

50376
2001
63

N° d'ordre : 2889

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

THESE

présentée par

Frédéric GYSELINCK

Ingénieur E.N.S.A.I.T.

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité Chimie Organique et Macromoléculaire



ELABORATION DE COMPOSITES POLYMERES /
CRISTAUX LIQUIDES : APPROCHE COMPARATIVE DE
DEUX METHODES DE POLYMERISATION SOUS
RAYONNEMENT

Soutenu le 6 décembre 2000 devant la commission d'examen

Rapporteurs :

Monique Brunet, Maître de conférences, Université Montpellier II
Monique Mauzac, Directeur de Recherche au CNRS, Université Toulouse

Examineurs :

Mustapha Benmouna, Professeur, Université de Tlemcen, Algérie
Jean-Marc Buisine, Professeur, Université du Littoral à Dunkerque
Ulrich Maschke, Chargé de Recherche (CNRS), USTL
Xavier Coqueret, Professeur, ENSCL (directeur de thèse)

SOMMAIRE

<u>REMERCIEMENTS</u>	6
<u>INTRODUCTION</u>	8
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	
<u>I) L'ETAT CRISTAL LIQUIDE</u>	
1) <u>Généralités</u>	10
2) <u>Caractéristique physique des mésophases</u>	12
a) Anisotropie des indices de réfraction ou biréfringence :	
b) Anisotropie diélectrique	
3) <u>Comportement d'une phase cristal liquide nématique dans un milieu confiné</u>	13
4) <u>Réponse d'un cristal liquide ségrégué sous l'action d'un champ électrique</u>	15
<u>II) METHODES DE PREPARATION DES COMPOSITES POLYMERES / CRISTAUX LIQUIDES</u>	16
1) <u>La Méthode par émulsification</u>	16
2) <u>La méthode par séparation de phases</u>	16
a) Séparation de phases induite par refroidissement	
b) Séparation de phases induite par évaporation de solvant	
c) Séparation de phases induite par polymérisation	
3) <u>Principe de fonctionnement d'une cellule électro-optique</u>	18
4) <u>Réponse électro-optique d'une cellule PDLC fonctionnant en mode normal</u>	20
<u>III) INFLUENCE DES PRINCIPAUX PARAMETRES DE COMPOSITION ET D'ELABORATION DES COMPOSITES PDLIC</u>	22
1) <u>Influence du cristal liquide</u>	22
a) Influence de la nature du cristal liquide	
b) Influence de la proportion de cristal liquide	
2) <u>Influence de l'intensité du rayonnement UV et du temps d'irradiation</u>	24
a) Influence de l'intensité du rayonnement UV	
b) Influence du temps de polymérisation à intensité constante	
3) <u>Influence de l'épaisseur du film</u>	25
4) <u>Influence de la partie polymère</u>	26
a) A partir du polymère déjà formé	26
a1) Films préparés par EM	
a2) Films préparés par SIPS	
a3) Films préparés par TIPS	
b) A partir du précurseur du polymère	28
b1) Influence de la nature du monomère	

b2) Influence du rapport monomère / oligomère	
b3) Influence de l'utilisation de plusieurs monomères	
5) <u>Influence de la température de polymérisation</u>	30
6) <u>Conclusions</u>	31
IV) <u>APPLICATION DES COMPOSITES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES</u>	
1) <u>Vitrages à opacité contrôlée</u>	31
2) <u>Ecran de visualisation</u>	32
V) <u>RAYONNEMENT UV ET EB</u>	33
1) <u>Généralités</u>	33
2) <u>Interaction avec la matière</u>	34
3) <u>Notion de dose et de débit de dose</u>	35
a) Rayonnement UV	
b) Rayonnement EB	
VI) <u>DISPOSITIFS D'IRRADIATION UTILISES</u>	36
1) <u>Le dispositif de rayonnement Ultraviolet</u>	37
2) <u>Le dispositif de bombardement électronique</u>	38
3) <u>La polymérisation radicalaire</u>	40
<u>METHODES DE CARACTERISATION</u>	
I) <u>CARACTERISATION ELECTRO-OPTIQUE</u>	43
1) <u>Méthode de préparation des cellules électro-optiques</u>	43
2) <u>Caractérisation électro-optique</u>	43
II) <u>CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE</u>	44
1) <u>Généralités</u>	44
2) <u>Préparation des cellules</u>	44
3) <u>Principe de l'étude</u>	45
III) <u>CARACTERISATION PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE</u>	
1) <u>Généralités</u>	47
2) <u>Principe</u>	48
3) <u>Thermogramme</u>	48
IV) <u>CARACTERISATION PAR DIFFUSION DE LA LUMIERE</u>	50
CONCLUSIONS SUR LES DIFFERENTS ASPECTS BIBLIOGRAPHIQUES ET PERSPECTIVES DE NOTRE TRAVAIL	52

CARACTERISATION ELECTRO- OPTIQUE ET PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

I) <u>CHOIX DES CONSTITUANTS DE DEPART</u>	56
1) <u>Le cristal liquide</u>	56
2) <u>Les précurseurs de la matrice polymère</u>	56
II) <u>ANALYSE ELECTRO-OPTIQUE</u>	60
1) <u>Généralités</u>	60
2) <u>Analyse électro-optique de composites polymères / cristaux liquides élaborés par polymérisation sous rayonnement UV</u>	64
a) Photopolymérisation avec 1% de Lucirin TPO	64
a1) Variation de la transmittance dans l'état off et l'état on en fonction de la dose d'irradiation UV	
a2) Variation de la tension seuil en fonction de l'épaisseur et de la dose d'irradiation	
a3) Variation de la tension de saturation en fonction de l'épaisseur et de la dose d'irradiation	
b) Photopolymérisation avec 2% de Lucirin TPO	67
b1) Variation de la transmittance dans l'état off et l'état on en fonction de la dose d'irradiation UV	
b2) Variation de la tension seuil et de saturation en fonction de la dose d'irradiation	
b3) Variation de l'hystérésis et de la différence V90 – V10 en fonction de la dose d'irradiation	
b4) Variation de la valeur du Toff avec le temps et la tension	
3) <u>Analyse électro-optique de composites polymères / cristaux liquides élaborés par polymérisation sous rayonnement EB</u>	75
a) Variation de la transmittance dans l'état off et l'état on en fonction de la dose d'irradiation EB	76
b) Variation de la tension seuil et de saturation en fonction de la dose d'irradiation	77
c) Variation de l'hystérésis et de la différence V90 – V10 en fonction de la dose d'irradiation	79
4) <u>Conclusions</u>	80
III) <u>ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE</u>	82
1) <u>Analyse des composites polymères cristaux liquides préparés par polymérisation sous rayonnement UV</u>	85
a) Photopolymérisation avec 1% de Lucirin TPO	85
a1) Mélange ASX-95 / TPGDA	
a2) Mélange E7/ ASX-95 / TPGDA	
b) Photopolymérisation avec 2% de Lucirin TPO	87

b1) Mélange ASX-95 / TPGDA	
b2) Mélange E7 / ASX-95 / TPGDA	
c) Comparaison des cinétiques de polymérisation pour les systèmes avec 1 et 2% de Lucirin TPO	88
c1) Cinétiques de polymérisation de ASX-95 / TPGDA avec 1 et 2% de Lucirin TPO	
c2) Cinétiques de polymérisation de E7 / ASX-95 / TPGDA avec 1 et 2% de Lucirin TPO	
2) <u>Analyse des composites polymères cristaux liquides préparés par polymérisation sous rayonnement EB</u>	89
a) Mélange ASX-95 / TPGDA	
b) Mélange E7 / ASX-95 / TPGDA	
IV) <u>DISCUSSION</u>	90
V) <u>DISCUSSION DE L'ANALYSE ELECTRO-OPTIQUE EN FONCTION DE LA CONVERSION DES SYSTEMES</u>	92
VI) <u>COMPARAISON DES PROPRIETES OBTENUES EN FONCTION DU TYPE DE RAYONNEMENT UTILISE</u>	93
VII) <u>FACTEURS SUSCEPTIBLES D'INFLUENCER LE RESEAU FORME</u>	97

CARACTERISATION APPROFONDIE

I) <u>ETUDE PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE</u>	102
1) <u>Préparation des échantillons</u>	102
1-1) <u>Sous rayonnement UV</u>	
1-2) <u>Sous rayonnement EB</u>	
1-3) <u>Cycle de température appliqué en AED</u>	
1-4) <u>Thermogramme</u>	
1-5) <u>Calcul de la fraction de cristal liquide ségréguée</u>	
2) <u>Etude par analyse enthalpique différentielle de composites polymères cristaux liquides élaborés par polymérisation sous rayonnement</u>	105
3) <u>Etude par analyse enthalpique différentielle de composites polymères cristaux liquides élaborés par polymérisation sous bombardement électronique</u>	109
4) <u>Discussion</u>	111

II) <u>ANALYSE PAR DIFFUSION DE LA LUMIERE DU SYSTEME E7 / ASX-95 / TPGDA POLYMERISES SOUS UV (avec 2% de photoamorceur) et sous EB</u>	114
III) <u>ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE</u>	116
1) <u>Méthode de préparation</u>	116
2) <u>Analyse d'échantillons préparés sous EB</u>	117
a) Faible dose	
b) Forte dose	
3) <u>Analyse d'échantillons préparés sous UV-2%</u>	120
a) Faible dose	
b) Forte dose	
4) <u>Conclusions</u>	122
IV) <u>CONCLUSION SUR LES ANALYSES COMPLEMENTAIRES</u>	124
<u>EXTENSIONS DE L'ETUDE</u>	
I) <u>COMPARAISON UV / EB SUR UN MONOMERE SIMPLE</u>	133
1) <u>Motivation de l'étude</u>	133
2) <u>Résultats</u>	133
II) <u>ETUDE ELECTRO-OPTIQUE D'ECHANTILLONS PREPARES SOUS EB A PARTIR DE MONOMERES ACRYLIQUES A FONCTIONALITE VARIABLE</u>	138
1) <u>Choix des monomères</u>	138
2) <u>Conversion des systèmes</u>	139
3) <u>Résultats de l'étude électro-optique</u>	140
a) Comparaison des propriétés obtenues pour les monomères acryliques modèles	140
b) Discussion des résultats	145
c) Comparaison des monomères « modèles » au mélange E7 / ASX-95 / TPGDA	147
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	149
Annexe 1	153
Références	154
Liste de publications et communications	161

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Mr Xavier Coqueret, Professeur à L'ENSCL de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail de thèse au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire. Nos réunions régulières m'ont permis de prendre le recul nécessaire par rapport à un sujet complexe dans lequel on peut facilement s'égarer.

Mes remerciements vont aussi particulièrement à Mr Ulrich Maschke, Chargé de Recherche au CNRS, sur la thématique « PDLC élaborés par bombardement électronique ». Je le remercie de sa grande disponibilité, sa grande patience de tous les jours pendant ces trois années de thèse et de m'avoir fait partager sa grande expertise du domaine des PDLC. Un grand merci supplémentaire de m'avoir permis de participer à de nombreuses conférences.

J'ai l'honneur d'avoir dans mon Jury, Mesdames Monique Brunet et Monique Mauzac comme rapporteurs. Qu'elles en soient remerciées ici.

Je remercie également Mr Jean-Marc Buisine, Professeur de l'université du Littoral Côte d'Opale, qui a bien voulu examiner ce travail ainsi que pour son accueil dans le Laboratoire de Thermophysique de la Matière Condensée (LTPMC) de Dunkerque.

J'ai eu le grand plaisir d'y rencontrer Frédérick Roussel, Maître de conférences, qui a collaboré sur ce travail de thèse. Je le remercie pour sa grande gentillesse, sa disponibilité et nos discussions philosophico-scientifiques sur la partie microscopique.

Je tiens à remercier également Mr Mustapha Benmouna, Professeur de l'université de Tlemcen en Algérie, pour nos discussions sur ce travail de thèse et le temps passer à examiner cette étude.

Merci à Mr André Traisnel, Ingénieur de Recherche au CNRS, pour son expertise et sa gentillesse lors de ses interventions sur le banc optique et la machine de bombardement électronique.

Un autre grand merci à Mr Jean-Michel Gloaguen, Maître de conférences pour sa contribution à l'étude microscopique sur ce sujet de thèse.

Parmi les très nombreux maîtres de conférences, étudiants, thésards, personnels de service dont j'ai fait la connaissance pendant ces trois ans et qu'il ne m'est pas possible de citer ici, une mention particulière pour Brigitte pour nos grandes discussions scientifiques (et quelques fois moins scientifiques), Garance, pour sa véritable gentillesse, sa simplicité et son authenticité, et Aline, que j'ai fait un peu souffrir pendant ces trois années mais qui ne m'en tiendra pas rigueur (du moins je l'espère).

Une pensée pour Benji et Sma les plus grands supporters du RCL de notre laboratoire et bien évidemment pour Lucas, supporter de Marseille (personne n'est parfait).

Outre toutes les personnes de mon quotidien, cette thèse m'a permis de connaître de nombreuses personnalités scientifiques, notamment lors des réunions du GDR 606 de Garchy (merci Philippe) et lors de congrès nationaux et internationaux en France, en Allemagne et en Tunisie. Je pense aux nombreuses personnes comme Michel Dumon, Michel Mitov, Sandrine Forget... C'est une autre facette du travail de chercheur, en l'occurrence celle du partage de la connaissance scientifique et de la discussion que j'ai eu la chance de rencontrer pendant mon travail au laboratoire.

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans la thématique "composites polymères / cristaux liquides" élaborés par bombardement électronique développée au laboratoire depuis l'arrivée en 1992 de Mr Maschke, chargé de recherche au CNRS. Ces matériaux multiphasiques peuvent avoir différentes morphologies. Notre étude porte plus particulièrement sur les composites polymères / cristaux liquides appelés PDLC du terme anglo-saxon "Polymer Dispersed Liquid Crystals", qui sont généralement formés de la dispersion de domaines cristaux liquides⁴ dans une matrice polymère amorphe. Ces matériaux composites à fonctionnalité électro-optiques sont pressentis dans un certain nombre d'applications optiques comme les vitrages à transparence contrôlée. Ce type de vitrage peut passer d'un état opaque (état Off) à un état transparent (état On) par simple application de tension.

En 1990, Vaz, Smith et Montgomery utilisent pour la première fois le bombardement électronique (EB) pour préparer des films PDLC ; la principale méthode étudiée jusqu'alors étant la séparation de phases induite par polymérisation sous rayonnement ultraviolet (UV). Cette nouvelle technique possède par rapport au rayonnement UV certains avantages, comme une conversion très élevée en monomère sans utilisation de photo-amorceur ou encore une absence de gradient de polymérisation dans l'épaisseur de l'échantillon.

Dans une perspective de développement industriel, il est apparu nécessaire d'engager un travail préliminaire sur cette technique de préparation et plus spécifiquement d'étudier la comparaison des propriétés de films préparés par polymérisation sous UV et sous EB.

Une première partie bibliographique montre en particulier les spécificités de l'UV et de l'EB, l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés des PDLC ainsi que les méthodes d'analyse utilisées dans ce travail. La deuxième partie montre l'influence des deux méthodes d'élaboration sur les propriétés de films obtenus à partir d'une formulation commerciale unique suivi d'une discussion des résultats obtenus. Enfin, dans une troisième partie nous avons réalisé une étude électro-optique sur des échantillons à base de mélanges modèles monomères / cristal liquide en vue de mieux comprendre l'influence des paramètres structuraux.

BIBLIOGRAPHIE

I) L'ETAT CRISTAL LIQUIDE

1) Généralités

Le terme «cristal liquide» est une oxymore. Il décrit en fait un état de la matière intermédiaire entre l'état cristallin, constitué d'atomes ou de molécules occupant une position fixe dans l'espace et l'état liquide, où aucun ordre de position n'existe. Il existe des cristaux liquides thermotropes et lyotropes¹⁻⁵. Pour les cristaux liquides thermotropes, en partant de l'état cristallin et en augmentant la température on peut rencontrer une ou plusieurs phases cristal liquide appelées mésophases. Ces mésophases ou ces différents états physiques sont caractérisés par l'existence d'une température de passage bien définie d'une phase à l'autre. Il s'agit de transitions thermodynamiques du premier ordre.

La structure la plus courante des molécules qui possèdent cette propriété de s'organiser les unes avec les autres est celle du type bâtonnet. D'autres types de molécules comme les molécules discoïques peuvent également présenter des mésophases. La structure de type bâtonnet est constituée d'une partie centrale rigide contenant des noyaux aromatiques et d'une chaîne alkyle plus ou moins longue. Suivant la taille de la chaîne alkyle, on aura une possibilité d'organisation des molécules plus ou moins grande. Suivant les différents degrés de liberté de position de ces bâtonnets dans l'espace, on définit différentes mésophases représentées sur la figure1 :

‣ *La phase nématique* : le grand axe des molécules s'oriente en moyenne le long d'une direction \underline{n} (ou $-\underline{n}$) sans ordre de position.

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

↳ L'insertion de molécules chirales fournit d'autres mésophases comme les phases cholestériques ou smectiques C^* que nous ne présenterons pas ici.

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

A côté de ces molécules de faible masse molaire, on rencontre aussi une seconde grande famille de cristal liquide : les polymères cristaux liquides⁶. Ils sont en général de deux types : ou la partie mésogène est incluse dans la chaîne principale linéaire d'un polymère ou il s'agit d'un polymère branché avec la partie mésogène. Les espaceurs entre la chaîne principale et les groupes pendants sont assez souples pour permettre l'organisation de mésophases.

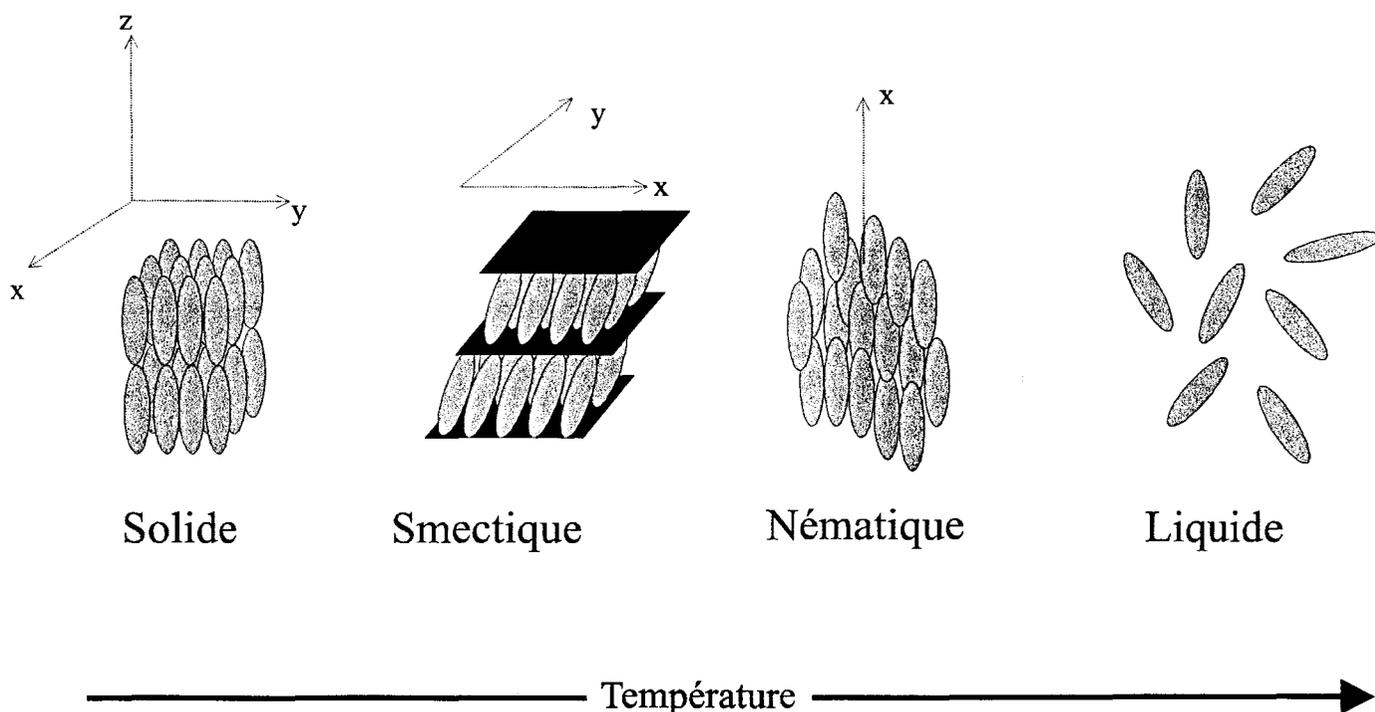


Figure 1 : Quelques exemples de mésophases

2) Caractéristiques physiques des mésophases

De par leur nature, les états cristaux liquides présentent une anisotropie de leurs propriétés physiques.

a) Anisotropie des indices de réfraction ou biréfringence :

On définit^{7,8} la biréfringence par $\Delta n = n_e - n_o$ où n_e et n_o sont les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire du cristal liquide définis sur la figure 2. Δn peut être positif ou négatif.

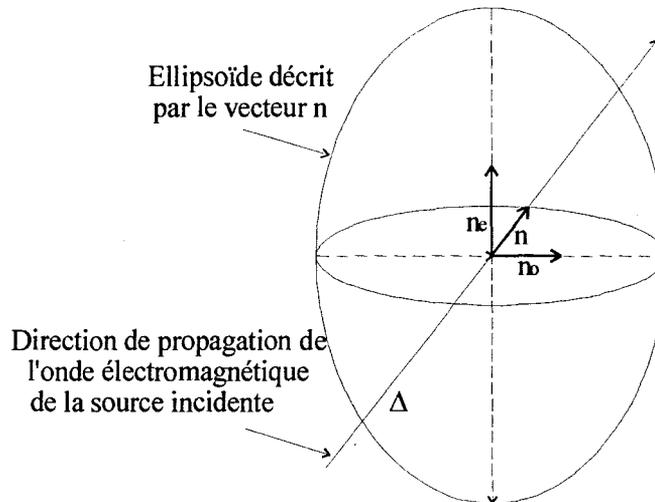


Figure 2: : Description de l'indice de réfraction moyen n d'une gouttelette de cristaux liquides.

Dans le cas simple d'une gouttelette unique de cristal liquide nématique orientée suivant une direction moyenne n , l'indice de réfraction de cette gouttelette suivant un angle α par rapport à n est donné par^{9,10}:

$$n_{\alpha} = \frac{n_e \times n_o}{(n_e^2 \sin^2 \alpha + n_o^2 \cos^2 \alpha)^{1/2}} \quad (1)$$

b) Anisotropie diélectrique

L'anisotropie diélectrique^{7,8} caractérise la propriété intrinsèque d'une molécule lui permettant de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique. On la note $\Delta\varepsilon$: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp}$, où $\varepsilon_{||}$ et ε_{\perp} sont les constantes diélectriques mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe principal du cristal liquide nématique. Quand $\Delta\varepsilon$ est positive, les molécules s'orientent parallèlement à la direction du champ appliqué et, quand elle est négative, elles s'orientent de façon perpendiculaire à la direction du champ. Il est à noter qu'en général $\varepsilon_{||}$ est indépendant de la fréquence du champ électrique alors que ε_{\perp} dépend de la fréquence¹¹. Ce type de comportement peut en particulier être utilisé dans des applications spécifiques aux composites polymères – cristaux liquides.

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

Un composite PDLC (pour Polymer Dispersed Liquid Cystal) étant le plus souvent constitué de la dispersion de domaines cristaux liquides dans une matrice polymère^{8,10,12-19}, il est important de connaître le comportement d'un cristal liquide dans une cavité. Quand un cristal liquide nématique est placé dans un milieu confiné, il va adopter une configuration particulière. Les molécules de cristal liquide vont s'adsorber de façon non quelconque à l'interface, soit dans notre cas, avec le réseau polymère. Ces interactions sont appelées communément l'ancrage. Cette configuration adoptée va correspondre à la minimisation de l'énergie entre les forces élastiques du cristal liquide et le rappel élastique dû aux molécules ancrées à la surface.

On définit deux types d'ancrage (voir figure 3):

* l'un est appelé ancrage fort : on suppose que la première couche au contact de la surface polymère reste immobile même sous l'action d'un champ électrique ou magnétique.

* L'autre est appelé ancrage faible : la première couche peut être orientée par action d'un champ électrique ou magnétique mais l'angle de tilt reprend sa valeur après coupure du champ électrique.

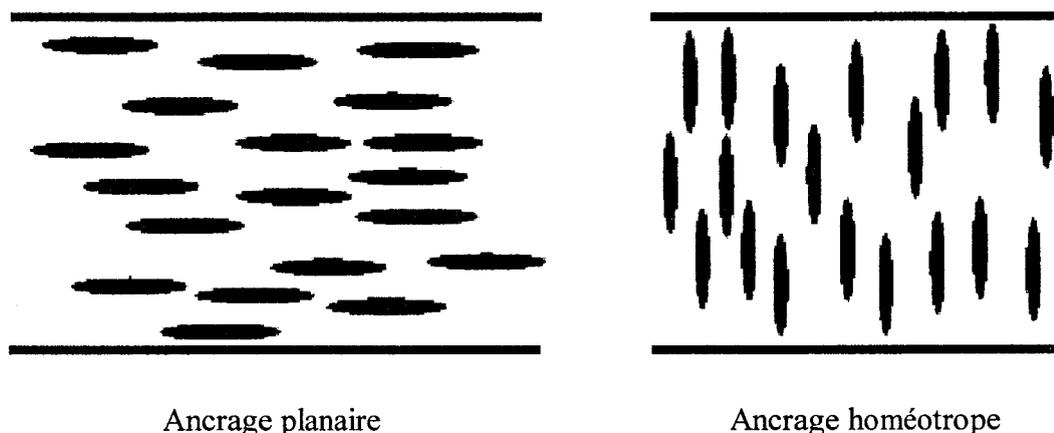


Figure 3 : Les deux types d'ancrage : normal et parallèle à la surface polymère

L'ancrage des molécules sur une surface polymère dépend de nombreux paramètres tels que la nature chimique du polymère et du cristal liquide, la température, les paramètres d'interactions chimiques, les tensions superficielles ou encore la forme ou la taille des domaines ségrégués. La figure 4 montre quelques exemples de configuration d'un cristal liquide nématique confiné dans une sphère. Suivant l'ancrage du directeur on peut obtenir des configurations différentes. Pour un ancrage planaire (directeur parallèle à la surface, angle de tilt= 180°) la texture bipolaire est généralement observée. Pour un ancrage homéotrope (directeur perpendiculaire à la surface, angle de tilt= 90°) on observe d'autres textures comme la structure radiale. Il est possible de passer d'une configuration à l'autre par application de stimuli externes. Il est à noter qu'il est possible d'obtenir ces types d'ancrages, homéotropes ou planaires, par des traitements de surface spécifiques (frottement ou modification chimique de surface²⁰).

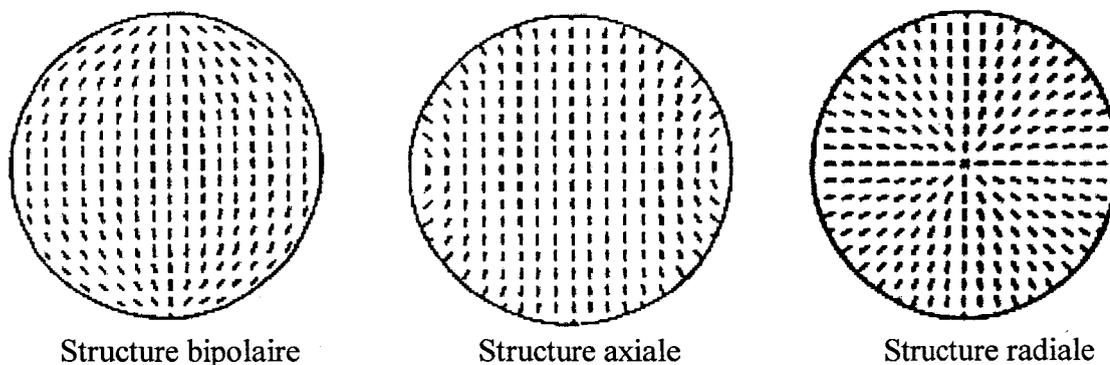


Figure 4 : Structures rencontrées suivant la configuration du directeur

4) Réponse d'un cristal liquide ségrégué sous l'action d'un champ électrique

Le comportement réel d'échantillons, dont la taille et la densité volumique des inclusions sont en général non homogènes, devient très rapidement compliqué et non modélisable. De nombreux modèles théoriques permettent d'exprimer la façon dont un cristal liquide nématique ségrégué dans une cavité va se comporter sous l'action d'un champ électrique. Ces modèles sont simulés sur des configurations très précises concernant notamment la forme des inclusions : forme parfaitement sphérique ou ellipsoïdale.

Le champ électrique^{8,21} local E' à l'intérieur d'une gouttelette unique dans un échantillon d'épaisseur d s'exprime par :

$$E' = 3 \frac{V}{d} \left(\frac{\rho_p}{\rho_{cl}} + 2 \right)^{-1} \quad (2)$$

avec V la tension appliquée à l'échantillon, ρ_p la résistivité du polymère et ρ_{cl} la résistivité du cristal liquide pur.

Pour le cas le plus classique d'un ancrage planaire dans une cavité ellipsoïdale, la tension à appliquer pour commuter une gouttelette de cristal liquide nématique est donnée par :

$$V = \frac{d}{3a} \left(\frac{\rho_p}{\rho_{lc}} + 2 \right) \left(\frac{K(\ell^2 - 1)}{\epsilon_0 \Delta\epsilon} \right)^{1/2} \quad (3)$$

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

II) METHODES DE PREPARATION DES COMPOSITES POLYMERES / CRISTAUX LIQUIDES

Il existe deux méthodes principales de préparation des composites polymères / cristaux liquides : la méthode dite par émulsification et la méthode dite par séparation de phases^{10,17,18}. Dans la première, on utilise au départ un polymère déjà formé alors que dans l'autre, on peut soit partir du polymère soit partir du ou des monomères. La différence des deux méthodes réside dans le fait que pour celle par émulsification, le système reste toujours séparé en phases alors que pour celle par séparation de phases, le système passe d'un état monophasique à un état polyphasique.

1) La méthode par émulsification (EM)

Il s'agit de l'une des premières méthodes utilisées pour réaliser des composites polymères / cristaux liquides. On agite mécaniquement un mélange hétérogène de cristal liquide dans un non solvant de celui-ci contenant le polymère jusqu'à l'obtention d'une dispersion régulière (avec éventuellement un tensio-actif). Ensuite on étale sur une surface et on provoque l'élimination du non solvant. Le non solvant du cristal liquide s'évapore et il se produit la solidification de la matrice polymère incompatible. Cette méthode conduit généralement à une forme de gouttelettes aplaties. Il s'agit d'ailleurs d'une méthode industrielle actuellement utilisée pour la fabrication de vitrage à transparence contrôlée (ex. : PRIVA-LITE[®], société Saint Roch).

2) La méthode par séparation de phases

Contrairement à la méthode par émulsification, on part d'un mélange initialement homogène de cristal liquide et de monomères ou de polymères. A notre connaissance, cette méthode fût introduite pour la première fois en 1982 par Craighead²². On peut induire la séparation de phases de plusieurs façons : par refroidissement, par évaporation ou par polymérisation.

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

Le cas général est celui d'un mélange homogène de polymère thermoplastique et de cristal liquide à haute température avec une température critique maximale de démixtion. A partir de la phase isotrope, on diminue la température et on induit la séparation de phases. Il a été généralement observé qu'une vitesse de refroidissement plus élevée conduisait à des tailles de gouttelettes plus petites²³.

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

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

La bonne maîtrise de la vitesse d'évaporation est difficile à reproduire et les couples solvants / polymères / cristaux liquides relativement difficiles à trouver. Il a été montré qu'une vitesse d'évaporation plus élevée conduisait à une taille de gouttelettes plus petites^{24,25}. Au laboratoire nous utilisons en général une combinaison des méthodes SIPS et TIPS. La méthode SIPS donne une morphologie des matériaux PDLC qui ne correspond pas forcément à celle de l'état d'équilibre thermodynamique. La méthode TIPS aide à obtenir l'état d'équilibre

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

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

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

La réaction de polymérisation peut être induite thermiquement (polymérisation radicalaire, polycondensation), photochimiquement (sous rayonnement ultraviolet ou lumière visible²⁶ avec un photo-amorceur) ou par bombardement électronique.

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

3) Principe de fonctionnement d'une cellule électro-optique

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 5 montre le type de fonctionnement « mode normal » d'une cellule électro-optique PDLC.

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

En absence de champ électrique (état off) chaque gouttelette de cristal liquide possède un directeur nématique différent (organisation axiale ou bipolaire).

De par * la différence d'indice de réfraction effectif des gouttelettes et de la matrice polymère,

* la taille des gouttelettes commensurable à la longueur d'onde du rayonnement,

* la densité volumique des gouttelettes causant des interactions multiples et/ou 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.

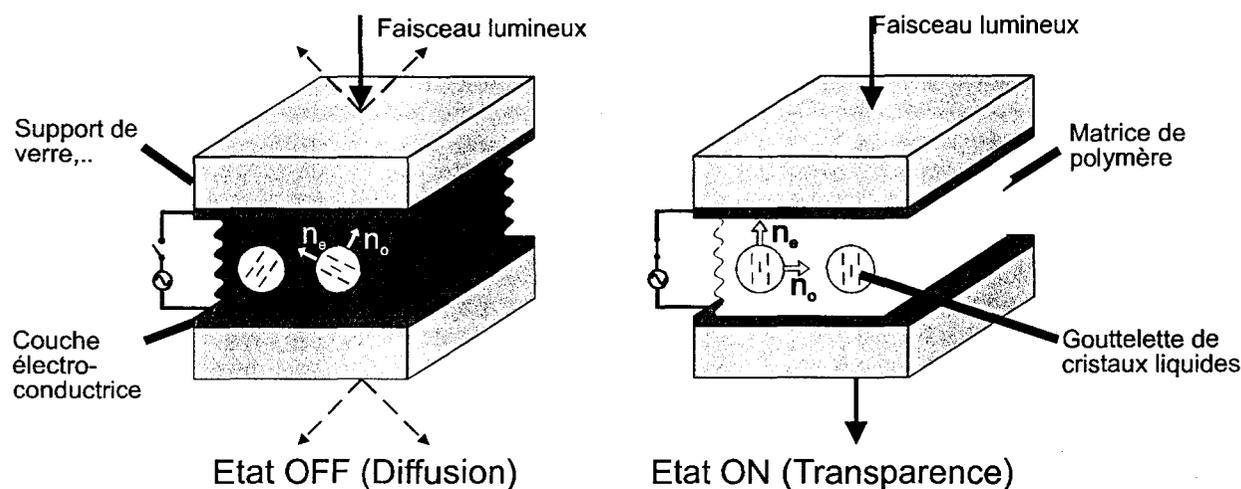


Figure 5 : Principe de fonctionnement électro-optique d'une cellule PDLC en mode normal.

En appliquant un champ électrique suffisant élevé (état on), les molécules de cristal liquide vont s'aligner parallèlement à ce champ (si leur anisotropie diélectrique est positive) et si l'indice de réfraction de la matrice polymère et de cristal liquide sont très proches ($n_m \sim n_o$) le matériau est alors optiquement homogène pour un rayon traversant perpendiculairement l'échantillon. Il apparaît transparent pour un observateur face à l'échantillon. Cette transparence persiste pour un observateur dont le regard fait un angle α de quelques degrés avec la normale. Par contre pour un observateur dont le regard fait un angle α plus important (par exemple de 45°) par rapport à la normale de l'échantillon, on peut avoir un désaccord entre l'indice du polymère n_m et l'indice n_α et l'échantillon peut alors apparaître "flou".

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

4) Réponse électro-optique d'une cellule PDLC fonctionnant en mode normal

La réponse électro-optique d'un film PDLC dépend du champ électrique appliqué. Dans le cas particulier de la figure 6, une tension sinusoïdale dont la valeur augmente puis diminue linéairement avec le temps a été appliquée. La figure 6 montre la réponse électro-optique «classique» d'un film pour lequel on a appliqué une tension suffisante pour obtenir une transmission maximale et constante. Dans l'état initial, sans application de tension, l'échantillon est opaque et la lumière transmise est très faible. Cet état est caractérisé par la transmission dans l'état off appelé T_{off} . Lorsque la tension croît, le film devient de plus en plus transparent jusqu'à une valeur plateau où la transmission est maximale, encore appelé état on. Cet état est caractérisé par la transmission dans l'état on appelée T_{on} . Ensuite la tension décroît linéairement jusque 0 volt et l'échantillon repasse dans son état opaque initial. Ce retour à l'état off initial est en général accompagné d'une hystérésis²⁷⁻³³. Cette hystérésis dépend des conditions utilisées pour l'analyse électro-optique et notamment de la vitesse d'application du champ électrique.

Origine de cet hystérésis : L'hystérésis est un phénomène encore mal compris. La vitesse à laquelle s'alignent les directeurs des gouttelettes de cristal liquide dépend de la valeur du champ appliqué. La vitesse à laquelle les directeurs retournent dans leurs alignements initiaux quand on enlève le champ, est un processus contrôlé par des processus de relaxation et influencé par les interactions de surface entre le polymère et les molécules de cristal liquide. L'hystérésis dépend du temps d'application du cycle de tension. Pour certains systèmes, il est possible de diminuer, voire d'effacer le phénomène d'hystérésis par augmentation du temps d'application des rampes de tension.

Lorsque après le retour de la tension à 0 volt, la transmission finale est supérieure au T_{off} initial, on dit qu'il y a un effet mémoire. Ce type d'effet non souhaitable à l'origine peut être recherché pour certaines applications particulières.

A partir de cette réponse on définit différentes caractéristiques :

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

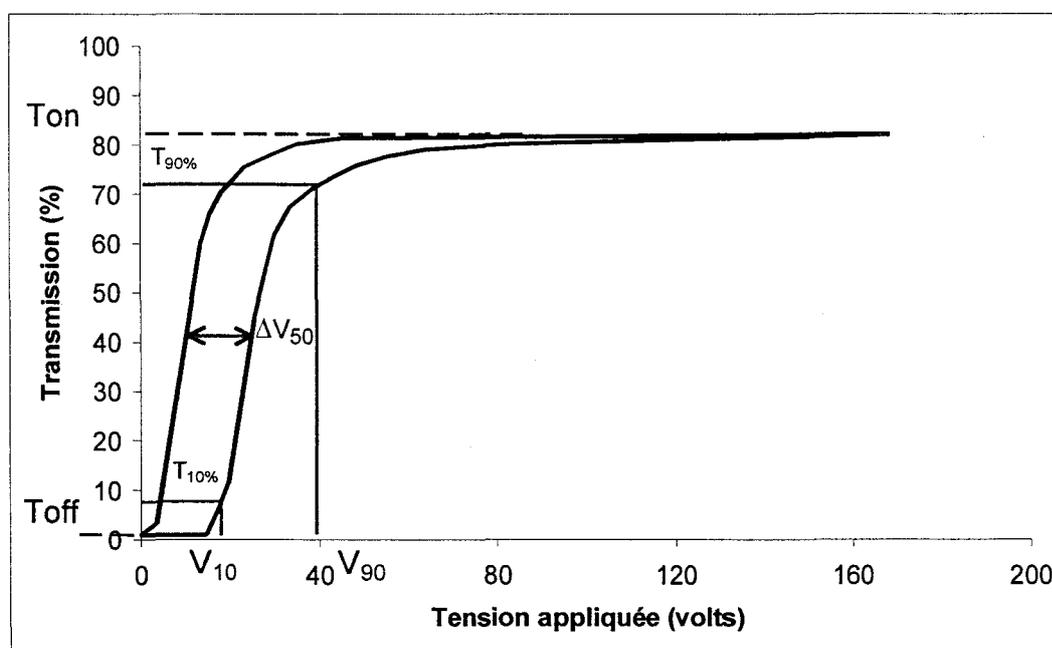


Figure 6 : Courbe électro-optique «classique» obtenue pour un film PDLC fonctionnant en mode normal.

On caractérise également la réponse électro-optique par les temps de montée et de descente (τ_r et τ_d) lors de l'application d'une tension sous forme de signal créneau. 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 transmission maximale. Une autre valeur utilisée

pour caractériser un échantillon est le contraste, noté CR pour Contrast Ratio. On le définit souvent comme le rapport de Ton sur Toff.

III) Influence des principaux paramètres de composition et d'élaboration sur les propriétés des composites PDLc

Les différents paramètres que l'on fixe lors de la préparation des films PDLc influent sur leurs propriétés finales.

Etant donné la diversité des méthodes de préparation (EM, TIPS, SIPS, PIPS) et des constituants de départ, l'analyse de la littérature ne nous permet que de dégager les tendances concernant les variations de ces propriétés suivant les paramètres d'élaboration. La difficulté de comparaison des divers résultats de la littérature provient en particulier des conditions opératoires différentes d'une étude à l'autre. On peut citer par exemple comme paramètre variable pour l'étude électro-optique : la longueur d'onde du laser, le détecteur de lumière, la distance échantillon / détecteur, la fréquence et la forme du signal appliqué. On peut néanmoins essayer de résumer les tendances observées.

De nombreux travaux réalisés dans le domaine des composites polymères / cristaux liquides concernent la nature des constituants de départ, leurs proportions respectives, la méthode de préparation utilisée (TIPS, SIPS, PIPS), la température et la nature du solvant utilisé dans le cas où la méthode SIPS est utilisée. Les différents points qui suivent abordent les divers aspects les plus importants qui ont fait l'objet d'étude dans la littérature sans pour autant être exhaustifs.

1) Influence du cristal liquide

a) Influence de la nature du cristal liquide

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

chimique ou sa miscibilité sont autant de facteurs intervenant dans les propriétés finales des films PDLC.

Une étude montre que pour un polymère donné, suivant la nature du cristal liquide employé, les valeurs de tension seuil et de saturation peuvent varier³⁴. Cela peut s'expliquer par une différence de compatibilité entre le cristal liquide utilisé et le polymère, à l'origine d'interactions polymère / cristal liquide qui peuvent être différentes. Par exemple, pour des cristaux liquides fluorés, on observe en général une diminution des tensions seuil et de saturation, comparativement à l'utilisation d'un cristal liquide de même structure moléculaire, sans fluor.

b) Influence de la proportion de cristal liquide

La morphologie des PDLC dépend entre autres facteurs de la concentration en cristal liquide dans le mélange initial. Faire varier cette concentration revient à se déplacer dans le diagramme de phases du système polymère / cristal liquide. Il a été montré qu'une proportion plus élevée de cristal liquide conduisait à une taille de gouttelettes plus grande³⁵⁻³⁷. Pour les faibles concentrations en cristal liquide, les molécules de cristal liquide restent dispersées dans la matrice polymère monophasique formée. Ensuite, au-delà de la limite de solubilité du cristal liquide dans la matrice, les molécules de cristal liquide démangent et forment des gouttelettes dont la taille et le nombre varient avec la proportion de cristal liquide et la température.

Il est en général observé qu'une augmentation de la proportion de cristal liquide pour un système polymère / cristal liquide donné, conduit à une diminution des tensions seuil et de saturation^{24,38,39}. On peut directement relier ce comportement à la taille des gouttelettes formées. Le rapport surface / volume des domaines diminue et l'influence de l'ancrage de la couche de molécule de cristal liquide diminue également. Cela explique la plus grande facilité pour aligner des domaines de tailles plus élevés et la diminution des tensions de seuil et de saturation.

L'influence de la proportion de cristal liquide sur la transmittance dans l'état off a également été étudiée. Une étude porte notamment sur des échantillons préparés par

PIPS sous bombardement électronique³⁸. Jusqu'à environ 20% en masse de cristal liquide dans le mélange précurseur, la transmission est constante aux alentours de 90-95%. Ensuite, entre 30 et 80% de cristal liquide, on observe une diminution rapide de la transmission qui devient proche de 0% entre 70% et 80% en masse de cristal liquide. Ensuite, pour des valeurs supérieures à 80% en masse de cristal liquide, la transmission augmente de nouveau rapidement.

La miscibilité du polymère formé et du cristal liquide à température ambiante est fonction de la concentration des deux partenaires en présence. Ce comportement peut s'interpréter aux faibles concentrations par le fait que le cristal liquide reste dissous dans la matrice formée sans créer de centres de diffusion. Ensuite, lorsque l'on dépasse la limite de solubilité du cristal liquide dans la matrice polymère, on observe la diminution de la transmission par la création de centres de diffusion de plus en plus nombreux dans le matériau formé. Enfin, pour les fortes concentrations en cristal liquide, il y a formation des domaines plus grands peu diffusants : on observe que la transmittance augmente de nouveau.

2) Processus PIPS-UV : Influence de l'intensité du rayonnement UV et du temps d'irradiation

a) Influence de l'intensité du rayonnement UV

L'augmentation de l'intensité du rayonnement UV (I_{uv}) conduit à des gouttelettes de tailles plus petites^{27,37,40,41}. Augmenter I_{uv} revient à augmenter la vitesse de polymérisation initiale et peut conduire à un réseau plus dense par la formation de longueur de chaînes plus courtes. Pour des valeurs plus élevées de I_{uv} les gouttelettes formées ont moins de temps pour coalescer. Dans les différents travaux qui montrent ce résultat, les mélanges précurseurs, les spectres de lampe et les photo-amorceurs utilisés sont différents. Cela montre le caractère général de ce résultat, qui n'est pas lié à des conditions particulières comme le mélange précurseur ou la lampe utilisée. Comme nous l'avons vu au 1b), la diminution de la taille des gouttelettes formées implique une augmentation des tensions seuil et de saturation.

b) Influence du temps de polymérisation à intensité constante

A intensité constante de la lampe UV, on a remarqué que plus le temps de polymérisation augmente et donc la polymérisation se poursuit, plus la taille moyenne des gouttelettes diminue^{9,42} et plus la distribution de taille est uniforme⁴². On observe alors une augmentation des tensions seuil et de saturation liée à la diminution de tailles des gouttelettes. Une autre étude⁴³ a montré une diminution du temps de descente avec le temps de polymérisation jusqu'à une valeur plateau minimale qui doit correspondre à une taille de gouttelettes qui n'évolue plus.

3) Influence de l'épaisseur du film

L'épaisseur du film «influe peu» sur la valeur de la transmission 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 transmission avec l'épaisseur. Par contre, la diminution de la transmission dans l'état off, T_{off} , est beaucoup plus dépendante de l'épaisseur de l'échantillon^{17,36,38,44,45}.

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

$$\frac{I_{transmise}}{I_0} = e^{-\beta \sigma d} \quad (4)$$

$$\text{avec } T_{off} (\%) = 100 \times \frac{I}{I_0}$$

où $I_{transmise}$ est l'intensité lumineuse transmise perpendiculaire à l'échantillon, I_0 est l'intensité incidente normale, β la densité en nombre de gouttelettes, σ la section efficace de diffusion d'une gouttelette et d l'épaisseur de l'échantillon.

Plus l'épaisseur de l'échantillon augmente plus la tension à appliquer pour avoir une transmission maximale est important. Cette dépendance est théoriquement linéaire

dans le cas de gouttelettes de forme oblongues avec un ancrage planaire^{34,41,45,46}. Pour des épaisseurs très faibles il a cependant été constaté une augmentation de la tension de saturation⁴⁷. Cette augmentation serait principalement due à l'influence des gouttelettes proches des bords des deux lames qui ont une forme plus allongée et donc nécessitent un champ électrique plus élevé pour commuter.

De plus, pour un même film la morphologie peut changer suivant l'épaisseur du film³⁶. En effet, notamment pour la polymérisation sous UV, on a un gradient de la polymérisation pouvant intervenir dans la profondeur^{48,49}. Ce gradient conduit à un réseau «plus dense» en surface et «plus lâche» en profondeur. On peut alors observer une morphologie de gouttelettes plus petites en surface, dont la taille augmente dans l'épaisseur de l'échantillon.

4) Influence de la partie polymère

La partie polymère peut intervenir de différentes manières sur les propriétés des films PDLC suivant notamment la méthode de préparation. On peut distinguer le cas où le polymère est déjà formé (EM, TIPS, SIPS) et celui où on part du ou des précurseurs de la matrice (PIPS).

a) A partir du polymère déjà formé

Différents paramètres comme la nature chimique, la masse molaire et l'architecture du polymère peuvent influencer les propriétés des films PDLC.

a1) Films préparés par EM

La forme des gouttelettes de films PDLC préparés à base d'alcool polyvinylique (PVA) dépend de la masse molaire du PVA utilisé⁵⁰. L'étude concerne deux PVA dont l'un a une masse molaire moyenne en masse, M_w , comprise entre 10 000 et 30 000g/mol et l'autre très proche de 80000g/mol. On constate que dans le cas du PVA de M_w de 80 000g/mol, la forme des gouttelettes est plus distordue et moins sphérique que dans le cas

du M_w compris entre 10000 et 30 000g/mol. De plus, l'utilisation de cristaux liquides différents avec un PVA de même M_w donne une distribution des cavités des gouttelettes relativement constante. Cela tend à montrer, pour cette méthode de préparation par émulsification, que la forme des cavités des gouttelettes serait principalement déterminée par la matrice PVA et non par les interactions polymères / cristaux liquides.

a2) Films préparés par SIPS

Une étude⁵¹ sur un film PDLC montre l'influence de la proportion de styrène dans le mélange initial formé par un copolymère (styrène-méthacrylate d'éthyle) et un cristal liquide nématique (E7) en proportion en masse 40/60. Ce mélange est dissous dans une quantité de solvant (THF) équivalente en masse au mélange polymère/cristal liquide. THF est un bon solvant pour toutes les constituants dans le mélange. Notons que le cristal liquide E7 est un mélange eutectique formé de quatre constituants dont les formules chimiques et les proportions sont données au chapitre suivant.

La morphologie est très influencée par la composition du copolymère. Une simple variation de la proportion de styrène dans le copolymère change la morphologie obtenue. La taille des gouttelettes est minimale pour 0% de styrène ($< 0,1 \mu\text{m}$) et augmente quand le pourcentage de styrène croît ($10\mu\text{m}$ pour 32,5% de styrène). Pour 54,6% de styrène dans le copolymère, la taille des gouttes diminue à $3\mu\text{m}$. On note une diminution des tensions seuil et de saturation, des temps de montée et de descente jusqu'à 32,5% de styrène dans le copolymère puis une augmentation de ces valeurs pour 54,6%. La taille des gouttes lors d'une préparation de PDLC par SIPS est influencée principalement par les interactions polymères / cristaux liquides et par la viscosité gouvernée par la masse en poids du polymère. L'étude de chromatographie par perméation de gel (GPC) montre que la masse molaire en poids du polymère diminue avec l'augmentation de la proportion de styrène. On peut également s'attendre à ce que la polarité diminue avec l'introduction du styrène. Il semble finalement assez cohérent que la diminution de polarité et la diminution de M_w avec l'augmentation de la proportion de styrène contribuent à faciliter la coalescence des gouttelettes de cristal liquide, pour former des gouttelettes de plus grandes tailles. Cependant, l'effet pour 54,6% de styrène reste mal compris.

Pour un cristal liquide donné (E7), en remplaçant le polymère (PMMA linéaire) par un autre polymère de structure proche fluorée²⁴, on observe une diminution des tensions seuil et de saturation. La structure chimique du polymère et les interactions avec le cristal liquide apparaissent bien jouer un rôle primordial dans les propriétés des composites polymères / cristaux liquides.

a3) Films préparés par TIPS

Une étude²⁴ porte sur l'incorporation partielle (jusque 30%) d'un polymère fluoré, de composition proche du polymère de départ (polyméthacrylate de méthyle : PMMA). Avec l'incorporation progressive du polymère fluoré la tension seuil et le temps de montée augmentent et le temps de descente diminue sans que la taille des inclusions ne soit affectée. Ce résultat va dans le sens inverse de celui décrit précédemment pour un système E7 / PMMA ou de nature proche fluorée. Cependant, lors de l'incorporation du polymère fluoré, il est à noter que le mélange ne forme pas un mélange polymère homogène, mais que les deux polymères se séparent plutôt en phases ségréguées.

Une autre étude sur la comparaison de PDLC (préparés par TIPS) dont la matrice est préparée avec un PMMA linéaire ou un PMMA réticulé montre une tension de saturation beaucoup plus élevée et une transmission dans l'état off plus basse pour un polymère fortement réticulé⁴⁷. Ce résultat peut s'expliquer par une taille de domaines diffusants plus petite dans le cas du PMMA réticulé.

b) A partir du précurseur du polymère

Comme nous l'avons vu précédemment, la méthode principale utilisée pour former des composites polymères / cristaux liquides à partir des monomères ou des oligomères est la méthode appelée PIPS. On utilise des monomères mono-, di- ou poly-fonctionnels afin d'obtenir un polymère linéaire, un polymère ramifié, ou encore un réseau plus ou moins dense. On imagine, comme dans le cas des méthodes de préparation par TIPS ou SIPS, que la masse molaire en poids de la partie polymère va influencer les propriétés finales des matériaux biphasiques. Par exemple, plus la masse d'un polymère

linéaire formé est élevée plus la compatibilité entre les molécules de cristal liquide et le polymère va diminuer. De même, pour un système qui donne un réseau peu réticulé, on peut prévoir que l'ajout d'un agent réticulant (un monomère trifonctionnel par exemple) va diminuer la distance moyenne entre nœuds de réticulation et former un réseau plus dense qui engendreront une taille de gouttelettes plus petites.

b1) Influence de la nature du monomère

Une étude⁵¹ sur deux cristaux liquides différents a montré l'influence de la nature de monomère acrylate et méthacrylate sur la réponse électro-optique. Les auteurs ont notamment mis en évidence des tensions seuil et de saturation plus élevées dans le cas des monomères acrylates comparativement aux mêmes monomères méthacrylates. De même, ils ont montré que les transmissions étaient plus faibles dans l'état off pour les échantillons préparés avec les monomères acrylates (pour des films de même épaisseur).

Des études ont montré que l'utilisation d'un monomère fluoré dans le précurseur de la matrice^{39,52} ou la fluoration^{53,54} de l'interface polymère / cristal liquide conduisent à des tensions d'adressage plus faibles.

b2) Influence du rapport monomère / oligomère

Une étude⁵⁵ sur le système Hexane Diol Diacrylate (HDDA) / Tri-Méthylol Propoxy TriAcrylate (TMPTA) avec le cristal liquide TL205 (commercialisé par Merck) (20/80) montre l'influence du rapport monomère / oligomère sur la réponse électro-optique et les temps de réponse des échantillons. Quand le pourcentage de TMPTA passe de 0 à 10 %, on observe une taille de gouttelettes plus petite et un meilleur temps de réponse. On peut penser comme précédemment, que cette diminution de taille est en relation avec la densification du réseau formé.

b3) Influence de l'utilisation de plusieurs monomères

Huang et al. ont montré qu'il était possible, en utilisant des monomères différents polymérisés ensemble, de former une fine couche de polymère différente de la matrice à l'interface avec les molécules de cristal liquide⁵⁶. Cette méthode permet notamment, par le choix judicieux des monomères de départ, d'imposer un ancrage particulier à l'interface, indépendant du choix de la matrice polymère. Dans leur étude, en utilisant 10% en masse d'un monomère donnant un ancrage radial dans une matrice polymère conduisant à un ancrage planaire, on obtient des gouttelettes avec un ancrage radial. Après la séparation de phases, le monomère qui polymérise plus tard à l'interface est soit majoritairement dissous dans le cristal liquide, soit expulsé à l'interface cristal liquide / polymère en formation.

5) Influence de la température de polymérisation

La température de polymérisation apparaît comme un facteur important dans la formation de la morphologie finale des composites polymères / cristaux liquides. Si on polymérise à température élevée, on va retarder le moment où se produit la séparation de phases (UCST). La température peut donc jouer directement sur la taille, la forme et la répartition des domaines qui démixtent. Si on suppose, que la polymérisation se poursuit plus longtemps à température plus élevée avant que la séparation de phases ne se produise, donc si on forme un réseau plus dense, la taille des inclusions doit en moyenne être plus petite à plus haute température. Les études réalisées dans la littérature montrent une bonne adéquation entre la théorie et les résultats expérimentaux.

Lovinger et al. ont observé une diminution de la taille des gouttes⁵⁷ quand la polymérisation se fait à température plus élevée. Pour un système NOA65 / E7 (35/65), la taille de gouttelettes passe de 5-6 μm pour une polymérisation à 30°C à 1-2 μm pour une polymérisation à 40°C. Pour 60°C, la taille des gouttelettes ne semble plus varier. D'autres auteurs⁵⁵ ont montré que polymériser à température plus élevée fournissait une diminution des temps de réponse et du contraste et une augmentation de la tension de saturation. Ces dernières tendances vont bien dans le sens d'une diminution de la taille moyenne des inclusions dans la matrice formée.

La température de polymérisation peut également influencer sur la forme des gouttelettes^{58,59}. Suivant la température de polymérisation une étude a montré qu'il est possible d'obtenir des formes de gouttelettes sphériques ou non sphériques.

Nolan³⁴ et al. ont étudié la variation de la tension de saturation en fonction de la température et de la puissance de la lampe UV. Leurs résultats montrent qu'à une épaisseur donnée et pour certaines plages de température de polymérisation, la tension de saturation augmente avec l'intensité de la lampe, passe par un maximum avant de prendre une valeur plateau inférieure à ce maximum.

6) Conclusions

Cette analyse bibliographique montre le nombre, la complexité et l'interdépendance des paramètres susceptibles d'influencer les propriétés finales des composites polymères / cristaux liquides.

Nous avons vu que la méthode de préparation, la nature et la proportion des constituants de départ, leurs miscibilités, mais aussi, la température de mise en œuvre, la conversion et la vitesse de polymérisation sont les principaux facteurs intervenant dans l'élaboration des films PDLC. Ces paramètres interagissent directement ou indirectement sur la forme, la taille et la densité des inclusions de cristaux liquides dans les matériaux biphasiques obtenus. Cette étude démontre en particulier la difficulté de faire varier un paramètre sans influencer les autres.

IV) APPLICATION DES COMPOSITES POLYMERES / CRISTAUX LIQUIDES

Les applications potentielles des PDLC sont très variées dans le domaine de l'optique. On peut citer par exemple les vitrages à opacité contrôlée ou encore les écrans de visualisation.

1) Vitrages à opacité contrôlée

Le principe de base de ce type d'applications est de passer d'un état à un autre état par application d'un champ électrique. Il existe des systèmes passant de l'état opaque à

l'état transparent (fonctionnement dit en mode normal), d'autres passant de l'état transparent à l'état opaque (fonctionnement dit en mode inverse), et les systèmes bistables qui passent d'un état transparent à un état opaque et de cet état opaque métastable à un état transparent sous l'effet d'une nouvelle stimulation électrique.

Le principe de base du fonctionnement en mode normal de ces composés est celui de la figure 5. Par application d'un champ électrique on passe d'un état opaque à un état transparent. Pour certaines applications comme dans le domaine de l'automobile, on recherche un fonctionnement en mode inverse. On utilise alors une matrice qui conduit à un ancrage homéotrope du cristal liquide qui possède une anisotropie diélectrique négative. On obtient des échantillons dont les gouttelettes ont un directeur parallèle à la normale du vitrage, ce qui fournit une bonne transparence dans l'état off.

Dans ce type d'application, il apparaît nécessaire pour des vitrages de grandes dimensions d'utiliser un cristal liquide peu miscible avec la matrice polymère pour des questions évidentes de coût.

2) Ecran de visualisation

Comparativement à l'application des vitrages à opacité contrôlée, l'emploi des composites polymères / cristaux liquides utilisés pour les écrans de visualisation requiert des propriétés très exigeantes. Dans le cas des vitrages à opacité contrôlée, les tensions d'adressage et les temps de réponses ont moins d'importance. Dans ce cas, pour pouvoir être couplé à une matrice active (ensemble de transistors permettant un adressage de l'écran ligne par ligne), les tensions de commutation doivent être de l'ordre de 10 volts. De plus, l'hystérésis doit être très faible, voire nulle, et les temps de réponses très courts (<50ms).

Par rapport aux nématiques en hélice utilisés normalement dans ce type d'application, ces composites ont deux avantages : d'une part aucun traitement préalable des supports n'est nécessaire (ce traitement est nécessaire pour obtenir un ancrage particulier du nématique sur les supports) et l'absence d'utilisation de polariseurs permet un gain très important de luminosité. Parmi d'autres applications, on peut citer les écrans de protection solaire et les capteurs de flux de pression.

V) RAYONNEMENT UV ET EB

Cette partie concerne le rayonnement ultraviolet (UV) et le bombardement électronique (EB) utilisés lors de l'étude pour l'élaboration des composites polymères / cristaux liquides. Après une présentation générale des deux types de rayonnements seront développés leurs spécificités, leurs interactions avec la matière ainsi que les dispositifs utilisés.

1) Généralités

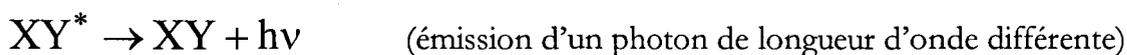
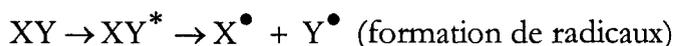
Les rayonnements UV et EB peuvent être utilisés pour induire les polymérisations par voie radicalaire⁶⁰⁻⁶². Pour une même formulation, on peut en général utiliser indifféremment l'un ou l'autre de ces rayonnements. Les applications de ces deux types de rayonnement sont nombreuses dans différents secteurs d'activités : on peut citer par exemple le séchage de peintures, colles, adhésifs... Le bombardement électronique permet des applications plus spécifiques comme le greffage, la désinfection, ou par conversion en rayons X, l'antigermination. Plus pénétrant que l'UV dans les films opaques, il permet notamment la possibilité de traiter des matériaux pigmentés (par exemple par TiO₂).

Malgré leurs utilisations quelque peu indifférenciées, les rayonnements UV et EB sont des rayonnements de natures différentes. Le rayonnement UV appartient aux rayonnements dits «électromagnétiques» alors que les électrons accélérés appartiennent aux rayonnements dits «particulaires».

Contrairement au rayonnement ultraviolet dont l'énergie des photons (2 à 10eV) n'est pas suffisante pour induire une ionisation directe de la matière, le bombardement électronique, de part sa haute énergie (10⁴ à 10⁷eV), est qualifié d'ionisant.

2) Interaction avec la matière

Dans le cas du rayonnement UV de faible intensité, les 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^{48,49}. C'est l'aptitude du matériau à absorber les photons incidents qui va induire des réactions chimiques dans celui-ci. Après absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, une molécule XY peut passer dans un état excité XY^* et se désactiver suivant :

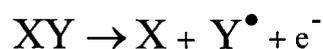


Dans le cas du bombardement électronique les électrons accélérés traversent le matériau. Les électrons de haute énergie ne sont pas absorbés : ils subissent des collisions élastiques et inélastiques. Les collisions élastiques entraînent une simple modification de la trajectoire des électrons qui traversent la matière sans perte d'énergie. Lors d'une collision inélastique, l'électron incident vient heurter un électron de valence, perd une petite partie de son énergie et va ioniser des molécules ou des atomes. Sa trajectoire n'est alors que peu affectée par cette collision.

Si l'énergie cédée est grande par rapport à celle de l'électron de valence, celui-ci peut être éjecté et il y a formation d'ion chargé positivement suivant



Cette ionisation est suivie par la réaction



avec éjection d'un électron secondaire d'énergie plus faible.

Les molécules ionisées peuvent aussi être neutralisées par un e^- pour former une molécule excitée XY^* comme dans le cas de l'UV.

Si l'énergie cédée est petite par rapport à celle de l'électron de valence les molécules passent simplement dans un état excité XY^* et on est alors dans un cas proche de l'UV.

Dans les deux cas, les espèces formées (radicaux, ions) peuvent induire des modifications aussi bien dans le mélange précurseur de polymères que dans un matériau polymère déjà formé.

Dans le cas de monomères ou d'oligomères sensibles à ces rayonnements, la formation de centres actifs peut induire une polymérisation. La polymérisation sous UV doit la plupart du temps être amorcée par un composé photolysable. Ce composé va absorber un photon et se décomposer en radicaux qui vont induire la polymérisation.

Dans le cas de matériaux polymères, ces centres actifs vont créer des réactions de réticulation (création de liaisons covalentes entre chaînes) ou de dégradation (scissions de la chaîne principale) ou encore de greffage. Pour certains polymères, la réticulation ou la dégradation se produit principalement. Par exemple dans le cas des polyacrylates, la réticulation prédomine. Il est d'ailleurs à noter que dans le cas de polymérisation de monomères ou d'oligomères sous rayonnement, si on applique de fortes doses, on peut rencontrer des phénomènes de réticulation ou de dégradation.

3) Notion de dose et de débit de dose

a) Rayonnement UV

La dose de rayonnement UV représente en général la quantité d'énergie absorbée par unité de surface. On l'exprime en millijoule par cm^2 (mJ/cm^2). Le débit de dose représente l'énergie absorbée par unité de temps et de surface. Le débit de dose est fixé par la puissance de la lampe.

b) Rayonnement EB

La dose en rayonnement EB représente la quantité d'énergie absorbée par unité de masse. On l'exprime en Gray (Gy) et plus souvent en kGy, quoique l'ancienne unité, le Rad reste encore utilisée. On a $1\text{kGy} = 1\text{J/g} = 0,1\text{Mrad}$.

Le débit de dose représente l'énergie absorbée par unité de temps et de masse :

$$D^{\bullet} = \frac{dD}{dt}$$

VI) DISPOSITIFS D'IRRADIATION UTILISES

Les deux dispositifs d'irradiation utilisés font intervenir le même type de déplacement des échantillons sous le rayonnement considéré, par un système de convoyage par tapis roulant.

Pour la réalisation de composites polymère / cristal liquide sous UV on rencontre exclusivement dans la littérature des dispositifs statiques. L'échantillon est placé immobile sous la lampe UV pendant des temps d'exposition allant de quelques secondes à quelques minutes.

Le sujet de cette étude étant la comparaison des deux types de rayonnement, il est apparu nécessaire d'utiliser un dispositif UV permettant des temps d'irradiation et donc de polymérisation inférieurs à la seconde afin de se placer dans des conditions de polymérisation proches de celles réalisées sous bombardement électronique. En effet, nous avons vu précédemment comment l'intensité du rayonnement pouvait influencer les propriétés finales des composites / polymères cristaux liquides.

La première utilisation du bombardement électronique pour la réalisation de composites polymères / cristaux liquides a été publiée par Vaz, Smith et Montgomery⁶³⁻⁶⁵. Shindo et al. ont également étudié cette méthode⁶⁶.

Le dispositif de rayonnement EB permet une variation facile du débit de dose sur une large gamme de valeurs (l'intensité peut varier de 0,2 à 9mA) contrairement à notre dispositif de rayonnement UV où il est plus difficile de faire varier l'intensité d'exposition. On peut pour le rayonnement UV utiliser au choix l'une des deux ou les deux lampes d'irradiations du dispositif UV, à "demi-puissance" ou à puissance maximale. On peut

donc faire facilement varier la dose appliquée en rayonnement EB par changement de la vitesse du convoyeur ou de l'intensité du rayonnement alors qu'en rayonnement UV, la dose peut principalement être variée à l'aide de la vitesse du convoyeur.

Ce dispositif de rayonnement UV "dynamique" nous permet de réaliser des polymérisations sur une échelle de temps comparable au rayonnement EB. En effet, divers effets thermiques (chaleur apportée par le type de rayonnement et échauffement du à la chaleur de polymérisation) peuvent influencer les caractéristiques des composites formés pendant la polymérisation.

1) Le dispositif d'irradiation Ultraviolet

Il s'agit du Minicure MC4-300 de Primarc UV Technology. Le schéma de l'appareil est présenté sur la figure 7. L'échantillon à polymériser est placé sur le convoyeur dont on peut régler la vitesse de défilement. Il permet d'obtenir des vitesses de 5 à 75m/min.

Le rayonnement UV est produit par deux électrodes constituées par deux lampes indépendantes à vapeur de mercure moyenne pression (80W/cm linéaire). Lorsque la tension est établie entre les deux électrodes, l'échauffement intense induit la vaporisation du Mercure. Après quelques minutes un arc s'établit et le tube émet le rayonnement UV.

Le quartz possède la double propriété de conserver d'excellentes propriétés mécaniques à 800°C (température de fonctionnement de la lampe) et d'être transparent aux UV. Le Mercure peut être dopé d'impuretés afin d'élargir le spectre de la lampe qui aurait sinon les seules raies caractéristiques du Mercure.

Une ventilation adaptée est nécessaire afin d'éliminer l'ozone formé avec l'oxygène de l'air et l'importante chaleur émise par la lampe. Notre système est équipé de miroirs paraboliques qui réfléchissent les rayons lumineux en un faisceau parallèle. La dose est mesurée à l'aide d'un radiomètre (UV integrator, Primarc UV technology) qui indique directement les valeurs reçues en mJ/cm². Le spectre de réception du radiomètre est compris entre 250 et 460nm avec un maximum de sensibilité pour 360, 365 et 410nm. Il permet des mesures de doses comprises entre 0 et 5 000mW/cm².

Par mesure de sécurité, il est préconisé d'utiliser des lunettes filtrant le rayonnement UV et de porter des gants pendant les manipulations.

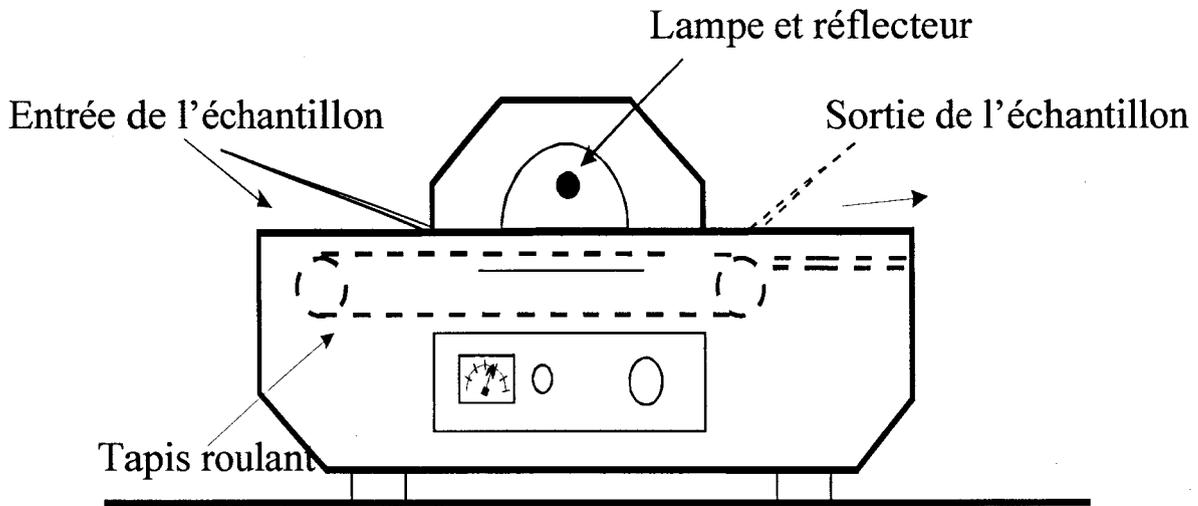


Figure 7 : Dispositif d'irradiation pour le rayonnement ultraviolet (Minicure MC4-300 de Primarc UV Technology)

2) Le dispositif de bombardement électronique

L'accélérateur d'électrons qui a été utilisé est l'Electro Curtain CB150 de Energy Sciences Inc. Le schéma de fonctionnement est présenté sur la figure 8. Comme pour le dispositif UV, l'échantillon est placé dans un convoyeur mis en mouvement par un système de défilement dont la vitesse peut varier de 5 à 56m/min.

Le faisceau d'électrons est produit à l'aide d'un filament placé dans une chambre à vide. Le rideau émis par la cathode est accéléré par la haute tension (175kV) et traverse une fenêtre en titane pour arriver dans la chambre d'irradiation de l'échantillon. L'atmosphère dans cette chambre peut être l'air ambiant ou une atmosphère "inerte" assurée par un balayage continu d'azote.

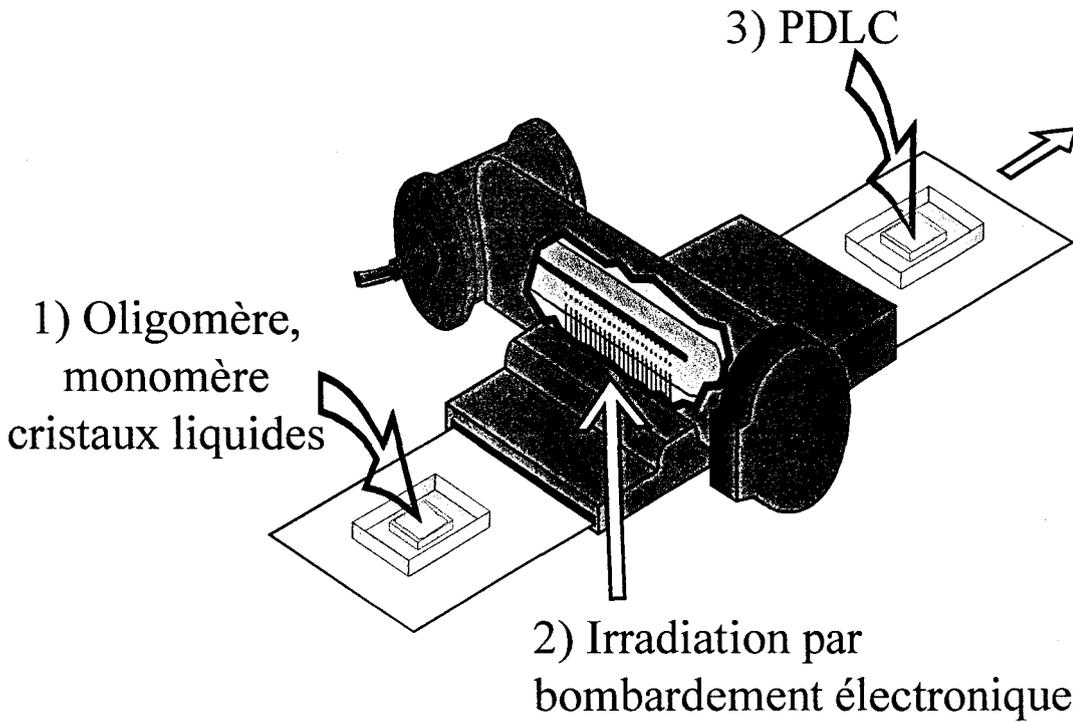


Figure 8 : Dispositif d'irradiation pour le bombardement électronique (Electro-curtain CB 150 de Energy Science Inc.)

La caractéristique essentielle de ce type d'accélérateur est sa tension d'accélération. Suivant la valeur de cette tension d'accélération, il est possible de modifier la profondeur de pénétration des électrons. Dans notre cas la tension de travail est de 175kV. Pour des systèmes acryliques, de densité proche de 1, cette tension permet un traitement homogène jusque 100 μ m (figure 9). La dose reçue est calculée suivant la formule 5 :

$$D(\text{kGy}) = K \times \frac{I}{V} \quad (5)$$

où K est une constante de l'appareil, déterminée à l'aide d'un étalonnage, dont la dimension est homogène à des m x kGy x (mA x min)⁻¹, I est l'intensité du courant dans le filament (mA) et V la vitesse de défilement du convoyeur (m/min). La dose, appliquée en une seule fois, peut varier entre 0,5 et 280kGy.

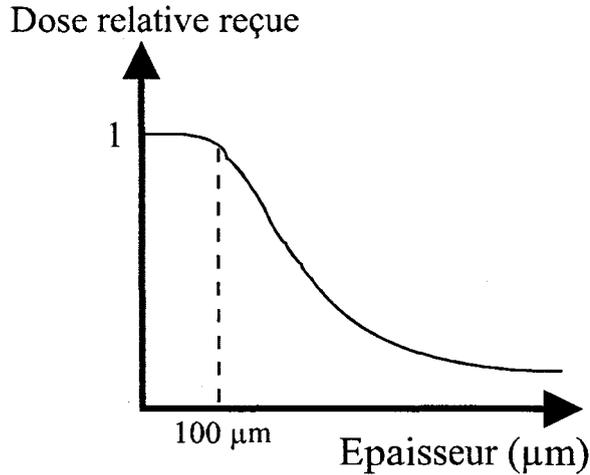


Figure 9 : Dépôt relatif de la dose suivant l'épaisseur du matériau

La machine possède un blindage en plomb qui absorbe les éventuels rayons X qui pourraient être produits. Aucune protection supplémentaire n'est nécessaire lors de l'utilisation de ce type d'accélérateur.

Comme nous venons de le voir, les types de rayonnement utilisés pour l'élaboration de composites polymères / cristaux liquides sont différents. Attachons nous maintenant à décrire les réactions chimiques induites par ces deux types de rayonnement dans une formulation acrylique.

3) La polymérisation radicalaire

La réaction principale induite par les deux types de rayonnement dans le matériau est la polymérisation réticulante. La polymérisation radicalaire peut en général être décomposée en trois étapes distinctes: l'amorçage, la propagation et la terminaison⁶⁰⁻⁶².

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

Sous bombardement électronique, l'amorçage est différent mais conduit comme dans le cas de l'irradiation UV à la formation de radicaux qui vont induire la polymérisation.

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

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

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

$$v_p = k_p [M] \left(\frac{v_a}{2 \times k_t} \right)^{1/2} \quad \text{pour une terminaison bimoléculaire,}$$

où v_p représente la vitesse de polymérisation, k_p la constante de vitesse de la propagation, v_a la vitesse d'amorçage et k_t la constante de vitesse de terminaison.

Dans le cas de la photopolymérisation on a

$v_a = \Phi \times I$ où Φ représente le rendement quantique de production de radicaux efficaces et I est l'intensité du rayonnement UV absorbé.

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

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

METHODES

DE

CARACTERISATION

I) CARACTERISATION ELECTRO-OPTIQUE

1) Méthode de préparation des cellules électro-optiques

Pour caractériser les propriétés électro-optiques des composites polymères / cristaux liquides, différents types de cellules peuvent être utilisées.

Il existe des cellules préformées d'épaisseurs contrôlées (5, 10, 15 μ m ...) que l'on remplit par capillarité. Ce type de cellule permet un contrôle précis de l'épaisseur. Cependant pour certaines compositions, il est nécessaire de chauffer le mélange précurseur afin d'en diminuer la viscosité. Ce chauffage peut provoquer des problèmes de prépolymérisation thermiques et, lors du refroidissement dans la cellule, des problèmes d'inhomogénéité.

Une autre méthode consiste à emprisonner le mélange précurseur entre deux supports, en l'occurrence deux lames de verre ou une lame de verre et un film de polyéthylène téréphtalate PET rendus électro-conducteurs. On peut contrôler l'épaisseur entre les deux lames à l'aide de billes de diamètre calibré ou par un adhésif double face d'épaisseur calibrée.

2) Caractérisation électro-optique

La méthode principale utilisée pour caractériser la réponse électro-optique d'un film PDLC est la mesure de l'intensité de lumière transmise par celui-ci lorsque qu'un champ électrique est appliqué. De nombreuses conditions expérimentales peuvent être utilisées lors de telles études suivant que l'on modifie la fréquence et le type de tension appliqués, la forme du signal, la longueur d'onde de la source, une source diffuse ou collimatée, la distance entre la photodiode et l'échantillon....

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

On applique alors une tension aux bornes de l'échantillon tout en mesurant l'intensité de la lumière transmise.

Si on applique une rampe en créneau, c'est à dire avec des variations quasi-instantanées de la tension de 0 à une tension donnée et brutalement de cette tension instantanément de cette tension à 0 volt, on peut alors mesurer les temps de montée et de descente.

Si on applique une rampe triangulaire, c'est à dire si on augmente linéairement avec le temps la tension de 0 volt jusqu'à une tension donnée et qu'on diminue ensuite linéairement cette tension jusque 0 volt, on peut mesurer en particulier les valeurs de tension seuil et de saturation.

II) CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

1) Généralités

La spectroscopie infrarouge est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des polymères^{67,68}. Elle permet notamment de mesurer le degré d'avancement d'une polymérisation ou encore les modifications chimiques des systèmes polymères.

Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier modèle Perkin Elmer 2000. De nombreuses techniques d'analyse ont été développées à partir de ce type de spectrophotomètre, comme par exemple, les méthodes de transmission, de réflexion totale atténuée ou de réflexion diffuse ou de RTIR^{69,70} (Real Time Infrared Spectroscopy). Dans cette étude la spectroscopie en transmission a été utilisée. Cette technique s'applique principalement à l'étude de films minces (quelques dizaines de micromètres).

2) Préparation des cellules

Les cellules à analyser sont préparées suivant l'état physique du matériau à analyser à température ambiante. Pour les matériaux liquides à température ambiante, on utilise deux faces NaCl transparentes en infrarouge. Le matériau est alors mis en sandwich entre

les deux faces. Pour les matériaux solides à température ambiante, on réalise une pastille de KBr par compactage à la presse (1 à 5% en masse de matériau à analyser sous forme de poudre dans du KBr).

3) Principe de l'étude

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

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

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

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

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

Si on a la possibilité de suivre un pic invariant à une longueur d'onde λ_0 , il est alors possible de normaliser par rapport à ce dernier selon la formule 8 :

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

Ce type de calcul est notamment très utile lorsque l'on suit l'avancement d'une réaction en utilisant des échantillons divers présentant des épaisseurs différentes. Pour le

calcul de la conversion on peut utiliser la hauteur ou l'aire du pic en ayant défini une ligne de base. En général, pour déterminer la valeur maximale de conversion, on applique une dose d'irradiation suffisamment élevée pour que celle-ci n'évolue plus et on prend un spectre du matériau correspondant à cette conversion maximale.

Sur la figure 10 est représenté un exemple de spectre d'un monomère acrylique réalisé sur une face NaCl. Sur l'agrandissement de la figure 11, on a reporté les spectres de ce monomères après application de doses d'irradiation par bombardement électronique croissantes. On peut constater la diminution de l'une des bandes caractéristiques des monomères acrylates, située à 810cm^{-1} des doubles liaisons acryliques présentes dans le monomère. Avec l'augmentation de la dose, il y a consommation croissante de ces doubles liaisons par la polymérisation.

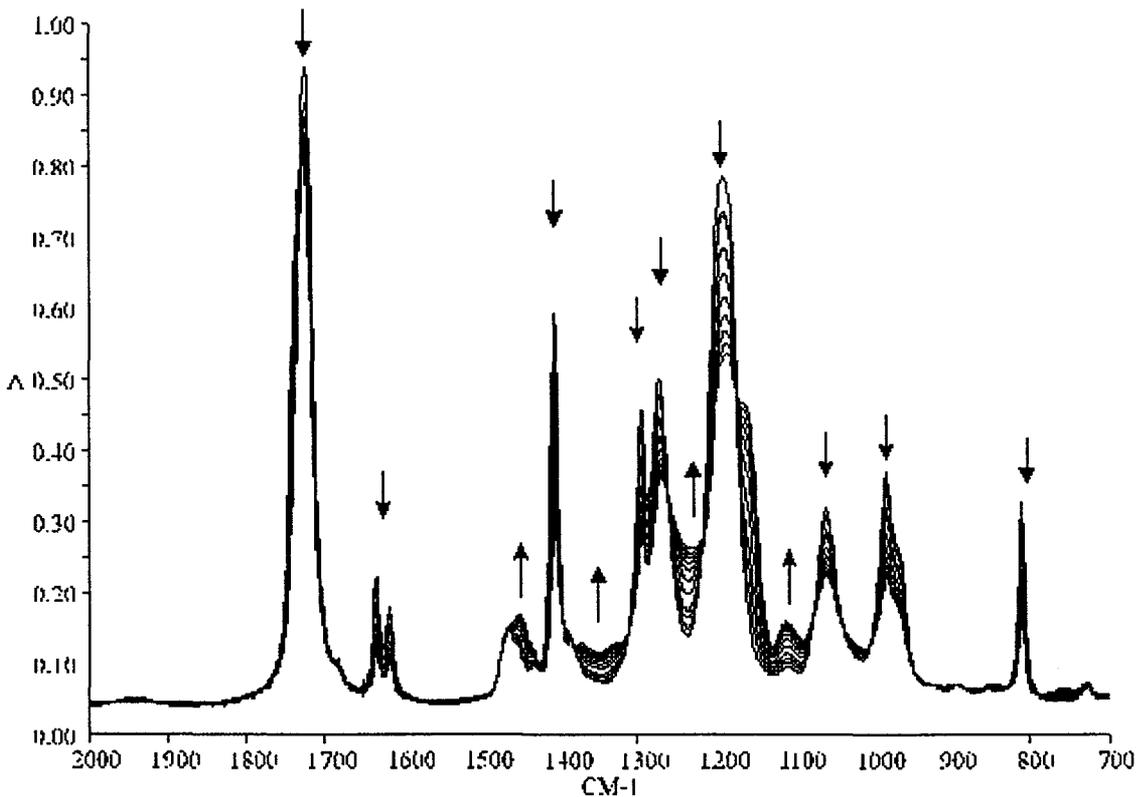


Figure 10 : Exemple de spectres infrarouge d'un monomère acrylique (Hexane Diol Diacrylate) évolution du spectre lors d'une polymérisation réticulante initiée par rayonnement EB

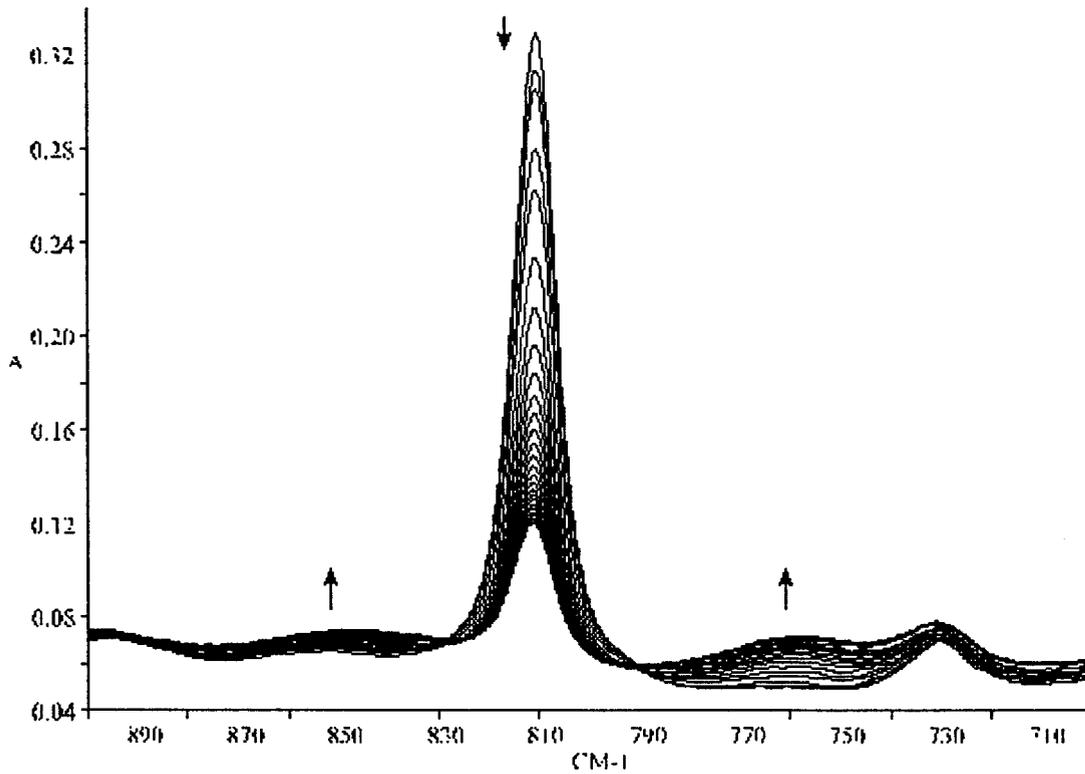


Figure 11 : Agrandissement de la bande à 810 cm^{-1} de la figure 10, permettant la mesure de la conversion

III) CARACTERISATION PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

1) Généralités

L'analyse enthalpique différentielle (AED) permet pour les polymères de déterminer la valeur de la température de transition vitreuse (T_g) et l'éventuelle fusion de domaines cristallins⁷¹. Pour un cristal liquide, elle permet la détermination des températures de transition de phases (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 dans le thermogramme par un pic endothermique ou exothermique dont l'aire correspond à l'énergie de la transition de phases. La transition vitreuse se traduit par un décrochement de la ligne de base correspondant à un saut de la capacité calorifique du matériau. Comme ce saut est en général assez faible, il convient d'utiliser une masse d'échantillon relativement importante (quelques dizaines de mg).

Cette méthode a été largement utilisée dans la littérature pour étudier les composites polymères / cristaux liquides^{63,71-75}.

2) Principe

Le calorimètre que nous avons utilisé fonctionne comme un flux-mètre. Il s'agit du SEIKO DSC 220C du laboratoire de Thermophysique de la Matière Condensée de l'Université du Littoral. Il est constitué d'un four à l'intérieur duquel se trouvent deux cellules sous lesquelles sont placées deux dispositifs qui mesurent les flux de chaleur de l'échantillon et de la référence. Il est piloté par un ordinateur dont le programme permet un fonctionnement entre -170 et $+625^{\circ}\text{C}$. Il est équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide.

Lors d'étude par DSC, il est possible d'appliquer différentes rampes de températures suivant que l'on veut ou non « tremper » l'échantillon à analyser. Dans tous les cas, il convient d'utiliser des rampes adaptées aux types d'échantillons et aux phénomènes à étudier. En effet, suivant les vitesses de chauffage et de refroidissement, les valeurs des différentes transitions peuvent être sous-estimées ou surestimées, voire même non détectables.

3) Thermogramme

Sur la figure 12 est représenté un exemple de thermogramme obtenu pour différents matériaux¹⁰⁴.

On peut voir le thermogramme d'un Polystyrène (PS), polymère linéaire ayant une masse $M_w=44000$ g/mol, qui montre une transition vitreuse vers 105°C .

Enfin, pour le cristal liquide 4-cyano-4'-n-octyl-biphényle (8CB), on peut distinguer les différentes mésophases que présente ce cristal liquide. Le thermogramme montre les passages de l'état cristallin à l'état smectique A puis de l'état smectique A (S_A) à l'état nématique (N) et enfin de l'état nématique à l'état isotrope (I).

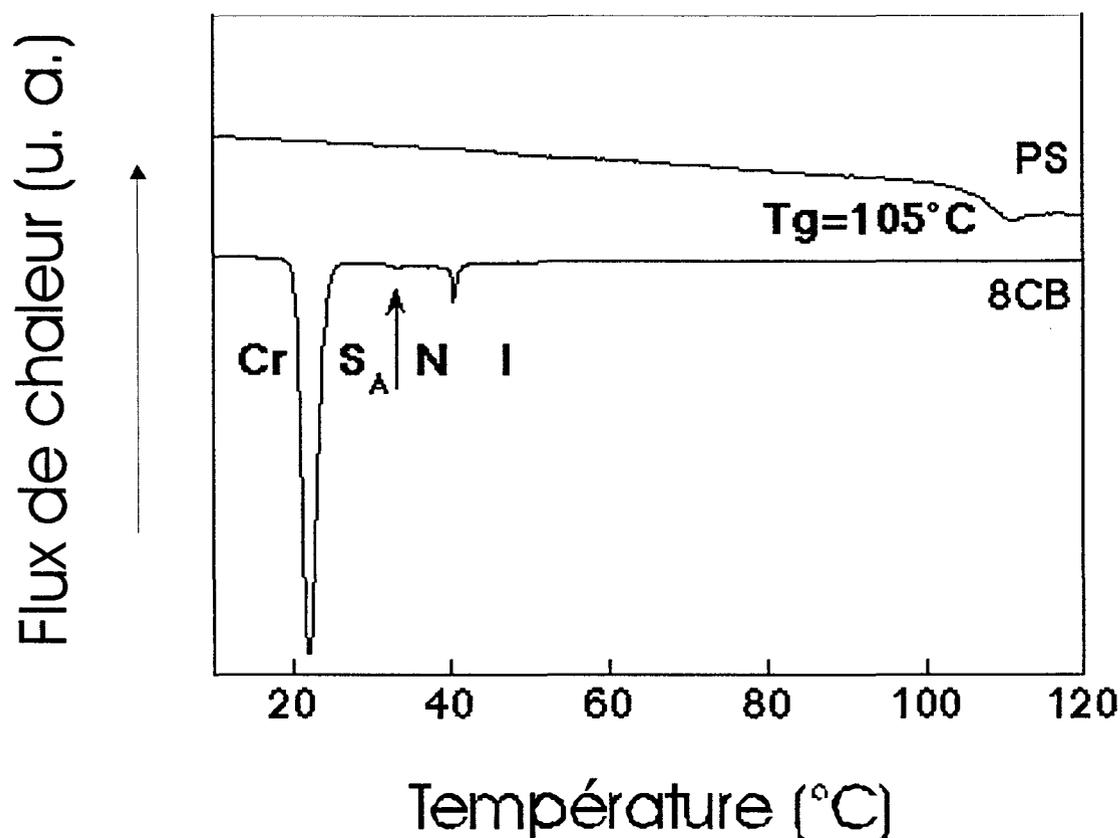


Figure 12 : Thermogrammes de différents matériaux : polystyrène (PS) et 4-cyano-4'-n-octyl-biphényle (8CB) Thermogramme obtenu selon la procédure décrite d'après réf. 104.

A partir de l'aire des pics qui caractérisent certaines transitions, il est possible d'estimer les valeurs caractéristiques des produits analysés : le pourcentage de cristallinité dans un polymère semi-cristallin, les valeurs de capacités calorifiques, d'enthalpie de fusion...

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 polymère pour des proportions élevées en cristal liquide (>60%) donne un signal trop faible (voire

inexistant) pour être correctement analysé sur le thermogramme (problème de sensibilité de détection).

IV) CARACTERISATION PAR DIFFUSION DE LA LUMIERE

Cette méthode consiste à éclairer un film avec une source lumineuse monochromatique (laser) et à recueillir le spectre de l'intensité lumineuse diffusée en fonction du vecteur d'onde q , fonction de l'angle θ de diffusion, à la longueur d'onde λ de la source lumineuse et de l'indice de réfraction n du milieu.

$$q = k_{\theta} - k_0 = \frac{4 \pi n \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (9)$$

On définit q comme la différence entre le vecteur d'onde k_{θ} de l'onde dans la direction de l'angle θ et le vecteur d'onde k_0 de l'onde incidente. Le schéma de principe est représenté sur la figure 13.

L'amplitude diffusée $A(q)$ peut être calculée par $A(q) = F(q) \times G(q)$, où les fonctions $F(q)$ et $G(q)$ sont respectivement liées au facteur de forme et de structure du système.

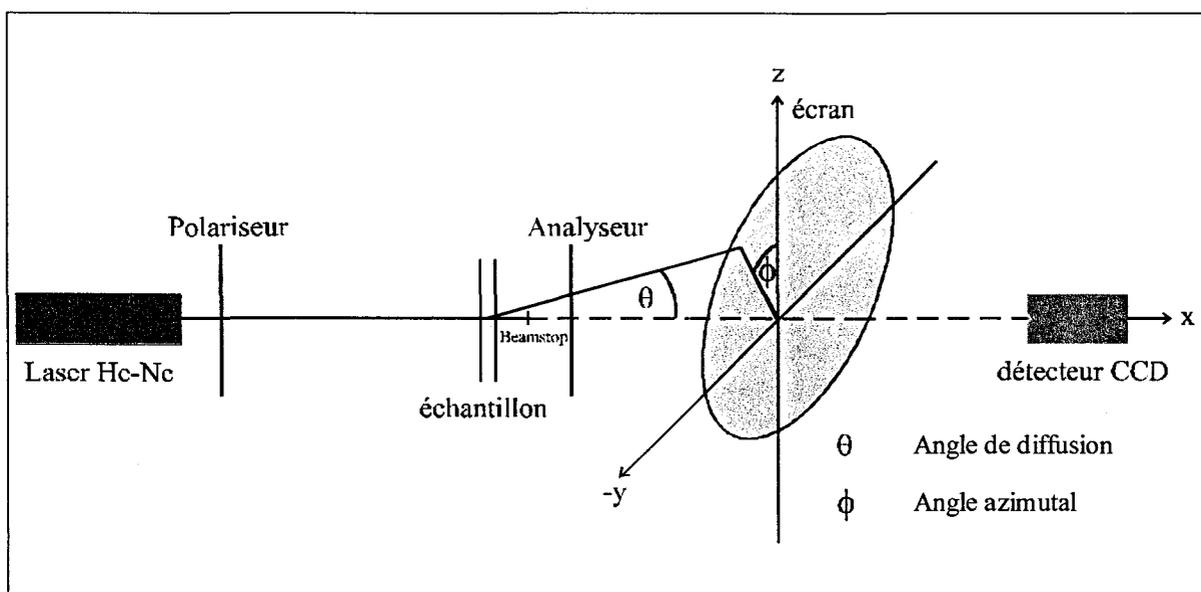


Figure 13 : Dispositif de mesure de diffusion de la lumière

$F(q)$ fournit un renseignement sur la forme et la taille des particules qui sont responsables de la diffusion. $G(q)$ fournit un renseignement sur les interactions entre les domaines diffusants. Dans notre étude, le détecteur est sensible à l'intensité diffusée $I(q)$ donnée par :

$$I(q) = A(q) \times A^*(q) = |F(q)|^2 |G(q)|^2. \quad (10)$$

La théorie de la diffusion de la lumière par des composites polymères / cristaux liquides à morphologie de type "Swiss cheese" est un sujet d'étude récent qui repose sur des calculs développées dès 1960 par Stein et Rhodes⁷⁶. Elle est basée sur la diffusion d'une onde lumineuse par une gouttelette unique. Elle s'appuie sur les approximations de Rayleigh-Gans et de la diffraction anormale.

Dans le cas de films de PDLC la structure est composée d'un grand nombre de gouttelettes ayant une certaine distribution de tailles et une certaine densité de distribution en volume. Le principal problème que l'on peut donc rencontrer lors de l'analyse par diffusion de la lumière d'un film PDLC est celui de la diffusion multiple. Cela signifie que l'onde lumineuse incidente peut être déviée un grand nombre de fois. Il convient donc d'analyser des échantillons aussi fins que possibles pour éviter ce problème de diffusion multiple. Cette technique d'analyse morphologique des films de PDLC a déjà été utilisée et a montré des résultats exploitables⁷⁷⁻⁸⁴.

CONCLUSIONS SUR LES DIFFERENTS ASPECTS

BIBLIOGRAPHIQUES ET LES PERSPECTIVES DE NOTRE TRAVAIL

L'analyse bibliographique montre la grande diversité des paramètres qui interviennent dans les propriétés finales des composites polymères / cristaux liquides. Ces paramètres peuvent être reliés à la formulation du mélange précurseur lui-même (nature chimique et proportion des constituants...) ou encore à la méthode d'élaboration de ces composites (température de polymérisation, temps de polymérisation...).

Voici quelques points clefs pour situer notre travail par rapport aux différents travaux de la littérature et pour mettre en avant les différents paramètres susceptibles de l'influencer :

↳ Un seul cristal liquide nématique est utilisé

↳ nous travaillerons avec un pourcentage de cristal liquide fixé à 70% en masse

↳ les monomères utilisés seront tous de type acrylique de fonctionnalité comprise entre un et trois

↳ nous travaillerons à température ambiante

Notre étude porte sur la comparaison de deux méthodes d'élaboration de composites polymères / cristaux liquides par séparation de phases, induite par polymérisation sous rayonnement. Les rayonnements utilisés sont le rayonnement ultraviolet et les faisceaux d'électrons. En dehors des travaux de notre laboratoire, les faisceaux d'électrons restent encore peu étudiés pour la réalisation de composites polymères / cristaux liquides.⁶³⁻⁶⁶. Pour le rayonnement ultraviolet nous utilisons un photo-amorceur de polymérisation alors que ce dernier n'est pas nécessaire pour le rayonnement électronique. Dans les deux cas, il y a formation de radicaux libres qui vont induire la polymérisation réticulante et la séparation de phases du mélange initial.

La température de polymérisation joue un rôle important sur la conversion et la morphologie des composites obtenus. Certes, nous travaillons à température ambiante mais il faut cependant tenir compte de la chaleur apportée par le rayonnement. En effet la

lampe UV est une lampe «chaude» et aucun système de filtre à eau n'est utilisé. Le rayonnement électronique apporte également un échauffement. Il convient donc d'estimer et de quantifier ces effets thermiques. En général la chaleur apportée par le rayonnement est négligeable devant la chaleur dégagée par la polymérisation. Mais, dans le cas d'un mélange en phase homogène comme le nôtre, le fait de polymériser à une température supérieure revient à se déplacer verticalement dans le diagramme de phases du mélange initial. Cela influence, comme nous avons pu le voir dans l'analyse bibliographique, les propriétés finales de nos matériaux. Cet effet thermique peut d'ailleurs jouer un rôle important dans la conversion de notre système. Polymériser à plus haute température peut permettre d'atteindre des taux de conversion plus importants en repoussant le phénomène de vitrification.

Le rayonnement UV peut montrer un gradient de polymérisation dans l'épaisseur des échantillons. Nous avons vu que la répartition de tailles des domaines ségrégués peut varier dans l'épaisseur. Pour les traitements sous faisceaux d'électrons, nous nous sommes placés dans des conditions de dépôt d'énergie de rayonnement constant dans l'épaisseur. Comparativement à la polymérisation sous UV, la polymérisation sous EB ne produira pas de gradient de polymérisation. Cette différence peut être à l'origine de différences significatives en ce qui concerne les propriétés finales des composites, et en particulier, les propriétés électro-optiques.

Les doses utilisées pour les deux types de rayonnement ne sont pas directement comparables. Il nous faudra donc utiliser des gammes de doses couvrant l'ensemble des propriétés de nos composites. En particulier, essayer d'utiliser des doses où les propriétés des composites ne varient plus.

La conversion des fonctions acryliques des systèmes joue également un rôle primordial sur la morphologie et les propriétés finales. Il nous faudra déterminer celles-ci en fonction du type de rayonnement et des doses appliquées. Parallèlement au suivi de la conversion, les réseaux formés par polymérisation sous UV et EB sont susceptibles, à conversion égale, d'être différents. Les réseaux formés peuvent par exemple être plus ou moins réticulés.

Un autre facteur important concerne la vitesse de séparation de phases, notamment le moment où celle-ci se produit pendant le processus de polymérisation. Des cinétiques de séparation de phases différentes pour les deux types de rayonnement conduiraient à des morphologies et des propriétés différentes.

Afin d'élucider ces nombreux points, nous allons utiliser différentes techniques de caractérisation couramment utilisées dans l'étude de ce type de composites.

L'étude électro-optique permettra d'estimer la performance des composites réalisés en fonction du type de rayonnement utilisé. En particulier nous pourrions estimer les tensions caractéristiques, les valeurs de T_{off} et T_{on} et la présence ou non d'effets supplémentaires.

L'analyse par spectroscopie infrarouge nous permettra de suivre la conversion de nos systèmes en fonction du type de rayonnement utilisé et de la dose appliquée.

Une étude par analyse enthalpique différentielle nous fournira des renseignements sur les valeurs de la température et de l'énergie de la transition nématique – isotrope et la fraction de cristal liquide ségréguée en fonction du type de rayonnement utilisé. Elle nous renseignera également sur les valeurs de la transition vitreuse de la matrice plastifiée par le cristal liquide.

Enfin l'analyse par diffusion de la lumière et par microscopie électronique à balayage devraient nous renseigner sur les paramètres structuraux et morphologiques des systèmes finaux.

Nous tenterons de corrélérer tous ces résultats pour expliquer les différences significatives, si elles existent, entre les deux méthodes de préparation.

CARACTERISATION ELECTRO-OPTIQUE

ET

PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Après une première partie donnant la description des différents constituants de départ (monomères acryliques et cristal liquide), de leur structure chimique, leurs propriétés, ce chapitre présente l'analyse électro-optique de films PDLC ainsi que le suivi de la polymérisation de la partie réactive de ces systèmes par spectroscopie infrarouge, en fonction du type de rayonnement (UV et EB) et de la dose appliquée. La discussion consistera essentiellement en une comparaison raisonnable des propriétés finales obtenues par ces deux voies d'élaboration, afin de poser les hypothèses susceptibles d'expliquer les différences observées et de mettre en place les prochaines études pour mieux cerner ces dernières.

I) CHOIX DES CONSTITUANTS DE DEPART

1) Le cristal liquide

Lors de notre étude, nous avons utilisé le cristal liquide E7. Ce cristal liquide est largement utilisé dans l'élaboration de composites polymères / cristaux liquides car il possède une biréfringence élevée (0.22) et reste dans une phase nématique entre 20 et +60°C, ce qui lui confère une large gamme d'utilisation en température. Au-dessus de 60°C, le mélange devient isotrope. L'analyse AED montre une transition vitreuse à -62°C. La figure 14 montre la composition massique⁸⁵ des cristaux liquides du mélange nématique E7 : il s'agit d'un mélange de quatre molécules : trois cyanobiphényles (CB) et un cyanoterphényle (CT).

2) Les précurseurs de la matrice polymère

Lors de notre étude, nous avons utilisé des monomères acryliques de fonctionnalités différentes. En particulier nous avons utilisé :

- un monomère difonctionnel, le tripropylène glycol di-acrylate (TPGDA)
- un monomère trifonctionnel, le glycérol propoxy tri-acrylate (GPTA)

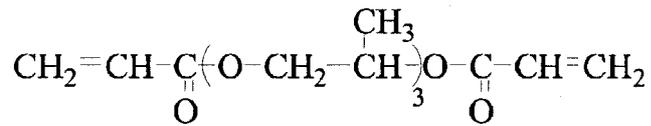


Figure 16 : Structure du TPGDA

La première partie du travail concernant la comparaison des deux méthodes de polymérisation, porte sur le mélange E7 / ASX-95 / TPGDA de composition 70 / 15 / 15 en parts massiques. Cette composition a fait l'objet d'une étude préliminaire au laboratoire³⁸. Celle-ci a montré que cette composition constituait la formulation optimisée pour la réalisation de films PDLC possédant des propriétés électro-optiques performantes, c'est à dire en particulier une T_{off} faible et une T_{on} élevée (annexe 1).

Dans cette formulation, le TPGDA est utilisé comme diluant réactif afin de diminuer la viscosité du prépolymère et pour accorder l'indice de réfraction du réseau polymère formé à celui de l'indice ordinaire du cristal liquide. Pour la préparation des films PDLC sous rayonnement UV, nous avons utilisé le même mélange précurseur en incorporant un photo-amorceur.

Le Darocur 1173 et le Lucirin TPO (BASF) sont deux photo-amorceurs couramment utilisés en photopolymérisation. Après enregistrement des spectres du verre/ITO, PET/ITO, Darocur 1173 et Lucirin TPO, notre choix s'est porté sur le Lucirin TPO dont le spectre couvre complètement celui du verre et du PET (figure 17).

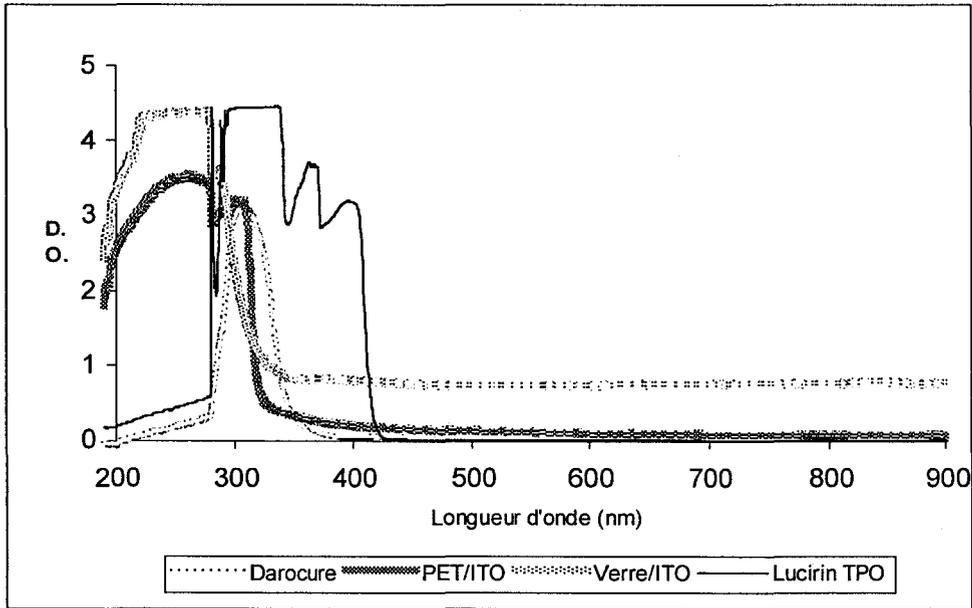


Figure 17 : Spectre d'absorption UV-visible des constituants des cellules PDL

Ce photo-amorceur se décompose par coupure homolytique en α de la cétone, pour former deux radicaux libres qui vont induire la polymérisation radicalaire. Comparativement aux photo-amorceurs non-phosphorés comme le Darocur 1173, ce type de photo-amorceur a une efficacité supérieure, en particulier grâce à la grande réactivité du radical $\Phi_2 - \text{PO}^\bullet$ vis à vis des doubles liaisons. Les formules du Lucirin TPO (a) et du Darocur 1173 (b) sont représentées sur la figure 18.

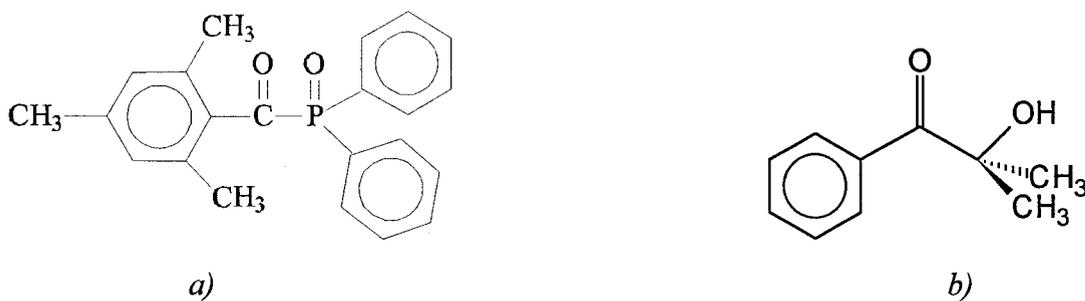


Figure 18 : Structure chimique du photo-amorceur a) Lucirin TPO b) Darocur 1173

Pour la polymérisation sous rayonnement UV, nous avons choisi 1 et 2% en masse de Lucirin TPO par rapport à la partie polymérisable. Au-dessus de 2% en masse de Lucirin TPO, il se produisait une dissolution incomplète dans le mélange précurseur. Pour la polymérisation sous rayonnement EB aucun photo-amorceur n'a été utilisé.

II) ANALYSE ELECTRO-OPTIQUE

1) Généralités

Cette partie concerne l'étude électro-optique de films PDLC préparés à partir du mélange E7/ ASX-95/ TPGDA (70/15/15) par polymérisation sous rayonnement UV et EB^{86,87}. Nous utilisons 1 et 2% de Lucirin TPO comme amorceur de polymérisation pour la photo-polymérisation.

Ce photo-amorceur se présentant sous forme de poudre, chaque mélange est préparé dans un pilulier et laissé sur un mélangeur vibreur pendant au moins cinq heures, à température ambiante. Tous les mélanges ont une apparence homogène au moment de leur utilisation.

La figure 19 montre la méthode utilisée pour préparer les films à polymériser. Sur une lame de verre recouverte d'une couche électroconductrice d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) de quelques Angström, on applique quatre morceaux d'adhésif double face (de 25 μ m d'épaisseur). On dépose ensuite une goutte du mélange précurseur et on vient dérouler sur l'ensemble une feuille de (PET), également recouverte d'une couche électroconductrice d'ITO. La disposition des morceaux d'adhésifs permet à l'excès de mélange précurseur de s'échapper sur les côtés.

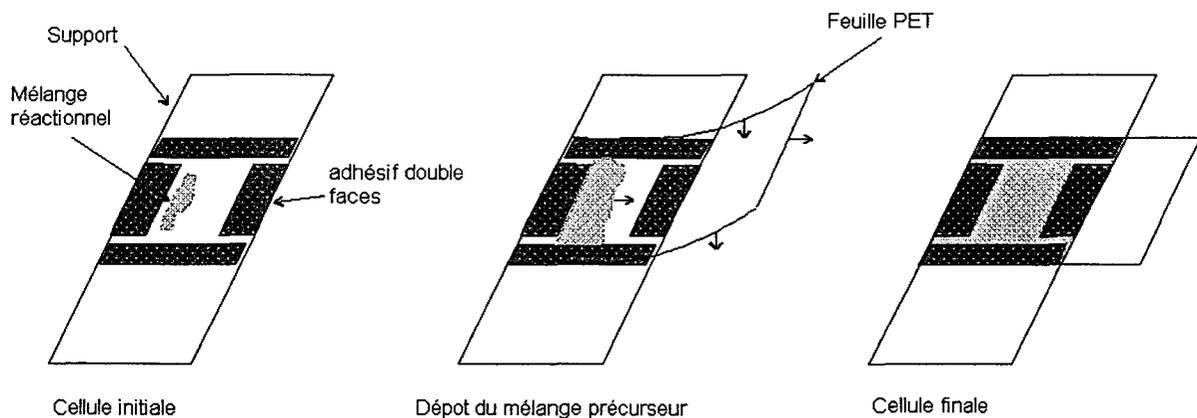
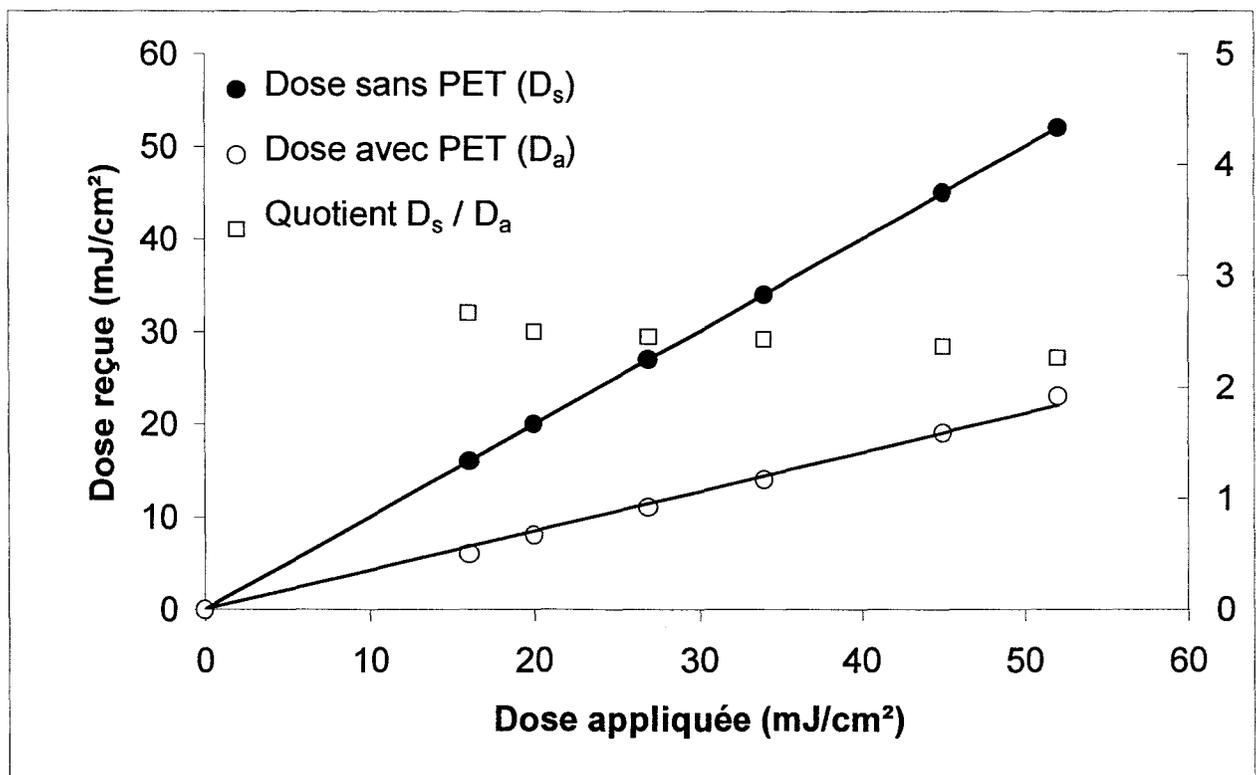


Figure 19: Méthode de préparation des cellules PDLC

Pour la polymérisation sous rayonnement UV, nous avons utilisé un PET de 100 μm . Ce dernier fournit une bonne stabilité mécanique des cellules. Pour la polymérisation sous EB, nous avons été contraints de nous contenter d'un PET de 50 μm , afin de garantir que la pénétration des électrons dans la profondeur de l'échantillon soit homogène. En effet, comme nous l'avons vu précédemment pour notre accélérateur, nous pouvons estimer avoir un dépôt d'énergie homogène jusqu'à 100 μm . Notons que le rayonnement EB n'entraîne aucune dégradation notable sur le film PET.

La dose appliquée en rayonnement UV est mesurée à l'aide du radiomètre décrit dans la partie méthode de caractérisation. Comme dans la littérature, nous avons considéré la mesure lue directement sur le radiomètre (dose d'exposition). En effet, les auteurs ne tiennent pas compte de l'effet d'écran créé par la lame de verre ou dans notre cas le film de PET de 100 μm . Nous avons néanmoins calculé la dose effective reçue en fixant un film de PET directement sur la cellule du radiomètre. Elle est représentée sur le graphe 1. Elle est environ 2,5 fois moins importante avec la feuille de PET / ITO; la dose mesurée avec PET ne présageant en rien de la manière dont le PET coupe le spectre initial de la lampe.



Graph 1 : Mesure de la dose UV réellement reçue par les échantillons

Tous les résultats électro-optiques présentés ont été calibrés par rapport à la transmission maximale d'une cellule constituée par une lame de verre ITO, une feuille PET / ITO (50 ou 100 μ m) collée avec de l'adhésif double face et en remplaçant le mélange précurseur par de la glycérine. En effet, la glycérine, transparente pour la lumière visible, évite les réflexions air/verre et air/PET pendant les mesures de calibration.

La figure 20 représente le schéma du montage que nous avons utilisé pour cette étude. L'échantillon à étudier est placé sur un support. Le faisceau d'un laser monochromatique rouge ($\lambda=632,8\text{nm}$) traverse l'échantillon perpendiculairement à sa surface et une photodiode recueille l'intensité lumineuse transmise à l'angle zéro (angle de collection de $\pm 1^\circ$). On applique une tension sinusoïdale de fréquence 145Hz aux bornes de l'échantillon à l'aide d'un logiciel dédié à ce type d'étude (Viewdac 2.2 de Keithley). La fréquence de travail a été fixée à 145Hz afin de pouvoir réaliser des comparaisons avec les nombreuses études antérieures menées au laboratoire à cette même fréquence.

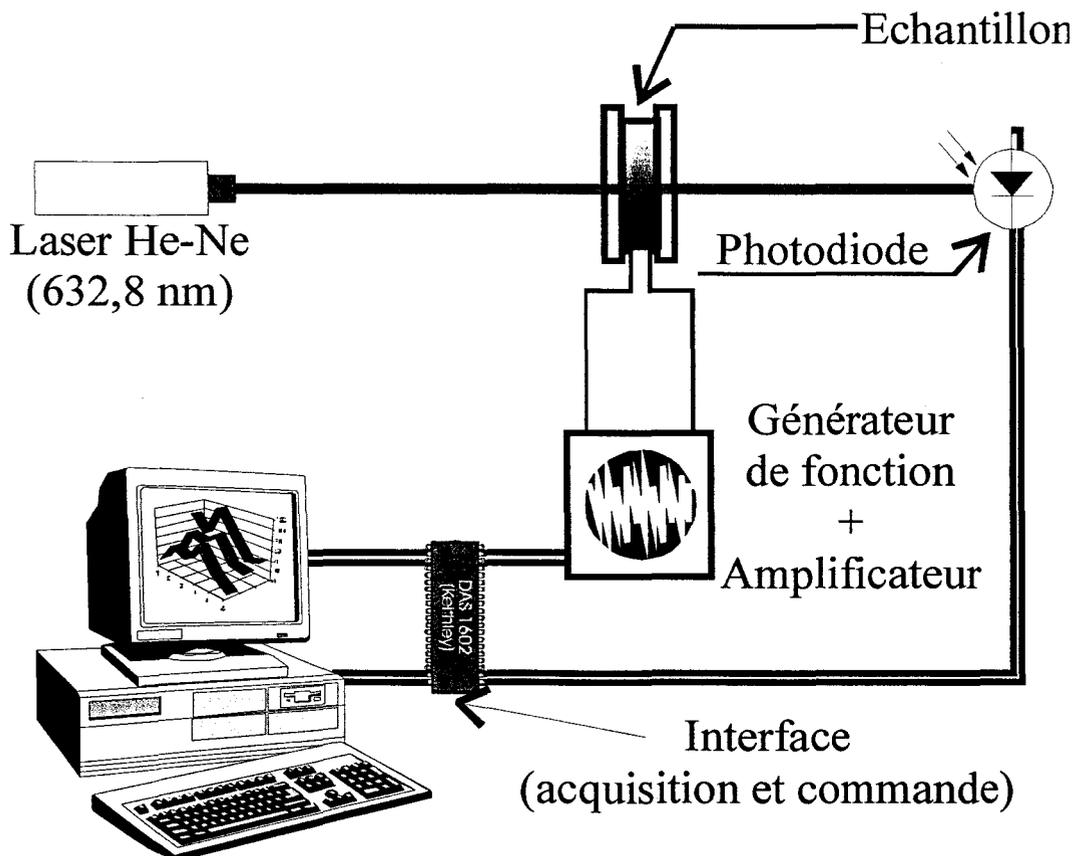


Figure 20: Schéma du montage utilisé pour l'étude électro-optique

Après avoir fixé la tension maximale à appliquer, notée V_{\max} , on utilise la rampe indiquée sur la figure 21 :

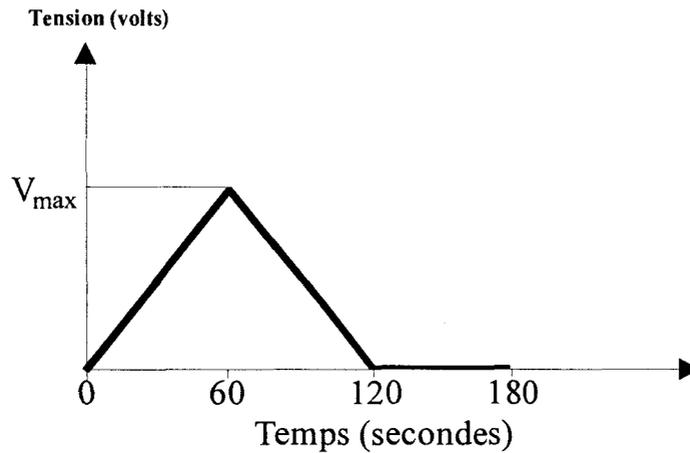


Figure 21 : Rampe de tension appliquée

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

Pour chaque échantillon nous avons appliqué le cycle d'étude suivant :

⇒ Mesure du T_{off} initial

⇒ Application et suivi de la réponse électro-optique pour 20, 50, 80, 100, 120, 150, 180, 200, 220, 260volts. On applique ainsi successivement ces valeurs croissantes suivant la rampe indiquée ci-dessus, jusqu'à ce qu'on observe un plateau de transmission.

Nous avons retenu les échantillons qui conduisaient à une forme de courbe électro-optique présentant un plateau et qui étaient donc complètement "commutés". Les autres échantillons plus épais n'ont pas été retenus dans les résultats présentés suivants.

Les mesures d'épaisseur des cellules ont été effectuées aux endroits où le faisceau du laser a traversé l'échantillon lors de l'étude électro-optique. Elles ont été réalisées avec un micromètre (Mitutoyo, précision +/- 1 μ m) dont la partie finale a été modifiée, afin

d'éviter un effet de cale de l'adhésif double face lors des mesures d'épaisseurs. L'erreur sur la mesure est donc de +/- 1 μ m.

Tous les échantillons PDLC réalisés montrent une bonne reproductibilité de l'uniformité de l'opacité après polymérisation, aussi bien pour 1 et 2% de Lucirin TPO. Dès que les échantillons sont récupérés à la sortie du dispositif d'irradiation UV ou EB, la séparation de phases s'est déjà produite : cela atteste de la rapidité avec laquelle la séparation de phases se produit, en l'occurrence en moins de 1s. Bien évidemment cela ne signifie pas pour autant que le système n'évolue plus après sa sortie de la chambre d'ionisation. Des phénomènes de post-réticulation peuvent être à l'origine de cette évolution.

Enfin, toutes les polymérisations ont été effectuées à température ambiante.

2) Analyse électro-optique de composites polymère / cristaux liquides élaborés par polymérisation sous rayonnement UV

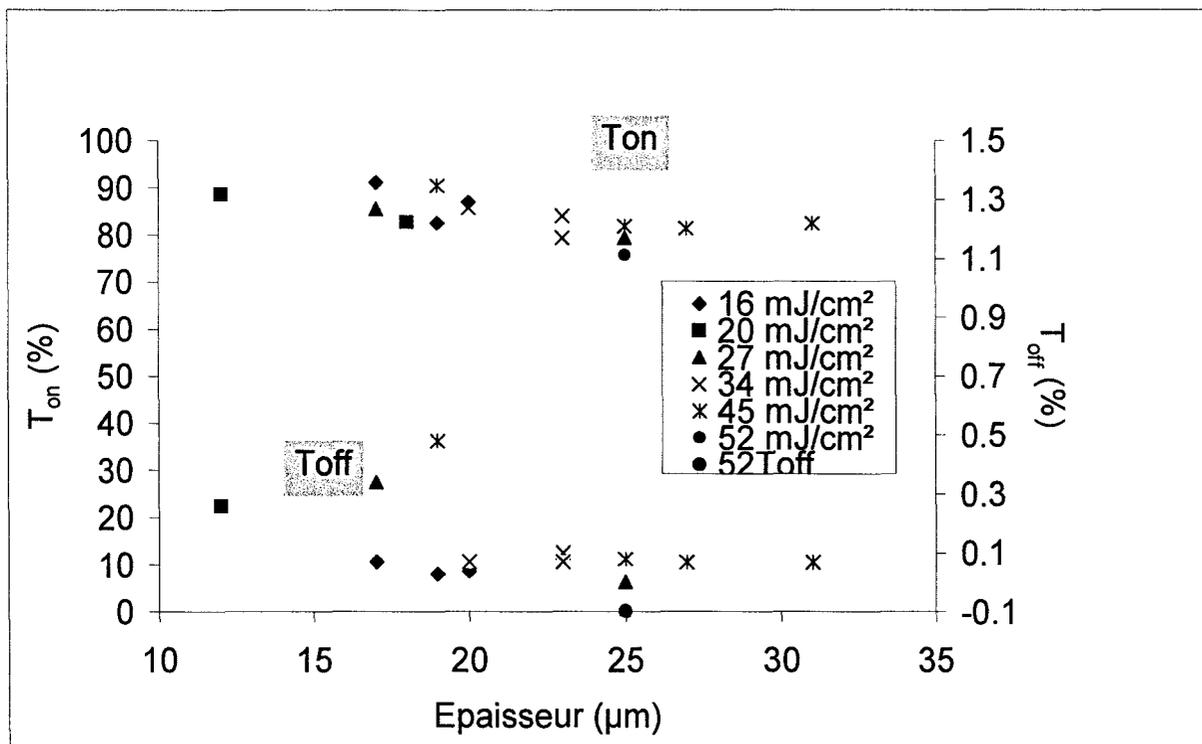
a) Photopolymérisation avec 1% de Lucirin TPO

Nous avons travaillé sur une gamme de doses de 11 à 52mJ/cm² en utilisant une puissance de lampe constante et en faisant varier la vitesse de défilement sous la lampe. Comme nous allons le voir, nous n'avons pas appliqué des doses supérieures à 52mJ/cm². Les tensions à appliquer pour commuter les échantillons devenaient en effet supérieures aux tensions que fournissait notre appareillage lors de cette étude ($V_{max}=260$ volts à 145Hz pour une épaisseur d'échantillon proche de 30 μ m).

a1) Variation de la transmittance dans l'état off et l'état on en fonction de la dose d'irradiation UV

Sur le graphe 2 sont représentées les variations des T_{off} et des T_{on} en fonction de l'épaisseur des échantillons pour différentes doses d'irradiation comprises entre 11 et 52 mJ/cm². On voit que la dose d'irradiation n'a pas d'influence sur la valeur du T_{off} initial des échantillons sur la gamme d'épaisseur balayée. Ce T_{off} reste inférieur à 1% quelle que soit la dose appliquée. Cela montre une excellente séparation de phases constatée visuellement par la forte opacité des échantillons après polymérisation.

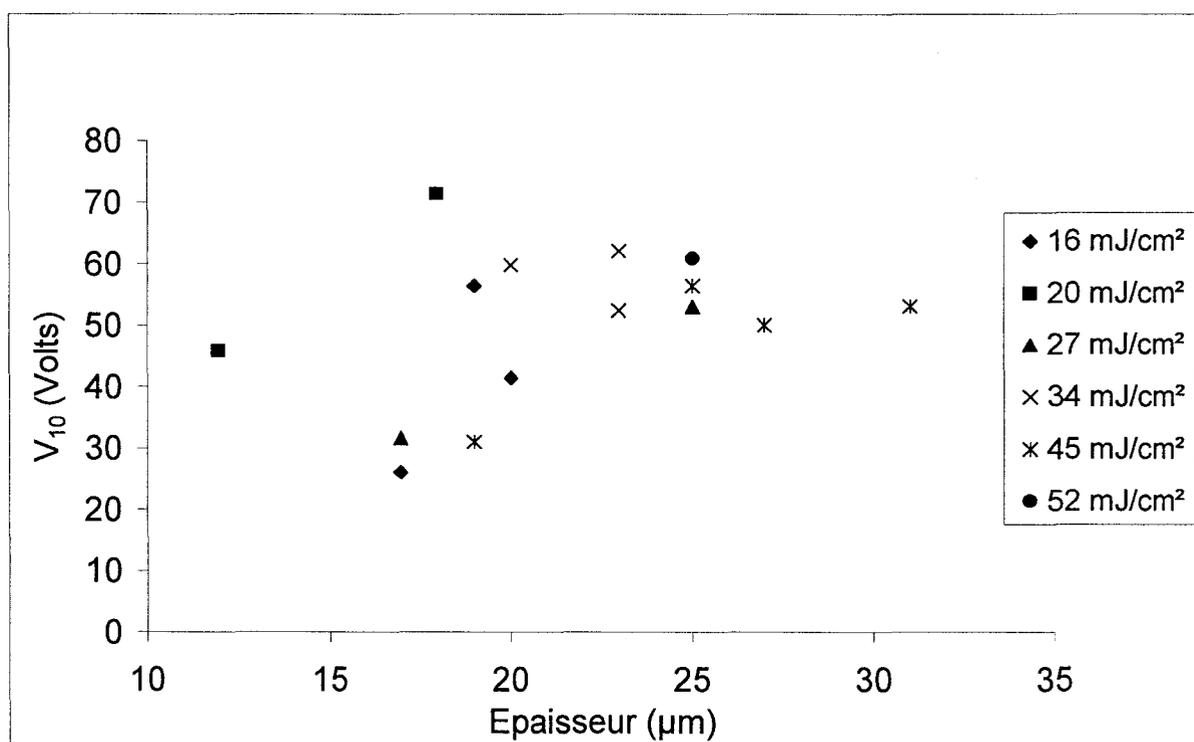
La transmission dans l'état on reste supérieure à 80% sur la gamme de doses utilisées. On constate une faible diminution de la transmission d'une valeur proche de 90% pour 12 μm à environ 80% pour 31 μm. Comme l'accord entre les indices de réfraction n'est pas parfait, l'augmentation de l'épaisseur conduit à une augmentation des effets de diffusion, ce qui peut expliquer la diminution de la valeur du T_{on} avec l'épaisseur.



Graph 2 : Variation du T_{on} et du T_{off} en fonction de l'épaisseur et de la dose d'irradiation UV (série 1% Lucirin TPO)

a2) Variation de la tension seuil en fonction de l'épaisseur et de la dose d'irradiation

Le graphe 3 représente les variations de la tension seuil (V_{10}) en fonction de l'épaisseur pour des doses d'irradiation comprises entre 11 et 52 mJ/cm². D'une manière générale, bien que les résultats soient un peu dispersés, on peut constater une tendance d'augmentation de la valeur de la tension seuil avec l'épaisseur. C'est en général ce qui est observé dans la littérature^{24,45,46}.

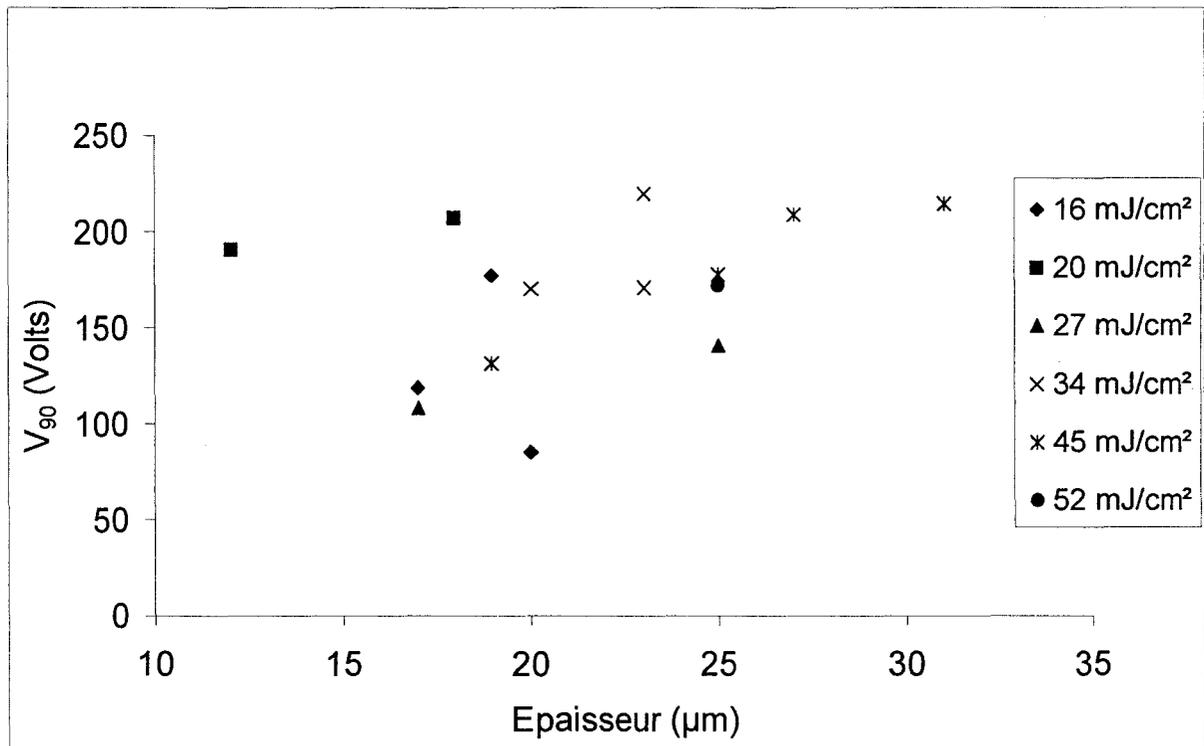


Graph 3 : Variation de la tension seuil en fonction de l'épaisseur et de la dose d'irradiation UV (série 1%, Lucirin TPO).

a3) Variation de la tension de saturation (V_{90}) en fonction de l'épaisseur et de la dose d'irradiation

Pour la tension de saturation, on observe la même tendance que pour la tension seuil : une augmentation de V_{90} avec l'épaisseur pour les différentes doses d'irradiation. Il est à noter que les courbes électro-optiques ne sont pas définies de manière parfaites,

notamment en ce qui concerne les plateaux atteints. Il y a donc une imprécision importante sur la lecture des valeurs de V_{90} , ce qui explique la forte incertitude sur les valeurs de V_{10} et de V_{90} déterminées.

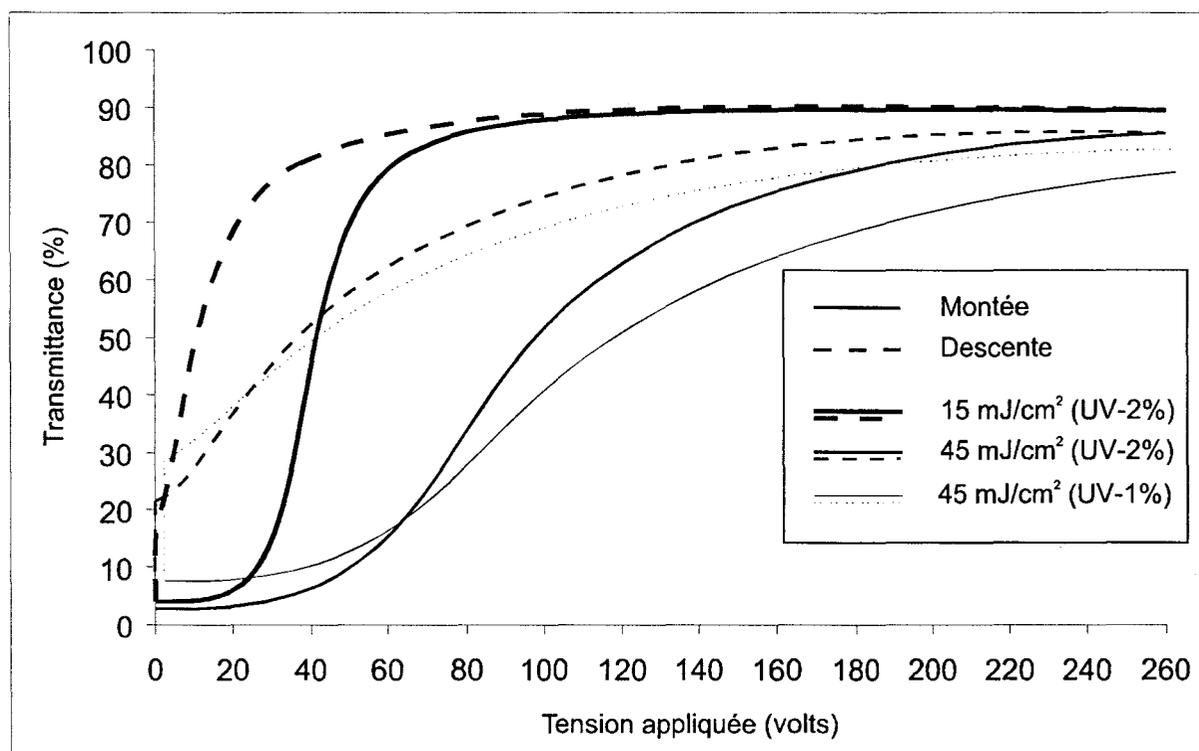


Graph 4 : Variation de la tension de saturation en fonction de l'épaisseur et de la dose d'irradiation UV (série 1%, Lucirin TPO).

b) Photopolymérisation avec 2% de Lucirin TPO

Nous avons travaillé sur la même gamme de dose qu'avec 1% de photo-amorceur (de 11 à 52mJ/cm²) en utilisant de la même manière une puissance de lampe constante et en faisant varier la vitesse de défilement sous la lampe.

Sur le graphe 5 sont représentées deux courbes représentatives obtenues à faible et à plus forte dose d'irradiation (15 et 45mJ/cm²). Les épaisseurs des deux échantillons associés mesuraient tous les deux 30 μm ; les réponses électro-optiques sont donc tout à fait comparables. Nous avons ajouté sur ce même graphique, la réponse électro-optique d'un échantillon préparé avec 1% de Lucirin TPO à 45mJ/cm².



Graph 5 : Réponses électro-optiques à faible et forte dose d'irradiation UV d'échantillon de même épaisseur (1 et 2% Lucirin TPO)

Ces deux réponses électro-optiques nous apportent des indications préliminaires :

- A faible et forte dose, la transmission dans l'état on est élevée et située entre 85 et 90%.
- Les tensions seuil et de saturation sont plus basses à faible dose qu'à forte dose.
- Dans les deux cas on constate une hystérésis et un effet mémoire importants.

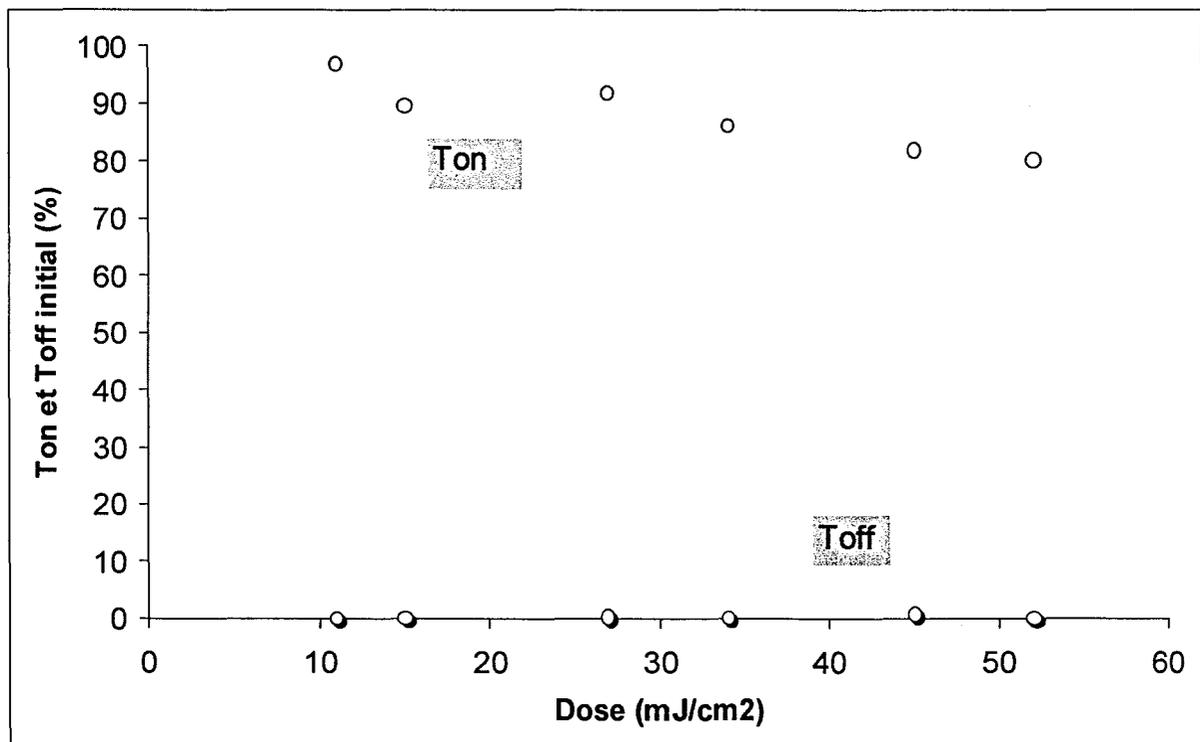
On voit sur ce graphique que la détermination des valeurs de V_{10} et plus particulièrement de V_{90} pour des fortes doses d'irradiation (avec 1 et 2% de Lucirin TPO) sont peu précises, car on n'atteint pas un plateau même pour la tension maximale de 260volts appliquée. L'imprécision est d'ailleurs plus importante encore pour le système préparé avec 1% de Lucirin TPO.

b1) Variation de la transmittance dans l'état off et l'état on en fonction de la dose d'irradiation UV

Sur le graphe 6 sont représentées les variations du Toff et du Ton en fonction de la dose d'irradiation entre 11 et 52mJ/cm². Chaque point correspond à la moyenne d'échantillons dont les épaisseurs étaient voisines de 30µm (+/-3µm).

On voit que la dose d'irradiation n'a pas d'influence sur la valeur du Toff initial des échantillons. Ce Toff reste inférieur à 1% quelle que soit la dose appliquée. Plusieurs facteurs peuvent déterminer cette forte opacité dans l'état off :

- La différence d'indice de réfraction entre les domaines du E7 et celui de la matrice polymère formée.
- La proportion de cristal liquide ségréguée.
- Le nombre et la taille des centres diffusants



Graphie 6 : Variation du Ton et du Toff en fonction de la dose d'irradiation UV pour des échantillons d'une épaisseur de 30 µm (+/- 3 µm) (série 2% Lucirin TPO).

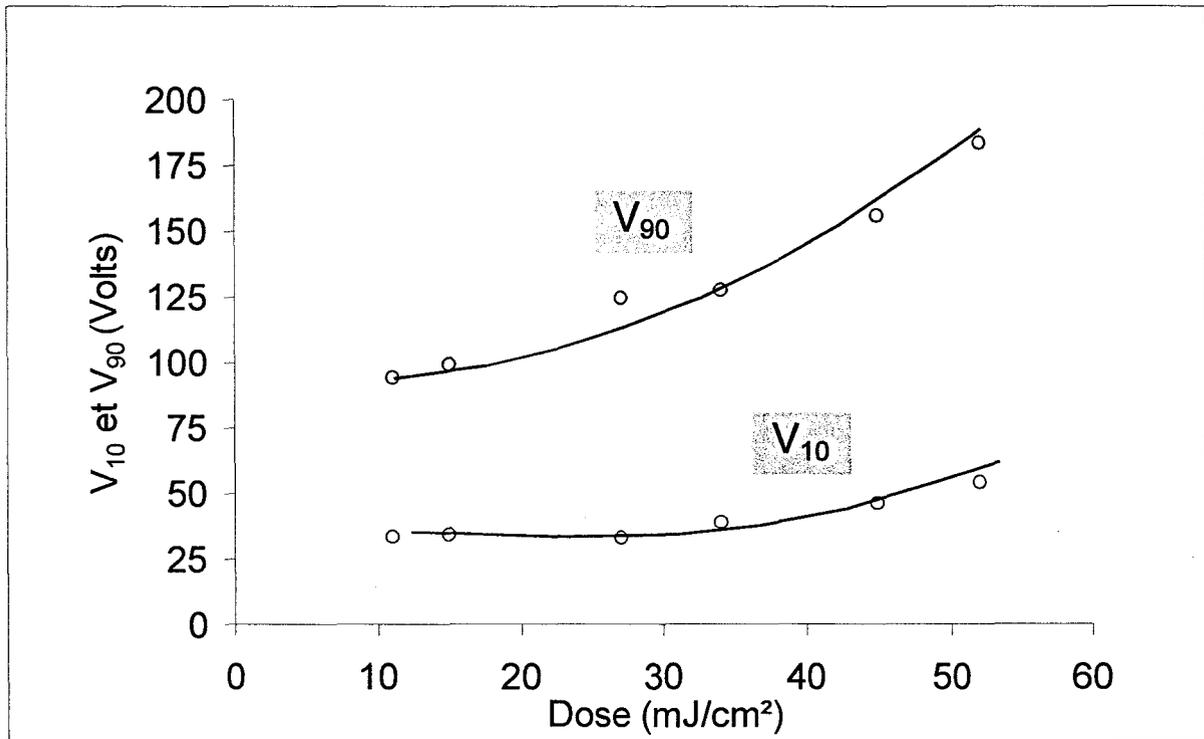
La transmission dans l'état on reste supérieure à 80% sur la gamme de doses utilisées. On constate une diminution de la transmittance d'une valeur proche de 100% pour 11mJ/cm² à 80% pour 52mJ/cm². La valeur de la transmittance dans l'état on dépend en premier lieu de l'accord entre l'indice de réfraction ordinaire du cristal liquide et de la matrice polymère. Cette diminution de la transmittance est vraisemblablement explicable par la variation de l'indice de réfraction de la matrice polymère créée, constituée du réseau incluant une certaine quantité de cristal liquide, en fonction de la dose utilisée. On peut estimer la quantité de cristal liquide qui est dissoute dans la matrice polymère par analyse enthalpique différentielle. C'est ce que nous verrons dans la suite de l'étude.

b2) Variation de la tension seuil et de saturation en fonction de la dose d'irradiation

Le graphe 7 représente les variations des tensions seuil et de saturation (V_{10} et V_{90}) en fonction de la dose d'irradiation entre 11 et 52mJ/cm². On peut constater une influence importante de la dose d'irradiation. On observe l'augmentation des valeurs de V_{10} et de V_{90} avec l'augmentation de la dose.

Le V_{10} passe de 33 à 54volts entre 11mJ/cm² et 52mJ/cm² alors que le V_{90} passe de 90 à 184volts pour la même gamme de dose.

On attribue en général cet effet à une diminution de la taille moyenne des gouttes avec l'avancement de la réaction de polymérisation.



Graph 7 : Variation du V_{10} et du V_{90} en fonction de la dose d'irradiation pour des échantillons d'une épaisseur de $30 \mu\text{m}$ ($\pm 3 \mu\text{m}$) (série 2% Lucirin TPO).

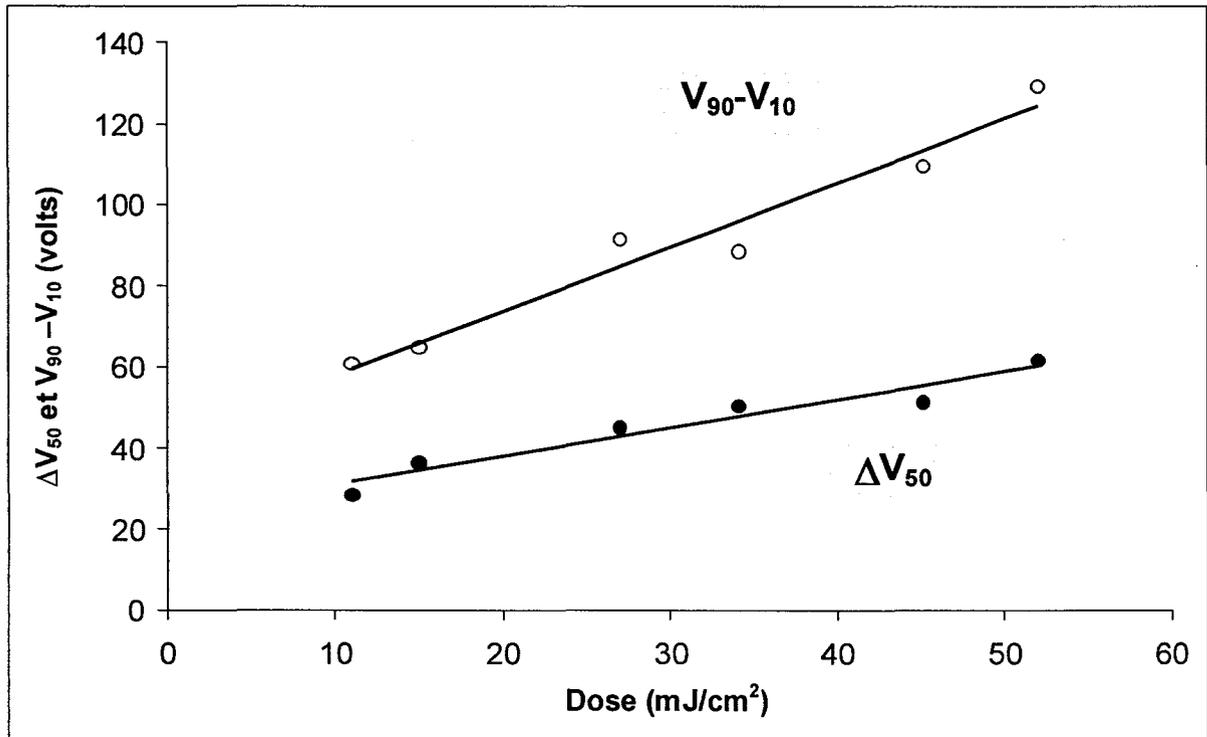
Pour $52 \text{mJ}/\text{cm}^2$ nous avons une tension seuil proche de 190volts. Cette tension semble continuer d'augmenter avec la dose d'après la forme de la courbe. Comme la tension maximale que l'on pouvait appliquer était alors de 260volts, il ne nous a pas été possible de caractériser du point de vue électro-optique des échantillons d'épaisseur proche de $30 \mu\text{m}$ préparés avec une dose supérieure à $52 \text{mJ}/\text{cm}^2$.

b3) Variation de l'hystérésis et de la différence $V_{90} - V_{10}$ en fonction de la dose d'irradiation

Sur le graph 8 sont représentées les variations de la différence $V_{90} - V_{10}$ et de l'hystérésis.

Avec l'augmentation de la dose, on constate une augmentation des valeurs de $V_{90} - V_{10}$ et de l'hystérésis. La différence $V_{90} - V_{10}$ exprime une caractéristique de la forme de la courbe électro-optique obtenue. Plus cette différence est faible, plus la réponse électro-optique de la cellule se produit à une tension donnée. Quand cette différence est élevée, c'est à dire que la valeur de V_{90} est très élevée par rapport à la valeur de V_{10} , on a une

forme de courbe plus allongée. C'est notamment ce que l'on peut constater sur le graphe 2. Avec l'augmentation de la dose, la forme des courbes s'allonge et la réponse électro-optique s'étend sur une gamme de tension plus importante. Cette caractéristique pourrait s'expliquer par une distribution de tailles des domaines cristaux liquides ségrégués plus importantes.



Graph 8 : Variation de ΔV_{H50} et de $V_{90} - V_{10}$ en fonction de la dose. (série 2% Lucirin TPO).

En effet, en première approximation, si on peut négliger des phénomènes complexes de couplages entre gouttelettes, pour une taille constante de gouttelettes, on va aligner toutes les gouttelettes de la même façon pour une tension identique. Pour une répartition de taille plus large, on va commencer à aligner les gouttelettes les plus grandes puis, pour une tension plus forte, les gouttelettes de taille plus petite. La transmission commence par augmenter un peu avec l'alignement des larges gouttelettes puis, de plus en plus, au fur et à mesure que la tension augmente et est suffisante pour commuter les plus petites gouttelettes.

L'augmentation de l'hystérésis avec la dose est plus difficile à interpréter car le phénomène même d'hystérésis reste mal compris. Il a un rapport étroit avec l'ancrage sur

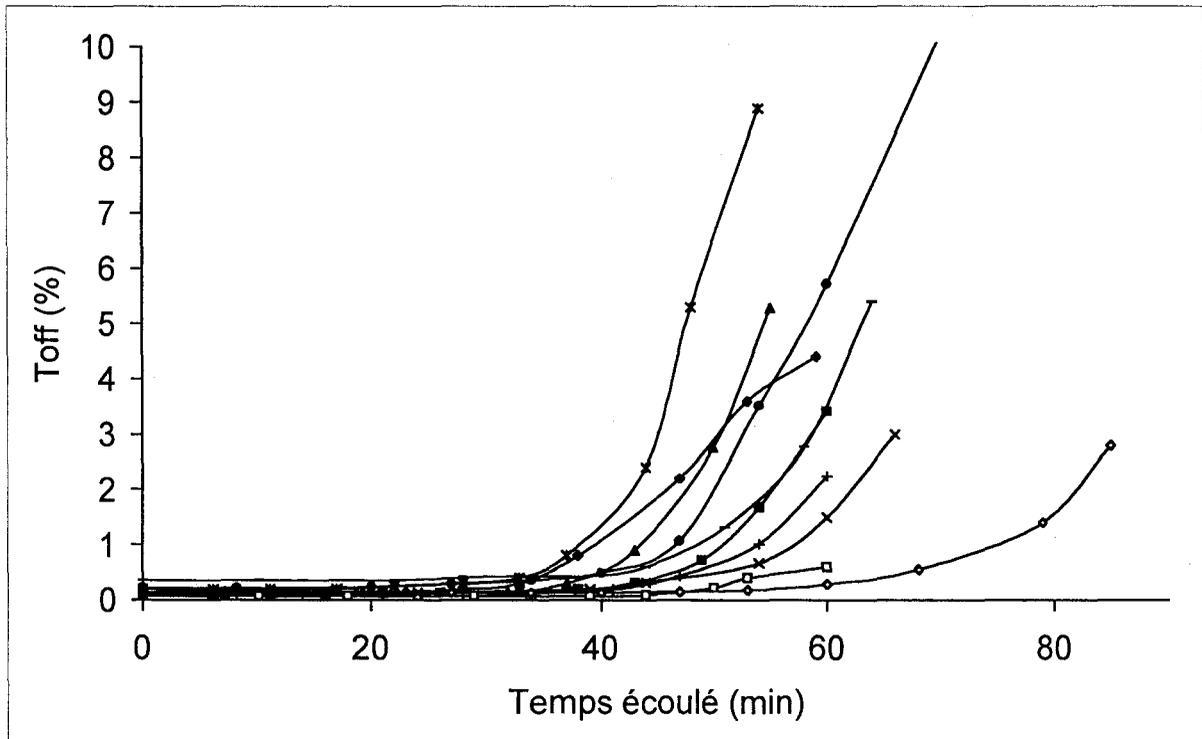
la surface polymère des molécules de cristal liquide dans les gouttelettes et leurs réponses vis à vis du champ électrique mais il serait délicat d'en proposer une interprétation.

***b4) Variation de la valeur du Toff avec le temps
d'application du champ électrique et la tension
appliquée***

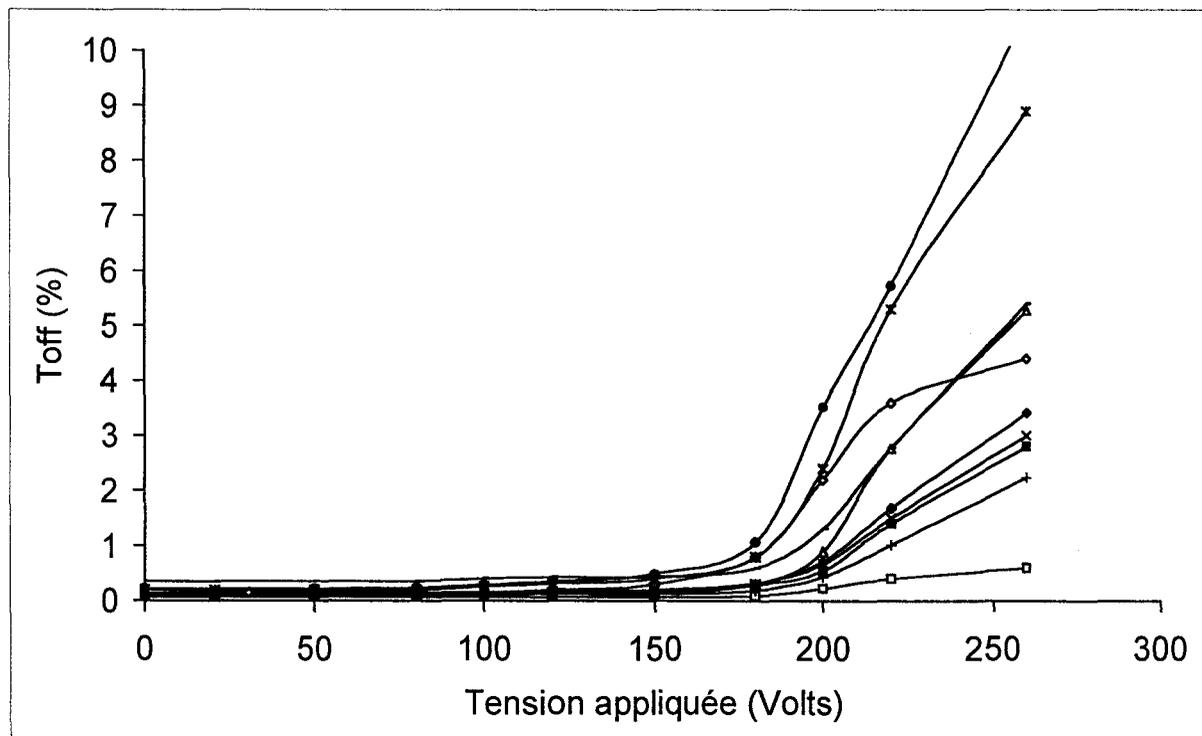
Pour un panel représentatif des échantillons commutés, nous avons reporté sur les graphes 9 et 10, la variation de la transmission initiale (Toff) en fonction du cycle complet de tension réalisé. Le graphe 9 représente la variation du Toff avec le temps écoulé pour réaliser le cycle complet de tension qui conduit à une transmission «plateau». Le graphe 10 représente la variation du Toff avec les différentes tensions appliquées lors du cycle complet. Sur ces graphes aucune distinction de doses n'est faite car aucune relation n'a pu être établie entre la dose d'irradiation utilisée pour réaliser l'échantillon et la variation du Toff pour un cycle complet (tension variant entre 20 et 260volts au maximum).

Sur le graphe 9 aucune relation simple n'est visible entre le Toff et le temps pour réaliser le cycle complet. Le Toff semble ne pas dépendre du temps.

Par contre, sur le graphe 10, la transmission dans l'état off avant chaque nouvelle application de tension semble dépendante de la tension préalablement appliquée. On peut remarquer une tension seuil aux alentours de 150volts pour laquelle la transmission commence à augmenter. On observe un effet dit effet «mémoire». On peut imaginer pour expliquer cet effet mémoire, qu'à partir de 150volts, on commence à casser l'ancrage des domaines cristaux liquides les plus grands, alors que les molécules de cristaux liquides dans les plus petits domaines ne sont pas encore alignées. Plus on augmente la tension, plus l'effet mémoire devient plus important.



Graph 9 : Evolution du Toff avec le temps de la réalisation du cycle de tension complet (série 2% Lucirin TPO).

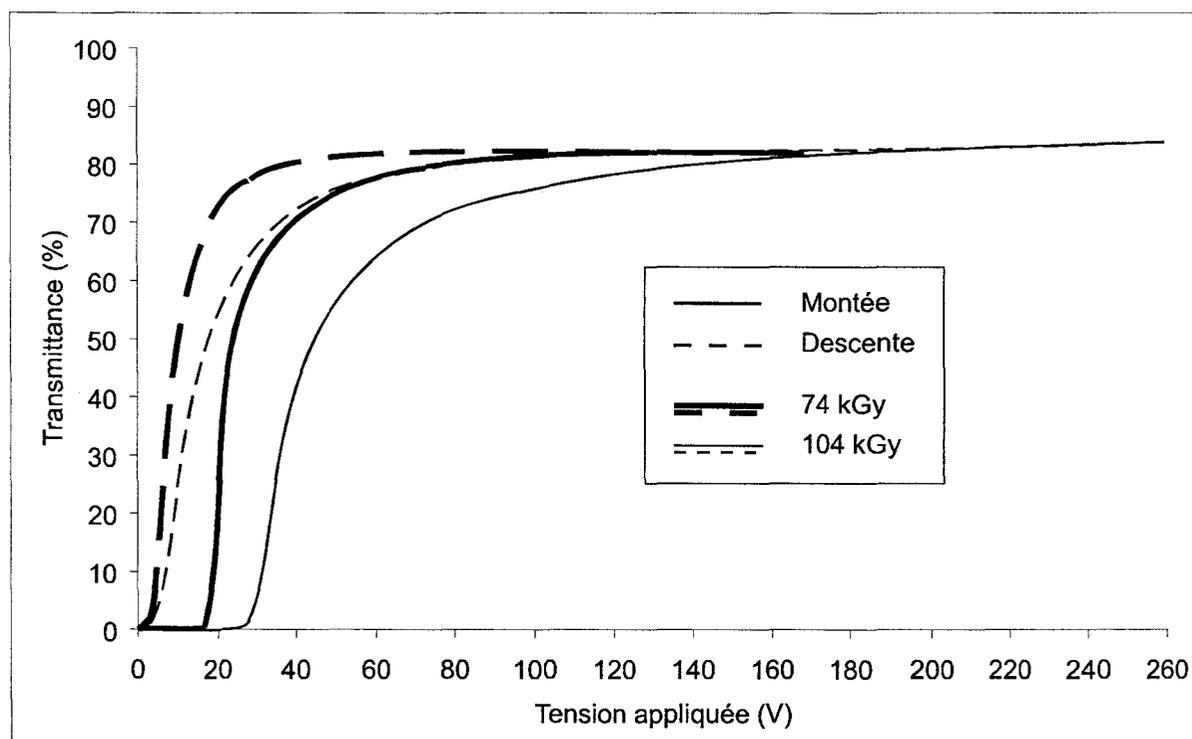


Graph 10 : Evolution du Toff avec la tension maximale appliquée pour un cycle complet (série 2% Lucirin TPO).

3) Analyse électro-optique de composites polymère / cristaux liquides élaborés par polymérisation sous rayonnement EB

Lors de la préparation des échantillons sous bombardement électronique pour l'analyse électro-optique, nous avons polymérisé le même mélange initial que celui utilisé pour le rayonnement UV (E7 / ASX-95 / TPGDA : 70/15/15) en absence du photo-amorceur.

Nous avons utilisé une vitesse de défilement constante et nous avons fait varier l'intensité du courant dans le filament de l'accélérateur d'électrons. Nous avons trouvé une gamme d'épaisseur plus large que dans le cas de la polymérisation sous UV 2%.



Graph 11 :: Réponses électro-optiques à faible et forte dose d'irradiation EB (épaisseur des films : 31 μm +/- 1 μm)

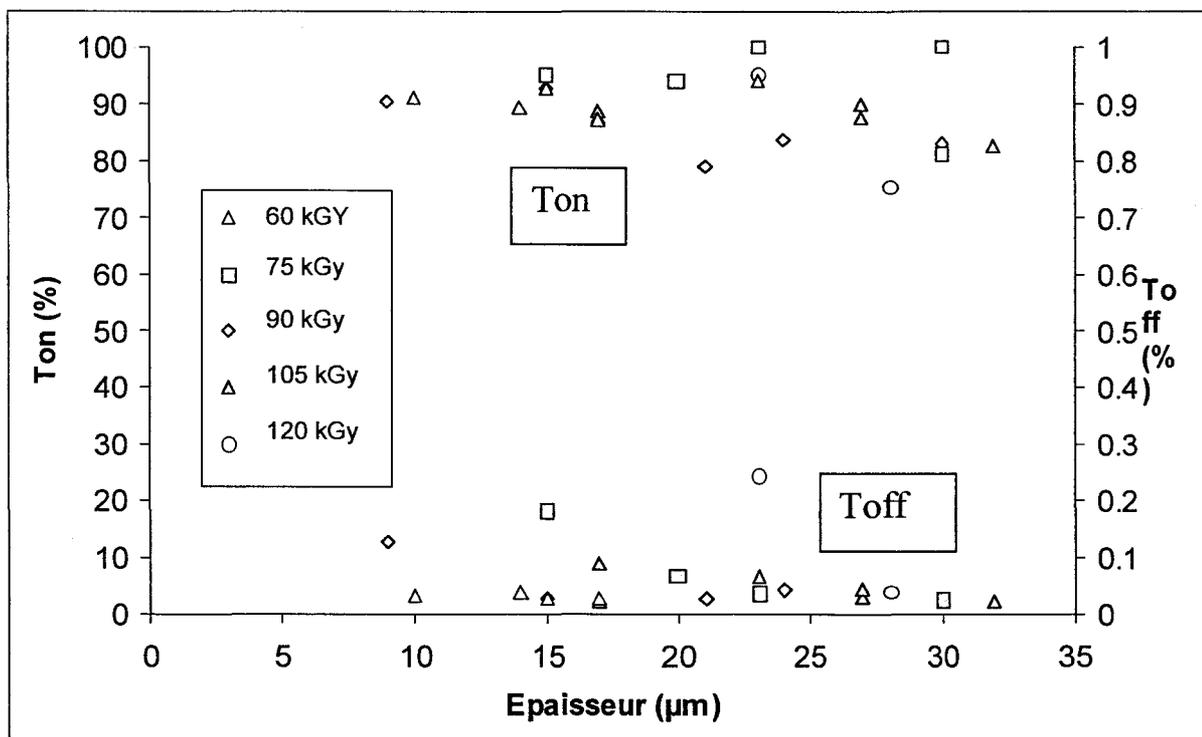
Sur le graphique 11 sont tracées deux courbes représentatives obtenues à faible et à plus forte dose d'irradiation (74 et 105kGy) Les épaisseurs des deux échantillons associés mesuraient 30 et 32 μm ; on peut donc comparer les réponses électro-optiques.

Ces deux réponses électro-optiques nous apportent des indications préliminaires :

- A faible et forte dose, la transmission dans l'état on est élevée et située aux alentours de 85%.
- Les tensions seuil et de saturation sont plus basses à faible dose qu'à forte dose.
- Dans les deux cas on constate une hystérésis et l'absence d'effet mémoire.

a) Variation de la transmittance dans l'état off et l'état on en fonction de la dose d'irradiation EB

Sur le graphe 12, nous avons représenté les variations du Toff initial et du logarithme de la transmittance dans l'état on. Sur la gamme de doses balayée (de 60 à 120kGy) et sur la gamme d'épaisseur considérée (9 à 32 μ m) la transmission dans l'état on n'est pas dépendante de la dose d'irradiation. Elle reste dans tous les cas supérieure à 80%.

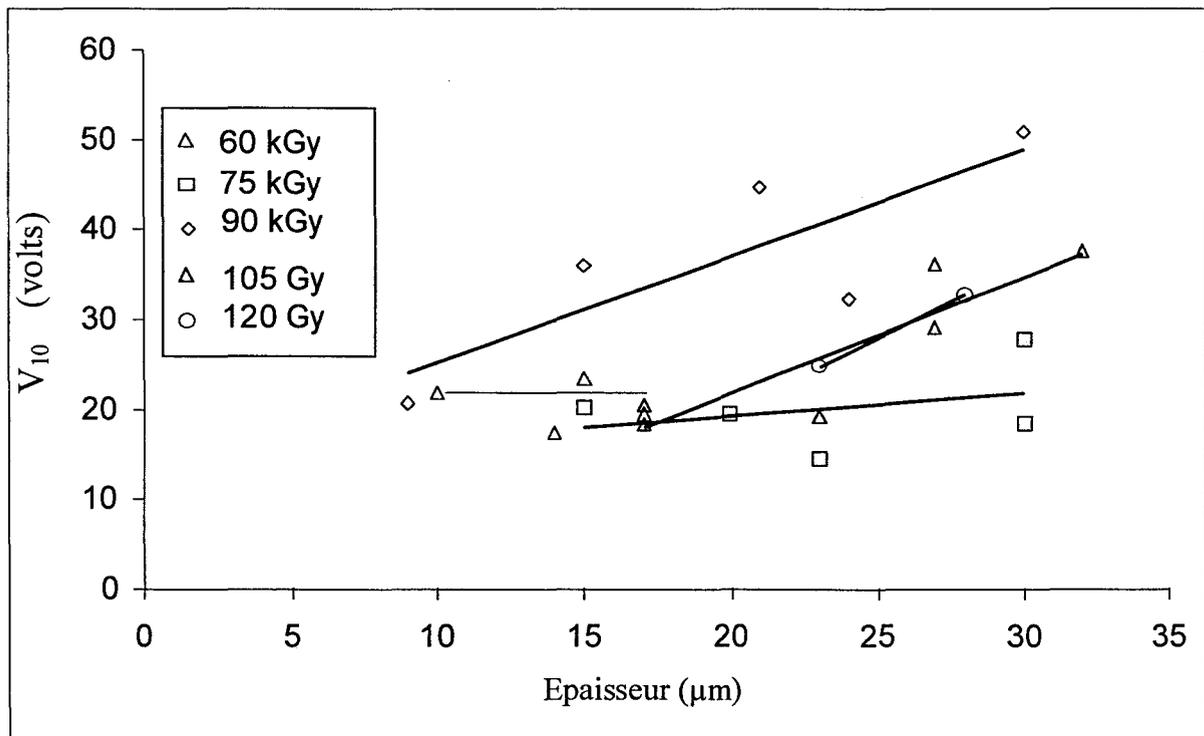


Graph 12: Variation du Ton et du Toff en fonction de la dose d'irradiation EB

Les valeurs de transmission dans l'état off initial sont inférieures à 0,3% quelles que soient la dose d'irradiation et l'épaisseur considérées. Même pour des épaisseurs inférieures à 10 μm le système conserve une opacité très importante. Cela atteste de l'excellente séparation de phases de notre système de départ.

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

Les graphes 14 et 15 représentent les variations de la tension seuil et de saturation (V_{10} et V_{90}) en fonction de l'épaisseur des échantillons pour des doses d'irradiation de 60, 75, 90, 105 et 120kGy.



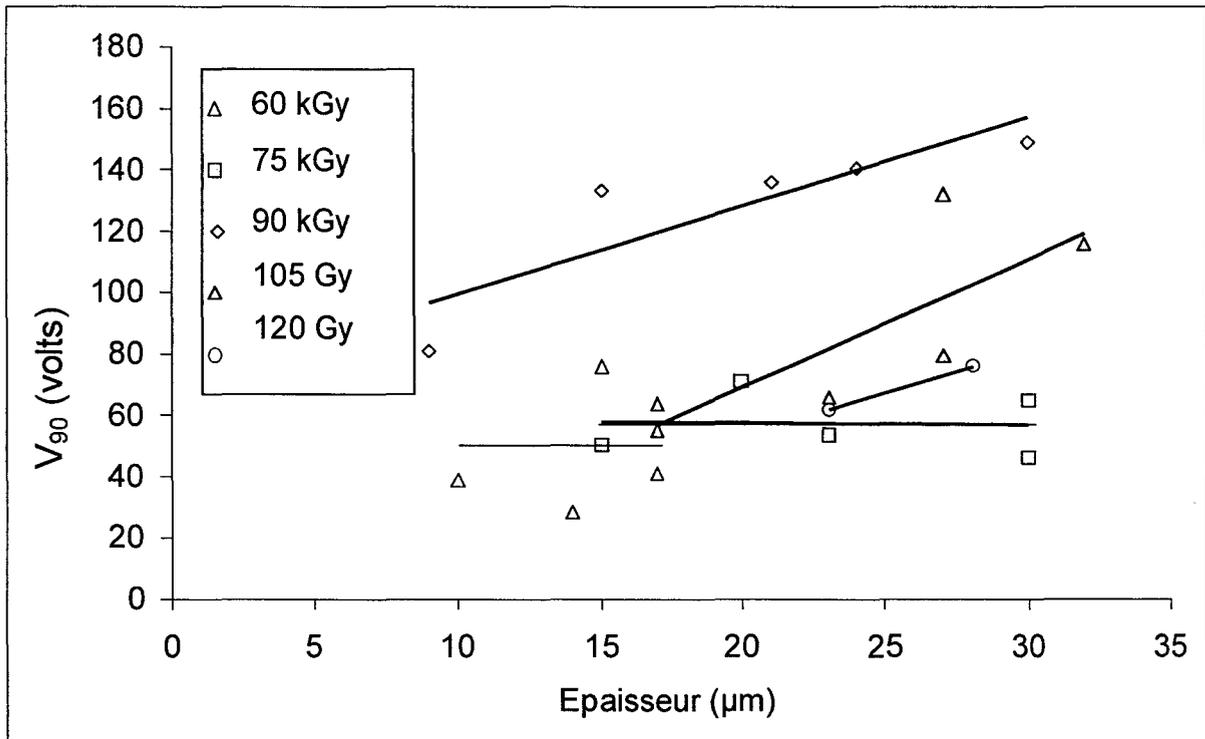
Graph 14 : Variation de la tension seuil en fonction de l'épaisseur pour différentes doses d'irradiation EB (ligne continue : guide pour les yeux).

Pour les plus faibles doses appliquées (60 et 75kGy), nous ne sommes pas en mesure de voir une influence de l'épaisseur sur la tension seuil. Pour 60kGy, il n'y a pas

d'influence entre 10 et 17 μm et pour 75kGy entre 15 et 30 μm le V_{10} passe d'environ 16 à 24volts.

Pour 90kGy, la tension passe de 25 à 50volts entre 10 et 30 μm ; pour 105kGy elle passe de 20 à 40volts entre 17 et 32 μm et pour 120kGy de 25 à 33volts entre 23 et 28 μm .

Ces résultats peuvent paraître assez difficiles à comparer car les épaisseurs balayées qui n'étaient pas maîtrisées ne sont pas les mêmes pour les différentes doses appliquées. D'une manière générale la tension seuil augmente avec l'épaisseur pour les différentes doses d'irradiation. Pour une épaisseur donnée, la valeur de tension seuil augmente de 60 à 90kGy avant de diminuer entre 90 et 120kGy. La valeur de V_{10} passe par un maximum pour 90kGy. Pour une épaisseur de 30 μm , cette valeur est proche de 50volts.

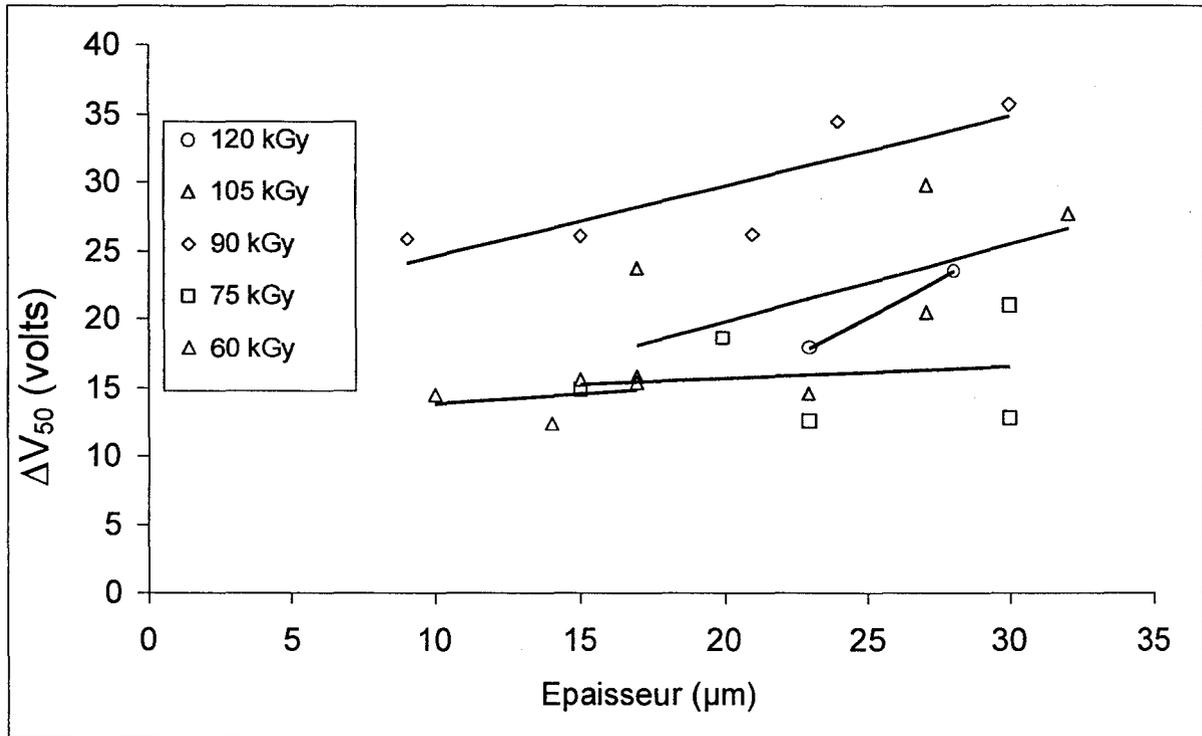


Graph 15 : Variation de la tension de saturation en fonction de l'épaisseur pour différentes doses d'irradiation EB (ligne continue : guide pour les yeux).

On observe le même type de comportement pour la tension de saturation. On constate une augmentation des tensions de saturation avec l'épaisseur des échantillons pour les différentes doses appliquées. A une épaisseur donnée, la valeur de V_{90} passe également par un maximum. Pour une épaisseur de 30 μm , cette valeur est proche de 160volts.

c) Variation de l'hystérésis et de la différence $V_{90} - V_{10}$ en fonction de la dose d'irradiation

Les graphes 16 et 17 représentent les variations de l'hystérésis et de la différence $V_{90} - V_{10}$ en fonction de l'épaisseur des échantillons pour des doses d'irradiation de 60, 75, 90, 105 et 120 kGy.

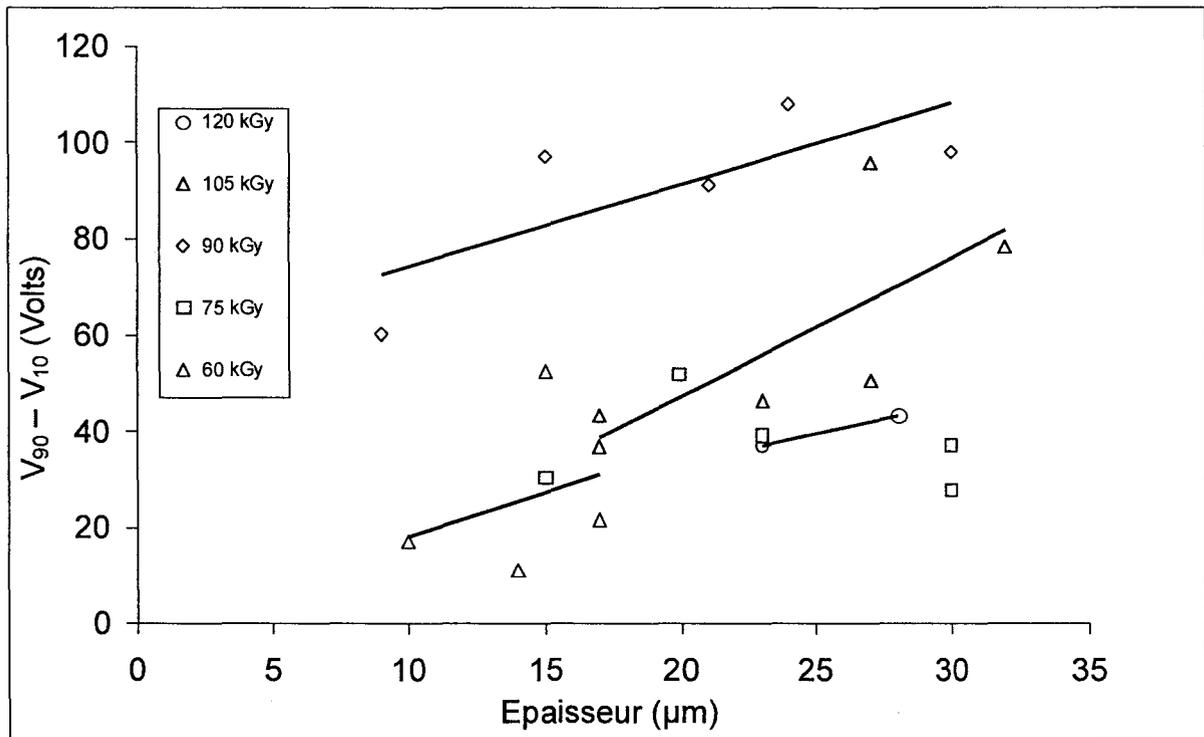


Graph 16 : Variation de l'hystérésis en fonction de l'épaisseur pour différentes doses d'irradiation EB
(ligne continue : guide pour les yeux).

On observe une augmentation de l'hystérésis avec l'épaisseur des échantillons pour les différentes doses appliquées. A une épaisseur donnée, la valeur de ΔV_{50} passe également par un maximum pour 90kGy. Pour une épaisseur maximale de 30μm, l'hystérésis ne dépasse pas 35volts.

On observe également une augmentation de $V_{90} - V_{10}$ avec l'épaisseur des échantillons pour les différentes doses appliquées. L'évolution de $V_{90} - V_{10}$ passe de la même façon par un maximum pour 90kGy. Pour 30μm elle a une valeur maximale de 100volts.

D'une manière générale on constate donc une augmentation des tensions caractéristiques et de l'hystérésis avec l'épaisseur des échantillons. On peut néanmoins remarquer une variation non monotone en fonction de la dose. On peut rapprocher cet effet de variation non monotone à l'étude réalisé par Nolan et al³⁴. Ils ont étudié la variation de la tension de saturation en fonction de la température et de la puissance de la lampe UV d'un système polymérisable acrylique avec le cristal liquide TL205. Leurs résultats montrent qu'à une épaisseur donnée et pour certaines plages de température de polymérisation, la tension de saturation augmente avec l'intensité de la lampe donc avec la dose et passe par un maximum avant de prendre une valeur plateau inférieure à ce maximum.



Graph 17 : Variation de $V_{90} - V_{10}$ en fonction de l'épaisseur pour différentes doses d'irradiation EB (ligne continue : guide pour les yeux).

4) Conclusions

Les échantillons préparés par polymérisation sous rayonnement ultraviolet et bombardement électronique montrent une évolution significative de leurs propriétés

électro-optiques en fonction de la dose qui est appliquée. On retrouve un comportement proche de celui observé dans la littérature^{37,40-42}.

D'une manière générale, à une épaisseur donnée, on constate, avec l'augmentation de la dose d'irradiation appliquée :

- Des valeurs de T_{off} initial inférieures à 1%,
- l'augmentation des valeurs de tensions seuil et de saturation,
- l'augmentation des valeurs de l'hystérèse,
- l'augmentation pour le cas de l'UV, d'un effet mémoire important,
- une variation assez faible de la transmission dans l'état on, qui montre des valeurs élevées (85-90%).

Ce type de comportement en fonction de la dose d'irradiation appliquée est en général directement lié à la conversion en fonctions réactives du matériau formé. C'est donc dans cette perspective que nous avons donc étudié la conversion de nos mélanges polymérisés à l'aide de la spectroscopie infrarouge.

III) ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Ce chapitre concerne l'étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des parties polymérisables seules (mélange ASX-95 / TPGDA, 50/50) et des précurseurs des composites polymères / cristaux liquides (E7 / ASX-95 / TPGDA, 70/15/15), élaborés par polymérisation sous rayonnement ultraviolet (avec 1 et 2% de Lucirin TPO) et sous bombardement électronique. La méthode de calcul de la conversion en doubles liaisons en fonction de la dose d'irradiation est expliquée au chapitre II) Méthodes de caractérisation.

Cette technique n'a été que récemment utilisée pour l'étude des PDLC⁸⁸⁻⁹¹. Elle permet notamment le suivi de la conversion en cours de polymérisation ou encore celui du pourcentage de cristal liquide dans le mélange précurseur. Bentley et Koenig⁸⁸ ont suivi la polymérisation d'un mélange de 4-4' bis(acroyl)biphenyl (BAB) et de E7 et plus récemment Bhargava, Wang et Koenig^{89,90} ont étudié la formation de PDLC (NOA 65 / E7) par cette méthode. Comparée à l'analyse enthalpique différentielle (voir Méthode de Caractérisation III), cette méthode, qui permet de suivre les modifications chimiques dans les films PDLC, est rapide, pratique et non destructrice.

Pour la polymérisation sous UV, notre dispositif (Minicure) ne nous permet pas de descendre à intensité constante à des valeurs de doses inférieures à 4mJ/cm². Nous avons travaillé avec une puissance de lampe constante, en faisant varier la vitesse de défilement du convoyeur. Pour des doses supérieures à 10mJ/cm², chaque point sur les graphes correspond à la moyenne de 3 à 5 expériences réalisées dans les mêmes conditions. Pour les doses d'irradiation inférieures à 10mJ/cm², nous avons laissé l'ensemble des points obtenus car l'imprécision sur les mesures étaient plus grande.

Pour la polymérisation sous EB, nous avons travaillé avec une vitesse de convoyeur constante et en faisant varier le débit de dose. Chaque point sur les graphes présentés, quelle que soit la dose utilisée, correspond à la moyenne de 3 à 5 expériences réalisées dans des conditions identiques.

Avec les deux types de rayonnement, les gammes de doses balayées couvrent celles utilisées pour l'étude électro-optique. Comme pour l'étude électro-optique nous avons appliqué les doses en une seule fois. Nous avons effectué le suivi cinétique de la polymérisation du mélange de monomères purs et en présence du cristal liquide E7 afin d'étudier l'influence du cristal liquide sur la cinétique de polymérisation de nos systèmes.

La préparation des cellules est identique à celle réalisée pour l'analyse électro-optique. Nous avons remplacé la lame de verre par une face NaCl. En particulier donc, pour la polymérisation sous UV, nous avons utilisé un PET de 100 μ m et pour la polymérisation sous EB un PET de 50 μ m. Pour le PET / ITO de 50 μ m nous avons été contraints de gratter les deux côtés du film avec un papier de verre très fin afin de nous affranchir de problèmes de bandes d'interférences.

Il est en général aisé, lorsque l'on travaille avec une formulation peu visqueuse, de placer le mélange à analyser entre deux faces NaCl : on obtient alors un spectre du mélange à analyser. Dans notre cas, nous avons décidé de nous placer dans les conditions les plus proches possibles des conditions réelles de polymérisation, c'est à dire sous film de PET.

Si nous avons utilisé deux faces, nous aurions rencontré des problèmes :

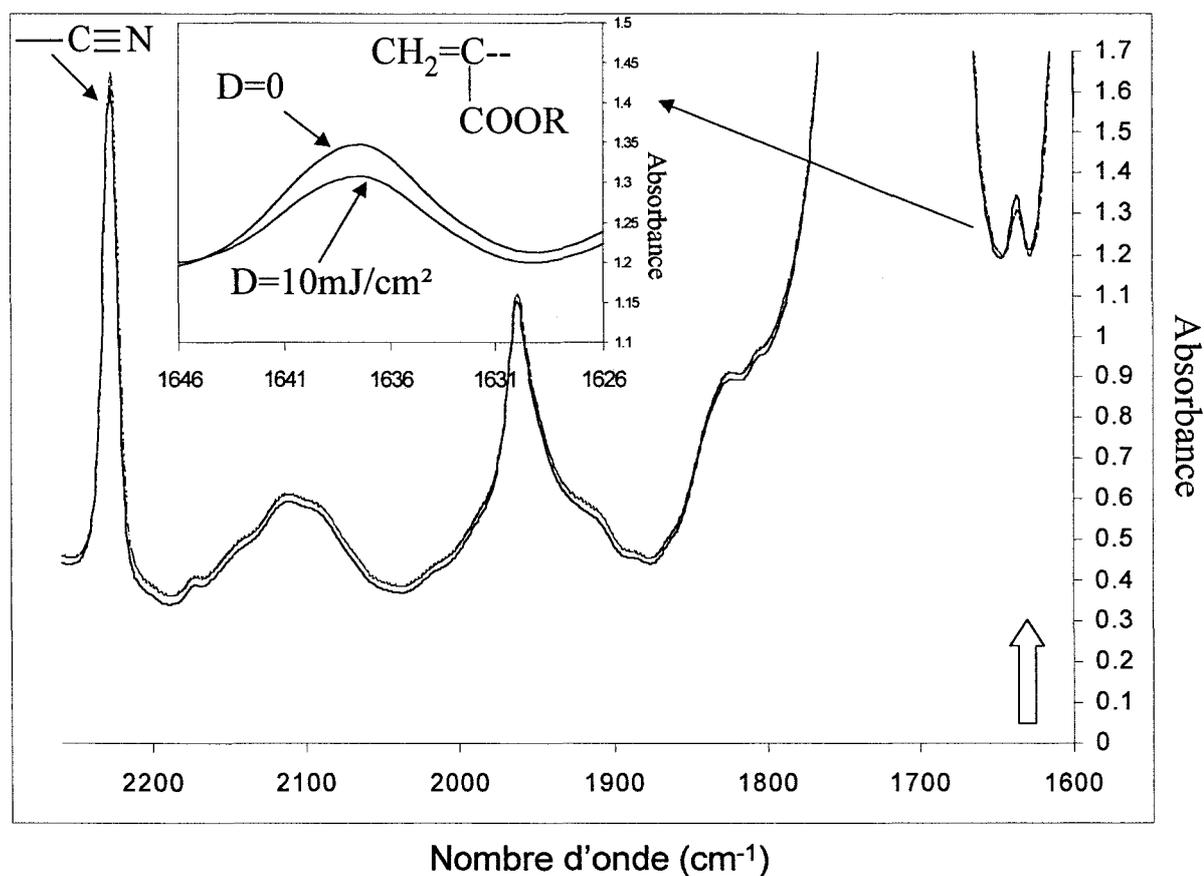
- pour la polymérisation sous EB, l'arrêt total des électrons dans la face NaCl car celle-ci présente une épaisseur de plusieurs millimètres.
- pour la polymérisation sous UV, un effet d'écran de la face vis à vis du rayonnement ultraviolet différent de celui provoqué par la feuille de PET de 100 μ m.

Nous avons enregistré le spectre infrarouge du mélange initial puis celui du mélange après application de la dose. Le temps entre l'irradiation et l'enregistrement du deuxième spectre a été gardé constant afin de s'affranchir d'éventuels problèmes de post-polymérisation.

Pour les différents systèmes que nous avons étudiés par spectroscopie infrarouge, il est possible de suivre la disparition de bandes d'absorption de la double liaison acrylique à 810, 1435 et 1637 cm^{-1} .

Dans notre cas, étant donné la forte proportion massique de cristal liquide dans la formulation et la présence de la feuille PET recouvrant l'échantillon, les bandes d'absorption à 810 et 1435 cm^{-1} étaient inutilisables pour le calcul de la conversion des doubles liaisons. Elles étaient en effet masquées par des bandes provenant des molécules de cristaux liquides et de la feuille PET.

Sur le graphe 18 est représenté un exemple de spectre infrarouge obtenu. Un agrandissement montre la bande à 1637 cm^{-1} qui a été utilisée pour le calcul de la conversion en doubles liaisons acryliques, explicité dans la partie "méthode de caractérisation par spectroscopie infrarouge".

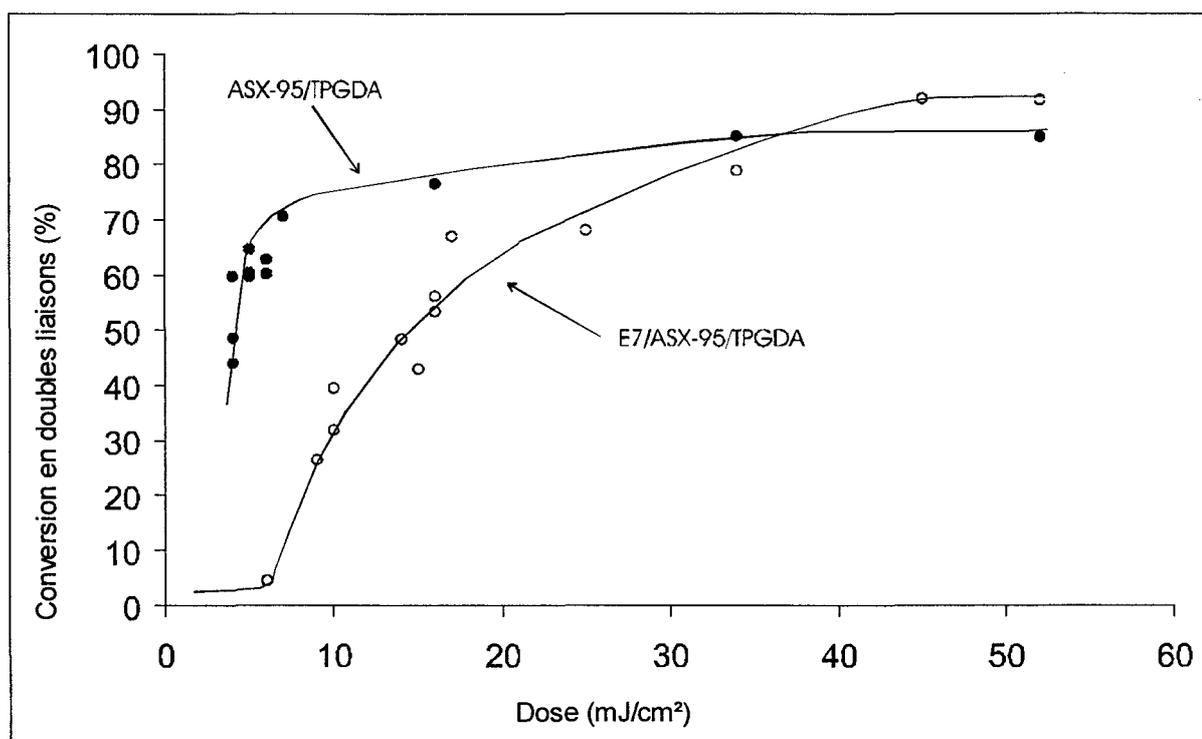


Graphe 18 : Exemple de spectres infrarouges : mélange E7/ ASX-95/TPGDA (70/15/15) initial et polymérisé sous UV-2% avec une dose de 10 mJ/cm².

1) Analyse des composites polymères cristaux liquides préparés par polymérisation sous rayonnement UV

a) Photopolymérisation avec 1% de Lucirin TPO

Sur le graphe 19 est représenté le suivi cinétique de la polymérisation des mélanges ASX-95 / TPGDA (50/50) et E7 / ASX-95 / TPGDA (70/15/15) sous rayonnement UV avec 1% de Lucirin TPO.



Graph 19 : Conversion en doubles liaisons des systèmes ASX-95 / TPGDA (50/50) et E7 / ASX-95 / TPGDA (70/15/15) avec 1% de Lucirin TPO en fonction de la dose d'irradiation UV.

a1) Mélange ASX-95 / TPGDA

On peut noter deux régimes différents suivant la dose appliquée. Entre 0 et environ 8mJ/cm², on constate une vitesse de polymérisation élevée et une conversion qui atteint 70%. Ensuite, entre 8 et 52mJ/cm² la vitesse de polymérisation devient plus faible et la conversion passe alors de 70 à 85%.

La fin du premier régime correspond à la vitrification du système. Différents paramètres, comme la température et la viscosité du milieu peuvent intervenir dans ce phénomène. Tant que le système est peu visqueux et que la température à laquelle se déroule la réaction est supérieure à la température de transition vitreuse du réseau polymère formé ou des chaînes en croissance, les chaînes en croissance et les monomères restants ont une mobilité suffisante pour se rencontrer. La conversion augmente très rapidement pendant ce régime. Pendant le second régime, la température de transition vitreuse du réseau formé devient supérieure à la température à laquelle se déroule la réaction et la viscosité du milieu augmente considérablement ; la mobilité des espèces présentes devient alors très limitée voire nulle. La conversion augmente alors lentement avec la dose d'irradiation qui est appliquée.

a2) Mélange E7/ ASX-95 / TPGDA

Les deux régimes observés pour le même système sans cristal liquide ont disparu. La conversion augmente progressivement avec la dose d'irradiation UV. On observe une courte période d'induction pour des doses inférieures à $7\text{mJ}/\text{cm}^2$. L'introduction du cristal liquide peut donner plusieurs effets sur la cinétique de polymérisation. Au début de la polymérisation, le cristal liquide a un effet de dilution. Comme la vitesse initiale de polymérisation est proportionnelle à la concentration initiale en monomères dans le mélange, la cinétique de polymérisation est ralentie. À côté de cet effet défavorable du au cristal liquide, il peut y avoir d'autres effets. Après la démixtion, le cristal liquide ne joue plus autant son rôle de dilution. Cela peut compenser la diminution en fonctions réactives et augmenter notablement la valeur de la conversion. Ici, l'effet global est un effet de dilution. On peut d'ailleurs noter que la conversion finale est de l'ordre de 90% et est donc supérieure à celle du même système sans cristal liquide. On peut imaginer que le réseau ou les chaînes en croissance sont plastifiés par le cristal liquide qui permet au système de garder une mobilité plus grande même à conversion élevée.

b) Photopolymérisation avec 2% de Lucirin TPO

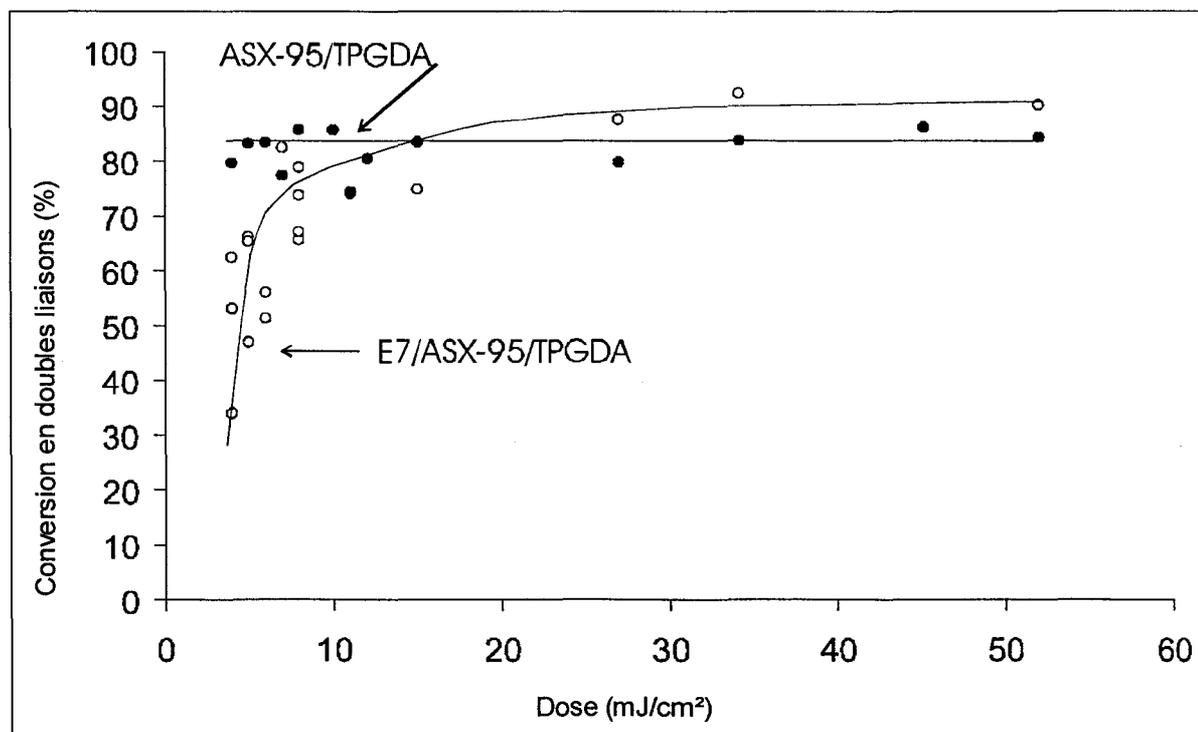
Le graphe 20 représente le suivi cinétique de la polymérisation des mélanges ASX-95 / TPGDA (50/50) et E7 / ASX-95 / TPGDA (70/15/15) sous rayonnement UV avec 2% de Lucirin TPO.

b1) Mélange ASX-95 / TPGDA

La conversion atteint une valeur maximale de 80-85% dès la plus faible dose d'irradiation UV appliquée.

b2) Mélange E7/ ASX-95 / TPGDA

On observe ici deux régimes comme dans le cas du système ASX-95 / TPGDA avec 1% de Lucirin TPO. On retrouve l'effet de dilution du cristal liquide pour des doses inférieures à 15mJ/cm². Ensuite, la conversion augmente progressivement et atteint une valeur plateau de 85-90% supérieure à celle du même système sans cristal liquide.



Graph 20 : Conversion en doubles liaisons des systèmes ASX-95 / TPGDA et E7 / ASX-95 / TPGDA avec 2% de Lucirin TPO en fonction de la dose d'irradiation UV.

c) Comparaison des cinétiques de polymérisation pour les systèmes avec 1 et 2% de Lucirin TPO

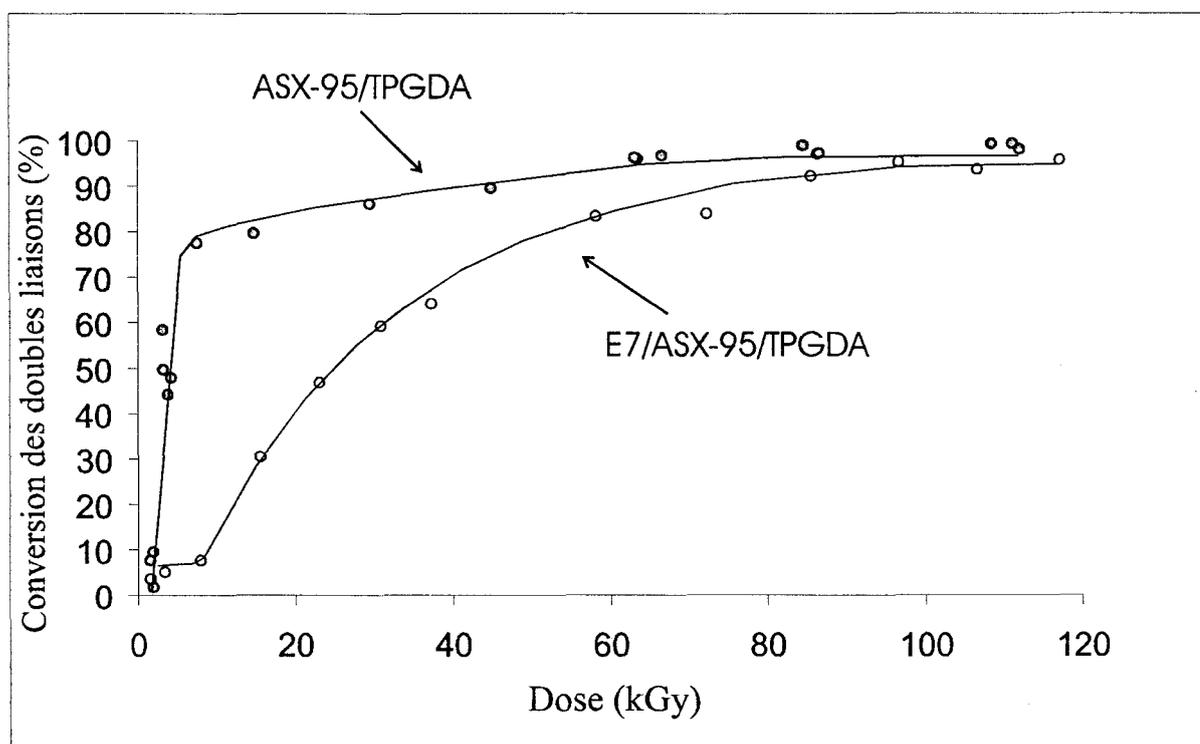
c1) Cinétiques de polymérisation de ASX-95 / TPGDA avec 1 et 2% de Lucirin TPO

Compte tenu de l'allure des spectres, nous travaillons dans une zone de faible absorption du photo-amorceur ; on peut donc supposer que plus la concentration en photo-amorceur augmente plus la vitesse va augmenter. On peut appliquer les lois cinétiques classiques qui prédisent que la vitesse de polymérisation est proportionnelle à la concentration initiale en photo-amorceur à la puissance ($1/2$). On aurait donc une vitesse qui est environ "1,4 fois plus grande" pour 2% de photo-amorceur par rapport à 1% de photo-amorceur. Par rapport aux courbes de suivi cinétique obtenues, il est difficile de déterminer précisément une valeur de la vitesse initiale pour les faibles doses. Néanmoins, en faisant une estimation assez large, on trouve la variation dans l'intervalle de valeurs attendues. Pour une même dose appliquée, on a une conversion plus importante avec le système contenant 2% de Lucirin TPO. Le suivi cinétique de la polymérisation avec 2% de Lucirin TPO correspond en fait à la fin du second régime du système avec 1% de Lucirin TPO.

c2) Cinétiques de polymérisation de E7 /ASX-95 / TPGDA avec 1 et 2% de Lucirin TPO

L'effet ici est le même que pour le système sans cristal liquide. Cependant, le cristal liquide nivelle un peu cet effet de concentration en photo-amorceur grâce à son effet de dilution.

2) Analyse des composites polymères cristaux liquides préparés par polymérisation sous rayonnement EB



Graph 21 : Conversion en doubles liaisons des systèmes ASX-95 / TPGDA(50/50) et E7 / ASX-95 / TPGDA en fonction de la dose d'irradiation EB.

Le graphe 21 représente le suivi cinétique de la polymérisation des mélanges ASX-95 / TPGDA (50/50) et E7 / ASX-95 / TPGDA (70/15/15) sous rayonnement EB en fonction de la dose d'irradiation. L'allure des courbes obtenues est proche de celles observées pour le mélange E7 / ASX-95 / TPGDA avec 1% de Lucirin TPO même s'il ne nous est pas possible de comparer les doses appliquées. On peut noter que contrairement aux résultats obtenus sous rayonnement UV, nous avons accès aux faibles taux de conversion.

a) Mélange ASX-95 / TPGDA

On observe deux régimes distincts. Pour des doses inférieures à 10kGy, la conversion augmente rapidement jusque 80%. Ensuite entre 10 et 120kGy la conversion

passé lentement de 80 à 95%. L'origine de ces deux régimes est la même que celle explicitée précédemment pour la polymérisation sous UV.

b) Mélange E7 / ASX-95 / TPGDA

Le cristal liquide a un effet de dilution. Après une courte période d'induction, la conversion augmente progressivement jusqu'à 90-95%. Les conversions finales pour le système avec et sans cristal liquide sont assez proches. On peut noter que la conversion du système avec cristal liquide, contrairement au cas de la polymérisation sous UV, n'est pas supérieure à celle du système sans cristal liquide.

IV) DISCUSSION

La différence significative des propriétés électro-optiques en fonction de la dose peut directement être reliée à la différence de la conversion des systèmes. En effet, la conversion des systèmes de départ joue sur la morphologie et donc sur les propriétés électro-optiques finales. L'augmentation de la conversion en fonction acrylique avec la dose d'irradiation sous rayonnement ultraviolet ou sous bombardement électronique peut avoir diverses influences.

Tout d'abord, l'augmentation de la conversion du système crée un réseau plus dense. Cette densification a pour conséquence un plus faible gonflement de la matrice polymère par le cristal liquide et donc une augmentation de la fraction de cristal liquide ségréguée. Cette augmentation du pourcentage global de cristal liquide ségrégué peut correspondre à différents cas de figures. Intéressons nous plus particulièrement à une structure à porosité fermée. La taille et le nombre des gouttelettes risquent d'être directement influencés par l'augmentation de conversion. En supposant que l'on parte d'une morphologie avec une taille assez uniforme de gouttelettes, on peut essayer d'imaginer comment va évoluer la morphologie avec l'augmentation de la conversion. On se place donc dans le cas d'une morphologie biphasique caractérisée par une phase riche en cristal liquide et une phase riche en polymère.

- S'il reste des parties polymérisables du monomère ou d'un réseau partiellement formé, dissoutes dans la phase riche en cristal liquide, on peut imaginer que les gouttelettes initialement présentes vont être divisées en deux ou plusieurs gouttelettes de tailles plus petites. On a donc dans ce cas, une diminution de la taille moyenne des gouttelettes de façon assez uniforme et une augmentation du nombre de celles-ci.

- Si la partie riche en cristal liquide est exempte de molécules polymérisables, la densification du réseau va expulser les molécules de cristal liquide qui le plastifie. On peut alors avoir création de nouvelles gouttelettes de tailles plus petites en plus des gouttelettes présentes initialement dont la taille va peu évoluer. On a alors, pour ce cas de figure, une diminution de la taille moyenne des gouttelettes mais avec des populations de tailles différentes et également une augmentation du nombre de celles-ci.

Dans les deux cas il se produit une augmentation du nombre total de gouttelettes, mais la répartition de leurs tailles peut être plus ou moins régulière.

L'augmentation de la conversion peut également avoir une influence sur l'interface polymère / cristal liquide. Si on suppose pour une certaine conversion la présence à l'interface de chaînes pendantes possédant des insaturations, la disparition de ces insaturations à conversion plus élevée peut modifier les propriétés d'interfaces. Cette différence d'interface peut notamment influencer la réponse à un champ électrique extérieur des molécules de cristal liquide ancrées sur la surface polymère, l'hystérésis et l'effet mémoire.

Un autre facteur à considérer est la chaleur dégagée par la source d'irradiation et la chaleur libérée par la réaction de polymérisation. La chaleur dégagée par la source d'irradiation ne va pas varier de façon très significative pour une même source de rayonnement. Par contre, avec l'avancement de la conversion, la chaleur dégagée par la réaction de polymérisation est proportionnelle à la consommation de fonctions réactives. La différence de température entre une dose faible et une dose plus forte peut être significative. Cela peut avoir plusieurs conséquences. Tout d'abord, cela peut repousser le moment de la séparation de phases en laissant le système dans un état isotrope à plus haute température. Le réseau risque donc de s'organiser de manière différente comparativement à une dose plus faible, et donc une élévation de température plus faible,

où la séparation de phases a déjà eu lieu. De plus, les constantes de vitesse des étapes du mécanisme chimiques étant dépendantes de la température, on risque d'avoir une modification des cinétiques de ceux-ci. Enfin, l'affinité des molécules entre elles et leurs distributions risquent également d'être modifiées.

V) DISCUSSION DE L'ANALYSE ELECTRO-OPTIQUE EN FONCTION DE LA CONVERSION DES SYSTEMES

L'analyse par spectroscopie infrarouge fournit une indication sur la quantité de monomères qui a réagi mais pas sur l'organisation de ces monomères transformés pour former le réseau polymère. Pour un même taux de conversion, on peut imaginer deux réseaux d'architecture complètement différentes. L'un serait un réseau régulier dans tout le système avec la répartition régulière de nombreux petits domaines cristaux liquides. L'autre pourrait être constitué de zones plus ou moins réticulées avec une variation plus importante des tailles des domaines cristaux liquides plus larges.

Pour le système polymérisé avec 1% de photo-amorceur sous rayonnement UV, on a vu que les propriétés électro-optiques varient avec l'épaisseur des échantillons et la dose, mais que les résultats sont plutôt dispersés. On peut essayer de faire un lien direct avec la conversion de ce système qui passe de 50% pour 16mJ/cm² à 90% pour 52mJ/cm². La dispersion importante des résultats obtenus avec la dose d'irradiation est certainement à attribuer à cette forte variation de la conversion sur la plage de dose balayée. Le réseau n'est pas encore suffisamment formé pour fournir une réponse électro-optique qui soit reproductible d'un échantillon à l'autre.

Pour le système polymérisé avec 2% de photo-amorceur sous rayonnement UV, nous avons vu que les propriétés électro-optiques pour des échantillons de 30µm varient avec la dose d'irradiation. Comparativement au cas avec 1% de photo-amorceur, la dépendance des tensions seuil et de saturation avec la dose d'irradiation est explicite. Les valeurs augmentent avec la dose d'irradiation entre 11 et 52mJ/cm². La conversion passe d'environ 70-75% pour 11mJ/cm² à 90% pour 52mJ/cm². Cependant le lien avec la conversion n'est pas simple car au-dessus de 30mJ/cm², on n'observe plus de fortes

variations de la conversion, ce qui devrait donner des propriétés électro-optiques constantes. Or, les tensions seuil et de saturation continuent de varier de façon importante au-dessus de $30\text{mJ}/\text{cm}^2$.

Cela peut traduire deux faits :

- la technique utilisée n'est pas assez sensible pour des conversions très élevées. On peut imaginer cela, si une faible variation de la conversion (à conversion élevée) provoque un changement important de propriétés. La polymérisation-réticulation peut se poursuivre avec les insaturations pendantes
- Une partie du réseau se dégrade au-dessus de $30\text{mJ}/\text{cm}^2$, et contribue à augmenter les tensions seuil et de saturation.

Pour le système polymérisé sous rayonnement EB, nous avons constaté que les propriétés électro-optiques étaient dépendantes de la dose appliquée entre 60 et 120kGy. Nous avons notamment constaté que les valeurs de tension seuil et de saturation passaient par un maximum pour 90kGy. La conversion du système passe de 80% pour 60kGy à 95% pour 120kGy. Alors que nous avons observé un effet particulier sur les propriétés électro-optiques, on ne constate aucun effet particulier sur la conversion pour 90kGy. Aucune dégradation notable du film polymère n'est envisagée. Mais il faudrait vérifier cette hypothèse par des mesures précises notamment à l'aide de la spectroscopie IR surtout aux doses élevées d'irradiation EB. A ce sujet, il serait intéressant de considérer un monomère monofonctionnel comme le 2-Ethyl-Hexyl Acrylate (2-EHA) et mesurer les masses molaires à des doses différentes dans la gamme employée dans cette étude.

VI) COMPARAISON DES PROPRIETES OBTENUES EN FONCTION DU TYPE DE RAYONNEMENT UTILISE

Après l'analyse des propriétés électro-optiques et le suivi de la conversion des composites polymères / cristaux liquides élaborés par rayonnement UV et EB, essayons de mettre en place une comparaison des deux techniques de rayonnement utilisées.

La comparaison des résultats ne peut se faire directement car, comme nous l'avons vu, il ne nous est pas possible de comparer directement les doses en rayonnement UV et en bombardement électronique. L'une est une dose d'exposition par unité de surface (UV), alors que l'autre est une dose absorbée par unité de masse (EB).

Sur le graphe 22 sont représentées les courbes obtenues pour une faible dose appliquée sous rayonnement UV et sous rayonnement EB conduisant à une conversion comprise entre 75 et 80%. De même, sur le graphe 23 sont représentées les courbes obtenues pour une forte dose appliquée sous rayonnement UV et sous rayonnement EB conduisant à une conversion comprise entre 90 et 95%.

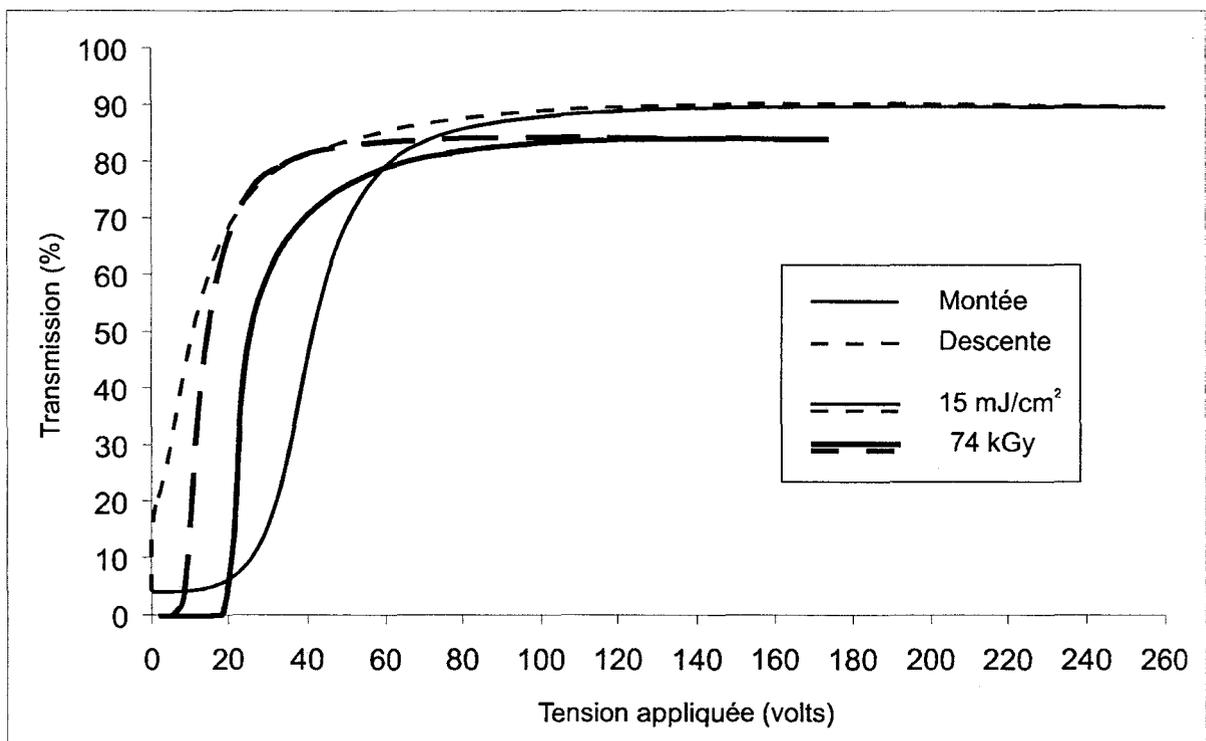


Figure 22 : Réponses électro-optiques à « faible dose » d'irradiation UV-2% et EB pour une épaisseur de films proche de 30 µm.

Cette comparaison est bien évidemment artificielle, puisqu'il s'agit en réalité de doses dites « faibles » ou « fortes » qui correspondent aux gammes de dose que l'on a appliquées. On ne peut pas comparer une faible dose ou une forte dose sous UV et sous EB.

On constate dans les deux cas, que les transmissions dans l'état on sont supérieures à 80% pour les deux systèmes. L'état off après application du cycle de tension est plus élevé pour le rayonnement UV. Il reste très faible pour le bombardement

électronique. Les tensions seuil et de saturation sont plus faibles pour le bombardement électronique. De plus, aucun effet mémoire n'est visible pour les échantillons EB alors qu'un effet mémoire important existe pour le rayonnement ultraviolet. Enfin, l'hystérésis est plus importante dans le cas du rayonnement UV par rapport au bombardement électronique.

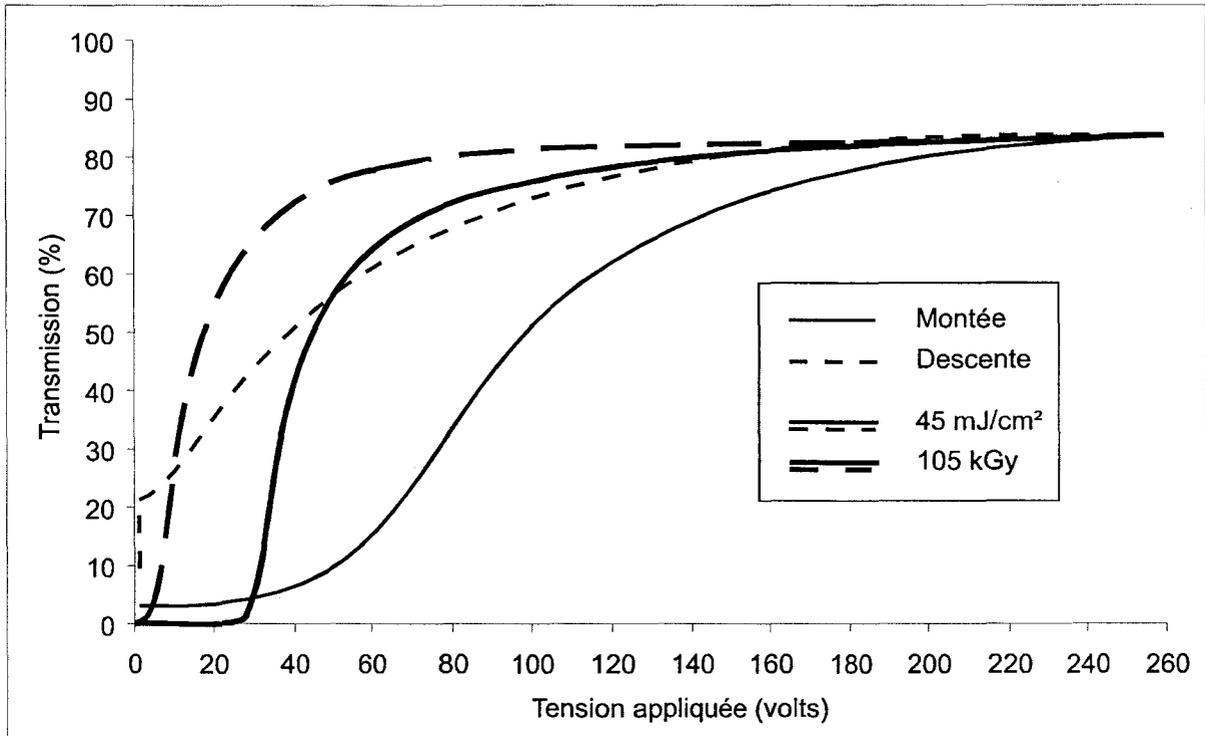


Figure 23 : Réponses électro-optiques à « forte dose » d'irradiation UV-2% et EB pour une épaisseur de film proche de 30 μm .

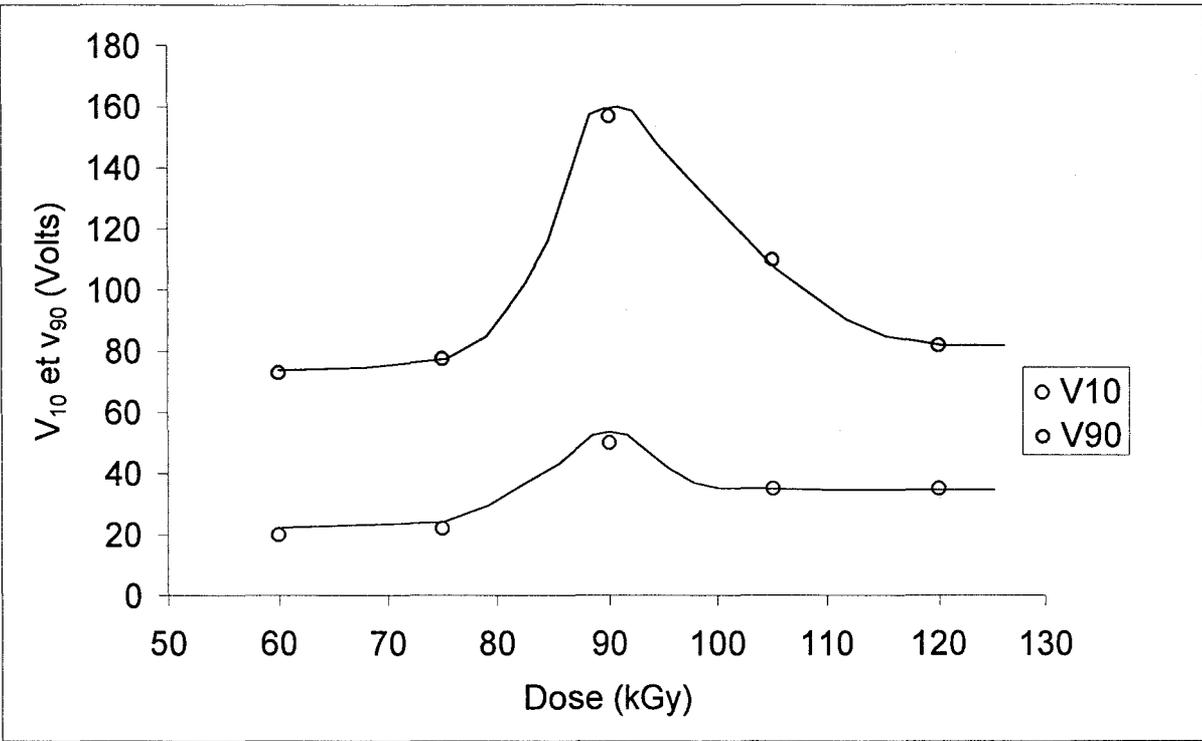
L'analyse électro-optique a montré pour chaque type de rayonnement une évolution des propriétés des films, notamment en fonction de la dose d'irradiation appliquée. Pour les deux types de rayonnement la transmission dans l'état on est supérieure à 80% et le Toff initial est bas : moins de 1% de transmission.

Pour le rayonnement UV avec 2% de photo-amorceur, nous avons trouvé majoritairement une évolution des propriétés électro-optiques pour des échantillons d'une épaisseur proche de 30 μm . Le graphe 7 montre une augmentation continue des valeurs de tensions seuil et de saturation avec la dose d'irradiation.

Pour le rayonnement EB la gamme d'épaisseurs mesurée était plus large et suivant la dose appliquée, nous n'avons pas des résultats pour toutes les épaisseurs. On peut

néanmoins faire une extrapolation à 30 μm en utilisant les régressions linéaires tracées pour chaque dose.

En se plaçant à 30 μm , on obtient une variation de la tension seuil et de saturation indiquées sur le graphe 24. Comparativement au cas UV, les tensions seuil et de saturation passent par un maximum.



Graph 24 : Extrapolation des valeurs de V_{10} et V_{90} en fonction de la dose d'irradiation EB pour des films possédant une épaisseur de 30 μm .

Pour essayer de comparer les propriétés électro-optiques obtenues sous rayonnement UV et EB, on peut choisir de se placer à un taux de conversion identique. L'allure des courbes conversion/dose nous conduit à prendre 80% de conversion. D'une part à cette conversion, nous avons un réseau « bien construit ». Ensuite, comme nous ne sommes pas sur le plateau de la conversion, cela nous permet de lire une valeur bien définie de dose correspondante à cette conversion.

Sur le tableau suivant sont indiquées les doses approximatives appliquées pour obtenir 80% de conversion et les valeurs de tensions seuil et de saturation pour un échantillon d'une épaisseur proche de 30 μm :

Rayonnement	Dose appliquée	V₁₀ (volts)	V₉₀ (volts)	ΔV₅₀ (volts)
EB	60 kGy	20	45	25
UV-2%	22 mJ/cm²	35	110	75

Ce tableau montre qu'en partant du système unique E7 / ASX-95 / TPGDA (70/15/15), pour des conversions approximativement identiques de 80% en fonction acrylique, on obtient des propriétés électro-optiques très différentes suivant la technique de préparation utilisée. Ainsi, pour le système préparé sous EB, on divise par un facteur 2,5 la valeur de la tension de saturation par rapport au système avec 2% photo-amorceur. De plus, on constate que la différence $V_{90}-V_{10}$ est beaucoup plus importante dans le cas de la photopolymérisation UV. Cela indique une forme de courbe très allongée et peut indiquer si l'on a une morphologie de type gouttelettes, que la répartition de taille est assez large. Ces résultats suggèrent que le réseau formé dans les deux cas (UV-2% et EB) et que la morphologie associée sont probablement différents.

VII) FACTEURS SUSCEPTIBLES D'INFLUENCER LE RESEAU FORME

Différents facteurs peuvent influencer le réseau formé et la morphologie du composite :

- L'amorçage: il est différent dans les deux types de polymérisation puisqu'il fait intervenir le seul faisceau d'électrons pour l'EB et un photo-amorceur qui se décompose sous rayonnement pour l'UV. La distribution de ce photo-amorceur et son effet direct sur l'activation de la polymérisation apparaissent très importante.

En effet, à partir du moment où se produit la séparation de phases, où vont se répartir les molécules de photo-amorceurs dans le système? Seront-elles réparties de manière homogène ou se retrouveront-elles préférentiellement dans la phase riche en cristal liquide ou celle pauvre en cristal liquide? Le photo-amorceur, comme le cristal liquide et les précurseurs de la matrice possèdent des fonctions phényle. Il ne semble pas

que le photoamorceur présente une affinité particulière pour les phases riche et pauvre en cristal liquide. Des tests de solubilité à différentes concentrations en photo-amorceur, réalisés à température ambiante, n'ont pas mis en évidence une solubilité préférentielle du photo-amorceur dans le cristal liquide pur ou inversement dans le précurseur de la matrice pure.

De plus, on ne connaît pas l'effet du cristal liquide qui agit comme un solvant de dilution. Il peut avoir un effet activateur ou un effet « quencher » sur l'efficacité du photo-amorceur. Dans le cas de la polymérisation sous EB, étant donné la pénétration homogène des électrons au sein du système, on peut estimer que l'efficacité à créer des radicaux reste la même dans tout l'échantillon. Cela peut conduire éventuellement à un réseau moins hétérogène que dans le cas du rayonnement UV. Cela permettrait d'expliquer une morphologie plus régulière en ce qui concerne la répartition de tailles des domaines cristaux liquides d'où la valeur beaucoup plus faible de la différence $V_{90}-V_{10}$ pour l'EB.

* La chaleur apportée par le rayonnement et celle dégagée par la polymérisation suivant la dose appliquée peuvent être différentes dans les deux cas. Nous avons vu dans l'analyse bibliographique que polymériser à température plus élevée avait une influence sur les propriétés finales des matériaux. Si on a une température beaucoup plus élevée dans un cas par rapport à l'autre, cela retardera le moment de la séparation de phases et influencera la morphologie obtenue.

* Le temps d'exposition au rayonnement : Nous avons vu que contrairement à la littérature où les temps de polymérisation sous rayonnement UV sont longs (quelques secondes à plusieurs minutes), nous nous sommes placés sur des vitesses du même ordre de grandeur. Cependant, ce temps d'exposition est légèrement plus long pour l'EB. (environ 0,75s pour EB et entre 0,125 et 0,25s pour l'UV). Cette différence des propriétés pourrait être expliquée, non pas par un mécanisme chimique différent, mais simplement cette différence de temps d'exposition et donc de cinétique de polymérisation.

Toute cette analyse montre que nous avons besoin de résultats complémentaires.

Une première étude de nos composites par analyse enthalpique différentielle va nous permettre d'obtenir des renseignements précieux. Elle ne nous fournira pas de

renseignements directs sur la morphologie mais va nous donner des informations sur la fraction de cristal liquide ségréguée. De plus, elle nous donnera les valeurs de transition nématique – isotrope de la phase cristal liquide ségréguée et donc l'éventuelle présence de monomères résiduels dissous. Enfin, cela apportera un éclairage sur les valeurs de la transition vitreuse de la matrice plastifiée par le cristal liquide et donc sur le réseau formé.

Une analyse par microscopie électronique devrait nous permettre de révéler la morphologie des composites préparés et éventuellement des différences significatives.

L'analyse par la diffusion de la lumière devrait nous permettre d'étudier la structure et la morphologie des composites. Cette méthode sera susceptible de nous apporter des renseignements à condition notamment que la morphologie soit de type gouttelettes, et de tailles suffisamment différentes mais encore mesurables par cette méthode de caractérisation.



RESUME DES RESULTATS OBTENUS PAR ANALYSE ELECTRO-OPTIQUE ET PAR SUIVI CINETIQUE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

☞ Pour les échantillons préparés sous UV et sous EB, on a observé une variation des propriétés électro-optiques avec la dose d'irradiation appliquée.

☞ Les taux de conversion augmentent avec la dose d'irradiation et évoluent peu au-dessus d'une certaine valeur estimée proche de 85-90% pour l'UV et de 90-95% pour l'EB

☞ Une comparaison générale des deux méthodes de polymérisation montre :

⇒ Des T_{on} et des T_{off} comparables,

⇒ Des valeurs de $(V_{90}-V_{10})$ plus faibles dans le cas de l'EB par rapport l'UV,

⇒ Des valeurs d'hystérésis plus faible dans le cas de l'EB par rapport l'UV,

⇒ La présence d'un effet mémoire dans le cas de l'UV, négligeable dans le cas de l'EB.

☞ A taux de conversion très proche (80%) et pour des films de même épaisseur préparés sous UV et sous EB, les valeurs de V_{10} et V_{90} mesurées sont plus faibles pour l'EB par rapport à l'UV.

CARACTERISATION

APPROFONDIE

I) ETUDE PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

Des études ont montré qu'il est possible d'étudier les composites polymères cristaux / liquides par analyse enthalpique différentielle^{24,72-75,92-102}. Elle permet d'en suivre la conversion, en particulier en fonction du temps d'irradiation sous UV²⁴. Un temps de polymérisation plus long (PIPS-UV) donne des valeurs de T_{NI} et de ΔH_{NI} plus grandes²⁴. L'augmentation de la T_{NI} provient vraisemblablement du fait que la polymérisation plus complète donne un réseau plus dense ; l'augmentation de l'enthalpie est due à la plus grande proportion de cristal liquide présent sous forme de phase séparée.

Comme pour l'analyse par spectroscopie infrarouge, nous avons réalisé la polymérisation du mélange : E7/ASX-95/TPGDA (70/15/15) préparés sous rayonnement UV avec 1 et 2% de photo-amorceur et sous rayonnement EB.

La gamme de dose appliquée couvre également l'ensemble des doses qui a été utilisé pour l'analyse électro-optique sous EB et la quasi-totalité des doses utilisées sous UV. Comme nous l'avons vu précédemment, cette méthode va nous apporter des renseignements supplémentaires sur nos systèmes, comme la valeur de la température de transition nématique – isotrope des domaines cristaux liquides ségrégués ou encore la proportion de cristal liquide qui est ségréguée.

1) Préparation des échantillons

Contrairement à la méthode classique d'analyse qui consiste à déposer le matériau seul dans un creuset prévu à cet effet, le matériau biphasique est préparé sur une feuille d'aluminium et analysé avec cette dernière. En effet, il n'était pas possible d'effectuer des irradiations UV ou EB dans les creusets (problème d'effets de bords).

1-1) Sous rayonnement UV

Les échantillons ont été réalisés par dépôt du mélange précurseur sur une feuille d'aluminium. Cette feuille est ensuite introduite dans un dispositif, dans lequel circule un flux d'azote, et dont la partie supérieure est constituée d'un film de PET/ITO de 100 μ m. Nous avons utilisé cette méthode afin de nous placer dans les conditions aussi proches

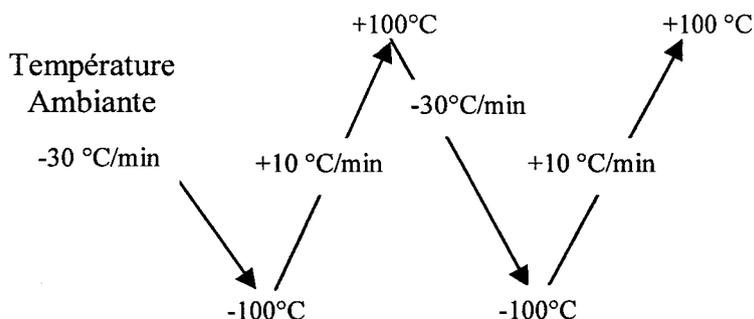
que possible des échantillons préparés pour l'étude électro-optique, c'est à dire en cellules fermées. La feuille de PET de 100 μ m utilisée permet de couper le rayonnement ultraviolet de la même façon que pour les échantillons préparés pour l'électro-optique ; le flux d'azote (laissé pendant 15min) permet de supprimer l'influence de l'oxygène de l'air sur le processus de polymérisation. Ces échantillons ont été polymérisés à différentes doses d'irradiations UV dont la gamme couvre celles utilisées lors des études électro-optiques précédentes.

1-2) Sous rayonnement EB

Les échantillons ont été réalisés par dépôt du mélange précurseur sur une feuille d'aluminium. Cette feuille est ensuite placée dans le sas de l'accélérateur d'électrons qui est parcouru par un flux d'azote, qui permet comme sous rayonnement UV de supprimer l'influence de l'oxygène de l'air sur le processus de polymérisation. Il n'a pas été nécessaire de placer une feuille de PET de 50 μ m au-dessus de cette feuille dans la mesure où la pénétration des électrons dans la profondeur de l'épaisseur des échantillons est homogène avec ou sans feuille de PET. Ces échantillons ont été ensuite polymérisés à différentes doses d'irradiations EB dont la gamme couvre les doses utilisées lors des études électro-optiques précédentes.

1-3) Cycle de température appliqué en AED

Le cycle de température indiqué sur le graphe 25 suivant, a été systématiquement appliqué sur les différents échantillons analysés.

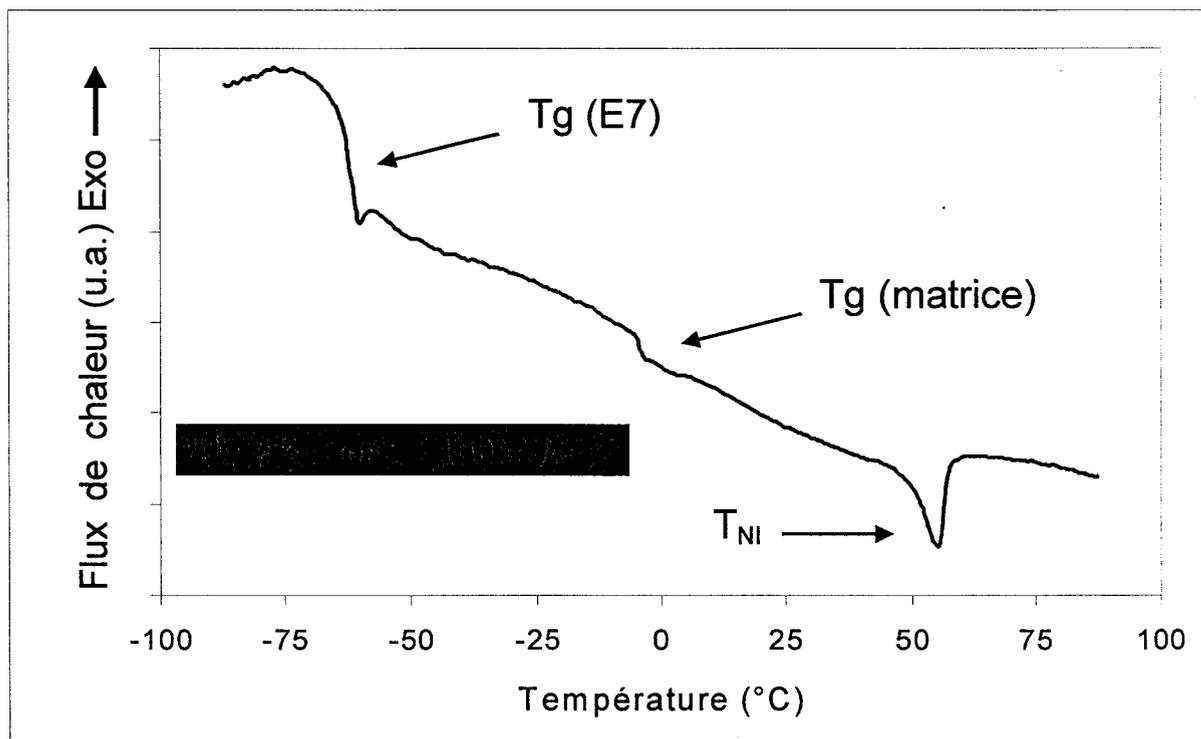


Graphe 25 : Cycle de température appliqué en DSC

Les valeurs sont lues sur la deuxième montée en température afin d'éviter des problèmes de relaxation des échantillons.

1-4) Thermogramme

Sur le graphe 26 est représenté un exemple de thermogramme obtenu (pour une dose de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ sous UV avec 2% de photo-amorceur).



Graph 26 : Exemple de thermogramme obtenu pour un composite ASX-95 / TPGDA / E7 (15/15/70) préparé par irradiation sous UV avec 2% de photo-amorceur et une dose de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$.

On distingue sans ambiguïté les différentes transitions caractéristiques de notre composite :

→ Aux alentours de -62°C , un décrochement de la ligne de base correspondant à la transition vitreuse du cristal liquide (T_g) formant une phase séparée du réseau.

→ Vers 0°C, la transition vitreuse (T_g) de la matrice polymère plastifiée par une partie du cristal liquide.

→ Vers 55°C, la clarification des domaines cristaux liquides ségrégués.

La large gamme de température utilisée pour les analyses thermophysiques est justifiée par les valeurs limites des différentes transitions. On peut remarquer que les lectures des différentes valeurs de température pour chaque transition sont distinctes, et ne se chevauchent pas.

1-5) Calcul de la fraction de cristal liquide ségréguée

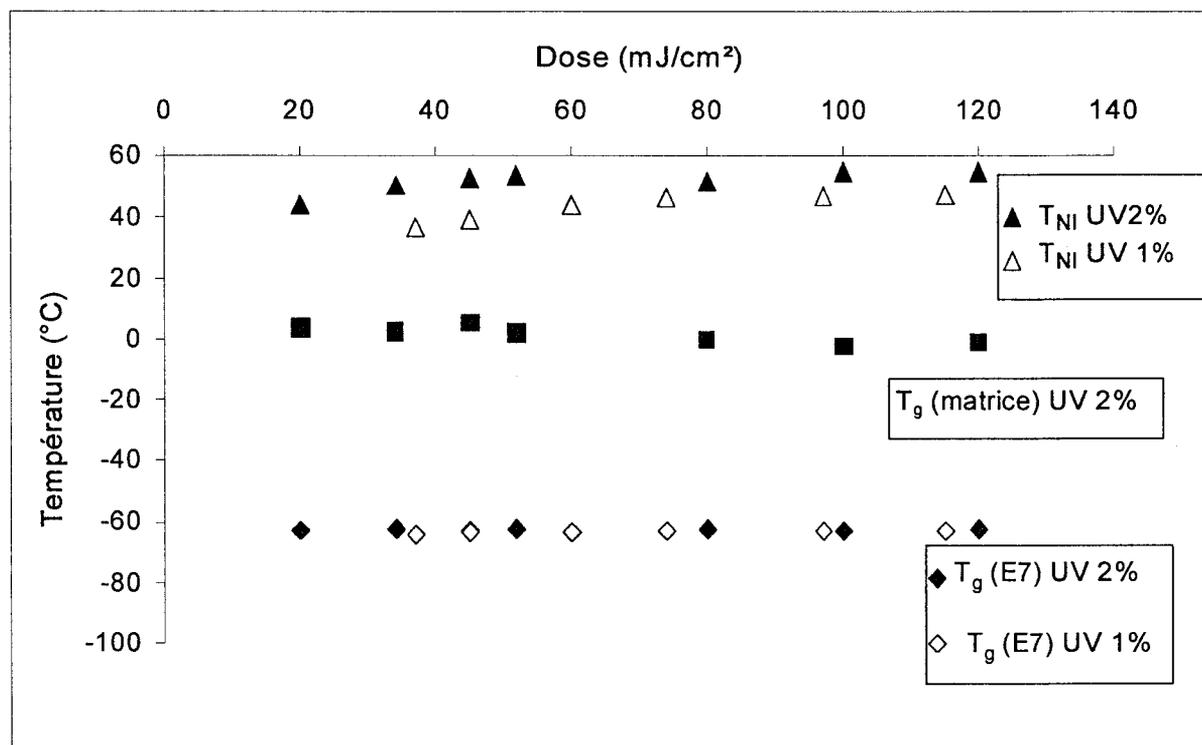
De nombreux auteurs^{97,101,103-106} utilisent les analyses thermophysiques afin de calculer la valeur de la fraction de cristal liquide ségréguée sous forme de gouttelettes dans les composites polymères / cristaux liquides.

Le calcul de cette fraction est basé sur l'hypothèse que seule la fraction de cristal liquide ségréguée sous forme de gouttelettes participe à la transition nématique-isotrope. De plus, Smith⁹⁷ suppose que l'enthalpie de transition ΔH_{NI} est indépendante de la taille des gouttelettes et des effets de bord. Ces hypothèses sont justifiées par le fait que les molécules de cristal liquide qui plastifient le réseau polymère n'ont pas la possibilité de s'organiser entre elles pour former une phase ordonnée. Sachant que le cristal liquide E7 pur possède une enthalpie libre de transition nématique-isotrope : $\Delta H_{NI} = 4,4 \text{ J/g}$ et que nous avons 70% en masse de cristal liquide, on attend pour une ségrégation complète du cristal liquide une endothermie de clarification correspondant à $4,4 \times 0,7 = 3,08 \text{ J/g}$. Ainsi, pour calculer la fraction effective ségréguée, il suffit de diviser la valeur obtenue expérimentalement par 3,08.

2) Etude par analyse enthalpique différentielle de composites polymères / cristaux liquides élaborés par polymérisation sous rayonnement

Le graphe 27 représente les variations des T_g (E7), T_g (matrice polymère) et T_{NI} pour le système avec 1 et 2% de Lucirin TPO en fonction de la dose d'irradiation.

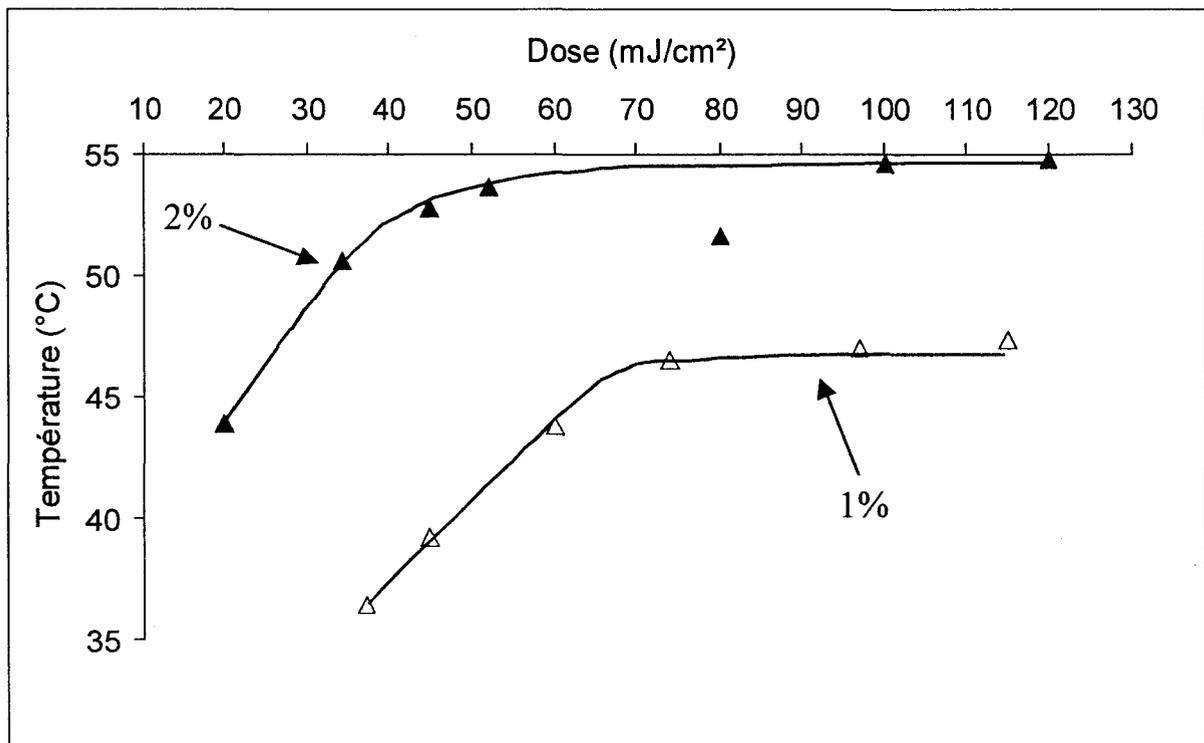
On peut remarquer que la T_g du cristal liquide reste constante aux alentours de -62°C pour 1 et 2% de Lucirin TPO, quelle que soit la dose d'irradiation. Cette valeur de transition est égale à la transition du cristal liquide pur. Cela pourrait signifier que la phase cristal liquide qui est ségréguée est pure, et ne contient pas de monomère résiduel dissous.



Graph 27 : Variation de T_g (E7), T_g (matrice polymère) et T_{NI} pour les systèmes E7 / ASX-95 / TPGDA (70/15/15) avec 1 et 2% de Lucirin TPO en fonction de la dose d'irradiation.

La température de transition vitreuse (T_g) de la matrice obtenue pour le système avec 2% de photo-amorceur a une valeur proche de 0°C quelle que soit la dose d'irradiation. On a donc un réseau plastifié par des molécules de cristal liquide dont la T_g varie peu. Pour le système avec 1% de photo-amorceur, les valeurs de transition vitreuse n'ont pas été reportées car leur détermination sur les thermogrammes n'était pas possible.

Le graph 28 représente un agrandissement de la variation de la température de transition nématique - isotrope (T_{NI}) des systèmes avec 1 et 2% de Lucirin TPO avec la dose d'irradiation. Dans les deux cas, on constate une augmentation de la valeur de T_{NI} avec l'augmentation de la dose d'irradiation. Pour une dose donnée, la valeur de la T_{NI} du système avec 2% de Lucirin TPO est supérieure à celle avec 1% de Lucirin TPO.

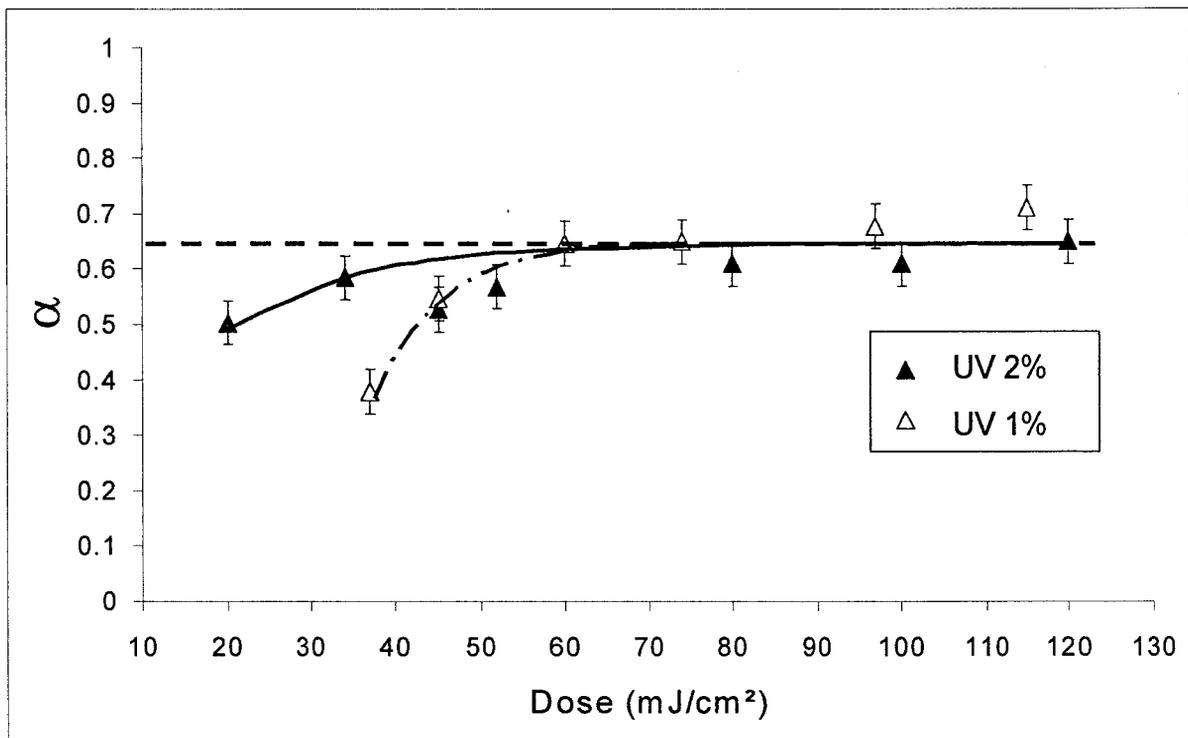


Graph 28 : Variation de la température de transition nématique – isotrope avec la dose d’irradiation UV pour les systèmes E7 / ASX-95 / TPGDA (70/15/15) avec 1 et 2% de Lucirin TPO.

Lors de l’analyse électro-optique nous avons travaillé avec des doses inférieures à 55mJ/cm². On constate sur cette gamme de doses que la valeur de la transition nématique – isotrope augmente avec la dose pour 1 et 2% de photo-amorceur. Pour 1% de photo-amorceur, on a une augmentation continue de la valeur de T_{NI} avec la dose appliquée. Cela traduit bien l’augmentation de la conversion constatée lors du suivi par spectroscopie infrarouge. Pour 2% de photo-amorceur on a une augmentation continue de la valeur de T_{NI} avec une inflexion au-dessus de 30mJ/cm². Lors du suivi par spectroscopie infrarouge, nous avons vu que la conversion atteint une valeur plateau de 90% au-dessus de 30mJ/cm². Nous avons souligné que l’évolution des valeurs de V_{10} et V_{90} ne s’expliquait pas simplement à l’aide de l’évolution de la valeur de conversion. Deux hypothèses avaient été émises : ou la technique de spectroscopie par infrarouge n’est pas sensible aux fortes doses ou le réseau se dégrade aux plus fortes doses. L’augmentation de la T_{NI} tend à montrer que le réseau continue d’évoluer sans se dégrader au-dessus de 30mJ/cm², comme nous avons trouvé que les variations de V_{10} et V_{90} continuaient d’évoluer également au-dessus de 30mJ/cm². Il semblerait donc bien que la technique de

spectroscopie infrarouge ne soit pas suffisamment sensible aux fortes doses, pour notre système dilué par les 70% de cristal liquide.

De plus, on atteint un plateau dans les deux cas pour des doses supérieures à environ 80mJ/cm² vers 47°C pour le système avec 1% de Lucirin TPO et 55°C pour le système avec 2% de Lucirin TPO. Le fait que la T_{NI} conserve dans les deux cas une valeur constante au-dessus d'une certaine dose montre qu'à priori, l'architecture du réseau formé n'évolue plus et que le réseau ne se dégrade pas jusqu'à une dose de 120mJ/cm².



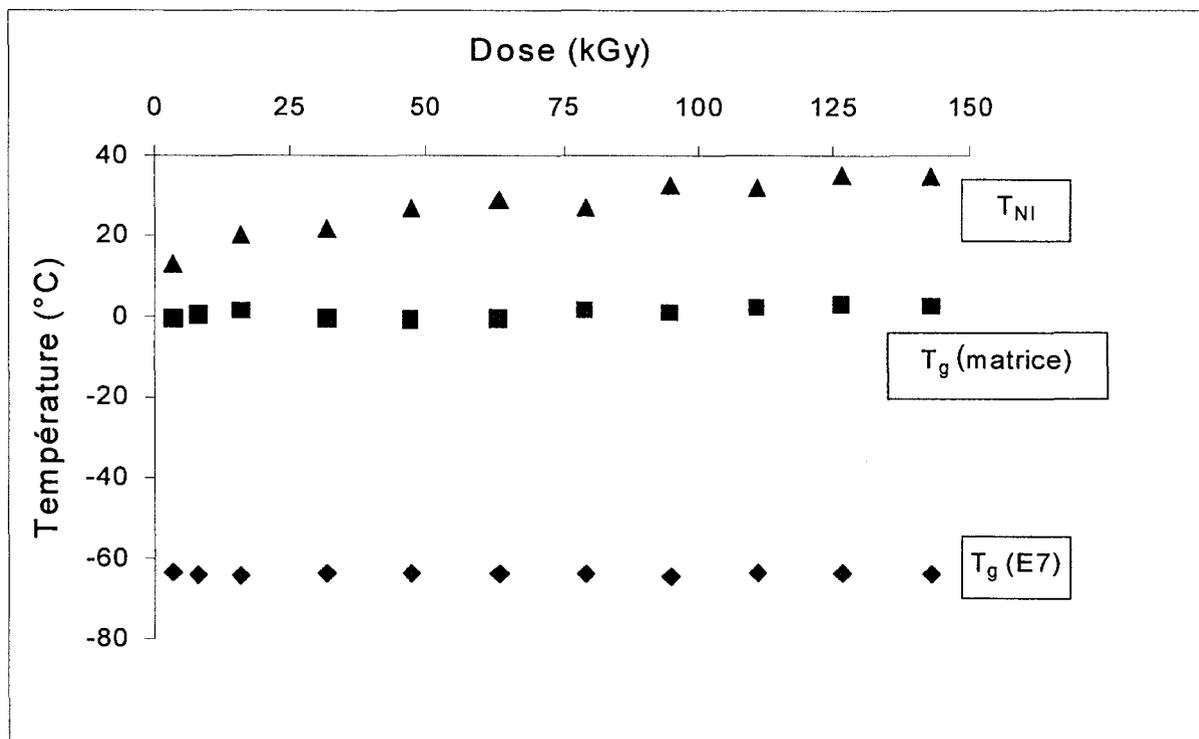
Graph 29 : Variation de la fraction de cristal liquide ségrégué pour les systèmes E7 / ASX-95 / TPGDA avec 1 et 2 % de Lucirin TPO en fonction de la dose d'irradiation UV

Le graphe 29 représente la variation de la fraction de cristal liquide ségrégué, notée α , en fonction de la dose d'irradiation. Les calculs ont été réalisés en considérant que la chaleur latente de changement d'état du cristal liquide dans les gouttelettes est la même que celle du cristal liquide pur. Pour les systèmes avec 1 et 2% de Lucirin TPO, on constate une augmentation de α avec la dose pour atteindre un plateau aux alentours de 0,65. On a donc de plus en plus de cristal liquide présent sous forme de phase séparée

avec l'augmentation de la dose. Cela signifie donc qu'à forte dose 35% de la proportion de cristal liquide présent au départ reste dissous dans la matrice.

3) Etude par analyse enthalpique différentielle de composites polymères / cristaux liquides élaborés par polymérisation sous bombardement électronique

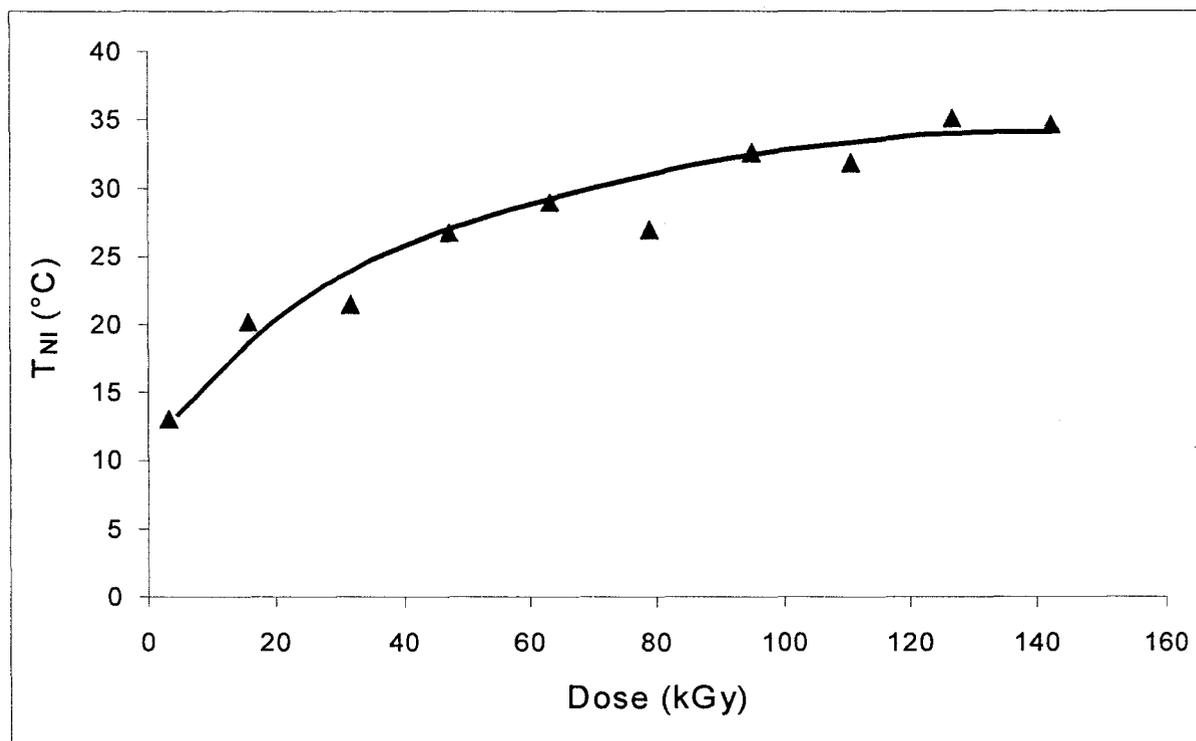
Le graphe 30 représente les variations des T_g (E7), T_g (matrice polymère) et T_{NI} pour le système E7 / ASX-95 / TPGDA (70/15/15) en fonction de la dose d'irradiation.



Graph 30 : Variation des T_g (E7), T_g (matrice polymère) et T_{NI} pour le système E7 / ASX-95 / TPGDA (70/15/15) polymérisé sous bombardement électronique.

On peut remarquer que la T_g (E7) reste constante aux alentours de -62°C , donc égale à la transition du cristal liquide pur quelle que soit la dose d'irradiation. Cela semble signifier, comme pour les systèmes polymérisés avec 1 et 2% de Lucirin TPO, que la phase cristal liquide qui est ségréguée est pure et ne contient pas de monomère résiduel dissous. La température de transition vitreuse de la matrice obtenue a une valeur aux

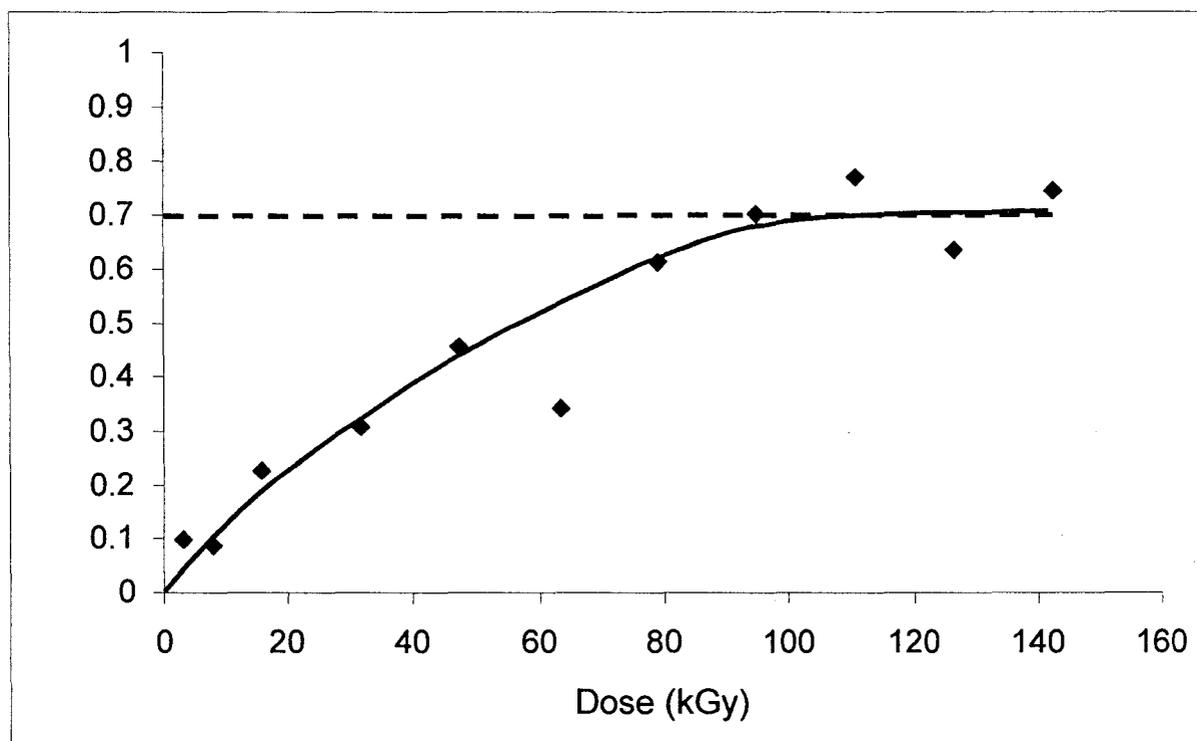
alentours de 0°C quelle que soit la dose d'irradiation. Ces valeurs pour la T_g du E7 et de la matrice polymère sont identiques à celle trouvée pour le rayonnement UV-2%.



Graph 31 : Variation de la température de transition nématique – isotrope avec la dose d'irradiation EB (système E7 / ASX-95 / TPGDA, 70/15/15).

Le graph 31 représente un agrandissement de la variation de la T_{NI} avec la dose d'irradiation. On constate une augmentation de la valeur de T_{NI} avec l'augmentation de la dose. On atteint une valeur plateau vers 34°C pour des doses supérieures à 100kGy.

Pour l'analyse électro-optique, nous avons travaillé entre 60 et 120kGy. On constate que la valeur de T_{NI} passe d'environ 28 à 34°C sur cette gamme de température. Là encore, même si l'augmentation de valeur de T_{NI} est moins significative, on constate que bien que la conversion n'évolue pas beaucoup au-dessus de 90kGy, la valeur de T_{NI} continue d'augmenter. Cela conforte le fait que la spectroscopie infrarouge semble moins adaptée à notre système pour les fortes doses. Par contre, aucun effet particulier n'est visible à 90kGy capable d'expliquer le comportement particulier de l'évolution de V₁₀ et V₉₀ à cette dose.



Graph 32 : Variation de la fraction de cristal liquide en fonction de la dose d'irradiation EB (système E7 / ASX-95 / TPGDA, 70/15/15).

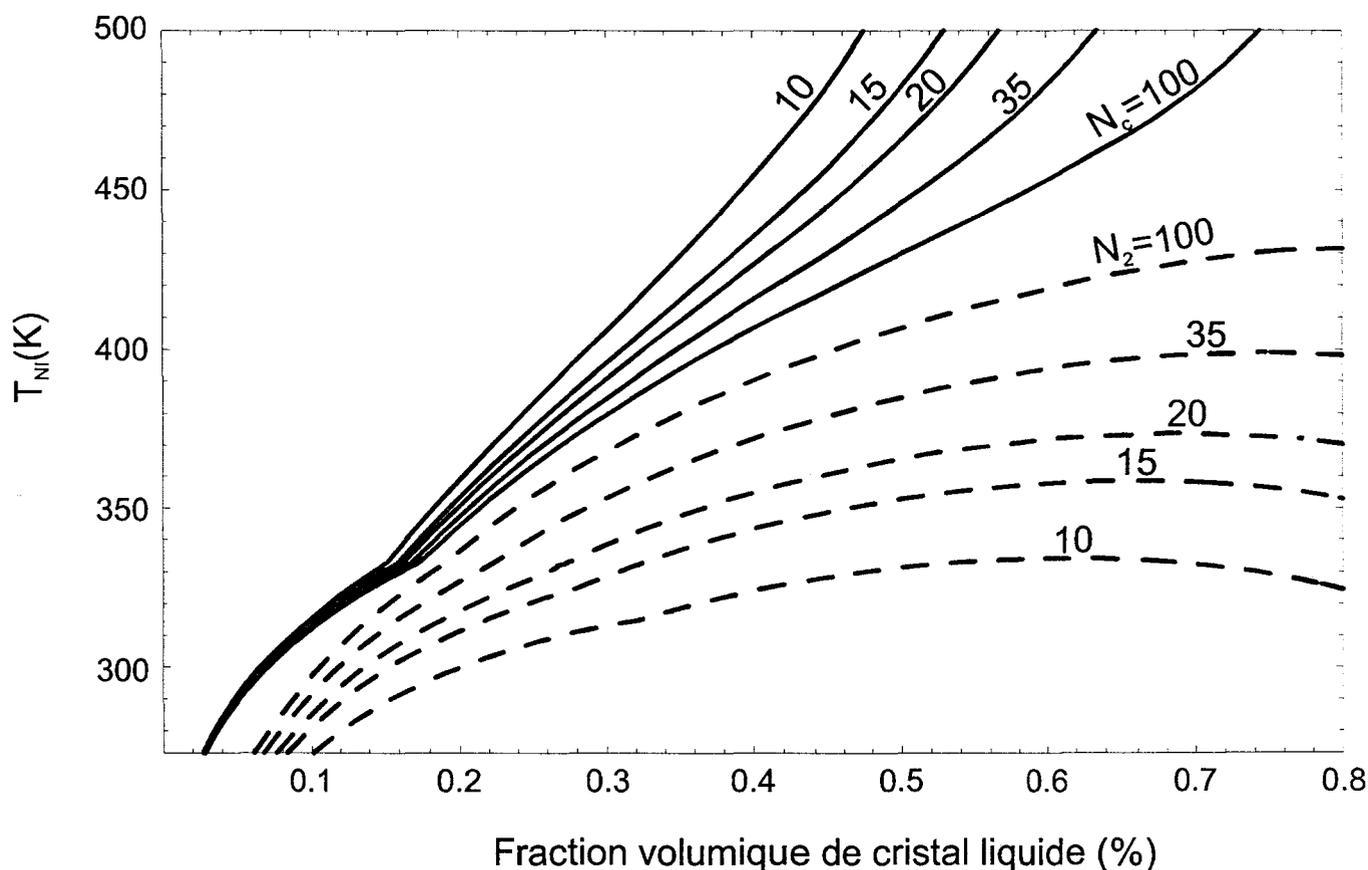
Le graph 32 représente la variation de la fraction de cristal liquide ségréguée en fonction de la dose. On constate une augmentation de α avec la dose d'irradiation pour atteindre une valeur plateau moyenne aux alentours de 0,7. Cela signifie que 30% de la proportion de cristal liquide présent au départ reste dissous dans la matrice.

4) DISCUSSION

Cette analyse montre que sur la gamme de doses étudiée, la température de transition vitreuse de la matrice ($\sim 0^{\circ}\text{C}$) et du cristal liquide ($\sim -62^{\circ}\text{C}$) sont semblables dans les cas UV-2% et EB. Dans les deux cas, les domaines cristaux liquides ne possèdent pas de monomères résiduels dissous : cela montre que le réseau formé doit dans les deux cas être suffisamment réticulé pour qu'aucun monomère ne reste libre. La valeur constante de transition vitreuse des matrices polymères ne nous permet pas de conclure sur une différence de formation du réseau.

La seule différence notable entre les deux méthodes de préparation concerne les valeurs de transition nématique-isotrope. Elle se situe entre 44 et 53°C pour les composites préparés par polymérisation sous rayonnement UV-2% et entre 28 et 34°C pour ceux préparés sous EB. Cette différence est importante. Pour les doses appliquées les plus élevées donnant une valeur plateau pour la T_{NI} , on trouve une différence de 20°C entre les deux méthodes de préparation.

Le graphe 33 suivant représente une simulation^{107,108} de la valeur de la transition nématique-isotrope pour des systèmes linéaires et réseaux en fonction de la concentration en cristal liquide.



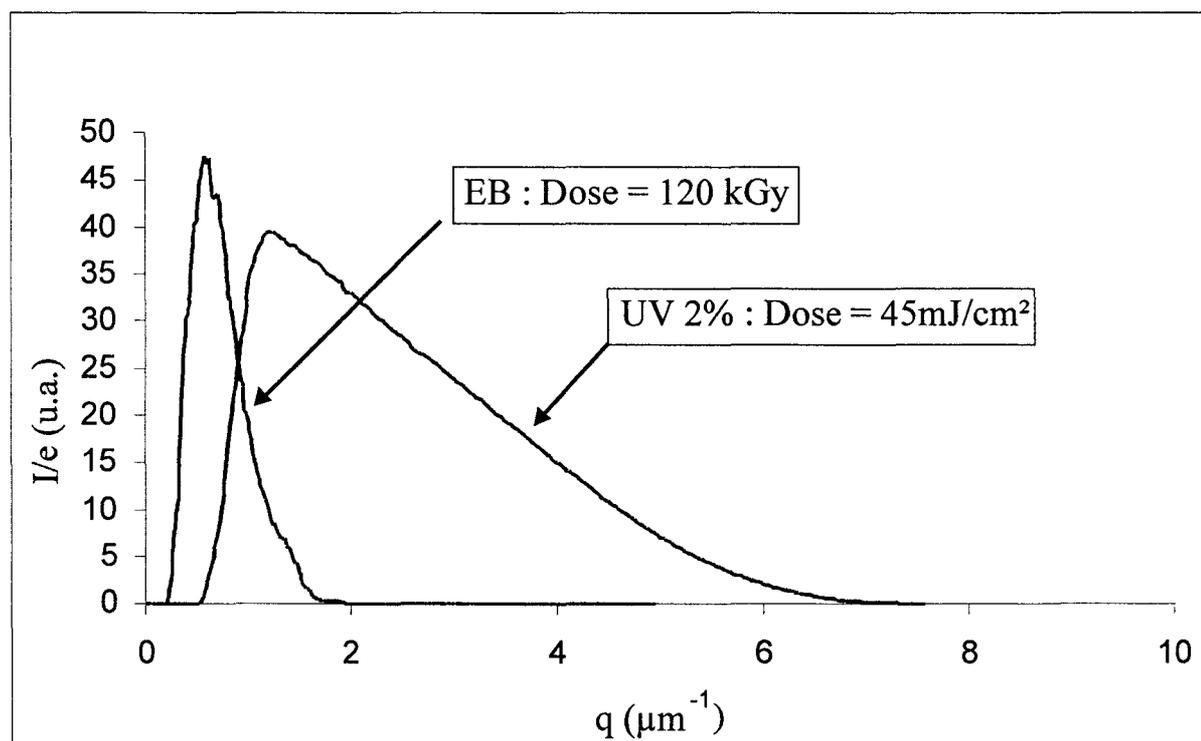
Graphe 33 : Diagrammes de phases théoriques pour un mélange de cristal liquide correspondant à E7 et un polymère linéaire (tirets) ou réticulé (lignes continues). Les courbes sur la figure correspondent à différentes valeurs du degré de polymérisation N_2 dans le cas du polymère linéaire et du nombre d'unités monomères entre 2 points de réticulation N_c dans le cas du réseau.

Pour les systèmes linéaires modèles le degré de polymérisation varie de 10 à 100 et pour les systèmes réseaux modèles le nombre d'unités monomères entre nœuds de réticulation varie de 10 à 100. Il s'agit de systèmes modèles parfaits. Notamment, la masse entre nœud de réticulation est une valeur moyenne qui ne reflète pas réellement le type de réseau en présence. Néanmoins, cette simulation montre que pour une concentration en cristal liquide donnée, une diminution de la masse moyenne entre nœuds de réticulation conduit à des valeurs de T_{NI} plus élevées. Dans notre cas, cela signifierait que le réseau formé sous rayonnement UV-2% possède en moyenne une masse entre nœuds de réticulation plus faible, et donc que le réseau serait plus dense. Bien évidemment, cela ne nous renseigne pas sur la régularité de la structure des réseaux formés sous UV et EB.

II) ANALYSE PAR DIFFUSION DE LA LUMIERE DU SYSTEME E7 / ASX-95 / TPGDA POLYMERISES SOUS UV (avec 2% de photo-amorceur) ET SOUS EB

Ce chapitre montre les résultats obtenus par diffusion de la lumière. Il est utile de rappeler que cette diffusion est due à la différence d'indice de réfraction entre le polymère et le cristal liquide ainsi qu'à l'anisotropie optique du cristal liquide. Comparativement aux autres études réalisées en fonction de la dose (électro-optique, spectroscopie infrarouge, DSC), nous ne présenterons ici qu'une analyse qualitative des deux systèmes étudiés (UV-2% et EB). En effet, il n'a pas été possible de trouver une corrélation entre les différentes courbes en fonction des doses d'irradiation utilisées en UV et en EB.

Les deux types de systèmes ont donné des intensités de diffusion dont l'allure représentative figure sur le graphe 34 pour des échantillons d'épaisseur comparable.



Graph 34 : Profil d'intensité diffusée normalisée par l'épaisseur des échantillons pour le système E7 / ASX-95 / TPGDA avec 2% de Lucirin TPO polymérisé sous UV et E7 / ASX-95 / TPGDA polymérisé sous EB.

Pour les systèmes polymérisés sous UV-2%, le spectre d'intensité lumineuse s'éteint pour une valeur de q proche de 7. Pour les systèmes polymérisés sous EB, le spectre d'intensité lumineuse s'éteint pour une valeur de q proche de 2. Nous nous sommes placés dans des conditions où aucune diffusion multiple n'interférait dans nos systèmes (échantillon d'épaisseur 1 à 3 μm). D'un point de vue qualitatif, si on considère l'hypothèse que la contribution venant de la diffusion des phases séparées est plus importante que celle de la matrice pure, que le facteur de forme est la même en EB et en UV, et que la configuration des nématiques est la même, cela tend à indiquer que la taille des domaines diffusants est plus petite pour les systèmes préparés sous UV que ceux préparés sous EB. En effet, plus un objet est petit, plus il va diffuser la lumière à un angle plus large. Ceci reste qualitativement vrai à condition bien évidemment que cet objet reste suffisamment grand pour diffuser la lumière incidente.

Ce résultat rejoint celui de l'étude précédente par DSC où le réseau formé sous UV serait a priori plus dense que celui sous EB. En effet, comme la littérature le montre³⁷, un réseau plus dense peut conduire à une taille de gouttelettes plus petite. Il s'agit d'une taille moyenne, on ne peut rien conclure sur la régularité de la structure des réseaux.

III) ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

L'analyse par microscopie électronique permet de révéler la morphologie intime de matériaux complexes. Elle a déjà été largement utilisée dans le cas de l'étude de composites polymères / cristaux liquides^{36,37,54,109-115}.

On peut soit préparer les échantillons sur un support en laissant une face libre, soit effectuer une trempe dans de l'azote liquide et faire une fracture de l'échantillon. La première méthode donne un renseignement sur la morphologie de surface et la seconde sur la morphologie dans l'épaisseur des échantillons.

1) Méthode de préparation

Nous avons utilisé la méthode «face libre» car les tentatives de fracture dans l'azote liquide se sont révélées infructueuses.

Nous avons donc préparé les échantillons de la même manière que pour les analyses électro-optiques. Ensuite, nous avons ensuite retiré la feuille de PET / ITO. Ces échantillons ont alors été placés dans une étuve à température ambiante reliée à une pompe créant un vide poussé (10^{-4} - 10^{-5} atm). Ils ont été laissés dans cette configuration pendant 8 jours, le but étant d'extraire une partie du cristal liquide des domaines ségrégués des composites afin d'obtenir un relief pour la microscopie électronique à balayage.

Lors de ce type d'étude on peut rencontrer deux problèmes principaux :

- le vieillissement des échantillons laissé sous vide
- l'effondrement de la matrice ou des domaines cristaux liquides lorsque celui s'évapore. Dans le cas de morphologie de type «swiss cheese», les gouttelettes peuvent s'effondrer sur elles-mêmes.

Les différentes photos représentées dans la suite de l'étude sont représentatives des nombreuses études réalisées. Les résultats étaient reproductibles d'une série à l'autre.

La photo 1 représente la surface d'un échantillon où nous distinguons deux zones caractéristiques :

* sur la droite, une zone lisse qui correspond à la surface directement en contact sous le film PET placé au-dessus qui a été enlevé,

* sur la gauche, une zone du film PDLC a été arrachée lorsque l'on a enlevé le film PET ce qui révèle la morphologie de l'échantillon.

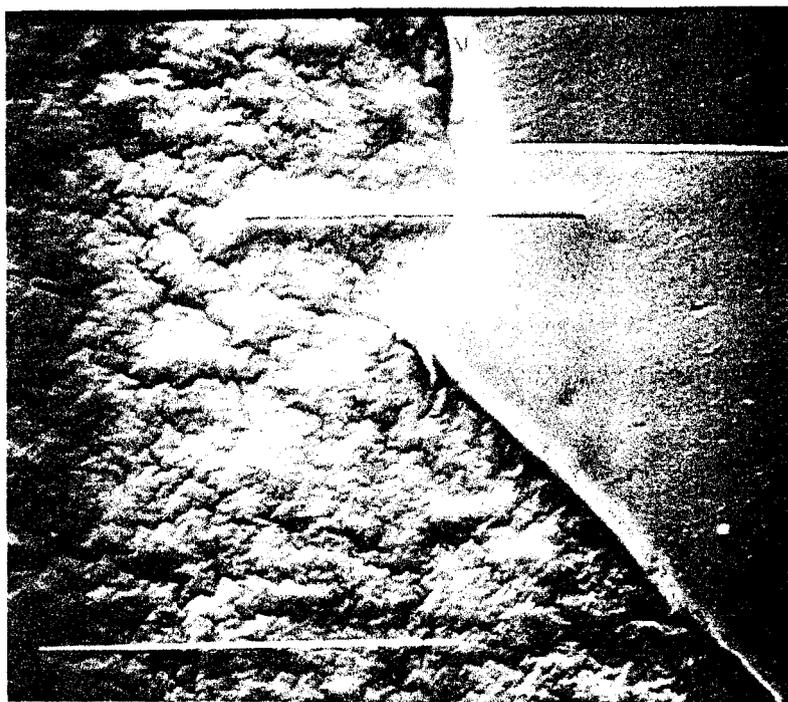


Photo 1 : Morphologie des deux zones caractéristiques observées sur les échantillons polymérisés sous UV ou sous EB.(— 5 μm)

2) Analyse d'échantillons préparés sous EB

a) Faible dose

Les photos 2 et 3 représentent les deux types de morphologie obtenus par polymérisation sous EB à faible dose d'irradiation (30kGy).

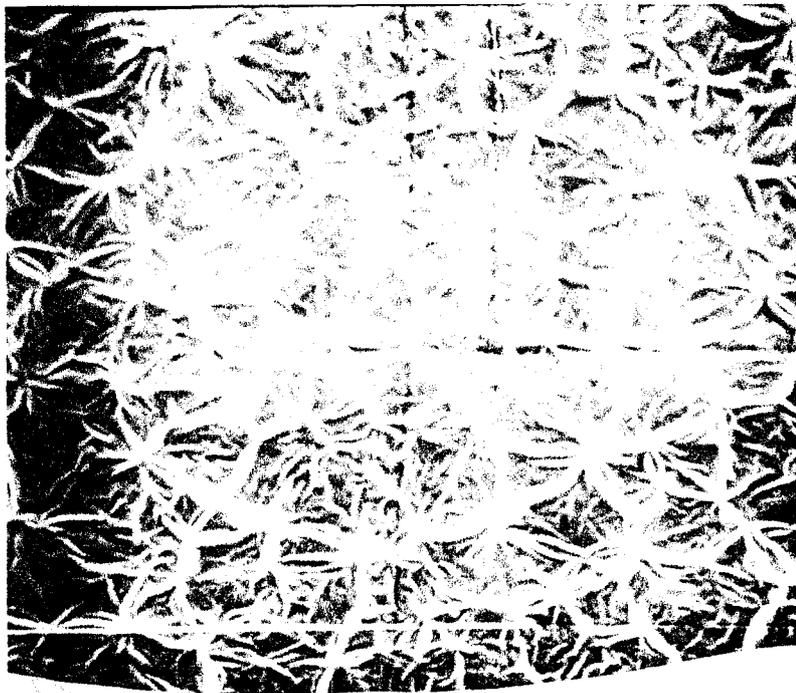


Photo 2 : Morphologie observée pour un échantillon polymérisé sous EB avec une faible dose (——— 5 μm)

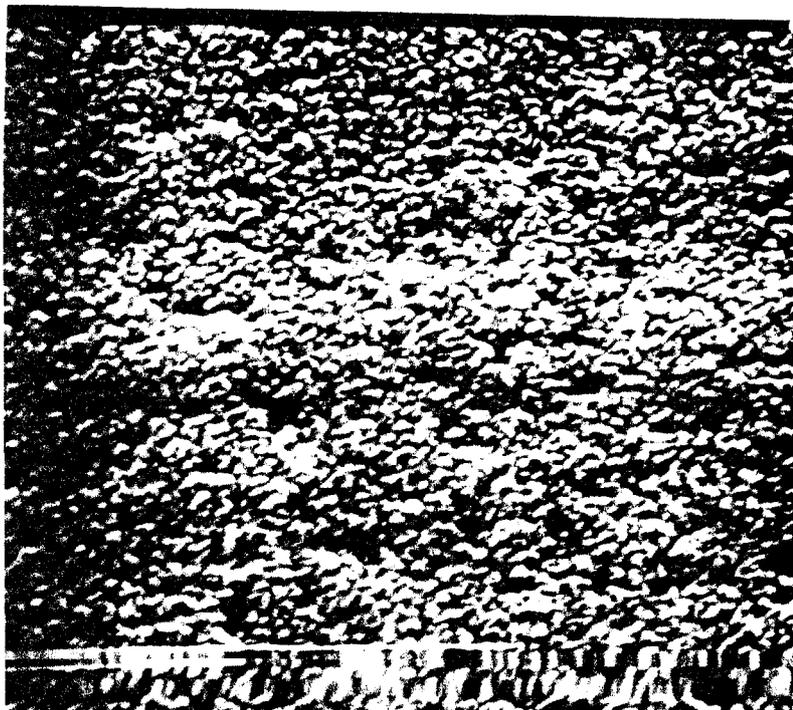


Photo 3 : Morphologie observée pour un échantillon polymérisé sous EB avec une faible dose (——— 5 μm)

On distingue sur la photo 2 des dessins en forme d'étoiles sur la surface. L'origine de ces formes d'étoile est difficile à attribuer. Ces formes d'étoile pourraient correspondre à l'effondrement de gouttelettes lors de l'évaporation des molécules de cristal liquide. Le réseau de la matrice étant peu réticulé à faible dose, il est raisonnable d'imaginer que celui-ci puisse s'effondrer et que les gouttelettes se referment sur elles-mêmes. Pour tous les échantillons préparés à des doses supérieures à 30kGy la morphologie en forme d'étoile n'a jamais été observée. Elle semble donc bien liée à la faible conversion du réseau. Ces formes d'étoile pourraient également représenter la structure d'un réseau polymère correspondant à une morphologie ouverte.

La photo 3 représente une morphologie de type «gouttelettes».

b) Forte dose

La photo 4 représente la morphologie obtenue par polymérisation sous EB à forte dose d'irradiation (120kGy). On distingue une morphologie de type «trous» qui correspondent certainement à l'emplacement de domaines cristaux liquides.

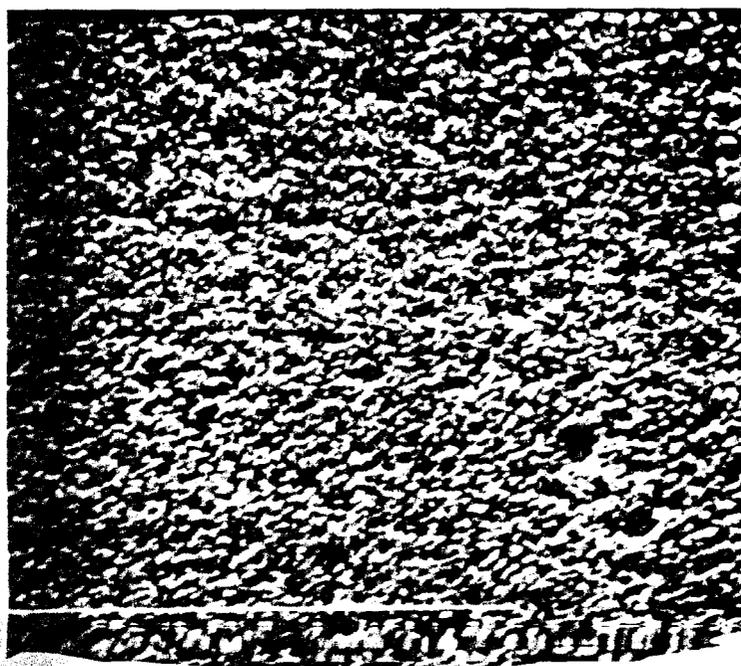


Photo 4 : Morphologie observée pour un échantillon polymérisé sous EB avec une forte dose (——— 5 μ m).

Le réseau de la matrice étant fortement réticulé à dose élevée, il est raisonnable d'imaginer que lors de l'évaporation des molécules de cristal liquide, le réseau est

suffisamment résistant pour ne pas s'effondrer. On distingue donc l'emplacement des anciennes gouttelettes. On peut remarquer en moyenne que la répartition des domaines est uniforme et que les domaines sont de taille régulière.

2) Analyse d'échantillons préparés sous UV-2%

a) Faible dose

Les photos 5 et 6 représentent les deux types de morphologie obtenus par polymérisation sous UV-2% à faible dose d'irradiation ($15\text{mJ}/\text{cm}^2$). On distingue sur la photo 5 des dessins en forme d'étoiles sur la surface comme dans le cas de la morphologie des échantillons préparés sous EB à faible dose.

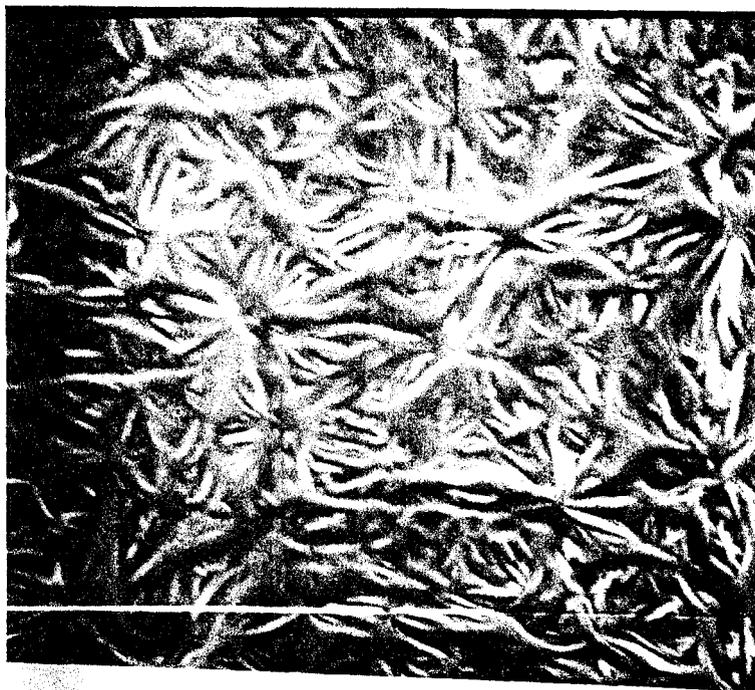


Photo 5 : Morphologie observée pour un échantillon polymérisé sous UV avec une faible dose (——— 5 μm).

De la même façon, pour des doses supérieures à $15\text{mJ}/\text{cm}^2$, cette morphologie disparaît. On retrouve sur la photo 6 une morphologie de type «gouttelettes». On remarque dans les deux cas que la surface n'est pas lisse mais possède un relief accidenté. C'était une caractéristique tout à fait représentative de ce type d'échantillons.



Photo 6 : Morphologie observée pour un échantillon polymérisé sous UV avec une faible dose (——— 5 μm).

b) Forte dose

La photo 7 représente la morphologie obtenue par polymérisation sous UV-2% à forte dose d'irradiation ($52\text{mJ}/\text{cm}^2$). Les dessins en forme d'étoiles ont disparu comme dans le cas des échantillons préparés sous EB à forte dose. On distingue une morphologie de type «trous» qui correspondent certainement à l'emplacement de domaines cristaux liquides. On peut remarquer en moyenne que la répartition des domaines est un peu moins uniforme que dans le cas de l'EB. On constate toujours que la surface a un relief accidenté.

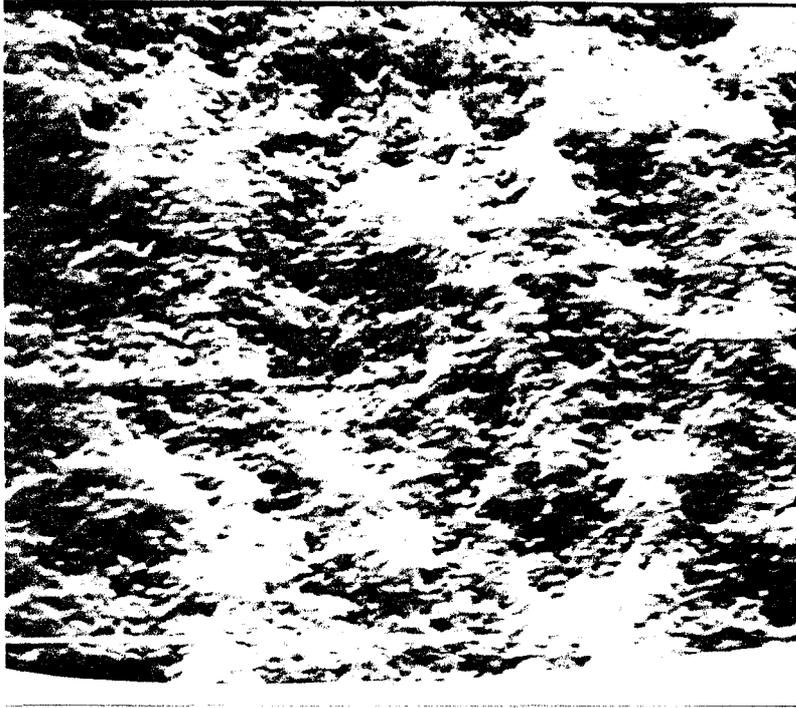


Photo 7 : Morphologie observée pour un échantillon polymérisé sous UV avec une forte dose (——— 5 μm).

3) Conclusions

La méthode de préparation et la résolution de notre microscope ne nous permet pas d'effectuer une comparaison quantitative des deux méthodes de polymérisation sous rayonnement. Néanmoins, à notre échelle d'observation, les morphologies obtenues dans les deux cas sont globalement de même nature à faible dose et à forte dose. Cela laisse entendre que les mécanismes de formation du réseau sont semblables. Par ailleurs, on note après fracture un profil de rugosité beaucoup plus importante en UV que par EB. Cette différence de profil de fracture pourrait être reliée à des différences des distributions de densité des réseaux dans les deux séries d'échantillons.

RESUME DES RESULTATS OBTENUS PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE, DIFFUSION DE LA LUMIERE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

☞ Pour les échantillons préparés sous UV et sous EB, on a observé une augmentation des valeurs de T_{NI} et de α avec la dose d'irradiation appliquée puis l'obtention de valeurs plateaux.

☞ Une comparaison des deux méthodes de polymérisation montre :

⇒ Des valeurs de fraction de cristal liquide ségréguée proche, de 0,65 pour l'UV et de 0,7 pour l'EB.

⇒ Une température de transition nématique – isotrope plus faible pour EB par rapport à l'UV.

⇒ L'intensité diffusée s'éteint pour des valeurs de q proches de 2 pour l'UV et de 7 pour l'UV.

⇒ Une morphologie de type gouttelettes à faible et à forte dose pour l'UV et pour l'EB, mais avec une fracture lisse et régulière pour l'EB et une fracture torturée et non régulière pour l'UV.

IV) CONCLUSION SUR LES ANALYSES COMPLEMENTAIRES

Les différentes analyses réalisées (DSC, DDL) nous ont permis de constater des différences entre les deux méthodes de préparation. L'analyse par DSC a révélé une différence importante en ce qui concerne les valeurs de transition nématique-isotrope. Cela semble indiquer qu'à conversion équivalente le réseau formé par rayonnement UV-2% est différent de celui préparé par rayonnement EB et que ce réseau est plus dense. C'est ce qui a été confirmé par l'étude DDL, qui nous montre que les réseaux obtenus sont différents dans les deux cas, avec la tendance d'un réseau plus dense sous UV-2%. L'analyse par microscopie électronique a révélé une morphologie de type gouttelettes sans qu'une comparaison quantitative des deux méthodes de polymérisation ne soit possible.

Lors de la réalisation des composites polymères / cristaux liquides, nous avons essayé de nous placer dans des conditions de temps d'exposition équivalentes pour le rayonnement UV et le bombardement électronique. Ce temps d'exposition est d'environ 0,75s pour l'EB et compris entre 0,125 et 0,25s pour l'UV. Ces temps, même s'ils sont du même ordre de grandeur, sont 3 à 6 fois plus faibles pour le système polymérisé sous UV. On peut se demander si les différences observées ne proviennent pas en partie de cette différence de vitesse de défilement.

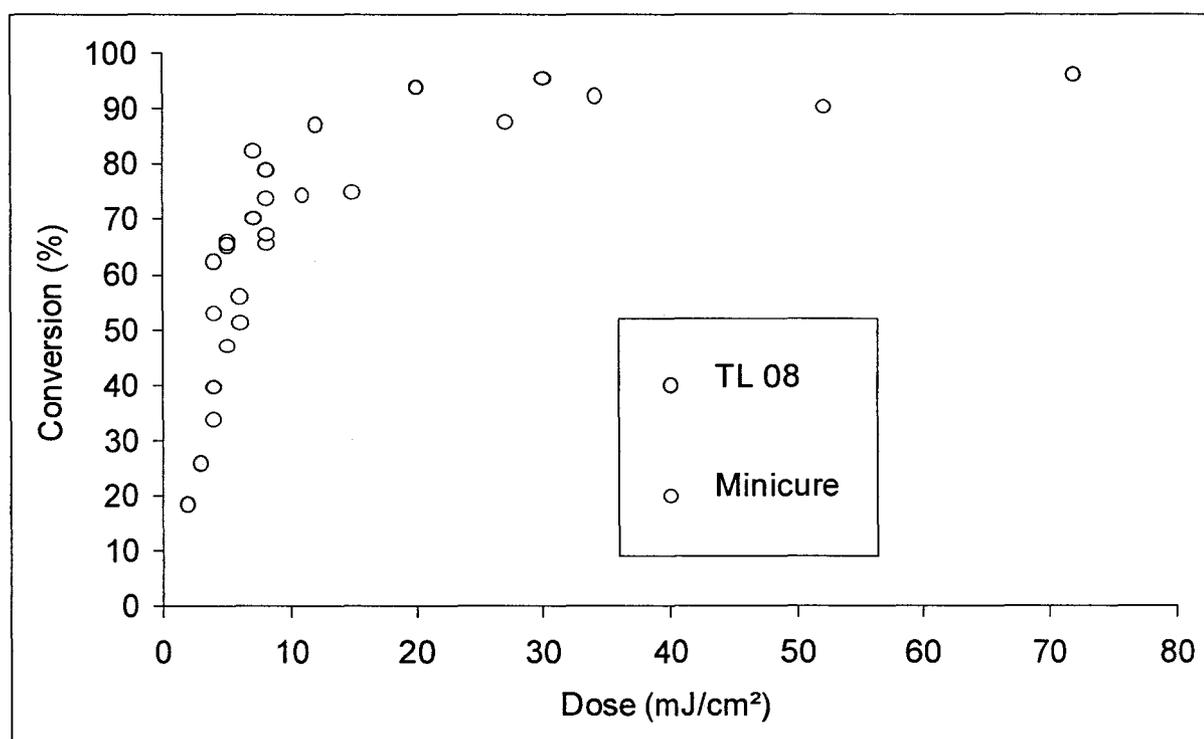
Afin d'éclaircir ce point, nous avons réalisé la cinétique de polymérisation du même système E7 / ASX-95 / TPGDA avec 2% de photo-amorceur sous une lampe ultraviolette statique (TL08, Philips). Le spectre de la lampe TL08 est différent de celle du Minicure et la chaleur dégagée par la lampe TL08 beaucoup plus faible que celle du Minicure. Le but de cette expérience est de déterminer en première approximation, si le temps d'exposition sous le rayonnement influence la valeur de conversion atteinte pour une même dose donnée.

Dans le tableau suivant sont indiqués les temps d'exposition pour le Minicure et la lampe TL08 pour obtenir une dose donnée.

Dose (mJ/cm²)	Minicure	TL08
15	<0,2s	16s
30	<0,2s	32s
45	<0,2s	50s

Les temps d'exposition sont très différents d'un dispositif à l'autre.

Le graphe 35 ci-dessous montre la comparaison des deux cinétiques réalisées à température ambiante avec le Minicure et la lampe TL08.



Graph 35: Cinétique de polymérisation du système E7 / ASX-95 / TPGDA (70/15/15) avec 2% de Lucirin TPO réalisée avec le Minicure et la lampe TL 08

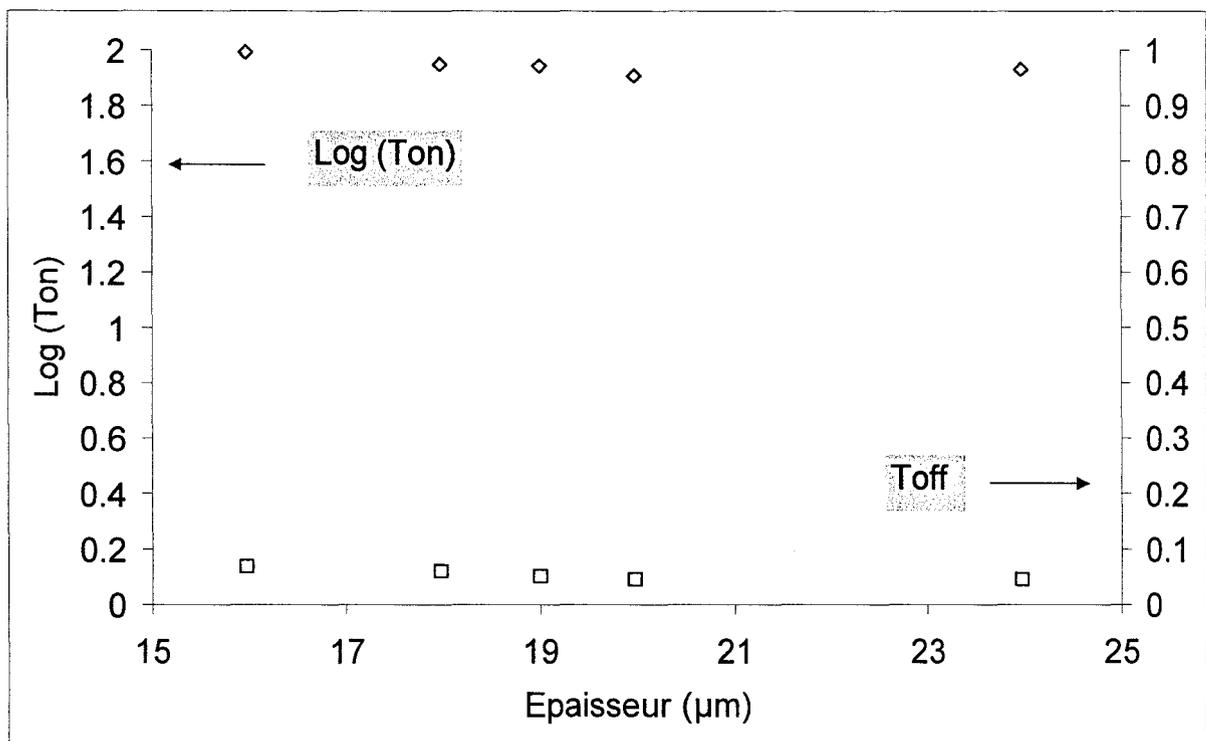
On constate que l'évolution de la conversion avec la dose d'irradiation est très similaire dans les deux cas bien que les temps d'exposition soit très différents.

L'influence du temps d'exposition sous le rayonnement UV influence peu le taux de conversion obtenu à une dose donnée. Mais cela ne nous renseigne pas sur le réseau formé et son inhomogénéité. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé une courte étude électro-optique sur des échantillons préparés par polymérisation sous la lampe

TL08. Si le réseau formé est identique, l'allure des courbes électro-optique devrait être assez proche. En effet, la réponse électro-optique, comme le système de départ est le même, est principalement dépendante de la morphologie du composite.

Nous avons choisi de nous placer à $45\text{mJ}/\text{cm}^2$. En effet, à cette dose, la conversion est proche de la valeur plateau et le réseau est donc déjà bien construit.

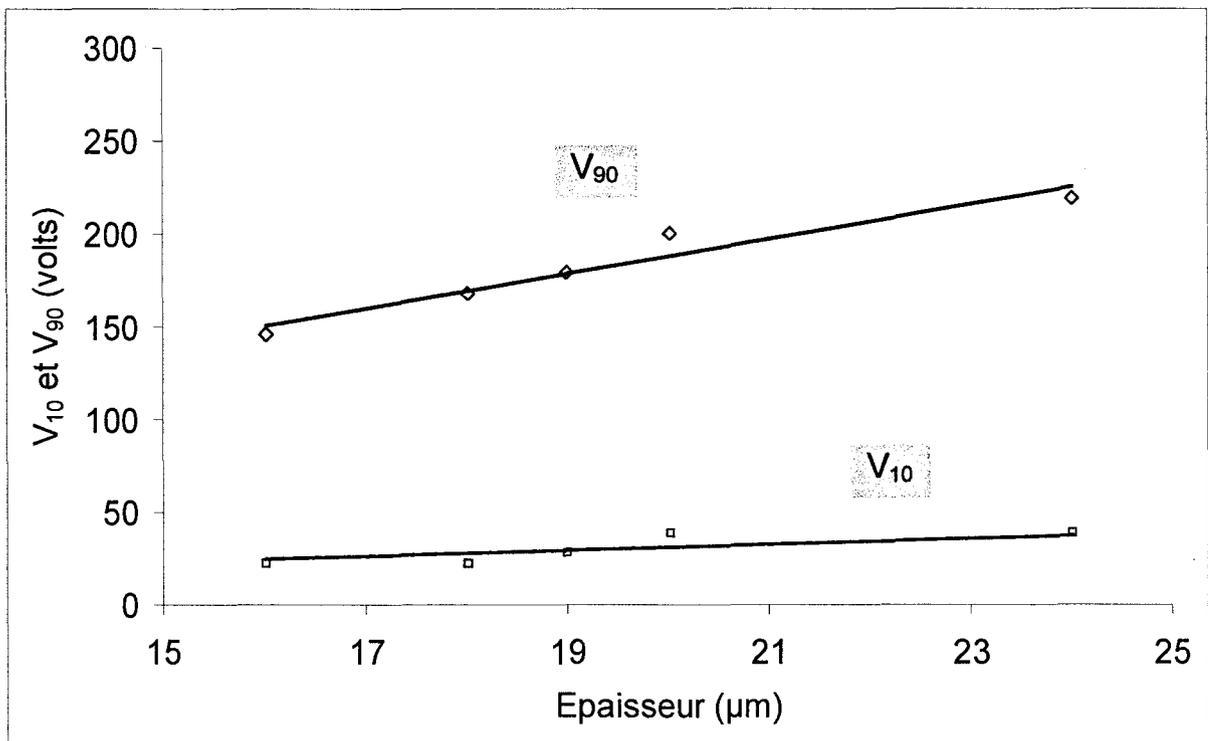
Le graphe 36 représente la variation du logarithme du T_{on} en fonction de l'épaisseur des échantillons. On voit qu'il reste supérieur à 80% sur la gamme d'épaisseur balayée. Comme pour les irradiations sous Minicure, nous avons un bon l'accord entre les indices de réfraction de la matrice et de l'indice ordinaire du cristal liquide.



Graph 36 : Variation du logarithme de T_{on} et du T_{off} en fonction de l'épaisseur des échantillons (TL08, $45\text{mJ}/\text{cm}^2$)

La transmission dans l'état off représenté sur le graphe 32, reste très faible et inférieure à 0,1%. On a donc une qualité de séparation de phases équivalente visuellement à celle obtenue pour les échantillons préparés avec le Minicure.

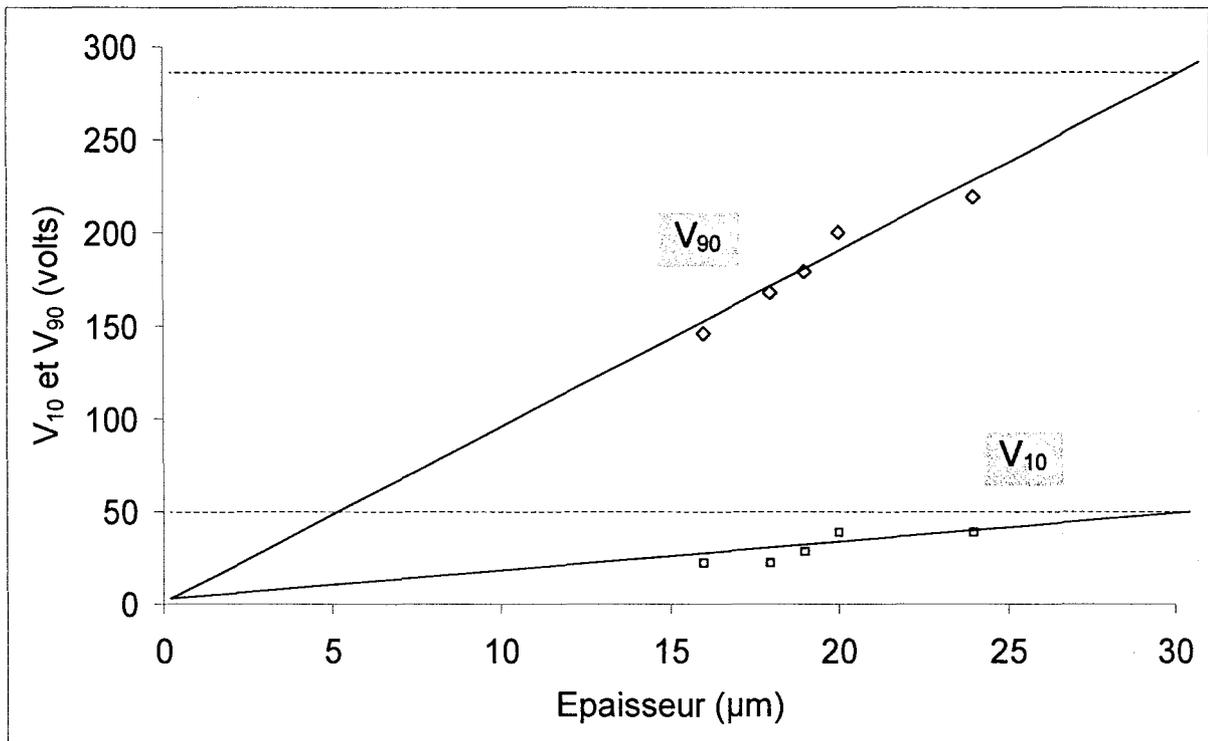
Les variations de valeurs de tensions seuil et de saturation avec l'épaisseur sont représentées sur le graphe 37. On constate une augmentation de ces valeurs avec l'épaisseur des échantillons.



Graph 37 : Variation des valeurs de tension seuil et de saturation en fonction de l'épaisseur des échantillons.

Pour le système polymérisé sous le Minicure, nous avons trouvé principalement des épaisseurs voisines de 30µm. On peut essayer de comparer les valeurs de tensions seuil et de saturation obtenues avec la TL08 en extrapolant la variation des valeurs linéairement à 30µm.

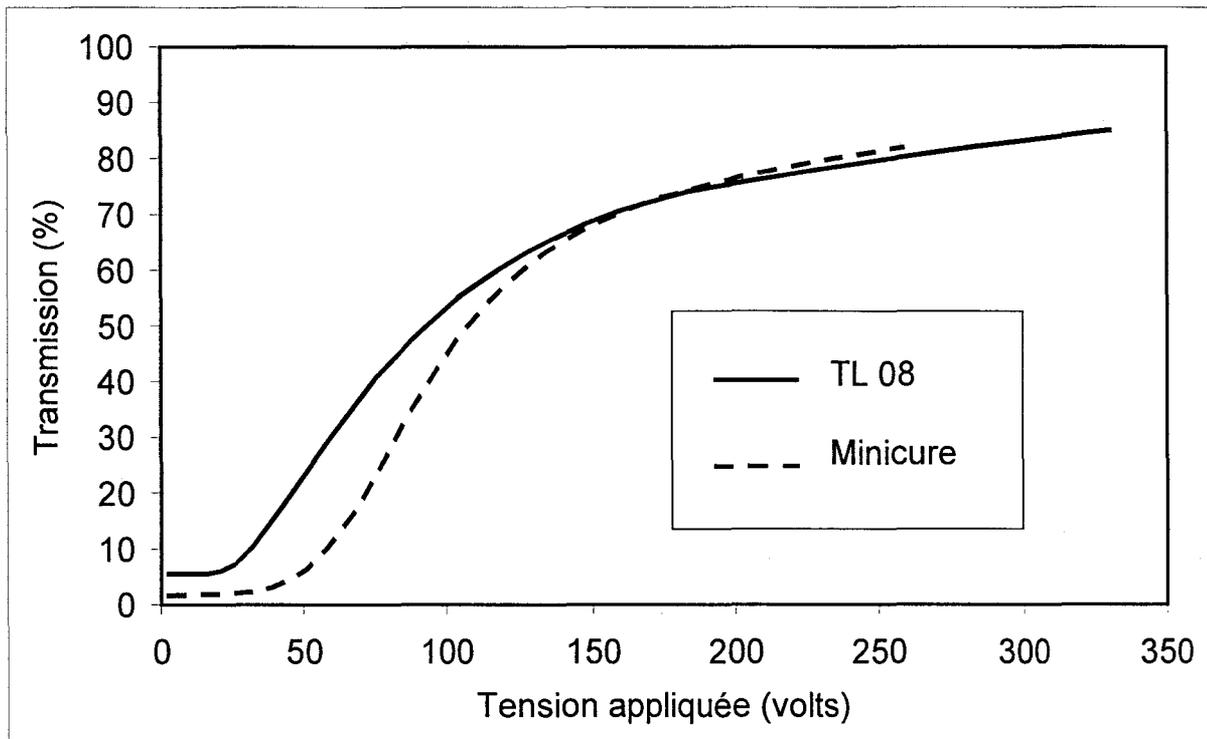
L'extrapolation donne un V₁₀ d'environ 50volts et un V₉₀ d'environ 290volts. Pour les échantillons polymérisés avec le Minicure nous ne pouvions appliquer que 260volts au maximum. Nous avons obtenu des valeurs de 50 et 160volts. Un point important à soulever ici concerne la lecture des valeurs de V₁₀ et de V₉₀. Comme nous l'avons vu lors de l'étude électro-optique, nous sommes confrontés à un problème de précision concernant la lecture des valeurs de V₁₀ et de V₉₀. Pour les essais réalisés avec la lampe TL08, nous avons pu appliquer une tension variant jusque 335volts. Même l'application de 335volts n'a pas permis d'obtenir des réponses électro-optiques présentant un plateau pour la transmission dans l'état on. Ainsi, l'incertitude sur la valeur de V₉₀ reste élevée. Celle sur la valeur de V₁₀ est moins influencée par ce problème. Si on tient compte de ces remarques, on peut donc estimer que le comportement électro-optique obtenu dans les deux cas est très proche.



Graph 38 : Extrapolation des valeurs de V_{10} et de V_{90} à $30\mu\text{m}$

C'est ce qu'on peut constater sur le graph 39 suivant représentant deux réponses électro-optiques d'échantillons d'épaisseur équivalente préparés à l'aide du Minicure et de la TL08. Si on avait appliqué une tension plus importante pour l'échantillon préparé sous Minicure, on aurait obtenu une réponse proche de celle observée pour l'échantillon préparé sous la lampe TL08. On constate que l'effet mémoire est plus important dans le cas de la lampe TL08. Cependant, il ne faut pas oublier qu'entre 260 et 350volts il y a eu d'autres cycles de tensions appliquées. Ces cycles supplémentaires expliquent une transmission dans l'état off supérieure dans le cas de l'emploi de la lampe TL08.

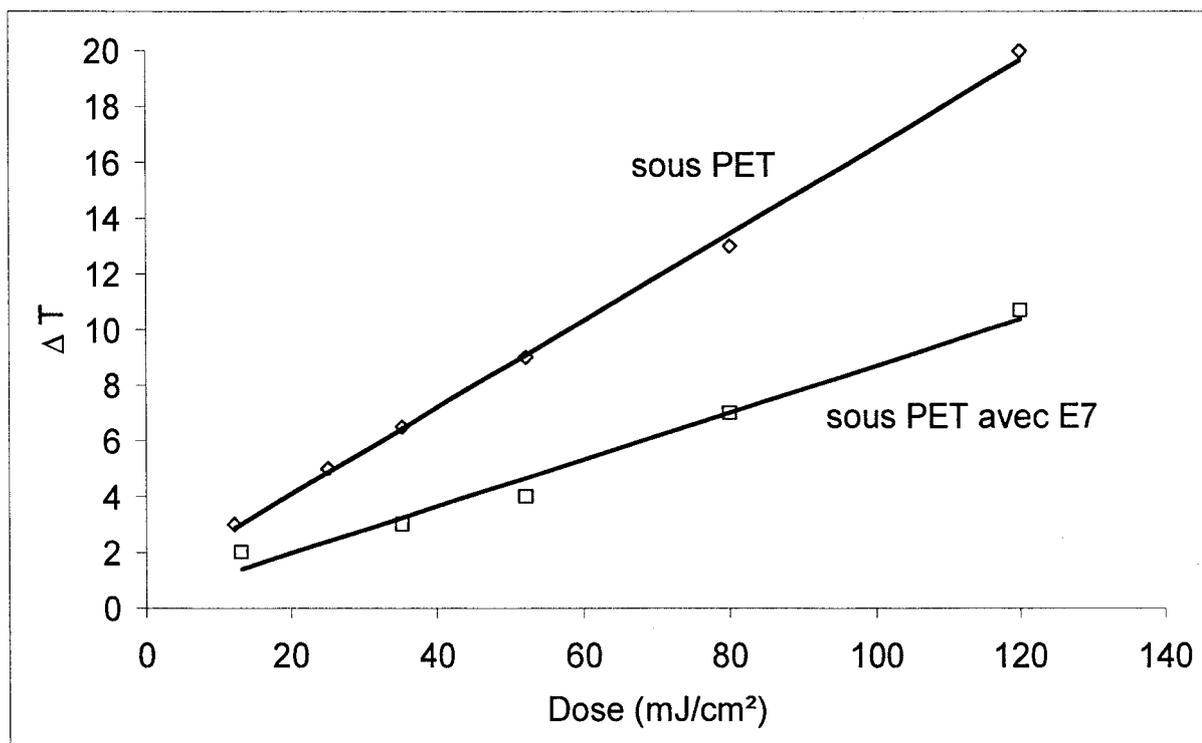
En conclusion, la réponse électro-optique des échantillons préparés avec la TL 08 est équivalente à celle des échantillons préparés à la même dose avec le Minicure. Cela montre bien que le temps d'exposition n'a pas d'influence directe sur les propriétés électro-optiques des composites élaborés sous le rayonnement UV. On remarque d'ailleurs que contrairement à la littérature, on n'observe pas l'influence de l'intensité de la lampe utilisée sur les propriétés électro-optiques. Bien évidemment, il convient également de considérer la chaleur apportée par les deux lampes. Comme nous l'avons souligné précédemment, le Minicure possède une lampe «chaude» par rapport à la TL08.



Graph 39 : Réponses électro-optiques d'échantillons préparés sous Minicure et sous la TL08 à $45\text{mJ}/\text{cm}^2$ (échantillon d'épaisseur équivalente, de 16 et $17\ \mu\text{m}$).

Nous avons donc réalisé une étude sous la lampe la plus chaude (Minicure) de la chaleur apportée par le rayonnement. Le graphe 41 présente les résultats obtenus. Nous nous sommes placés dans des conditions similaires aux irradiations pour la préparation des échantillons. Le capteur de température a été enfermé dans une poche constituée par un morceau de PET remplie de cristal liquide. Le PET permet de simuler la coupure de la chaleur du rayonnement et le cristal liquide, la répartition de chaleur. A titre de comparaison, la mesure de la chaleur apportée par le rayonnement sous PET mais sans cristal liquide a été également mesurée. Ces mesures ne nous donnent qu'une approximation de la chaleur absorbée sous le PET par le mélange réactionnel. Il donne néanmoins une bonne approche de la chaleur rayonnée.

L'élévation de température est proportionnelle à la dose appliquée. Entre 15 et $120\text{mJ}/\text{cm}^2$, elle varie entre 3 et 20°C sous PET seul et entre 2 et 10°C pour le système PET avec cristal liquide. Le cristal liquide absorbe donc bien une partie de la chaleur apportée par le rayonnement.



Graph 41 : Elévation de température en fonction de la dose appliquée (sous le Minicure).

Sur la gamme de dose utilisée pour les analyses électro-optiques (15-52mJ/cm²), l'élévation de température ne dépasse pas 4°C. Cette élévation de température est négligeable devant la température obtenue pendant la polymérisation. Cette faible différence de température ne peut pas être à l'origine de la différence des propriétés observées sous UV entre le Minicure et la TL 08.

Dans le cas du rayonnement UV, pour notre étude précédente à une dose de 45mJ/cm², les temps d'exposition au rayonnement sont dans un rapport 1 :250. Entre l'UV et l'EB, ce rapport ne dépasse pas 6. La différence des propriétés observées entre l'EB et l'UV peut donc difficilement être à mettre au crédit d'une différence de temps d'exposition.

Le raisonnement que nous avons suivi jusqu'ici montre que les facteurs susceptibles de jouer un rôle dans la différence des propriétés électro-optiques entre l'UV et l'EB et donc sur les réseaux formés dans chaque cas, sont la température apportée par le rayonnement et l'amorçage (influence de la présence ou non du photo-amorceur). Dans le cas du bombardement électronique, l'enregistreur de température a été endommagé par les électrons accélérés. Aucune données expérimentales ne sont donc disponibles pour

l'EB. Malgré tout, la chaleur apportée par le rayonnement en conditions adiabatiques est donnée en première approximation par le rapport Dose/ ΔC_p . Le ΔC_p étant compris entre 1 et 2 pour un polymère, sur une gamme de dose de 60 à 120kGy, l'élévation de température pour l'EB peut être comprise entre 30 et 60 voire 60 et 120°C. La chaleur apportée par le rayonnement serait donc très supérieure au cas UV.

De plus, le PET utilisé pour le bombardement électronique est de 50 μ m alors qu'il est de 100 μ m pour le rayonnement ultraviolet.

Cela peut avoir deux conséquences thermiques :

- tout d'abord comme ce PET est deux fois moins épais pour l'EB, il permet un échauffement par le rayonnement du mélange précurseur du composite plus important,
- Ensuite, l'évacuation de la chaleur due au rayonnement et surtout à la polymérisation peut être différente. Sous UV, le PET étant «épais» la chaleur diminuera lentement alors que sous EB, le PET étant de plus faible épaisseur, la chaleur s'évacuera beaucoup plus rapidement. L'élaboration du réseau dans les deux cas risque fortement de se faire dans des conditions thermiques différentes et donc de mener à un réseau différent.

EXTENSIONS

DE

L'ETUDE

I) COMPARAISON UV / EB SUR UN MONOMERE SIMPLE

1) Motivation de l'étude

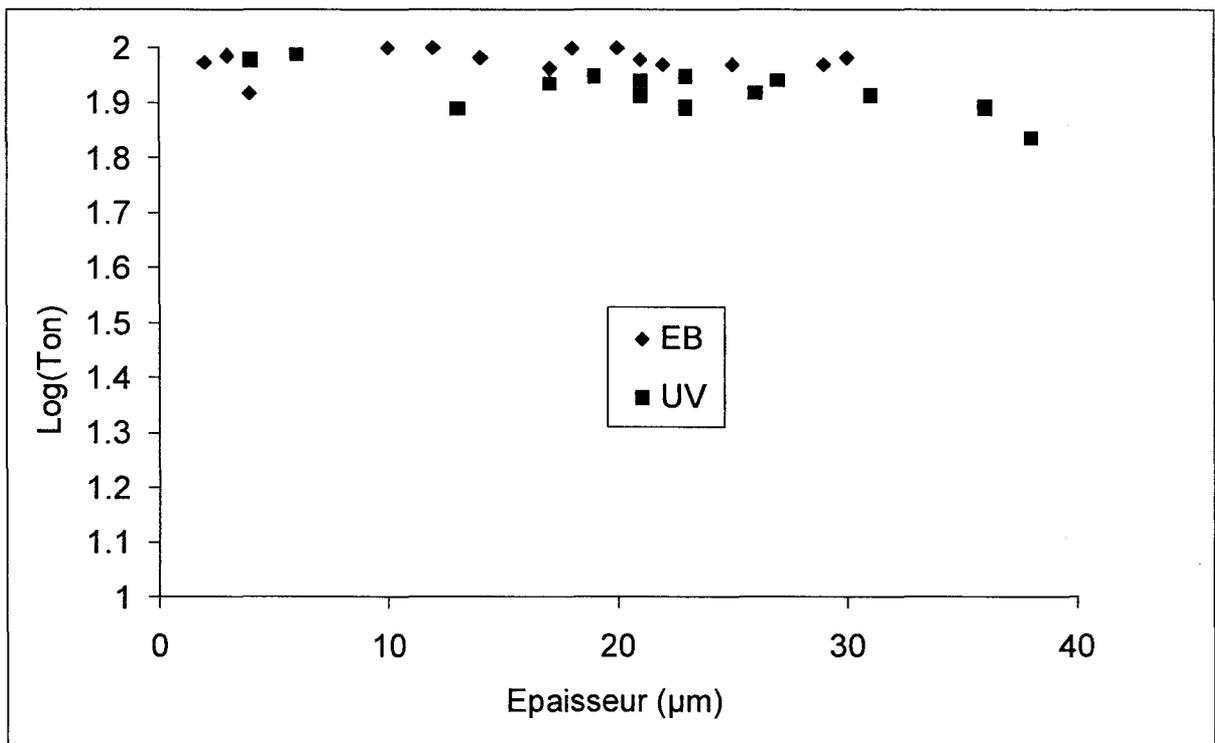
Les différences significatives que nous avons observées dans l'étude principale précédente concerne un mélange précurseur commercial constitué de plusieurs monomères di- et tri-fonctionnels. On peut se poser la question de savoir si ce type de comportement est de nature particulière, ou si la technique de préparation par bombardement électronique pouvait systématiquement apporter une meilleure performance électro-optique ; c'est à dire des tensions seuil et de saturation plus faibles pour des niveaux de transmission dans l'état on et dans l'état off équivalents.

Nous avons donc réalisé une étude électro-optique sur un monomère acrylique simple, précurseur de la matrice polymère des composites. Nous avons utilisé la même formulation que précédemment : 70% de cristal liquide E7 et 30% de précurseur de la matrice. Le précurseur utilisé est le TPGDA.

2) Résultats

Sous bombardement électronique, nous avons appliqué une dose de 105kGy. Cela correspond à une conversion proche de 70%. Sous rayonnement ultraviolet, nous avons utilisé une dose de 20mJ/cm² fournissant une conversion de l'ordre de 60%, donc légèrement inférieure à la préparation sous EB. Les échantillons ont été préparés et étudiés du point de vue de leurs propriétés électro-optiques comme pour l'étude précédente.

Sur le graphe 42 sont représentées les variations du logarithme du Ton en fonction de l'épaisseur pour des échantillons préparés sous UV-2% et sous EB.

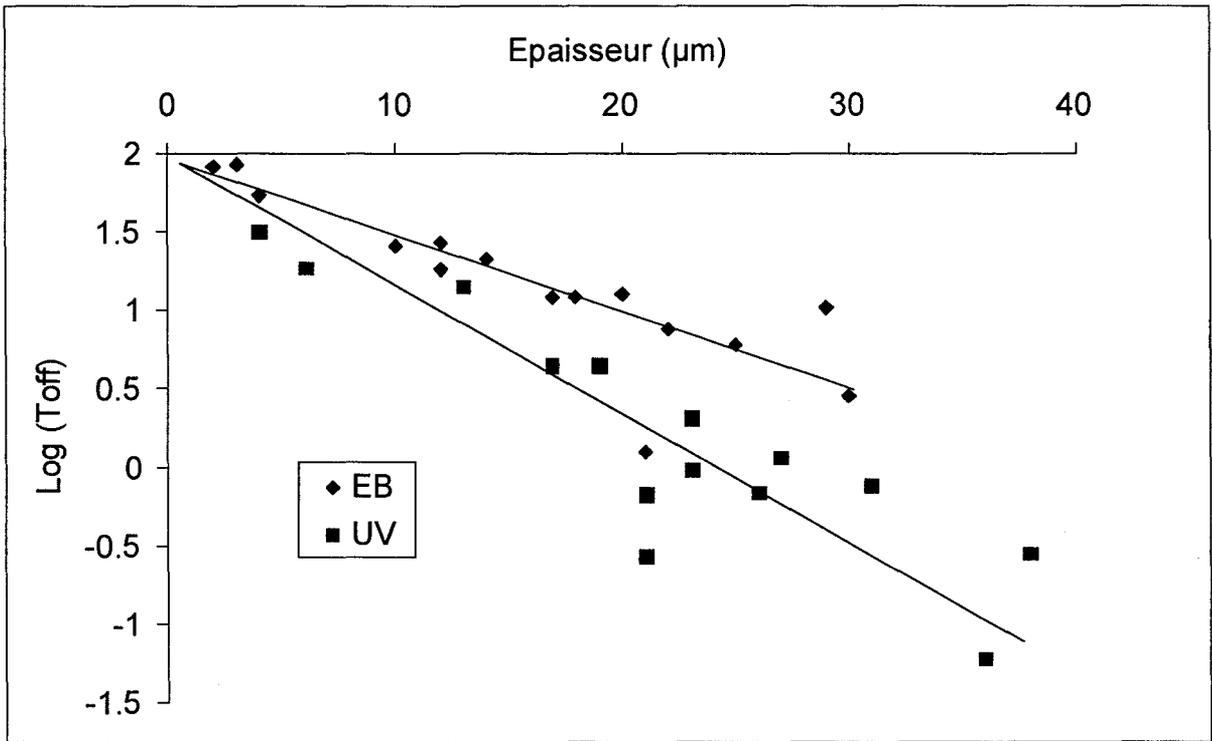


Graph 42 : Variation du logarithme de Ton en fonction de l'épaisseur pour le système E7 / TPGDA (7/3)

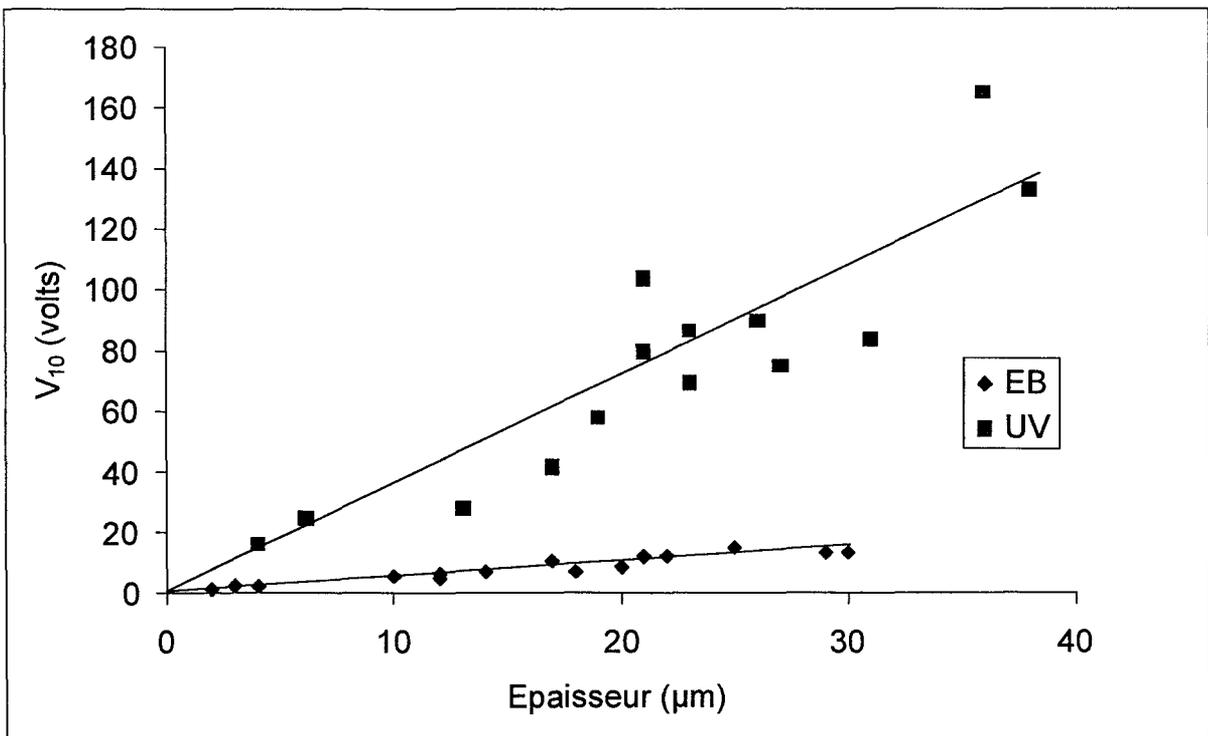
Les transmissions dans l'état on sont dans les deux cas supérieures à 80%. Elles sont légèrement supérieures dans le cas de l'EB aux alentours de 90%. L'accord des indices de réfraction est donc bien réalisé sur toute la gamme d'épaisseur.

Le graphe 43 montre les variations du logarithme du Toff initial avec l'épaisseur des échantillons.

Ce système vérifie bien sous UV et sous EB la linéarité du logarithme de la transmission dans l'état off en fonction de l'épaisseur. Le Toff dans le cas des échantillons préparés sous UV est légèrement plus faible que sous EB.

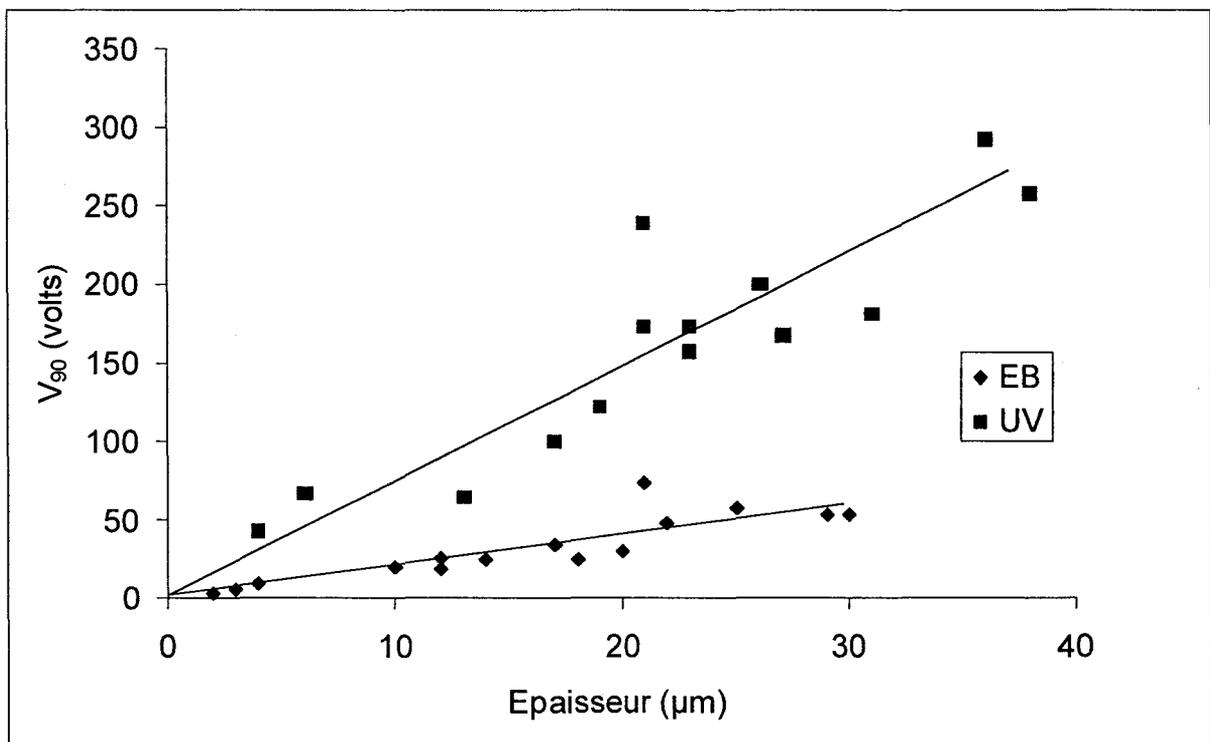


Graph 43 : Variation du T_{off} en fonction de l'épaisseur pour le système E7 / TPGDA (7/3)



Graph 44 : Variation du V_{10} en fonction de l'épaisseur pour le système E7 / TPGDA (7/3)

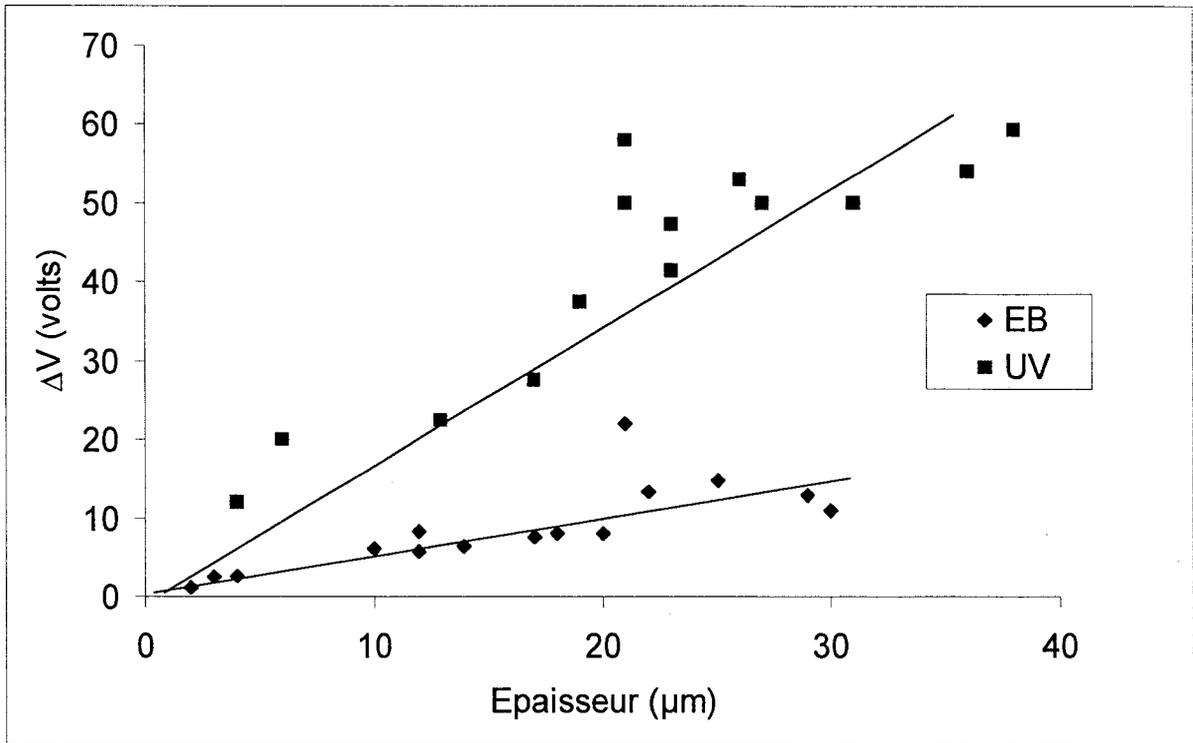
Comme pour le système E7/ASX-95/TPGDA, on constate que les transmissions dans les états on et off sont dans le même ordre de grandeur.



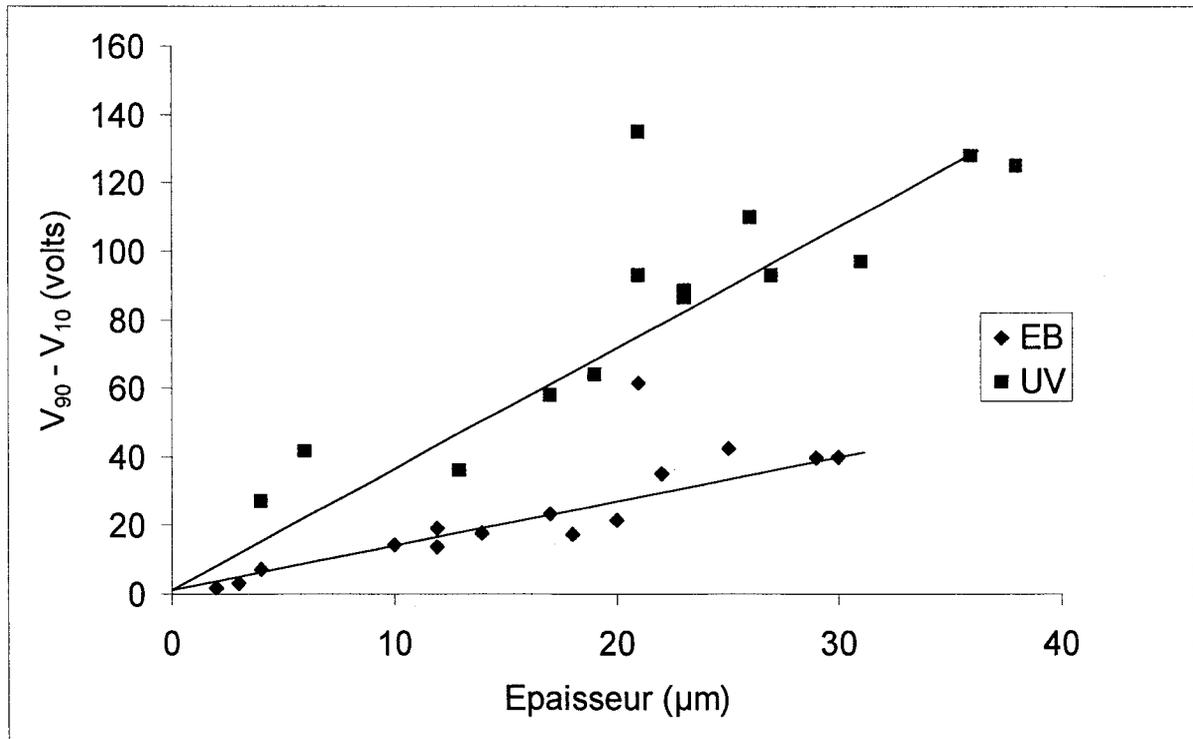
Graph 45 : Variation du V_{90} en fonction de l'épaisseur pour le système E7 / TPGDA (7/3)

Intéressons nous maintenant aux valeurs de tension seuil et de saturation présentées sur les graphes 44 et 45 et à la variation de l'hystérésis du graphe 46.

La tendance est significative. L'hystérésis, les tensions seuil et de saturation, sont beaucoup plus faibles pour les échantillons préparés par bombardement électronique. La différence $V_{90}-V_{10}$ augmente également avec l'épaisseur des échantillons pour le bombardement électronique et le rayonnement UV. Les valeurs pour l'UV sont là encore plus élevées que pour l'EB. On retrouve donc bien le comportement général observé pour le système E7/ASX-95/TPGDA. La dispersion des valeurs obtenues pour les échantillons préparés sous rayonnement UV est plus importante que pour ceux réalisés sous bombardement électronique. Le bombardement électronique apparaît donc bien comme la méthode de prédilection pour la préparation de composites polymères / cristaux liquides.



Graph 46 : Variation de l'hystérésis en fonction de l'épaisseur pour le système E7 / TPGDA (7/3)



Graph 47 : Variation de la différence $V_{90} - V_{10}$ en fonction de l'épaisseur pour le système E7 / TPGDA (7/3)

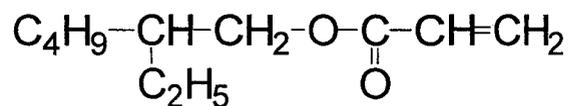
II) ETUDE ELECTRO-OPTIQUE D'ECHANTILLONS PREPARES SOUS EB A PARTIR DE MONOMERES ACRYLIQUES A FONCTIONNALITE VARIABLE

I) Choix des monomères

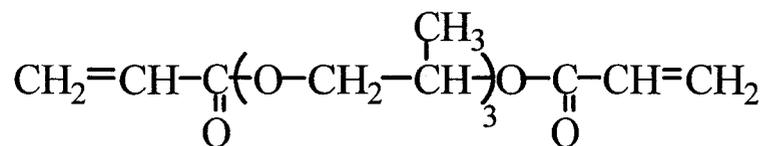
Le point de départ de cette étude est d'étudier les performances électro-optiques de systèmes simples connus de fonctionnalité différente. Nous avons préparé des composites polymères / cristaux liquides à partir de monomères acryliques capables de fournir des réseaux différents par la taille entre nœuds de réticulation. Nous avons choisi des monomères de tailles et compositions chimiques assez voisines afin d'obtenir des propriétés d'interface polymère / cristal liquide similaires.

Pour cette étude nous avons choisi d'utiliser

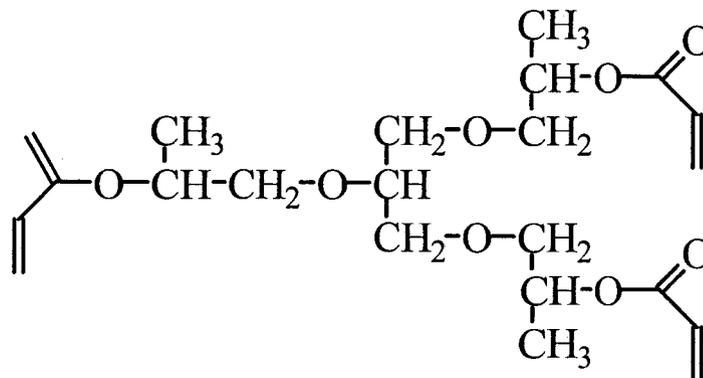
- * un monomère monofonctionnel : le 2-ethyl hexyl acrylate noté 2-EHA.
- * un monomère difonctionnel : le TPGDA.
- * un monomère trifonctionnel : le glyceryl propoxy triacrylate noté GPTA.



2-EHA



TPGDA



GPTA

Les monomères sont utilisés seuls avec le cristal liquide en proportion 30 / 70 ou en mélanges en proportion massique 15 / 15 / 70.

La méthode de polymérisation-réticulation retenue est le bombardement électronique qui nous a fourni une meilleure performance électro-optique lors de l'étude concernant le mélange E7 / ASX-95 / TPGDA et E7 / TPGDA. Nous avons appliqué une dose élevée afin d'obtenir un système chimiquement stable et une conversion maximale. Nous avons choisi d'utiliser une dose voisine de 105kGy.

2) Conversion des systèmes

Nous avons donc calculé par spectroscopie infrarouge, la conversion en fonctions acryliques des différents mélanges pour une dose de 105kGy appliquée en une seule fois.

Dans le tableau suivant sont regroupés les résultats obtenus (moyenne de 2 à 5 valeurs par mélange) :

E7/2-EHA (70/30)	16 %
E7/2-EHA/TPGDA (70/15/15)	32%
E7/2-EHA/GPTA (70/15/15)	43%
E7/TPGDA (70/30)	71%
E7/TPGDA/GPTA (70/15/15)	82 %
E7/GPTA (70/30)	85 %

Les conversions calculées suivent un ordre cohérent dans la mesure où l'on peut s'attendre dans un milieu dilué par 70% de cristal liquide à l'obtention d'un taux de conversion d'autant plus élevé que la fonctionnalité moyenne dans le mélange est plus élevée. En effet, les fonctions réactives sont diluées dans le cristal liquide. Plus le nombre de fonctions acryliques est important plus la probabilité qu'un radical en croissance puisse trouver une fonction n'ayant pas encore réagi est grande.

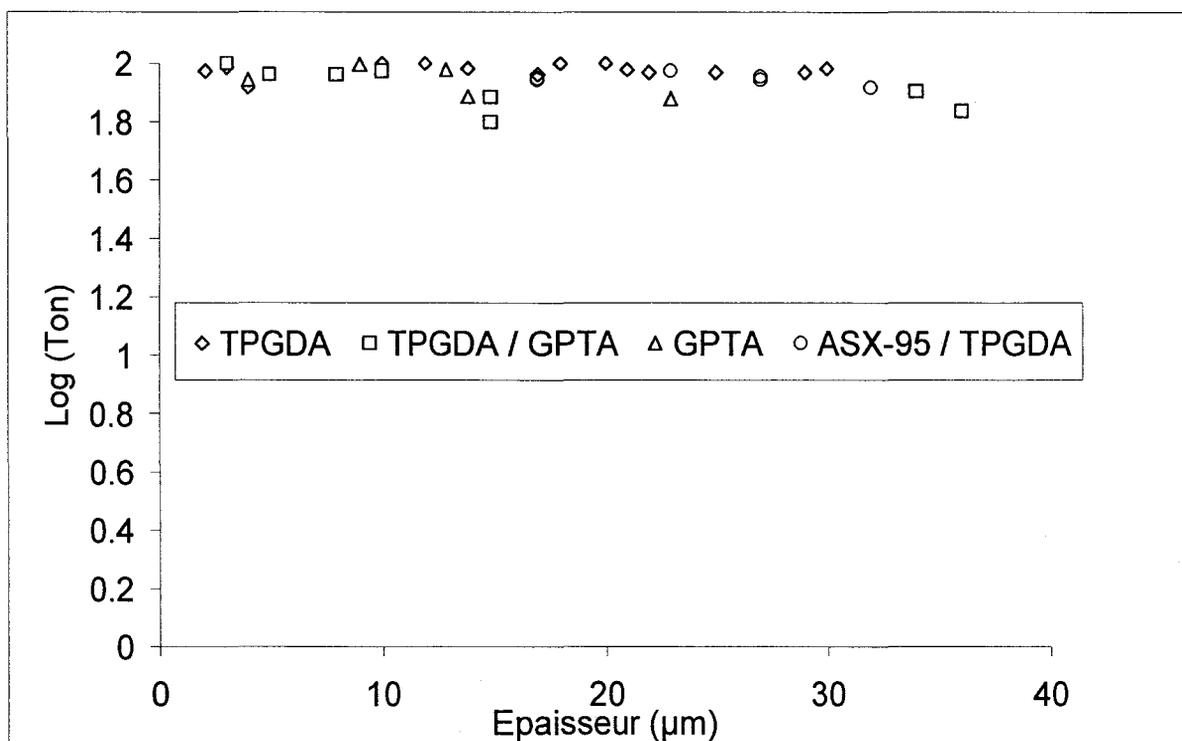
Le mélange E7/2-EHA n'a pas donné une séparation de phases et n'est donc pas utilisable pour les mesures électro-optiques. Les autres mélanges ont tous donné lieu à une séparation de phases. Nous avons retenu les mélanges dont la conversion était supérieure à 70% correspondant à des masses molaires du polymère élevées (M_n de l'ordre de 10^5 g/mole)

3) Résultats de l'étude électro-optique

Les échantillons ont été préparés et étudiés de manières identiques aux études précédentes. Sur les différents graphes ont été reportées les valeurs obtenues pour le système E7 / ASX-95 / TPGDA. En effet, on peut directement comparer l'étude du mélange des monomères «simples» avec le mélange E7 / ASX-95 / TPGDA, l'ASX-95 étant constitué de 25% de GPTA et de 75% d'un polyester triacrylique. Ce polyester est une molécule de masse molaire importante et de grande taille par rapport aux monomères acryliques utilisés. Par rapport au mélange E7 / TPGDA / GPTA on peut considérer que l'on remplace simplement 75% du GPTA présent par un monomère acrylique espaceur de grande taille.

a) Comparaison des propriétés obtenues pour les monomères acryliques modèles

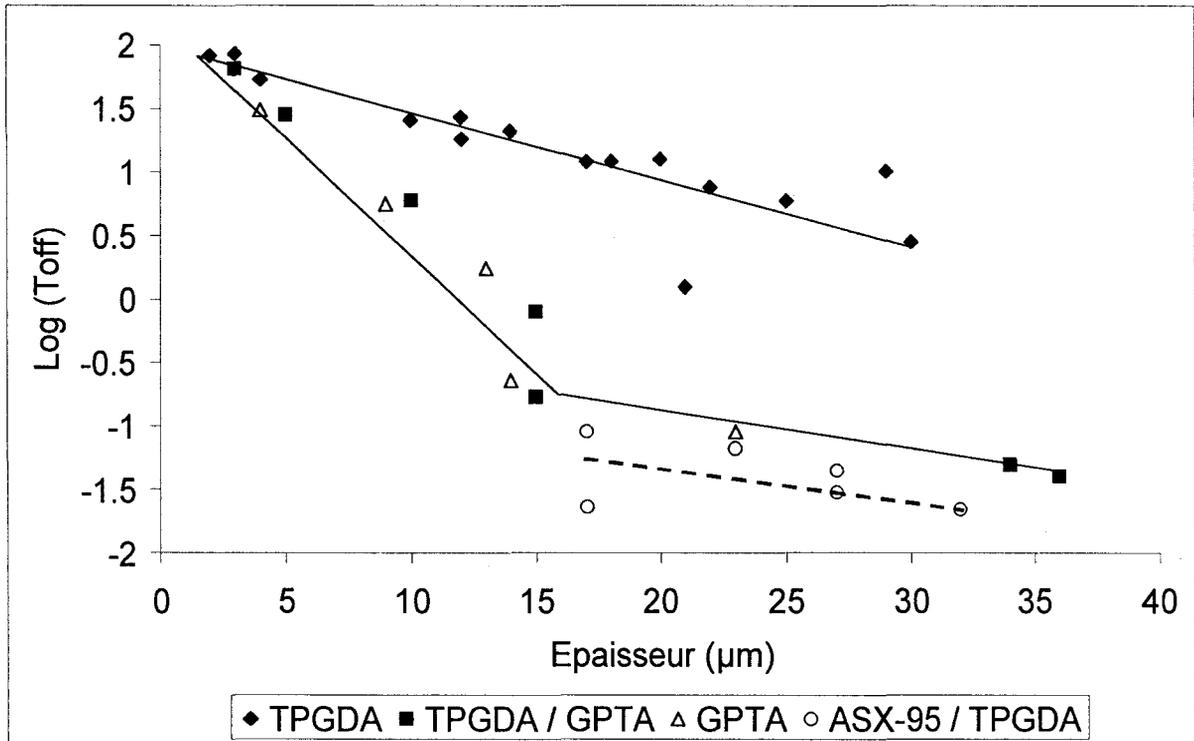
Sur le graphe 48 sont représentées les valeurs de T_{on} pour les systèmes E7 / TPGDA, E7 / TPGDA / GPTA, E7 / GPTA et E7 / TPGDA / ASX-95.



Graph 48 : Variation du log (Ton) en fonction de l'épaisseur (mélanges contenant 70% en masse de E7).

Pour les quatre systèmes, elles sont supérieures à 80% et proches de 100% pour le système E7 / TPGDA. La condition d'accord des indices de réfraction est bien remplie sur toute la gamme d'épaisseur considérée.

Le graphe 49 suivant montre les variations des valeurs du logarithme de Toff avec l'épaisseur. Cette variation est linéaire sur toute la gamme d'épaisseur (0-30μm) pour le système E7 / TPGDA et est extrapolée à 100% à épaisseur nulle. Pour les systèmes E7 / TPGDA / GPTA et E7 / GPTA, les valeurs de Toff sont comparables pour les deux systèmes. La variation est linéaire entre 0 et 15μm et est également extrapolée à 100% à épaisseur nulle. Par contre, au-dessus de 15μm nous avons un effet de diffusion multiple et une cassure de la linéarité de la variation du log(Toff).

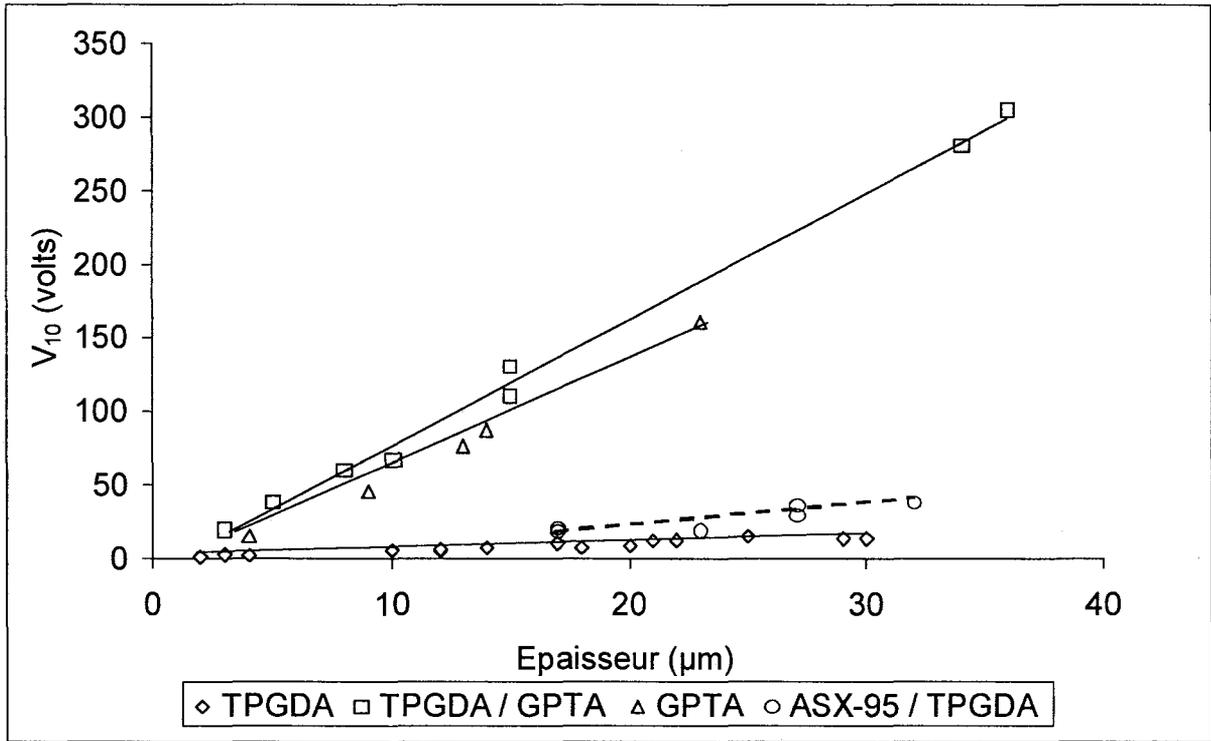


Graph 49 : Variation du log (T_{off}) en fonction de l'épaisseur

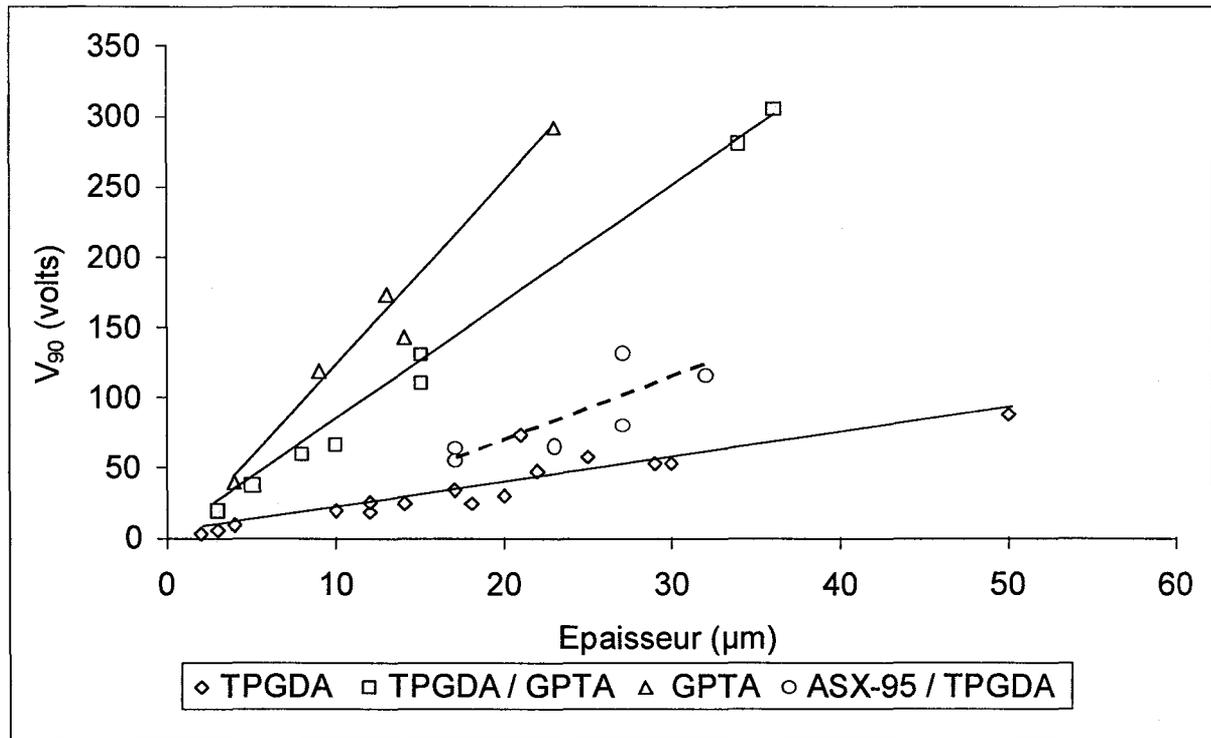
Les variations de la tension seuil et de saturation sont représentées sur les graphes 50 et 51. On constate une augmentation des valeurs pour les quatre systèmes avec l'épaisseur.

Pour une épaisseur donnée,

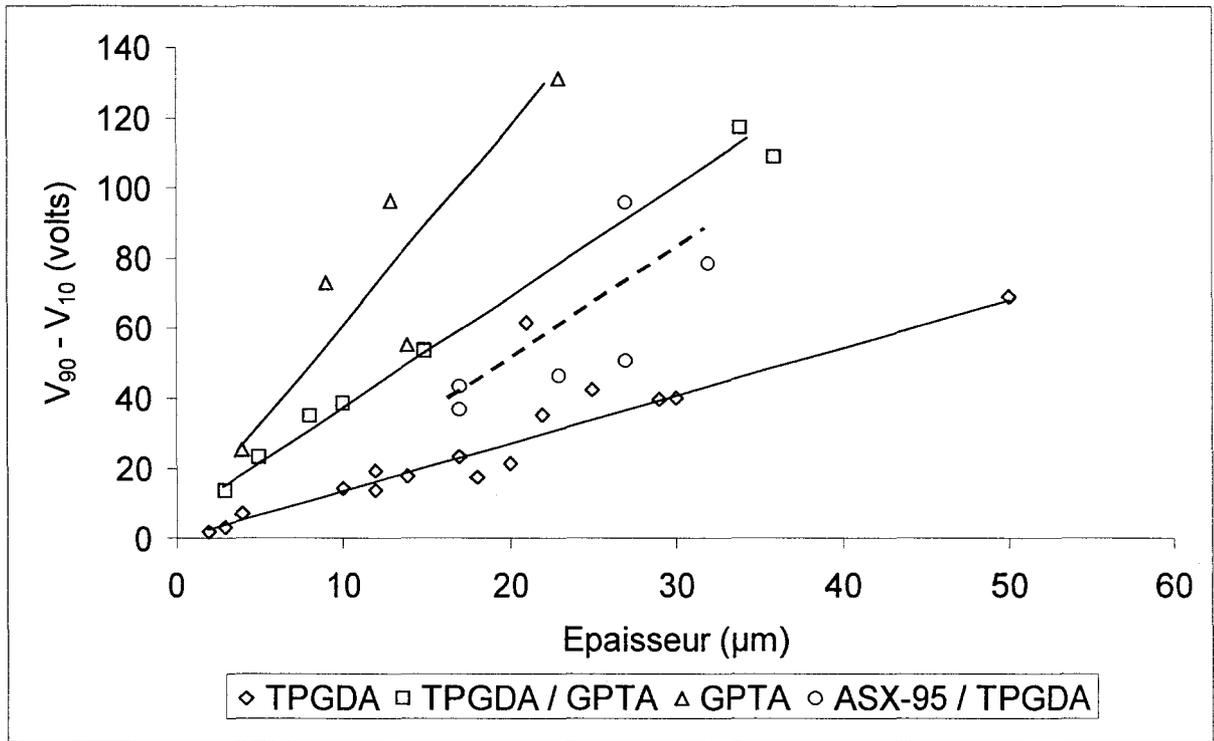
- les valeurs de tension seuil sont équivalentes pour les systèmes E7 / TPGDA / GPTA et E7 / GPTA et plus faibles pour le système E7 / TPGDA,
- les valeurs de tension de saturation sont dans l'ordre croissant suivant : système E7 / TPGDA, E7 / TPGDA / GPTA et E7 / GPTA.



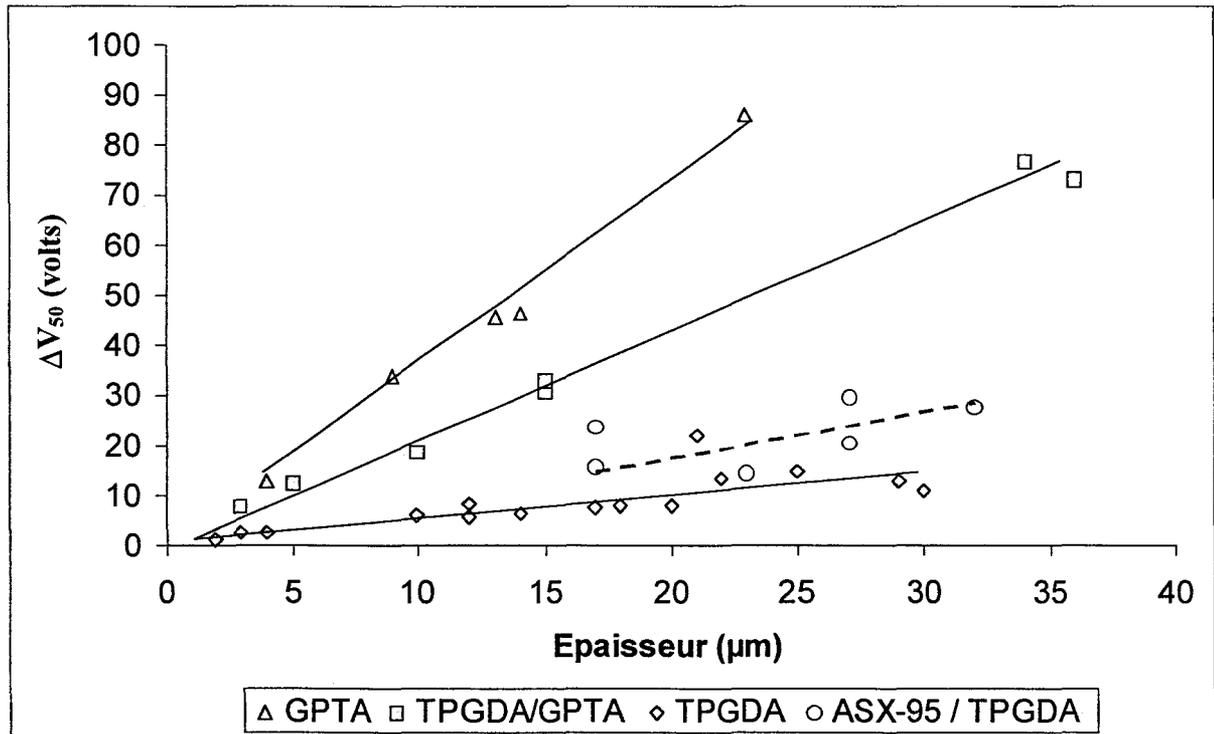
Graph 50 : Variation de la tension seuil V_{10} en fonction de l'épaisseur (mélanges contenant 70 % de E7).



Graph 51 : Variation de la tension seuil V_{90} en fonction de l'épaisseur (mélanges contenant 70 % de E7).



Graph 52 : Variation de la différence $V_{90} - V_{10}$ en fonction de l'épaisseur (mélanges contenant 70 % de E7).



Graph 53 : Variation de l'hystérésis en fonction de l'épaisseur (mélanges contenant 70 % de E7).

Sur les graphes 52 et 53 sont représentées les variations de la différence $V_{90}-V_{10}$ et de l'hystérésis avec l'épaisseur pour les quatre systèmes. Pour une épaisseur donnée :

- les valeurs de la différence $V_{90}-V_{10}$ sont dans l'ordre croissant suivant : système E7 / TPGDA, E7 / TPGDA / GPTA et E7 / GPTA.
- les valeurs de l'hystérésis sont dans le même ordre croissant suivant : système E7 / TPGDA, E7 / TPGDA / GPTA et E7 / GPTA.

b) Discussion des résultats

On peut noter deux caractéristiques principales concernant les résultats précédents.

D'une part, concernant le T_{off} , on peut distinguer deux cas. Le système E7 / TPGDA dont le T_{off} est supérieur à 5-10% aux alentours de $15\mu\text{m}$ et les systèmes E7 / TPGDA / GPTA et E7 / GPTA dont le T_{off} reste inférieur à 1% au-dessus de $15\mu\text{m}$. Cela indique une meilleure séparation de phases dans le deuxième cas, qui contribue à une meilleure opacité des échantillons dans l'état off. Cette opacité plus importante peut notamment être causée par une taille des objets diffusants plus petits et plus nombreux.

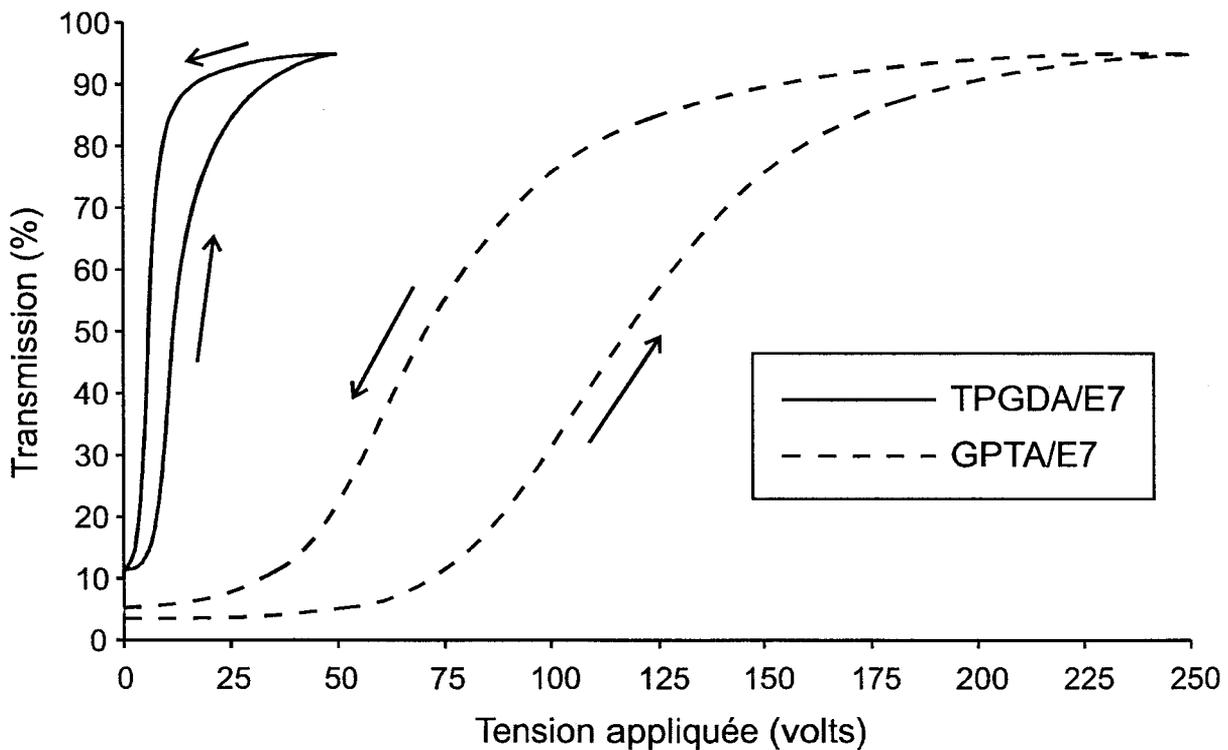
D'autre part, pour une épaisseur donnée, les valeurs de tension seuil, de saturation, d'hystérésis sont dans l'ordre croissant suivant : système E7 / TPGDA, E7 / TPGDA / GPTA et E7 / GPTA.

Nous avons vu que pour chaque système les conversions respectives sont de 71, 82 et 85 %. On a des systèmes dont la conversion augmente avec la fonctionnalité moyenne du mélange précurseur de départ. De plus, on peut supposer que le réseau formé, va être de plus en plus réticulé avec la fonctionnalité moyenne plus élevée des mélanges de départ. Cela peut conduire comme cela a déjà été observé dans la littérature à une taille de domaines diffusants plus petite et expliquerait ainsi les valeurs plus élevées de tension seuil, de saturation avec la fonctionnalité moyenne des échantillons.

L'augmentation de l'hystérésis semble plus difficile à lier à la taille des domaines diffusants. Elle dépend principalement de l'interface domaines cristaux liquides / polymère et de la distribution de la taille des domaines.

De plus, pour une épaisseur donnée, on a une augmentation de la différence $V_{90}-V_{10}$ avec la fonctionnalité moyenne des mélanges de départ. Cela peut traduire une répartition plus large de la taille des domaines diffusants. Et donc ainsi une hétérogénéité de morphologie plus grande. Deux facteurs qui ne sont pas forcément liés apparaissent jouer un rôle essentiel dans les propriétés obtenues. Non seulement la densité de réticulation du réseau formé mais aussi l'homogénéité du réseau formé.

Le graphe 54 montre un exemple de réponses électro-optiques des systèmes de plus faible et de plus forte fonctionnalité moyenne. Elle résume bien les différents résultats obtenus.



Graph 54 : Comparaison de la réponse électro-optique d'échantillons d'épaisseur comparable (13 et 14 μm) préparés à partir des systèmes E7/ TPGDA et E7 / GPTA (7/3).

c) Comparaison des monomères «modèles» au mélange

E7 / ASX-95 / TPGDA

Nous avons vu précédemment que le mélange E7 / ASX-95 / TPGDA est intuitivement proche du mélange E7 / GPTA / TPGDA. On remplace en fait une molécule acrylique trifonctionnelle de faible masse molaire par une autre molécule de masse molaire et de taille plus importante. Cela revient donc à modifier la longueur de l'espaceur entre les nœuds de réticulation créés pendant la polymérisation.

Concernant le Ton, on constate qu'il atteint une valeur proche de 90% sur la gamme d'épaisseur balayée. L'accord entre les différents indices de réfraction est bien vérifié.

Le Log (T_{off}) suit une loi linéaire entre 17 et 32μm, et les valeurs observées sont proches des valeurs communes obtenues pour les mélanges E7 / TPGDA / GPTA et E7 / GPTA sur la même gamme d'épaisseur.

Les valeurs de tension seuil et de saturation suivent également une loi linéaire avec l'épaisseur des échantillons. Pour une épaisseur donnée, elles sont systématiquement comprises entre les valeurs obtenues pour les systèmes E7 / TPGDA et E7 / TPGDA / GPTA. Elles sont d'ailleurs proches de celles obtenues pour le mélange E7 / TPGDA. L'incorporation d'une partie d'un monomère trifonctionnel de grande taille à la place du GPTA dans le mélange E7 / TPGDA / GPTA, fournit des tensions seuil et de saturation plus faibles. Une hypothèse d'explication peut être envisagée à partir du réseau formé et de la morphologie des systèmes. On peut supposer que l'augmentation de la fonctionnalité du mélange monomère de départ donne un réseau plus dense et certainement plus hétérogène. Le remplacement d'une partie du GPTA par une molécule qui constitue un espaceur plus grand risque de former un réseau qui sera moins dense que celui obtenu pour le système préparé avec le mélange E7 / TPGDA / GPTA. On peut imaginer que la taille moyenne des domaines cristaux liquides sera plus élevée, ce qui expliquerait la diminution des tensions seuil et de saturation.

Les valeurs concernant la différence $V_{90}-V_{10}$ et ΔV_{50} suivent la même tendance. Pour une épaisseur donnée, ces valeurs sont comprises entre celles des systèmes E7 /

TPGDA et E7 / TPGDA / GPTA. Ces valeurs sont, là aussi, proches de celles obtenues pour le mélange E7 / TPGDA.

Les résultats observés semblent montrer que l'incorporation d'un monomère «espaceur» dans un mélange de monomères di- et trifonctionnel améliore les propriétés électro-optiques. On observe un T_{on} et un T_{off} équivalents mais des tensions seuil et de saturation plus faibles. Les valeurs d'hystérésis et la différence $V_{90}-V_{10}$ sont également réduites.

CONCLUSION GENERALE

L'étude présentée dans ce manuscrit a pour but la comparaison de deux méthodes de préparation de composites polymères / cristaux liquides par polymérisation sous rayonnement ultraviolet ou sous bombardement électronique. Il s'agit d'une étude tout à fait originale car l'utilisation du bombardement électronique reste peu utilisée par les différents groupes de travail sur le sujet.

Pour cette étude, nous avons utilisé un mélange initial homogène constitué d'un cristal liquide nématique couramment utilisé dans la préparation de ce type de matériaux et un mélange commercial de monomères et d'oligomères acryliques comme précurseurs de la matrice polymère. Dans les deux cas, un réseau polymère est obtenu après la polymérisation.

Ce manuscrit présente notre approche en deux étapes :

☞ Dans un premier temps, *l'étude indépendante* des propriétés de films PDLC préparés par polymérisation sous UV et sous EB en fonction de la dose d'irradiation et/ou de l'épaisseur des échantillons.

☞ Dans un deuxième temps, *la comparaison* des deux méthodes de préparation à travers l'étude précédente.

Notre approche expérimentale a été la suivante :

Dans un premier temps, pour les systèmes préparés sous rayonnement ultraviolet et sous bombardement électronique, nous avons réalisé l'étude des propriétés électro-optiques obtenues en fonction de la dose d'irradiation appliquée et nous avons suivi les cinétiques de conversion et la conversion finale des systèmes par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Ensuite, dans un deuxième temps, à partir des résultats obtenus, nous avons mis en place différentes méthodes d'analyses complémentaires (DSC, DDL, MEB) afin de comprendre les différences observées.

L'étude électro-optique a montré des différences significatives entre les résultats obtenus par les deux méthodes de polymérisation. Pour des transmissions proches dans l'état on et dans l'état off, les tensions d'adressage sont beaucoup plus faibles, à une épaisseur donnée et pour une conversion équivalente, pour les films préparés sous bombardement électronique que pour ceux préparés sous rayonnement ultraviolet.

L'étude par spectroscopie infrarouge nous a donné l'allure des évolutions des conversions en fonction acrylique en fonction de la dose d'irradiation en UV et en EB. Pour la polymérisation sous rayonnement UV et EB, elle a révélé des taux de conversion supérieurs à 90%. Elle a également montré l'influence de l'incorporation du cristal liquide sur la cinétique du précurseur de la matrice pure.

L'analyse par MEB a révélé une structure de type « swiss cheese », c'est à dire une morphologie de type gouttelettes, largement rencontrée dans ce type de composites polymères / cristaux liquides fonctionnant en mode normal. Aucune distinction de taille des inclusions entre les deux méthodes de préparation n'a cependant pu être mise en évidence. Cette étude a cependant montré une structure fracturée et irrégulière pour l'UV et lisse et régulière pour l'EB.

L'analyse par DSC a révélé une différence significative des températures de transition nématique-isotrope qui semble signifier que le réseau créé sous UV est plus dense que celui créé sous EB. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par l'analyse DDL, qui montre que le système préparé sous rayonnement ultraviolet possède une taille de centres diffusants inférieure à celui préparé sous bombardement électronique.

L'origine de la différence de réseau formé par les deux types de polymérisation ne provient vraisemblablement pas d'une différence de temps d'exposition sous le type de

rayonnement utilisé. Ceci a d'ailleurs été vérifié pour une polymérisation sous UV avec des temps d'expositions très différents.

Contrairement à ce qu'on pouvait attendre en observant une différence significative des comportements électro-optiques, la différence entre les deux méthodes de polymérisation ne s'explique pas facilement par les causes qu'on aurait pu invoquer a priori comme les plus influentes. Le facteur ou les facteurs responsables de ce comportement particulier sous EB apparaît difficile à déterminer.

Deux pistes restent susceptibles d'expliquer cette différence.

La première concerne la température apportée par le rayonnement qui semble être suffisante différente entre les deux techniques de polymérisation pour conduire à l'élaboration de réseaux différents. L'étude de l'hétérogénéité du réseau par analyse mécanique dynamique et par taux de gonflement permettrait sans aucun doute d'obtenir de précieux renseignements sur cette comparaison.

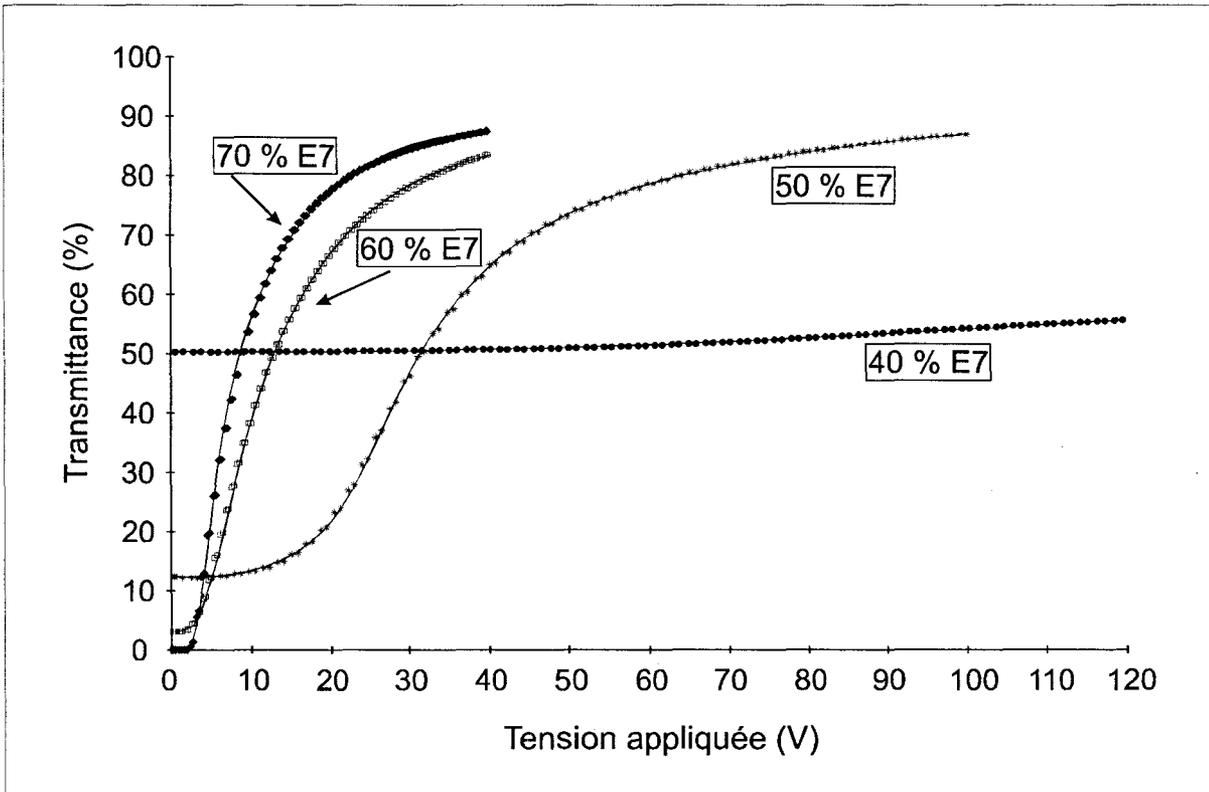
La seconde piste d'investigation concerne la présence du photo-amorceur dans le cas du rayonnement ultraviolet. La façon dont celui-ci se répartit après la séparation de phases ainsi que l'influence du cristal liquide sur l'efficacité n'ont pas été étudiées et peuvent également conduire à l'élaboration de réseaux différents.

L'étude d'un mélange plus simple constitué par le E7 / TPGDA a montré un comportement similaire à celui de notre mélange E7 / ASX-95 / TPGDA. On a notamment obtenu des tensions d'adressage plus faibles par bombardement électronique. Cela montre que les résultats précédents ne constitue pas un cas particulier et semble être extrapolables à d'autres systèmes acryliques. Le bombardement électronique apparaît donc bien comme une technique de préparation privilégiée par rapport au rayonnement ultraviolet pour la réalisation de composites polymères / cristaux liquides par séparation de phases induite par polymérisation.

Enfin la dernière partie du manuscrit donne une extension tout à fait motivante à notre travail. L'étude préliminaire des performances électro-optiques en fonction de l'influence de la fonctionnalité moyenne des monomères acryliques précurseurs de la matrice polymère, donnent des résultats très prometteurs. Il s'agit d'une étude

particulièrement originale concernant des films PDLC préparés par bombardement électronique. Une étude de l'optimisation des propriétés des films PDLC en fonction de la chimie des monomères acryliques utilisés (fonctionnalité, taille des espaceurs, rapport de réactivité des monomères...) constitue une excellente base de travail à la continuation du projet de préparation de films PDLC par bombardement électronique.

Annexe1



Réponses électro-optiques de films PDLC pour une dose de 60kGy : mélanges E7 / ASX-95 : TPGDA (70/15/15) où le pourcentage de E7 varie de 40 à 70% et le rapport ASX-95/TPGDA est constant et vaut 1.

REFERENCES

1. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge (1992).
2. P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals – Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, London (1995).
3. *Liquid Crystals in the nineties and beyond*, S. Kumar (ed.), World Scientific, Singapore (1995).
4. P. G. De Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd edition, Clarendon Press Oxford (1995).
5. *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (eds.), Wiley-VCH, Weinheim (1998).
6. *Polymer Liquid Crystals*, A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer (eds.), Academic Press, New York (1982).
7. B. Scheuble, *Kontakte* (Darmstadt), SID (1989).
8. D. Coates, *J. Mater. Chem.* **5**, 2063-2072 (1995).
9. J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead, B. G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165**, 511-532 (1988).
10. P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
11. L. Zeyong, S. D. Heavin, B. M. Fung, *SPIE* **1665**, 13-19 (1992).
12. D. A. Higgins, *Adv. Mat.* **12**, 251-264 (2000).
13. Chapitre 11 : *Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals* dans *The Optics of thermotropic Liquid Crystals*, S. Eston, R. Sambles (eds.), Taylor & Francis, London (1998).
14. 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).
15. G. P. Crawford, S. Zumer, *Liquid Crystals in Complex Geometries*, Taylor & Francis, London (1996).

16. L. Boutelier, P. Le Barny, *Liq. Cryst.* **21**, 157-174 (1996).
17. H. S. Kitzerow, *Liq. Cryst.* **16**, 1-31 (1994).
18. J. W. Doane, *Polymer Dispersed Liquid Crystal Displays*, dans: *Liquid Crystals: Their Applications and Uses*, B. Bahadur (Ed.) World Scientific, Singapore (1990).
19. J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu, S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 269-273 (1986).
20. F. Yamada, A. Nishikai, Y. Taira, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **329**, 357-364 (1999).
21. J. Erdmann, J. W. Doane, S. Zumer, G. Chidichimo, *SPIE* **1080**, 32-40 (1989).
22. H. G. Craighead, J. Cheng, S. Hackwood, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 1, 22 (1982).
23. H. Nomura, S. Suzuki, Y. Atarashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 522-528 (1990).
24. S. D. Heavin, B.M. Fung *SPIE* **1455**, 13-18 (1991).
25. H. Kicucji, F. Usui, T. Kajiyama, *Polym. J.* **28**, 35-40 (1996).
26. K. Mimura, K. Sumiyoshi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **333**, 23-28 (1999).
27. J. D. Margerum, A. M. Lackner, J. H. Erdmann, E. Sherman, *SPIE* **1455**, 27-37 (1991).
28. J. De Baets et al., Rapport University of Gent, Gent, Belgium, Dainippon Ink and Chemicals, Saitama, Japan.
29. R. Yamaguchi, N. Sudo, S. Sato, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **262**, 119-127 (1995).
30. R. Yamaguchi, S. Sato, *Liq. Cryst.* **14**, 929-935 (1993).
31. R. Yamaguchi, S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 254-256 (1992).
32. R. Yamaguchi, H. Ookawara, S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1093-1095 (1992).
33. R. Yamaguchi, S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 616-618 (1991).
34. P. Nolan, E. Jolliffe, D. Coates, *SPIE* **2408**, 2-13 (1995).
35. F. Nicoletta, M. Santangelo, H.-A. Hakemi, C. Caruso, G. Chidichimo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **299**, 353-362 (1997).
36. K. Amundson, A. von Blaaderen, P. Wiltzius, *Phys. Rev. E* **55**, 1646-1654 (1997).
37. S. A. Carter, J. D. LeGrange, W. White, J. Boo, P. Wiltzius, *J. Appl. Phys.* **81**, 5992-5999 (1997).

38. U. Maschke, A. Traisnel, J. D. Turgis, X. Coqueret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **299**, 371-378 (1997).
39. L. Sannier, DEA de Chimie Organique et Macromoléculaire, Université des Sciences et Technologies de Lille (2000).
40. A. M. Lackner et al., *SPIE* **1080**, 53-61 (1989).
41. A. M. Lackner et al., *Japan Display*, 400-403 (1989).
42. E. Nastal, E. Zuranska, M. Mucha, *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 455-463 (1999).
43. V. G. Nazarenko, S. Sarala, N. V. Madhusudana, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 2641-2647 (1994).
44. S. C. Jain, D. K. Rout, S. Chandra, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **188**, 251-259 (1990).
45. U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 1547-1555 (1995).
46. U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **105**, 262-266 (1995).
47. R. Atkins, J. West, *SPIE* **1665**, 280-289 (1992).
48. L. R. Gatechair, A. M. Tiefenthaler, CIBA-GEIGY Corporation, Additives for Radiation Cured Coatings, Ardsley, N.Y.
49. J. Guthrie, M. B. Jeganathan, M. S. Otterburn, J. Woods, *Polymer Bull.* **15**, 51-58 (1986).
50. P. S. Drzaic, *SPIE* **1257**, 29-36 (1990)
51. S. J. Im, J. H. Sung, W. Y. Park, D. S. Sakong, *Syn. Met.* **71**, 2203-2204 (1995).
52. H. M. Siddiqi, B. Borde, M. Dumon, L. Sannier, F. Gyselinck, U. Maschke, *Article dans les actes du colloque ISAM99* (International Symposium on Advanced Materials 1999, Islamabad, Pakistan).
53. L. Boutelier, P. Le Barny, P. Robin, J. C. Dubois, LCR, Thomson CSF, *14th Inter. Display Research Conf., Monterey CA (USA)* (1994).
54. Thèse de doctorat de M. Laurent Boutelier, Université de Paris VI (1995).
55. C. H. Noh, J. E. Jung, Y. W. Jin, D. S. Sakong, *Syn. Met.* **71**, 2253-2254 (1995).

56. Z. Huang, G. Chidichimo, A. Golemme, H. A. Hakemi, M. Santangelo, F. P. Nicoletta, *Liq. Cryst.* **23**, 519-524 (1997).
57. A. J. Lovinger, K. A. Amundson, D. D. Davis, *Chem. Mater.* **6**, 1726-1736 (1994).
58. C. Serbutoriez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. A. M. A. Paulissen, F. J. Touwslager, *Liq. Cryst.* **22**, 145-156 (1997).
59. J. D. LeGrange, S. A. Carter, M. Fuentes, J. Boo, A. E. Freeny, W. Cleaveland, T. M. Miller, *J. Appl. Phys.* **81**, 5984-5991 (1997).
60. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Volume 1 (*Fundamentals and Methods*), J. P. Fouassier, J. F. Rabek (eds.), Elsevier Applied Science, London (1993).
61. *UV Curing: Science and Technology*, S. P. Pappas (ed.), Technology Marketing Corporation, Stamford, Connecticut (USA) (1978).
62. J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring – Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers, München (1995)
63. N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, *SPIE* **1257**, 9-16 (1990).
64. N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **197**, 83-101 (1991).
65. N. A. Vaz, G. W. Smith, *U.S. Patent 4*, 971, 719, (Nov. 20, 1990).
66. T. Shindo, H. Maeda, M. Ando, T. Uryu, *J. Appl. Polym. Sci.* **65**, 1675-1681 (1997).
67. J. L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, ACS Professional Reference Book, Washington DC (1992).
68. D. Campbell, J. R. White, *Polymer Characterization – Physical Techniques*, Chapman and Hall, London (1989).
69. C. Decker, *Macromolecules* **23**, 5217-5220 (1990).
70. C. Decker, *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **30**, 913-928 (1992).
71. J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2nd edition, Blackie Academic & Professional, London (1991)
72. G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **196**, 89-102 (1991).
73. F. Roussel, U. Maschke, X. Coqueret, J.-M. Buisine, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 449 (1998).

74. F. Roussel, U. Maschke, X. Coqueret, J.-M. Buisine, *Liq. Cryst.* **24**, 555-561 (1998).
75. G. M. Russel, B. J. A. Paterson, C. T. Imrie, *Chem. Mater.* **7**, 2185-2189 (1995).
76. R. S. Stein, M. B. Rhodes, *J. of Appl. Phys.* **31**, 1873-1884 (1960).
77. L. Leclercq, U. Maschke, B. Ewen, X. Coqueret, L. Mechernene, M. Benmouna, *Liq. Cryst.* **26**, 415-425 (1999).
78. S. Tahata, A. Tsumira, M. Mizunuma, H. Koyama, A. Tamatani, T. Masumi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **275**, 99-106 (1996).
79. J. B. Whitehead, S. Zumer, J. W. Doane, *J. Appl. Phys.* **73**, 1057-1065 (1993).
80. P. S. Drzaic, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **261**, 383-392 (1995).
81. S. Zumer, *Physical Review A* **37**, 4006-4015 (1988).
82. O. Biganska et al, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **261**, 167-175 (1995).
83. J. B. Whitehead, J. W. Doane, S. Zumer, *SPIE* **1080**, 250-257 (1989).
84. Thèse de doctorat de Mlle. Caroline Grand, Université de Bordeaux I (1995).
85. données de Merck, LTD
86. F. Gyselinck, U. Maschke, A. Traisnel, X. Coqueret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **329**, 569-577 (1999).
87. F. Gyselinck, U. Maschke, A. Traisnel, X. Coqueret, *Liq. Cryst.* **27**, 421-428 (2000).
88. W. Bentley, J. L. Koenig, *Appl. Spectroscopy* **51**, 1453-1459 (1997).
89. R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, *Macromolecules* **32**, 8982-8988 (1999).
90. R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, *Macromolecules* **32**, 8989-8995 (1999).
- 91 Thèse de doctorat de M. Pascal Gautier, Université de Montpellier II (1999).
92. D. Nwabunma, K. J. Kim, Y. Lin, L. C. Chien, T. Kyu, *Macromolecules* **31**, 6806-6812 (1998).
93. G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **241**, 77-89 (1994).
94. G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **241**, 37-53 (1994).
95. G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **239**, 63-85 (1994).

96. G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **237**, 243-269 (1993).
97. G. W. Smith, G. M. Ventouris, J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **213**, 11-30 (1992).
98. S. R. Challa, S.-Q. Wang, J. L. Koenig, *J. Therm. Anal.* **45**, 1297-1312 (1995).
99. W. Ahn, C. Y. Kim, H. Kim, S. C. Kim, *Macromolecules* **25**, 5002-5007 (1992).
100. F. Roussel, J.-M. Buisine, U. Maschke, X. Coqueret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **299**, 321-328 (1997).
101. Thèse de doctorat de M. Frédérick Roussel, Université du Littoral à Dunkerque (1996).
102. Thèse de doctorat de Mlle. Humaira Masood Siddiqi, INSA de Lyon (1997).
103. F. Benmouna, A. Daoudi, F. Roussel, J.-M. Buisine, X. Coqueret, U. Maschke, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **37**, 1841-1848 (1999).
104. F. Benmouna, A. Daoudi, F. Roussel, L. Leclercq, J.-M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, B. Ewen, U. Maschke, *Macromolecules* **33**, 960-967 (2000).
105. G. W. Smith, N. A. Vaz, *Liq. Cryst.* **3**, 543-571 (1988).
106. G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **180 B**, 201-222 (1990).
107. F. Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromol. Theor. Simul.* **9**, 215-229 (2000).
108. F. Benmouna, L. Bedjaoui, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromol. Theor. Simul.* **7**, 599-611 (1998).
109. H. Nomura, S. Suzuki, Y. Atarashi, *J. of Appl. Phys.* **68**, 2922-2926 (1999).
110. A. J. Lovinger, K. R. Amundson, D. D. Davis, Chapitre 14 : *Polymer Dispersed Liquid Crystals : Compositional Dependence of Structure and Morphology* dans *Liquid-Crystalline Polymer Systems – Technological Advances*, A. I. Isayev, T. Kyu, S. Z. D. Cheng (eds), ACS Symposium Series No 632, ACS, Washington, DC - USA (1996).
111. U. Maschke, A. Traisnel, J. D. Turgis, X. Coqueret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **282**, 407-417 (1996).

112. C. H. Noh, J. E. Jung, J. Y. Kim, D. S. Sakong, K. S. Choi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **237**, 299-309 (1993).
113. N. A. Vaz, G. W. Smith, T. H. VanSteenkiste, G. P. Montgomery, *SPIE* **1455**, 110-121 (1991).
114. J. R. Havens, D. B. Leong, K. B. Reimer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **178**, 89-101 (1990).
115. S.-X. Cheng, R.-K. Bai, Y.-F. Zou, C.-Y. Pan, *J. Appl. Phys.* **80**, 1991-1995 (1996).

Liste de publications

1. Dependence of cure parameters on PDLC films prepared by electron beam and ultraviolet curing
F. GYSELINCK, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, X. COQUERET
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **329**, 569 - 577 (1999).
2. Phase behavior of cured and uncured propoxylated glyceroltriacylate/8CB mixtures
U. MASCHKE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, A. DAOUDI, F. GYSELINCK,
J.-M. BUISINE, X. COQUERET, M. BENMOUNA
Macromolecules **32**, 8866 - 8871 (1999).
3. Effects of introducing a fluorinated amine in an epoxy-amine based polymer dispersed liquid crystal (PDLC) system
H. M. SIDDIQI, B. BORDE, M. DUMON, L. SANNIER, F. GYSELINCK,
U. MASCHKE
Article dans les actes du colloque ISAM99 (International Symposium on Advanced Materials 1999, Islamabad, Pakistan)
4. PDLC films prepared by electron beam and ultraviolet curing : influence of curing conditions on the electro-optical properties
F. GYSELINCK, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, X. COQUERET
Liquid Crystals **27**, 421 - 428 (2000).
5. Equilibrium phase diagrams of electron beam cured and uncured propoxylated glyceroltriacylate / E7
U. MASCHKE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, A. DAOUDI, F. GYSELINCK,
J.-M. BUISINE, X. COQUERET, M. BENMOUNA
Polymer Bulletin **44**, 577 – 584 (2000).
6. Preparation and characterization of electron beam and ultraviolet cured polymer dispersed liquid crystal films
F. GYSELINCK, L. MECHERNENE, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, F. ROUSSEL,
J.-M. BUISINE, X. COQUERET
Article dans les actes du colloque FRLC 2000 (29. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg im Breisgau, Allemagne).

7. Electro-optical analysis of epoxy based polymer dispersed liquid crystal films
L. SANNIER, H. MASOOD SIDDIQI, M. DUMON, F. GYSELINCK, U. MASCHKE
Article dans les actes du colloque FRLC 2000 (29. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg im Breisgau, Allemagne).
8. Phase diagrams of cured and uncured propoxylated glyceroltriacrylate/5CB mixtures
U. MASCHKE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, A. DAOUDI, F. GYSELINCK, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, M. BENMOUNA
Macromol. Chem. Phys., accepté pour publication.
9. Electro-optical, spectroscopical, and calorimetric investigations of electron beam- and ultraviolet-cured polymer dispersed liquid crystal materials
F. GYSELINCK, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET
Mol. Cryst. Liq. Cryst., accepté pour publication.
10. Polymer dispersed liquid crystal films prepared by electron beam curing : influence of the nature of the polymer precursor
F. GYSELINCK, L. MECHERNENE, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, X. COQUERET
Mol. Cryst. Liq. Cryst., accepté pour publication.
11. Evolution of electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal materials during processing
L. SANNIER, H. MASOOD SIDDIQI, M. DUMON, F. GYSELINCK, U. MASCHKE
Mol. Cryst. Liq. Cryst., accepté pour publication.
12. Effects of perfluorination of epoxy-amine polymer matrices on the electro-optical performance of polymer dispersed liquid crystal films
L. SANNIER, H. MASOOD SIDDIQI, M. DUMON, F. GYSELINCK, U. MASCHKE
Mol. Cryst. Liq. Cryst., accepté pour publication.
13. Electro-optical properties of low molecular weight liquid crystal / copolymer mixtures
A. ANDREAU, L. SANNIER, F. GYSELINCK, U. MASCHKE, R. FAHRI, J.-M. TARASCON
Mol. Cryst. Liq. Cryst., accepté pour publication.

14. Phase diagrams of monomeric and electron beam cured propoxylated glyceroltriacylate /
low molecular weight liquid crystal systems

U. MASCHKE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, A. DAOUDI, F. GYSELINCK,
J.-M. BUISINE, X. COQUERET, M. BENMOUNA

Mol. Cryst. Liq. Cryst., accepté pour publication.

Liste de communications

1. Polymer dispersed liquid crystal films prepared by electron beam / ultraviolet curing
F. GYSELINCK, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, X. COQUERET
Communication par affiche, 19-24 juillet 1998, 17th International Liquid Crystal Conference, C.N.R.S., Université Louis-Pasteur de Strasbourg, Strasbourg, France.
2. Polymer Dispersed Liquid Crystals : séparation de phases induite par rayonnement ultraviolet et bombardement électronique
F. GYSELINCK, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, X. COQUERET
Conférence, 16-19 novembre 1998, Réunion du GDR 606 : "Cristaux liquides en géométrie confinée", Garchy, France.
3. PDLC élaborés par voie thermique : effets de la cinétique de polymérisation et d'une perfluoruration de la matrice sur les propriétés électro-optiques
M. DUMON, U. MASCHKE, F. GYSELINCK, E. PINEL, L. SANNIER, B. BORDE, H. MASOOD SIDDIQI
Conférence, 16-19 novembre 1998, Réunion du GDR 606 : "Cristaux liquides en géométrie confinée", Garchy, France.
4. Propriétés électro-optiques des composites polymères - cristaux liquides préparés par rayonnement UV et EB
F. GYSELINCK, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, X. COQUERET
Communication par affiche, 17-19 novembre 1998, 28^{ème} Colloque annuel du GFP, Villeneuve d'Ascq, France.
5. Composites polymères / cristaux liquides : influence de l'élaboration sur leurs propriétés
F. GYSELINCK, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, X. COQUERET
Conférence, 10 décembre 1998, 3^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.

6. Effects of introducing a fluorinated amine in an epoxy-amine based polymer dispersed liquid crystal (PDLC) system
H. M. SIDDIQI, B. BORDE, M. DUMON, L. SANNIER, F. GYSELINCK,
U. MASCHKE
Conférence, ISAM99 (International Symposium on Advanced Materials 1999, Islamabad, Pakistan)
7. Etude des composites cristaux liquides - polymères élaborés par rayonnement UV et EB
F. GYSELINCK, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, X. COQUERET
Conférence, 15–19 septembre 1999, 9^{ème} Colloque d'Expression Française sur les Cristaux Liquides, Hammamet, Tunisie.
8. Propriétés thermophysiques de composites polymères-cristaux liquides
F. GYSELINCK, U. MASCHKE, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET
Conférence, 2-5 novembre 1999, Réunion du GDR 606 : "Cristaux liquides en géométrie confinée", Garchy, France.
9. Propriétés électro-optiques des films PDLC à matrice époxyde-amine
L. SANNIER, H. MASOOD SIDDIQI, M. DUMON, F. GYSELINCK, U. MASCHKE
Conférence, 2-5 novembre 1999, Réunion du GDR 606 : "Cristaux liquides en géométrie confinée", Garchy, France.
10. Composites polymères / cristaux liquides : étude électro-optique, suivi cinétique et analyse thermophysique
F. GYSELINCK, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE,
X. COQUERET
Communication par affiche, 2 décembre 1999, 4^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.
11. PDLC à matrice époxyde-amine : influence de l'avancement de la réaction sur les propriétés électro-optiques
L. SANNIER, H. MASOOD SIDDIQI, M. DUMON, F. GYSELINCK, U. MASCHKE
Communication par affiche, 2 décembre 1999, 4^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.

12. Elaboration de composites cristaux liquides et polymères : Approche comparative de deux méthodes par polymérisation sous rayonnement
F. GYSELINCK, U. MASCHKE, X. COQUERET
Conférence sur invitation, 4 février 2000, Institut Charles Sadron, Strasbourg, France.
13. Preparation and characterization of electron beam and ultraviolet cured polymer dispersed liquid crystal films
F. GYSELINCK, L. MECHERNENE, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET
Communication par affiche, 22-24 mars 2000, 29. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, FRLC 2000, Freiburg im Breisgau, Allemagne.
14. Electro-optical analysis of epoxy based polymer dispersed liquid crystal films
L. SANNIER, H. MASOOD SIDDIQI, M. DUMON, F. GYSELINCK, U. MASCHKE
Communication par affiche, 22-24 mars 2000, 29. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, FRLC 2000, Freiburg im Breisgau, Allemagne.
15. Effect of electron beam curing on the phase properties of propoxylated glyceroltriacylate/ liquid crystal systems
U. MASCHKE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, A. DAOUDI, F. GYSELINCK, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, M. BENMOUNA
Communication par affiche, 24-28 juillet 2000, 18th International Liquid Crystal Conference, Sendai, Japon.
16. Properties of electron beam and ultraviolet cured polymer dispersed liquid crystal films
F. GYSELINCK, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET
Communication par affiche, 24-28 juillet 2000, 18th International Liquid Crystal Conference, Sendai, Japon.
17. Thermally induced phase separation as powerful method for the preparation of polymer dispersed liquid crystal films
L. SANNIER, H. MASOOD SIDDIQI, M. DUMON, F. GYSELINCK, U. MASCHKE
Communication par affiche, 24-28 juillet 2000, 18th International Liquid Crystal Conference, Sendai, Japon.

18. Electro-optical behavior of liquid crystal / copolymer blends

A. ANDREAU, F. GYSELINCK, L. SANNIER, F. GYSELINCK, U. MASCHKE, R. FAHRI, J.-M. TARASCON

Communication par affiche, 24-28 juillet 2000, 18th International Liquid Crystal Conference, Sendai, Japon.

19. Polymer dispersed liquid crystal films by radiation curing of monomer / liquid crystal mixtures

F. GYSELINCK, L. MECHERNENE, U. MASCHKE, A. TRAISNEL, X. COQUERET

Communication par affiche, 24-28 juillet 2000, 18th International Liquid Crystal Conference, Sendai, Japon.

20. Synthetic and electro-optical studies of some epoxy amine based polymer dispersed liquid crystal mixtures

H. MASOOD SIDDIQI, U. MASCHKE, M. DUMON, L. SANNIER, F. GYSELINCK, B. BORDE

Communication par affiche, 24-28 juillet 2000, 18th International Liquid Crystal Conference, Sendai, Japon.

21. Fluorinated epoxy thermosetting polymer matrix and improved electro-optical properties of polymer / liquid crystal composites : Non anchoring effects of the liquid crystals

L. SANNIER, M. DUMON, H. MASOOD SIDDIQI, F. GYSELINCK, U. MASCHKE

Communication par affiche, 18-21 septembre 2000, 5th European Adhesion Conference (EURADH 2000), Lyon, France.

22. Etude par spectroscopie infrarouge des composites polymères / cristaux liquides : suivi cinétique de la polymérisation

F. GYSELINCK, U. MASCHKE, X. COQUERET

Communication par affiche, 10-12 octobre 2000, 7^{èmes} Journées Thématiques du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle, « La spectroscopie vibrationnelle des polymères », Villeneuve d'Ascq, France.

