

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **Physique des rayonnements**

Par

Kerkeb Mohammed

Sur le thème

Modélisation théorique de la transition de phase d'un polymère dopé avec des nanoparticules avec la théorie du champ-moyen

Soutenu le : 00/08/2020 devant le jury composé de :

Mr. LASRI Boumedian	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. Doumi Bendouma	MCA Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur
Mr. BOUDRAA Kamel	MCA Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur

Année Universitaire 2019 – 2020

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur : Monsieur BOUDRAA KAMEL EDDINE, pour sa disponibilité, sa patience, son précieux conseil et son aide qui ont contribué à orienter et à réaliser notre recherche et notre réflexion durant toute la période du travail.

Nous remercions de tout coeur les enseignants de département de science de la matière.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nos remerciements s'étendent également à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

A mon très cher père « Mostafa »

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour
mon éducation et mon bien être.*

A ma très chère mère «Zohra»

*Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la
bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du
dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier
pour moi.*

*Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et
bonheur.*

A toute les roses de vie qui aide moi et en courage pour le succès : ma mère

A toute la famille KERKEB

A tout mes chères amis

Spécialement : «Oussama , mohammed Amin, Haouari ,Cheikh, Abderrahman, Abdelhak»

A toute la promotion du physique des rayonnements 2019-2020

Table des matières

Liste des figures

Introduction générale :	2
CHAPITRE I : Bibliographie	4
I. Les polymères :	5
I.1. Définition :	5
II. Différents types de polymère :	5
II.1. Les homopolymères :	5
II.2. Les copolymères :	6
II.3. Les polymères réticulés :	6
III. Classification des polymères [13,14] :	7
IV. Les gels :	8
V. Les polymères cristaux liquides :	10
VI. Application des polymères [21] :	11
VII. Les cristaux liquides :	12
VII.1. Définition :	12
VII.2-Les différentes phases d'un cristal liquide :	12
VII.3. Applications des cristaux liquides :	15
VIII. Les systèmes PDLC :	17
VIII.1. Définitions :	17
VIII.2. Applications des composites PDLC [31-38]:	17
IX. Les PDLC diffractant ou holo-PDLC :	19
CHAPITRE II :	21
Modèle théorique	21
I. Théorie moléculaire de la séparation de phases dans les polymères nématiques dopées avec des nanoparticules :	22
I.1 Energie libre de la phase nématique :	22
I.2 Coexistence de phases nématiques et isotropes avec différentes concentrations de nanoparticules	26
I.3 Diagrammes de phases de polymères nématiques dopés avec des nanoparticules :	29
2. Discussion :	35
CHAPITRE III :	36
Résultats et discussions	36
I. Introduction :	37

II. Systèmes étudiés :	37
II.1. Synthèse des nanoparticules :.....	37
II.2 Synthèse des composite polymère-nanoparticule et caractérisation des composites :.....	37
III. Résultats :	39
4. Discussion :	42
Conclusion générale	46
Références bibliographiques	48

Liste des figures

Figure I-1 : Polymère à molécules réticulées (Réseau tridimensionnel de macromolécule).....	7
Figure I-2 : Structure générale du réseau chimique.....	9
Figure I-3 : Classification des réseaux selon le type des liaisons [19].....	10
Figure I.4 : Macromolécule de polymère cristal-liquide linéaire.....	11
Figure I-5 : Macromolécule de polymère cristal- liquide en peigne.....	12
Figure I.6 : Le Cristal liquide est une phase intermédiaire aux phases solide.....	13
Figure I.7: Phase Nématique.....	13
Figure I.8: Phase Cholestérique.....	14
Figure I.9: Phase Smectique A.....	14
Figure I.10: Phase Isotrope.....	16
Figure I.11: Disposition des molécules de cristal liquide dans une cellule TN.....	19
Figure I.12 Processus de formation d'un matériau holo-PDLC.....	31
Figure II.1 Diagramme de phase du composite calculé à partir de la théorie du champ moyen avec les constantes d'interaction $w_1=-5$ et $w_2 =10$	31
Figure II.2: Les mêmes que dans figure II.1 avec $w_1= -10$ et $w_2= 30$	32
Figure II.3: La chaleur de la transition de la phase liquide isotrope pour les composés avec $w_1= -10$, $w_2 = 30$	33
Figure II.4: Fractions de volume de Nanoparticule dans des phases isotropes (courbes supérieures) et nématiques de coexistence (de courbes inférieures) des composés avec $w_1= -10$, $w_2 =30$ (solide) et $w_1 =-5$, $w_2 = 10$ (tiret).....	39
Figure III.1: Représentation des scans DSC du CL dopé avec des différentes concentrations du CdSe.....	40
Figure III.2: Transition de phase Isotrope-Nématique (a) et Enthalpie (b) en fonction de fraction volumiques des NPs pour les composites CP-1.....	42
Figure III.3: Transition de phase Isotrope-Nématique (a) et Enthalpie (b) en fonction de fraction volumiques des NPs pour les composites CP-2.....	41
Figure III.4 : Transition de phase Isotrope-Nématique (a) et Enthalpie (b) en fonction de fraction volumiques des NPs pour les composites avec CL.....	42

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale :

Les mélanges de polymère avec des cristaux liquides (CL) de faible poids moléculaire et dopés avec des nanoparticules (NP) métalliques, diélectriques et semi-conductrices attirent de plus en plus l'attention des différentes industries car les propriétés de ces composites peuvent différer sensiblement de celles des matériaux purs. Par exemple, il est important que le dopage d'un Cristal Liquide nématique avec une petite quantité de NP entraîne une diminution du seuil et des tensions de commutation et des temps de commutation des affichages CL. En particulier, les CL nématiques dopées avec des NP ferroélectriques sont caractérisées par une anisotropie diélectrique et optique améliorée, une réponse électro-optique accrue et des propriétés photo-réfractives améliorées. Inversement, le dopage des CL ferroélectriques avec des NP de métal et de silice peut entraîner une amélioration de la polarisation spontanée et de la permittivité diélectrique et une diminution des temps de commutation. [1,2] Les NP peuvent également affecter les propriétés de la transition de phase Nématique – Isotrope (N – I). En particulier, une diminution de la température de transition N – I est observée dans les CL nématiques dopées avec de l'argent approximativement isotrope, [3] de l'or [4] ou des particules d'aérosols [5,6].

Récemment, des NP quantiques à base de séléniure de cadmium (CdSe) ont été intégrés dans des matrices polymères à chaînes latérales nématiques, smectiques et cholestériques dans le but ultime de contrôler et d'améliorer les propriétés photo-luminescentes des NP quantiques à points quantiques [7-9]. Ils sont considérés comme des matériaux prometteurs en raison de leur stabilité mécanique et de la possibilité de fabriquer des vitres minces.

Entre temps, il existe un type différent de séparation de phases qui s'accompagne de la transition vers la phase nématique, et qui est plus difficile à contrôler. La température de transition N – I diminue avec l'augmentation de la concentration de NP et, par conséquent, la phase nématique est partiellement déstabilisée. L'énergie libre totale peut être minimisée si le système se sépare en phase isotrope avec une concentration accrue de NP et en phase nématique avec une concentration plus faible de NP. Ce type de séparation de phases est très important pour l'application de nanocomposites CL, et il a été observé dans quelques systèmes de matière anisotrope.[10,11]. Cependant, il n'a pas été étudié en détail jusqu'à présent ni expérimentalement ni théoriquement.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

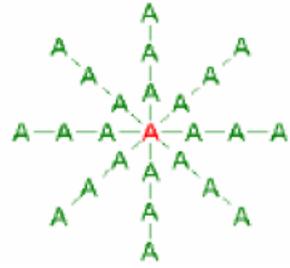
Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique du sujet. En premier lieu, nous présentons les polymères de façon générale et décrivons quelques propriétés de tels matériaux, puis nous introduisons le concept des cristaux liquides et des composites polymères/cristaux liquides,

Dans le deuxième chapitre nous introduisons un développement d'une théorie moléculaire générale de la séparation de phases dans les CL nématiques dopées avec des NP et montrer que, selon la force relative d'interaction entre les NP et les molécules mésogènes, les phases nématique et isotrope peuvent coexister sur un intervalle de température très large.

Le troisième et dernier chapitre donne une interprétation des résultats obtenus pour des systèmes expérimentaux différents,

Ce travail s'achève naturellement par la présentation d'une conclusion générale qui met en valeur les principaux résultats obtenus et donne quelques perspectives.

CHAPITRE I : Bibliographie



- Homopolymères étoilés

II.2. Les copolymères :

Ce sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères.

Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons :

- Le mode statistique



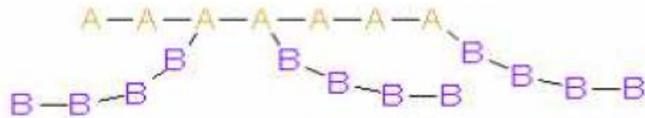
- Le mode alterné



- Le mode de séquencé



- Le mode greffé



II.3. Les polymères réticulés :

Les structure de ce type sont, en général, préparées à partir de pré-polymères linéaires ou ramifiés de faible poids moléculaire, réticulés sous l'effet de la chaleur en présence de catalyseur. La structure est tridimensionnelle. On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles.

Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique) ; ces polymères sont dit réticulés, ce sont en générale les élastomères et les thermodurcissables.

(Figure I.1)

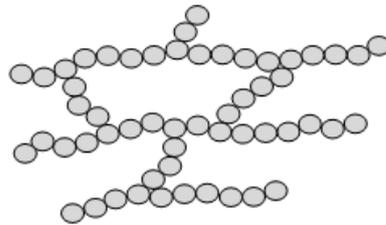


Figure (I-1) : Polymère à molécules réticulées (Réseau tridimensionnel de macromolécule).

III. Classification des polymères [13,14] :

a. Selon leur origine

On peut les classer en trois catégories :

- *les polymères naturels* : sont issus des règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc.
- *les polymères artificiels* : sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certains de leurs propriétés ; les esters cellulosiques ont toujours connu une certaine importance économique.
- *les polymères synthétiques* : totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères.

b. Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, il est cependant possible de regrouper les polymères en trois catégories :

- *les polymères de grande diffusion* : dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Comme le polyéthylène, le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle).
- *Les polymères techniques* : ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer. Comme les polyamides, les polyacétals.
- *Les polymères spéciaux* : présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. Comme les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables.

c. Selon leur structure

Cette classification est extrêmement importante puisque toutes les propriétés des systèmes macromoléculaires, les propriétés mécaniques en particulier, sont très fortement influencées par la dimensionnalité des systèmes polymères. Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

- *les polymères linéaires (monodimensionnels)* : chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun comme une unité monomère.
- *les polymères bidimensionnels* : peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine,...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples.
- *les polymères tridimensionnels* : qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires.

IV. Les gels :

Les réseaux gonflés dans un solvant sont connus sous le nom de *gels*, on peut définir aussi par un réseau de chaînes de polymères possédant une masse moléculaire faible entre les points de réticulation. Un gel a la structure générale décrite sur la figure I.2 [15]. Cette structure en réseau peut être obtenue par des processus chimique ou physique [16]. Naturellement, les propriétés finales du gel sont sensibles à la méthode de préparation.

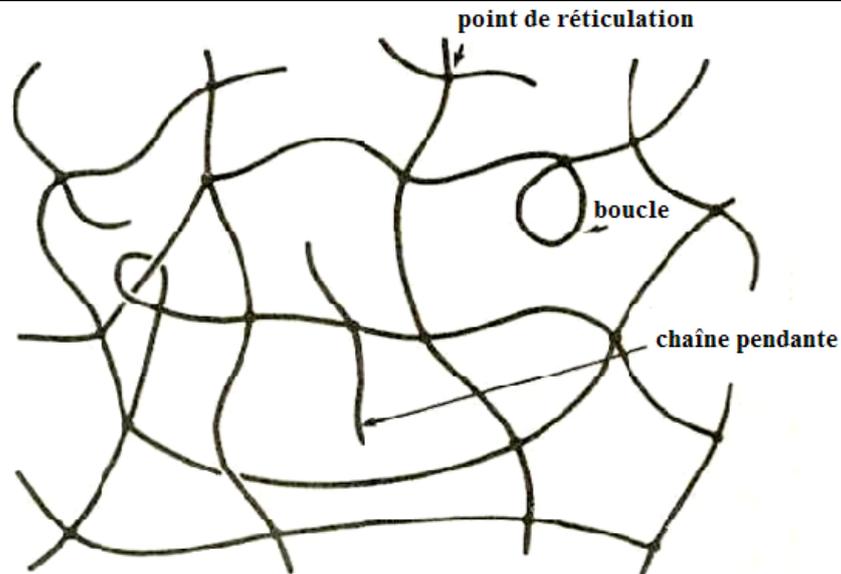
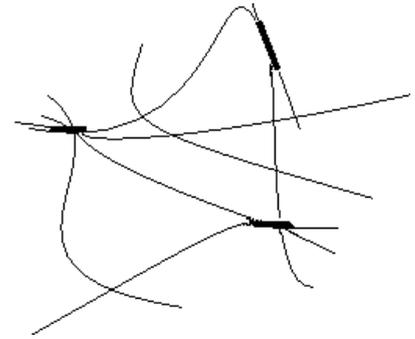


Figure (I-2) : Structure générale du réseau chimique.

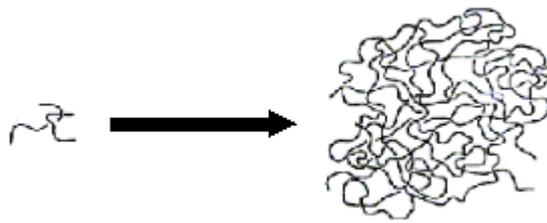
Un gel chimique est irréversible, alors qu'un gel physique est plutôt réversible. Le premier résulte d'un processus de réactions chimiques entre monomères ou entre chaînes comportant un certain nombre de sites réactifs. L'une des manières d'obtenir un gel physique consiste à mélanger un polymère avec un solvant adéquat, de telle manière que ce dernier favorise la formation de petites régions cristallines. Celles-ci jouent alors le rôle de vrais points de réticulation. La structure gel est retrouvée très largement dans les cas des solutions de protéines seules. L'obtention de ces structures est souvent couplée à une dénaturation de la protéine [17]. Mais cette structure a également été observée pour des complexes polyélectrolyte-protéine et surtout été caractérisée par le biais de mesures rhéologiques [18].



(a) Réseau chimique



(b) Réseau physique



(c) Enchevêtrement

Figure (I-3) : Classification des réseaux selon le type des liaisons [19].

V. Les polymères cristaux liquides :

Les Polymères Cristaux Liquides (PLC) [20] sont définis par l'association d'une chaîne de polymère avec des molécules mésogènes et présentent des propriétés thermotropes lorsqu'ils sont étudiés en fondu. Ces matériaux allient les propriétés mésomorphes du motif mésogène aux propriétés viscoélastiques du squelette polymère. Les PCL ont, de plus, la propriété de posséder une température de transition vitreuse, ce qui donne la possibilité de pouvoir conserver l'orientation de la phase en refroidissant en dessous de cette température. Il existe différents types de PCL.

Ceux dit linéaires (ou en chaîne) dans lesquels les mésogènes rigides sont attachés l'un à l'autre par une chaîne flexible de polymère (figure I. 4).

**Figure (I.4) :** Macromolécule de polymère cristal-liquide linéaire

L'autre type se dit en peigne (Polymère Cristal Liquide en Peigne PCLP) dans lesquels sont constitués d'une chaîne polymère flexible (squelette) comportant sur chaque monomère un groupe pendant ou mésogène. Celui-ci est constitué d'un bâtonnet et d'un groupe terminal. Il est relié au squelette par l'intermédiaire d'un chaînon flexible (figure I.5).

L'intérêt de ces matériaux est évident puisqu'ils combinent les propriétés d'orientation longue distance des cristaux-liquides aux propriétés mécaniques des polymères.

Il est également possible de geler une orientation donnée, en passant sous la température de transition vitreuse.

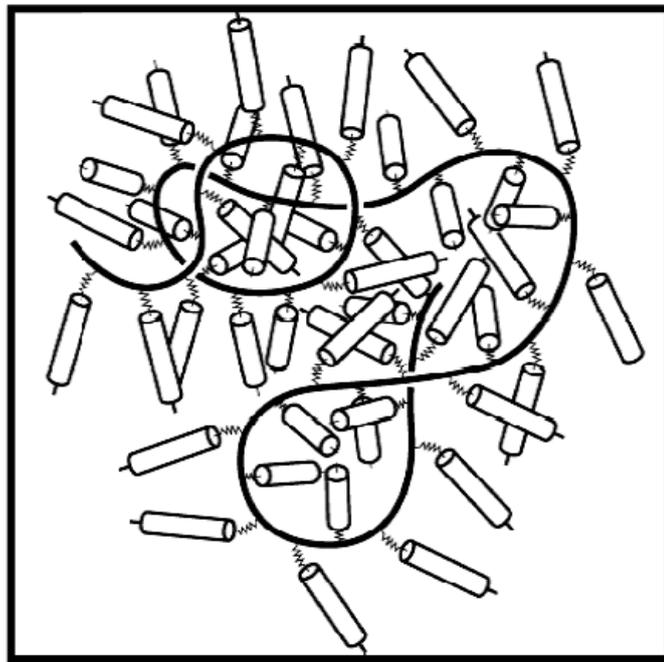


Figure (I-5) : Macromolécule de polymère cristal- liquide en peigne.

VI. Application des polymères [21] :

La science de la macromolécule a eu un impact majeur sur la façon dont nous vivons. Il est difficile de trouver un aspect de nos vies qui n'est pas affecté par les polymères. Il y a tout juste 50 ans, les matériaux que nous tenons aujourd'hui pour acquis ont été inexistants. Avec les progrès dans la compréhension des polymères, et avec de nouvelles applications à l'étude, il n'y a aucune raison de croire que la révolution va s'arrêter de sitôt.

Les polymères présentent de larges applications, ils sont fortement utilisés dans les secteurs de l'emballage (transport, produits alimentaires, usage ménage...), du textile, de l'agriculture, de la

pharmacie, de l'électronique ou de la médecine, du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager,...etc.

VII. Les cristaux liquides :

VII.1. Définition :

Le cristal liquide est un nouvel état de la matière, n'entrant pas dans la classification habituelle distinguant trois états: solide, liquide, et gaz, et les faisant entrer dans la grande famille de la matière molle. Cet état possède une phase intermédiaire entre deux phases (solide et liquide) (figure I.6), aussi il combine à la fois les propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé. Ces états baptisés cristaux liquides par Lehmann sont dits aussi mésomorphes (du grec : de forme intermédiaire) ou mésophases qui présente certains composés organiques.

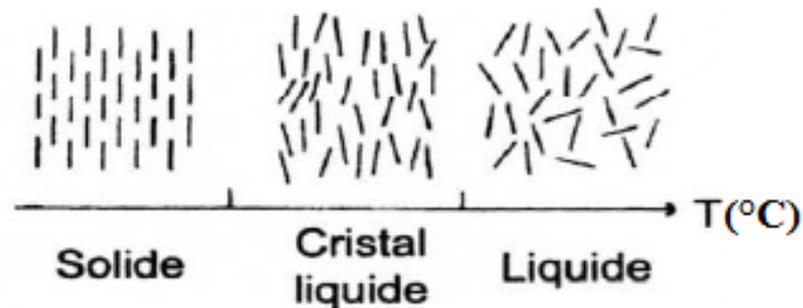


Figure I.6 : Le Cristal liquide est une phase intermédiaire aux phases solide

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

Suivant les différents degrés d'organisation des molécules dans l'espace, différentes mésophases sont définies [21-26].

La phase nématique : qui est la moins ordonnée où les molécules ont simplement tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres, et présentant des défauts ressemblant à des fils (*nematos* en grec). Le grand axe des molécules s'oriente en moyenne le long d'une direction \mathbf{n} (ou $-\mathbf{n}$) sans ordre de position.

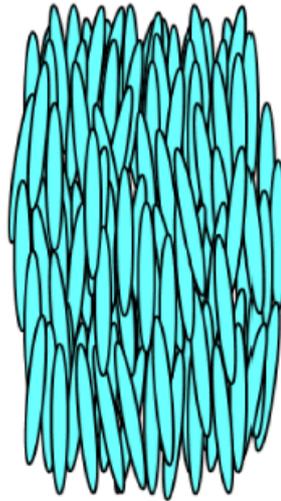


Figure I.7: Phase Nématique

La phase cholestérique : qui doit son nom à sa découverte dans des dérivés du cholestérol. Elle est faite d'un arrangement en hélice des molécules chirales. On la décrit comme un empilement continu de plans dans chacun desquels règne un ordre nématique. Friedel présentait la phase cholestérique comme une manière d'être spéciale de la phase nématique.

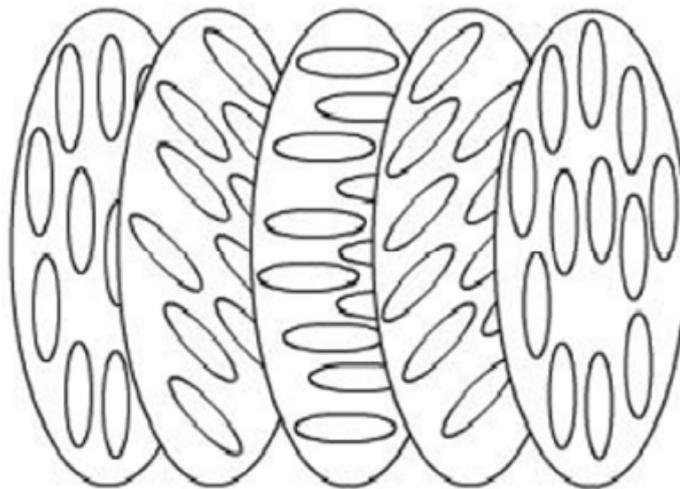


Figure I.8: Phase Cholestérique

La phase smectique : a été nommée ainsi à cause de propriétés mécaniques proches de celle d'un film savonneux (smectos en grec). Les molécules y sont alignées parallèlement les unes aux autres mais en étant regroupées en couches parallèles régulièrement espacées. L'axe des molécules s'oriente en

moyenne le long d'une direction \mathbf{n} (ou $-\mathbf{n}$) sans ordre de position mais cette fois-ci à l'intérieur de plans parallèles.

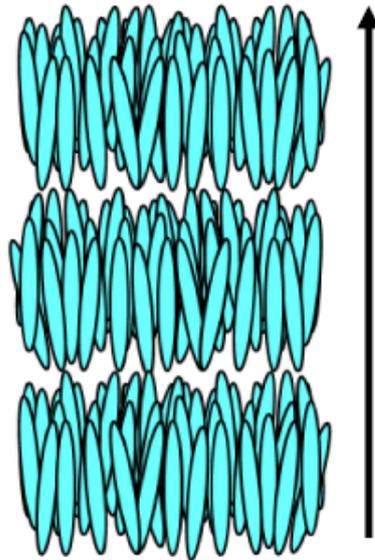


Figure I.9: Phase Smectique A

La phase isotrope : les grands axes des molécules ne présentent aucune direction particulière dans l'espace. Cette absence de direction préférentielle est caractéristique de l'état liquide.

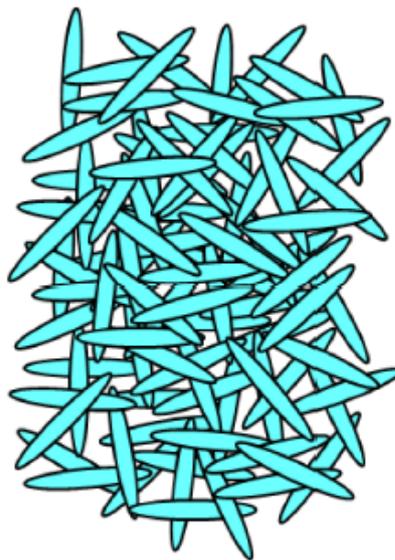


Figure I.10: Phase Isotrope

A côté de ces molécules de faible masse molaire, on rencontre aussi une seconde grande famille de cristal liquide : les polymères cristaux liquides [27]. 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 espaces entre la chaîne principale et les groupes pendants sont assez souples pour permettre l'organisation de mésophases.

VII.3. Applications des cristaux liquides :

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

On utilise pour l'affichage, des cellules TN « *twisted nematic* » [28] constitués d'un cristal liquide chiral (torsadé) en imposant par exemple un ancrage différent sur les deux faces de la cellule. Ce qui donne une structure hélicoïdale des molécules de cristal liquide le long de l'épaisseur de cette cellule. Cette torsion naturelle forme un guide pour la lumière polarisée. Si le pas de l'hélice est assez grand par rapport à la longueur d'onde de la lumière polarisée qui entre avec son champ électrique le long des grands axes des molécules voit sa direction de polarisation tourner comme les molécules : c'est l'effet guide d'onde.

On construit de cette façon des cellules à phase nématique torsadée TN. Elles contiennent des molécules formant un guide d'onde qui force la lumière polarisée à tourner d'un angle droit sur l'épaisseur de la cellule. La lumière est polarisée à l'entrée de la cellule, puis analysée à la sortie. Quand les cristaux liquides sont au repos, leur phase est chirale par l'ancrage aux faces de la cellule, le guide d'onde existe, et la lumière passe. Si on applique un champ électrique entre les faces de la cellule, la phase nématique bascule, elle se « détache » des parois, et le guide d'onde est détruit en une petite fraction de seconde, si bien que la lumière polarisée ne tourne plus en traversant la cellule, et se fait intercepter par l'analyseur en sortie. La figure I.11 décrit la disposition des molécules de cristal liquide dans de telles cellules.

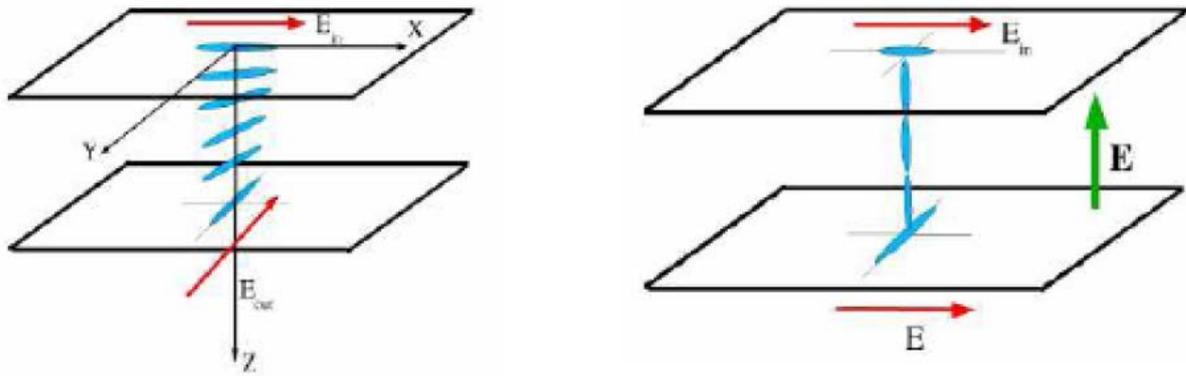


Figure I.11: Disposition des molécules de cristal liquide dans une cellule TN.

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

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

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

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

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

- ✓ Les cristaux liquides sont utilisés de manière un peu plus légère pour fabriquer des tissus, des peintures ou de l'encre qui change de couleur en fonction de la température environnante. Si

cela n'apporte pas réellement de réponse à un besoin technologique, on peut considérer que c'est caractéristique de la banalisation de ces nouveaux matériaux.

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

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

VIII. Les systèmes PDLC :

VIII.1. Définitions :

Les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère connus sous le nom PDLC (polymer dispersed liquid crystal). Il est appelé ainsi lorsque le composite polymère cristal liquide est formé d'une dispersion de gouttelettes (ayant quelques microns de diamètre) de cristal liquide au sein d'une phase macromoléculaire continue. L'opacité (ou la transparence) d'un film PDLC est reliée aux indices de réfraction du polymère et du cristal liquide : lorsque les deux concordent, il en résulte de la transparence. Les gouttelettes de cristaux liquides sont anisotropes et elles ont ainsi des indices de réfraction différents selon qu'on les mesure parallèlement (indice de réfraction extraordinaire n_e) ou perpendiculairement (indice de réfraction ordinaire n_o) à l'axe directeur nématique. Notons que généralement n_e , est d'environ 1.7 tandis que n_o et n_m , ce dernier étant l'indice de réfraction du polymère, sont d'environ 1.5. La matrice de polymère est choisie généralement en vue d'avoir un indice de réfraction le plus près possible de n_o . Il peut être bon de mentionner que les indices de réfraction du cristal liquide ainsi que du polymère sont dépendants de la température [29,30].

Leurs applications sont reliées principalement à l'affichage. Une autre application pratique et commercialisée est reliée aux fenêtres privées, c'est-à-dire que ces fenêtres peuvent être opaques ou transparentes selon les intentions de l'utilisateur et selon que l'on applique un champ électrique ou non.

VIII.2. Applications des composites PDLC [31-38]:

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

Les vitrages à opacité contrôlée

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

En fonction de l'utilisation souhaitée on choisit le mode de fonctionnement du composé. Par exemple, dans le cas de stores extérieurs ou de partitions de bureau on préfère le mode normal. Par application d'un champ électrique la fenêtre passe d'un état opaque à un état transparent. Certains produits comme les pare brises, nécessitent un fonctionnement en mode inverse. Le PDLC est alors constitué le plus souvent d'un gel anisotrope en solution dans un CL dont le principe de fonctionnement a été expliqué antérieurement.

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

Les écrans de visualisation

Cette application également très recherchée dans les composites polymères/cristaux liquides présente un cahier des charges plus exigeant.

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

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

IX. Les PDLC diffractant ou holo-PDLC :

Les holo-PDLC se différencient des PDLC par une structure stratifiée de domaines riches et pauvres en cristal liquide. Cette stratification vient de la technique d'exposition holographique, la photo polymérisation étant initiée par une figure d'interférence [39].

Les matériaux composites Holo-PDLCs sont formés par l'illumination holographique d'un mélange photosensible contenant le photopolymère, le monomère, et le cristal liquide (LC) avec un modèle d'interférence de frange créé par un appareillage d'exposition d'holographe.

Le gradient périodique d'intensité de la lumière résultant de l'illumination holographique induit le transport de masse du monomère dans les régions lumineuses et les CLs légers dans les régions foncées. Par conséquent, des lamelles riches de polymère et de CL sont respectivement formées. [40-44].

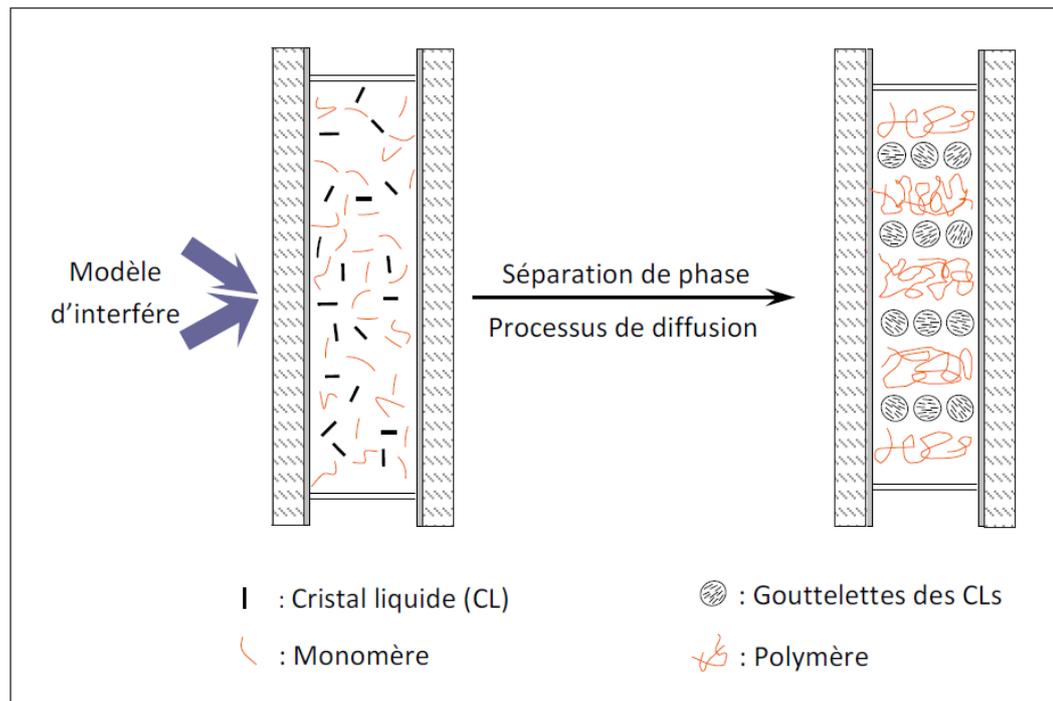


Figure I.12 Processus de formation d'un matériau holo-PDLC.

Les matériaux holographiques sont extensivement étudiés pour les applications électrooptiques [45-47]. Un sous ensemble important pour les matériaux dynamiques holographiques est le composite polymère holographique cristaux liquides (HPDLC), ce qui a des applications potentielles suffisantes comme : affichage à panneau plat réfléchissant, objectif permutable, commutateur pour la télécommunication et autres applications électro-optiques [48-54].

Les H-PDLC commutables font l'objet de plusieurs applications [55-61], les réseaux en transmission aussi bien que ceux en réflexion. Dans leurs travaux [61-63], Sutherland et al ont étudiés les deux systèmes mais les H-PDLC électriquement commutables. Les caractéristiques des réseaux destinés au stockage d'information [64-66] aussi bien que ceux utilisés en télécommunications [67] ont été investigués.

Aussi, plusieurs groupes de recherche essayent d'optimiser et évaluer des nouveaux matériaux, des temps d'expositions, et la procédure de préparation [68-72] pour atteindre des meilleures efficacités de réflexion et de diffraction, faible temps de commutation et faible temps de réponse.

Les réseaux de Bragg commutables H-PDLC sont utilisés en télécommunication [73] ou encore en tant qu'éléments actifs dans les dispositifs de traitement spectral [74-75].

CHAPITRE II :

Modèle théorique

I. Théorie moléculaire de la séparation de phases dans les polymères nématiques dopées avec des nanoparticules :

I.1 Energie libre de la phase nématique :

Considérons le polymère à chaîne latérale de cristal liquide nématique dopé avec des Nano particules (NPs) sphériques. Nous introduisons les densités numériques ρ_m, ρ_n, ρ_s et ρ_{ch} des groupes mésogènes des segments faiblement anisotropes de la chaîne principale et des macromolécules polymères, respectivement. Dans tous ce qui suit, l'indice n désigne les NPs, m désigne les molécules mésogènes, s désigne les segments des chaînes principales et ch désigne les chaînes principales. Dans la théorie cohérente d'un tel système, il faut prendre en compte les interactions isotropes et anisotropes entre les groupes mésogènes, les NP et les segments de la chaîne polymère principale. En conséquence, dans n'importe quelle phase liquide, le système est caractérisé par le potentiel d'interaction intermoléculaire total intégré sur tous les vecteurs intermoléculaires:

$$H = -\frac{1}{2V} \sum_{ij} [U_{mm}(a_i \cdot a_j) + U_{ms}(a_i \cdot a_j) + U_{ss}(a_i \cdot a_j) + U_{nn} + U_{nm} + U_{ns}] + \frac{1}{V} \sum_i \phi(a_i \cdot a_{i+1}, r_{i,i+1}) \quad (\text{II.1})$$

Où V est le volume du système. Ici $U_{mm}(a_i \cdot a_j)$ est le potentiel d'interaction anisotrope intégré entre les groupes mésogènes qui dépend des vecteurs unitaires a_i et a_j dans la direction des grands axes moléculaires des groupes i et j , respectivement. $U_{ms}(a_i \cdot a_j)$ est le potentiel d'interaction anisotrope entre un groupe mésogène et un segment de la chaîne principale tandis que $U_{ss}(a_i \cdot a_j)$ est l'énergie d'interaction correspondante entre les segments de différentes chaînes principales. Les termes constants $U_{nn} + U_{nm} + U_{ns}$ décrivent les interactions isotropes entre les NPs, les groupes mésogéniques et les segments de la chaîne principale. Enfin, dans le dernier terme $\phi(a_i \cdot a_{i+1}, r_{i,i+1})$ l'interaction anisotrope entre les segments voisins de la même chaîne principale qui dépend à la fois de l'orientation relative et de la position relative des segments voisins $r_{i,i+1}$.

Les fonctions $U_{mm}(a_i \cdot a_j)$, les $U_{ms}(a_i \cdot a_j)$, $U_{ss}(a_i \cdot a_j)$ peuvent être développées dans les polynômes de Legendre $P_n(a_i \cdot a_j)$ en prenant en compte le premier terme non polaire responsable de l'ordre nématique:

$$U(a_i \cdot a_j) \approx U_0 + JP_2(a_i \cdot a_j) \quad (\text{II.2})$$

Ici $P_2(x) = 3x^2/2 - 1/3$ est le deuxième polynôme de Legendre. On note que les quantités U_{pq} , $p, q = n, m, s$, U_0 et J ont la dimension du volume d'énergie.

En tenant compte de l'interaction entre les NPs et les groupes mésogènes dans l'approximation du champ moléculaire, l'énergie libre peut être exprimée comme $F = U - KT \sum - KTV \rho_{ch} \ln Z$ où U est l'énergie interparticulaire moyenne définie comme l'hamiltonien moyen H donné par l'équation (II.1) sauf pour le dernier terme qui détermine la fonction de partition conformationnelle de la chaîne unique - $kT \rho_{ch} \ln Z$ [76].

L'entropie S est une somme de l'entropie de mélange des NPs et des groupes mésogènes et de l'entropie associée à l'ordre d'orientation des groupes mésogènes dans la phase nématique. Dans l'approximation du champ moléculaire, la moyenne $\langle P_2(a_i \cdot a_j) \rangle = S^2$ où $S = \langle P_2(a_i \cdot n) \rangle$ est le paramètre d'ordre nématique et le vecteur unitaire n est le directeur nématique. Dans la phase isotrope $S = 0$ et donc seules les parties isotropes des potentiels d'interaction moyens contribuent à l'énergie interne U . En effectuant la sommation sur toutes les paires de particules, la densité d'énergie interparticulaire moyenne dans la phase isotrope peut être exprimée comme suit:

$$\frac{U}{V} = -\frac{1}{2} \rho_m^2 U_{mm} - \frac{1}{2} \rho_s^2 U_{ss} - \rho_m \rho_n U_{mn} - \rho_m \rho_s U_{ms} - \rho_n \rho_s U_{ns} \quad (\text{II.3})$$

Or l'énergie libre de la phase isotrope d'un tel composite peut s'exprimer comme:

$$\frac{1}{V} F_1 = K_B T \rho_n (\ln \rho_n - 1) + K_B T \rho_{ch} (\ln \rho_{ch} - 1) - \frac{1}{2} \rho_n^2 U_{nn} - \frac{1}{2} \rho_m^2 U_{mm} - \frac{1}{2} \rho_s^2 U_{ss} - \rho_m \rho_n U_{mn} - \rho_m \rho_s U_{ms} - \rho_n \rho_s U_{ns} - k_B T \rho_{ch} \ln Z_I \quad (\text{II.4})$$

Où les deux premiers termes décrivent l'entropie du mélange des NP et des chaînes polymères, et le dernier terme est l'énergie libre conformationnelle de la chaîne polymère principale, dans laquelle la fonction de partition peut s'écrire sous la forme:

$$Z_I = \int \exp[-\beta \sum_i \phi(a_i \cdot a_{i+1}, r_i - r_{i+1})] d\Gamma \quad (\text{II.5})$$

Où $d\Gamma$ désigne l'intégration sur toutes les positions r_i et orientations a_i des segments de la chaîne. L'énergie libre de la phase nématique comprend également les termes énergétiques qui dépendent du paramètre d'ordre nématique S déterminé par la partie anisotrope des interactions intermoléculaires et de l'entropie d'orientation. Négligeant la faible interaction anisotrope entre les segments de chaînes différentes, l'énergie libre de la phase nématique est donnée par l'expression suivante:

$$\frac{1}{V} F_N = k_B T c (\ln \rho_n - 1) + k_B T \rho_{ch} (\ln \rho_{ch} - 1) - \frac{1}{2} \rho_n^2 U_{nn} - \frac{1}{2} \rho_m^2 U_{mm} - \frac{1}{2} \rho_s^2 U_{ss} - \rho_m \rho_n U_{mn} - \rho_m \rho_s U_{ms} - \rho_n \rho_s U_{ns} + \frac{1}{2} \rho_m^2 J_{mm} S_m^2 + \rho_m \rho_s S_m S_s - k_B T \rho_{ch} \ln Z_n - k_B T \int f_m(a) \ln f_m(a) da \quad (\text{II.6})$$

Où le dernier terme est l'entropie d'orientation des groupes mésogènes dans la phase nématique, $f_m(a)$ est la fonction de distribution d'orientation des groupes mésogènes et S_m et S_s sont les paramètres d'ordre nématique scalaire des groupes mésogènes et des segments de la chaîne principale, respectivement, exprimé comme:

$$S_{m,s} = \int P_2(a \cdot n) f_{m,s}(a \cdot n) da \quad (\text{II.7})$$

La fonction de partition conformationnelle de la chaîne principale dans la phase nématique se lit comme suit:

$$Z_N = \int \exp[-\beta \sum_i [U(a_i, a_{i+1}, r_i - r_{i+1}) + U_{MF}(a_i)]] d\Gamma \quad (\text{II.8})$$

Où $U_{MF}(a_i)$ est le champ moléculaire moyen agissant sur le segment i de la chaîne principale:

$$U_{MF}(a_i) = J_{ms} S_m P_2(a_i \cdot n) \quad (\text{II.9})$$

La fonction de partition complète de la chaîne polymère explique la flexibilité de la chaîne et l'effet du champ moyen sur l'énergie de la chaîne. Elle est déterminée par la fonction verte qui est définie comme une fonction de partition $Z(\Theta, N)$ de la chaîne avec une orientation fixe du dernier segment, $\cos(a_N \cdot n) = 1$, où N est le nombre total de segments dans le chaîne et Q est l'angle entre l'axe long du segment a et le directeur n . La fonction $Z(\Theta, N)$ satisfait l'équation différentielle suivante qui est mathématiquement équivalente à l'équation de diffusion rotationnelle dans un champ externe: [76,80]

$$\left(\frac{\partial}{\partial N} + U_{MF}(\Theta) - D \nabla_{\Theta}^2 \right) Z(\Theta, N) = 0 \quad (\text{II.10})$$

où $U_{MF}(\Theta)$ est le potentiel de champ moyen des segments de la chaîne principale. La solution de cette équation peut s'écrire sous la forme:

$$Z(\Theta, N) = \sum_n e^{-\lambda_n N} \Psi_n(\Theta) \quad (\text{II.11})$$

Où λ_n et Ψ_n sont les valeurs propres et les fonctions propres de l'équation suivante:

$$(U_{MF}(\Theta) - D \nabla_{\Theta}^2) \Psi_n(\Theta) = \lambda_n \Psi_n(\Theta) \quad (\text{II.12})$$

Où le paramètre D caractérise la flexibilité de la chaîne.

Pour des chaînes de polymère suffisamment longues, l'entropie conformationnelle est approximativement déterminée par la valeur propre maximale λ_0 qui correspond à la fonction propre Ψ_0 . Dans ce cas, l'entropie conformationnelle de la chaîne $-k_B T \rho_{ch} \ln Z \approx -k_B T \rho_s \lambda_0$.

Une expression explicite pour la valeur propre λ_0 peut être obtenue au moyen de la théorie de la perturbation [80]. On note que pour un champ moyen en voie de disparition, les fonctions propres de

cette équation sont les polynômes de Legendre et la valeur propre maximale est égale à zéro. Dans la théorie des perturbations du second ordre, la correction à la valeur propre maximale est déterminée par l'expression suivante:

$$\lambda_0 \approx \frac{(\rho_m J_{ms} S_m)^2}{(k_B T D)^2} \quad (\text{II.13})$$

Substitution de l'expression de λ_0 à celle de l'entropie de la chaîne principale puis de l'équation (II.5) pour l'énergie libre totale et minimiser l'énergie libre par rapport à la fonction de distribution d'orientation des groupes mésogènes que l'on obtient :

$$f_m(a) = \frac{1}{z_m} \exp[-\beta \rho_m J_{mm}^{eff} S_m P_2(a \cdot n)] \quad (\text{II.14})$$

où $\beta = (k_B T)^{-1}$ et $J_{mm}^{eff} = J_{mm} + (\rho_s J_{ms})^2 / (k_B T D)^2$.

En négligeant les termes qui sont proportionnels aux petits paramètres d'ordre d'orientation des segments principaux de la chaîne S_s , on obtient finalement l'expression suivante pour l'énergie libre de la phase nématique:

$$\begin{aligned} \frac{F_N(\rho_m, \rho_n)}{V} = & k_B T \rho_n (\ln \rho_n - 1) + k_B T \rho_m (\ln \rho_m - 1) - \frac{1}{2} \rho_n^2 U_{nn} - \frac{1}{2} \rho_m^2 U_{mm}^{eff} + \rho_m \rho_n U_{mn}^{eff} - \\ & \frac{1}{2} \rho_m^2 J_{mm}^{eff} S_m^2 - k_B T \ln Z_N \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

Où le paramètre d'ordre nématique des groupes mésogènes satisfait l'équation auto-cohérente suivante:

$$S_m = \frac{1}{Z_N} \int_0^\pi P_2(\cos \gamma) \exp[-\beta \rho_m J_{mm}^{eff} S_m P_2(\cos \gamma)] \sin \gamma d\gamma \quad (\text{II.16})$$

où $\cos \gamma = (a \cdot n)$ et où la fonction de partition à une particule est exprimée comme:

$$Z_N = \int_0^\pi \exp[-\beta J_{mm}^{eff} S_m P_2(\cos \gamma)] \sin \gamma d\gamma \quad (\text{II.17})$$

Dans l'équation (15), il est pris en compte que la densité numérique ρ_s des segments de la chaîne principale est directement liée à la densité des groupes mésogènes de la chaîne latérale ρ_m comme $\rho_s = q \rho_m$, où q est le nombre moyen de segments des chaînes entre deux groupes mésogènes voisins. Par conséquent, l'énergie libre est exprimée en termes de ρ_m et ρ_n uniquement. On note que les constantes d'interaction effectives U_{mm}^{eff} et U_{nm}^{eff} dans l'équation (15) dépendent des énergies d'interaction isotropes moyennes U_{sn} et U_{sm} entre les segments de la chaîne et NPs et les groupes

mésogènes, respectivement, sur la constante d'interaction isotrope U_{ss} entre les segments de chaînes différentes et sur le paramètre de chaîne latérale q :

$$U_{mm}^{eff} = U_{mm} + q^2 U_{ss} + 2q U_{ms}, U_{mn}^{eff} = U_{mn} = q U_{ns} \quad (\text{II.18})$$

I.2 Coexistence de phases nématiques et isotropes avec différentes concentrations de nanoparticules

Considérons maintenant le système inhomogène composé des phases isotropes et nématiques coexistantes avec différentes concentrations de NPs et de groupes mésogènes. Son énergie totale libre peut s'écrire sous la forme:

$$F_{NI}^{sep} = \frac{V_I}{V} F_I(\rho_{mI}, \rho_{nI}) + \frac{V_N}{V} F_N(\rho_{mN}) \quad (\text{II.19})$$

où la densité d'énergie libre de la phase isotrope est exprimée comme:

$$\frac{F_I(\rho_m, \rho_n)}{V} = k_B T \rho_n (\ln \rho_n - 1) + k_B T \rho_m (\ln \rho_m - 1) - \frac{1}{2} \rho_n^2 U_{nn} - \frac{1}{2} \rho_m^2 U_{mm} + \rho_m \rho_n U_{mn} \quad (\text{II.20})$$

où V_I et V_N sont les volumes de la phase isotrope et nématique, respectivement, et où la densité d'énergie libre du nématique est donnée par l'équation (15). Dans l'équation (19) ρ_{mI} et ρ_{nI} sont les densités numériques des groupes mésogènes et les NPs, respectivement, dans la phase isotrope, tandis que ρ_{mN} et le ρ_{nN} sont les densités numériques correspondantes dans la phase nématique.

On note que les concentrations à la fois de NPs et de groupes mésogènes doivent généralement être différentes selon les phases. En effet, il est connu que les NPs sphériques diluent la phase nématique ce qui se traduit par une diminution de la température de transition nématique – isotrope [15]. En conséquence, la densité d'énergie libre de la phase nématique augmente, et il peut être énergétiquement favorable pour le système de se séparer en phases isotropes et nématiques coexistantes de sorte que la concentration de NP reste plus élevée dans la phase isotrope.

L'équilibre chimique entre la phase nématique et la phase isotrope dans notre système n'est possible que si les potentiels chimiques μ_n et μ_m de NPs et les groupes mésogènes, respectivement, sont les mêmes dans les deux phases, et si la pression dans les deux phases est également le même. Pour les cristaux liquides incompressibles, seules les équations des potentiels chimiques sont pertinentes:

$$\mu_{nI} = \mu_{nN} \text{ et } \mu_{mI} = \mu_{mN} \text{ où les potentiels chimiques sont donnés par les équations générales bien connues: } \mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i} = \frac{1}{V_i} \frac{\partial F}{\partial \rho_i}, i = n, m.$$

En exprimant les potentiels chimiques à la fois dans la phase isotrope et dans la phase nématique en utilisant l'équation (14) et (19), on obtient les équations suivantes:

$$\ln \frac{\rho_{mN}}{\rho_{mI}} = U_1(\rho_{mN} - \rho_{mI}) + U_{12}(\rho_{nN} - \rho_{nI}) + \ln Z_N \quad (\text{II.21})$$

Et

$$\ln \frac{\rho_{nN}}{\rho_{nI}} = U_2(\rho_{nN} - \rho_{nI}) + U_{12}(\rho_{mN} - \rho_{mI}) \quad (\text{II.22})$$

Où les constantes d'interaction réduites $U_1 = U_{mm}/(k_B T)$, $U_2 = U_{nn}^{eff}/(k_B T)$ et $U_{12} = U_{nm}^{eff}/(k_B T)$ ont été introduites.

En supposant que les deux phases sont incompressibles (c'est-à-dire en négligeant un petit changement de densité à la transition), les densités numériques des NP et des groupes mésogènes dans chaque phase peuvent être exprimées en termes de fraction volumique Φ des NP dans la phase $i=N, I$:

$$\rho_{ni} = \rho_{n0} \phi_i, \rho_{mi} = \rho_{m0} (1 - \phi_i) \quad (\text{II.23})$$

Où $i = N, I$, ρ_{m0} est la densité numérique des groupes mésogènes dans la LC pure et $\rho_{n0} = 1/v_n$ où v_0 est le volume NP.

Dans ce cas, l'équation (II.21) et (II.22) peuvent être exprimées en termes de fractions volumiques des NPs dans les deux phases ϕ_N et ϕ_I

$$\ln \frac{1-\phi_N}{1-\phi_I} = w_1(\phi_I - \phi_N) + \ln Z_N \quad (\text{II.24})$$

$$\ln \frac{\phi_I}{\phi_N} = w_2(\phi_I - \phi_N) \quad (\text{II.25})$$

Où

$$w_1 = \rho_{m0} U_1 - \rho_{n0} U_{12}, w_2 = \rho_{n0} U_2 - \rho_{m0} U_{12} \quad (\text{II.26})$$

Les solutions des équations (II.24) et (II.25) sont fortement affectées par les constantes non dimensionnelles w_1, w_2 . En particulier, on peut facilement montrer que la coexistence de phases n'est possible que si $w_2 > 1$. On note également que dans le composite CL-polymère, étudié dans ce mémoire, les NPs interagissent très fortement avec la chaîne polymère dans son ensemble. Par conséquent, l'inégalité $\rho_{n0} U_{12} > \rho_{m0} U_1$ est toujours satisfaite et donc $w_1 < 0$. Dans ce cas, les paramètres w_1 et w_2 ont la signification physique suivante: w_1 est essentiellement l'interaction moyenne de tous les NPs dans le volume unitaire avec les chaînes polymères, tandis que w_2 est la différence entre l'interaction moyenne des NPs eux-mêmes et l'interaction des NPs et des chaînes

polymères. En tenant compte du fait que le volume d'une NP typique (avec le volume des chaînes attachées) est significativement plus grand que celui d'un groupe mésogène, on s'attend à ce que $w_2 > 0$.

Les équations (II.24) et (II.25) doivent être résolues avec la fonction de partition donnée dans l'équation (17) et le paramètre d'ordre nématique auto-cohérent, ce qui ne peut être fait que numériquement. La procédure peut être considérablement simplifiée si l'on tient compte du fait que la fraction volumique des NPs dans les deux phases est généralement suffisamment petite, c'est-à-dire $\phi_I \ll 1$ et $\phi_N \ll 1$. Dans ce cas, l'équation (II.24) se réduit à:

$$(1 - w_1)(\phi_I - \phi_N) = \ln Z_N \quad (\text{II.27})$$

On note également que Z_N est indépendant de ϕ_I et donc que le ϕ_I inconnu peut être exclu des équations simultanées pour $\phi_I \ll 1$ et $\phi_N \ll 1$ ce qui donne une seule équation pour ϕ_N :

$$Z_N^{w_2/(1-w_1)} = 1 + \frac{\ln Z_N}{\phi_N(1-w_1)} \quad (\text{II.28})$$

Une fois la valeur de ϕ_N trouvée, ϕ_I peut être évaluée comme:

$$\phi_I = \phi_N + \frac{\ln Z_N}{1-w_1} \quad (\text{II.29})$$

Dans l'expérience, on contrôle normalement la fraction volumique moyenne des NPs ϕ dans la phase isotrope avant la séparation de phases. Notons que les solutions de l'équation (II.24) et (II.25) sont indépendantes de ϕ . Les valeurs de ϕ , ϕ_I et ϕ_N permettent de déterminer respectivement les volumes V_I et V_N des phases isotropes et nématiques coexistantes. En effet, il résulte de la conservation du nombre total de NPs que $\phi V = \phi_I V_I + \phi_N V_N$ où $V = V_I + V_N$ est le volume total du système. De ces équations on obtient:

$$V_I = V \frac{\phi - \phi_N}{\phi_I - \phi_N}, \quad V_N = V \frac{\phi_I - \phi}{\phi_I - \phi_N} \quad (\text{II.30})$$

On peut facilement voir d'après l'équation (II.30) que la coexistence de phases n'est possible que si $\phi_N < \phi < \phi_I$ comme $\phi_N < \phi_I$. Pour ϕ en dehors de cet intervalle, une seule phase peut être stable à une température donnée.

Thermodynamiquement, les phases nématiques et isotropes coexistantes ne sont stables que si l'énergie libre totale du système à phases séparées est inférieure à l'énergie libre des phases homogènes isotropes et nématiques. Cette condition peut s'exprimer comme suit:

$$\frac{F_{NI}^{sep} - F_{hom}}{Vk_B T} = \frac{1}{Vk_B T} \left[\frac{V_I}{V} F_I(\phi_I) + \frac{V_N}{V} F_N(\phi_N) - F_{hom} \right] < 0 \quad (\text{II.31})$$

Où V_I et V_N sont donnés par l'équation (II.30), l'énergie de l'état homogène F_{hom} doit être prise comme la plus faible de $F_I(\phi_I)$ et $F_N(\phi_N)$, et les densités d'énergie libres F_I et F_N en fonction de la variable ϕ sont facilement obtenus à partir de l'équation (II.20), (II.15) et (II.23):

$$\frac{F_I(\phi)}{Vk_B T} = \rho_{n0} \phi \ln \phi + \rho_{m0} (1 - \phi) \ln(1 - \phi) - \frac{1}{2} \rho_{n0}^2 \phi^2 U_2 - \frac{1}{2} \rho_{m0}^2 (1 - \phi)^2 U_2 + \rho_{m0} \rho_{n0} \phi (1 - \phi) U_{12} \quad (\text{II.32})$$

$$\frac{F_N(\phi)}{Vk_B T} = \frac{F_I(\phi)}{Vk_B T} - \frac{1}{2} \rho_{m0}^2 (1 - \phi)^2 J S_m^2 - \rho_{m0} (1 - \phi) \ln Z_N \quad (\text{II.33})$$

Où $J = J_{mm}^{eff}/k_B T$ Lors du calcul des énergies libres ci-dessus, le paramètre d'ordre nématique $S(\phi_N)$ donné par l'équation (II.16) avec $\rho_m = \rho_{m0}(1 - \phi_N)$ est à prendre pour la phase nématique séparée, tandis que pour la phase nématique homogène $S(\phi_N)$ est donnée par la même équation avec $\rho_m = \rho_{m0}(1 - \phi_N)$ et $Z_N = Z_N(\phi_N)$. Il est à noter que l'évaluation de l'équation (II.31) peut être considérablement simplifiée en tenant compte du fait que dans les matériaux composites polymères, considérés dans cet article, le volume d'un NP est significativement plus grand que celui d'un groupe mésogène, et donc $\rho_n/\rho_m \ll 1$.

I.3 Diagrammes de phases de polymères nématiques dopés avec des nanoparticules :

Les équations (II.24), (II.27) et (II.28) ont été résolues numériquement avec l'équation (II.16) pour le paramètre d'ordre nématique pour les différentes valeurs de température et la fraction volumique totale ϕ des NPs. À chaque point, la conclusion sur la stabilité d'un état homogène ou à phase séparée a été faite selon le signe de l'équation (II.31).

Dans les calculs numériques, nous avons utilisé deux ensembles différents de valeurs des paramètres w_1 et w_2 qui sont cohérents avec les estimations de l'ordre de grandeur. Comme discuté dans la section précédente, le paramètre w_1 est principalement déterminé par la forte interaction entre les NPs et les chaînes de polymère. En négligeant le premier terme dans l'expression de $|w_1|$ et en tenant compte du fait que l'interaction se produit à la surface du NP, $|w_1|$ peut-être approximativement estimé comme: $|w_1| \sim U_{n,ch} V_{surf}/v$ où $U_{n,ch}$ est la valeur typique de l'interaction entre le coquille de surface oléique d'une NP et des chaînes latérales particulières du copolymère, V_{surf} est le volume de la région

d'interaction de surface qui peut avoir une épaisseur d'environ 1 à 2 nanomètre et v est le volume de NP.

En supposant que dans les systèmes considérés, l'énergie d'interaction typique un, $U_{n,ch}$ est de l'ordre de $10k_B T$ et en tenant compte du fait que la taille typique d'une NP est d'environ 4 nm [32], on obtient l'estimation $|w_1| \sim 3 - 10$. Une procédure similaire révèle une estimation légèrement plus grande pour w_2 qui peut être 2-3 fois plus grande que $|w_1|$.

Pour les valeurs absolues typiques mais pas très grandes des paramètres w_1 et w_2 , le diagramme de phase température-concentration est présenté sur la Figure II.1. Pour des valeurs plus grandes des constantes d'interaction, qui correspondent à une interaction très forte entre les NPs et la chaîne polymère, les diagrammes de phase sont différentiellement qualitatives (Exemple illustré dans la Figure II.2). On peut facilement voir que dans les deux cas il n'y a pas de séparation de phases à des valeurs très faibles de la fraction volumique totale Φ des NPs. Dans ce domaine, la température de transition nématique - isotrope diminue avec l'augmentation de Φ du fait de l'effet de dilution considéré en détail dans la référence 15. Au-dessus d'une certaine concentration critique, la transition de phase nématique – isotrope s'accompagne de la séparation entre la phase isotrope et la phase nématique, et les deux phases coexistent sur un intervalle de température significatif. Dans cette région, la température de transition à l'état séparé en phase diminue plus lentement que la température de transition N – I à de faibles concentrations.

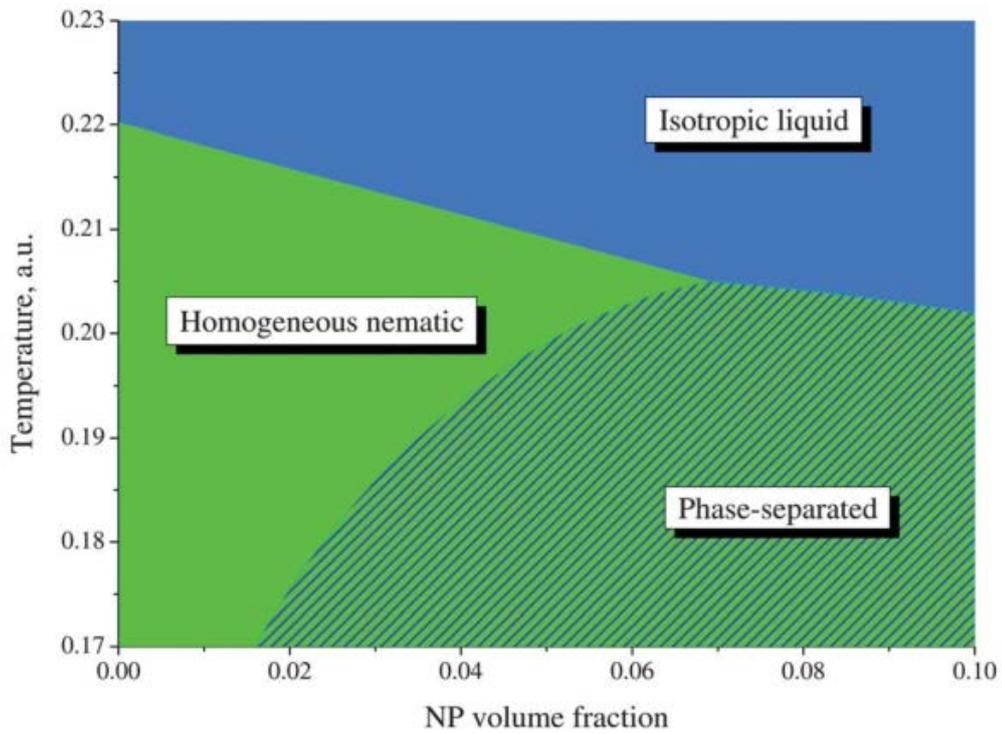


Figure II.1 Diagramme de phase du composite calculé à partir de la théorie du champ moyen avec les constantes d'interaction $w_1=-5$ et $w_2=10$

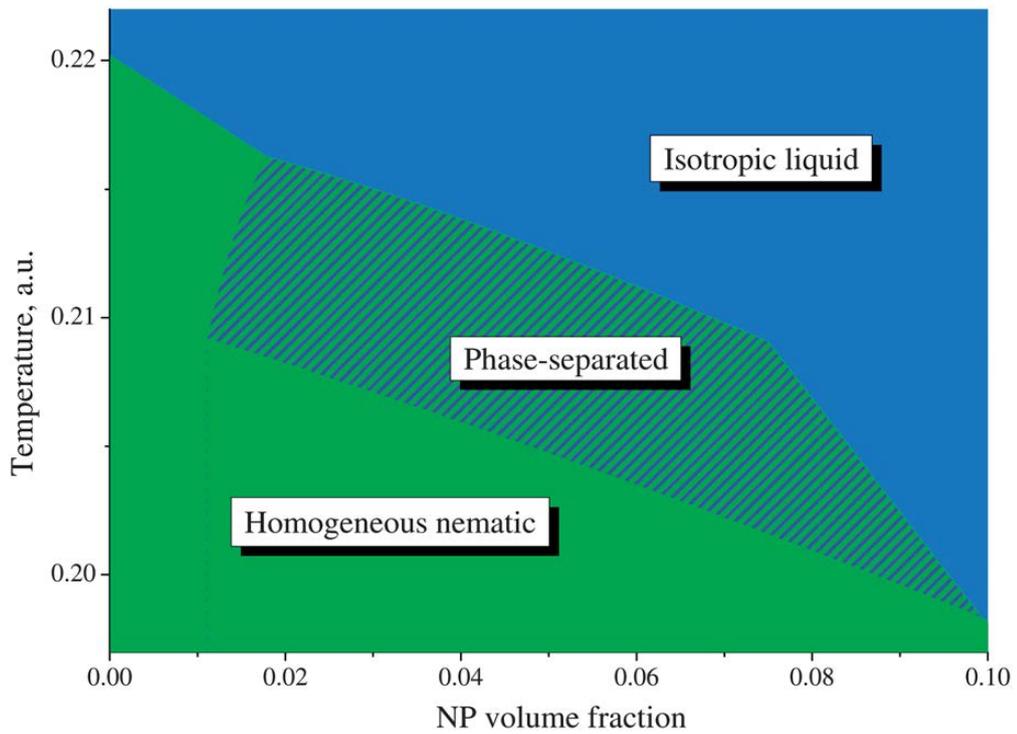


Figure II.2: Les mêmes que dans figure II.1 avec $w_1=-10$ et $w_2=30$

Dans le cas de valeurs plus élevées des constantes d'interaction, la région de séparation de phases est décalée vers des valeurs plus petites de Φ et semble être plus étroite. Ce comportement qualitatif est similaire à celui observé expérimentalement comme le montre la section suivante.

La dépendance de la chaleur de transition sur la fraction volumique des NPs pour les deux mêmes systèmes est présentée sur la Figure II.3. On note que dans la région où les fractions des NPs sont très faibles, où la séparation de phases est absente, la chaleur de transition diminue lentement avec l'augmentation de la fraction volumique Φ . Dans la référence 15, cette diminution est liée à la diminution du volume de la phase nématique qui est effectivement diluée par les NPs isotropes.

À des concentrations plus élevées de NPs, le système subit une transition de la phase isotrope à l'état à phases séparées. Dans ce domaine, la chaleur de transition diminue beaucoup plus rapidement avec l'augmentation de la fraction des NPs. Ceci est lié au fait que juste en dessous de la température de transition, seule une partie du volume du système est en phase nématique. Il en résulte que la chaleur de transition semble être sensiblement plus petite que celle de la transition vers la phase nématique homogène car elle est proportionnelle au volume de la phase nématique.

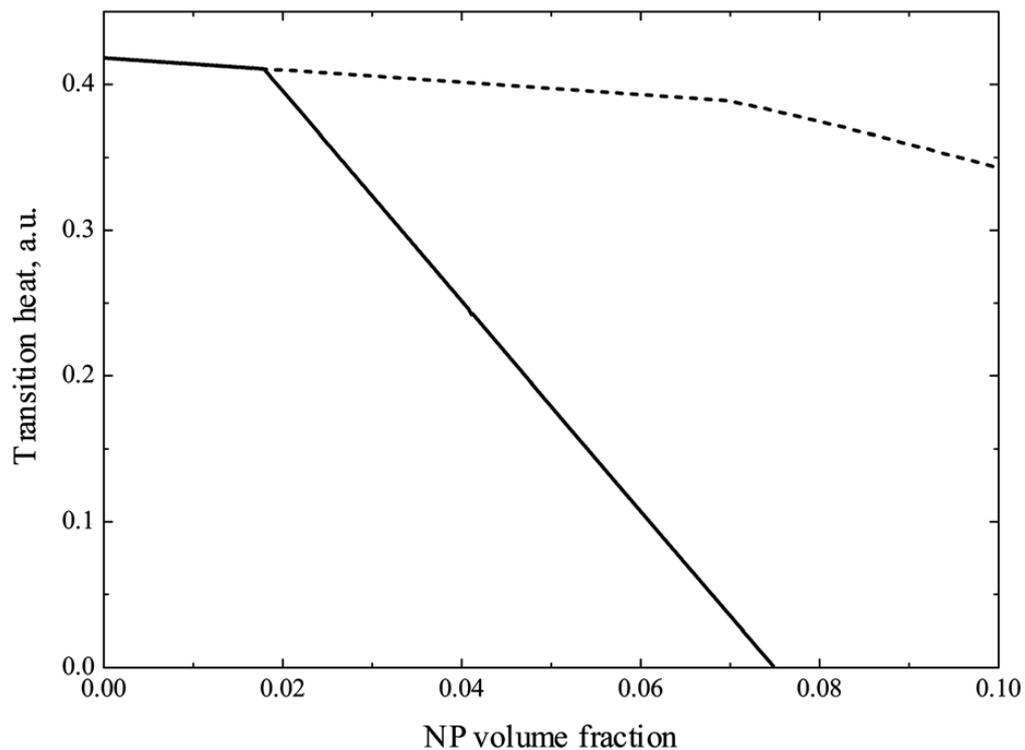


Figure II.3: La chaleur de la transition de la phase liquide isotrope pour les composés avec $w_1 = 10$, $w_2 = 30$

Enfin, les dépendances de la température des fractions NP Φ_I et Φ_N dans les phases isotropes et nématiques coexistantes sont présentées sur la Figure III.4 pour les deux mêmes systèmes.

On note que les deux diagrammes de phases typiques, présentés sur les Figures II.1 et II.2, contiennent une caractéristique plutôt inhabituelle. Premièrement, l'intervalle de température de la coexistence de phases peut être très grand. En particulier, sur la Figure II.1, cette plage est si large que le système peut subir une transition vers la phase smectique à basse température dans l'état de séparation de phases. Deuxièmement, la séparation de phases ne se produit pas à une très faible fraction volumique de NPs. Pour de grandes valeurs de w_1 et w_2 , la séparation ne se produit que dans une plage de concentration finie de NPs. On peut également voir sur la Figure II.1 que la séparation de phases peut se produire non pas à la transition N – I mais en dessous de la phase nématique homogène. De plus, dans une région de concentration étroite, la phase du système se sépare en dessous de la phase nématique homogène et subit ensuite une transition vers la phase N homogène réentrante à des températures plus basses (voir Figure II.2).

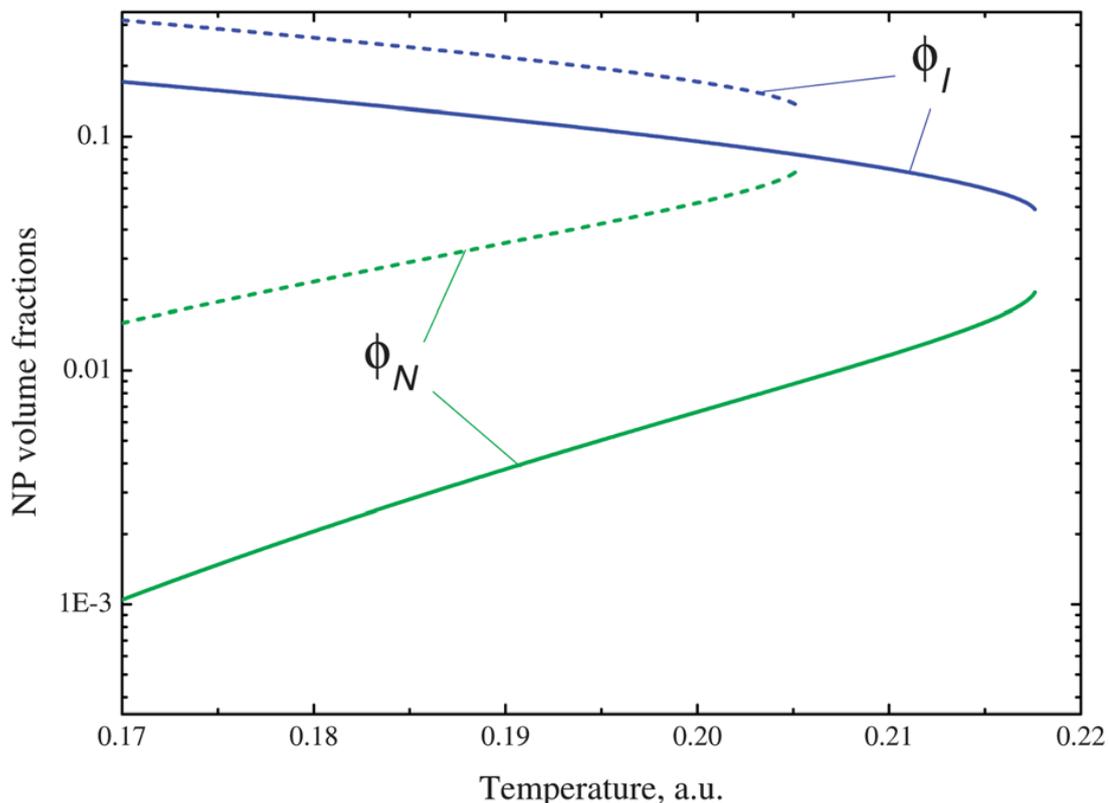


Figure II.4: Fractions de volume de Nanoparticule dans des phases isotropes (courbes supérieures) et nématiques de coexistence (de courbes inférieures) des composés avec $w_1 = -10$, $w_2 = 30$ (solide) et $w_1 = -5$, $w_2 = 10$ (tiret)

Ces résultats inattendus peuvent être compris si l'on prend en compte le fait que le système à phases séparées n'est globalement stable que si trois conditions indépendantes sont simultanément satisfaites. En effet, les fractions molaires d'équilibre des NPs dans les phases N et I coexistantes sont les solutions de l'équation (II.24) et (II.25).

Des profils typiques de ϕ_I et ϕ_N sont présentés sur la Figure II.4, et on peut facilement voir que les deux solutions différentes, qui correspondent à la coexistence des phases N et I, n'existent qu'en dessous d'une certaine température critique. Cette température critique est généralement supérieure à la température de transition N – I réelle dans le système homogène. En tenant compte également du fait que les deux solutions n'existent que pour des valeurs non nulles du paramètre d'ordre nématique S , on conclut que dans ce cas le système subit une transition de la phase I homogène à l'état de phase séparé avec une différence finie entre les fractions de volume des NPs dans les phases coexistantes. En même temps, la fraction molaire moyenne des NPs Φ ne peut pas être supérieure à la fraction molaire des NPs dans la phase N coexistante, et elle ne peut pas non plus être inférieure à la concentration dans la phase I coexistante, c'est-à-dire à une température donnée l'inégalité $\phi_I < \phi < \phi_N$ doit être satisfaite. Si cette condition globale n'est pas satisfaite, la séparation de phases est impossible à la température correspondante ce qui explique pourquoi la séparation ne se produit pas à de très faibles et (pour certaines valeurs de paramètres) à des concentrations suffisamment élevées de NPs.

La séparation de phases peut encore se produire à des températures plus basses lorsque Φ pénètre dans la zone entre les solutions ϕ_I et ϕ_N (qui s'élargit avec une température décroissante comme le montre la Figure II.4). Cela peut se produire à une température bien inférieure au point de transition N – I réel, ce qui explique pourquoi la séparation peut se produire en dessous de la phase nématique homogène. Les solutions $\phi_N(T)$ et $\phi_I(T)$ ont une tendance à la saturation, et il existe donc des plages de concentration moyenne de NPs où la séparation de phases ne se produit jamais. De plus, il convient de tenir compte du fait que l'état séparé en phase n'est globalement stable que si son énergie libre totale est inférieure à celle de la phase nématique homogène et isotrope homogène dans le même volume. Il s'agit d'une condition forte qui explique pourquoi la plage de températures de l'état séparé en phases est généralement limitée car la phase nématique homogène gagne normalement à des températures suffisamment basses. Ceci explique également pourquoi la phase N réentrante peut être stable en dessous de la plage de stabilité finie des phases coexistantes.

2. Discussion :

Il convient de noter que la théorie moléculaire développée dans ce mémoire donne un certain nombre de résultats qui contrastent avec les attentes et les hypothèses courantes. Premièrement, la séparation de phases ne se produit pas nécessairement à toutes les concentrations de NPs, mais généralement les phases nématiques et isotropes coexistantes ne sont stables qu'au-dessus d'une certaine valeur seuil de la fraction volumique de NP qui dépend des paramètres du système. De plus, dans le cas illustré par la figure II.2, la séparation de phases n'a lieu que dans une plage finie de concentration de NP, c'est-à-dire qu'elle disparaît lorsque la fraction volumique de NP dépasse la deuxième valeur seuil. Deuxièmement, la séparation de phases dans les composites ne se produit pas seulement dans un intervalle de température étroit (comme dans les mélanges nématiques conventionnels) mais peut être présente sur une large plage de températures, même aussi large que la phase nématique elle-même. Enfin, dans certains cas (par exemple pour $\phi > 0,02$ sur la figure II.2), le système peut d'abord subir une transition vers la phase nématique homogène, puis se séparer en phase nématique et isotrope avec différentes concentrations de NP à une température inférieure au point de transition N– I.

Une explication qualitative détaillée de ces résultats inattendus est présentée à la fin du chapitre II. Du point de vue moléculaire, un tel comportement inhabituel est lié au fait que les propriétés des NPs sont très différentes de celles des molécules mésogènes typiques. En particulier, l'énergie d'interaction entre deux NPs et entre un NP et une molécule mésogène peut être significativement plus importante que celle des molécules mésogènes. Le volume d'une NP sphérique peut également être plusieurs fois supérieur à celui d'une molécule mésogène allongée de longueur comparable. Ainsi, les effets de séparation de phases dans les CLs dopés avec des NPs devraient être significativement différents des effets analogues dans les mélanges CLs.

CHAPITRE III :
Résultats et discussions

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons discuter les résultats issus de l'application de la théorie présentée précédemment sur des études expérimentales des transitions de phase des composites contenant des NPs (CdSe) et des matrices de cristaux liquides

II. Systèmes étudiés :

II.1. Synthèse des nanoparticules :

Les NPs à base de CdSe ont été synthétisés en deux étapes, y compris la synthèse de l'oléate de cadmium et la réaction entre l'oléate de cadmium et la trioctylphosphine de sélénium. Les deux réactions ont été effectuées sous agitation constante et sous flux d'argon à une température élevée en utilisant un bain d'huile de silicone. Du CdO (3 mmol), de l'acide oléique (6 mmol) et de l'octadécène (10 ml) ont été mélangés dans un bécher sous agitation et maintenus à 200 ° C pendant 90 minutes. La température a été augmentée jusqu'à 230 ° C et 3 ml de solution de sélénium ont été injectés. Cette réaction a été réalisée pendant 20 min. puis le mélange réactionnel a été rapidement refroidi à température ambiante. Un volume de 3 volumes de mélange acétone-toluène (2:1) a été ajouté pour précipiter les NPs. Les NPs coagulés ont ensuite été centrifugés à 6000 tr / min pendant 5 minutes. La phase liquide a été décantée et la poudre solide a été lavé deux fois avec le mélange acétone-toluène et centrifugé à nouveau. La phase solide a été séparée, séchée sous flux d'argon et re-dissoute dans l'hexane. Il a été démontré auparavant par la technique FT-IR que l'acide oléique forme une coquille de surface et stabilise les NPs dans les solvants non polaires par des interactions ioniques avec la surface des images NPs [81]. Les expériences TEM ainsi que les spectres de photoluminescence des NPs quantiques à points dans l'hexane ont été utilisées pour déterminer leur diamètre égal à 4,2 nm [82].

II.2 Synthèse des composite polymère-nanoparticule et caractérisation des composites :

Une procédure spéciale pour la préparation des composites polymère-NP a été développée pour cette étude. Une solution d'hexane CdSe (10 mg mL⁻¹) a été ajoutée goutte à goutte à 50 mg mL⁻¹ de la solution de copolymère dans du chlorure de méthylène tout en agitant à température ambiante. La quantité de solution de CdSe ajoutée a été calculée pour fournir une certaine teneur en NP dans le matériau final. Après agitation pendant 15 à 20 minutes, la solution colorée a été ajoutée à 18 ml

d'hexane pour précipiter le composite polymère-NP. Le précipité solide a été lavé à l'hexane puis séché une nuit sous vide à température ambiante.

Les composites de cristaux liquides (CLs) et NPs ont été préparés de la manière suivante. 10 à 20 mg de CLs ont été placés dans des flacons chromatographiques (2 ml) et dissous dans 0,2 à 0,5 ml de benzène. Une solution de NPs de CdSe dans l'hexane (10 mg mL^{-1}) a été ajoutée en quantité nécessaire pour atteindre une certaine concentration de NP dans le mélange final. Toutes les solutions étaient transparentes et ressemblaient à des solutions homogènes. Après l'évaporation du solvant, les mesures de la masse d'échantillon ont été effectuées. Le poids initial du CL et la quantité de solvant ont été choisis pour préparer la quantité d'échantillons finaux pour les mesures DSC dans la plage de 3 à 5 mg.

Les données DSC ont été obtenues en utilisant un calorimètre à balayage différentiel DSC823e (Mettler Toledo) à une vitesse de chauffage de 10 C min^{-1} dans une atmosphère d'argon. La température des échantillons testés a été maintenue avec une précision de $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Sur la figure III.1, nous montrons des balayages DSC représentatifs du CL dopé avec trois concentrations différentes de NPs de CdSe lors du chauffage et du refroidissement. La température et la chaleur des transitions du premier ordre ont été déterminées automatiquement par le programme calorimètre STARe. En particulier, les températures de transition correspondent aux extrema locaux des balayages DSC (flux thermique maximum / minimum). La chaleur de transition a été obtenue en intégrant la zone entre la ligne de base et la ligne observée, tandis que les limites d'intégration ont été fixées au point zéro de la dérivée thermique du flux de chaleur.

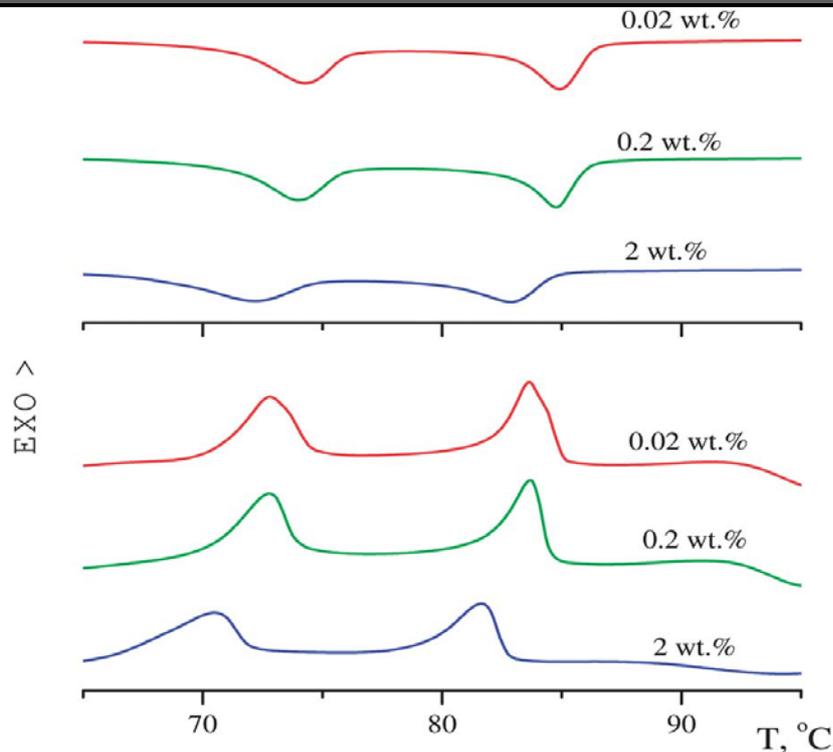


Figure III.1: Représentation des scans DSC du CL dopé avec des différentes concentrations du CdSe

III. Résultats :

La variation de la température de transition T_{NI} liée à la transition de phase N – I est présentée sur les figures III.2a, III.3a et III.4a. On note qu'indépendamment de la structure chimique du CL nématique, y compris polymères nématiques, le dopage de la matrice CL avec des NPs entraîne une diminution de la température de transition T_{NI} . Les profils T_{NI} peuvent être divisés en plusieurs intervalles de concentration en NPs. La baisse initiale de T_{NI} à des teneurs très faibles en NP est observée en dessous de 1% en poids de NP, ce qui équivaut à 0,175% en volume. La partie suivante du profil T_{NI} se caractérise par une pente beaucoup plus petite et, de plus, il existe une sorte de plateau d'une largeur d'environ 0,2 à 2% vol selon le système. Après une telle région à niveau à peu près constant de T_{NI} , la température de transition continue de diminuer avec l'augmentation de la concentration de NP, mais à un rythme beaucoup plus faible. La variation de l'enthalpie de la transition de phase est décrite par une diminution similaire en deux étapes dans tous les systèmes, mais sans région de plateau. En fait, l'enthalpie de transition diminue assez rapidement dans la région de concentration où la température de transition est approximativement constante ou diminue lentement (voir les figures

III.2b, III.3b et III.4b). On note également que dans les composites nématiques, la variation de l'enthalpie de transition à de très faibles concentrations de NP est encore plus complexe.

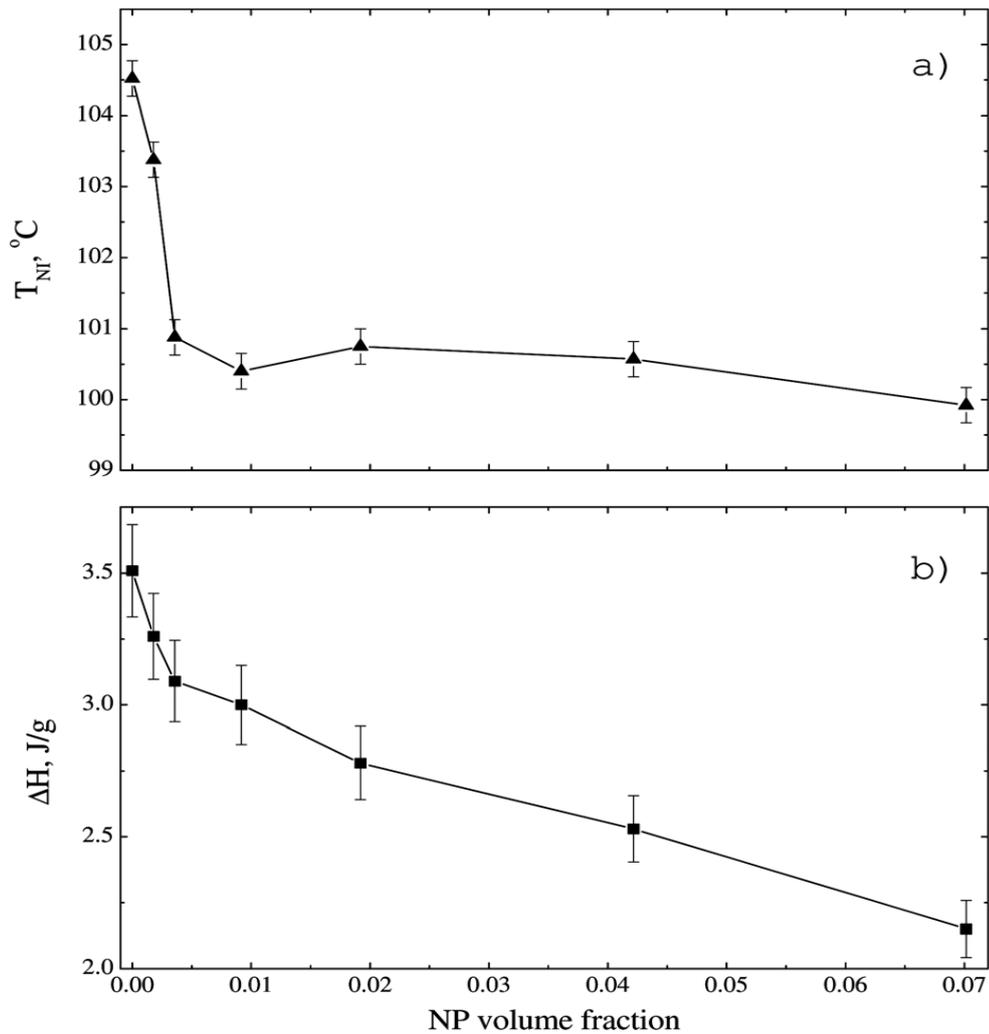


Figure III.2: Transition de phase Isotrope-Nématique (a) et Enthalpie (b) en fonction de fraction volumiques des NPs pour les composites CP-1

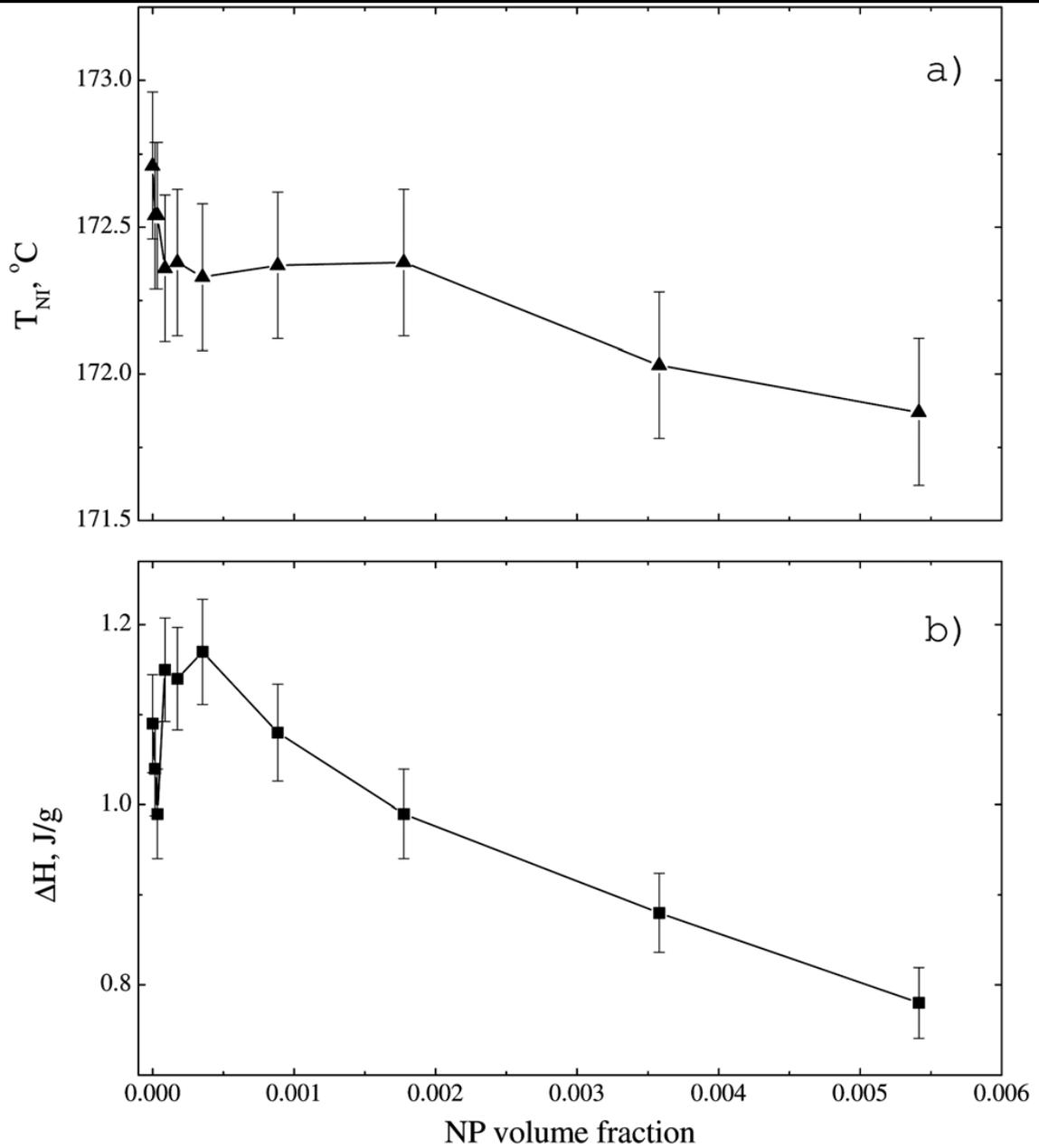


Figure III.3: Transition de phase Isotrope-Nématique (a) et Enthalpie (b) en fonction de fraction volumiques des NPs pour les composites CP-2.

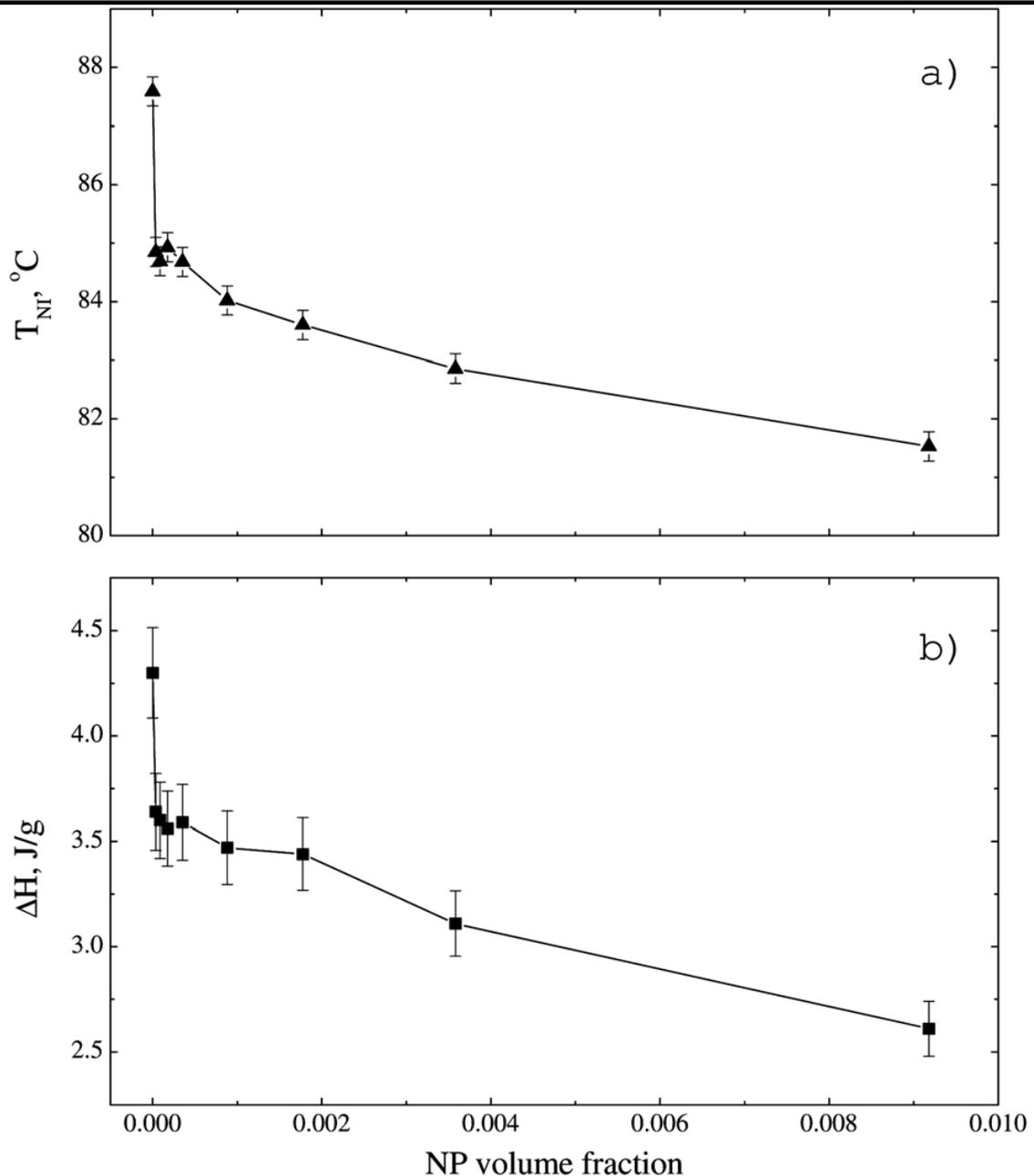


Figure III.4 : Transition de phase Isotrope-Nématique (a) et Enthalpie (b) en fonction de fraction volumiques des NPs pour les composites avec CL.

4. Discussion :

Les données présentées consistent en des profils déterminés expérimentalement de la température de transition N – I et de la chaleur de transition mesurés pour deux copolymères-CLs différents ainsi qu'une matrice de CLs dopée avec NPs. On note que dans le cas du copolymère et des CLs, l'ensemble du domaine des concentrations des NPs, considéré expérimentalement, peut être grossièrement divisé

en deux régions différentes qui correspondent à différents types de variations de la température de transition et de la chaleur de transition (voir Figure III.2, III.3 et III.4). Dans la première région de très petites fractions volumiques (inférieures à 0,001), la température de transition diminue très rapidement avec l'augmentation de la concentration des NPs tandis que dans la deuxième région, la température de transition est approximativement constante, puis diminue avec l'augmentation de la concentration des NPs, mais avec un rythme que dans la première région. La diminution de la chaleur de transition avec l'augmentation de la fraction des NPs peut également être divisée approximativement en deux mêmes régions caractérisées par des pentes dramatiquement différents du profil. Ainsi, du point de vue qualitatif général, la variation de la température de transition et de la chaleur de transition est similaire pour le copolymère et les CLs et devrait être liée à certaines propriétés générales de ces matériaux de matière.

Selon les résultats de la théorie présentée dans le chapitre II, à de très faibles concentrations de NPs, il n'y a pas de séparation de phases, et la diminution de la température de transition N – I observée expérimentalement peut, en principe, s'expliquer par l'effet de dilution examiné en détail dans la référence [83]. On constate que la baisse de la température de transition dans cette région est de l'ordre de 1°C, ce qui est cohérent avec les estimations de la référence [83]. Dans le même temps, le taux de variation de la température de transition est beaucoup plus élevé que celui prévu par la théorie.

Une baisse aussi rapide de la température de transition est observée dans une plage très étroite de concentration de NPs. Comme discuté ci-dessus, à des concentrations plus importantes, la variation de la température de transition change considérablement et la température diminue soit très lentement, soit reste presque constante dans un certain intervalle de concentration, puis commence à diminuer. Un tel comportement est incompatible avec les propriétés d'une transition N – I homogène. D'autre part, il peut être interprété par la théorie moléculaire développée dans ce mémoire si l'on suppose que dans cette plage de concentration, le système se sépare en phases nématique et isotrope avec différentes concentrations de NPs. Il résulte de la théorie que la température de transition vers un tel état de séparation de phase diminue beaucoup plus lentement avec l'augmentation de la concentration que la température de transition vers l'état nématique homogène.

De plus, on peut facilement voir sur la figure II.2 (Du chapitre II) qu'il y a un changement discontinu de la pente de la ligne de transition (dans la région des transitions de l'état isotrope à l'état séparé en phase) à une certaine valeur de la concentration de NPs qui est liée à un scénario différent de séparation de phases. Le taux de diminution de la température de transition augmente

significativement après un tel point de discontinuité. Une variation similaire de la température de transition est observée expérimentalement. Voir en particulier la figure III.4 où le changement de pente est fortement prononcé.

On note également que la chaleur de transition décroît rapidement dans cette gamme de concentration incluant l'intervalle où la température de transition est quasi constante. Cela confirme l'interprétation de nos données expérimentales basée sur la présence d'une séparation de phases en phases isotropes et nématiques coexistantes. En effet, la chaleur de transition de l'état isotrope à l'état séparé en phase est plus petite que celle de la transition directe en phase nématique homogène car à l'état séparé en phase, seule une partie du volume du système est en phase nématique. La chaleur de transition diminue ensuite davantage avec l'augmentation de la fraction des NPs en raison d'une diminution du volume occupé par la phase nématique.

Il convient de noter que ces données expérimentales, qui semblent plutôt intéressantes en elles-mêmes, ne présentent bien sûr pas de preuve directe de la séparation de phases dans les systèmes considérés dans ce mémoire. En même temps, nous ne savons pas comment ils pourraient être interprétés sans une hypothèse de séparation de phases. Par exemple, les courbes DSC présentés sur la figure III.1 indiquent que la variation inhabituelle de la température de transition ne peut pas être expliquée par une hystérésis. En particulier, une corrélation entre la variation inhabituelle de la température de transition et le profil inhabituel de la chaleur de transition est cohérente avec notre hypothèse, mais il semble très difficile de proposer une explication alternative. Une étude expérimentale plus détaillée de ces systèmes utilisant d'autres techniques expérimentales est nécessaire pour clarifier la situation. En général, notre théorie indique qu'au moins certains des effets de séparation de phases inattendus devraient également être présents dans d'autres CLs nématiques dopées avec divers NPs fortement en interaction. Les études expérimentales correspondantes peuvent donner des résultats intéressants.

La théorie moléculaire présentée dans cet article est basée sur une hypothèse standard selon laquelle les phases coexistantes occupent des volumes suffisamment importants et donc l'énergie de la région interfaciale est négligeable par rapport à l'énergie en vrac. En même temps, l'énergie de la couche limite entre les phases N et I est très importante dans la description des gouttelettes de la phase nématique dans le liquide isotrope qui apparaissent proches du point de transition. La taille critique d'une telle gouttelette est déterminée par l'équilibre entre les énergies de surface et en vrac et définit l'échelle de longueur correspondante qui est finie. Ces gouttelettes, cependant, ne sont pas

thermodynamiquement stables (au moins dans les systèmes idéaux), et par conséquent l'énergie de surface n'affecte pas la température de transition d'équilibre. On note cependant que cette hypothèse commune peut être incohérente si les NPs ont tendance à se concentrer dans la région limite ce qui entraîne une augmentation significative de l'énergie interfaciale et une stabilisation des gouttelettes. Dans les composites polymères étudiés dans ce mémoire, la coque superficielle des NPs interagit très fortement avec des chaînes latérales particulières de la macromolécule de copolymère. Cette interaction est au moins plusieurs fois plus forte que celle entre les groupes mésogènes typiques et donc toute distribution inhomogène forte de NPs, y compris la localisation aux limites, semble être énergétiquement défavorable. Cependant, ce type intéressant de séparation entre la masse et la surface, qui est plus susceptible de se produire dans le cas d'une interaction plus faible entre les NPs et les molécules mésogènes, mérite certainement une étude théorique distincte. La variation de la température de transition peut également être affectée par une éventuelle agrégation de NPs et notamment par la formation de dimères. Un dimère, composé de deux NP, est suffisamment anisotrope et l'interaction anisotrope correspondante entre les dimères et les molécules mésogènes devrait contribuer à la stabilisation de la phase nématique qui devrait conduire à une augmentation de la température de transition N – I.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce mémoire, nous avons présenté les résultats des études théoriques et expérimentales de la transition de phase nématique – isotrope dans les polymères et les CLs nématiques dopées avec des NPs.

La théorie moléculaire, présentée dans le chapitre II, a été développée en faisant recours à l'approximation du champ moyen en tenant compte d'une possibilité de séparation de phases en phases nématiques et isotropes coexistantes induites par la transition. Les NPs sont supposés isotropes. En principe, ce type de séparation de phases est à prévoir dans les mélanges binaires au voisinage de la transition de phase nématique – isotrope, et il a été observé à la fois dans des CLs composites contenant des NPs et dans des CLs nématiques dopées avec des molécules non mésogènes. Cependant, les effets de séparation de phases dans les LC dopées avec des NP n'ont jamais été étudiés systématiquement à des concentrations différentes.

La formation de dimères et de chaînes de NPs n'a pas été prise en compte dans la théorie moléculaire du champ moyen développée dans ce mémoire. Ces effets d'agrégation seront examinés en détail dans un futur travail.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] Yu. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereshchenko, V. Reshetnyak, A. Glushchenko et J. West, Appl. Phys. Lett., 2003, 82, 1917.
- [2] F. Li, O. Buchnev, C. I. Cheon, A. Glushchenko, V. Reshetnyak, Yu. Reznikov, T. J. Sluckin et J. L. West, Phys. Rev. Lett., 2006, 97, 147801; F. Li, O. Buchnev, C. I. Cheon, A. Glushchenko, V. Reshetnyak, Yu. Reznikov, T. J. Sluckin et J. L. West, Phys. Rev. Lett., 2007, 99, 219901
- [3] E. B. Barmatov, D. A. Pebalk et M. V. Barmatova, Liq. Cryst., 2006, 33, 1059.
- [4] P. Kopcanskya, et al., Acta Phys. Pol., A, 2010, 118, 988.
- [5] G. Sinha, C. Glorieux et J. Thoen, Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys., 2004, 69, 031707.
- [6] T. Bellini, M. Buscagli, C. Chiccoli, F. Mantegazza, P. Pasini and C. Zannoni, Phys. Rev. Lett., 2000, 31, 1008.
- [7] G. A. Shandryuk, E. V. Matukhina, R. B. Vasilev, A. Rebrov, G. N. Bondarenko, A. S. Merekalov, A. M. Gas'kov and R. V. Tal'roze, Macromolecules, 2008, 41, 2178.
- [8] G. I. Tselikov, V. Y. Timoshenko, Y. Plenge, E. Ruehl, A. V. Shatalova, G. A. Shandryuk, A. S. Merekalov and R. V. Talroze, Semiconductors, 2013, 47, in press.
- [9] A. M. Shatalova, I. Y. Kutergina, Ya. I. Derikov, G. A. Shandryuk and R. V. Talroze, Polymer Science Ser. A, 2012, 54, 12.
- [10] H. Qi and T. Hegmann, J. Mater. Chem., 2006, 16, 4197.
- [11] J. Yamamoto and H. Tanaka, Nature, 2001, 409, 321.
- [12] W. Kurz, J.P. Mercier, G. Zambelli, *Traité des matériaux. Voll : Introduction à la science des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [13] J. C. Richer, *Compendium de terminologie chimique*, Technique et Documentation, Paris (1999).
- [14] IUPAC, *Définitions de base en terminologie des polymères et nomenclature des polymères organiques monocaténaire* (traduction de la Commission « Enseignement » du GFP.), *Makromol. Chem.* 180, 9 (1979).
- [15] P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca and London, (1979).
- [16] M. Benhamou, *Introduction a la Physique des Polymères*, Université Hassen II mohammedia, Casablaca (2004).
- [17] C. Le Bon, T. Nicolai, D. Durand, *Macromolecules*, 32, 6120-6127 (1999).

- [18] R. Borrega, C. Tribet, R. Audebert, *Macromolecules*, 32, 7798-7806, (1999).
- [19] Ross-Murphy, *Polymer Networks: Principles of their Formation, Structure and Properties of Physical Networks*, blackie Academic and Professionnal, London, p 289-315, (1998).
- [20] : Caroline PUJOLLE-ROBIC, Thèse de l'Université de Paris XI ORSAY (2002).
- [21] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, « *Traité des Matériaux. Vol14 : Matériaux Polymères : Propriétés Mécaniques et Physiques* » Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001).
- [22] C. Shen, *Phase equilibrium and phase separation dynamics in PDLC*, (1995)
- [23] Y. S. Negi, I. Kawamura, Y. Suzuki, N. Yamamoto, Y. Yamada, M. Yakimoto, Y. Imai, *Mol. Cryst. Liq.* **239**, 11 (1994)
- [24] F. Roussel, *Thèse de Doctorat*, Université du Littoral, Dunkerque (1996)
- [25] J. Prost. *The Smectic State Advances in Physics* **33**.N°.1.146 (1984)
- [26] P.J. Collings, *Liquid Crystals, Nature's Delicate Phase of Matter*, 2nd edition, Princeton University Press (1990)
- [27] *Polymer Liquid Crystals*, A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer (eds.), Academic Press, New York (1982)
- [28] P. C. Painter et M. M. Coleman, *Fundamentals of polymer science*, CRC Press (1997).
- [29] J. W. Doane, in *Liquid Crystals - Applications and Uses*, edited by B. Bahadur, World Scientific, Singapore (1990).
- [30] Merck, Licrilite brochure (1994): H.A. Tarry, *the Refractive Indices of Cyanobiphenyl Liquid Crystals*, Merck Ltd, Merck House, Poole (1967).
- [31] F. G. Yamagishi, L. J. Miller, *C.I. Van Ast Pro. SPIE 1080* **24** (1989)
- [32] F. Gyselinck, *Thèse de doctorat*, Université de Lille 1 (2000)
- [33] N. Gogibus, U. Maschke, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **375**, 225-232 (2002)
- [34] T. Bouchaour, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (2003)
- [35] L. Bedjaoui, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (2006)
- [36] S. Kara Slimane, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2008)
- [37] R. Meziane, *Thèse de Doctorat*, Université de Lille 1 (2008)
- [38] B. Dali Youcef, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2009)
- [39]: Bertrand CAILLAUD, Laurent DUPONT, Sébastien MASSENOT, Raymond CHEVALLIER,

- [40] : T.J. White, L.V. Natarajan, N.P. Tondiglia, P.F. Lloyd, T.J. Bunning, C.A. Guymon, *Macromolecules* 40, 1121 (2007).
- [41]: R.T. Poque, L.V. Natarajan, S.A. Siwecki, V.P. Tondiglia, R.L. Sutherland, T.J. Bunning, *Polymer* 41, 733 (2000).
- [42]: E.H. Kim, B.K. Kim, *Chem. Phys. Chem.* 7, 2008 (2006).
- [43]: P. Malik, K.K. Raina, *Opt. Mater.* 27, 613 (2004).
- [44]: J. He, B. Yan, B. Yu, S. Wang, Y. Zeng, Y. Wang, *Eur. Polym. J.* 43, 2745 (2007).
- [45]: Marshall.A.J, Blyth. J, Davidson.C.A.B, Lowe C.R., *Anal Chem* 75,4423(2003).
- [46]: Oh.H.J, Kim.E.K. *Macromolecules* 41, 7160(2008).
- [47]:Wu.Y, Natansohn.A, Rochon.P. *Macromolecules* 37,6090(2004).
- [48]: Cho.Y.H, Shin.C.W, Kim.N, Kim.B.K, Kawakami Y., *Chem Mater* 17,6263(2005).
- [49]: Natarajan. L.V, Brown. D.P, Wofford. J.M, Tondiglia.V.P, Sutherland.R.L, Lloyd. P.F, et al. *Polymer* 47, 4411(2006).
- [50] : Kyu.T, Chiu.H.W. *Polymer*;42,9173(2001).
- [51]: Ramsey.R.A, Sharma. S.C, Vaghela. K, *Appl Phys Lett*; 88, 121(2006).
- [52]: Duran. H, Meng. S, Kim. N, Jun Hu, Kyu T, Natarajan LV, et al. *Polymer* 49,534(2008).
- [53] : He. J, Yan. B, Yu.B, Wang. S, Zeng Y, Wang Y. *Eur Polym J.* 43,2745(2007).
- [54]: Nwabunma.D, Kyu. T, *Macromolecules* 32,664 (1999).
- [55]: R.L.Sutherland, LV Natarajan, VP Tondiglia, TJ Bunning, *Chem. Mater.* 5, 1533 (1993).
- [56]: T.J.Bunning, LV Natarajan, VP Tondiglia, RL Sutherland, W Adams, *Polymer* , 36, 2699 (1995).
- [57]: A.Y.G. Fuh, T.C. Ko, M.S.Tsai, C.Y.Huang, LC Chien, *J. Appl. Phys.* . 83, 679 (1998).
- [58]: C.C Bowley, P.A.Kossyrev, G.P.Crawford, S Faris, *Appl. Phys. Lett.* . 79, 9 (2001).
- [59]: M. Jazbinsek, I.D. Olenik, M.Zgonik, A.K.Fontecchio, G.P.Crawford, *J. Appl. Phys.* 90, 3831 (2001).
- [60]: C.C. Bowly, GP Crawford, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2235 (2000).
- [61]: T.J .Bunning, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, R.L. Sutherland, *Annu.Rev. Mater. Sci.* 30, 83 (2000).
- [62]: R.L. Sutherland, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, T.J. Bunning, W.W.Adams, *Diffraction and Holographic Optics Technology II*, 133, 2404 (1995).

- [63]: A.Y.G Fuh, C.Y. Huang, M.S.Tsai, J.H. Chen, L.C.Chien, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 35, 630 (1996).
- [64]: K.Tanaka, K Kato, S Sakai, SID Int. Symp. Digest Tech. Papers 25, 37 (1994).
- [65]: L.H. Domash, G.P. Crawford, AC Ashmead, RT Smith, MM Popovich, J Storey, Proc. SPIE, 46,4107 (2000).
- [66]: K .Kato, T Hisaki, M date, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 38, 1466 (1999).
- [67]: L.V. Nataranjan, R.L .Sutherland, V.P. Tondiglia, TJ Bunning, RM Neal, Proc. SPIE 3143, 182 (1997).
- [68]: L.H .Domash et al, Proc. SPIE 2689, 188 (1996).
- [69]: F. Simoni, Cipparrone, A.Mazzulla, P. Pagliusi, Chem. Phys. 245, 429 (1999).
- [70]: Y.J. Liu, B Zhang, Y Jia, KS Xu, Opt. Commun. 218, 27 (2003).
- [71]: B.Zhang, Y.J.Liu, Y. Lia, Acta Phys. Sin. 52, 91 (2003).
- [72]: Yeralan, J.Gunther, D. Ritums, R. Cid, M.Popovich, Opt. Eng., 41, 1774 (2002).
- [73]: Y.J. Liu, X.W.Sun, J.H. Liu, H.T. Dai, K.S.Xu, Applied Physics Letters, 86,041115 (2005).
- [74]: J.L .Kaiser, R. Chevallier, J.L .de Bougrenet de la Tocnaye, H. Xianyu, G. .Crawford, Applied Optics, 43,5996 (2004).
- [75]: A. Hinojosa and S. C. Sharma, "Effects of Gold Nanoparticles on the Electro-Optical Properties of Polymer-Dispersed Liquid Crystal", Appl. Phys. Lett. 97, 081114 (2010).
- [76] I. M. Lifshitz, A. Yu. Grosberg and A. R. Khokhlov, Rev. Mod. Phys., 1978, 50, 683.
- [77] A. S. Merekalov, G. A. Shandryuk, R. B. Vasil'ev, V. I. Bykov, G. N. Bondarenko, A. M. Shatalova, O. A. Otmakhova and R. V. Tal'roze, Polymer Science Ser. B, 2011, 53, 553.
- [78] A. Wiegeleben, D. Demus and I. I. Konstantinoff, Z. Chem., 1983, 23, 339340.
- [79] G. A. Shandryuk, A. V. Rebrov, R. B. Vasil'ev, S. G. Dorofeev, A. S. Merekalov, A. M. Gas'kov and R. V. Talroze, Polymer Science Ser. B, 2005, 47, 266.
- [80] X. J. Wang and M. Warner, J. Phys. A: Math. Gen., 1986, 19, 2215.
- [81] G. A. Shandryuk, A. V. Rebrov, R. B. Vasil'ev, S. G. Dorofeev, A. S. Merekalov, A. M. Gas'kov and R. V. Talroze, Polymer Science Ser. B, 2005, 47, 266.
- [82] A. S. Merekalov, G. A. Shandryuk, R. B. Vasil'ev, V. I. Bykov, G. N. Bondarenko, A. M. Shatalova, O. A. Otmakhova and R. V. Tal'roze, Polymer Science Ser. B, 2011, 53, 553.
- [83] M. V. Gorkunov and M. A. Osipov, So□Matter, 2011, 7, 4348.

Abstract :

Properties of the nematic–isotropic phase transition in polymer and low molecular weight liquid crystals doped with nanoparticles have been studied both experimentally and theoretically in terms of molecular mean-field theory. The variation of the transition temperature and the transition heat with the increasing volume fraction of CdSe quantum dot nanoparticles in copolymer and low molecular weight nematics has been investigated experimentally and the data are interpreted using the results of the molecular theory which accounts for a possibility of phase separation when the system undergoes the nematic–isotropic transition. The theory predicts that the nematic and isotropic phases with different concentrations of nanoparticles may coexist over a broad temperature range, but only if the nanoparticle volume fraction exceeds a certain threshold value which depends on the material parameters. Such unusual phase separation effects are determined by the strong interaction between nanoparticles and mesogenic groups and between nanoparticles themselves.

Keywords: Phase separation, Nematic-Isotropic transitions, Liquid Crystals, Nanoparticles

Résumé :

Les propriétés de la transition de phase nématique – isotrope dans les polymères et les cristaux liquides de faible poids moléculaire dopés avec des nanoparticules ont été étudiées à la fois expérimentalement et théoriquement en termes de théorie du champ moléculaire moyen. La variation de la température de transition et de la chaleur de transition avec l'augmentation de la fraction volumique des nanoparticules de points quantiques CdSe dans les copolymères et les nématiques de bas poids moléculaire a été étudiée expérimentalement et les données sont interprétées à l'aide des résultats de la théorie moléculaire qui tient compte d'une possibilité de phase séparation lorsque le système subit la transition nématique – isotrope. La théorie prédit que les phases nématiques et isotropes avec des concentrations différentes de nanoparticules peuvent coexister sur une large plage de températures, mais seulement si la fraction volumique des nanoparticules dépasse une certaine valeur seuil qui dépend des paramètres du matériau. Ces effets de séparation de phases inhabituels sont déterminés par la forte interaction entre nanoparticules et groupes mésogènes et entre les nanoparticules elles-mêmes.

Mots clés: séparation de phase, transition nématique-isotrope, cristaux liquides, nanoparticules

ملخص :

تمت دراسة خصائص الانتقال الطور الخواص - الخواص في البوليمرات والبلورات السائلة ذات الوزن الجزيئي المنخفض المخدر بالجسيمات النانوية تجريبياً ونظرياً من حيث متوسط نظرية المجال الجزيئي. تمت دراسة التغير في درجة حرارة في البوليمرات والديدان منخفضة الوزن CdSe التحول وحرارة الانتقال مع زيادة حجم الكسر النانوي للنقطة الكمومية الجزيئي بشكل تجريبي وتم تفسير البيانات باستخدام نتائج النظرية الجزيئية التي تأخذ في الاعتبار إمكانية فصل الطور عندما يخضع النظام للانتقال الخواص - الخواص. تتنبأ النظرية بأن الأطوار الخيطية والخواص ذات التركيزات المختلفة للجسيمات النانوية يمكن أن تتعايش على نطاق واسع من درجات الحرارة ، ولكن فقط إذا تجاوز الجزء الحجمي للجسيمات النانوية قيمة عتبة معينة تعتمد على معلمات المادة. يتم تحديد تأثيرات فصل الطور غير العادية هذه من خلال التفاعل القوي بين الجسيمات النانوية والمجموعات الوسيطة وبين الجسيمات النانوية نفسها.

الكلمات المفتاحية: فصل الطور ، الانتقال الخواص النيماتودا ، البلورات السائلة ، الجسيمات النانوية