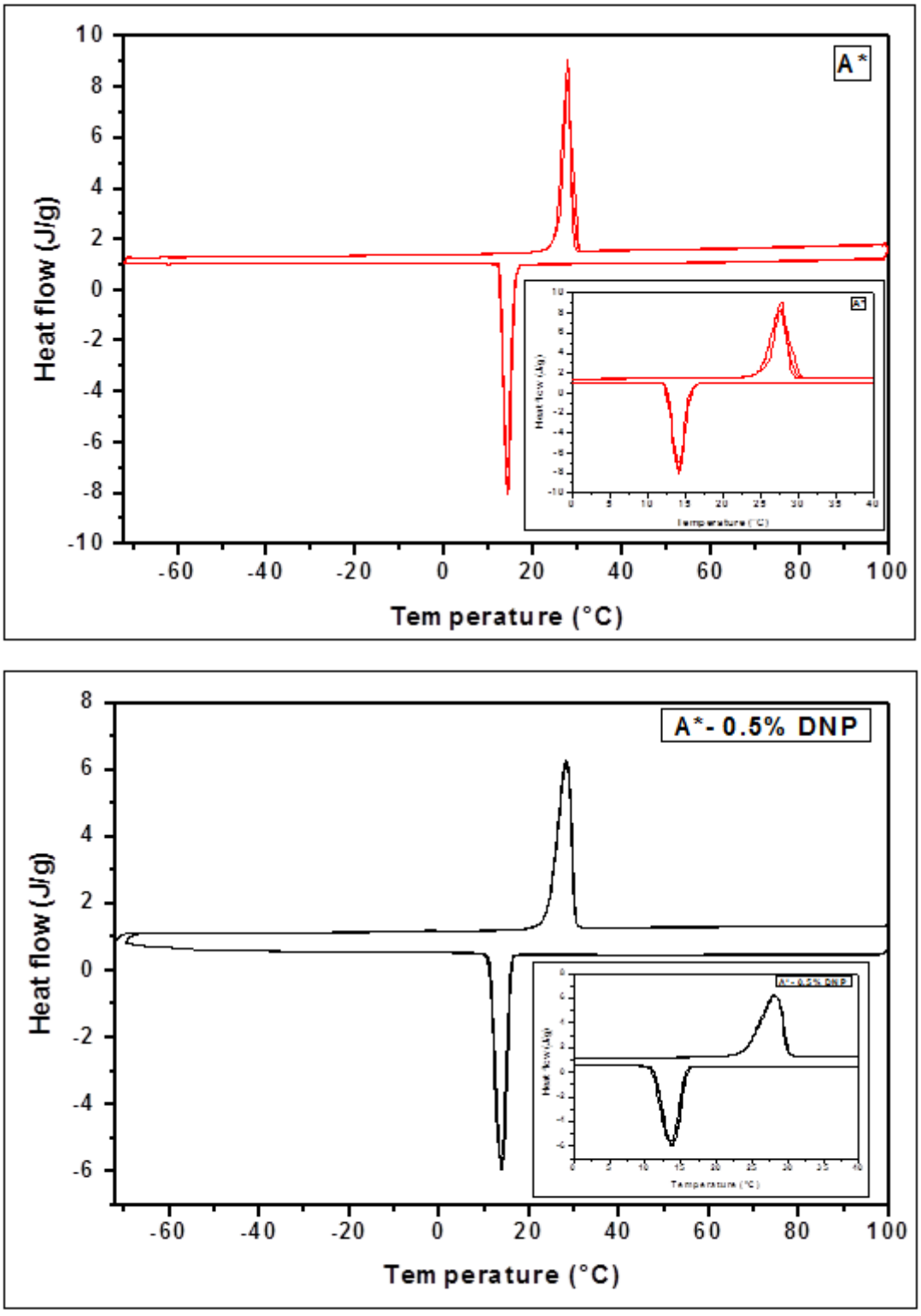


Figure III-9*: Thermogrammes DSC de A* et A*/0.5%DNP.*

Echantillon		Pics de fusion		Pics de cristallisation	
		Température	ΔH(J/g)	Température	ΔH(J/g)
Composant A*	1ére montée/descente	28	111	14	-106
	2éme montée/descente	28	113	14	-107
	3éme montée/descente	28	113	14	-106
Composant A*+0.5DNP	1ére montée/descente	26	113.5	13	-115
	2éme montée/descente	26	114	13	-115
	3éme montée/descente	26	114	13	-115

Tableau III-1 : *Récapitulatif des analyses DSC pour le monomère A* et A*+0.5%DNP.*

b) Comparaison entre le composé B et B-0.5 % DNP :

Sur la Figure III-10 est présenté le flux de chaleur mesuré par DSC pour le monomère B pur et avec 0.5% de diamant nanoparticules. Nous ne voyons pas des transitions complémentaires, la même allure est observée pour les deux thermogrammes, nous pouvons en déduire à priori, que l'ajout des nanoparticules de diamant ne dérange pas le monomère B, donc la nanoparticule n'est pas considéré comme impureté dans ce mélange.

Nous pouvons observer que la transition vitreuse (Tg) est plus remarquable dans le mélange du monomère B avec les nanoparticules de diamant par rapport à celle du monomère B pur, ce si peut être expliqué par l'absence des cristallites.

Les cristallites ne se forment que si les molécules sont collées les uns aux autres, donc la présence d'un deuxième produit, qui est les nanoparticules de diamant dans notre cas, ne laisse pas former ces cristallites, on l'est a détruit avec le rajout des nanoparticules et dans ce cas le monomère B joue le rôle d'un diluant.

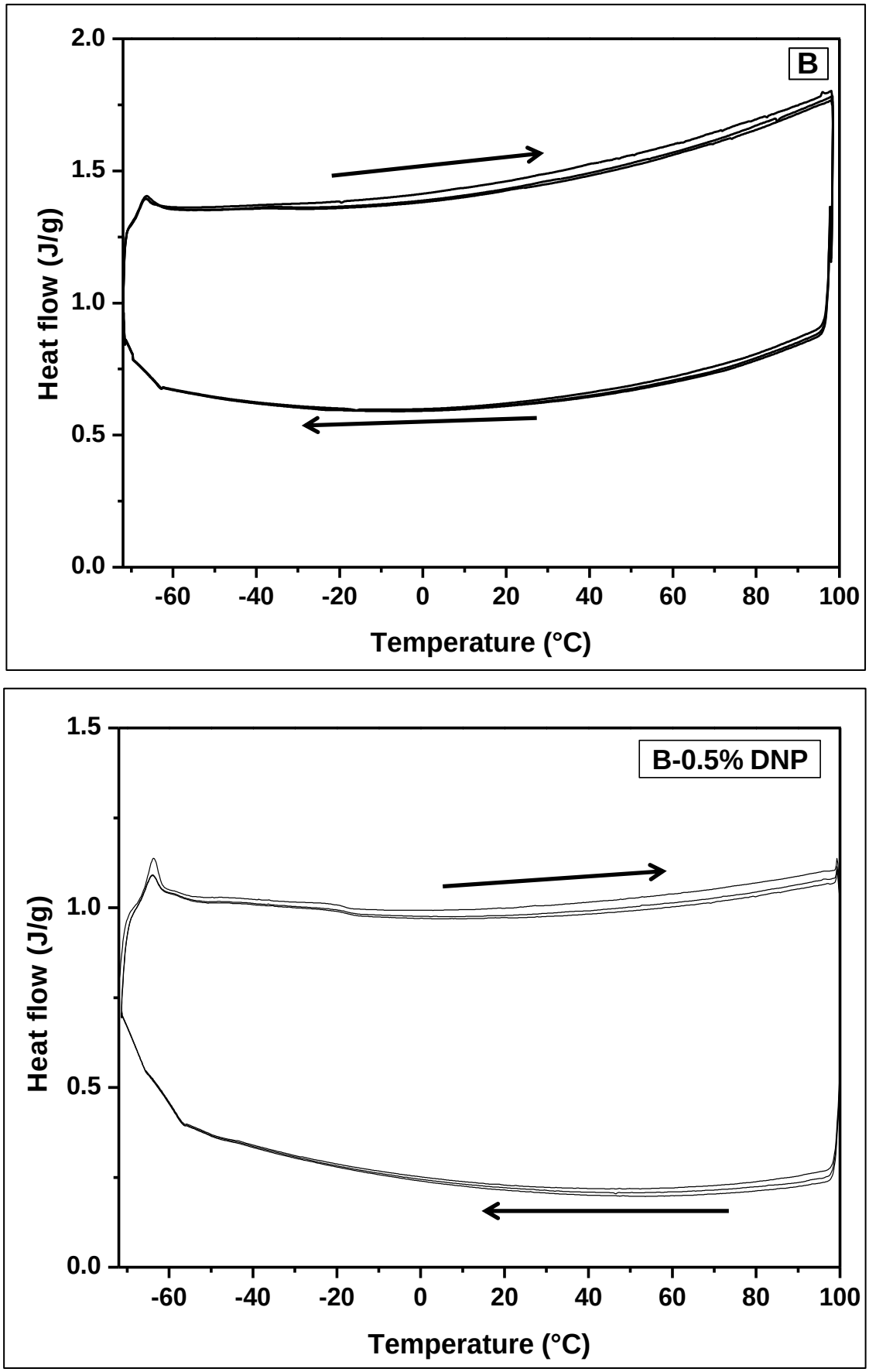


Figure III-10*: Thermogrammes DSC de B et B/0.5%DNP.*

*c) <u>Comparaison entre les deux mélanges A*B et A*B-DNP</u> :*

La Figure III-11 illustre un thermogramme d'un mélange des deux pré-polymères A* et B qui ne contiens qu'une seule transition qui est la transition vitreuse à -57°C.

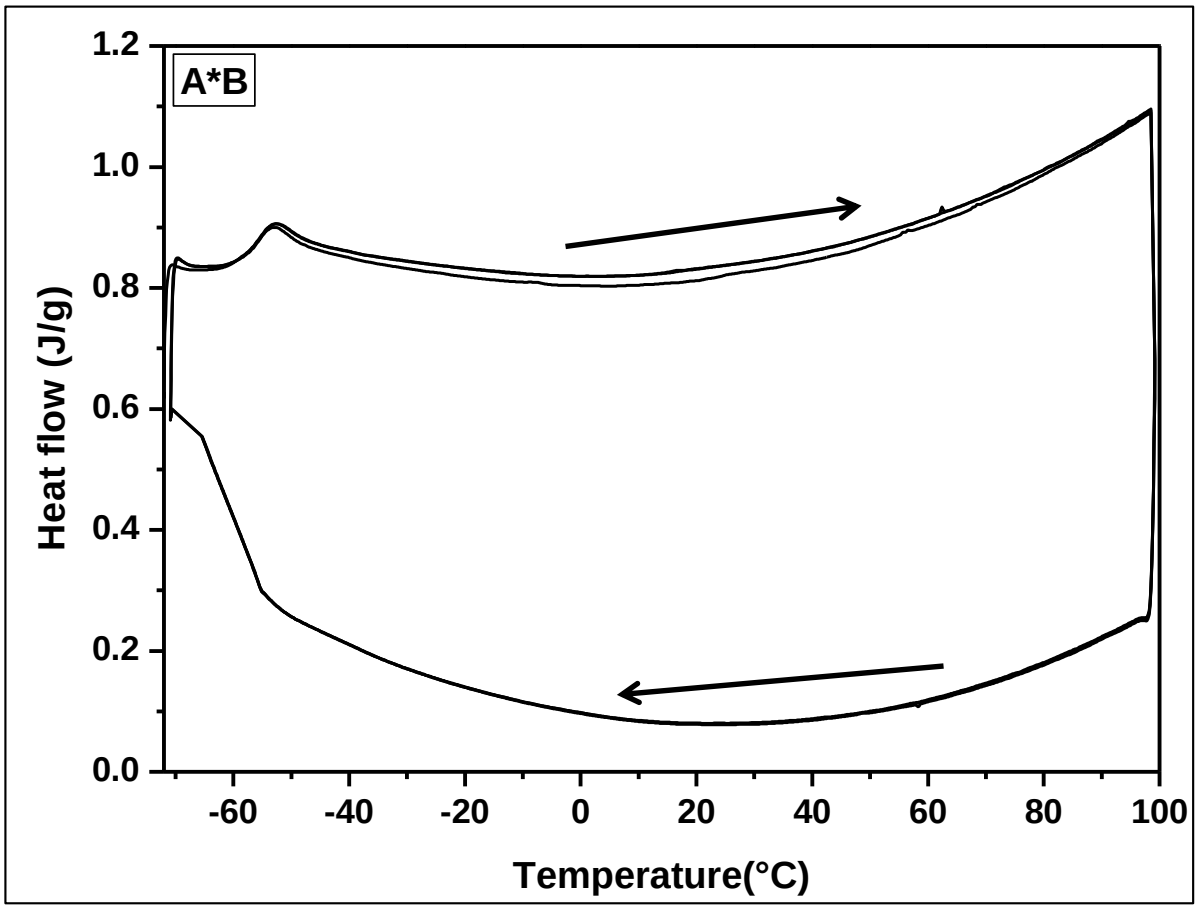


Figure III-11: *Thermogrammes DSC de monomère A*B.*

- <u>À *0.1% DNP*</u> :

Après avoir mélangé les deux pré-polymères A* et B on a ajouté une concentration de 0.1% de nanoparticules de diamant, le mélange obtenu sous forme de liquide a été analysé par la DSC et on a obtenue le thermogramme présenté sur la Figure III-12. Nous remarquons une apparition d'un pic de cristallisation vers une température proche de -23°C et un pic de fusion vers 11°C en ajoutant une petite quantité de nanoparticules de diamant, un tout petit pic vers 0°C est présent (entre les deux températures de cristallisation et de fusion) qu'on peut considérer comme pic de clarification avec une transition vitreuse (Tg= -69.35°C) d'une ΔCp= 0.73 J/g°C. Nous pouvons noter aussi que les trois montées-descentes sont plus ou moins superposés, on n'a pas beaucoup de perturbations.

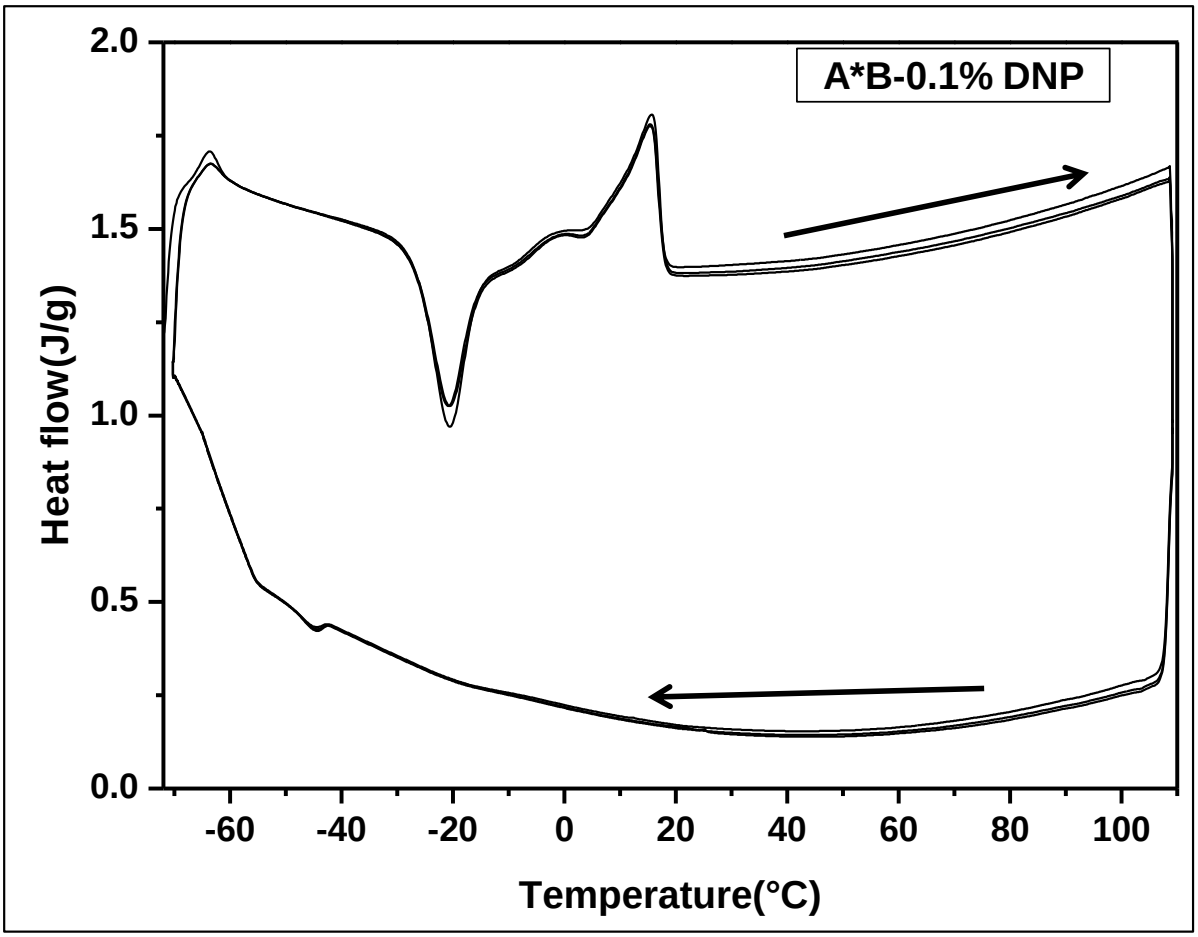


Figure III-12 : *Thermogramme DSC du composé monomèrique A*B/0.1%DNP.*

Comme on avait noté précédemment sur le thermogramme du monomère B on a seulement la transition vitreuse et sur le thermogramme du monomère A* on a seulement un pic de fusion sur la montée et un pic de cristallisation sur la descente tandis que quand on mélange les deux monomères on obtient une seule transition qui est la transition vitreuse du monomère B mais un peu décalée (la cristallisation disparait totalement) donc les deux produits sont bien mélangés et on peut dire que le monomère B a empêché le monomère A* de se cristallisé. Le rajout d'une faible concentration des nanoparticules de diamant (0.1%) sur le mélange des deux monomères A* et B donne lieu à une hétérogénéité et une non miscibilité du mélange. On obtient deux phases, une phase de A* (ou les molécules de A* sont plus que celles de B) et une autre phase de B (ou les molécules de B sont plus que celles de A*).

Nous pouvons en déduire à priori, que l'ajout du diamant permet de ralentir la cinétique de la cristallisation, on aura une cristallisation à froid, avec un élargissement de pic c'est-à-dire que les cristallites ne sont pas les mêmes (le produit B gêne les molécules de A* et il ne laisse pas la possibilité de se cristallisé).

Les nanoparticules ne jouent pas un grand rôle pour former les cristallites, mais ils jouent un rôle d'hétérogénéité de tout le mélange.

- *<u>À 0.5% de DNP</u> :*

Dès qu'on augmente le pourcentage massique des nanoparticules de diamant (0,5% et 1%) le mélange n'est plus stable thermodynamiquement et présente des thermogrammes avec des effets complémentaires. (Figure III-13).

Un exemple de calcul est montré sur la Figure III-14.

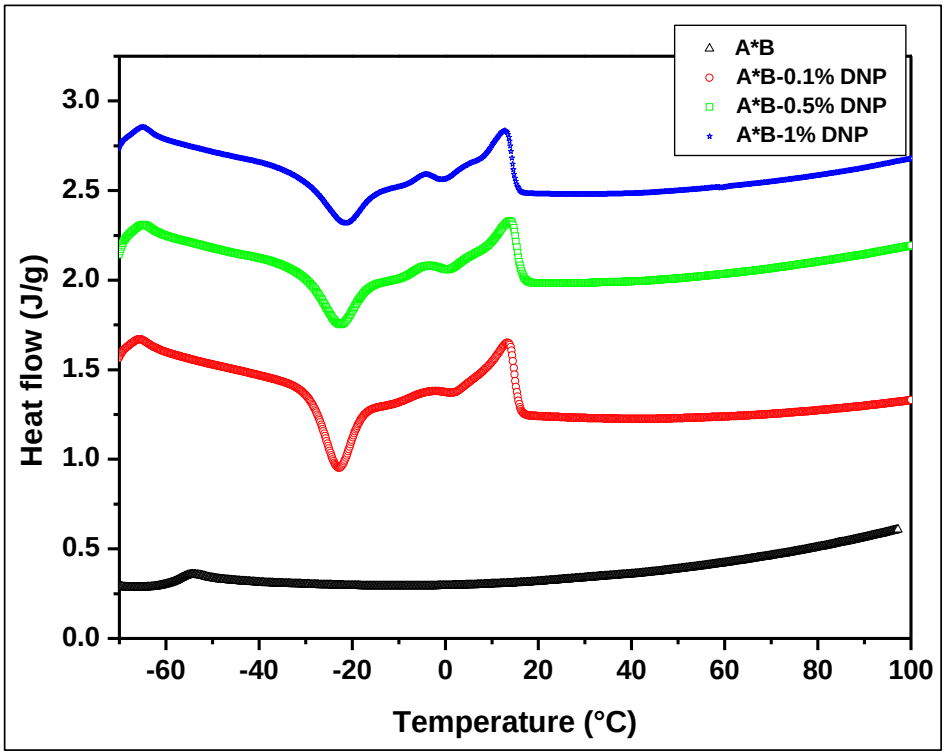


Figure III-13*: Etude comparative DSC entre A*B, A*B/0.1%DNP, A*B/0.5%DNP et A*B/1%DNP.*

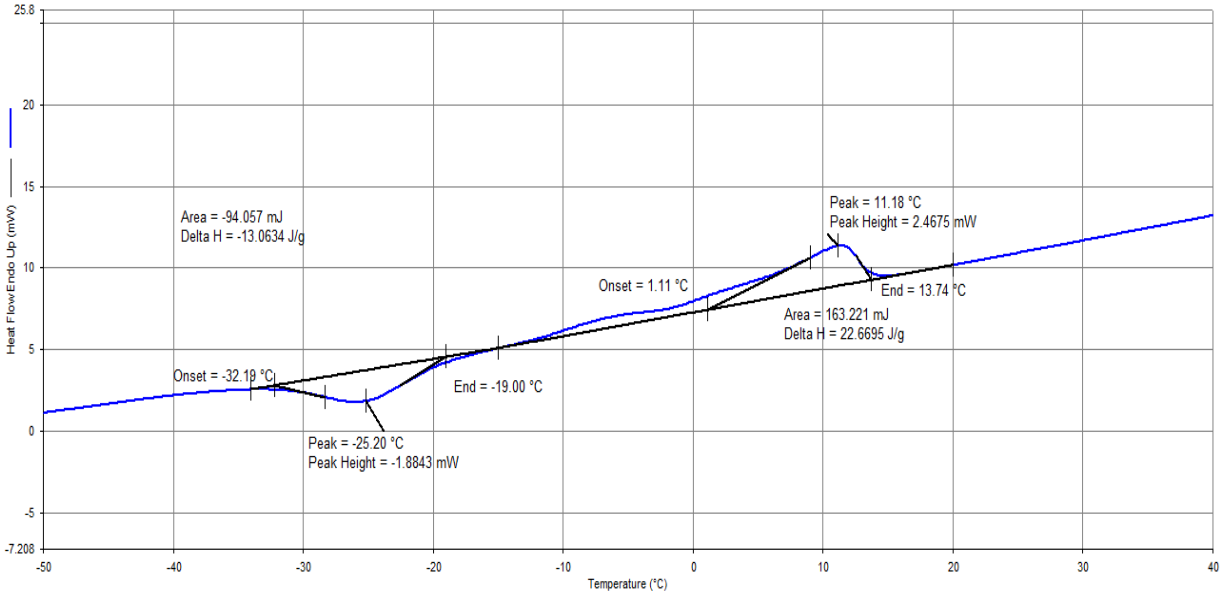


Figure III-14*: Exemple de calcule de pic pour le composé monomérique A*B/0.5%DNP.*

Dans le système A*B/DNP quelque soit la concentration des nanoparticules de diamant, une partie de ce mélange est séparée en phases et l'autre partie reste inchangée comme le spectre de A*B pur. Comme ça été déjà dit le monomère A* a une cristallisation et une fusion très nette alors que quand on rajoute les nanoparticules de diamant au A*B on aura des effets de cristallisation supplémentaires.

Une concentration de 0.1% de nanoparticules de diamant dérange le mélange A*B (Figure III-15) où le A* montre une cristallisation partielle (les nanoparticules jouent le rôle d'une impureté dans le mélange), mais dès qu'on rajoute le E7, le mélange devient plus miscible et on n'aura pas de séparation de phases et donc on peut conclure que les nanoparticules favorisent le E7 est c'est ce qu'on va voir dans le paragraphe suivant.

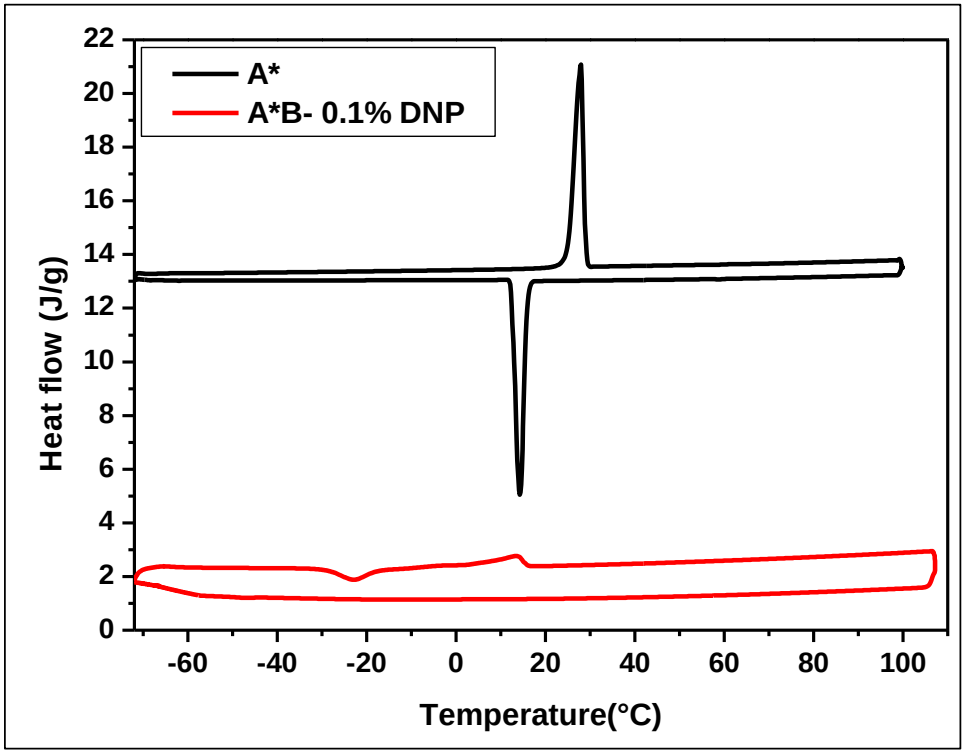


Figure III-15*: Thermogramme comparatif de monomère A* et A*B/0.1%DNP.*

1-3 Etude du système A*B/E7/DNP :

1-3.1 Influence des nanoparticules de diamant sur les systèmes A*B/E7 :

a) Le système A*B/E7 (30/70%) :

Avant polymérisation :

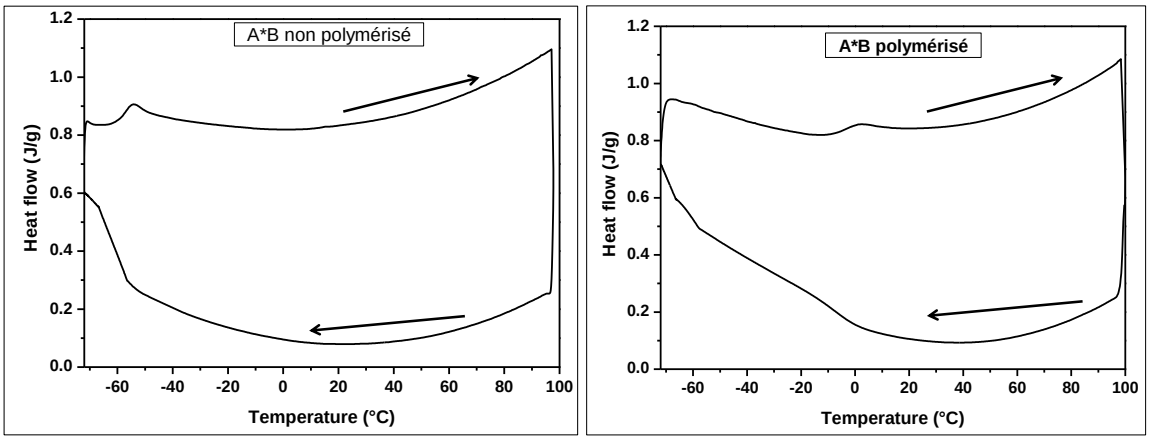
On à une bonne stabilisation chimique (2éme et 3éme montées superposées) de système A*B/E7 à 30% en cristal liquide E7, le caractère eutectique est toujours conservé, ce qui explique que les nanoparticules sont bien dispersées dans le mélange (Figure III-16(b)).

Les thermogrammes montrent deux pics, une transition vitreuse Tg, et une transition nématique-isotrope T_{NI}~30°C.

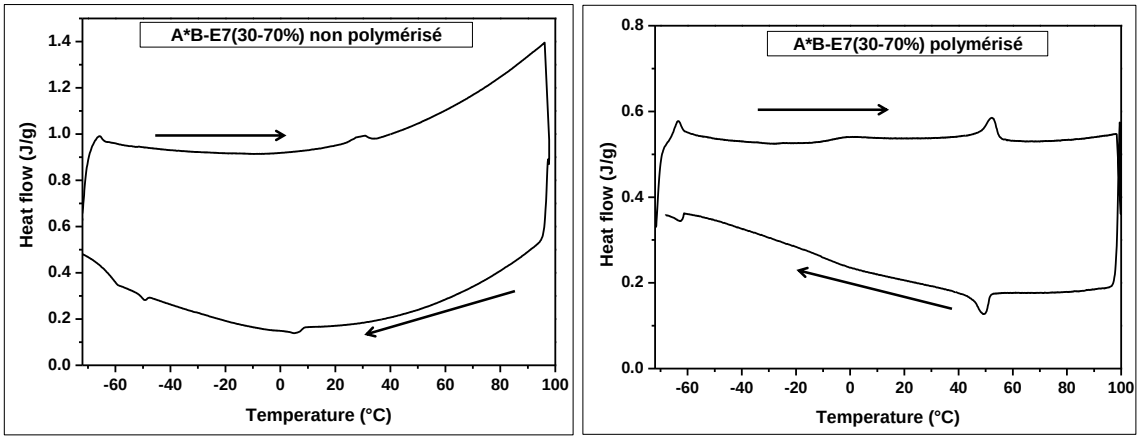
Après polymérisation :

Le cristal liquide (E7) est plus miscible avec le monomère qu'avec le polymère où on a une séparation de phases. Á une concentration de 70 % de cristal liquide, le mélange n'est plus homogène. Cette non homogénéité du mélange est sûrement dû au faite que le cristal liquide et les monomères ont de faibles masses molaires.

La Figure III-16 (b) présente le thermogramme du système A*B/E7 (30-70%) après polymérisation, on remarque l'apparition d'un troisième pic autour de 0°C, entre les deux pics de la transition vitreuse et la transition nématique-isotrope. Le pic explique la présence de la transition vitreuse (Tg) du polymère (A*B) (Figure III-16 (a)). On remarque qu'après réticulation on n'a pas de changement des pics de la Tg de cristal liquide aussi bien que celle du polymère A*B.



(a)



(b)

Figure III-16 : *Comparaison de thermogrammes de* ***a)*** *A*B avant et après polymérisation,* ***b)*** *A*B/E7 (30/70%) avant et après polymérisation.*

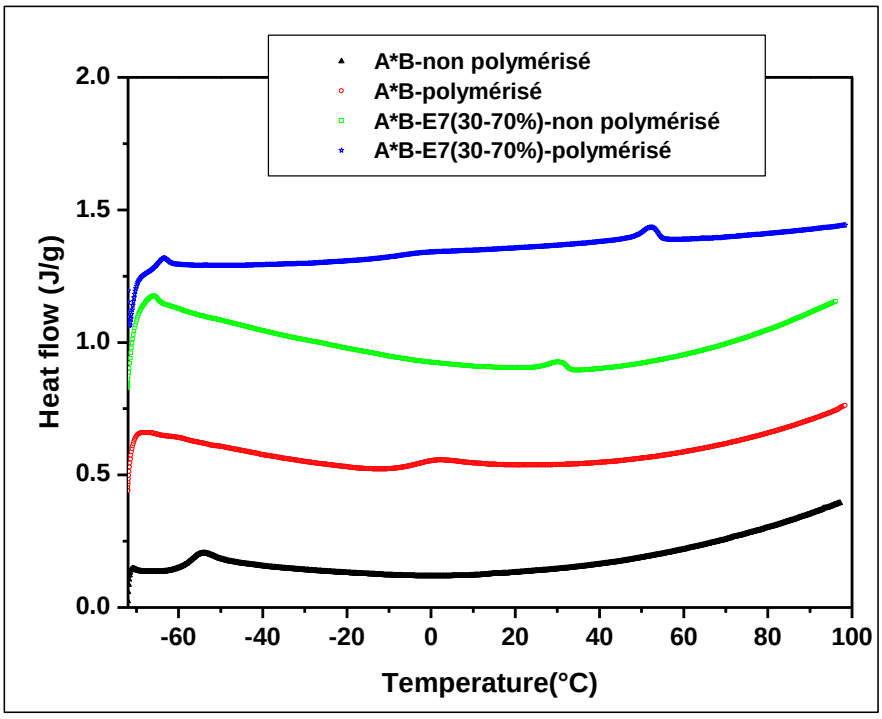


Figure III-17 : *Zoom des figures III-16 (a et b) montrant les Tg de chaque système.*

b) <u>Système A*B-E7 (40-60 %)</u> :

Les transitions sur les montées ne sont pas lisibles, on voit clairement une transition sur la descente (trois échantillons ont une transition ≥ 0°C et sur trois autres échantillons la transition est vers 15°C).

<u>Avant polymérisation</u> :

Le mélange A*B/E7 (40/60%) non polymérisé a le même comportement que le A*B/E7 (30/70 %), les pics de la T_{NI} sont plus faibles que celle de A*B/E7 (30/70%) ce qu'il est normal mais en général le caractère eutectique est conservé.

Sur la Figure III-18 on présente une comparaison entre les montées en températures des systèmes A*B/E7 avec différentes concentrations en cristal liquide E7 (50%, 60% et 70%). On remarque que le pic de la Tg du système préparé avec 50% en cristal liquide est doublé, ce qui veut dire qu'on a une T_g de cristal liquide et une T_g du monomère, par contre pour les systèmes préparés à 60% et 70% en cristal liquide on a une seule transition vitreuse (T_g) qui figure sur les thermogrammes (Figure III-19), on considère que c'est la transition vitreuse (T_g) du cristal liquide (c'est le cristal liquide qui gouverne).

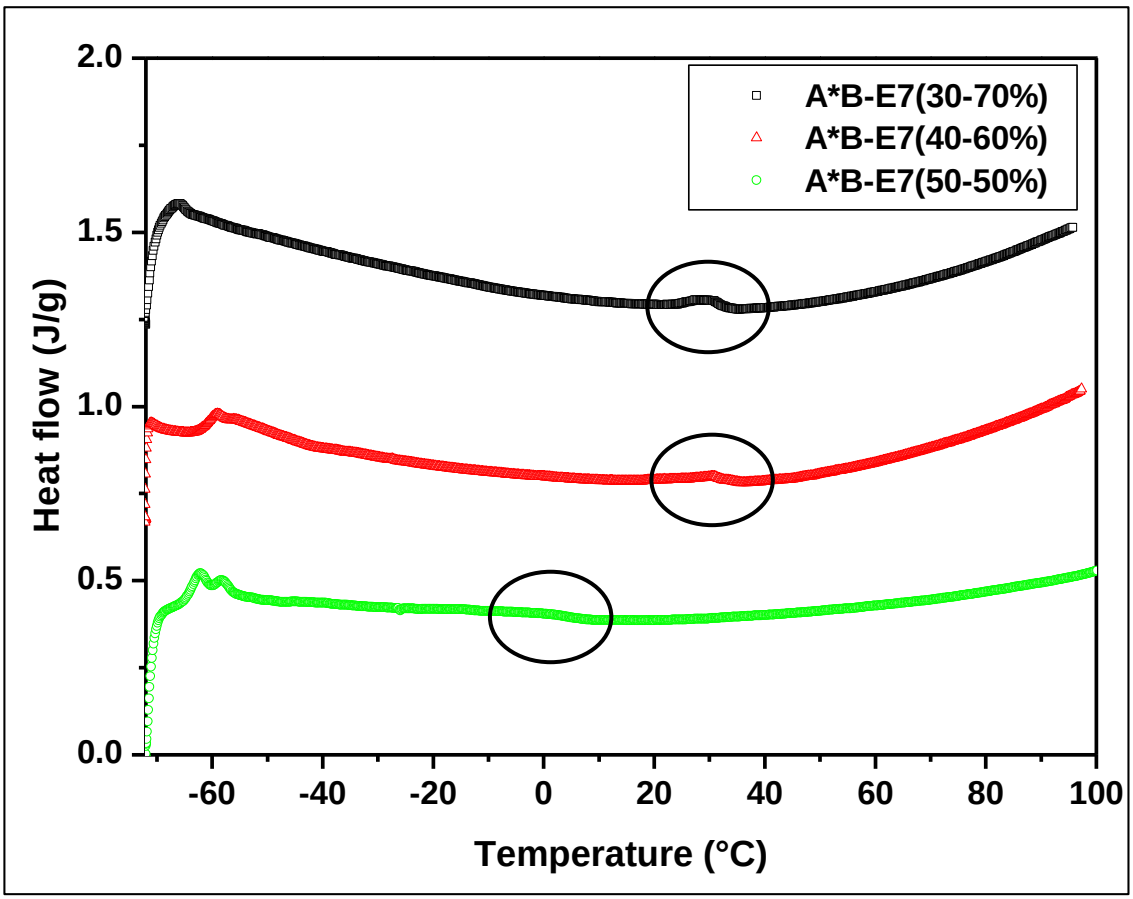


Figure III-18 : *Comparaison des valeurs de Tg des trois polymères A*B/E7(30/70), (40/60) et (50/50).*

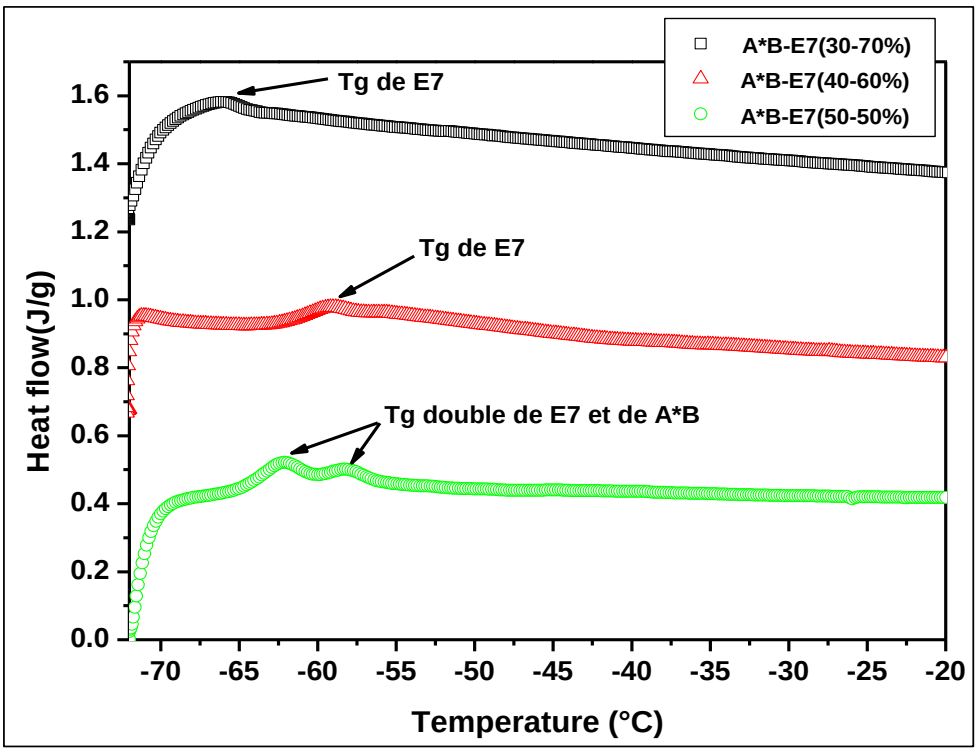


Figure III-19 : *Zoom de la figure III-18 [Tg des trois polymères A*B/E7(30/70), (40/60) et (50/50)].*

La Figure III-20 présente une comparaison entre les montées des systèmes non polymérisés préparés avec A*B et le E7 avec une concentration de 70% en poids et des concentrations des nanoparticules de diamant qui varie entre 0% et 1% en poids.

Il existe plusieurs paramètres d'interaction dans un mélange des monomères avec les nanoparticules: A* avec B, A* et B avec les nanoparticules.

Pour un mélange monomère/cristal liquide/ nanoparticules et puisque le cristal liquide utilisé est le E7 qui est de son tour un mélange de quatre cristaux liquides (5CB, 7CB, 8OCB et 5CT), donc on a quatre interactions de ces quatre molécules avec les trois interactions précédentes on aura en total sept interactions dans ce mélange.

On peut trouver à l'intérieur du mélange des parties qui sont bien miscibles comme par exemple le A* et /ou le B avec le 5CB et le 7CB qui présentent 75 % du E7 (c'est déjà prouvé dans des études ultérieurs de notre laboratoire que le A*/B est bien miscible avec le 5CB et le 7CB), c'est pour cette raison quand on mélange toutes les molécules constituant le cristal liquide on aura des effets favorables de miscibilité (et là on pense au A*/B avec 5CB et 7CB) et dans ce cas-là, le rôle des nanoparticules diminue parce que son interaction est comptée une parmi sept interactions, on est dans un cas où il y a moins de séparation de phases donc moins de décalage de pics.

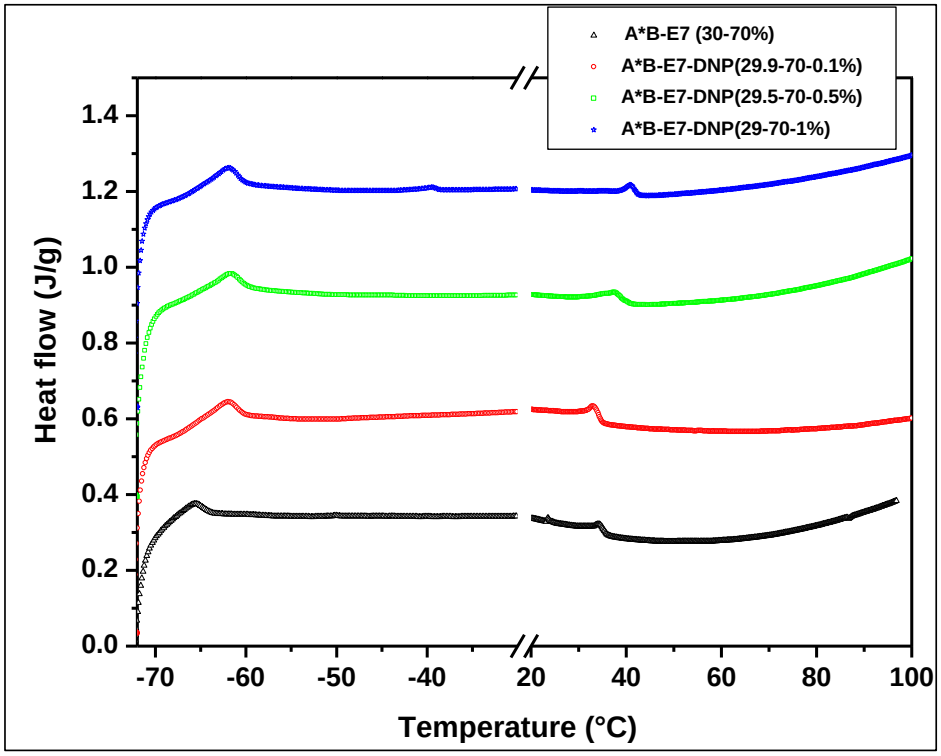


Figure III-20 : *Comparaison des valeurs de Tg du polymère A*B/E7 (30/70) à différents pourcentages de DNP.*

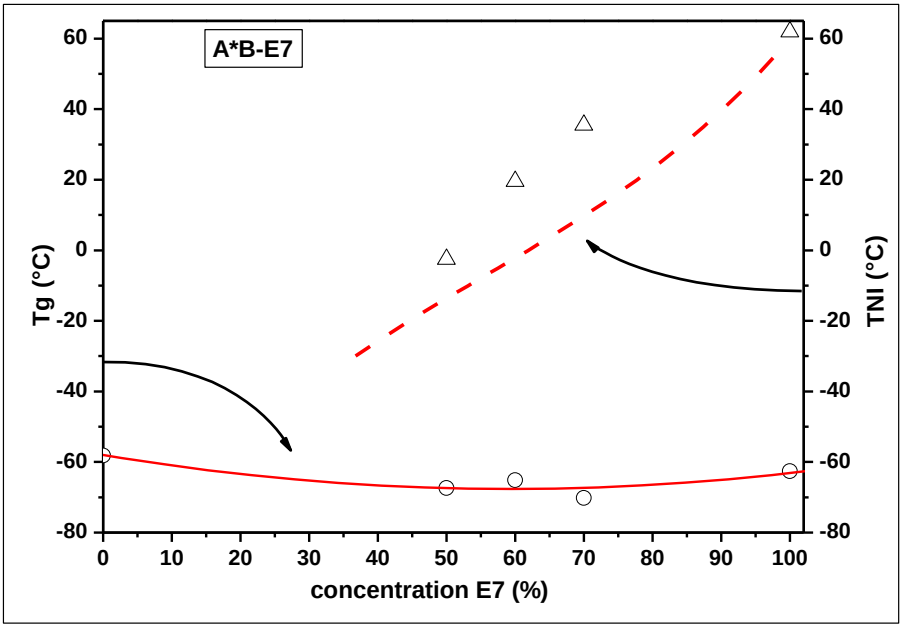
Dans le tableau III-2, nous donnons les différentes aires calculés à partir des pics de cristallisation de A* et de A*B/DNP, on peut clairement voir que le pic de cristallisation de A*B/DNP est faible par rapport au pic de A* et puisque on sait que le A* représente 40% en poids de A*B, on peut conclure que le A* est intégralement cristallisé dans le A*B.

Nous remarquons que le rajout d'une concentration des nanoparticules de diamant se traduit par une diminution de la température de fusion et au même temps une diminution de l'enthalpie.

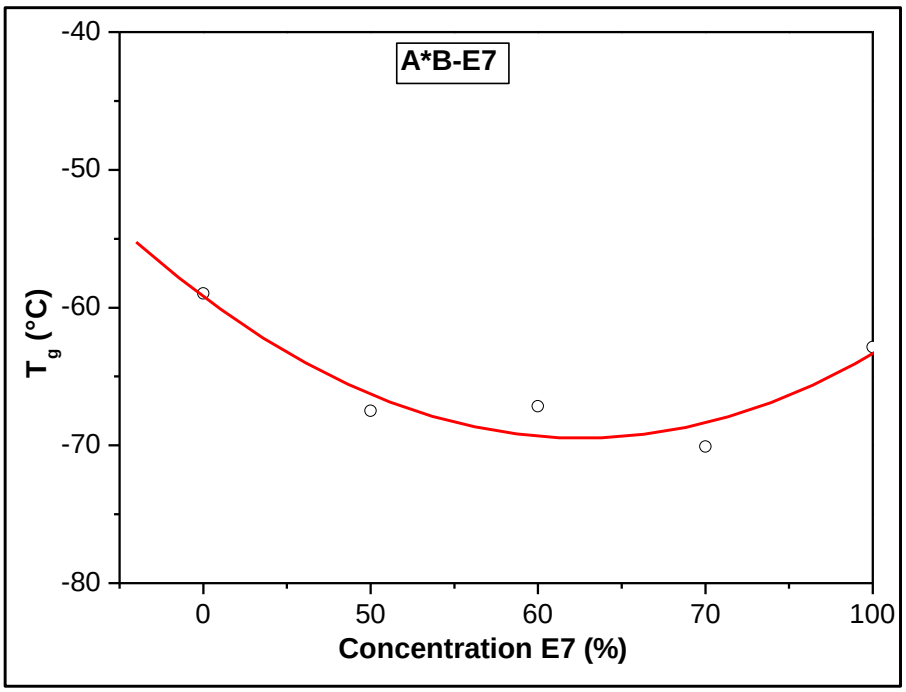
Echantillon		Pics de fusion		Pics de cristallisation	
		Température	ΔH(J/g)	Température	ΔH(J/g)
Composant A*	1ére montée/descente	28	111	14	-106
	2éme montée/descente	28	113	14	-107
	3éme montée/descente	28	113	14	-106
Composant A*B+0,1%DNP	1ére montée	15	15	15	13
	2éme montée	15	13	1.55	-3.6
	3éme montée	15	13	1.36	-4.5
Composant A*B+0,5%DNP	1ére montée	18	14.4	-3.6	1.39
	2éme montée	14.6	13	-4.5	1.58
	3éme montée	14.4	13	-4.5	1.56
Composant A*B+1%DNP	1ére montée	14	15	1.5	-3
	2éme montée	14	13	1.3	-4.5
	3éme montée	14	13	1	-4

Tableau III-2 *: Valeurs de ΔH, T_f et T_c de A*B+%DNP à partir des trois montées-descentes en fonction du pourcentage de DNP.*

La Figure III-21 montre les variations de la T_g du mélange A*B/E7 (un zoom sur les valeurs de la Tg et présenté sur la figure III-21 (b)) et les variations de la T_{NI} du E7 pour le système A*B/E7 en fonction de la concentration en cristal liquide. Cette figure montre une diminution de la T_g du système de 11°C, elle passe de T_g= -59°C (T_g de A*B pur) à T_g= -70°C (T_g de A*B/E7).



(a)



(b)

Figure III-21*: **(a)** Variation de la température T_g du mélange A*B-E7 et de la T_{NI} du E7 en fonction du pourcentage massique en E7 du système A*B-E7, **(b)** Zoom sur la Tg.*

Quant à la T_{NI} comme on l'a vu sur les thermogrammes, il y a une chute de cette température pour les faibles concentrations en cristal liquide mais cette variation reste toujours au-dessous de la température de transition nématique-isotrope du E7 pur vu la grande miscibilité du système A*B/E7.

Les différentes valeurs de la transition vitreuse de mélange A*B/E7 en fonction du pourcentage massique en cristal liquide E7 est présentées sur la Figure III-22, avec des marges d'erreurs qui montrent une bonne reproductibilité des résultats notamment celles obtenues à 50% et 60% en cristal liquide.

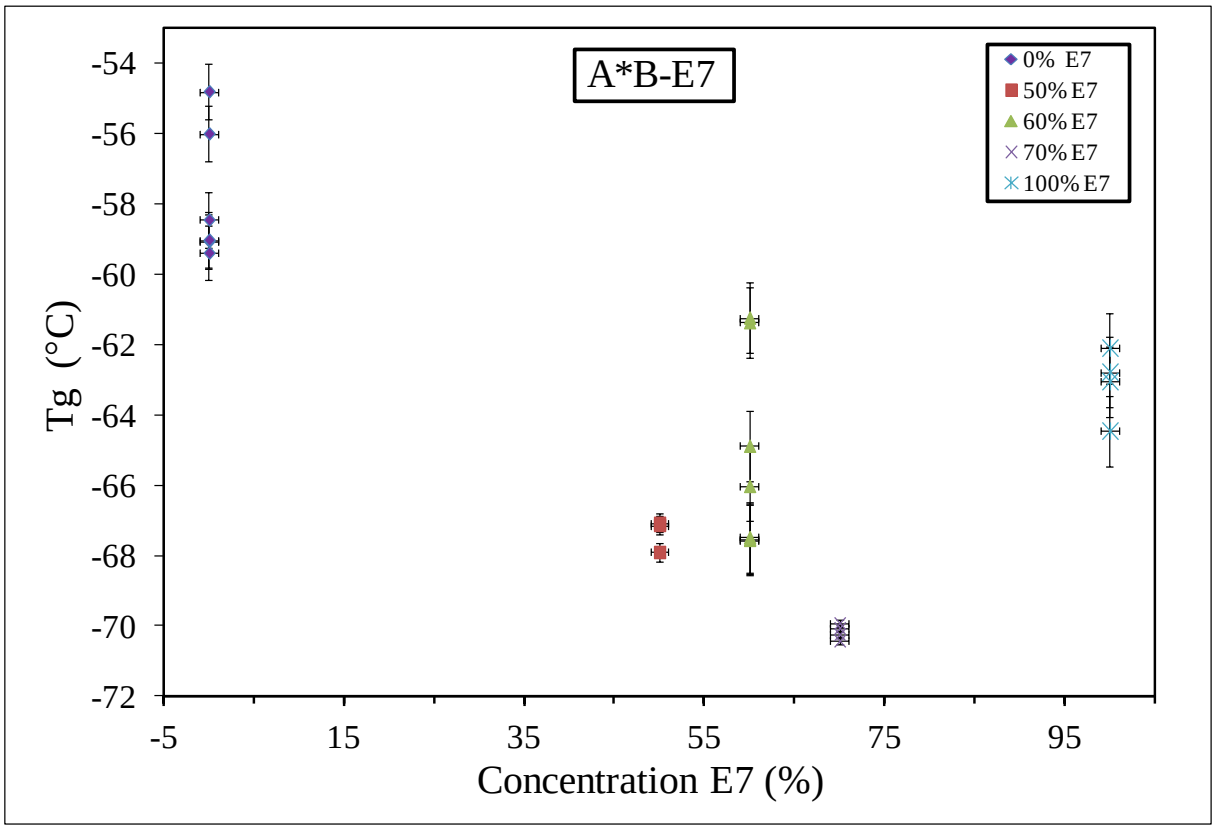


Figure III-22: *Variation de la température T_g des mélanges A*B-E7 en fonction du pourcentage massique en E7.*

1-4 Etude du système préparé avec le TPGDA :

1-4.1 Influence du pourcentage de nanoparticules sur les systèmes TPGDA/E7 :

a) TPGDA/E7 :

En général, nous observons sur les thermogrammes des mélanges TPGDA/E7 quelque soit la concentration en cristal liquide que les transitions nématique-isotrope (N-I) apparue larges même en absence des nanoparticules.

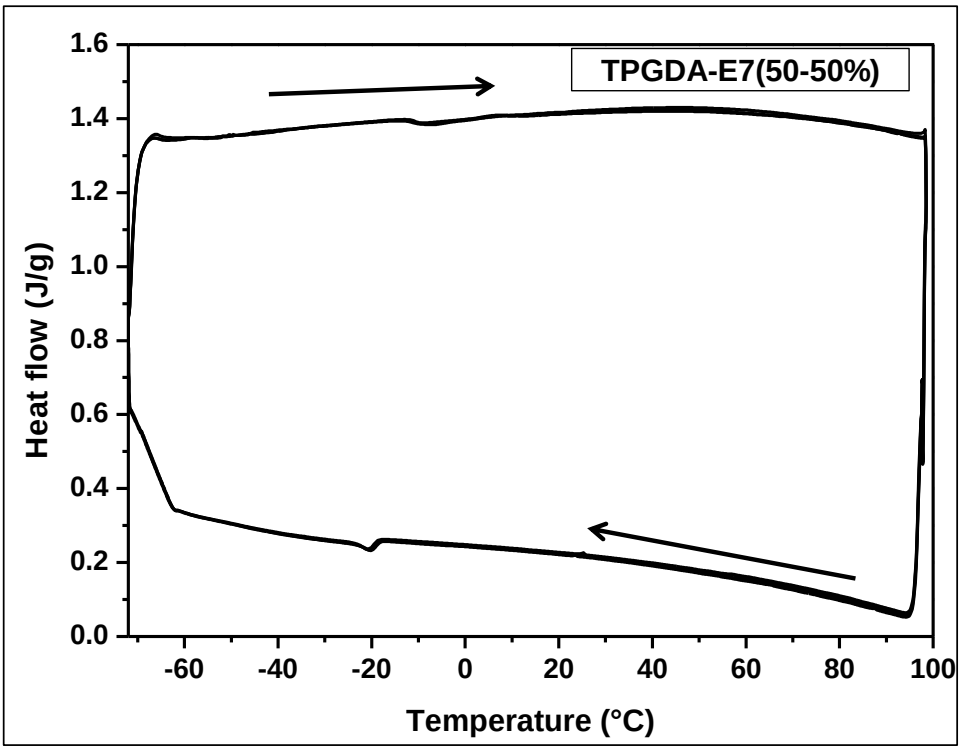
- *TPGDA/E7(50/50%) :*

La Figure III-23(a) montre les thermogrammes obtenus par DSC pour le système TPGDA/E7 à une concentration de 50% en poids de cristal liquide, les thermogrammes sont reproductibles et quasiment superposés avec des transitions aux mêmes endroits.

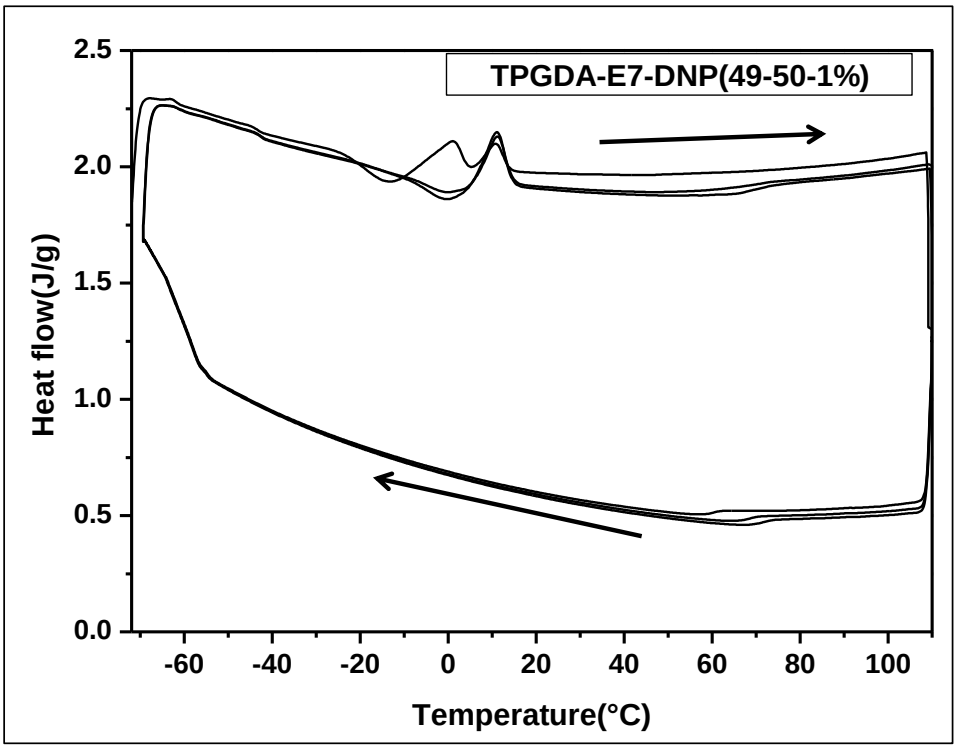
Les thermogrammes du même système avec de faibles concentrations des nanoparticules de diamant 0.1 % et 0.5%, montrent seulement un petit décalage des pics de la descente. Sur les pics de la montée le décalage n'est pas remarquable, donc on peut dire qu'une concentration de 0.1 % de diamant n'influe pas sur les propriétés du système TPGDA/E7 (50/50%).

On peut dire qu'une faible concentration des nanoparticules de diamant (0.1% et 0.5%) n'influe pas sur le monomère TPGDA comme sur le monomère A*B, c'est-à-dire que le paramètre d'interaction entre les nanoparticules et le monomère TPGDA est petit en comparaison avec celui entre les nanoparticules et le monomère A*B.

Pour une concentration de 1 % de nanoparticules de diamant, on observe une tendance à une séparation de phases, avec un pic de la transition nématique-isotrope (T_{NI}) plus remarquable, donc la présence de nanoparticules de diamant avec une concentration de 1 % en poids a séparé le système en phases (Figure III-23(b)), on peut dire qu'on atteint la limite de la séparation de phases, en plus on ne voit pas la T_g du cristal liquide, ça se peut que la présence des nanoparticules décale la Tg du cristal liquide vers des températures plus basses qu'on ne peut pas les calculer en utilisant l'appareillage DSC mis à notre disposition.



(a)



(b)

Figure III-23 : *Thermogramme DSC de* ***(a)*** *TPGDA/E7 (50/50%),* ***(b)*** *TPGDA/E7-DNP(49/50/1%) (On atteint la limite de la séparation de phases).*

- *Système TPGDA/E7 (40/60%) :*

La Tg est exploitable mais la T_{NI} est peu visible donc on n'a pas de séparation de phases, ce qui veut dire que notre système est bien mélangé.

- *Système TPGDA/E7 (30/70%) :*

Le système TPGDA/E7 (30/70) ne montre pas d'effet de perte de caractères eutectique ni thermique avec le rajout des nanoparticules juste un petit décalage du pic de la Tg et de la T_{NI} qui figure sur la Figure III-24.

Même en absence des nanoparticules on a du male à voire la T_{NI} (Figure III-25), donc le système TPGDA/E7 (30/70%) est miscible avec les nanoparticules.

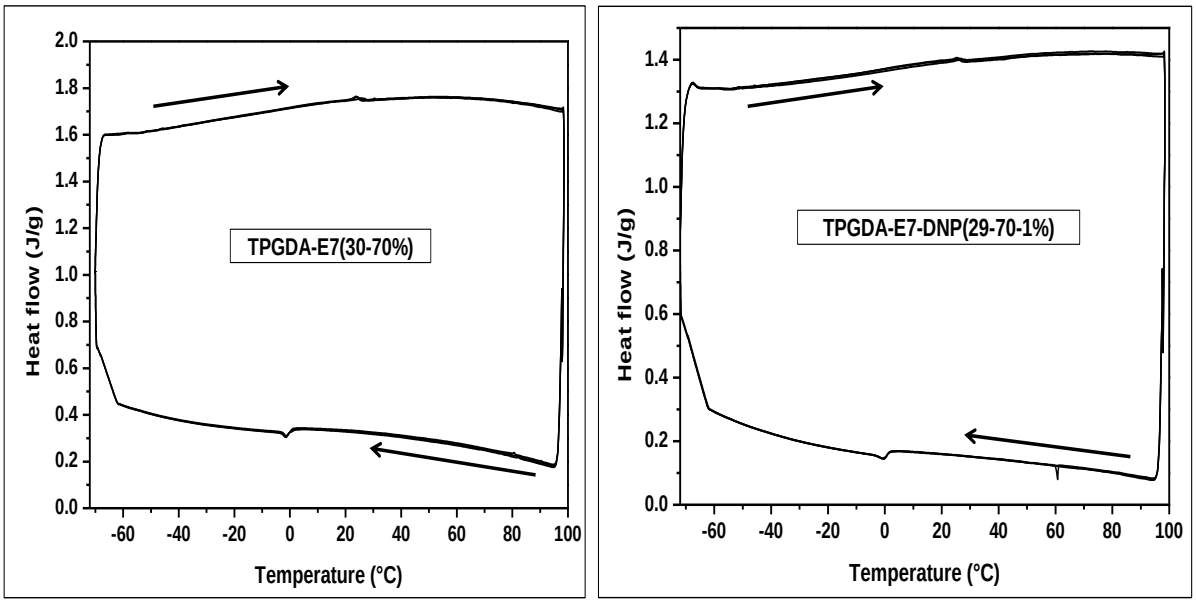


Figure III-24 : *Thermogramme des trois montées-descentes successives de TPGDA/E7 (30/70%) et TPGDA/E7/DNP (29/70/1%).*

Une comparaison entre les thermogrammes des systèmes TPGDA/E7 pour différente concentration en cristal liquide mélangé avec une concentration de 0.5% de DNP est présentée dans la Figure III-26, les thermogrammes ont gardés leurs caractère eutectique quelque soit la concentration des nanoparticules.

En comparons les résultats de la DSC obtenus pour les systèmes avec les monomères TPGDA et A*B, on trouve que les nanoparticules sont plus miscibles dans les systèmes avec TPGDA que celles préparés avec le A*B, l'aspect eutectique et l'aspect thermique sont réservés et ne sont pas influencés par le rajout des nanoparticules de diamant ce qui explique que les nanoparticules favorisent le monomère TPGDA.

Le faite d'avoir plus de concentration de cristal liquide dans la matrice polymère du TPGDA nous empêche de voir la séparation de phases tandis que pour le A*B on a pu avoir une séparation de phases bien avant (pour des faibles concentrations en cristal liquide).

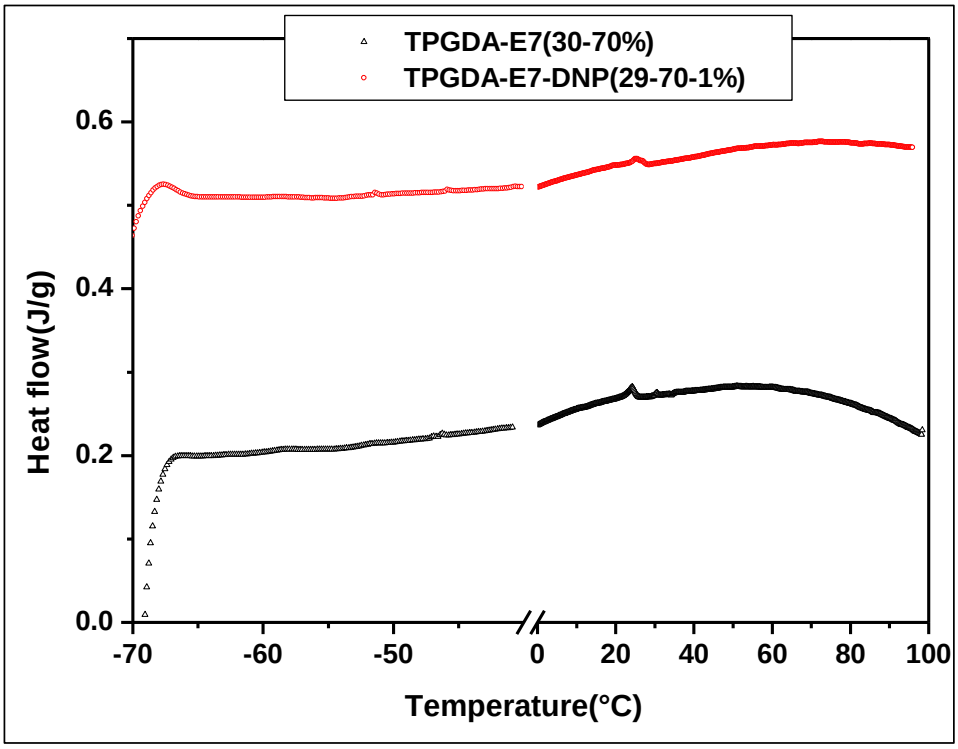


Figure III-25: *Les deuxièmes montées du TPGDA-E7(30-70%) et PGDA/E7/DNP (29/70/1%).*

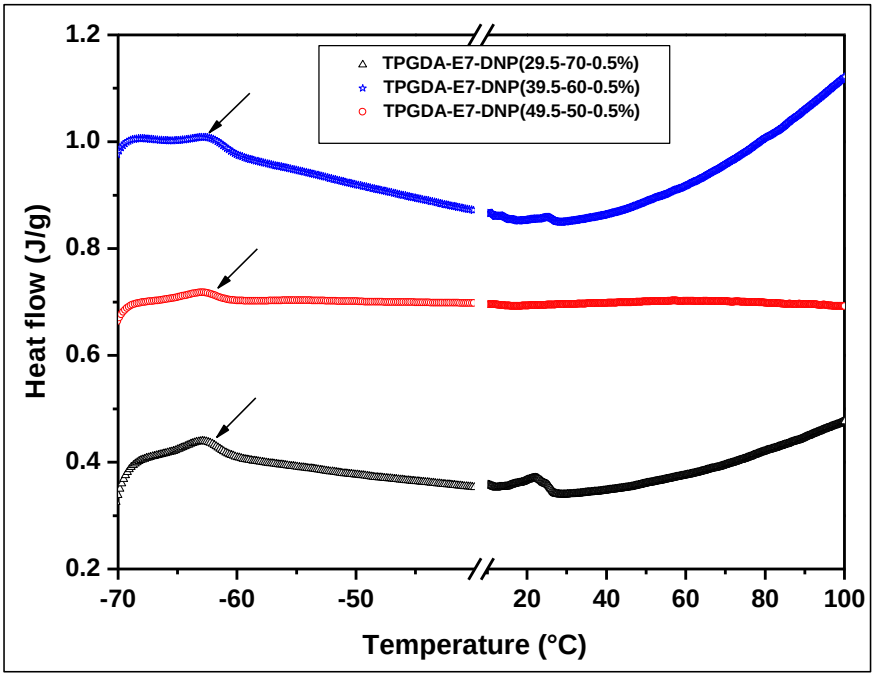


Figure III-26: Zoom du *thermogramme des trois systèmes : TPGDA/E7/DNP (29,5/70/0,5%), TPGDA/E7/DNP (39,5/60/0,5%) et du TPGDA/E7/DNP (49,5/50/0,5%).*

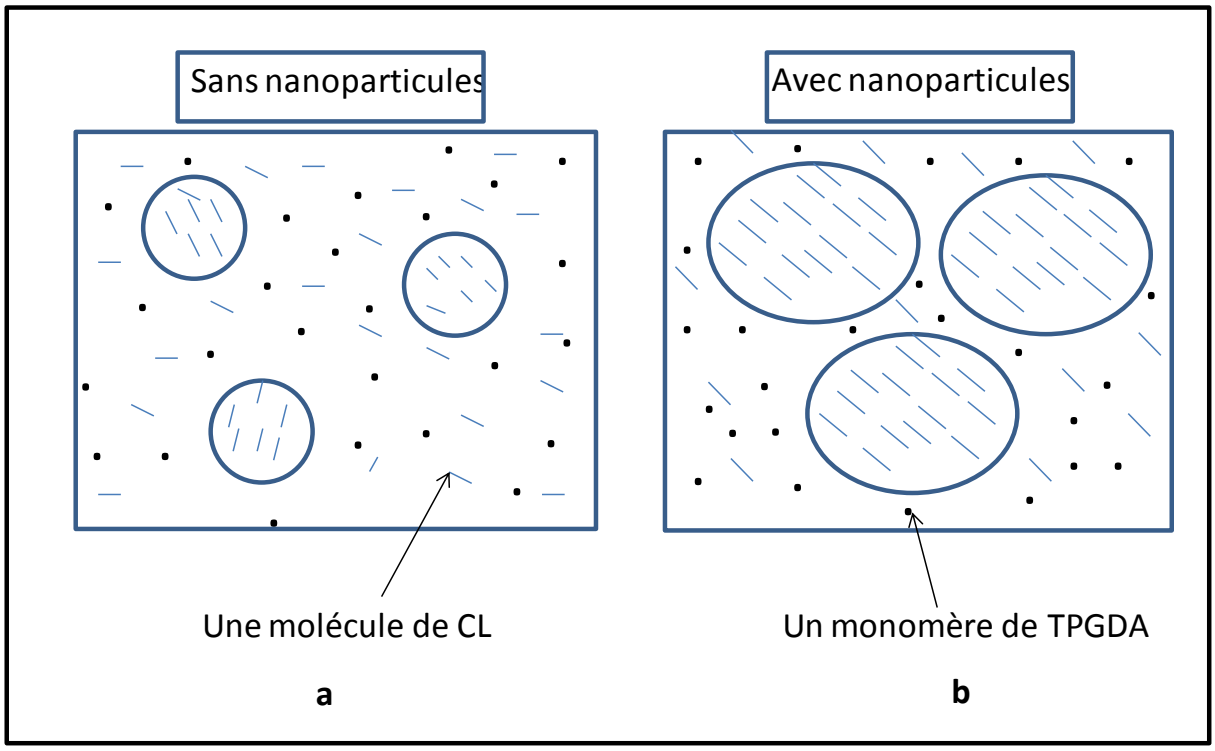


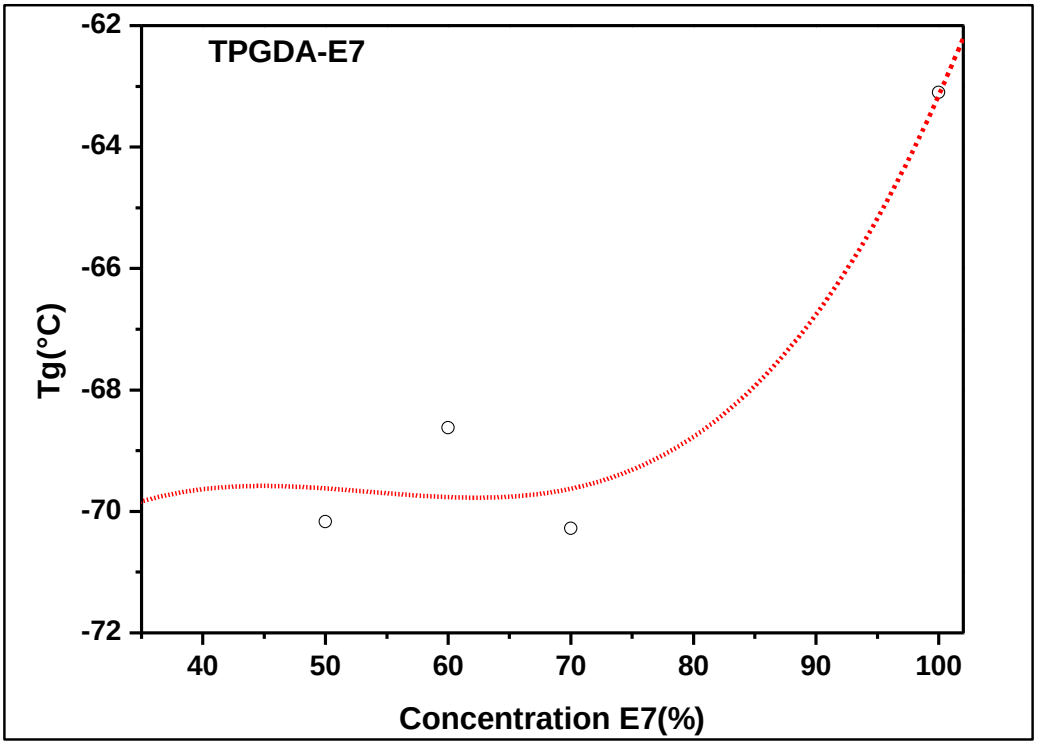
Figure III-27: *Schéma de formation des domaines de cristal liquide avec et sans la présence de nanoparticules dans le milieu.*

Dans la Figure III-27 « a » (sans nanoparticules, présence du monomère et de cristal liquide seulement) quelques molécules de cristal liquide forment des domaines alors la somme de ces domaines forme l'air du pic de la T_{NI}.

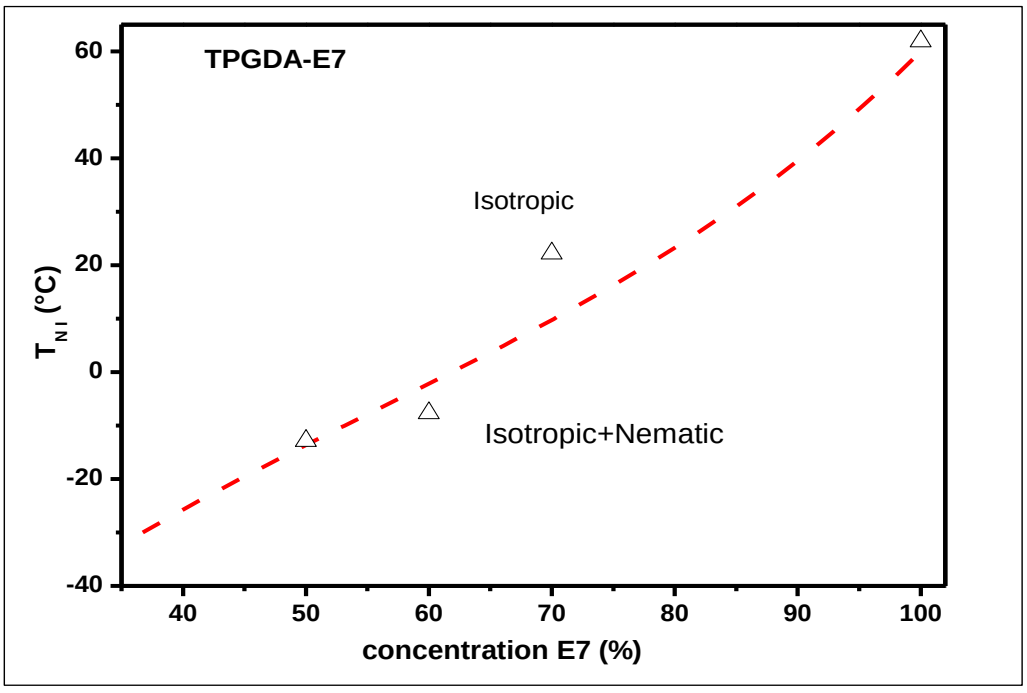
Sur la Figure III-27 « b » (avec nanoparticules) on a imaginé que le rajout de molécules de nanoparticules dans le mélange va obligé le cristal liquide de former des domaines de cristaux liquides soit plus grands en volume ou bien plusieurs domaines plus petits en volume.

On pense que la première proposition est la plus probable (formation des domaines plus grands en volume) et donc suite à ça on peut avoir un pic de la transition vitreuse T_{NI} plus remarquable.

C'est ce qu'on a trouvé sur les thermogrammes des systèmes TPGDA-E7 (30-70%). Sur les thermogrammes sans nanoparticules de diamant on a eu un pic plus large de la transition nématique-isotrope, on n'arrive pas a le visualisé et il est difficile a interprété. Dès qu'on rajoute 0,5% en poids de DNP on a un pic de la transition nématique-isotrope sur les thermogrammes.



(a)



(b)

Figure III-28*: **(a)** Variation de la Tg de la matrice polymère et **(b)** Variation de la T_{NI} du E7 en fonction du pourcentage massique de l'E7 dans le système TPGDA/E7.*

La Figure III-28 « a » montre l'allure de la transition vitreuse Tg du système TPGDA/E7, contrairement au système A*B/E7, ici on a une augmentation de la température de transition

vitreuse avec l'augmentation de la concentration de E7. On observe une décroissance de la valeur de transition nématique-isotrope (Figure III-28 (b)) qui est d'une valeur de 61.9°C pour une concentration de 100% de cristal liquide à -13°C pour une concentration de 50% de cristal liquide E7 dans le mélange. Ceci est dû à la grande miscibilité du système. Le cristal liquide ne sépare pas en phases et forme une phase homogène avec le monomère TPGDA.
Nous pouvons conclure de ces observations obtenues à partir de l'étude DSC que les nanoparticules ont un effet de diffusion des molécules de cristal liquide.

2. Etude par microscopie optique à lumiére polarisée (MOP) :

Le microscope optique permet d'avoir une vue globale sur la dispersion des cristaux liquides dans la matrice polymère et les agrégats des nanoparticules peuvent également être vu grâce à cet appareillage. Une description qualitative de la morphologie ainsi que des comparaisons sont alors possibles.
Dans cette partie on va étudier la dispersion de chaque type de nanoparticules dans le cristal liquide E7, dans les mélanges pré-polymère et dans le polymère. Ensuite la morphologie du PDLC est analysée grâce au microscope optique.

2-1 Etude du système E7/NPs :

Cette partie traite l'étude de la dispersion des nanoparticules de diamant et de dioxyde de titane (TiO_2) dans le cristal liquide E7. Des concentrations de 0.5 et de 1 % de nanoparticules sont utilisées.
La Figure III-29 présente les photographies des échantillons cristal liquide E7 seul et aussi l'E7 qui contient les nanoparticules de diamant et de dioxyde de titane (1% en poids) dans la phase nématique ($T \approx 25°C$) et dans la phase isotrope ($T > 63°C$) pour effectuer la comparaison, dans les deux phases nématique et isotrope pour plus de visibilité.
Une rampe en température est appliquée sur chaque échantillon afin d'obtenir des photographies dans l'état isotrope. On fait donc monter la température de l'échantillon de 25 à 55 °C avec une vitesse de chauffe de 2°C/min puis de 55 à 62°C avec une vitesse de chauffe de 0.2°C/min et enfin de 62 à 70 °C avec une vitesse de chauffe de 2°C/min. On descend ensuite la température de manière opposée à la montée.

D'une manière générale, les observations sur les photographies du cristal liquide E7 montrent une seule couleur dans la phase isotrope par contre avec la présence du DNP et du TiO_2 on voit bien la présence des agrégats des nanoparticules.

Sous le microscope optique on a pu bien visualiser les nanoparticules de TiO_2 et de DNP, la formation des agrégats est subjectif, même à une faible concentration ces nanoparticules peuvent former des agrégats.

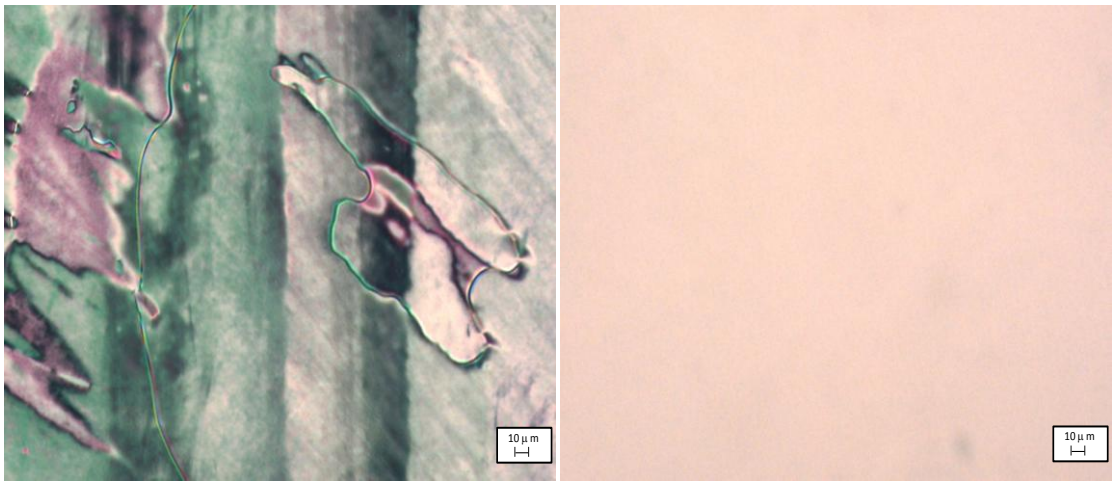
Dans le cas de 1% de nanoparticules de TiO_2 on remarque la présence d'agrégats d'une taille moyenne entre 5 et 30 μm. Certains ont l'aspect de chapelets, d'autres semblent se regrouper pour en créer de plus grands. Les objets apparaissent opaques dans l'image.

Ils ont des formes allongées aux contours nets. Les agrégats se retrouvent aussi bien dans la phase nématique que dans la phase isotrope sans changement de taille ou de forme. La densité et la dispersion d'agrégats est similaire dans les phases isotropes et nématiques.

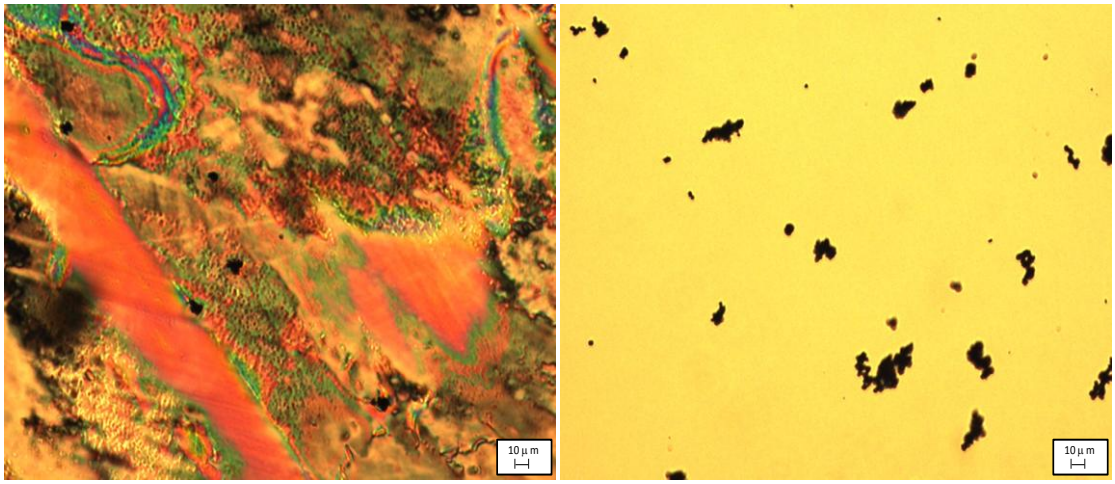
Les photographies des échantillons contenant du diamant montrent des objets différents. Ils sont transparents à la lumière, seuls les contours permettent de les distinguer montrant une différence d'indice de réfraction. Leurs formes est circulaires ou en bâtonnets et leurs tailles varient entre 1 et 5 μm. Des agglomérats plus importants (supérieurs à 20 μm) sont visibles et correspondent à un assemblage d'agrégats plus petits avec une densité et une dispersion d'agrégats similaire dans les deux phases isotropes et nématiques

En optique la différence essentielle c'est l'augmentation de la plage de la transition nématique-isotrope (T_{NI}).

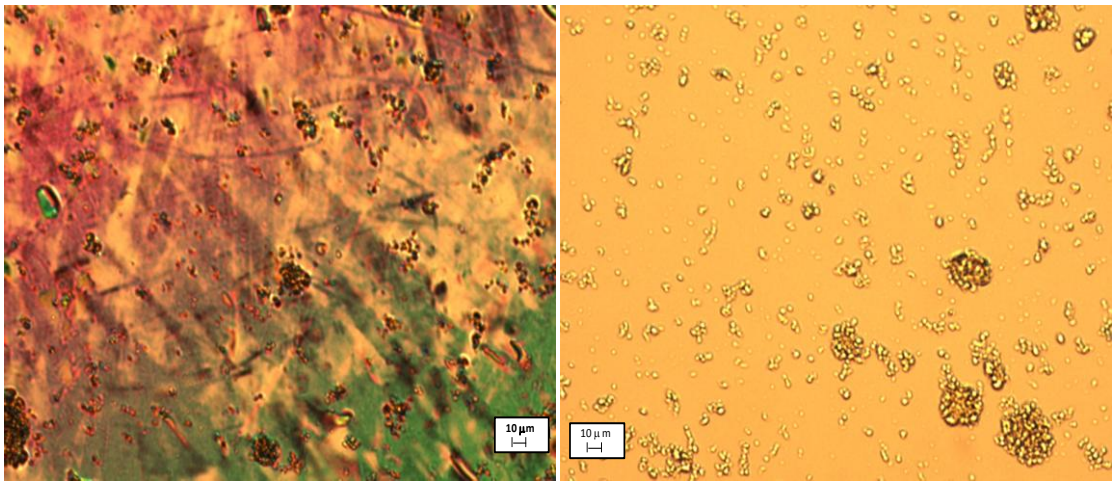
On a obtenu une plage de la transition nématique-isotrope entre 43°C et 61.6°C pour le cristal liquide E7 mélangé avec 1% de nanoparticules de diamant, alors que cette transition ne commence qu'à une température de 58.7°C dans le cas de cristal liquide E7 pur et elle se termine presque à la même température (T=61°C) que pour le mélange E7 avec 1% de diamant. Alors que dans le cas du E7 avec 1% de nanoparticules de TiO_2, la transition nématique-isotrope se fait dans les mêmes températures que le E7 pur, c'est ce qui est confirmé par la DSC (Figure III-8), ou on trouve que les pics de la T_{NI} apparaissent pratiquement dans les mêmes températures pour les deux cas.



E7 pur



E7+1%TiO_2



29°C **E7+1%DNP** 61°C

Figure III-29 : *Photographie MOP du E7 pur, E7+1%TiO_2, E7+1%DNP respectivement (phases nématique sur la gauche et isotrope sur la droite).*

2-2 Observations sur le système A*B/nanoparticules sous le microscope :

Avant polymérisation :

La Figure III-30 montre les photographies obtenues par le microscope optique de pré-polymère et du polymère A*B mélangé avec les nanoparticules de diamant et de TiO_2.

Avec une concentration de 1 % de diamant, des objets plus grands à ceux dans le cristal liquide sont observés dans le mélange pré-polymère, les agrégats sont de formes allongées toujours avec un contour lumineux, de tailles plus grandes par rapport à celles formés dans l'E7 qui varie entre 40 et 80µm. On remarque que les agrégats sont dispersés de façon équivalente dans l'échantillon.

Lorsqu'on passe aux nanoparticules de TiO_2 à une concentration de 1%, on retrouve des agrégats vaguement circulaires de diamètre inférieur à 10 µm mais en nombre moins important.

On observe également la présence d'amas beaucoup plus important. Leurs tailles varient de 20 µm à environ 60 µm.

Après polymérisation :

Quand on polymérise, la miscibilité diminue et donc on peut dire que la polymérisation force ces agrégats de séparer en phases.

Dans cette étude, le polymère A* B à été polymérisé en présence de nanoparticules sans le cristal liquide.

Dans le cas des nanoparticules de diamant à une concentration de 1%, la taille et la forme des agrégats dans le polymère sont semblables à celles du mélange pré-polymère. Une hétérogénéité dans la dispersion des agrégats dans les échantillons est observée, on remarque aussi que les agrégats ont doublé de volume après polymérisation.

La photographie des échantillons avec 1% des nanoparticules de TiO_2 montre l'absence de grands amas dans les échantillons est contrebalancée par une hétérogénéité dans la dispersion des agrégats. Dans certaines zones de l'échantillon il ya une présence d'une densité importante d'agglomérats, représentant la quasi-totalité de l'échantillon, alors que d'autres ont une dispersion plus classique.

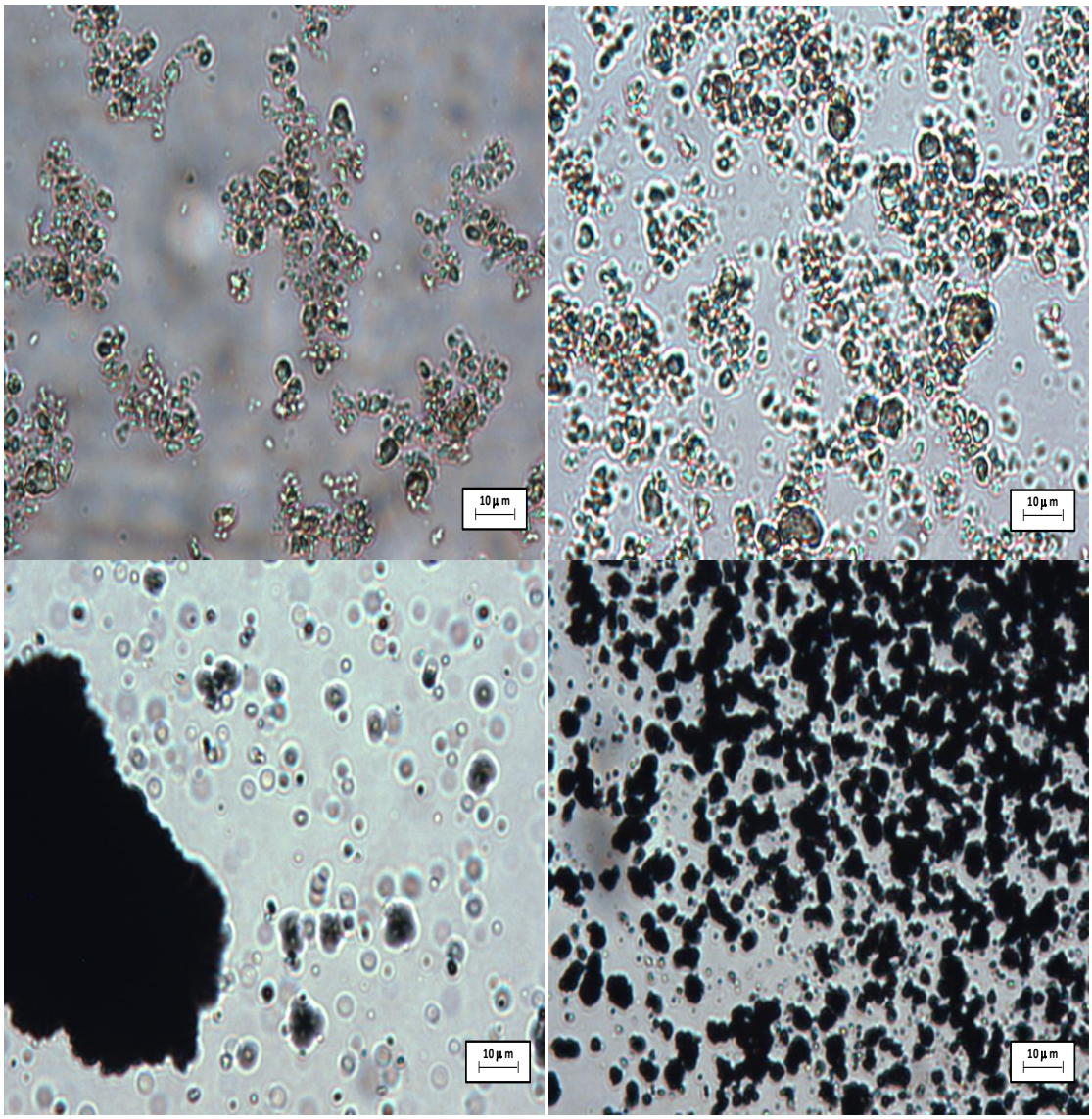


Figure III-30: *Photographie de A*B+1%DNP et A*B+1%TiO_2 respectivement.*

Sur la gauche les systèmes non polymérisés, sur la droite les systèmes polymérisés.

2-3 <u>Etude du système A*B/E7/DNP sous le MOP</u> :

La morphologie d'un film PDLC est caractérisée par une dispersion de gouttelettes de cristal liquide dans la matrice polymère. La Figure III-31 montre la morphologie d'un système A* B-E7 avec 60% en cristal liquide E7 et sans nanoparticule.

On remarque sur cette photographie les domaines de cristaux liquides en bleu. Les gouttelettes sont de forme sphérique ou allongée. Elles sont d'une taille d'environ 1 µm et semblent être dispersées de manière aléatoire dans la matrice polymère.

Une étude à plus fort grossissement serait nécessaire pour connaître la morphologie intime du film.

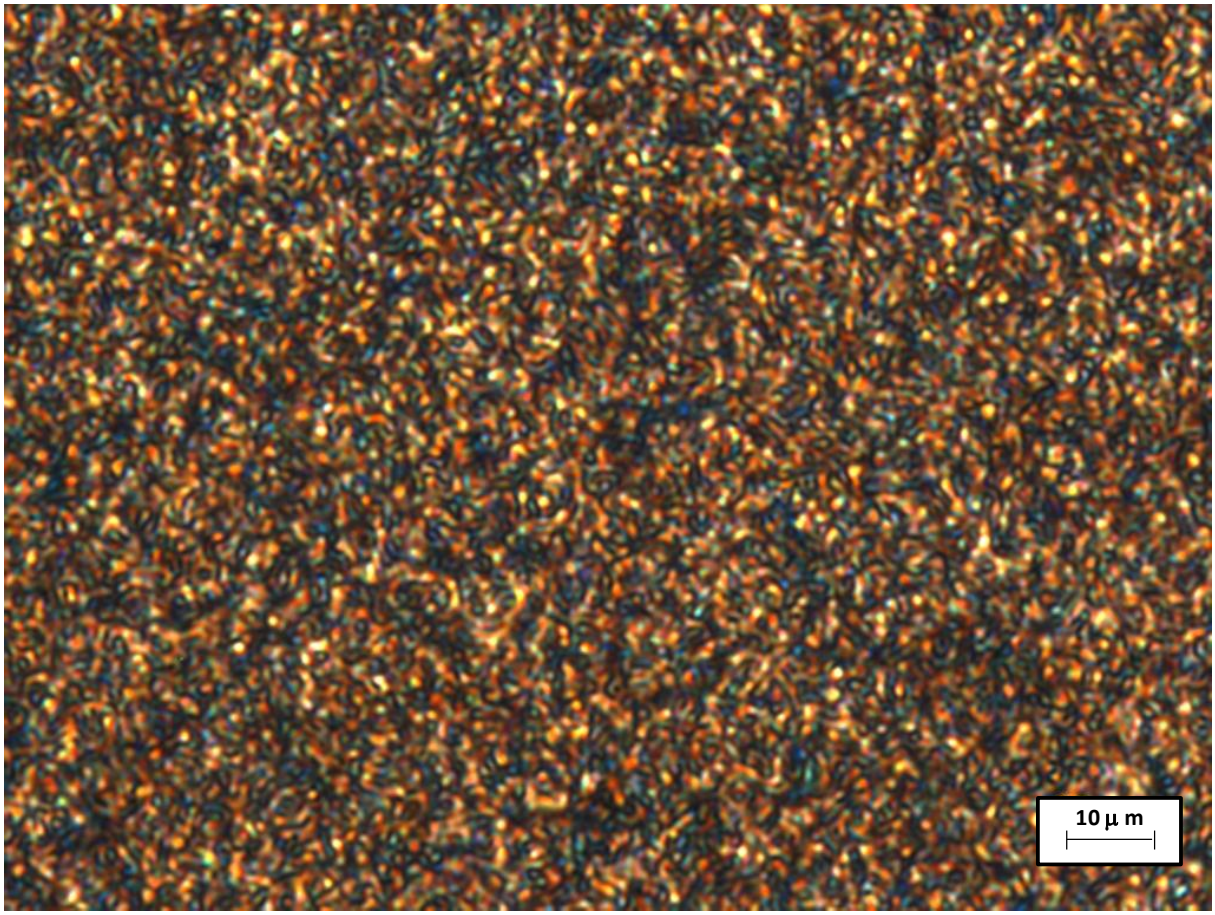


Figure III-31*:* *Photographie de A*B/E7 (40/60) polymérisé.*

Les systèmes A*B-E7 (40-60%) contenant 1% de nanoparticules de diamant et de TiO_2 (Figure III-32), présentent également des agrégats qu'ils étaient déjà présents dans le cristal liquide seul. Les échantillons contenant du TiO_2 montrent des agrégats opaques à la lumière du microscope tandis que ceux du diamant entraîne seulement un assombrissement du PDLC, les agrégats des nanoparticules ont une taille supérieure à la taille d'une gouttelette d'un cristal liquide.

Au niveau de la morphologie du PDLC en lui-même, la séparation de phase entre le A*B et le cristal liquide est relativement homogène, il semble que la répartition des gouttelettes soit similaire. Pour autant, les films contenant du DNP présentent des domaines de plus petite taille et en plus grand nombres.

Enfin la dispersion des résultats peut être expliquée par une répartition non régulière des agrégats ou des nanoparticules entre les différents systèmes. En particulier, la dispersion des agrégats de TiO_2 dans le polymère montre ce phénomène.

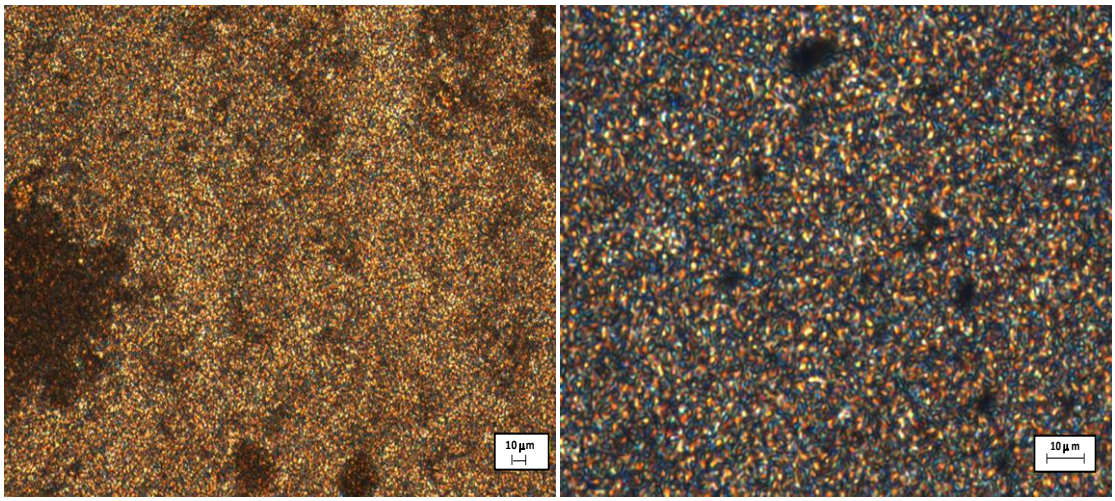
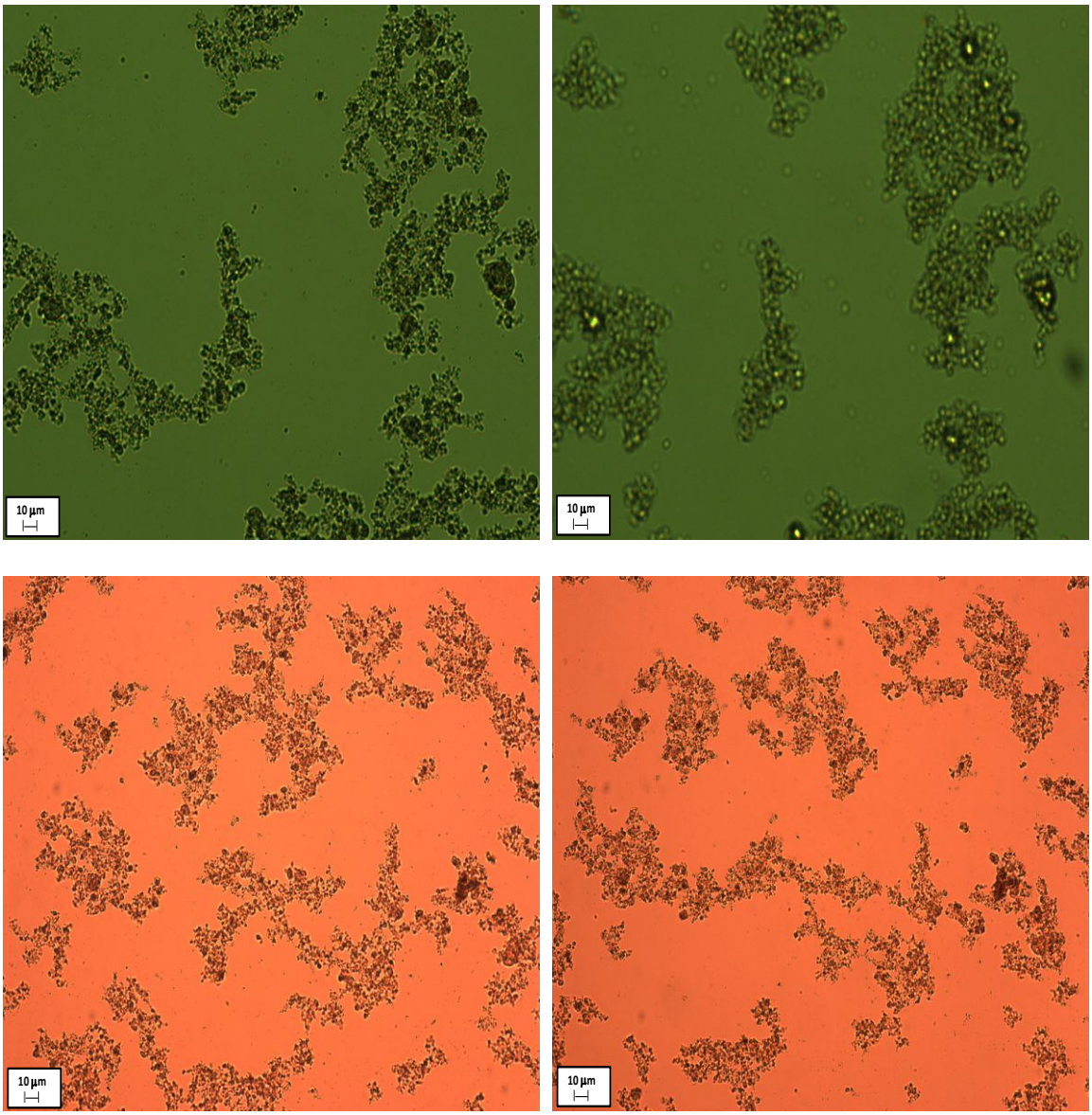


Figure III-32*: Photographie de système A*B-E7-DNP (39-60-1%) polymérisé sur la droite de la figure et le système A*B-E7-TiO_2(39-60-1%) polymérisé sur la gauche.*

2-4 <u>Etude sous MOP du système TPGDA/E7/DNP</u> :

Les deux photographies de la Figure (III-33) présentent le système TPGDA/E7/DNP sans polymérisation à une concentration de 50% en E7 et avec 1% de nanoparticules de diamant, pour une température ambiante sur la gauche et une température plus élevée sur la droite de la figure. On remarque qu'on a une seule couleur dans les deux états, ce qui peut être expliqué par le fait que le mélange est isotrope dès le début, on remarque aussi qu'on a toujours les agrégats de diamant qui ne changent pas leurs formes ni leurs tailles, mais un peu plus claire par rapport à celle obtenue à la température ambiante.

Sur la même figure on présente également la photographie du système TPGDA/E7/DNP pour une concentration à 70% en cristal liquide E7 et toujours à 1% de diamant qui montre la même chose comme pour le système à 50% en cristal liquide, malgré qu'on a une concentration de cristal liquide de 70% pour avoir une séparation de phases, par contre les agrégats de diamant pour le système à 70% en cristal liquide ont une taille plus petite (plus fine) et plus dispersée qu'avec le système à 50% en cristal liquide pour le même pourcentage de nanoparticules de diamant (1%).



27°C 65°C

Figure III-33: *Les photographies des systèmes non polymérisés TPGDA-E7-DNP(49-50-1%) et TPGDA/E7/DNP (29/70/1%) respectivement (à la température ambiante sur la droit et à la température plus élevée sur la gauche).*

Ces observations sont limitées par la résolution du microscope optique. Une description plus précise de la morphologie, notamment sur les tailles et les formes des domaines de cristal liquide ou les agrégats des nanoparticules, nécessite une technique ayant un meilleur grossissement comme le microscope électronique à balayage par exemple.

3. Etude Electro-optique

3-1 Etude du système A*B/E7 :

3-1.1 Influence de la concentration en nanoparticules :

Cette partie du travail est consacrée à l'étude de l'influence de la concentration des nanoparticules sur le système. Pour se faire, les valeurs caractéristiques des réponses électro-optiques qui sont T_{off}, T_{on}, V_{10}, V_{90} et ΔV_{50} seront analysées en fonction de l'épaisseur des films pour des systèmes contenant de 0,5% à 2% de nanoparticules et sans nanoparticules.

Le diamant ainsi que le dioxyde de titane ont été utilisés comme nanoparticules pour cette partie.

- ***Effet sur les transitions à l'état Off :***

Comme on avait déjà vue dans le chapitre II, la transmission à l'état Off d'un film PDLC est sensible à l'épaisseur de l'échantillon.

La transmission T_{off} dépend aussi de la bonne dispersion des cristaux liquides dans la matrice polymère, plus le nombre de gouttelettes sera important, plus T_{off} sera faible, il en est de même pour σ.

a) Dans le cas des nanoparticules de diamant :

Nous avons utilisé différents films PDLC ayant des épaisseurs comprises entre 2 et 45µm pour des systèmes A*B/E7 sans et avec des nanoparticules de diamant à des concentrations de 0,5%, 1%, 1,5% et 2%. Sur la Figure III.34 les valeurs de T_{off} (en échelle logarithmique) sont représentées pour chaque échantillon étudié ainsi que les tendances de chaque système cité précédemment.

Le T_{off} de ce système (A*B/E7) sans nanoparticule diminue de manière exponentielle lorsque l'épaisseur des films augmente comme celui des autres systèmes. Cette diminution est comprise entre 20 et 30% pour les faibles épaisseurs et entre 1 et 10% pour des échantillons plus épais (au dessus de 20µm).

Pour les systèmes ayant une concentration en nanoparticule entre 0.5 et 1.5%, les valeurs de T_{off} semblent suivre celles sans particules jusqu'à une épaisseur d'environ 25µm. Au-delà, les T_{off} divergent. Pour des concentrations de 0.5 et 1% en diamant T_{off} reste proche du système initial mais la transmittance est plus basse quand même.

La différence est encore plus grande dans le cas du système avec 1.5% de diamant.

Le système contenant 2% de diamant montre une évolution de T_{off}. Ce système est différent des autres dès les faibles épaisseurs avec des valeurs proches de 10% pour des films d'épaisseur inférieure à 5µm. La diminution des valeurs de T_{off} est beaucoup plus rapide que les autres systèmes. La dispersion des résultats pour le système à 2% est à prendre en compte dans cette analyse.

On trouve, en effet, pour une épaisseur d'environ 8µm des échantillons ayant un T_{off} de 0.1% alors que pour la même épaisseur, on trouve un échantillon avec un T_{off} cent fois plus élevé. De plus, certains échantillons suivent l'évolution du système sans nanoparticules.

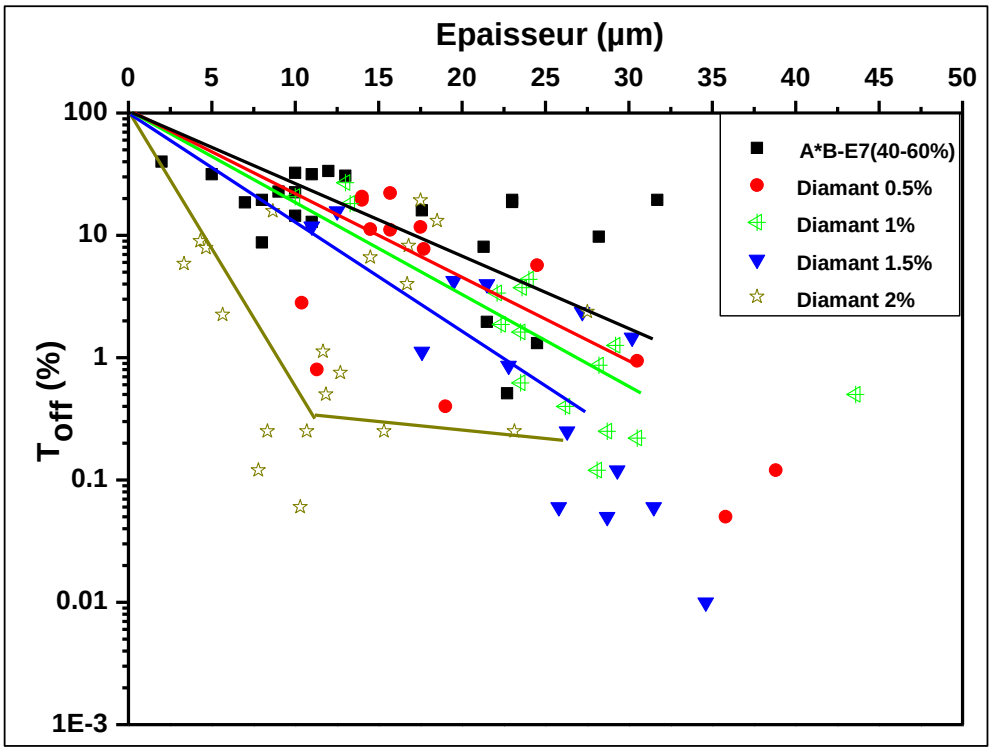


Figure III-34 : *Evolution de la transmittance à l'état OFF en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour des systèmes A*B/E7(40/60%) avec une concentration en nanoparticules de diamant comprise entre 0.5 et 2%.*

On peut donc conclure à la lumière de ces résultats, qu'avant une épaisseur critique de 25 µm, l'introduction de nanoparticules de diamant à des concentrations inférieures à 1.5 % influe peu sur T_{off}. Cette transmission reste gouverner par la dispersion de cristaux liquides dans la matrice polymère. Au-delà de 25 µm, la dispersion des nanoparticules dans le PDLC va améliorer l'opacité de l'échantillon. La diminution de T_{off} est d'autant plus importante que la concentration en particules est grande. La transmission des échantillons est fortement

perturbée lors de l'introduction de 2 % de diamant, cela a été remarqué pour toutes les épaisseurs.

b) Dans le cas des nanoparticules de dioxyde de titane *:*

La Figure III.35 montre les variations de T_{off} (en échelle logarithmique) en fonction de l'épaisseur du film PDLC pour des systèmes contenant entre 0 et 2 % en masse de nanoparticules de TiO_2. Les épaisseurs de films utilisés sont comprises entre 2 et 45 µm.

L'étude de T_{off} montre 2 types de tendance pour la variation de T_{off} en fonction de l'épaisseur. Dans un premier temps, on remarque que tous les échantillons ont leur T_{off} qui diminue de manière exponentielle lorsque l'épaisseur augmente, mais de manière différente.

Les échantillons contenant 2 % de nanoparticules de TiO_2 ont un T_{off} qui décroît de façon beaucoup plus rapide. Ainsi lorsque l'on passe d'un échantillon de 4 µm à un autre de 15 µm pour le système à 2%, on divise T_{off} par 100 alors que dans le même intervalle, la valeur de T_{off} pour les autres systèmes n'est divisée que par 3.

Pour les systèmes contenant une quantité qui est égale ou inférieur à 1.5 % de nanoparticules, T_{off} ne semble pas influencer par celle-ci. En effet, les variations de T_{off} sont dans les mêmes limites avec ou sans TiO_2.

On remarque également que pour des épaisseurs supérieures à 10 jusqu'à 15 µm, l'écart entre l'évolution du T_{off} du système à 2% et celle des autres systèmes est réduit, les valeurs semblant atteindre un plateau pour une transmission de 0.1 %.

Le manque de valeur pour les films d'épaisseur supérieure à 20 µm dans le cadre du système contenant 2 % ne nous permet pas de confirmer la validité de la dernière affirmation.

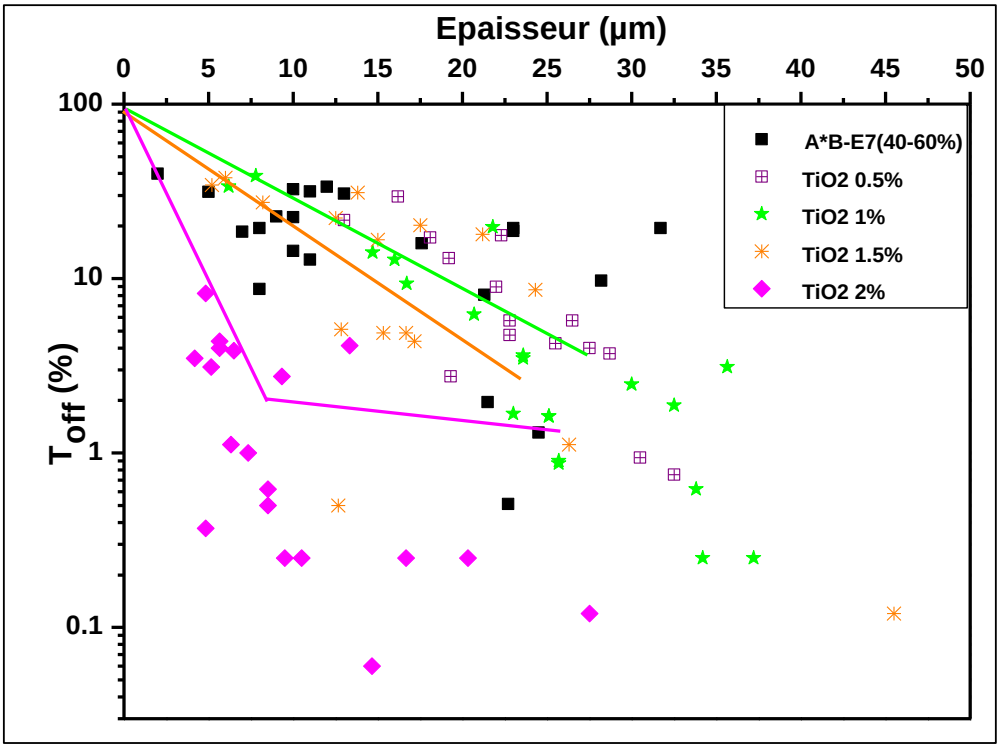


Figure III-35 : *Variation de T_{off} en fonction de l'épaisseur des films PDLCs pour des systèmes A*B/E7(40/60%) avec une concentration en nanoparticules de TiO_2 comprise entre 0.5 et 2 %.*

L'introduction des nanoparticules de dioxyde de titane n'influe donc pas sur les valeurs de T_{off} qu'à partir d'une concentration de 2 % en masse. Avant d'atteindre cette concentration la dispersion du cristal liquide reste l'aspect prioritaire de l'évolution de T_{off}.

L'introduction de 2% de TiO_2 vient perturber cette transmission. On peut émettre plusieurs hypothèses à ce sujet :

a) la dispersion des cristaux liquides, notamment la taille et le nombre des domaines de cristaux liquides ségrégés, peut être modifié

b) ou alors les nanoparticules vont former des domaines entravant le passage du faisceau lumineux.

➢ ***Effet sur les transitions à l'état On :***

La valeur de la transmission à l'état « On » est également importante lors de l'étude d'un système PDLC. La transparence à cet état est dans le cas des PDLC sans nanoparticules dépend de l'épaisseur des films, mais essentiellement de l'accord entre l'indice de réfraction de la matrice « n_m » et l'indice de réfraction ordinaire du cristal liquide « n_0 ». Ainsi si n_m et n_0

sont proches, on va avoir une valeur de T_{on} très importante, dans le cas contraire l'échantillon sera flou voir opaque.

a) Pour le système avec les nanoparticules de diamant *:*

La Figure III.36 présente les valeurs expérimentales de T_{on} (en échelle logarithmique) en fonction de l'épaisseur et les courbes de tendances exponentielles associées pour chacune des concentrations étudiées.

Les valeurs de T_{on} dans le système sans nanoparticules sont élevées, toujours supérieures à 80 % même pour une épaisseur supérieure à 30 µm, ce qui confirme la faible influence de l'épaisseur sur le T_{on}.

L'introduction des nanoparticules de diamant dans le système perturbe grandement l'état de transparence caractéristique de l'état « On » même pour de faibles épaisseurs. Ainsi, si l'on regarde des échantillons ayant une épaisseur d'environ 12µm, T_{on} pour le système sans nanoparticule est proche de 100% alors qu'il est a environ 60% de transmittance pour les systèmes contenant entre 0.5 et 1.5% de nanoparticules de diamant et avoisine les 10% seulement pour les systèmes contenant 2% de DNP.

L'écart entre les différentes situations s'accentue encore plus lorsque l'épaisseur du film est plus importante.

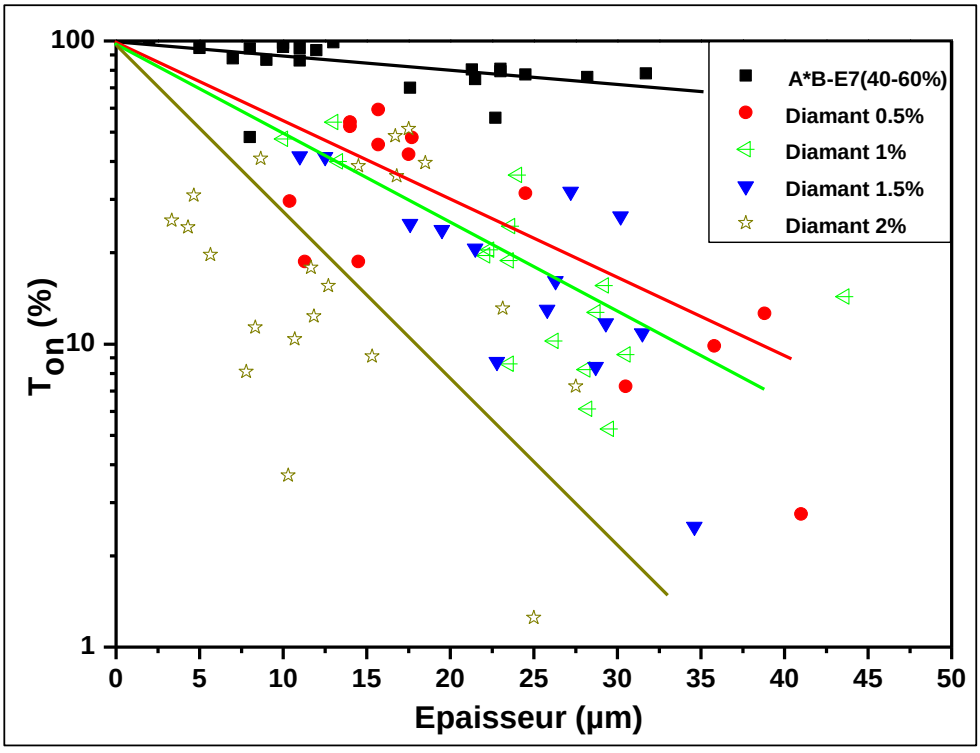


Figure III-36 *: Variation de la transmission à l'état ON en fonction de l'épaisseur d'échantillon de A*B/E7 contenant différentes concentrations de nanoparticules de diamant.*

Si on s'accentue sur l'influence de la variation de la concentration en nanoparticules, on remarque que l'évolution de T_{on} pour 0.5%, 1% et 1.5% est assez similaire bien que le T_{on} du système à 0.5% de diamant est plus élevé que les deux autres.

Le système contenant 2% de nanoparticules est mise à part car T_{on} diminue plus vite avec l'épaisseur. Il faut encore une fois prendre en compte la grande dispersion que provoque le système à 2%.

b) Pour le système avec les nanoparticules de dioxyde de titane *:*

Les valeurs expérimentales de T_{on} pour les différentes concentrations de nanoparticules de TiO_2 ajoutées au système A*B/E7 ainsi que les courbes de tendance associées sont présentées sur la Figure III.37.

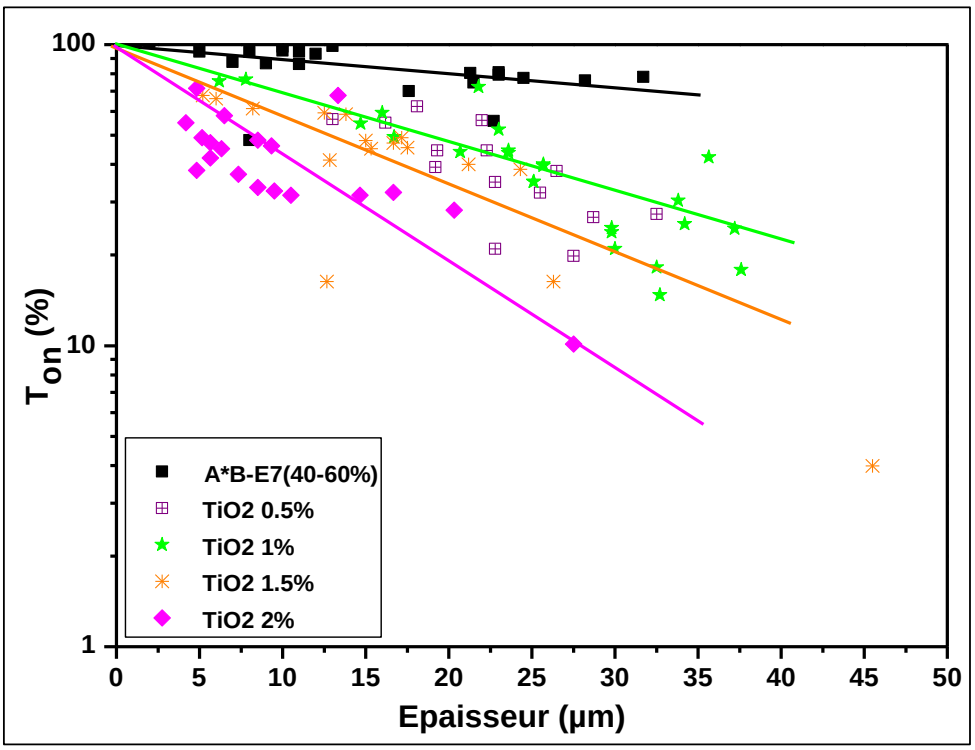


Figure III-37 : *Variation de la transmission à l'état ON en fonction de l'épaisseur d'échantillon de A*B/ E7 contenant différentes concentrations de nanoparticules de TiO_2.*

De la même manière que les nanoparticules de diamant, le TiO_2 entraine une diminution non négligeable de la valeur de T_{on} avec un différentiel de plus de 50% pour les échantillons les plus épais. On remarque également que plus la concentration des nanoparticules augmente, plus la diminution de T_{on} avec l'accroissement de l'épaisseur est rapide, sauf pour les

systèmes contenant 0.5 et 1% de TiO_2 qui ont à peu près la même évolution vis-à-vis de l'épaisseur. Cette évolution se fait sous la forme d'une exponentielle décroissante, comme pour toutes les valeurs de transmission aussi bien à l'état « Off » qu'à l'état « On ».

L'influence de la concentration des nanoparticules de TiO_2 sur la transmission à l'état « On » est donc bien confirmer. On remarque que aussi bien dans le cas du diamant que dans celui du TiO_2, plus on rajoute des nanoparticules dans le mélange précurseur, plus la diminution de T_{on} en fonction de l'épaisseur est importante. Ce phénomène est peut être du à :

- Les nanoparticules changent la taille et la forme des domaines de cristal liquide ce qui pourrait être vérifié par une étude en microscopie électronique à balayage qui n'est pas effectuée ici.
- Les nanoparticules perturbent la concordance entre l'indice de réfraction de la matrice et celui des cristaux liquides en changeant l'un des deux ou bien toutes les deux.
- Enfin les agrégats formés par les nanoparticules sont d'une taille qui entrave le passage de la lumière d'où une opacité accrue de l'état « Off » ou alors d'une taille pouvant diffuser la lumière incidente. Une étude en microscopie optique peut aider à confirmer cette hypothèse.

- ***Etude du paramètre V_{90}-V_{10} :***

Le paramètre V_{90}-V_{10} est un paramètre intéressant car il permet de juger des pentes de montée et de descente du film PDLC. Ainsi un film ayant un V_{90}-V_{10} faible, de l'ordre de 10 volts, aura une réponse électro-optique très abrupte, passant de l'état « Off » à l'état « On » dans un intervalle de tension très petit alors qu'un échantillon ayant un V_{90}-V_{10} plus élevé aura une réponse beaucoup plus large sur l'échelle de voltage. Dans ce cas, l'intervalle pour passer de l'état « Off » à l'état « On » sera plus grand et la pente de la courbe sera moins importante.

Pour étudier l'effet de la concentration des nanoparticules sur V_{90}-V_{10}, les films contenant entre 0.5 et 2% de diamant ont été choisis. La Figure III.38 présente les résultats obtenus en fonction de l'épaisseur.

Les PDLC sans nanoparticule montrent une valeur de V_{90}-V_{10} faible. Ces valeurs sont comprises entre 4 volts pour un échantillon de 5µm à 25Volts pour un échantillon de 32µm. Une tendance à l'augmentation peut également être observée lorsque l'épaisseur augmente.

L'introduction de nanoparticules de diamant dans le système entraîne une élévation immédiate de V_{90}-V_{10}. Il semble donc que le phénomène ne dépend pas de la quantité de nanoparticules dans le système mais de leur présence ou non. Ceci est à relativiser car la dispersion de V_{90}-V_{10} est importante, avec une fourchette de 30Volts pour des échantillons ayant la même épaisseur et la même quantité de nanoparticules. Des échantillons donnent d'ailleurs des valeurs de V_{90}-V_{10} qui sortent complètement du fuseau de réponse notamment pour des faibles épaisseurs.

Les valeurs V_{90}-V_{10} augmentent rapidement avec l'épaisseur lors de l'introduction des nanoparticules de diamant. Ils passent de 40 à plus de 100Volts pour une épaisseur allant de 5 à 35µm.

L'augmentation des valeurs de V_{90}-V_{10} peut être reliée à la dispersion de la taille des domaines ségrégés de cristal liquide dans la matrice [222]. On passe d'une situation à caractère mono-disperse dans le cas de film PDLC sans nanoparticule à une dispersion beaucoup plus élevée à cause de l'introduction des nanoparticules.

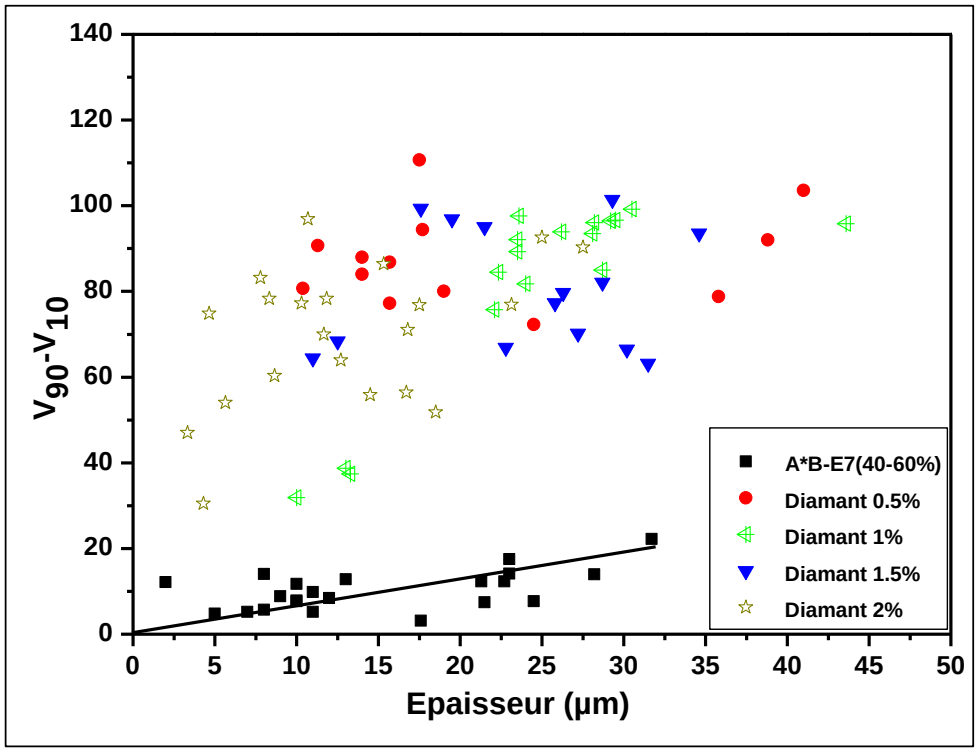


Figure III-38 : *Variation de V_{90}-V_{10} en fonction de l'épaisseur pour le système A*B/E7/diamant.*

On remarque également que plus l'épaisseur de l'échantillon augmente, plus cette dispersion est accentuée. Pour autant la concentration des nanoparticules n'a pas d'effet sur la dispersion des tailles de domaines de cristal liquide.

3-1.2 Influence du type de nanoparticules :

Après avoir vu l'impact du changement de la concentration des nanoparticules dans la composition des films PDLC, on peut se demander si le changement de type de nanoparticule peut également influencer la réponse électro-optique du film et de quelle manière ?

Pour répondre à cela, nous proposons d'étudier les variations de T_{on}, T_{off}, V_{10}, V_{90} et V_{90}-V_{10} en fonction de l'épaisseur avec l'introduction dans le système de diamant et de dioxyde de titane.

a) Cas de la transmission à l'état « Off » *:*

La Figure III.39 représente l'évolution en fonction de l'épaisseur de la transmission à l'état opaque « off » des échantillons contenant respectivement 0.5 et 2% de nanoparticules de diamant et de TiO_2.

Pour une concentration de 0.5%, il existe une certaine difficulté à séparer les deux types de nanoparticules car les valeurs de T_{off} suivent les mêmes variations.

On peut remarquer qu'à des épaisseurs de films supérieures à 20µm, une séparation en deux groupes peut être faite. D'un coté, les films contenant du TiO_2 suivent l'évolution du système sans particule alors que ceux contenant du diamant ont des valeurs de T_{off} légèrement plus basses.

Le cas avec des concentrations de 2% de nanoparticules est totalement différent. Chaque type de nanoparticules a une évolution différente. Ainsi dès les faibles épaisseurs, la transmission à l'état « Off » des échantillons contenant des nanoparticules se détache de celle sans nanoparticule. Si on trace T_{off} en fonction de l'épaisseur, on remarque tout de suite que les films contenant du TiO_2 ont un T_{off} qui diminue plus rapidement.

Le cas du diamant est particulier car la grande dispersion des résultats montre des valeurs de T_{off} qui s'incluent dans celle des échantillons sans nanoparticule mais également de valeur suivant celle du système avec TiO_2. Il est donc difficile de statuer sur ces valeurs.

Si l'on prend en compte que les tendances de chaque série, on remarque que les films PDLC contenant 2% de diamant ont un T_{off} compris entre ceux sans nanoparticules et ceux avec du TiO_2. Le système contenant du diamant est plus proche de celui avec du TiO_2.

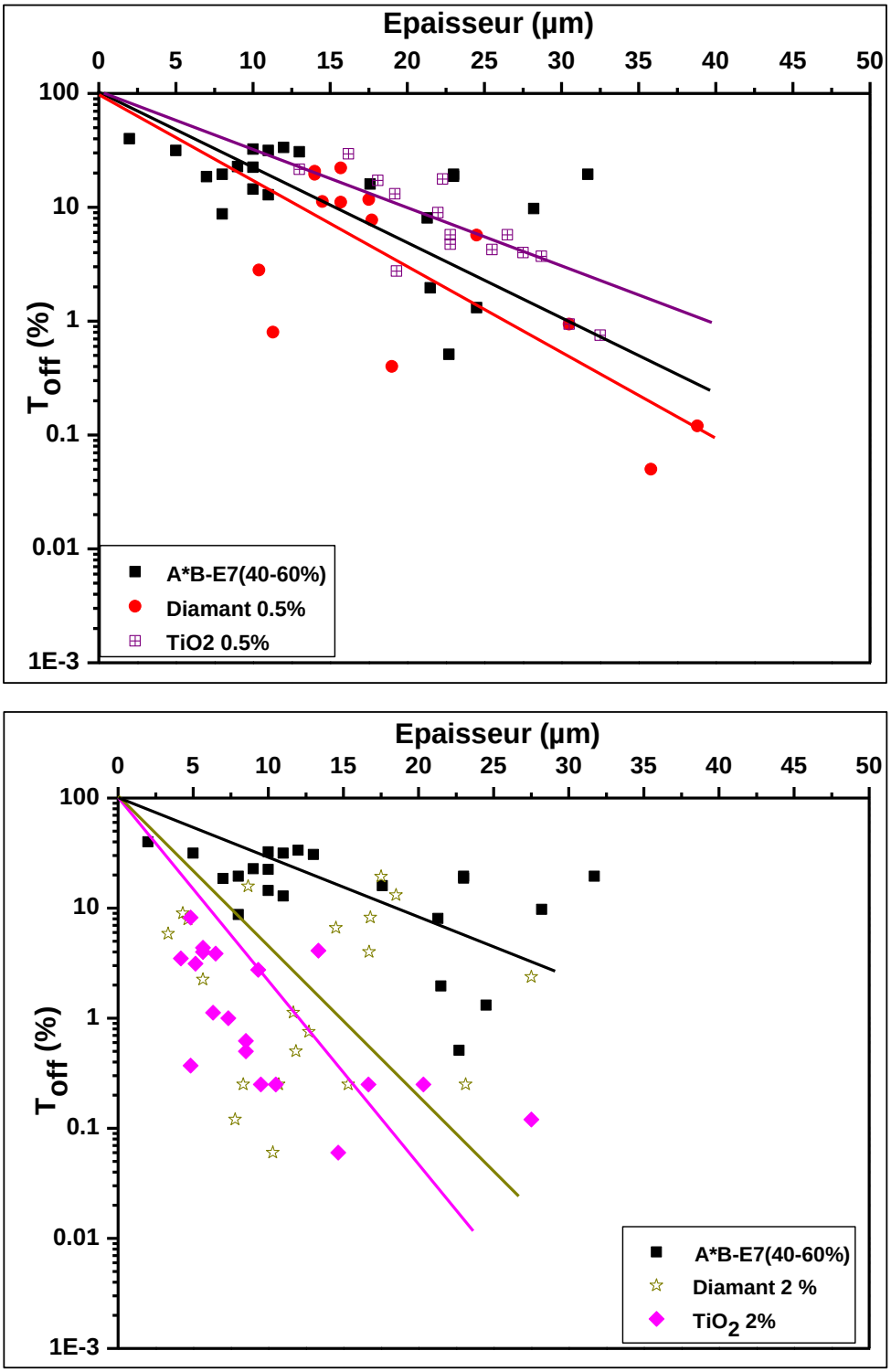


Figure III-39 : *Variation en fonction de l'épaisseur de la transmittance à l'état Off de divers films PDLC contenant a) 0.5% b) 2% de NP de diamant et TiO_2.*

b) <u>Cas de la transmission à l'état « On »</u> *:*

La comparaison de l'influence sur la transmission à l'état « On » des nanoparticules de diamant et de TiO_2 est étudiée dans ce paragraphe. Les variations de T_{on} en fonction de

l'épaisseur des films contenant 0.5 et 2% des nanoparticules citées auparavant sont présentées sur la Figure III.40.

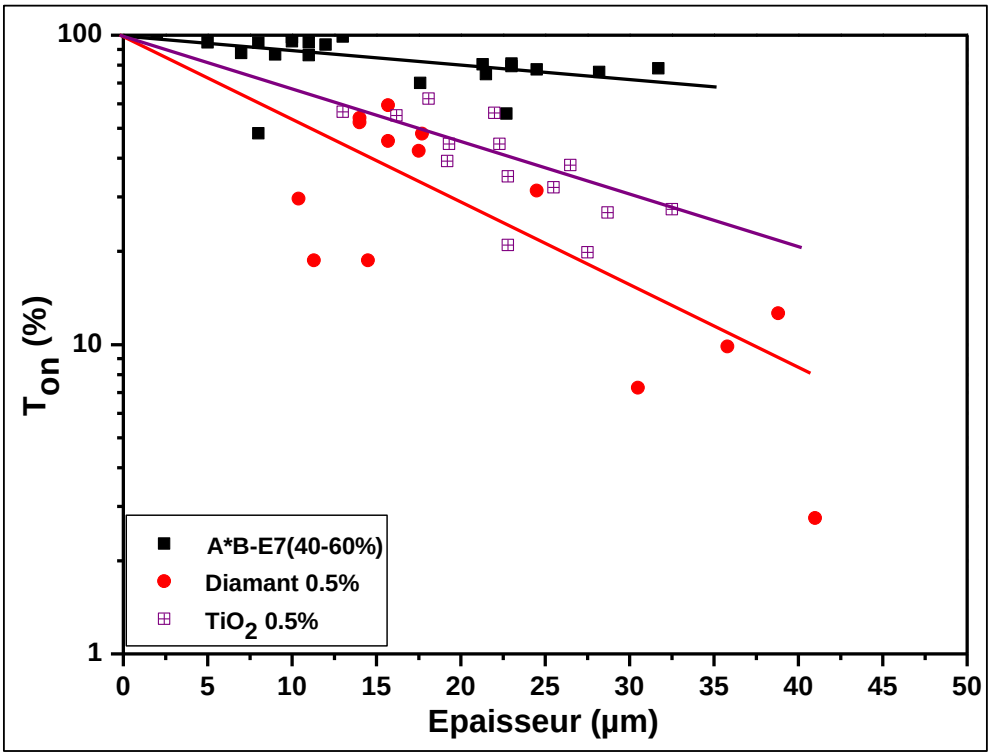
On remarque clairement que l'effet sur T_{on} n'est pas le même selon le type de nanoparticule utilisé. En effet même avec une concentration de 0.5 % l'évolution de T_{on} n'est pas la même entre le système contenant du diamant.

On se retrouve ainsi avec 3 faisceaux de valeurs de T_{on}, le premier correspond au PDLC sans nanoparticule, le second, avec des valeurs de T_{on} plus basses, correspond au film contenant du TiO_2 et le troisième (diamant) avec un T_{on} encore plus faible. Ces faisceaux se retrouvent aussi bien pour des concentrations de 0.5% que pour 2% de nanoparticules.

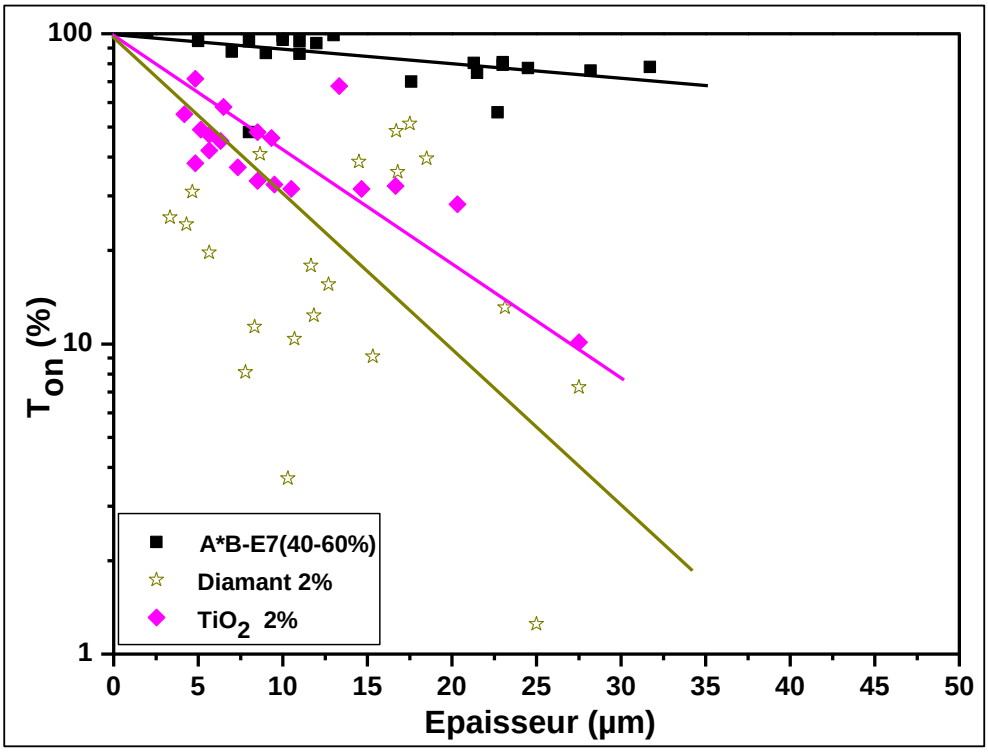
Ainsi pour le diamant à 0.5%, on passe d'un T_{on} proche de 50% pour des films de faible épaisseur à un T_{on} inférieur à 10% pour des épaisseurs supérieures à 30µm. Dans le même intervalle, T_{on} passe de 50 à environ 30% dans le cas du TiO_2.

L'écart est encore plus grand lorsqu'on ajoute 2% de nanoparticules au mélange.

Il est également à noter que certains points des systèmes contenant le diamant se superposent avec ceux du TiO_2.



(a)



(b)

Figure III-40 *: Evolution de T_{on} en fonction de l'épaisseur pour des systèmes contenant a)0.5% et b) 2% de diamant ou de TiO_2.*

c) Cas du paramètre V_{90} - V_{10} :

Le paramètre $V_{90} - V_{10}$ permet de faire le lien entre une réponse électro-optique et la morphologie du film PDLC. Nous avons vu précédemment que $V_{90} - V_{10}$ augmentait lors de l'introduction des nanoparticules, et ceci sans considération pour les concentrations des nanoparticules. Nous allons chercher maintenant à étudier les différences existantes entre l'introduction de nanoparticules de diamant et celle de dioxyde de titane. Pour cela, les différentes valeurs de $V_{90} - V_{10}$ ont été incluses dans 2 graphiques regroupant les résultats des films composés de 1% de nanoparticules d'une part et ceux contenant 2% d'autre part. La Figure III.41 présente les 2 graphiques.

Les variations de $V_{90} - V_{10}$ en fonction de l'épaisseur ne permettent pas de différencier les 2 systèmes contenant les nanoparticules. L'augmentation de $V_{90} - V_{10}$ est la même avec le diamant qu'avec le TiO_2. L'absence d'échantillons à des épaisseurs inférieures à 12µm pour le diamant et la dispersion des résultats rend la différenciation difficile.

Dans le cas des échantillons contenant 2% de nanoparticules, malgré une grande dispersion des résultats, on peut conclure que les valeurs de $V_{90} - V_{10}$ sont plus élevées dans le cadre du diamant que celui de TiO_2. L'écart entre les 2 systèmes se réduit également lorsque l'épaisseur du film augmente. On trouve 2 faisceaux de points qui se rejoignent vers la fin pour des échantillons de plus de 20µm. $V_{90} - V_{10}$ semble atteindre un plateau pour ces épaisseurs.

On peut donc distinguer 3 cas pour des échantillons d'une épaisseur similaire :

-Dans des systèmes contenant 1.5% de nanoparticules, la dispersion de la taille des domaines ségrégés est équivalente que le diamant ou le dioxyde de titane soit utilisé.

-Dans des films contenant 2% de nanoparticules et dont l'épaisseur est inférieure à 20µm, la dispersion de la taille des gouttelettes de cristaux liquides doit être plus grande avec du diamant qu'avec du TiO_2.

-Si l'on prend des échantillons d'une épaisseur supérieure à 20µm la dispersion est similaire entre les films contenant du diamant et ceux contenant du dioxyde de titane.

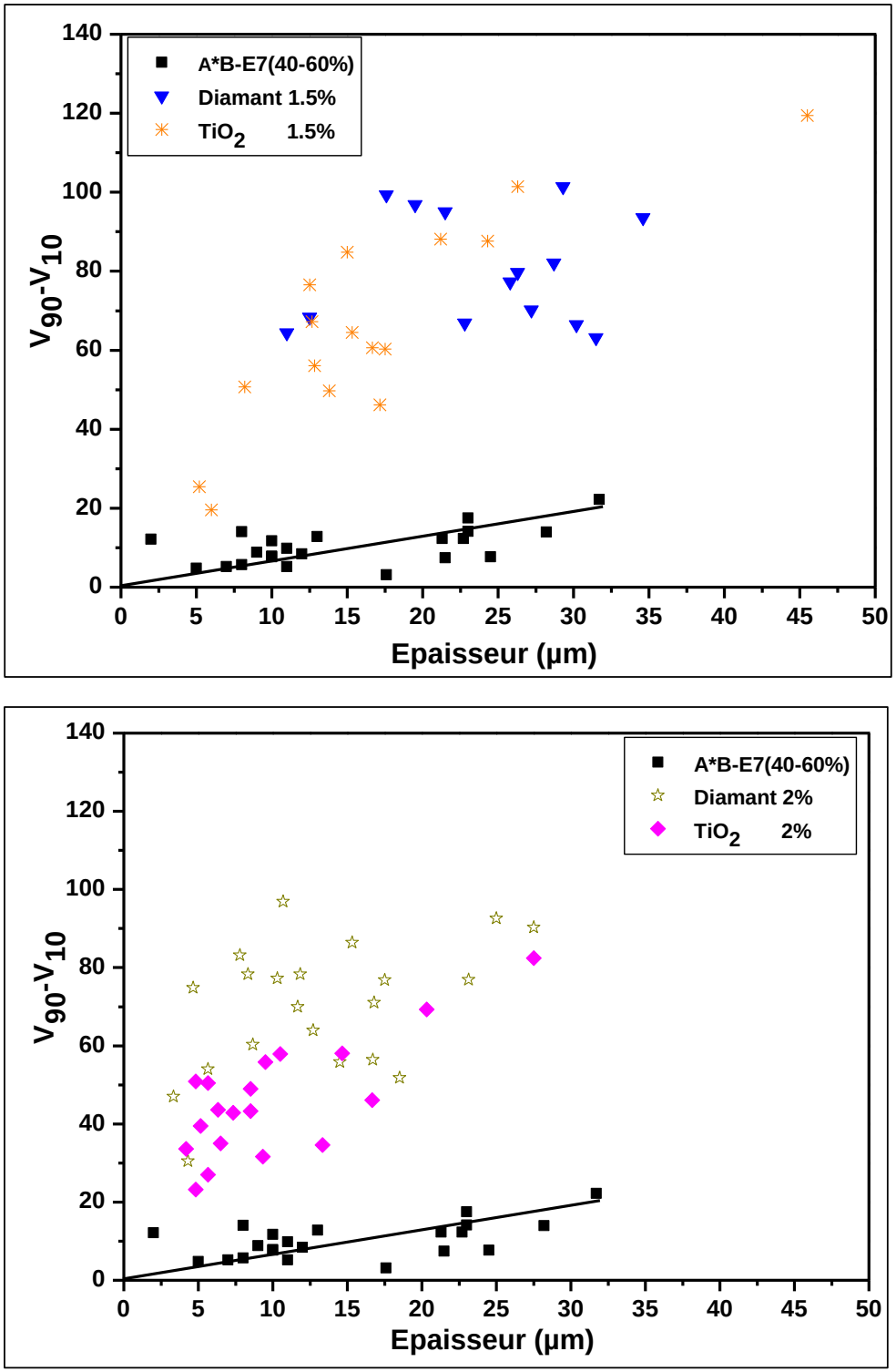


Figure III-41: *Variation de $V_{90} – V_{10}$ en fonction de l'épaisseur pour des systèmes ne contenant pas de nanoparticules ou avec 1.5% de NP et à 2% de NP.*

3-2 Etude du système TPGDA/E7 :

3-2.1 Influence de la concentration en nanoparticules :

Sur les transitions à l'état Off et à l'état On.

Les Figures 42.a et 42.b, montrent respectivement les transmissions T_{off} et T_{on} du système TPGDA/E7 (30/70%) sans et avec 0.5% et 1% de diamant en fonction de l'épaisseur du film.

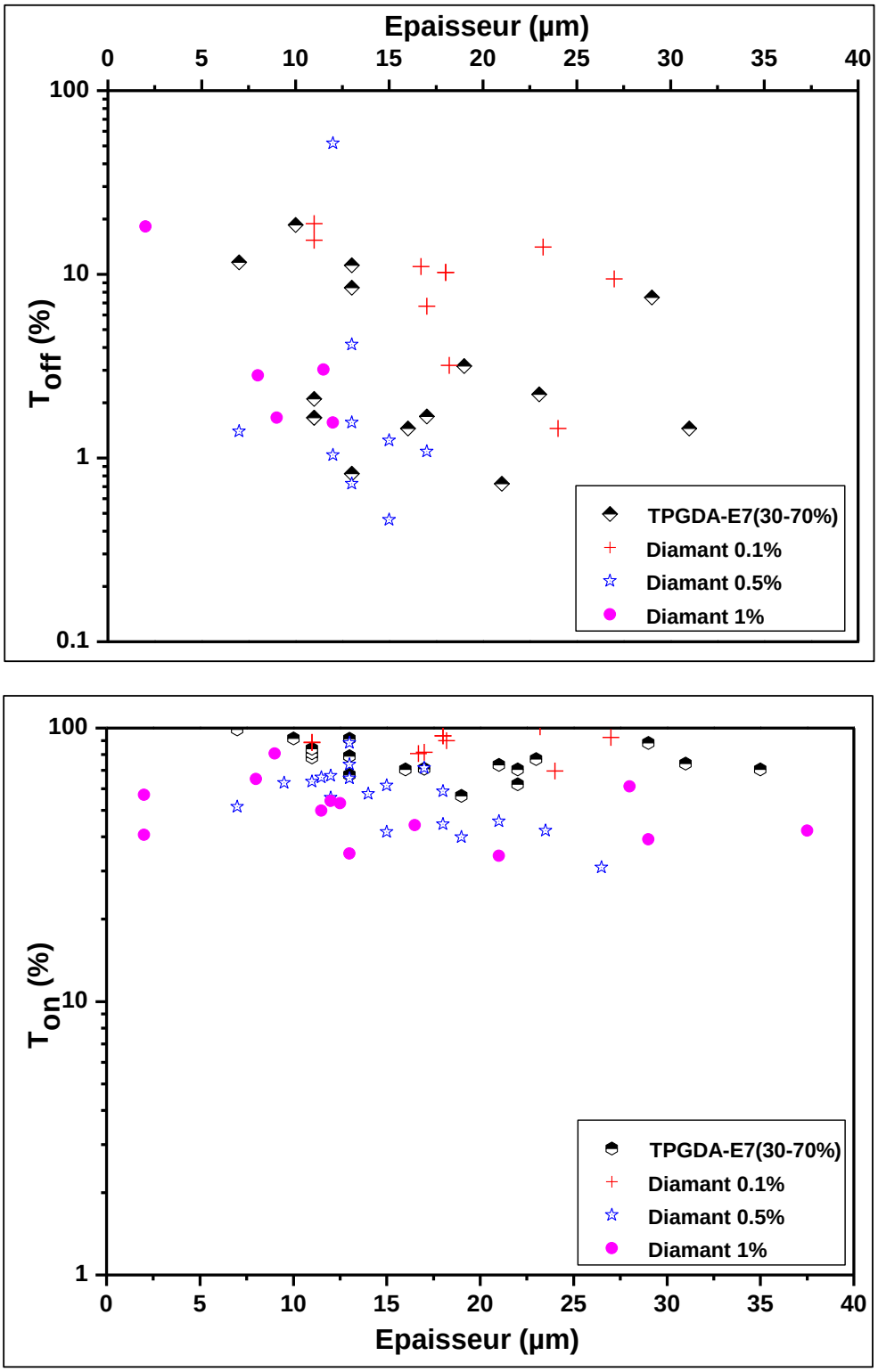


Figure III-42 : *Evolution de T_{off} et de T_{on} en fonction de l'épaisseur pour des systèmes TPGDA/E7(30/70%) contenant 0.1, 0.5et 1% de diamant.*

Dans les deux cas les valeurs des transmittances à l'état Off et ON diminuent avec l'épaisseur des films à l'introduction des nanoparticules de diamant. Néanmoins il existe une certaine dispersion des points qui peut être due à des erreurs de mesure de l'épaisseur des films ou à la trajectoire du faisceau incident selon s'il traverse ou pas les agrégats formés dans les systèmes avec diamant.

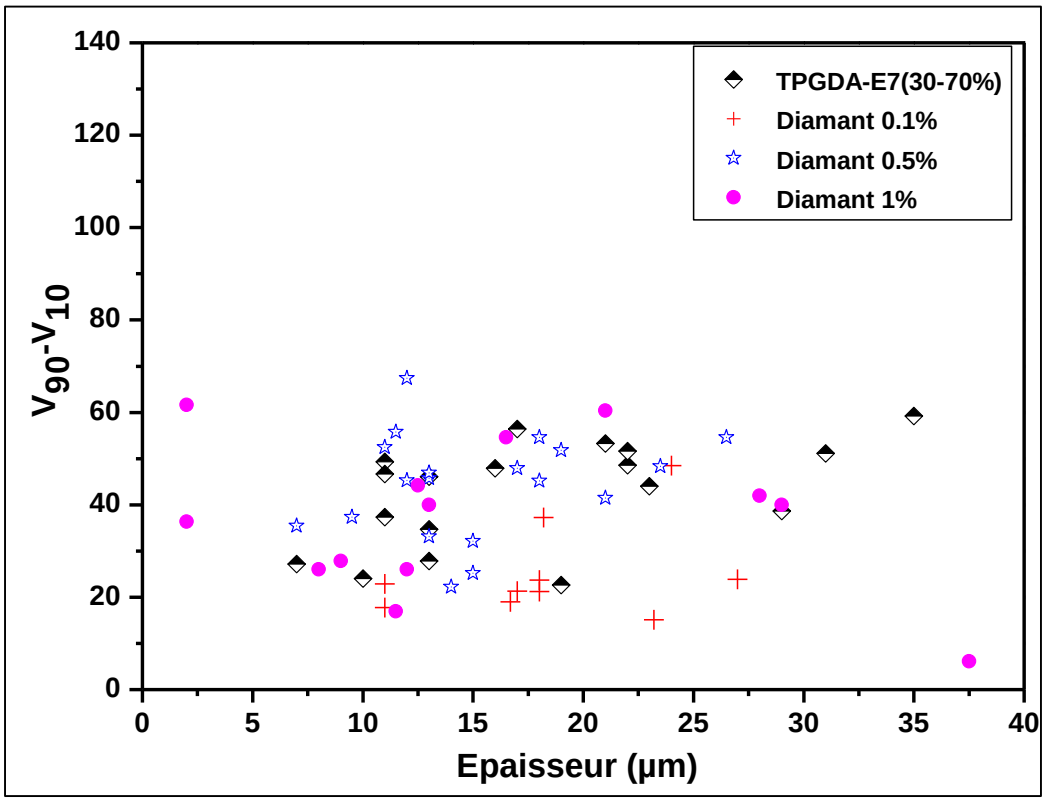


Figure III-43: *V_{90}-V_{10} du TPGDA/E7 (30/70) à différent pourcentage du nanoparticule de diamant.*

3-2.2. Effet de l'épaisseur du film sur les propriétés électro-optique :

La Figure III-44 montre une comparaison entre les courbes électro-optiques pour différentes épaisseurs du film du système TPGDA-E7 (30-70%). On remarque en premier lieu que plus l'épaisseur du film augmente, les plateaux des courbes de transmittance diminuent. (On atteint le plateau rapidement).

On peut remarquer aussi que la transmittance à l'état OFF est la même au début et à la fin du cycle pour le film le plus épais (e=23µm). Dans ce cas l'effet de mémoire trouvé dans d'autres travaux n'existe pas. Pour les deux autres films (7 et 13 µm) on observe un léger effet de mémoire.

Concernant la transmittance maximale T_{on} elle diminue avec l'épaisseur du film. La tension de seuil V_{10} et celle de saturation V_{90} augmentent sensiblement avec l'épaisseur. On peut noter que le cycle d'hystérésis ΔV_{H50} croît légèrement avec l'épaisseur des films.

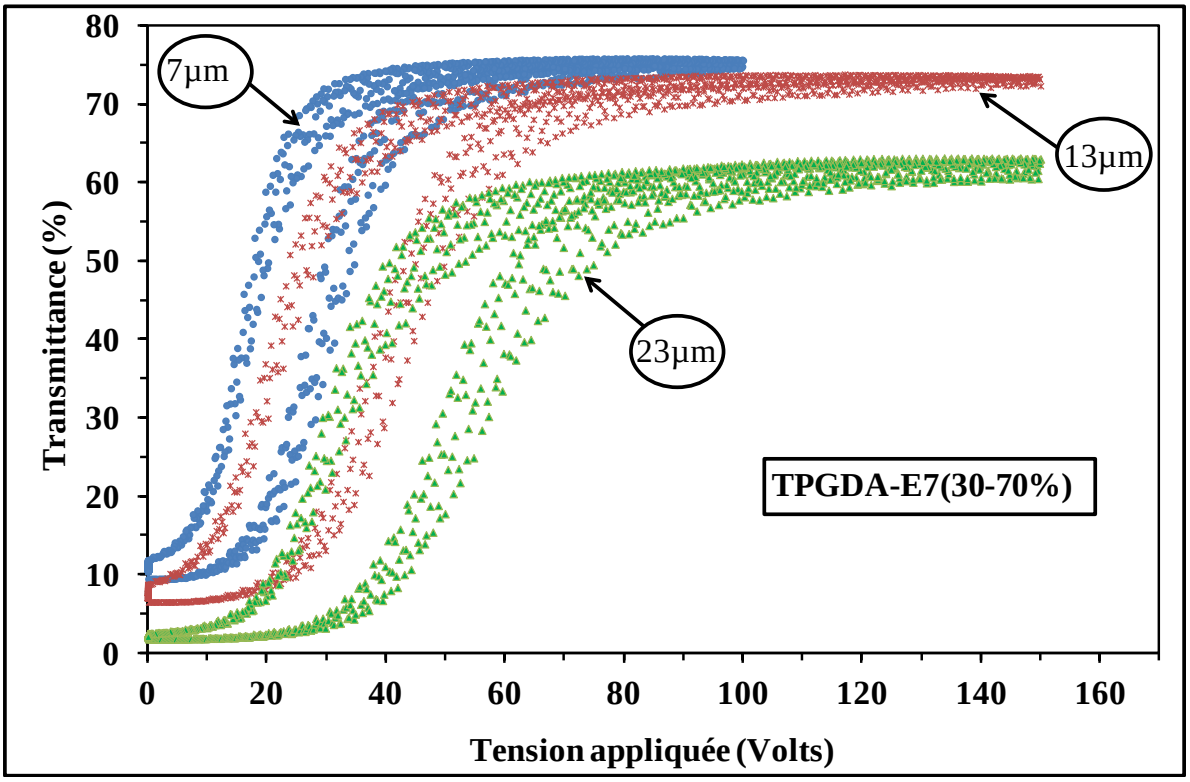


Figure III-44 *: Comparaison entre courbes électro-optiques pour différentes épaisseurs du film du système TPGDA-E7 (30-70%).*

a) Système TPGDA-E7-DNP (29.5-70-0.5%) :

La Figure III-45 représente l'effet de l'introduction de 0.5% de diamant dans le système TPGDA/E7 (30/70%) pour différentes épaisseurs du film**.** On constate en comparaissant avec le système sans diamant que les plateaux de transmittance diminuent avec l'ajout de ce dernier. Par exemple, le plateau de transmittance de la courbe du système TPGDA/E7 (30/70%) d'une épaisseur égale à 23µm a diminué de 47% en ajoutant 0,5% de diamant à ce mélange.

Concernant les effets de l'épaisseur, on peut noter que :

1. T_{on} diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des films,
2. V_{10}, V_{90} et ΔV_{H50} augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur des films,

3. Un effet mémoire très faible voir nul a été remarqué,
4. La courbe du système avec 23µm d'épaisseur présente un effet d'oscillations qui peut être dû à l'application de la tension alternative.

Ce dernier point peut être expliqué par le fait qu'à la fréquence du champ électrique alternatif appliqué (1000Hz), les molécules du cristal liquide n'arrivent pas à suivre le signal et ces dernières restent figées. Notons que cet effet a également été observé dans le cas des systèmes à 11 et 17µm d'épaisseur.

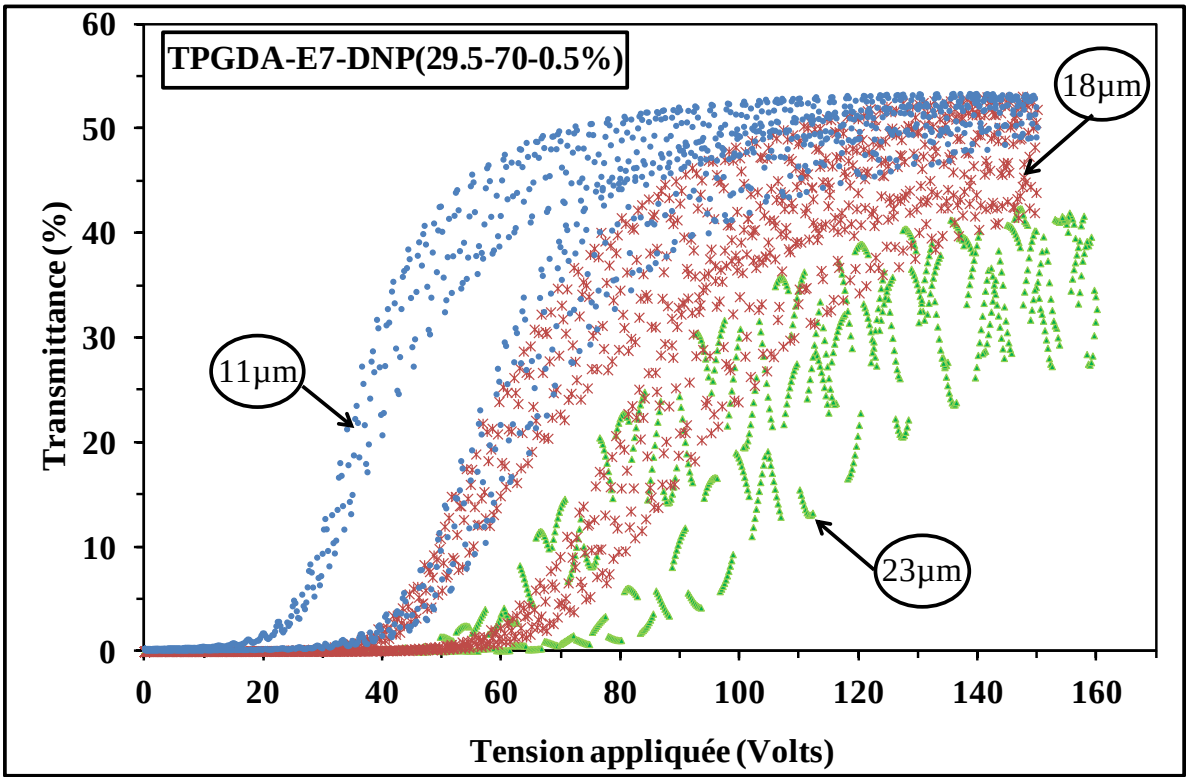


Figure III-45 : *Effet de l'introduction de 0.5% de diamant dans le système TPGDA/E7 (30/70%) pour différentes épaisseurs du film.*

b) Système TPGDA-E7-DNP (29-70-1%) :

La Figure III-46 illustre l'effet de l'introduction de 1% de diamant dans le système TPGDA/E7 (30/70%) pour différentes épaisseurs des films. Par comparaison avec les deux systèmes précédents, on constate nettement que les plateaux des transmittances des courbes ont diminué, aussi que les courbes sont séparées sans chevauchement. A titre d'exemple le plateau de transmittance de la courbe du système avec 1% de diamant d'épaisseur de 11µm a diminué de 22% par rapport au système à 0.5%.

A cet effet, on note aussi :

1. Une diminution plus importante du T_{on} avec l'épaisseur des films.
2. Une augmentation significative des valeurs de V_{10}, V_{90} avec l'épaisseur des films.
3. Un effet de mémoire inexistant.

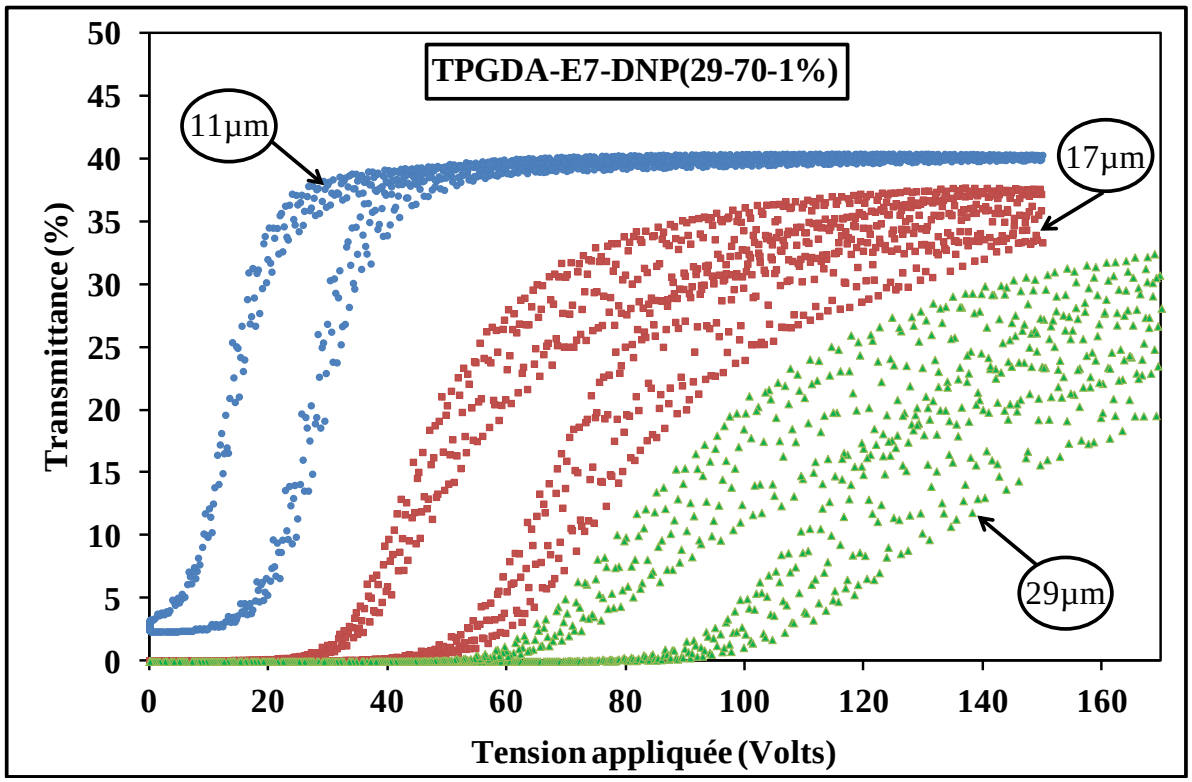


Figure III-46 *: Effet de l'introduction de 1% de diamant dans le système TPGDA/E7 (30/70%) pour différentes épaisseurs du film.*

D'après les observations faites sur les trois systèmes qu'on vient de voir, on note que l'ajout de nanoparticules de diamant a une influence non négligeable sur les propriétés électo-optiques des films PDLC. La présence du diamant dans un mélange TPGDA/E7 crée des agrégats qui empêchent le passage de la lumière et donc entraîne la diminution de la transmittance. Cette diminution est d'autant plus visible que la concentration des nanoparticules est importante, cela peut être dû soit à l'augmentation du volume des agrégats ou de leurs nombre.

Le diamant a aussi une incidence sur l'effet mémoire qui diminue ou disparaît lorsque celui-ci est introduit dans le mélange monomère /cristal liquide.

CHAPITRE IV

ETUDE DIÉLECTRIQUE

Dans l'étude présentée ci-après, nous nous sommes intéressés au confinement de nanoparticules de diamant dans les cristaux liquides et les films PDLCs dont les propriétés diélectriques seront étudiées dans ce chapitre.

1. Caractérisation par spectroscopie diélectrique :

La caractérisation diélectrique des cristaux liquides est habituellement effectuée après l'orientation des échantillons, obtenue à l'aide de différentes techniques telles que le dépôt d'un surfactant sur les lames avant l'introduction du matériau [223-225] ou l'application d'un champ électrique ou magnétique [223, 225-227]. Les deux configurations les plus courantes correspondent respectivement aux orientations planaire et homéotrope (Figure IV-1) qui peuvent être obtenues respectivement par dépôt du polyamide et d'un silane. Dans ces deux cas, le directeur moléculaire est respectivement perpendiculaire et parallèle au champ électrique de mesure et les permittivités mesurées sont notées $\varepsilon_{\perp}$ et $\varepsilon_{//}$. Dans certains travaux, des mesures ont été effectuées dans des configurations intermédiaires : l'angle entre le champ électrique de mesure et le directeur moléculaire est compris entre 0° et 90° [228, 229]. Dans notre cas, nous avons effectué les mesures diélectriques sans traitement particulier favorisant l'une des deux orientations, ceci afin de comparer les propriétés diélectriques du cristal liquide avec celles des PDLCs obtenues dans les mêmes conditions (sans orientation). En effet, dans un PDLC, les molécules du cristal liquide sont orientées à l'intérieur de la gouttelette mais cette orientation diffère d'une gouttelette à une autre sur l'ensemble de l'échantillon. A l'échelle macroscopique, le PDLC est donc considéré non orienté.

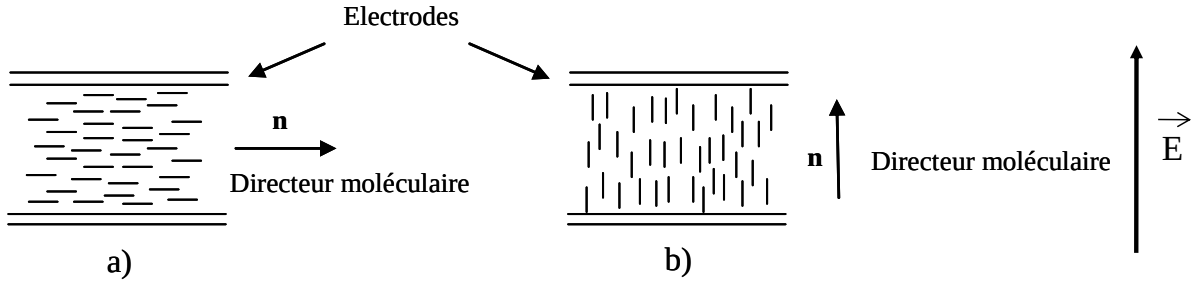


Figure IV-1*: Orientations planaire (a) et homéotrope (b) pour une phase nématique.*

2. Etude des matériaux initiaux :

2-1. Etude des cristaux liquides, monomères et polymères :

Les mesures diélectriques ont été effectuées sur plusieurs échantillons à différentes épaisseurs, fixées par des cales de mica. Nous présentons comme exemple sur la Figure IV.2

les spectres diélectriques du cristal liquide E7 obtenus à la température ambiante (25°C) dans la gamme de fréquence 20Hz-1MHz. Les résultats obtenus sont reproductibles.

Les valeurs de la permittivité statique mesurées sur les différents échantillons sont du même ordre de grandeur et comprises entre 4,9 et 5. Notons que ces valeurs sont proches de celles rapportées dans la littérature dans le cas d'une orientation planaire. Ceci nous permet donc de supposer que l'orientation des échantillons préparés est planaire. La conductivité, détectée en basses fréquences sur la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe, est égale à 3,6nS/m. Le cristal liquide présente une relaxation diélectrique de faible amplitude et de fréquence de relaxation supérieure à 1MHz. Ce mécanisme correspond à un mouvement de libration des molécules autour de leur axe transversal (Figure IV-3). Rappelons que les relaxations diélectriques observées dans des configurations parallèle et perpendiculaire parfaites sont respectivement liées aux rotations des molécules autour du grand et du petit axe de la molécule (Figure IV.3). Ces relaxations sont liées à la réponse des composantes longitudinale et transversale du moment dipolaire des molécules présentes dans le mélange (Figure IV.4). Ces moments dipolaires sont principalement dus au groupement terminal fortement polaire (μ_{CN}≈4 Debye [230]). De plus, dans la molécule du cristal liquide 8OCB, la chaîne aliphatique présente un moment dipolaire formant un angle θ avec l'axe longitudinal (θ=72°, μ_{OCH3}≈1,28 Debye [230]).

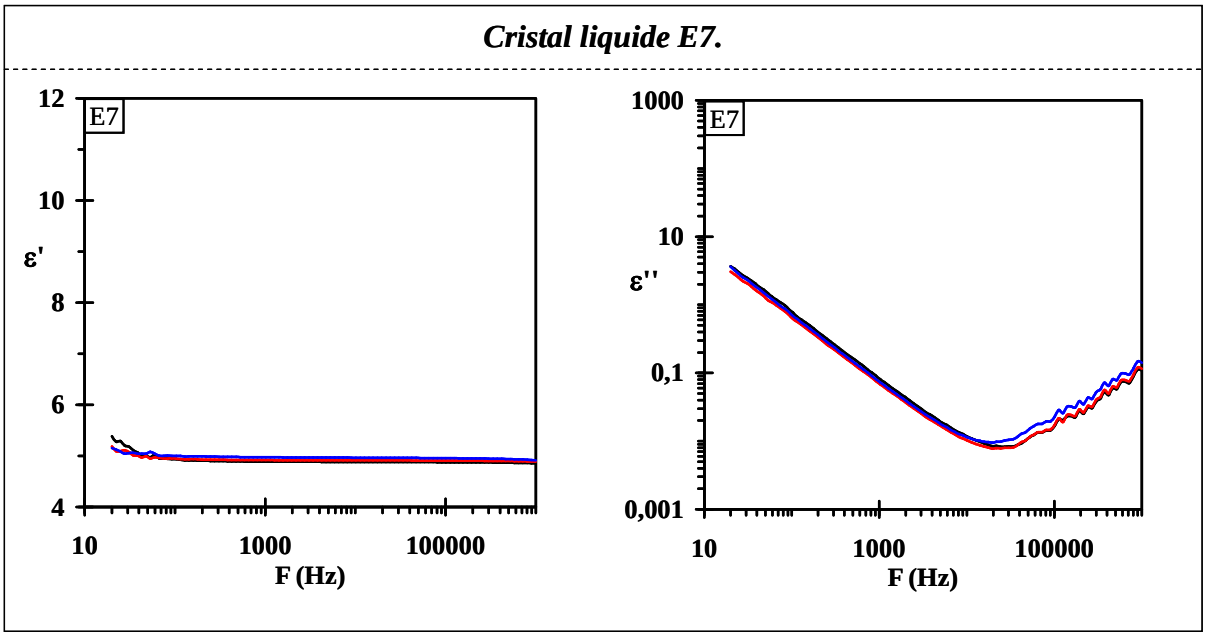


Figure IV-2 *: Spectres diélectriques ε'(F) et ε''(F) du cristal liquide E7.*

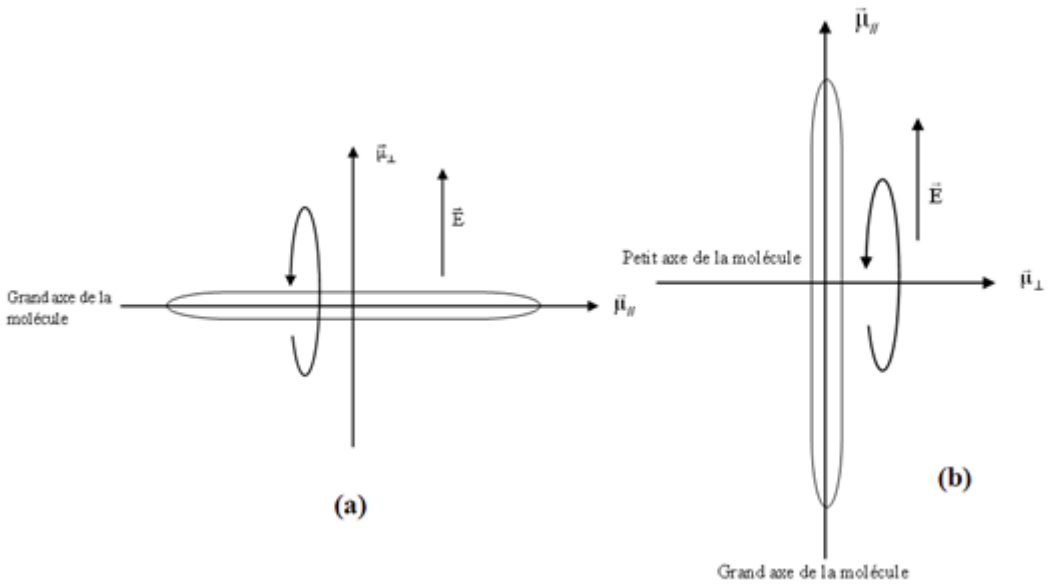


Figure IV-3: *Mouvements moléculaires correspondant aux relaxations diélectriques observées dans les cristaux liquides nématiques en orientations planaire (a) et homéotrope parfaites (b).*

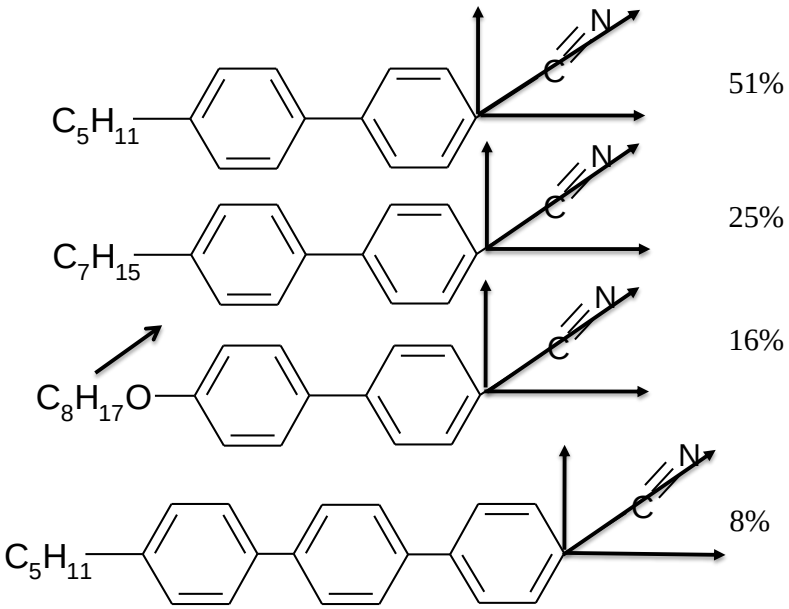


Figure IV-4*:* *Représentation des moments dipolaires (flèches) pour chacun des différents constituants dans le mélange E7*

La reproductibilité des résultats observée pour le cristal liquide E7 (Figure IV.2) a également été obtenue pour tous les autres matériaux étudiés lors de ce travail. Pour chacun des matériaux, un seul spectre a été retenu pour être présenté dans ce manuscrit. Par ailleurs, par souci de comparaison, les échelles retenues pour l'ensemble des courbes sont (4-12) pour ε' et (0,001-1000) pour ε''.

Sur la Figure IV.5 on montre une comparaison entre les spectres diélectriques ε'(F) et ε''(F) des composés de base, les deux cristaux liquides E7 et 5CB et les deux monomères A*B et TPGDA avant et après polymérisation. Les spectres diélectriques de la Figure IV-5 (a) et IV-5 (b) révèlent une différence quantitative de comportement diélectrique entre le 5CB et le E7, avec une permittivité et une conductivité plus grandes pour le 5CB (ε_S=5,9, σ=6,9nS/m). Tout comme le E7, la valeur de permittivité mesurée pour le 5CB est caractéristique d'une orientation planaire.

Les Figures IV.5.c et IV.5.d montrent une comparaison des réponses diélectriques des deux monomères A*B et TPGDA. Pour les deux monomères, le relevé ε'(F) contient deux gammes de fréquence avec des comportements différents. Aux fréquences élevées (f>1kHz), ε' ne dépend pas de la fréquence et les valeurs mesurées correspondent à la valeur statique de la permittivité diélectrique ε_s du monomère TPGDA (ε_s=7,2) et du monomère A*B (ε_s=8,2). A basse fréquence, ε' augmente lorsque la fréquence diminue. Cet effet, nommé effet aux électrodes, est lié à l'accumulation des charges ioniques aux électrodes. Ces charges ioniques sont mises en évidence sur les spectres ε''(F) des deux matériaux. En effet, la partie linéaire des courbes ε''(F) est caractéristique de la conductivité σ des matériaux, déterminée en utilisant la formule :

$$\sigma = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon'' f \qquad \text{(IV.1)}$$

où ε_0 est la permittivité du vide. Les valeurs de conductivité mesurées sont σ=2040nS/m pour le TPGDA et σ=330nS/m pour le monomère A*B. Après polymérisation des monomères, on a obtenu les spectres ε'(F) et ε''(F) présentés sur les Figure IV-5 (e) et IV-5 (f) respectivement. La polymérisation des monomères provoque l'absence d'effet aux électrodes et de conductivité, et la présence d'un effet de relaxation correspondant au mécanisme de relaxation α. Celui-ci est la manifestation diélectrique de la transition principale des polymères, appelée transition vitreuse et associée à des mouvements de longs segments de la chaîne principale. Elle correspond au passage d'un état caoutchoutique (hautes températures) à un état vitreux (basses températures). Cette transition marque une brusque variation des propriétés physiques du matériau (propriétés mécaniques, optiques, diélectriques…). Elle se distingue des transitions de phase classiques car l'état vitreux n'est pas un état d'équilibre. Pour le polymère pA*B, les caractéristiques du mécanisme α ont pu être déterminées à l'aide de la relation de Cole-Cole (eq. II.9) : amplitude Δε=5,0, fréquence critique Fc=25kHz, paramètre de distribution α=0,5. Pour le polymère pTPGDA, le mécanisme est trop fortement distribué, ces caractéristiques ne peuvent être déterminées.

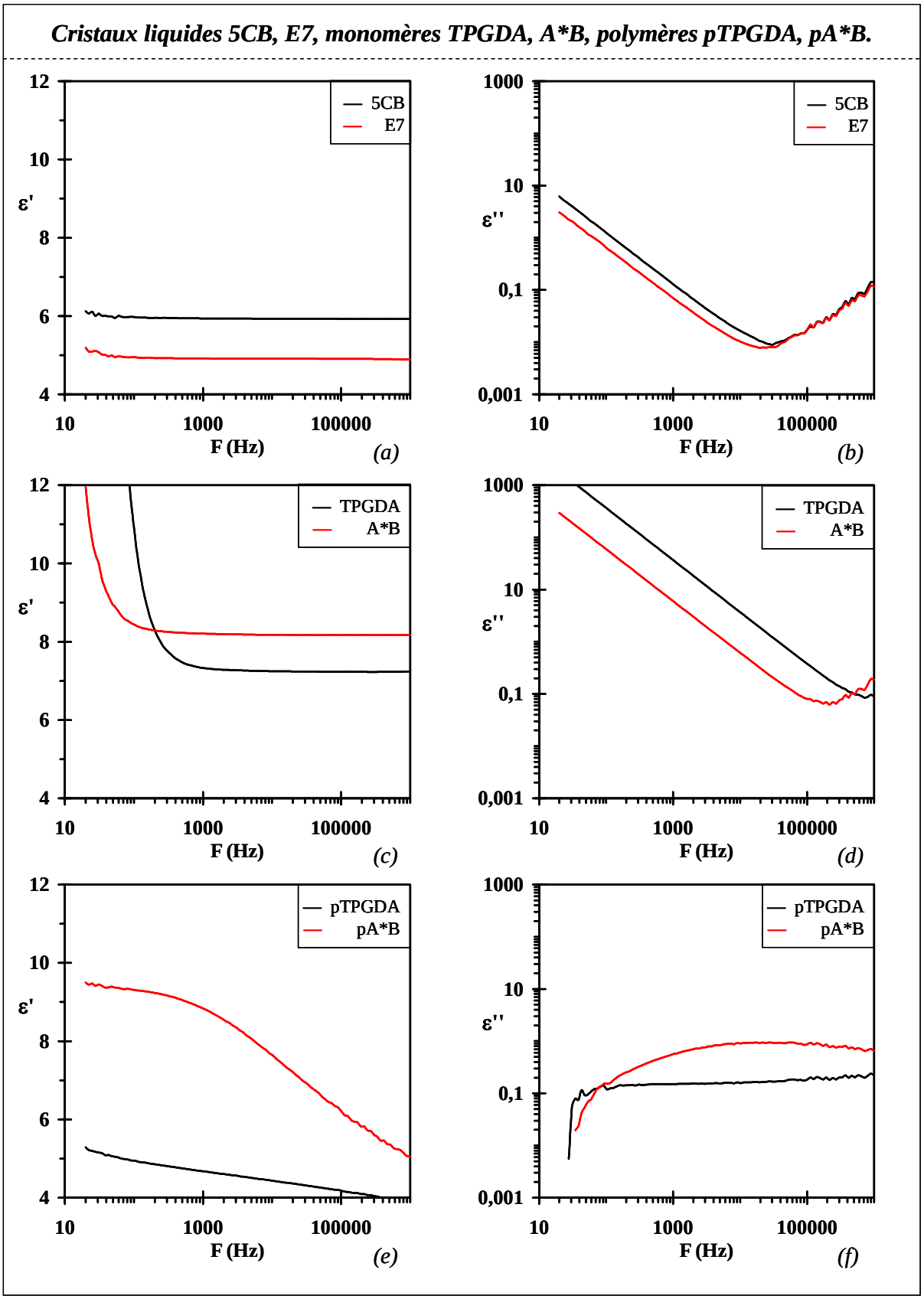


Figure IV-5 : *Spectres diélectriques ε'(F) et ε''(F) des cristaux liquides 5CB, E7 (a,b), des monomères TPGDA, A*B (c,d), et des polymères pTPGDA, pA*B (e,f).*

2-2. <u>Influence des nanoparticules</u> :

Les Figures IV.6.a et IV.6.b présentent les spectres ε'(F) des cristaux liquides E7 et 5CB purs et dopés par les nanoparticules de diamant avec des concentrations de 0.1, 0.5 et 1% en poids. En augmentant la concentration en nanoparticules de diamant dans les cristaux liquides, les permittivités varient peu (4,9 à 5,2 pour le E7 ; 5,8 à 6,2 pour le 5CB). Il en est de même pour les monomères TPGDA ($7,2<\varepsilon_S<7,5$) et A*B ($5,8<\varepsilon_S<6,2$). L'ajout de nanoparticules de diamant a peu d'influence sur les caractéristiques des mécanismes de relaxation des polymères (Figure IV.6 e et f). Par exemple, l'application du modèle de Cole-Cole au spectre relatif au matériau pA*B avec 1% de diamant aboutit aux paramètres suivants : $\Delta\varepsilon=5,3$; $F_C=21kHz$. On remarque que les systèmes polymériques présentent des permittivités inférieures à celles des systèmes monomériques. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la réponse dipolaire due à la chute de la mobilité après polymérisation. Cet effet est moins fort pour le monomère A*B.

Les Figures IV.7.a et b présentent les spectres ε''(F) des cristaux liquides sans et avec différentes concentrations de DNPs (0.1, 0.5 et 1%). Pour les deux matériaux, les conductivités les plus importantes sont obtenues pour des concentrations de 0% et de 1%. Pour le cristal liquide 5CB, la conductivité la plus faible est obtenue pour une concentration en diamant de 0,5% (2,8nS/m) et la plus élevée pour une concentration de 0% (6,9nS/m). Pour le cristal liquide E7, les conductivités extrêmes sont 1,6nS/m (0,1% de diamant) et 4,4nS/m (1% de diamant). Pour les deux cristaux liquides, l'apport des nanoparticules semblent entraîner un changement des caractéristiques (amplitude, fréquence de relaxation) du mécanisme observé en hautes fréquences, correspondant à un mouvement de libration des molécules autour de leur axe transversal.

Les deux monomères TPGDA et A*B purs et mélangés avec les trois concentrations en nanoparticules de diamant sont présentés dans la Figure IV.7.c et d, respectivement. Pour les deux matériaux, la conductivité la plus importante est obtenue pour une concentration en diamant de 0,1% (2040nS/m pour le TPGDA, 440nS/m pour le A*B) et la plus faible pour une concentration en diamant de 1% (850nS/m pour le TPGDA, 200nS/m pour le A*B).

L'influence de l'ajout des nanoparticules des diamant est très faible sur les spectres ε''(F) des polymères pTPGDA et pA*B (Figures IV.7 e et f).

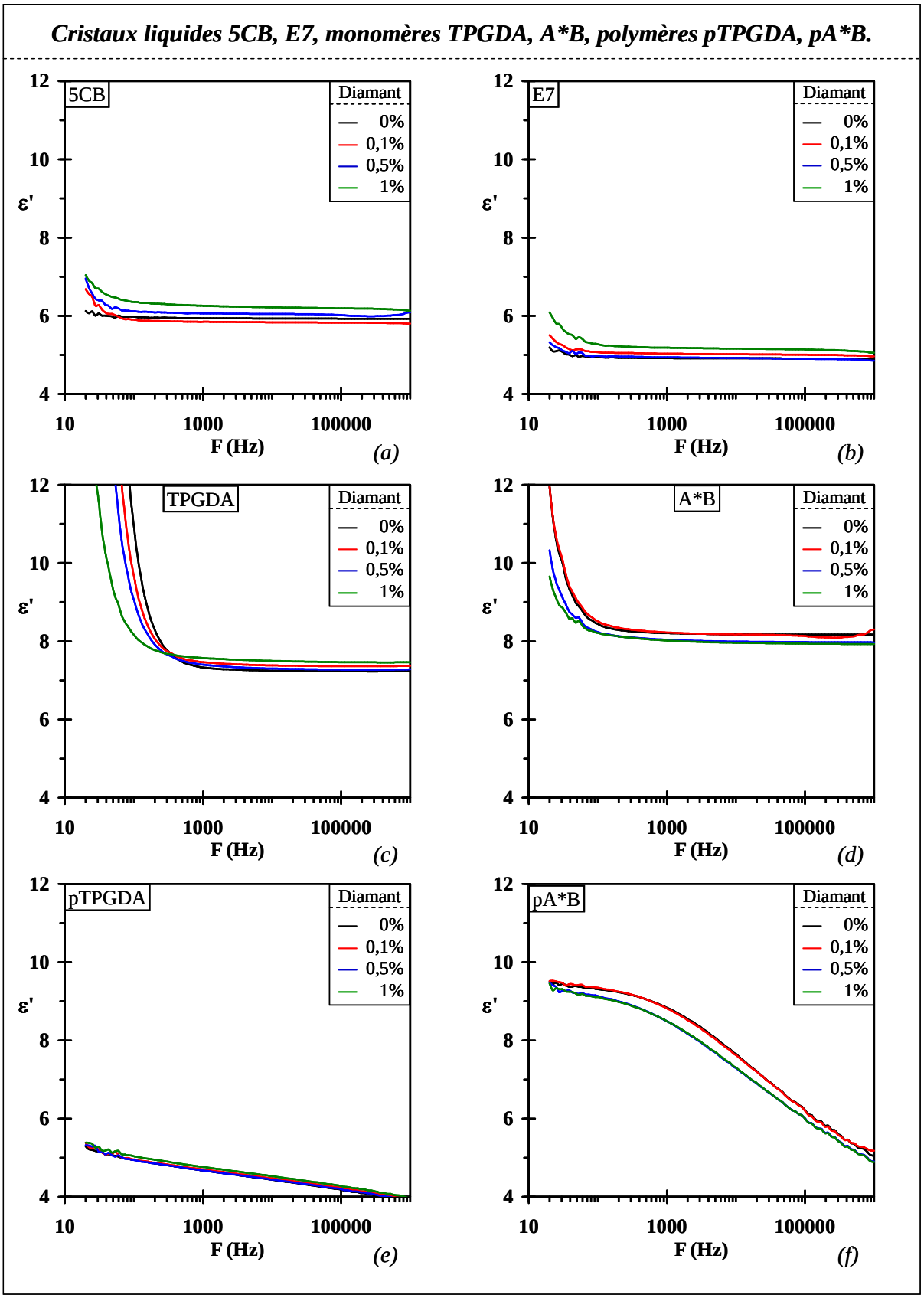


Figure IV-6 : *Spectres diélectriques ε'(F) des cristaux liquides 5CB (a), E7 (b), des monomères TPGDA (c), A*B (d) et des polymères pTPGDA (e), pA*B (f), pour différentes concentrations en nanoparticules de diamant.*

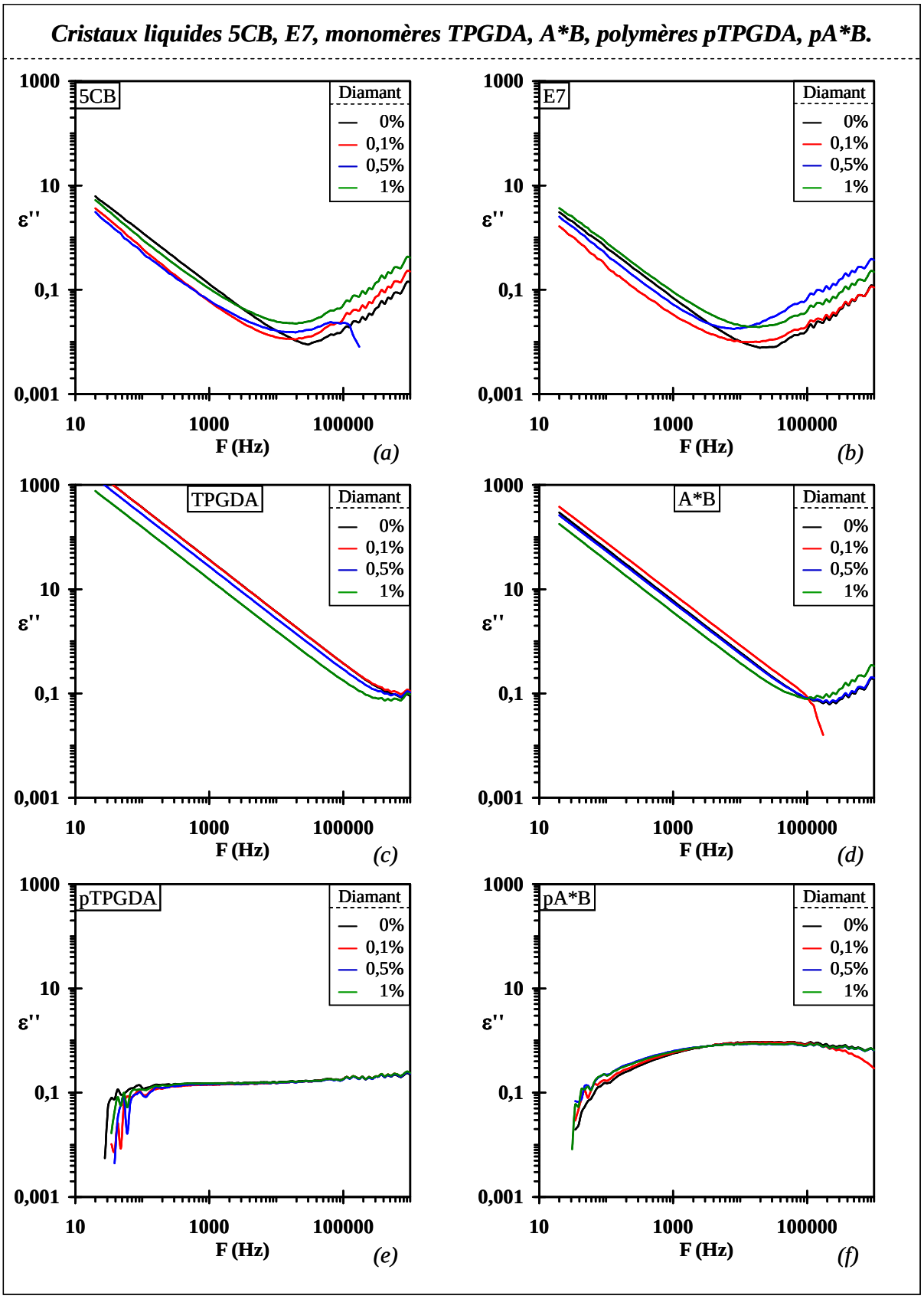


Figure IV-7 : *Spectres diélectriques ε''(F) des cristaux liquides 5CB (a), E7 (b), des monomères TPGDA (c), A*B (d) et des polymères pTPGDA (e), pA*B (f), pour différentes concentrations en nanoparticules de diamant.*

2-3. <u>Bilan :</u>

La Figure IV.8 montre les valeurs de permittivité statique ε' et de conductivité σ pour les cristaux liquides et les monomères mélangés avec différentes concentrations de nanoparticules de diamant. Pour les deux cristaux liquides (5CB et E7), la permittivité statique ε_s est quasi-constante. La permittivité des échantillons macroscopiques de diamant ε_d est d'environ 5,7, soit proche de la permittivité des cristaux liquides. Un facteur qui pourrait se traduire par la croissance de la constante diélectrique est la perturbation de l'alignement des cristaux liquides par des agrégats de nanoparticules de diamant. Une orientation désordonnée des cristaux liquides E7 et 5CB donne lieu à l'augmentation de leur constante diélectrique.

La conductivité des cristaux liquides diminue de moitié lorsqu'on les mélange avec 0,1% de nanoparticules de diamant puis réaugmente pour des concentrations en diamant supérieures. A l'inverse, la conductivité des mélanges monomère/cristal liquide est maximale pour 0,1% de diamant puis diminue de moitié jusque 1%. Entre 0,1% et 1% de diamant, l'augmentation de la conductivité des mélanges E7/diamant et la diminution de la conductivité des mélanges monomère/diamant sont linéaires. Les conductivités des mélanges 5CB/diamant avec 0,1% et 0,5% de diamant sont proches.

L'allure des courbes de conductivité en fonction de la concentration en nanoparticules de diamant peut s'expliquer par l'équilibre des impuretés ioniques dans le système. Les résultats suggèrent que les nanoparticules de diamant provoquent une forte contamination ionique du cristal liquide, ce qui a déjà été observé pour d'autres types de nanoparticules [87, 231, 232]. On peut expliquer cela par les processus d'adsorption/désorption ioniques à la surface des nanoparticules. Il est raisonnable de supposer que la surface des nanoparticules de diamant contient des ions adsorbés. Dans le cas où ces particules sont mélangées avec le cristal liquide pur, les ions migrent vers le cristal liquide.

Les constantes diélectriques statiques des monomères TPGDA et A*B en fonction des concentrations de nanoparticules de diamant sont présentés sur la Figure IV.8.c. Elles sont quasi-constantes quelque soit la concentration en nanoparticules de diamant.

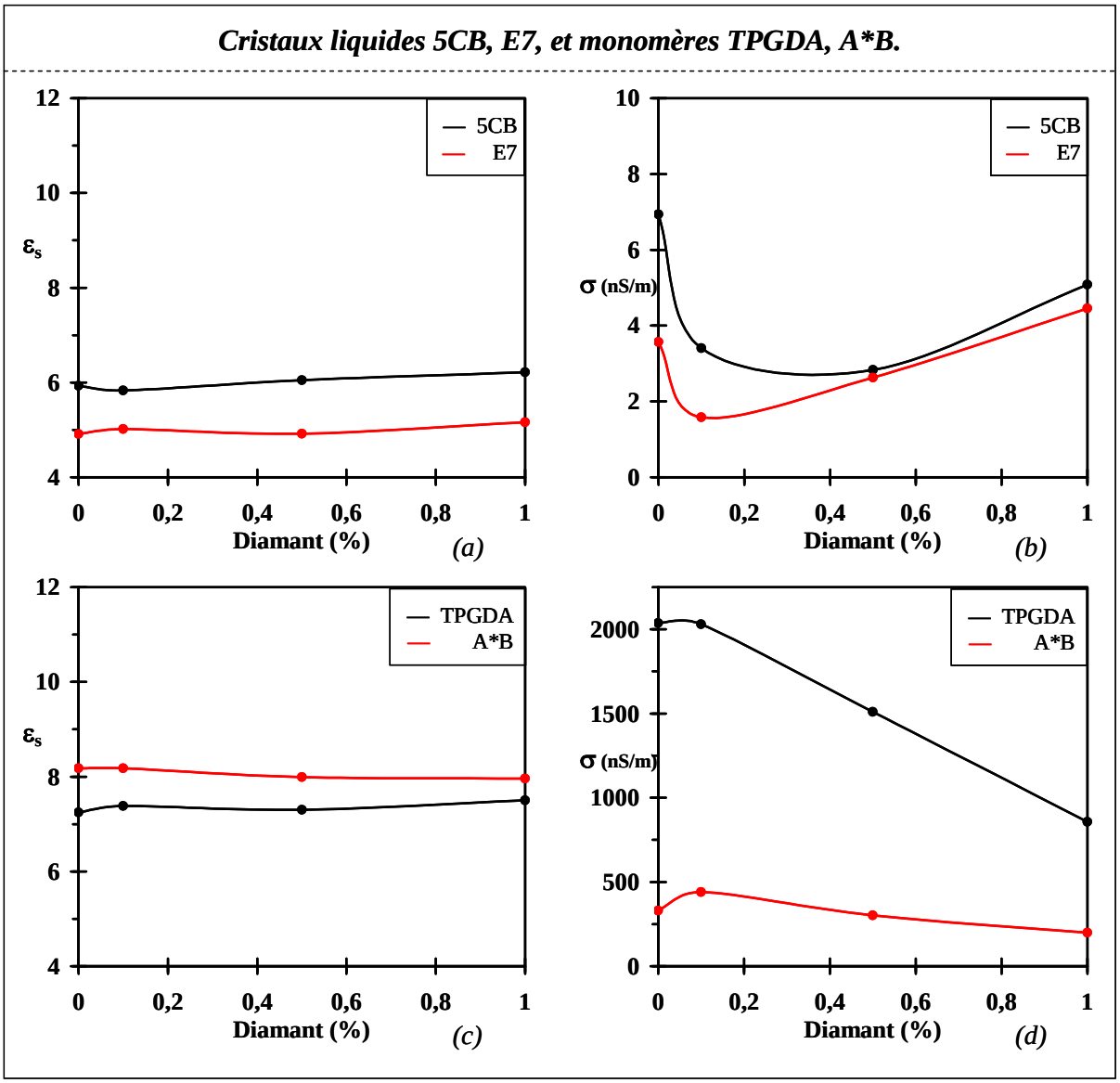


Figure IV-8 *: Evolution en fonction de la concentration en nanoparticules de diamant de la permittivité statique ε_s et de la conductivité σ des cristaux liquides 5CB, E7 (a)(b), et des monomères TPGDA, A*B (c)(d).*

3. Etude des mélanges :

3-1. Etude des mélanges monomère/cristal liquide :

Les Figures IV-9 et IV-10 regroupent respectivement les spectres diélectriques des mélanges monomère/cristal liquide avec des concentrations en cristal liquide de 50, 60 et 70%. Les deux premiers graphiques (Figure IV-9.a et b) concernent les mélanges élaborés à partir du monomère TPGDA et des deux cristaux liquides 5CB et E7 respectivement. La permittivité des mélanges augmente avec la concentration en cristal liquide que ce soit le 5CB ou l'E7, avec des valeurs un peu plus élevées pour les mélanges élaborés à partir du 5CB.

Les mêmes remarques sont effectuées pour les mélanges A*B/cristal liquide. Les permititivités des mélanges sont plus élevées que celles des mélanges TPGDA/cristal liquide.

Ces observations semblent logiques avec les résultats de la figure IV.8 ($\varepsilon_{S(5CB)}>\varepsilon_{S(E7)}$, $\varepsilon_{S(A*B)}>\varepsilon_{S(TPGDA)}$).

Les permittivités des mélanges ($9.4<\varepsilon_{S(TPGDA/5CB)}<10.3$, $9.1<\varepsilon_{S(TPGDA/E7)}<10.0$, $10.4<\varepsilon_{S(A*B/5CB)}<10.9$, $10.1<\varepsilon_{S(A*B/5CB)}<10.6$) sont supérieures à celles des monomères ($\varepsilon_{S(TPGDA)}=7.2$, $\varepsilon_{S(A*B)}=8.2$) et des cristaux liquides en orientation planaire ($\varepsilon'_{\perp(E7)}=4.9$, $\varepsilon'_{\perp(5CB)}=5.9$). Elles sont comprises entre les permittivités des monomères et celles des cristaux liquides en orientation homéotrope ($\varepsilon'_{//(E7)}\approx19$, $\varepsilon'_{//(5CB)}\approx19$). Afin de connaître l'orientation moyenne du cristal liquide au sein des mélanges, il est nécessaire de connaître sa permittivité, que l'on peut estimer à partir de la relation permettant de déterminer la permittivité diélectrique ε_S d'un mélange homogène de deux matériaux A et B :

$$\varepsilon_S = (1-\eta)\varepsilon_A + \eta\varepsilon_B \qquad \text{(IV.2)}$$

où ε_A et ε_B sont les permittivités statiques des mélanges A (le monomère) et B (le cristal liquide) respectivement, et η la concentration du milieu B.

Dans le cas où η=60%, en considérant les spectres correspondant aux matériaux TPGDA/5CB et TPGDA/E7, la relation (IV.2) donne les valeurs de permittivités suivantes : $\varepsilon_{S(5CB)}=11.8$ et $\varepsilon_{S(E7)}=11.5$. En considérant les réponses des matériaux A*B/5CB et A*B/E7, elle aboutit aux valeurs suivantes : $\varepsilon_{S(5CB)}=12.5$ et $\varepsilon_{S(E7)}=12.0$. Pour chacun des deux cristaux liquides, les deux calculs donnent des résultats relativement proches (à 5% près). Les valeurs obtenues sont proches des permittivités moyennes des cristaux liquides, données par la relation (IV.3) et égales à $\varepsilon'_{iso(5CB)}\approx10.4$ et $\varepsilon'_{iso(E7)}\approx9.7$.

$$\varepsilon'_{iso} = \frac{\varepsilon'_{//} + 2\varepsilon'_{\perp}}{3} \qquad \text{(IV.3)}$$

Les molécules de cristal liquide dans les mélanges sont donc désordonnées. L'orientation des cristaux liquides est moyenne, proche de celle dans leur état isotrope.

Les valeurs de permittivité obtenues à l'aide de l'équation (IV.2) sont approximatives. En effet, cette équation est linéaire mais l'évolution de la permittivité des mélanges en fonction de la concentration en cristal liquide ne l'est pas (Fig. IV.9). En effet, la différence entre les spectres correspondant à des concentrations de 50 et 60% de cristal liquide est supérieure, d'un rapport 2 à 4 selon les mélanges, à celle entre les spectres concernant les mélanges à 60 et 70% de cristal liquide. Cet effet de saturation peut être lié au fait que les valeurs de permittivité des mélanges se rapprochent de celles du cristal liquide dans le mélange. On peut aussi supposer un changement de configuration du cristal liquide dans le mélange vers

l'orientation homéotrope lorsque la concentration en cristal liquide augmente, mais cette hypothèse semble moins plausible que la première.

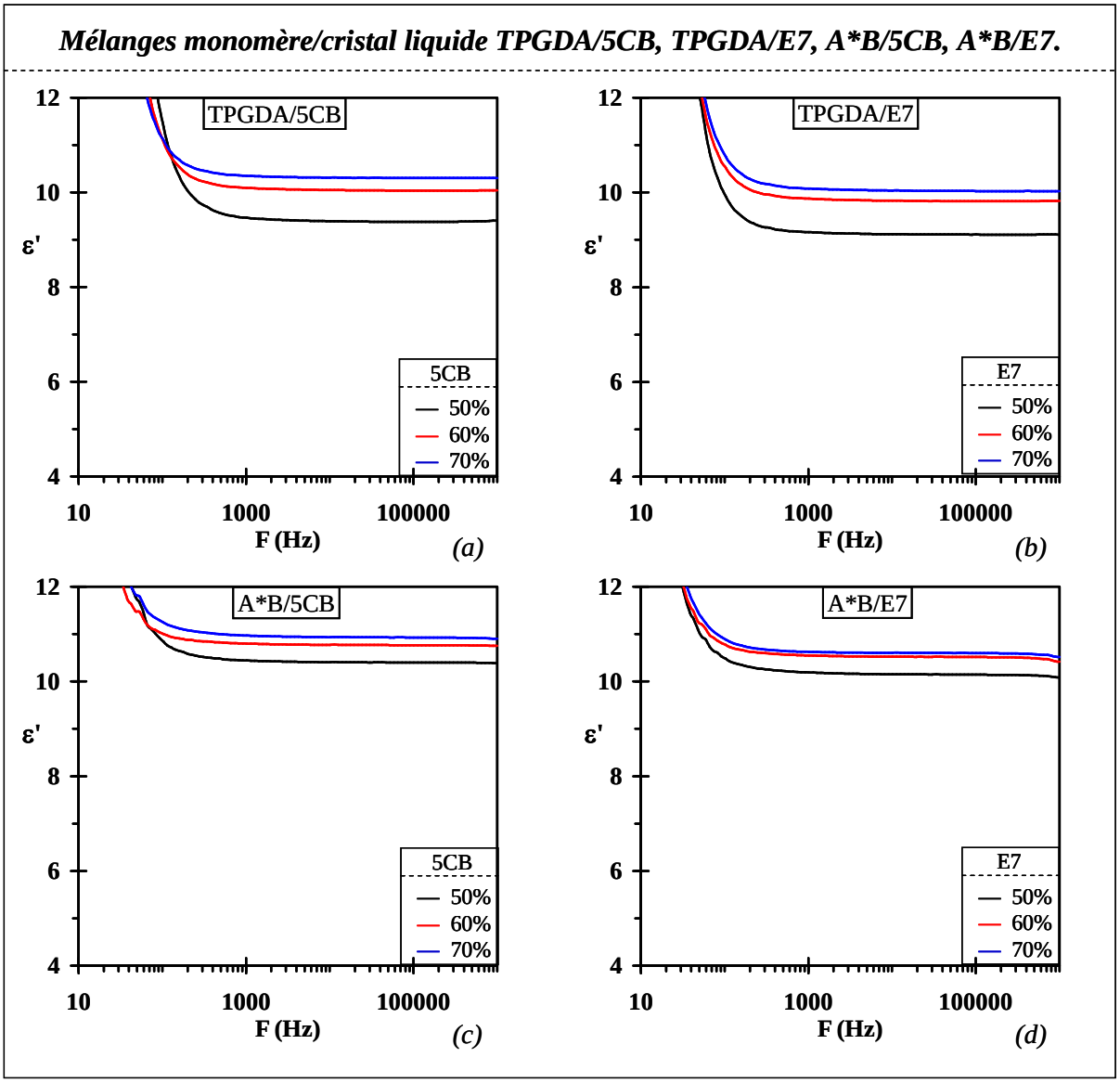


Figure IV-9 *: Spectres diélectriques ε'(F) des mélanges monomère/cristal liquide TPGDA/5CB (a), TPGDA/E7 (b), A*B/5CB (c), A*B/E7 (d) pour différentes concentrations en cristal liquide.*

La Figure IV-10 représente la partie imaginaire de la permittivité complexe des quatre mélanges monomériques (*TPGDA/5CB (a), TPGDA/E7 (b), A*B/5CB (c), A*B/E7 (d)*) pour les trois concentrations en cristal liquide.

Les mélanges élaborés à l'aide du cristal liquide 5CB et du monomère TPGDA présentent une conductivité supérieure à ceux élaborés à l'aide du cristal liquide E7 et du monomère A*B ($1040<\sigma_{(TPGDA/5CB)}<2020$nS/m, $990<\sigma_{(TPGDA/E7)}<1420$nS/m, $1412<\sigma_{(A*B/5CB)}<550$nS/m, $268<\sigma_{(A*B/5CB)}<440$nS/m). Ceci est cohérent avec les résultats de la Figure IV.8 : $\sigma_{(5CB)}>\sigma_{(E7)}$,

$\sigma_{(TPGDA)}>\sigma_{(A*B)}$. L'augmentation de la concentration en cristal liquide entraîne une diminution de la conductivité. Cette baisse n'est pas linéaire et elle est en moyenne de 20% lorsque la concentration en cristal liquide augmente de 10%. Les valeurs de conductivité des cristaux liquides dans les mélanges ne sont pas forcément celles mesurées en orientation planaire (Fig. IV.8). En effet, d'après l'exploitation des spectres ε'(F), les cristaux liquides ne semblent pas être ordonnés et il a été montré, dans de précédents travaux, que, dans cette configuration moyenne, la conductivité de ce type de matériau est supérieure à celle correspondant à une orientation planaire. Vers les hautes fréquences (~1MHz), le mécanisme de relaxation observé pour chacun des mélanges est certainement lié à celui des cristaux liquides (mouvement de libration des molécules autour de leur axe transversal).

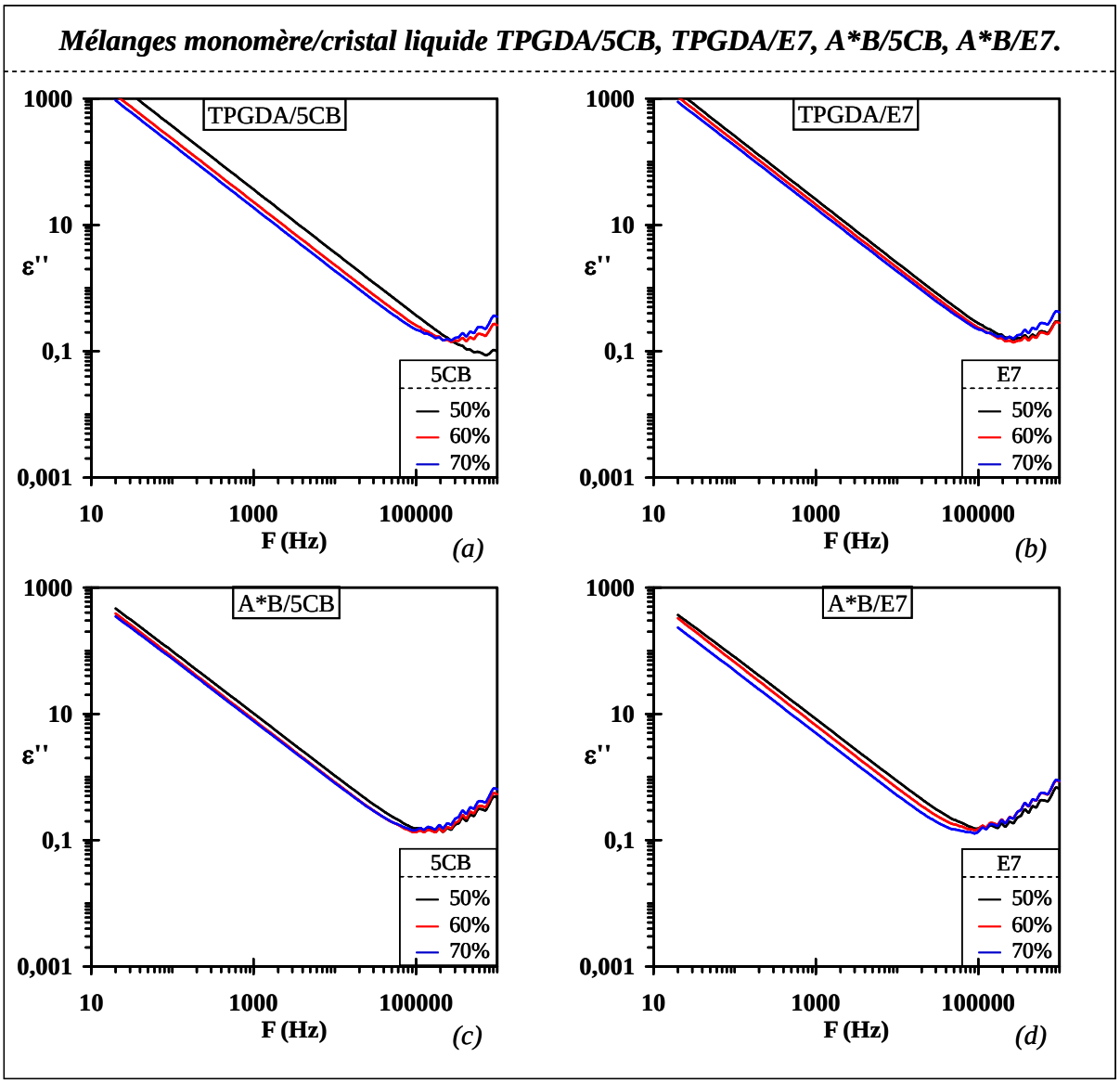


Figure IV-10 : *Spectres diélectriques ε''(F) des mélanges monomère/cristal liquide TPGDA/5CB (a), TPGDA/E7 (b), A*B/5CB (c), A*B/E7 (d) pour différentes concentrations en cristal liquide.*

3-2. Etude des mélanges polymère/cristal liquide :

Les spectres diélectriques des mélanges précédents après polymérisation sont présentés sur les Figures IV-11 et IV-12.

Les spectres ε'(F) des matériaux pTPGDA/5CB et pTPGDA/E7 mettent en évidence un fort effet aux électrodes, puis, à plus hautes fréquences, un mécanisme de relaxation fortement distribué, certainement lié au mécanisme de relaxation α du polymère pTPGDA (Fig. IV.8). Pour une même fréquence, prise en dehors de la gamme correspondant aux effets aux électrodes, les permittivités des systèmes polymérisés sont inférieures à celles de mélanges monomère/cristal liquide. Ceci est cohérent avec la diminution de la permittivité lors de la polymérisation des monomères (Fig. IV.6). Comme pour les mélanges monomère/cristal liquide, la permittivité des systèmes polymérisés augmente avec la concentration en cristal liquide ; elle se situe entre celle des polymères et la permittivité moyenne des cristaux liquides.

L'évolution linéaire en basse fréquence des spectres ε''(F) des systèmes pTPGDA/E7 est caractéristique d'un effet de conductivité. La conductivité du polymère étant nulle (Fig. IV.7), celle mesurée est liée à celle du cristal liquide dans le matériau. Elle augmente avec la concentration en cristal liquide (55nS/m pour 50%, 64nS/m pour 60%, 89nS/m pour 70%).

Par contre, l'allure des spectres ε''(F) du mélange pTPGDA/5CB en basse fréquence semble indiquer la présence d'un mécanisme de relaxation, d'amplitude élevée (>100), et de fréquence de coupure inférieure à 20Hz, ce qui paraît étonnant, puisque ni le TPGDA, ni le 5CB ne présente de tel mécanisme (Fig. IV.7). L'observation seule de la conductivité serait cohérente avec le fort effet aux électrodes observé pour ce matériau sur les spectres ε'(F).

Les spectres ε'(F) des matériaux pA*B/5CB et pA*B/E7 mettent en évidence un effet aux électrodes moins important que les matériaux polymérisés à base de TPGDA.

Le système pA*B/E7 présente deux mécanismes de relaxation, visibles sur les spectres ε'(F). Le premier, observé entre 1 et 10kHz, est certainement lié à l'effet Maxwell-Wagner. Cet effet est lié à un mécanisme de polarisation interfaciale, qui résulte de l'accumulation de charges électriques à l'interface polymère-domaines de cristal liquide. Cette accumulation se traduit par l'existence d'un champ électrique interne qui s'oppose au champ électrique appliqué (effet d'ancrage) [233]. Le second mécanisme, observé autour de 10kHz, peut être lié au mécanisme de relaxation α observé pour le polymère pA*B (Fig. IV.7). Ces mécanismes sont fortement distribués et de faible amplitude. Leurs paramètres (amplitude, fréquence de relaxation) ne peuvent pas être déterminés. Seul le spectre ε''(F) pour une

concentration en cristal liquide de 50% comporte un maximum vers 10kHz. Ce maximum semble lié au second mécanisme (relaxation α), l'effet Maxwell-Wagner étant certainement superposé à la conductivité, et donc non détectable sur les spectres ε''(F).

Les spectres ε''(F) des matériaux pA*B/5CB ont des comportements similaires à ceux des systèmes pA*B/E7. En effet, seul le système avec 50% de cristal liquide présente un maximum vers 50kHz, lié certainement également à la relaxation α du polymère pA*B. Les spectres ε'(F) de ces matériaux présentent un domaine fortement distribué et lié à ce mécanisme α ou à une superposition de celui-ci avec un éventuel effet Maxwell-Wagner.

Comme pour le composé pTPGDA/E7, l'augmentation de 50% à 70% de la concentration en cristal liquide entraîne une augmentation de la conductivité des matériaux pA*B/E7 (de 9.6nS/m à 20nS/m) et pA*B/5CB (de 13nS/m à 67nS/m).

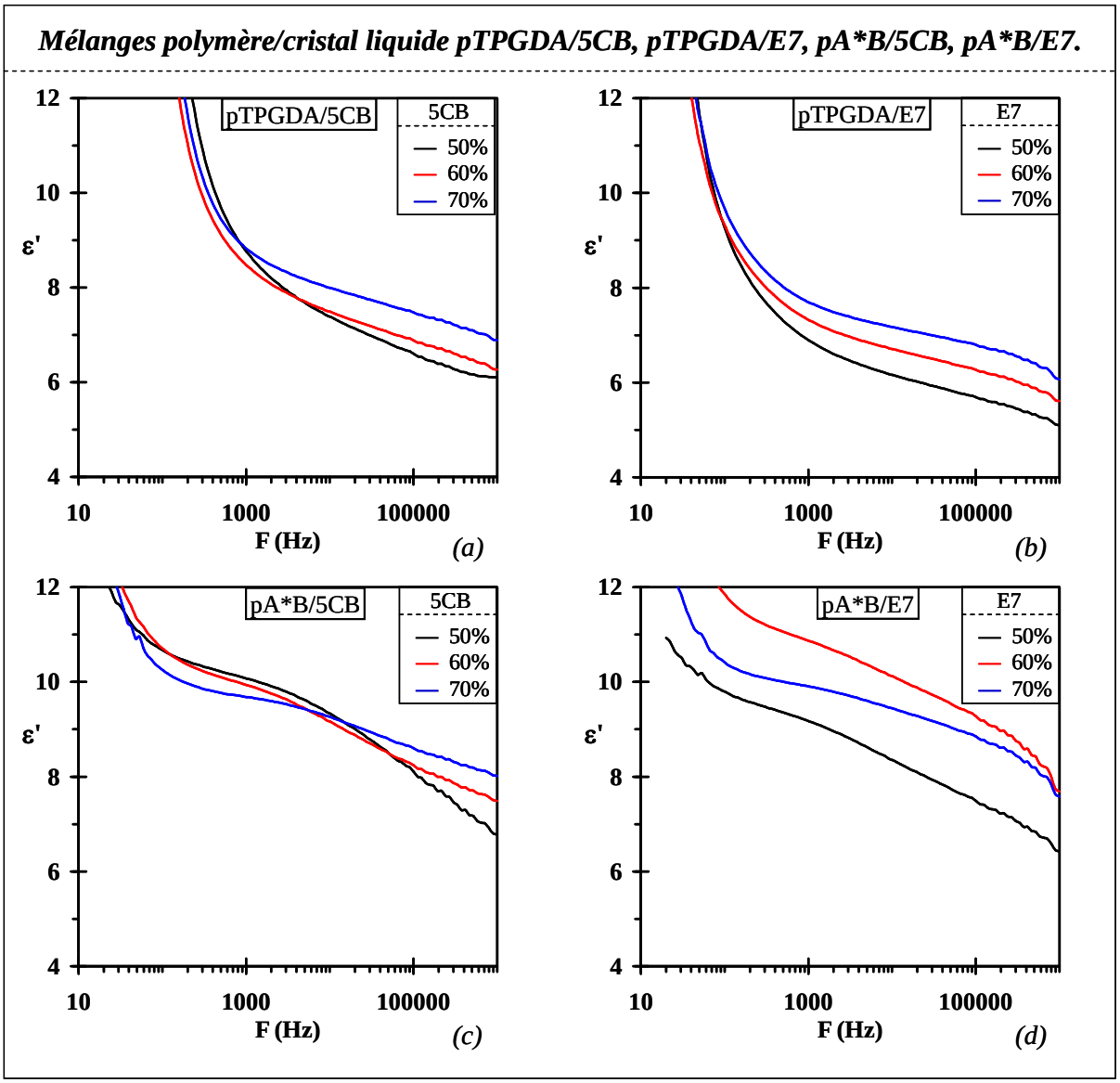


Figure IV-11 : *Spectres diélectriques ε'(F) des mélanges polymère/cristal liquide pTPGDA/5CB (a), pTPGDA/E7 (b), PA*B/5CB (c), PA*B/E7 (d) pour différentes concentrations en cristal liquide.*

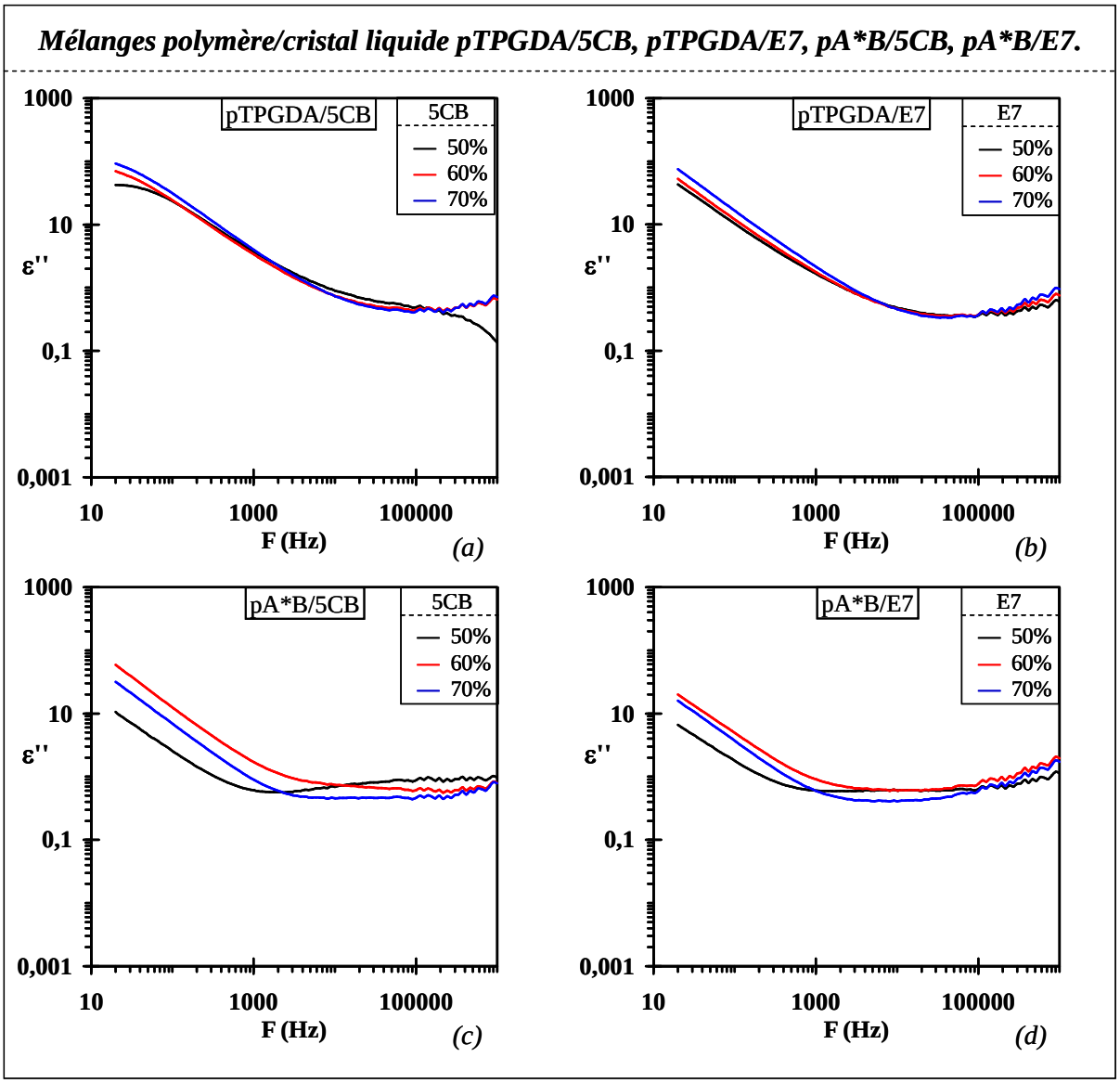


Figure IV-12 *: Spectres diélectriques ε''(F) des mélanges polymère/cristal liquide pTPGDA/5CB (a), pTPGDA/E7 (b), PA*B/5CB (c), PA*B /E7 (d) pour différentes concentrations en cristal liquide.*

3-3. <u>Influence des nanoparticules</u> :

Nous avons effectué l'étude diélectrique des différents mélanges monomère/cristal liquide/diamant avec des concentrations en cristal liquide de 50%, 60% et 70% et en diamant de 0, 0.1%, 0.5%, 1%. Les spectres diélectriques obtenus sont présentés sur les figures IV.13 (TPGDA/5CB), IV.14 (TPGDA/E7), IV.15 (A*B/5CB), IV.16 (A*B/E7). Les spectres ε'(F) et ε''(F) présentent des allures similaires à celles des spectres des mélanges monomère/cristal liquide sans nanoparticules de diamant. La présence d'un effet aux électrodes en basse fréquence et l'absence de mécanisme de relaxation dans la gamme de fréquence étudiée sont

remarquées sur les spectres ε'(F). Les spectres ε''(F) sont dominés par la conductivité et, en haute fréquence par un mécanisme de relaxation certainement lié aux cristaux liquides (§3.1).
Les nanoparticules de diamant ont peu d'influence sur la permittivité des mélanges ; c'était le cas également pour les cristaux liquides et les monomères (Fig. IV.8). Par exemple, pour une concentration en nanoparticules de diamant de 60%, la permittivité du mélange TPGDA/5CB varie entre 10,0 et 10,1, celle du mélange A*B/E7 entre 10,3 et 10,5.
Par contre, la conductivité des mélanges décroît fortement lorsque la concentration en nanoparticules de diamant augmente. Par exemple, pour une concentration en cristal liquide de 60%, la conductivité du mélange TPGDA/5CB varie de 1270nS/m à 90,7nS/m et celle du mélange A*B/E7 de 364nS/m à 66nS/m lorsque la concentration en diamant évolue de 0 à 1%. Ces évolutions s'accompagnent logiquement d'une diminution de l'effet aux électrodes observé sur les spectres ε'(F).
La Figure IV.17 et le tableau IV.1 regroupent les résultats de permittivité statique et de conductivité des mélanges des deux monomères TPGDA et A*B mélangés avec les trois concentrations des deux cristaux liquides 5CB et E7 (50, 60 et 70%), en fonction de la concentration en nanoparticules de diamant. Cette figure confirme la constance de la permittivité statique des mélanges et la baisse de leur conductivité lorsque la concentration en nanoparticules de diamant augmente. En effet, la conductivité diminue de manière abrupte, puis progressivement à partir de 0,1% de diamant, surtout pour les mélanges préparés avec le monomère pA*B. On remarque également que cette évolution de la conductivité est différente de celles observées pour les mélanges cristal liquide/diamant et monomère/diamant (Figure IV.8).

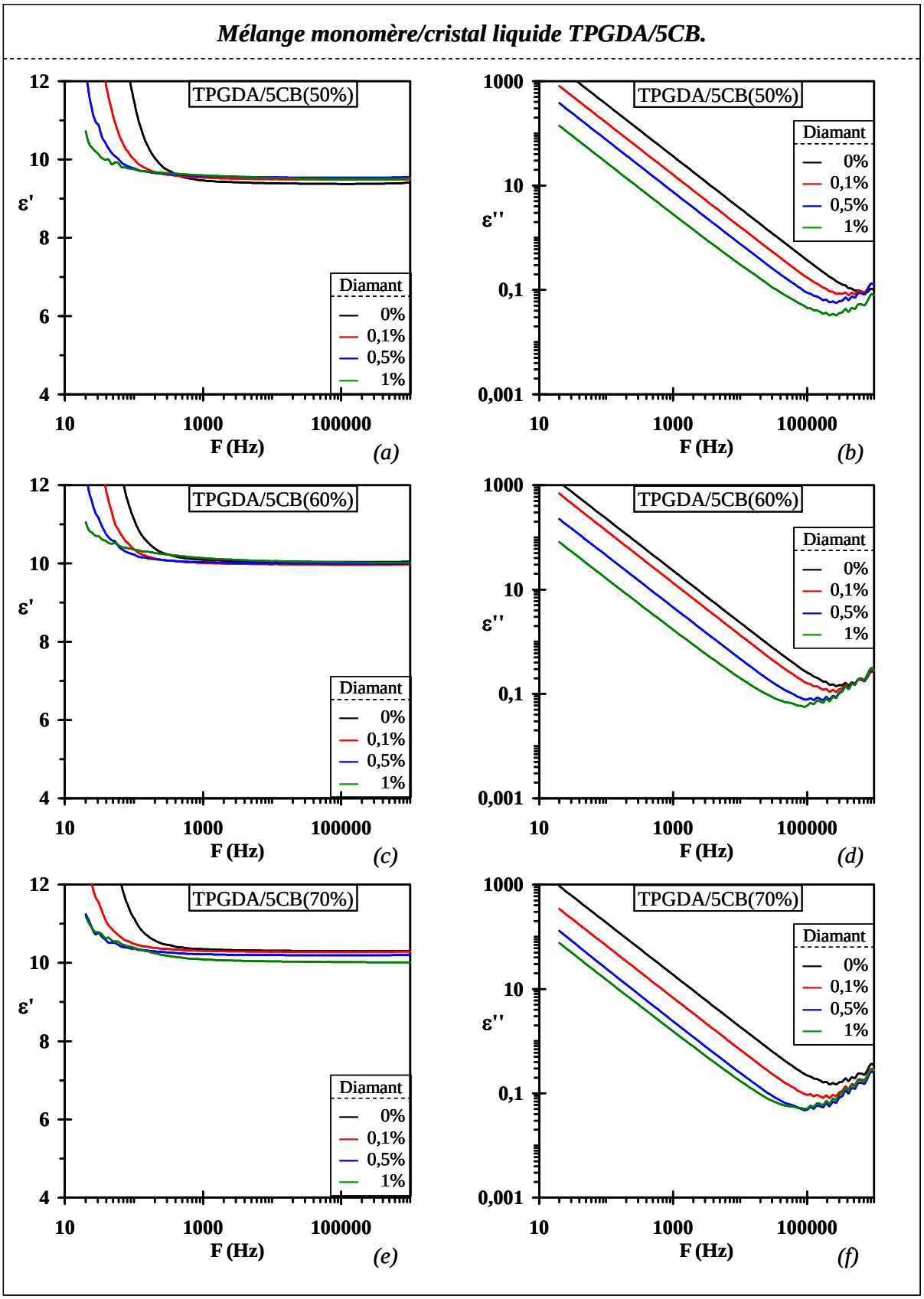


Figure IV-13 : *Spectres diélectriques ε'(F) et ε''(F) du mélange monomère/cristal liquide TPGDA/5CB, pour différentes concentrations en nanoparticules de diamant et en cristal liquide (50% (a)(b), 60% (c)(d), 70% (e)(f)).*

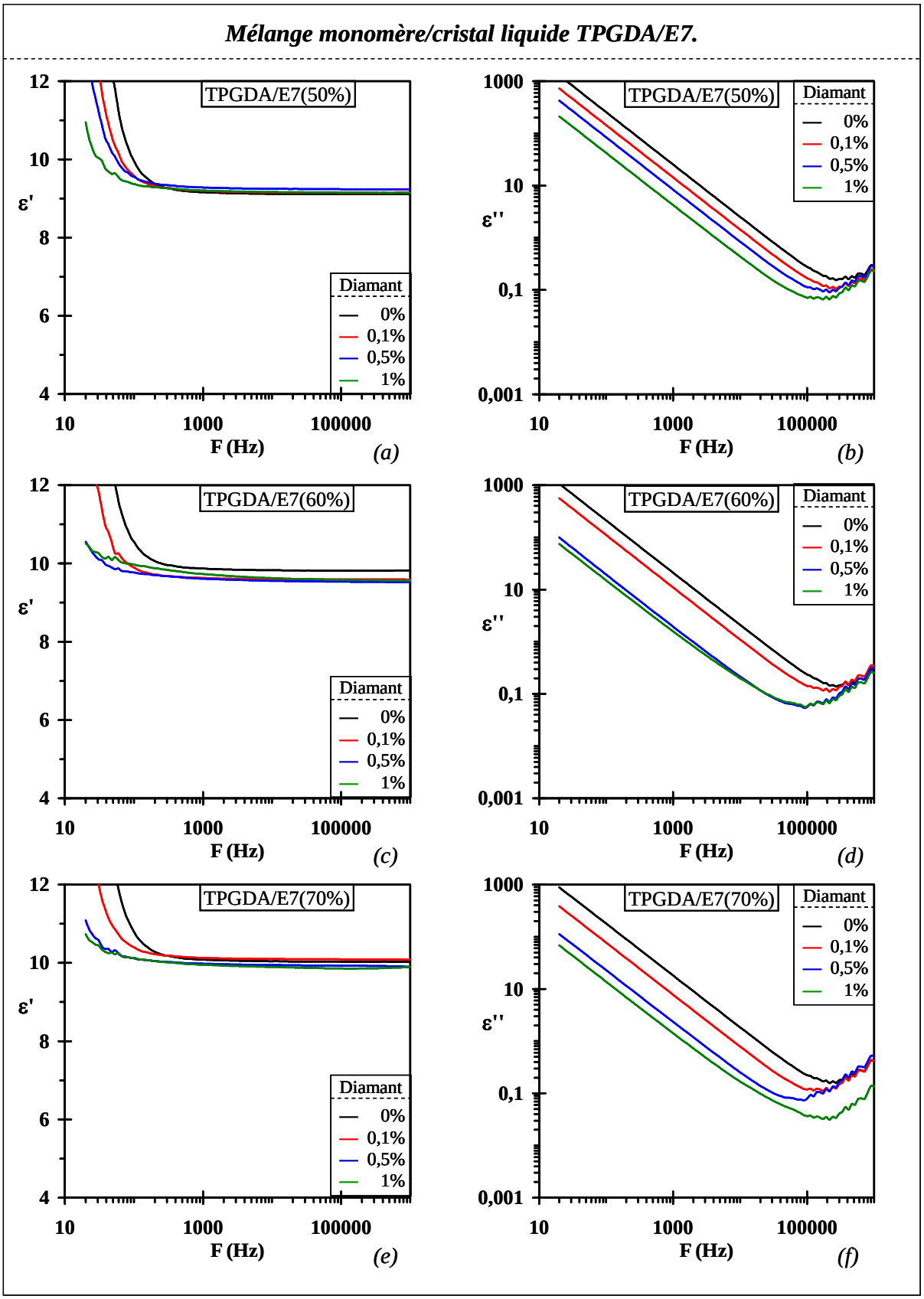


Figure IV-14 : *Spectres diélectriques ε'(F) et ε''(F) du mélange monomère/cristal liquide TPGDA/E7, pour différentes concentrations en nanoparticules de diamant et en cristal liquide (50% (a)(b), 60% (c)(d), 70% (e)(f)).*

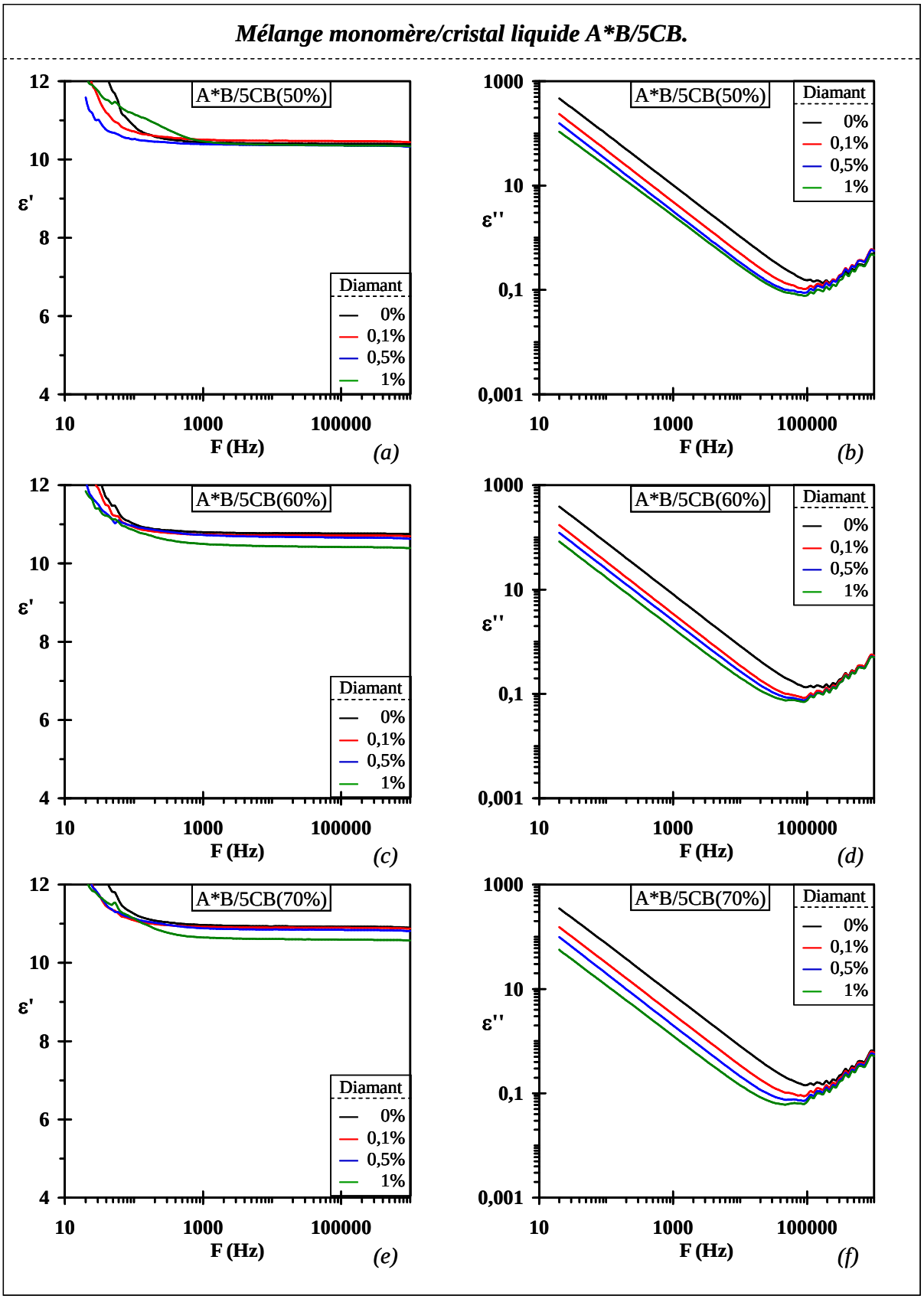


Figure IV-15 : *Spectres diélectriques ε'(F) et ε''(F) du mélange monomère/cristal liquide A*B/5CB, pour différentes concentrations en nanoparticules de diamant et en cristal liquide (50% (a)(b), 60% (c)(d), 70% (e)(f)).*

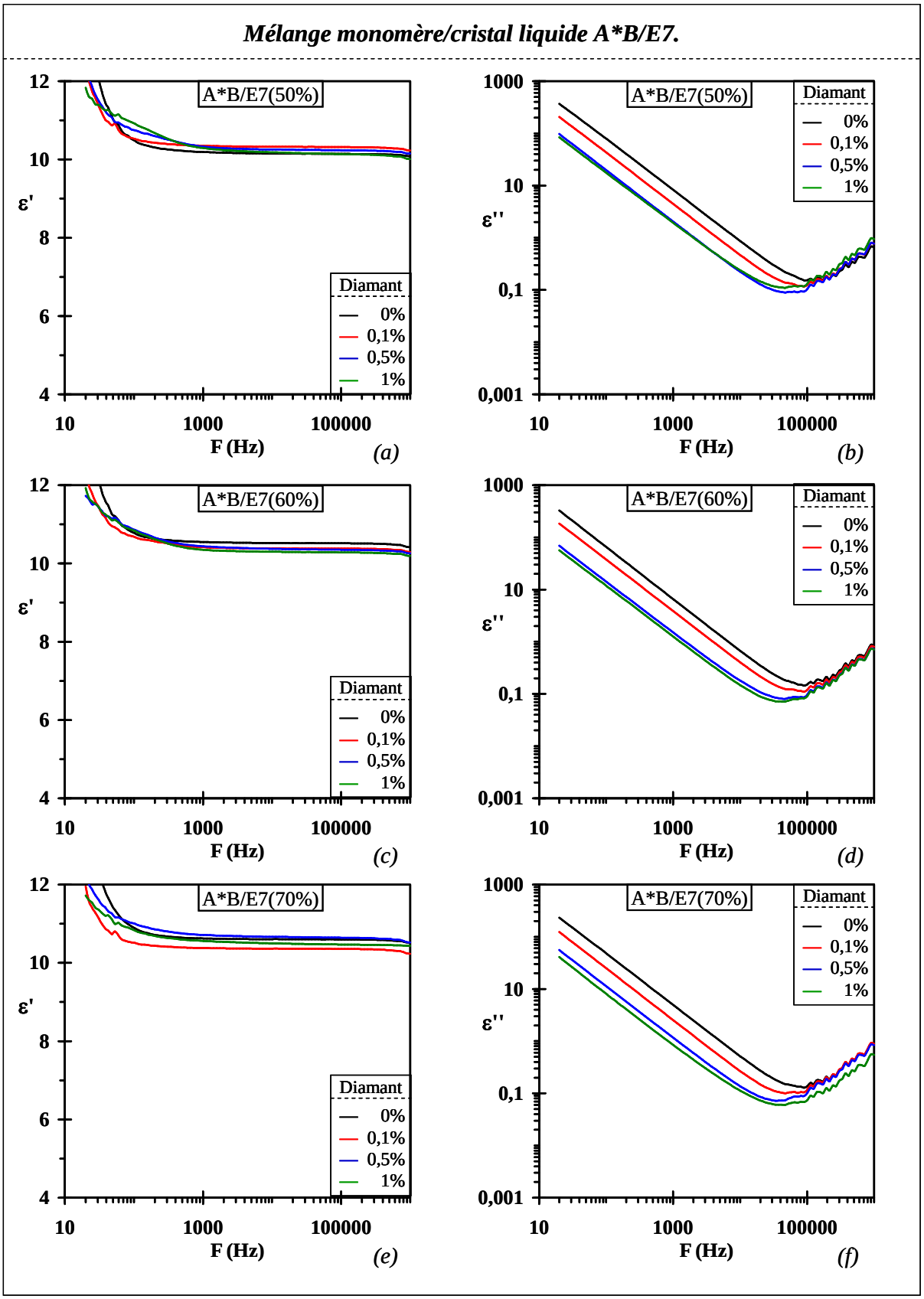


Figure IV-16 : *Spectres diélectriques ε'(F) et ε''(F) du mélange monomère/cristal liquide A*B/E7, pour différentes concentrations en nanoparticules de diamant et en cristal liquide (50% (a)(b), 60% (c)(d), 70% (e)(f)).*

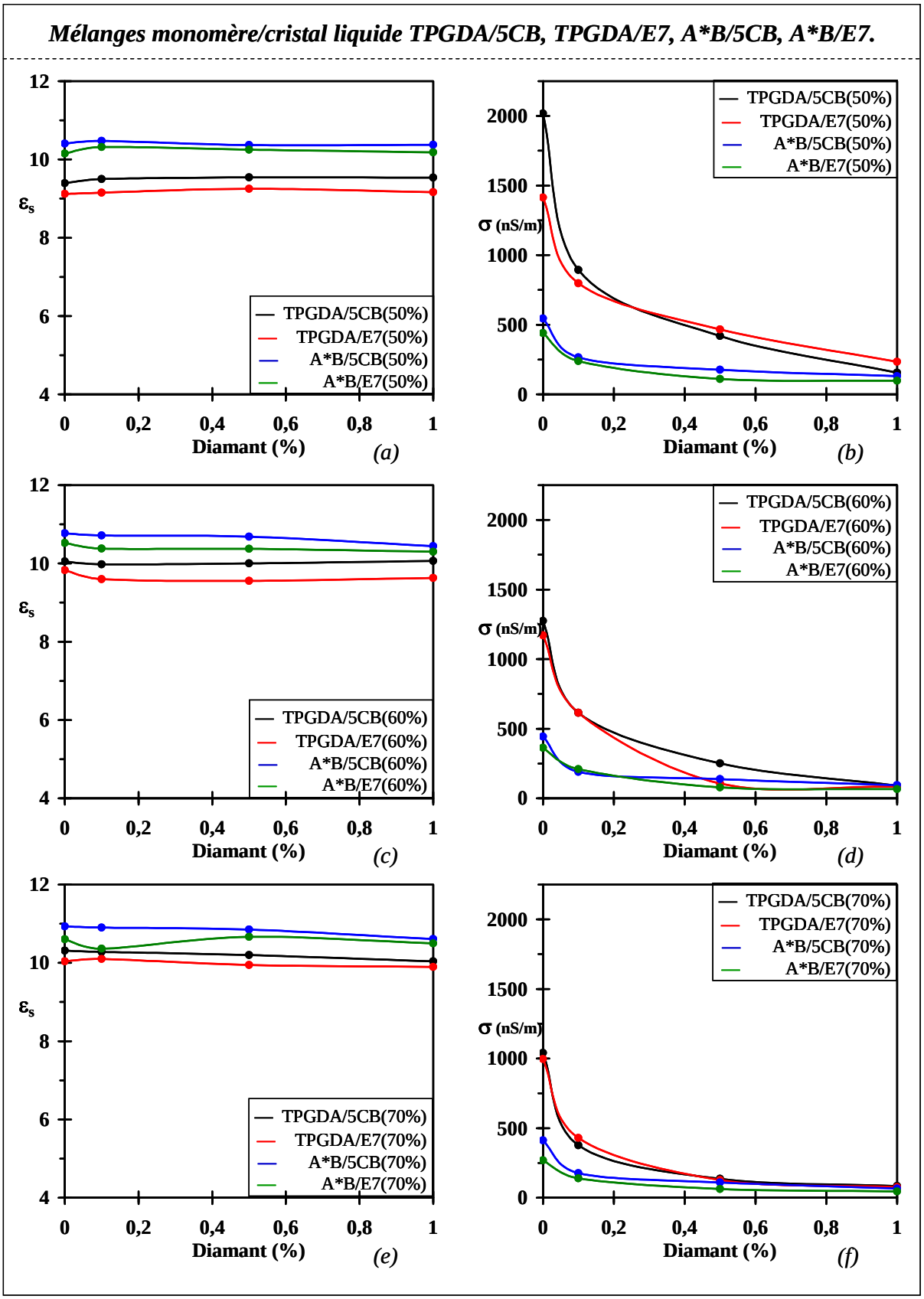


Figure IV-17 : *Evolution en fonction de la concentration en nanoparticules de diamant de la permittivité statique ε_S et de la conductivité σ des mélanges monomère/cristal liquide TPGDA/5CB, TPGDA/E7, A*B/5CB, A*B/E7 pour différentes concentrations en cristal liquide (50% (a)(b), 60% (c)(d), 70% (e)(f)).*

σ(nS/m)	5CB											
	50%				60%				70%			
	0%	0.1%	0.5%	1%	0%	0.1%	0.5%	1%	0%	0.1%	0.5%	1%
TPGDA	2020	895	420	155	1275	875	252	90. 7	997	429	127	76.3
A*B	545	265	176	131	443	287	138	94.8	412	176	100	65.6
	E7											
σ(nS/m)	50%				60%				70%			
	0%	0.1%	0.5%	1%	0%	0.1%	0.5%	1%	0%	0.1%	0.5%	1%
TPGDA	1414	797	467	234	1170	470	107	83.1	1040	377	136	83.7
A*B	440	240	110	97.6	3634	210	78.6	65.9	268	139	62.7	44.9

Tableau IV-1 : *Valeurs de la conductivité des mélanges monomère/CL/DNP pour différentes concentrations en nanoparticules de diamant et en cristal liquide.*

Les PDLCs avec et sans nanoparticules de diamant ont été aussi étudiés et les spectres correspondant sont présentés sur les Figures IV-18 (pTPGDA/5CB), IV-19 (pTPGDA/E7), IV-20 (pA*B/5CB) et IV-21 (pA*B/E7).

L'ajout des nanoparticules de diamant aux matériaux à base de pTPGDA entraîne une baisse de l'effet aux électrodes et de la conductivité. Par exemple, celle-ci diminue de 65nS/m à 10nS/m pour le composite pTPGDA/E7(60%) lorsque la concentration en nanoparticules de diamant varie de 0 à 1%. Par ailleurs, pour des concentrations supérieures à 0,5%, les spectres ε''(F) du matériau pTPGDA/5CB n'ont plus l'allure en basse fréquence d'un mode de relaxation mais seulement d'une effet de conductivité. Le diamant a peu d'influence sur la partie hautes fréquences des spectres ε'(F) et ε''(F) caractéristique de la relaxation α du polymère.

Pour les matériaux pA*B/5CB et pA*B/E7, l'observation de la baisse de la conductivité avec la hausse en concentration de diamant n'est pas systématique. Cette évolution n'est visible que pour les matériaux pA*B/5CB(60%), pA*B/E7(50%) et pA*B/E7(60%), c'est-à-dire ceux pour lesquels on observe une différence significative de la conductivité, par exemple, de 26nS/m à 7nS/m pour le système pA*B/E7(60%) lorsque la concentration en diamant augmente de 0 à 1%. Pour les autres composites, le maximum et le minimum de conductivité ne correspondent pas forcément à une concentration respectivement de 0% et de 1% ; les valeurs de conductivité pour les différentes concentrations en diamant sont proches. Par ailleurs, les caractéristiques des mécanismes détectés entre 1kHz et 10kHz (effet Maxwell-Wagner) et vers 10kHz (relaxation α du polymère) pour les matériaux sans nanoparticules (§3.2) sont peu influencées par l'ajout des nanoparticules de diamant.

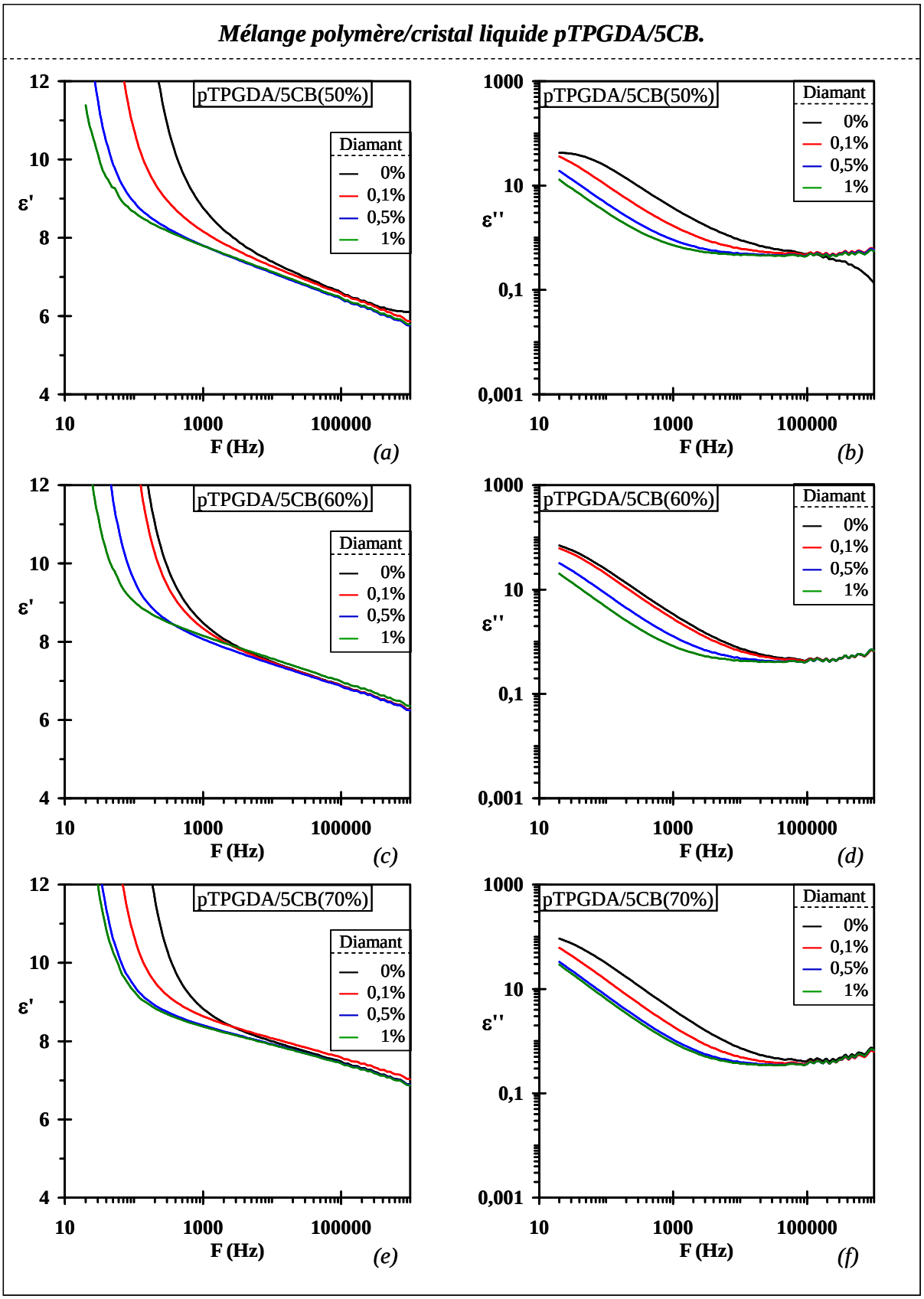


Figure IV-18 *: Spectres diélectriques ε'(F) et ε''(F) du mélange polymère/cristal liquide pTPGDA/5CB, pour différentes concentrations en nanoparticules de diamant et en cristal liquide (50% (a)(b), 60% (c)(d), 70% (e)(f)).*

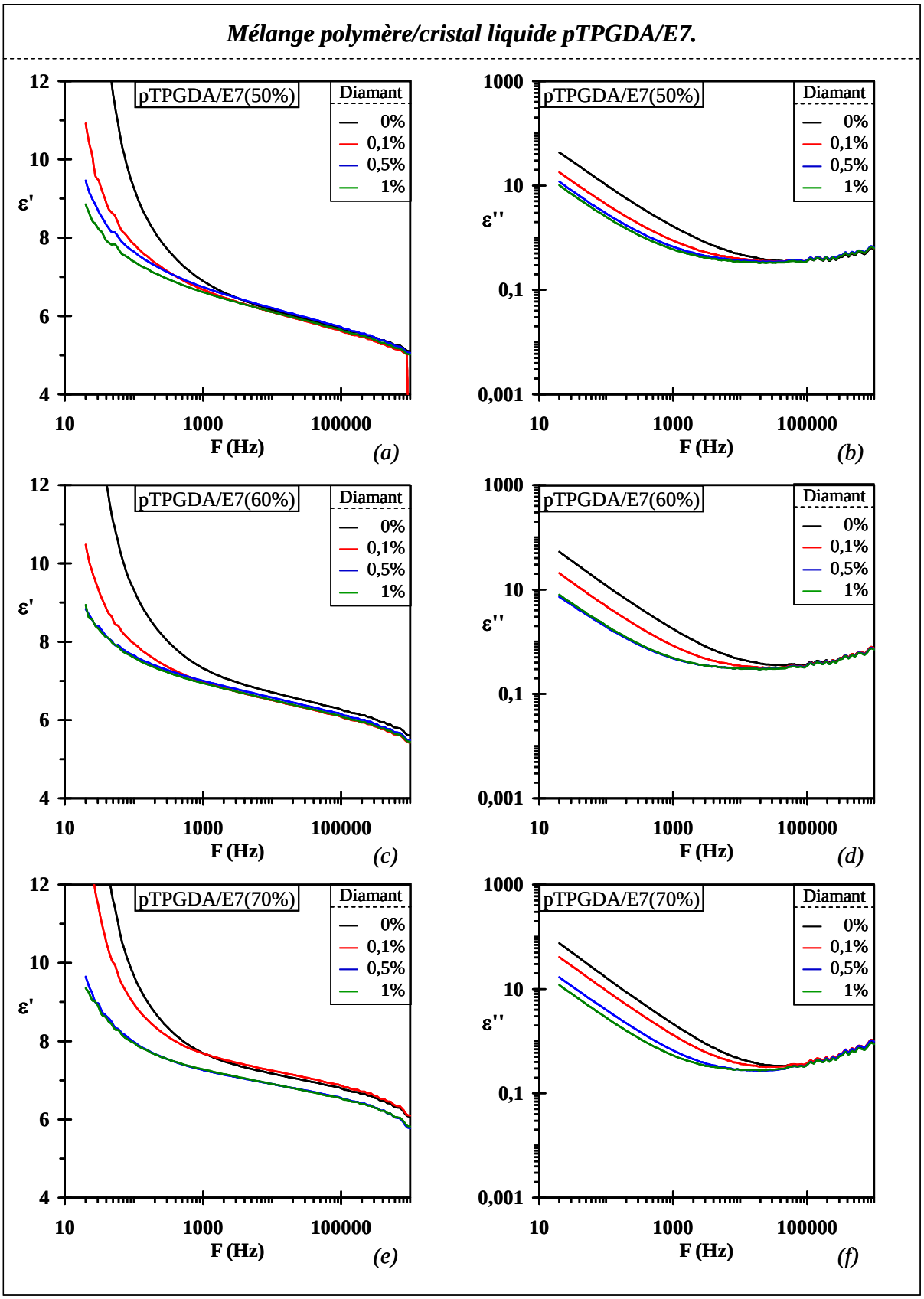


Figure IV-19 : *Spectres diélectriques ε'(F) et ε''(F) du mélange polymère/cristal liquide pTPGDA/E7, pour différentes concentrations en nanoparticules de diamant et en cristal liquide (50% (a)(b), 60% (c)(d), 70% (e)(f)).*

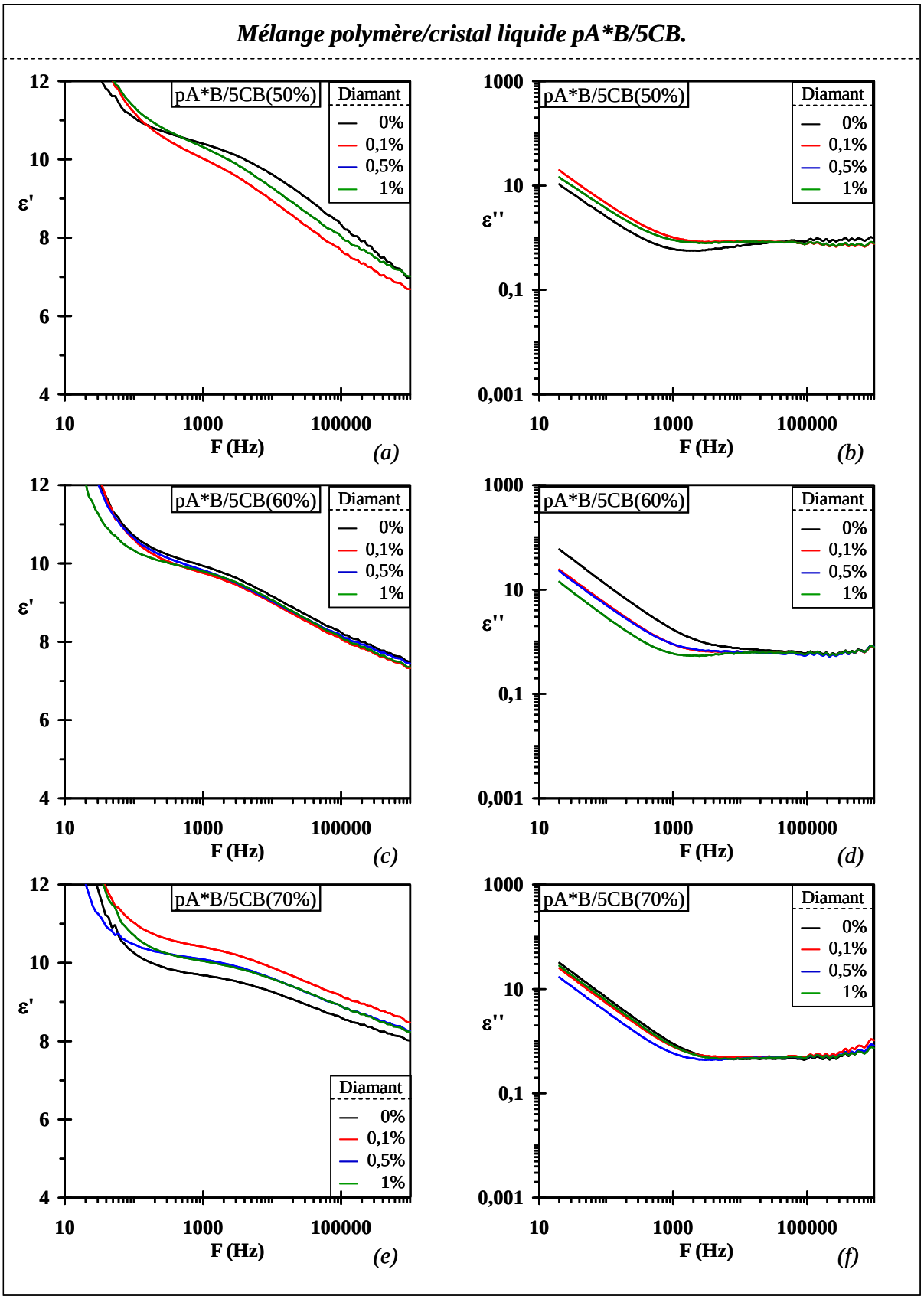


Figure IV-20 *: Spectres diélectriques ε'(F) et ε''(F) du mélange polymère/cristal liquide pA*B/5CB, pour différentes concentrations en nanoparticules de diamant et en cristal liquide (50% (a)(b), 60% (c)(d), 70% (e)(f)).*

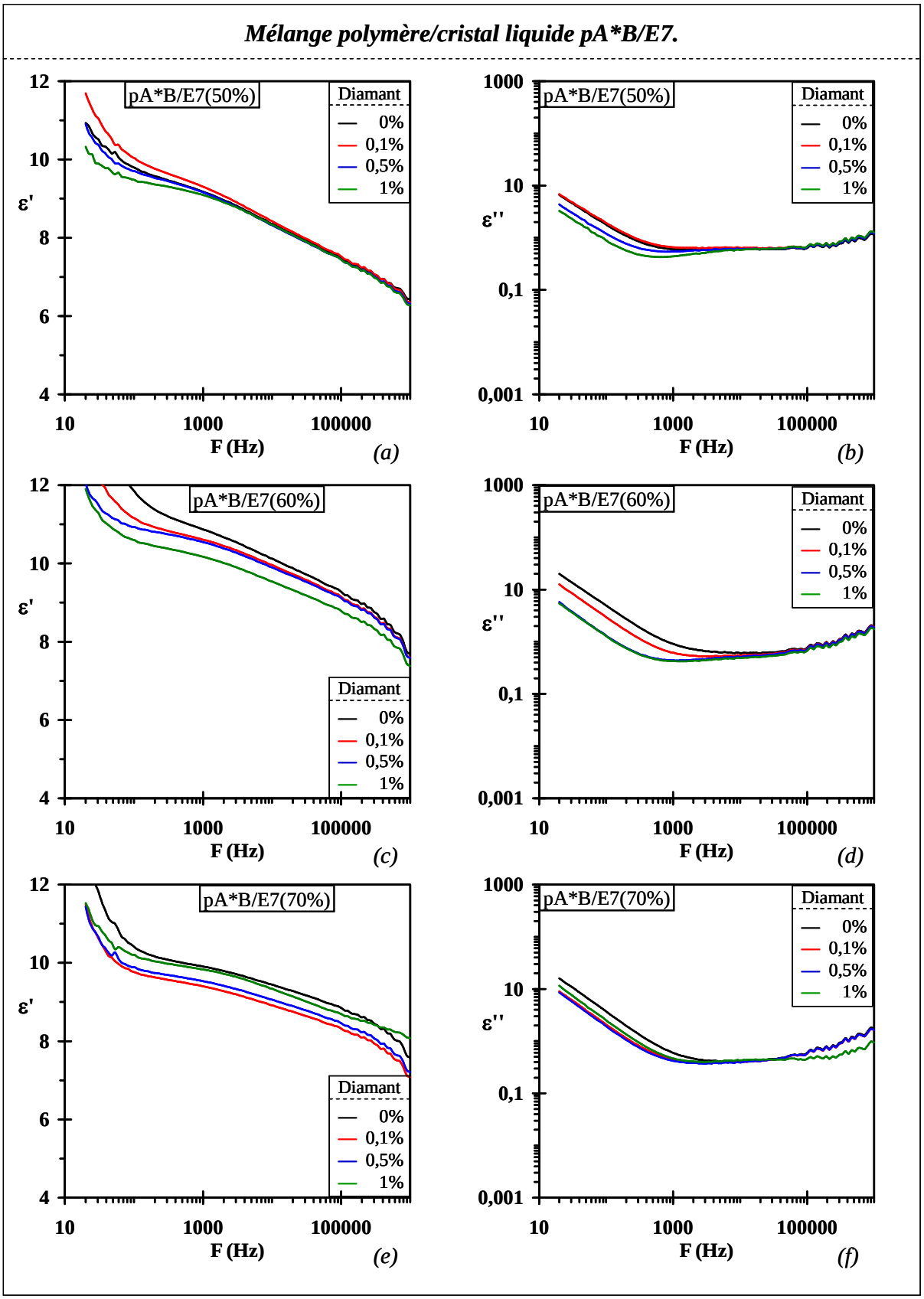


Figure IV-21 : *Spectres diélectriques ε'(F) et ε''(F) du mélange polymère/cristal liquide pA*B/E7, pour différentes concentrations en nanoparticules de diamant et en cristal liquide (50% (a)(b), 60% (c)(d), 70% (e)(f)).*

CONCLUSIONS

ET

PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions générales :

La compréhension des PDLCs présente d'énormes intérêts technologiques et pose des questions fondamentales depuis de nombreuses années. Avec l'incorporation des nanoparticules, de nouveaux effets apparaissent tels que les effets de taille finie, qui altère la physique qu'on connait sur les mêmes systèmes à l'échelle macroscopique ou même microscopique. Ils apparaissent sous forme d'effets thermodynamiques comme le déplacement des transitions de phase ou sous forme d'une modification du mécanisme de transition.

Le cristal liquide nématique E7 qui est couramment utilisé est apparu comme un système modèle extrêmement important a été utilisé dans la totalité de l'étude des systèmes avec ou sans nanoparticules et le cristal liquide cyano 5CB a été utilisé en parallèle avec l'E7 pour l'étude diélectrique.

Les précurseurs de la matrice polymère choisi pour l'étude sont soit une résine thiol-ène qui se compose de deux monomères notés A* et B soit un monomère acrylique difonctionnel commercial, le tripropylène glycol di-acrylate (TPGDA).

Nous avons entrepris une préparation des composites PDLCs par la voie photo-chimique en polymérisant des formulations concentrées réactives par rayonnement Ultraviolet (UV) par le mode PIPS à la température ambiante. Nous avons poursuivi notre étude par la caractérisation physique et physico-chimique des différents matériaux synthétisés. Ils ont par la suite été étudiés après l'insertion des nanoparticules (diamant et TiO_2).

Dans des mélanges contenant le pré-polymère/cristal liquide/nanoparticules ou aussi le polymère/cristal liquide/ nanoparticules nous avons effectué de nombreux essais en faisant varier les concentrations de cristal liquide ou des nanoparticules.

Sachant qu'il existe très peu d'études sur les effets des nanoparticules dans les PDLCs et a la vue de futures applications des PDLCs/nanoparticules (les technologies des écrans, les filtres et les fibres optiques dans le domaine des télécommunications…….), nos travaux de recherche ont donc porté sur l'utilisation de nanoparticules pour la réalisation des mélanges

CL/nanoparticules et PDLC/nanoparticules, nous avons étudié par la suite le comportement de ses mélanges.

Une première partie de nos travaux a ainsi été dédiée à l'étude des propriétés thermiques de cristal liquide et des mélanges monomère/CL. Les nanoparticules sont ensuite incorporées dans le cristal liquide nématique thermotrope E7 pour former CL/nanoparticules et dans des mélanges monomériques pour former monomère/CL/nanoparticules.

Nous avons tout d'abord étudié les effets des nanoparticules sur le cristal liquide E7, a l'issu de cette étude nous avons démontré à l'aide des mesures par analyse enthalpique différentielle (DSC) que la transition vitreuse a été décalée vers des températures plus basses avec le rajout d'une petite concentration (0.1% en masse) en nanoparticules que ce soit le diamant (de diamètre inférieur à 10nm) ou le TiO_2 (de diamètre 20nm). Les transitions nématique-isotrope ont été décalées à leur tour vers des valeurs plus basses que celle obtenue pour le E7 pur. Ces deux transitions continuent à baissé avec l'augmentation de concentrations des nanoparticules.

La diversification des systèmes utilisés contenant le pré-polymère/cristal liquide, qui est soit le pré- polymère thiol-éne (A*B) mélangé avec le cristal liquide E7, soit le pré-polymère TPGDA mélangé avec le même cristal liquide, en présence ou non des nanoparticules (TiO_2 et diamant), a de nouveau souligner le rôle des nanoparticules.

Les textures optiques et la dispersion des cristaux liquides dans la matrice polymère ont d'abord été mises en évidence à l'aide d'un microscope optique à lumière polarisée, les agrégats peuvent également être vus grâce à cet outil.

La morphologie observée au microscope des films PDLC est caractérisée par une dispersion de gouttelettes de cristal liquide dans la matrice polymère, en présence des nanoparticules elle montre la présence d'agrégats dans ces films PDLC.

La dispersion des résultats peut être expliquée par une répartition non régulière des agrégats ou des nanoparticules entre les différents systèmes. En particulier, la dispersion des agrégats de TiO_2 dans le polymère montre ce phénomène.

Après avoir définit la morphologie des composites, nous nous somme intéressés par la suite aux propriétés électro-optiques de ces matériaux, encore peu connues. Il a alors été nécessaire de préparé des films PDLCs avec et sans nanoparticules. En effet, dans le cas du TiO_2 lorsque l'échantillon est transparent, l'apparition d'objets opaques à la lumière va entraver le passage du laser donnant une diminution de la transmission.

Le cas du diamant est différent car les agrégats sont transparents à la lumière. Dans ce cas la concordance entre les indices de réfraction de la matrice polymère et le cristal liquide est à mettre en cause. On peut ainsi penser que les nanoparticules de diamant vont changer un des indices de réfraction et ainsi diminuer la transmittance de manière plus importante que le TiO_2.

En fonction des conditions expérimentales, la taille et l'homogénéité des agrégats des nanoparticules est différente. Il en résulte une large distribution de taille et une localisation hétérogène des nanoparticules dans nos systèmes. La formation des agrégats de nanoparticules est favorisée lorsqu'on augmente la concentration en masse.

Pour mener à bien cette étude, différentes genre avec différentes tailles et plusieurs concentrations des nanoparticules dans les films ont été étudiés.

Les premiers types d'échantillons étudiés sont des films PDLC composés de monomère A* B et d'E7 présentent :

- Une bonne réponse électro-optique avec un T_{off} bas, un T_{on} rapide et $V_{90} - V_{10}$ proche de 15 volts.
- L'introduction des nanoparticules a modifié ces grandeurs caractéristiques. De manière générale, les grandeurs de transmittance sont diminuées par les nanoparticules. Cette diminution n'est qu'anecdotique à l'état opaque mais elle devient importante à l'état transparent. Elle est amplifiée par des épaisseurs trop importantes.
- La transmission du film à l'état ON est la plus affectée par la concentration des nanoparticules. En effet, plus la concentration de nanoparticules est importante, plus T_{on} décroît avec l'épaisseur.
- L'étude morphologique a permis de relier la formation des agrégats avec la diminution des transmittances.
- Les nanoparticules augmentent également le paramètre $V_{90} - V_{10}$. Cette augmentation est due à l'effet d'introduction et non à un effet de concentration ou de type de nanoparticules.

Le deuxième type d'échantillons étudiés sont les systèmes TPGDA/E7, ils présentent :

- Une transmittance faible, en fonction de l'épaisseur, à l'état OFF et élevée à l'état ON, cette condition est très importante si on veut que le film diffuse la lumière.

- L'ajout de nanoparticules de diamant dans le système TPGDA/E7 se traduit par une diminution du T_{off} et du palier de transmittance pour une épaisseur donnée. Cette baisse est plus remarquée dans les films du système à 1% de diamant.
- La présence de nano particules entraîne une augmentation de la tension de seuil et celle de saturation avec l'épaisseur des films.
- Il s'avère également que l'épaisseur des films joue un rôle fondamental vis-à-vis des propriétés éléctro-optiques.

Les résultats électro-optiques observés ont directement été mise en relation avec la présence d'un petit pourcentage des nanoparticules. Celle ci démontre également le lien direct entre la morphologie du matériau et ses caractéristiques électro-optiques: la formation des agrégats est reliée avec la diminution des transmittances.

Au vu des résultats morphologique des matériaux de base, on peut supposer que l'accroissement de la taille des agrégats en augmentant la concentration des nanoparticules est à l'origine de la diminution progressive des caractéristiques électro-optiques des films PDLC.

Pour enrichir l'étude nous nous somme ensuite intéressés dans le dernier chapitre à l'étude du comportement diélectrique des mélanges avec des nanoparticules de diamant, des mesures avec une fréquence de 20Hz à 1MHz ont permis d'observer le comportement diélectrique de nos systèmes et de mesurer des valeurs de conductivité. Sans aucun étonnement, les mesures des mélanges avec des nanoparticules de diamant sont différentes de celles sans nanoparticules.

- Une diminution de la conductivité des cristaux liquides à la moitié avec le rajout de 0.1% de diamant nanoparticule.
- Les nanoparticules de diamant provoquent une forte contamination ionique du cristal liquide.
- La permittivité des mélanges TPGDA/cristal liquide et A*B/ cristal liquide augmente avec la concentration en cristal liquide que ce soit le 5CB ou l'E7, avec des valeurs plus élevé pour le A*B que celles préparé avec le TPGDA, et pour le 5CB par rapport à celle obtenue des mélange avec le E7.
- Pour nos PDLCs (A*B/CL/DNP) l'observation de la baisse de la conductivité avec la hausse en concentration de diamant n'est pas systématique.

- L'ajout des nanoparticules de diamant aux matériaux à base de pTPGDA entraîne une baisse de l'effet aux électrodes et de la conductivité.
- Le comportement de polarisation d'électrode relié lui à une accumulation de charge près d'une électrode qui entraine une augmentation de permittivité dans les basses fréquences.
- La polymérisation des monomères provoque l'absence d'effet aux électrodes et de conductivité, et la présence d'un effet de relaxation correspondant au mécanisme de relaxation α.
- les systèmes polymériques présentent des permittivités inférieures à celles des systèmes monomériques. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la réponse dipolaire due à la chute de la mobilité après polymérisation. Cet effet est moins fort pour le monomère A*B.

Perspectives :

Il aurait davantage été intéressant pour nous de s'approfondir dans l'étude et puisque aucune étude n'est complète de nombreuses perspectives sont donc possibles :

- Une étude plus poussée des nanoparticules/PDLC pourrait être menée aussi bien sur la partie polymérisation afin de mieux gérer encore la formation de ces PDLC/ nanoparticules, que sur la partie caractérisation physico-chimique ou des études diélectrique permettraient certainement de mieux comprendre les phénomènes des matériaux.

- Les matériaux analysés peuvent être étudiés avec d'autres types de cristaux liquides afin de mieux comprendre le fonctionnement des nanoparticules dans les composites avec une autre catégorie de cristaux liquides.

- Il serait intéressant de mener des études poussées en microscopie électronique à balayage permettraient de mettre en relation l'élargissement du paramètre V_{90}-V_{10} avec une dispersion plus importante de la taille des domaines ségrégués.

- Il serait également nécessaire de modéliser mathématiquement le comportement diélectrique de ces matériaux.

- Une différence selon la nanoparticule utilisée pourra être révélée et éventuellement expliquée le comportement électro-optique et diélectrique de ces systèmes.
- Dans le but d'améliorer les caractéristiques électro-optiques des PDLC, des concentrations plus basses (< 0.1%) pourront être envisagées ou encore d'autres types de nanoparticules.

- Enfin l'étude mérite d'être poursuivie afin d'arriver à un compromis entre l'épaisseur des films et les réponses électro-optiques de ces derniers et trouver la concentration adéquate de nanoparticules à introduire dans le système pour un meilleur rendement. Ceci fera peut-être l'objet de travaux ultérieurs, si l'occasion nous en est donnée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHYQUES

[1] M. Doi, T. Yamane, Phs. Rev. 71 (4), pp1404. (2005).

[2] Y. Osada, A. R. Khokhlov, Polymer Gels and Networks, Marcel Kekker, New York (2005).

[3] T. Yamane, M. Doi, J. Chem. Phys. 122, pp 703, (2005).

[4] N. A. Peppas, D. L. Meadows, J. Membrane, Sci. Macromol. 16, pp 361, (1983).

[5] R. L. Sastre, M. D. Blanco, C. Gomez, J. M. Del Socorro, J. M. Teijon, Polym. Int. 48, pp 843, (1999).

[6] Y. Huang, I. Szleifer, N. A. Peppas, Macromol. 35, pp 1373, (2002).

[7] F. Reinitzer, Monatsh. Chem. 9, pp 421, (1888).

[8] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, Traité des Matériaux, Presse Polytechnique et Universitaire Romande, Lausanne 14, (2001).

[9] D. Coates, J. Mater. Chem. 5, pp 2063, (1995).

[10] B. Scheuble. Kontakte (Darmstadt), SID (1989).

[11] J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead, B. G. Wu, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 165, pp 511(1988).

[12] P. S. Drzaic, Liq. Cryst. Disp., World Scientific, Singapore, (1995).

[13] L. Bouteiller and P. Le Barny, Liq Cryst 21(2), pp 157, (1996).

[14] L. Bouteiller, P. Le Barny, and Ph. Martinot-Lagarde, Liq. Cryst. 17(5), pp 709, (1994).

[15] J. T. Sheridan and J. Lawrence, J. Opt. Soc. Am. A 17(6), pp 1108, (2000).

[16] J. H. Kwon, H. C. Hwang, and k. C. Woo, J. Opt. Soc. Am. B 16(10), pp 1651, (1999).

[17] C. Neipp, M. Ortuño, S. Gallego, A. Márquez, M. L. Alvarez, A. Beléndez, and I. Pascual, J. Opt. Soc. Am. B 20(10), pp 2052, (2003).

[18] J. R. Lawrence, F. T. O'Neill, and J. T. Sheridan, J. Opt. Soc. Am. B 19(4), pp 621, (2002).

[19] V. Moreau, Y. Renotte, and Y. Lion, Appl. Opt 41(17), pp 3427, (2002).

[20] T. J. Bunning, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, and R. L. Sutherlandf, Proceedings of SPIE. 5213, pp 123, (2003).

[21] V. Rachet, P. Feneyrou, U. Maschke, P. Le Barny, B. Loiseau, and J. P. Huignard, Proceedings OLC 2003, reviewed, (2003).

[22] L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, D. Tomlin, and T. J. Bunnig, Pol. Mat. Sci. Eng. 89, pp 48, (2003).

[23] J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu, S. Zumer, Appl. Phys. Lett. 48, pp 269, (1986).

[24] D. A. Higgins, Adv. Mat. 12, pp 251, (2000).

[25] Chapitre 11 : Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals dans The Optics of thermotropic Liquid Crystals, S. Elston, R. Sambles (eds.), Taylor & Francis, London (1998).

[26] Chapitre 5 : Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals dans Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals, H. L. Ong (ed), Series on Liquid Crystals Volume 2, World Scientific, Singapore (1997).

[27] G. P. Crawford, S. Zumer, Liquid Crystals in Complex Geometries, Taylor & Francis, London (1996).

[28] H. S. Kitzerow, Liq. Cryst. 16, pp 1, (1994).

[29] J. W. Doane, Polymer Dispersed Liquid Crystal Displays, dans: Liquid Crystals: Their Applications and Uses, B. Bahadur (Ed.) World Scientific, Singapore (1990).

[30] M. Mucha. Prog, Polym. Sci. 28, pp 837, (2003).

[31] Thése de doctorat de Frédérick. Roussel, Université du Littoral-Côté d'Opale, (1996).

[32] P. S. Drzaic, J. Appl. Phys. 60, pp 2142, (1986).

[33] J. L. Fergason, U. S. Patent 4, pp 616, (1986).

[34] J. L. Fergason, SID Digest of Technical of Paper, 16, pp 68, (1985).

[35] J. L. West, Liquid Crystalline Polymers, Ed. A. Weiss, C. K. Ober; Washington 475 (1990).

[36] J.C. Loudet, H. Richard, G. Sigaud, P. Poulin Langmuir 16, pp 6724, (200)

[37] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux. Nucl. Methods B. 105, pp 262, (1995)

[38] Thèse de doctorat de M. Pascal Gautier, Université de Montpellier II, (1999).

[39] I. Dierking, Adv. Mater. 12 (3), pp 167, (2000).

[40] A. Golemme, S. Zumer, J.W. Doane, Phys. Rev. A 37, pp 2, (1988)

[41] J. L. West, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 157, pp 427, (1988).

[42] B. K. Kim, Y. S. Ok, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 32, pp 561, (1994).

[43] L. K. H. Van Beek « In progress in dielectrics », J. B. Birks : Heywood, London (1967).

[44] C. Grosse, J. L. Greffe, J. Chim. Phys. 76, pp 305, (1979).

[45] H. Finkelmann, Springer. Ser. Chem. Phys. 11, pp 238, (1980).

[46] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, J. Appl. Polym. Sci 56 (12), pp 1547, (1995).

[47] F. Brochard and P. G. de Gennes, J. Phys. 31, pp 691, (1970).

[48] C. F. Hayes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 36, pp 245, (1976).

[49] O. Buluy, E. Ouskova, Y. Reznikov, A. Glushchenko, J. West and V. Reshetnyak, J. Magn. Magn. Mater. 252, pp 159, (2002).

[50] Yu. Reznikov, O. Buluy, O. Tereshchenko, A. Glushchenko and J. West, Proc. SPIE—Int. Soc. Opt. Eng. 5741, pp 171, (2005).

[51] P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky and D. A. Weitz, Science pp 275, pp 1770, (1997).

[52] S. P. Meeker, W. C. K. Poon, J. Crain, and E. M. Terentjev, Phys. Rev. E 61, pp R6083, (2000).

[53] H. Stark, Phys. Rep. 351, pp 387, (2001).

[54] I. Muševič, M. Škarabot, U. Tkalec, M. Ravnik, and S. Žumer, Science 313, pp 954, (2006).

[55] O. Kurochkin, O. Buchnev, A. Iljin, S. K. Park, S. B. Kwon, O. Grabar and Yu. Reznikov, J. Opt. A: Pure Appl. Opt 11, pp 024003, (2009).

[56] Yu. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereshchenko, V. Reshetnyak, A. Glushchenko, and J. West, Appl. Phys. Lett. 82, (12), pp 1917, (2003).

[57] S. H. Chen and M. Nabil, Phys. Rev. Lett. 51, pp 2298, (1983).

[58] B. J. Liang and S.-H. Chen, Phys. Rev. A 39, pp 1441, (1989).

[59] C. Y. Matuo and A. M. Figueriedo Neto, Phys. Rev. E 60, pp 1815, (1999).

[60] O. V. Kuksenok, R.W. Ruhwandl, S. V. Shiyanovskii, and E. M. Terentjev, Phys. Rev. E. 54, pp R5198, (1996).

[61] M. Zapoptockii, L. Ramos, P. Poulin, T. C. Lubensky, and D. Weitz, Science 283, pp 209, (1999).

[62] V. G. Nazarenko, A. B. Nych, and B. I. Lev, Phys. Rev. Lett. 8707, pp 5504, (2001).

[63] V. J. Anderson, E. M. Terentjev, S. P. Meeker, J. Crain, and W. C. K. Poon, Eur. Phys. E. 4, pp 11, (2001).

[64] E. Ouskova, O. Uchnev, V. Reshetnyak, Yu. Reznikov, and H.Kresse, Liq. Cryst. 30, pp 1235, (2003).

[65] V. Reshetnyak, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 421, pp 219, (2004).

[66] O. Buchnev, E. Ouskova, Y. Reznikov, V. Reshetnyak, H. Kresse and A. Grabar, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 422, pp 47, (2004).

[67] M. Kaczmarek, O. Buchnev, and I. Nandhakumar, Appl. Phys. Lett. 92, pp 103307 (2008).

[68] M. Čopič, A. Mertelj, O. Buchnev., and Yu. Reznikov, Phys Rev E. 76, pp 011702 (2007).

[69] F. Li, O. Buchnev, C. I. Cheon, A. Glushchenko, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, T. J. Sluckin, and J. L. West, Phys. Rev. Lett. 97, pp 147801, (2006).

[70] H. Atkuri, G. Cook, D. R. Evans, C. Icheon, A. Glushchenko, V. Reshetnyak, Yu. Reznikov, J. West and K. Zhang, J. Opt. A: Pure Appl. Opt 11, pp 024006, (2009).

[71] G. Cook, A. V. Glushchenko, V. Reshetnyak, A. T. Griffith, M. A. Saleh and D. R. Evans, Opt. Express. 16, pp 4015, (2008).

[72] O. Buchnev, A. Dyadyusha, M. Kaczmarek, V. Reshetnyak, and Yu. Reznikov, J. Opt. Soc. Am. B 24 (7), pp 1512, (2007).

[73] C. I. Cheon, L. Li, A. Glushchenk, J. L. West, Yu. Reznikov, J. S. Kim and D. H. Kim, SID Symposium Digest of Technical Papers 36 (1), pp 1471, (2005).

[74] M. Kuzma, M. M. Labes, Mol. Cryst. liq. Cryst. 100, pp 103, (1983).

[75] D. D. Awschalom, J. Warnock, Phys. Rev. B 35, pp 6779, (1987).

[76] R. A. M. Hikmet, B. H. Zwerver, Liq. Cryst. 10, pp 835, (1991).

[77] D. Kang, C. Rosenblatt, F. M. Aliev, Phys. Rev. Lett. 79, pp 4826, (1997).

[78] S. L. Srivastava, R. Dhar, Indian J. pure appl. Phys. 37, pp 891, (1999).

[79] S. Urban, B. Gestblom, R. Dabrowski, Phys. Chem. Chem. Phys. 1, pp 4843, (1999).

[80] A. Schönhals, H. L. Zubowa, R. Fricke, S. Frunza, L. Frunza, R. Moldovan, Cryst. Res. Technol 34, pp 1309, (1999).

[81] Y. E. Ryabov, A. Puzenko, Y. Feldman, Phys. Rev. B. 69, pp 014204, (2004).

[82] M. Y. Jin, J. J. Kim, J. Phys. Condens. Mat. 13, pp 4435, (2001).

[83] G. Schwalb, F. W. Deeg, Phys. Rev. Lett. 74, pp 1383, (1995).

[84] G. P. Sinha, F. M. Aliev, Phys. Rev. E. 58, pp 2001, (1998).

[85] M. A. Zaki Ewiss, G. Nabil, B. Stoll, S. Herminghaus, Liq. Cryst. 30, pp 1241, (2003).

[86] M. A. Zaki Ewiss, F. Moawia and B. Stoll, Liq. Cryst. 34 (1), pp 127, (2007).

[87] S. Tomylko, O. Yaroshchuk, O. Kovalchuk, U. Maschke and R. Yamaguchi, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 541, pp 35/[273], (2011).

[88] Y. Shiraishi, N. Toshima, K. Maeda, H. Yoshikawa, J. Xu and S. Kobayashi, Appl. Phys. Lett. 81, pp 2845, (2002).

[89] H. Shiraki, S. Kundu, Y. Sakai, T. Masumi, Y. Shiraishi, N. Toshima, and S. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phsy. 43, pp 5425, (2004).

[90] J. C. Maxwell-Garnett, P. Trans, 203, pp 385, (1904).

[91] P. Trans, R. Soc and A. Lond, Phil. Trans, 205, pp 237, (1906).

[92] J. C. Maxwell. New York: Dover 1, pp 451, (1945).

[93] K. W. Wagner, Erkl. Arch. Electrorech 2, pp. 371, (1914).

[94] S. Kobayashi, T. Miyama, N. Nishida, Y. Sakai, H. Shiraki, Y. Shiraishi, and N. Toshima, J. of Dis. Tech. 2 (2), (2006)

[95] J. Lagerwall, G. Scalia, J. Mat. Chem. 18 (25), pp 2890, (2008).

[96] M. Rahman and W. Lee, J. Phys. D: Appl. Phys. 42(6), pp 063001, (2009).

[97] L. Dolgov, S. Tomylko, O. Kovalchuk, O. Lebovka and O. Yaroshchuk Book, ‘‘Carbon nanotubes.’’ In: Liquid Crystal Dispersions of Carbon Nanotubes: Dielectric, Electro-optical and Structural Peculiarities: Jose: Mauricio Marulanda (Ed.), Chapter 24, p. 451, ISBN: 978-953-307-054-4, INTECH. Available from: http://sciyo.com/.books/show/title/carbon-nanotubes, (2010).

[98] M. D. Lynch and D. L. Patrick, Nano Lett. 2, pp 1197, (2002).

[99] I. Dierking, G. Scalia, and P. Morales, J. Appl. Phys. 97, pp 044309, (2005).

[100] S. Y. Jeon, I. S. Baik, J. Y. Lee, K. H. An, J. W. Choi, S. H. Lee, and Y. H. Lee. The Eighth European Conference on Liquid Crystal, Sesto, Italy, pp. 65, (2005).

[101] I. S. Baik, J. Y. Lee, S. Y. Jeon, K. H. An, J. W. Choi, S. H. Lee, and Y. H. Lee. Proceedings of the Fifth International Meeting on Information Display, Seoul, Korea, pp. 415, (2005).

[102] L. Dolgov, O. Yaroshchuk and M. Lebovka, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 496, pp 212, (2008).

[103] I. S. Baik, S. Y. Jeon, S. H. Lee, K. Ah. Park, S. H. Jeong, K. H. An, and Y. H. Lee, App. Phys. Lett, 87, pp 263110, (2005)

[104] W. Lee, Y. C. Shih, J. SID 13 (9), pp 743, (2005)

[105] E.M. Terentjev, Phys. Rev. E 51, pp1330, (1995).

[106] H. Stark. Eur, Phys. J. B 10, pp 311, (1999).

[107] H. Stark, Phys. Rep. 351, pp387, (2001).

[108] J. J. Feng and C. Zhou, Coll. Interface Sci. 269, pp 72, (2004).

[109] L. M. Lopatina and J. V. Selinger, Phys. Rev. Lett. 102, pp 197802, (2009)

[110] R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, Polymer nanocomposites – synthesis, characterization and Modeling, 804, ACS, Washington DC, (2001).

[111] R. Chapman, P. Mulvaney, Chem. Phys. Lett. 349, pp 358, (2001).

[112] O. Wilson, G. J. Wilson, P. Mulvaney, Adv Mater. 14, pp 1000, (2002).

[113] P. J. Yoon, T. D. Fornes, D. R. Paul, Poly. 43, pp 6727, (2002).

[114] G. Lagaly, Appl. Clay. Sci. 15, pp 1, (1999).

[115] P. F. Luckham, S. Rossi, Adv. Coll. Interface. Sci. 82, pp 43, (1999).

[116] J. Leidner, R. T. Woodhams, J. Appl. Polym. Sci 18, pp 1639, (1974).

[117] A. N. Gent, J. Mater. Sci. 15, pp 2884, (1980).

[118] A. Needleman, J. Appl. Mech. 54, pp 531, (1987).

[119] I. L. Dubnikova, V. G. Oshmyan, A. Y. Gorenberg, J. Mater. Sci. 32 (6), pp 1613, (1997).

[120] The royal society and the royal academy of engineering. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. Nanosci Nanotechnol. Final report; (2004).

[121] C. B. Ng, L. S. Schadler, R. W. Siegel, NanoStruct. Mater. 12, pp 507, (1999).

[122] L. Lopez, B. M. K. Song, H. T. Hahn. Presented at the ICCM 14th conference, San Diego, CA, July 14–18, pp 1743; (2003).

[123] B. Bittmann, F. Haupert, A. K. Schlarb, Ultrason. Sonochem 18 (1), pp 120, (2011).

[124] S. T. Wu and D. K. Yang, Reflective Liquid Crystal Displays (New York: Wiley) chapter 7, pp 186, (2001).

[125] G. P Crawford, Flexible Flat Panel Displays (New York: Wiley) chapter 16, pp 313, (2005).

[126] T. J. Bunning, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia and R. L. Sutherland. Annu, Rev. Mater. Sci. 30, pp 83, (2000).

[127] E. B. Barmatov, D. A. Pebalk, M. V. Barmatova, Langmuir 20 (25), pp 10868, (2004).

[128] G. A. Shandryuk, A. V. Rebrov, R. B. Vasiliev, S. G. Dorofeev, A. S. Merekalov, A. M. Gas'kov, R. V. Talroze, Polym. Sci. B. 47, pp 266, (2005).

[129] E. B. Barmatov, A. S. Medvedev, D. A. Pebalk, M. V. Barmatova, S. B. Zezin, N. A. Nikonorova, V. P. Shibaev, Polym. Sci. A. 48, pp 665, (2006).

[130] E. B. Barmatov, D. A. Pebalk and M. V. Barmatova, Liq. Crys. 33 (9), pp 1059, (2006).

[131] W. Li, M. Zhu, X. Ding, B. Li, W. Huang, H. Cao, Z. Yang, H. Yang, J. Appl. Poly Sci. 111, pp 1449, (2009).

[132] T. Zhu, B. Tan, X. Pan, W. Tao, J. Xu, Phot. Op. SOPO, pp 1, (2009).

[133] T. Y. Tsai, C. Yi. Lee, C. Ju. Lee, W. C. Chang, W. Lee, P. C. Chen, J. Phy. and Chem. Sol. 71(4), pp 595, (2010).

[134] O. V. Yaroshchuk, L. O. Dolgov, Opt. Mat. 29, pp 1097, (2007).

[135] O. V. Yaroshchuk, L. O. Dolgov, and A. D. Kiselev, Phys. Rev. E. 72, pp 051715, (2005).

[136] Y. M. Chang, T. Y. Tsai, Y. P. Huang, W. S. Cheng and W. Lee, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 11, pp 024018, (2009).

[137] C. M. Roland, C. A. Aronson, Poly. Bull. 45, pp 439, (2000).

[138] V. Allouchery, F. Roussel, J. M. Buisine and U. Maschke, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 329, pp 227, (1999).
[139] G. W. Smith, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 196, pp 89, (1991).
[140] S. R. Challa, S. Q. Wang, J. L. Koenig, J. Ther. Anal. 45, pp 1297, (1995).
[141] U. Maschke, F. Benmouna, F. Roussel, A. Daoudi, F. Gyselinck, J. M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, Macro. 32, pp 8866, (1999).
[142] T. Bouchaour, F. Roussel, F. Benmouna, J. M. Buisine, X. Coqueret, U. Maschke, Poly. 42, pp 1663, (2001).
[143] U. Maschke, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, J. Thermal. Anal. 51, pp 737, (1998).
[144] Thèse de Doctorat de Richard. Vendamme, Université de Lille 1, (2004).
[145] Thèse de Doctorat de Nicolas. Gogibus, Université de Lille 1, (2001).
[146] A. V. Kovalchuk, S. S. Zakrevska, O. V. Yaroshchuk and U. Maschke, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 368, pp 129, (2001).
[147] H. Nomura, S. Suzuki, Y. Atarashi, Jpn. J. Appl. Phys. 29, pp 522, (1990).
[148] D. Coates, S. Greenfield, I. C. Sage, G. Smith, Proc. SPIE 1257, pp 37, (1990).
[149] P. S. Drzaic, A. M. Gonzales, Appl. Phys. Lett. 62, pp 1332, (1993).
[150] J. W. Han, T. J. Kang, G. Park, J. the Korean Phys Soc 36, pp 156, (2000).
[151] G. P. Montgomery, J. L. West, W.Tamura-Lis, J. Appl. Phys. 69 (3), pp 1605, (1991).
[152] A. Miyamoto, H. Kikuchi, Y. Morimura, T. Kajiyama, New. Polym. Mat. 2 (1), pp 27, (1990).
[153] K. Amundson, A. von. Blaaderen, P. Wiltzius, Phys. Rev. E. 55, pp 1646, (1997).
[154] S. C. Jain, D. K. Rout, S. Chandra, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 188, pp 251, (1990).
[155] U. Maschke, A. Traisnel, J. D. Turgis, X. Coqueret, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 299, pp 371, (1997).
[156] P. Nolan, E. Jolliffe, D. Coates, SPIE 2408, pp 2, (1995).
[157] A. M. Lackner et al, Japan Display, pp 400, (1989).
[158] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. 105 (B), pp 262, (1995).
[159] Cystal Droplets Dispersed in a UV-Curable Polymer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 146 (1), (1987).
[160] Miller, J. Appl. Phys. 81, pp 5984 (1997).
[161] Introduction to Liquid Crystals, E. B. Priestly, P. J. Wojtowicz, P. Sheng (Eds), Plenum, New York (1974).

[162] J. Erdmann, J. W. Doane, S. Zumer, G. Chidichimo, Proc. SPIE 1080, pp 32, (1989).

[163] B. G. Wu, J. H. Erdmann, J. W. Doane, Liq. Crystallogr. 5, pp 1453, (1989).

[164] P. S. Drazic, A. Muller, Liq. Cryst. 5, pp 1467, (1989).

[165] H. Murai, T. Gotoh, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 226, pp 13 (1993).

[166] J. H. Erdmann, A. M. Lackner, E. Sherman, J. D. Margerum, SID 1, pp 57, (1993).

[167] C. A. Mc Farland, J. L. Koenig, J. L. West, Appl. Spectr. 47, pp 588, (1993).

[168] A. M. Lackner, J. D. Margerum, E. Ramos, K. C. Lim, SPIE 1080, pp 53, (1989).

[169] R. Atkins, J. West, SPIE 1665, pp 280, (1992).

[170] J. D. Margerum, A. M. Lackner, J. H. Erdmann, E. Sherman, SPIE 1455, pp 27, (1991).

[171] J. De Baets et al., Rapport University of Gent, Gent, Belgium, Dainippon Ink and Chemicals, Saitama, Japan.

[172] R. Yamaguchi, N. Sudo, S. Sato, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 262, pp 119, (1995).

[173] R. Yamaguchi, S. Sato, Liq. Cryst. 14, pp 929, (1993).

[174] R. Yamaguchi, S. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. 31, pp 254, (1992).

[175] R. Yamaguchi, H. Ookawara, S. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. 31, pp 1093, (1992).

[176] R. Yamaguchi, S. Sato,.Jpn. J. Appl. Phys. 30, pp 616, (1991).

[177] L. M. Ganesan, P. Frübing, A. Mellinger, R. Gerhard, J. Phys. D: Appl. Phys. 42, pp 092006, (2009).

[178] A. R. E. Brás, M. T. Viciosa, C. M. Rodrigues, C. J. Dias, M. Dionísio, Phys Review E 73, pp 061709, (2006).

[179] G. Williams, S.E. Shinton, G. A Aldridge, J. Polym. Sci: B: Polym Phys 39, pp 1173, (2001).

[180] Thèse de doctorat de Rédouane. Douali, Université du Littoral-Côte d'Opale, (2000).

[181] Thèse de doctorat de Frédéric Dubois, Université du Littoral-Côte d'Opale, (2004).

[182] Thèse de doctorat de Vincent Allouchery, Université du Littoral-Côte d'Opale, (2000).

[183] "Dielectric relaxation in solids", A.K. Jonscher, Chelsea Dielectrics Press, London, (1983).

[184] P. Debye, "Polar Molecules", New York: Dover, (1929).

[185] K. S. Cole and R. H. Cole, J. Chem. Phys. 9, pp. 341, (1941).

[186] D. W. Davidson and R. H. Cole, J. Chem. Phys. 19, pp. 1484, (1951).

[187] D. Hall, Fenoelectncs 223, pp. 319, (1999).

[188] R. Fuoss and J. G. Kirkwood, J. Am. Chem. Soc. 63, pp.385, (1941).

[189] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman. 5th ed. (Harcourt Brace, Chicago), pp 805, (1998).

[190] N. Cramer, E. Beckel, A. Harant, and Ch. N. Bowman, School of polymers and High Performance Materials, Proceedings : pp 311, (2003).

[191] R. K. Kostuk, Appl. Opt 38(8), pp 1357, (1999).

[192] S. K. Reddy, N. B. Cramer, A. K. O'Brien, T. Cross, R. Raj, and Ch. N. Bowman, Macromol. Symp 206, pp 361, (2004).

[193] "Boosting nanodiamond fluorescence: towards development of brighter"- Nanoscale, 2013- 13/12/2012 –http://redirectix-electroniques. Com/EBmt9.

[194] M. S. Wilson, T. A. Wynn, Mucosal Immunol 2(2), pp 103, (2009).

[195] G. Oberdörster, Z. Sharp, V. Atudorei, A. Elder, R. Gelein, A. Lunts, W. Kreyling, C. Cox, J. Toxicol. Environ. Health. 65, pp 1531, (2002).

[196] http://www.efsa.europa.eu/fr/scdocs/doc/frsum_afc_titanium_dioxide.pdf1.pdf, consulté en ligne le 11 août 2011.

[197] W. Kreyling. BIAWorkshop, Ultrafine Aerosols at Workplaces, (2003).

[198] G. Mendonca, D. B. Mendonca, L. G. Simoes, A. L. Araujo, E. R. Leite, W. R. Duarte WR, et al, Biomaterials 30 (25), pp 4053, (2009).

[199] E. M. Rossi, L. Pylkkanen, A. J. Koivisto, M. Vippola, K. A. Jensen, M. Miettinen, et al, Toxicol Sci. 113(2), pp 422, (2010).

[200] T. J. Norman, C. D. Grant, D. Magana, J. Z. Zhang, J. Phys. Chem. B 106 (28), pp 7005, (2002).

[201] J. M. Wessels, H. Nothofer, W. E. Ford, F. Voneorochem, F. Scholtz, T. Vossmeyer, A. Schroedter, H. Weller, A. Yasuda, J. Am. Chem. Soc. 126 (10), pp 3349, (2004).

[202] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, H. A. Atwater, Adv. Mater. 13(19), pp 1501, (2001).

[203] M. Ip, S. L. Lui, V. Poon, I. Lung, J. Med. Microbiol. 55, pp 59, (2006).

[204] H. Q. Yin, R. Langford, R. E. Burrell, J. Burn. Care. Rehabil. 20, pp 195, (1999).

[205] A. B. G. Lansdown, J. Wound. Care. 11, pp 125, (2002).

[206] S. Silver, L. T. Phung, G. Silver, J. Ind. Microbiol. Biotechnol 33, pp 627, (2006).

[207] I. A. Holder, P. Durkee, A.P. Supp, S.T. Boyce, Burns 29, pp 445, (2003).

[208] A. B. G.Lansdown, J. Wound Care. 11, pp 173, (2002).

[2209] J. B. Wright, K. Lam, A. G. Buret, P. E. Olson, R. E. Burrell, Woud Rep. Reg. 10, pp 141, (2002).

[210] R. H. Demling and M. D. L. DeSanti, Burns 28, pp 264, (2002).

[211] S. Silver. Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds, FEMS Microbiol. Rev 27, pp 341, (2003).

[212] M. E. Rupp, R. Fitzgerald, N. Marion, V. Helget, S. Puumala, J. R. Anderson, P.D. Fey. Am, J. Infect. Contol. 32, pp 445, (2004).

[213] R. O. Darouiche, Clin. Infect. Dis. 29, pp 1371, (1999).

[214] G. D. Smith and E. Zysk, Corrosion of the noble metals. In: "Metals Handbook", 9th ed., 13, pp 793, (1987).

[215] H. J. Klasen, Burns 26, pp 117, (2000).

[216] S. Lohrer, O. D. Schneider, T. Maienfisch, S. Bokorny, W. J. Stark, Small 4, pp 824, (2008).

[217] V. K. Sharma, R. A. Yngard, Y. Lin, Adv. Colloid. Interf. Sci.145, pp 83, (2009).

[218] k. Zodrow, L. Brunet, S. Mahendra, D. Li, A. Zhang, Q. Li, P. J. J. Alvarez, Water. Res. 43, pp 715, (2009).

[219] Site internet http://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallary-e.htm, consulté en ligne le 11 août 2011

[220] N. A. Vaz, G. W. Smith, U.S. Patent 4, 971, 719, (Nov. 20, 1990).

[221] Thèse de doctorat de Leila Benkhaled, Université de Lille 1, (2004).

[222] Thèse de doctorat de Frédéric Gyselinck, Université de Lille 1, (2000).

[223] M. C. W. Van Boxel, M. Wübbenhorst, V. Turnhout, C. W. M. Bastiaansen and D. J. Broer, Liq. Cryst. 31 (9), pp 1207, (2004).

[224] S. Özder, M. Okuntan, O, Köysal, H. Göktas, S. E. San, Physica 390 (B), pp 101, (2007).

[225] M. Okuntan, F. Yakuphanoglu, O. Köysal, M. Durmus, V. Ahsen, Spectrochim. Acta. A. 67, pp 531, (2007).

[226] H. Allinson and H. F. Gleeson, Liq. Cryst. 19 (4), pp 421, (1995).

[227] F. Ghanadzadeh, M. S. Beevers, J. Mol. Liq. 94, pp 97, (2001).

[228] J. Jadzyn, G. Czechowski, R. Douali and C. Legrand, Liq. Crys. 26 (11), pp 1591, (1999).

[229] R. Douali, G. Czechowski, C. Legrand, J. Jadzyn, Acta. Phys. Pol. A. 105, (2004).

[230] V. I. Minkin, O. A. Osipov, Y. A. Zhdanov, Dipole Moments in Organic Chemistry, Ed. W.E. Vaughan, New-York - London, 91, (1970).

[231] H. Y. Chen and W. Lee, Appl. Phys. Lett. 88, pp 222105, (2006).

[232] H. Liu and W. Lee, Appl. Phys. Lett. 97, pp 023510, (2010).

[233] P. S. Drzaic, Liquid crystaIs Dispersions, World Scientific, (1995).