

N° d'ordre : 4241

ACADEMIE DE LILLE

UNIVERSITE LILLE I

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité Instrumentation et analyses avancées

Structure, dynamique et transition de phases  
d'un cristal liquide smectique en milieu  
polymère

Par

Rachid MEZIANE

Soutenue le 24 octobre 2008 devant la commission d'examen

NOIREZ Laurence : DR - CNRS, LLB - CEA Saclay

Rapporteur

GUENET Jean-Michel : DR - CNRS, Institut Charles Sadron Strasbourg

Rapporteur

HADJ SAHRAOUI Abdelhak : Pr. DR - CNRS, ULCO

Examineur

BUISINE Jean-Marc : Pr. DR - CNRS, USTL

Examineur

BOUCHAOUR Toufik : Maître de conférence, UABB (Algérie)

Examineur

MASCHKE Ulrich : DR - CNRS, USTL

Directeur de Thèse

# Remerciements

Mes remerciements iront tout d'abord à Monsieur MASCHKE Ulrich, pour avoir encadré et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer ma très grande gratitude pour m'avoir proposé ce sujet de thèse ainsi que de m'avoir fait bénéficier de son expertise et de ses compétences dans le domaine des cristaux liquides. Je lui adresse également mes remerciements pour la confiance qu'il m'a accordée le long de cette thèse.

Pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, j'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur GUENET Jean-Michel et Madame NOIREZ Laurence qui m'a également aidé à réaliser les mesures de diffusion de neutrons au Laboratoire Léon Brillouin.

Je remercie Monsieur ZENTEL Rudolf de m'avoir permis de travailler dans son laboratoire de l'Université de Mayence avec une totale liberté. Je lui suis reconnaissant de m'avoir fait découvrir le domaine des gels organiques et de m'avoir initié la spectroscopie diélectrique. J'adresse également mes remerciements à Monsieur BREHMER Martin qui m'a tout le temps apporté son soutien lors de ce séjour en Allemagne.

Je remercie spécialement la région Nord Pas-de-Calais pour qui a rendu possible l'aboutissement de cette thèse par l'apport d'une bourse de mobilité.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide, le soutien et la disponibilité de l'ensemble du personnel du Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire, je les remercie du fond du cœur et plus particulièrement : Nadine EGELS, Jean-Paul QUENON, Michel DERAEDT, Karine DELHAYE.

Mes pensées vont vers mes collègues et amis qui ont contribué à faire de ces années une période à jamais gravée dans ma mémoire : Rachid HADJI, Haciba BENSAID, Djamila BENAÏSSA, Karima BENTAYEB, Laurent DUCOROY, Stéphanie WILLEM, Kashia CHUDA, Yassin EL GHOUL, François BOSCHIN, Stéphane LEPRETRE sans oublier l'ensemble des stagiaires qui se sont succédé et pardon à tous ceux que mon émotion m'a fait oublier.

Enfin, je termine par ma famille, mes parents et mes grands parents qui ont fait que ce travail de thèse a pu se passer dans les meilleures conditions. Leur soutien moral m'a permis d'avoir un esprit serein pendant cette thèse pour effectuer un travail de recherche qui m'a amplement satisfait.

# SOMMAIRE

<b>SOMMAIRE .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I : INTRODUCTION AUX CRISTAUX LIQUIDES CONFINES DANS LES POLYMERES ET LES GELS ORGANIQUES</b>	
<b>I.1 Généralités sur les cristaux liquides.....</b>	<b>8</b>
I.1.1 Historique.....	8
I.1.2 Définition .....	9
I.1.3 Les catégories de cristal liquide .....	9
I.1.3.1 <i>Les thermotropes</i> .....	9
I.1.3.1 <i>Les lyotropes</i> .....	11
I.1.4 Quelques phases du cristal liquide .....	11
I.1.4.1 <i>La phase nématique</i> .....	12
I.1.4.2 <i>La phase smectique</i> .....	12
I.1.4.3 <i>La phase cholestérique (N*)</i> .....	13
I.1.4.4 <i>La phase smectique C chirale (SC*)</i> .....	14
I.1.5 Les caractéristiques physiques des mésophases .....	14
I.1.5.1 <i>Anisotropie des indices de réfraction ou biréfringence</i> .....	15
I.1.5.2 <i>Anisotropie diélectrique</i> .....	16
<b>I.2 Les différentes dispersions cristaux liquides/ polymères et gels.....</b>	<b>16</b>
I.2.1 Les matériaux cristal liquide/ polymère.....	16
I.2.2 Les matériaux cristal liquide/ gel .....	18
I.2.3 Préparation des PDLC.....	21
I.2.3.1 <i>L'encapsulation</i> .....	21
I.2.3.2 <i>La séparation de phases</i> .....	22
<b>I.3 Diagramme de phase de type UCST .....</b>	<b>26</b>
I.3.1 Etude de la binodale.....	27

I.3.2 Théories de décomposition spinodale .....	29
I.3.2.1 <i>Théorie Cahn-Hilliard</i> .....	29
I.3.2.2 <i>Dépendance de la masse molaire à la mobilité et au paramètre interfaciale</i> .....	31
I.3.2.3 <i>Cinétique de polymérisation et distribution de la masse moléculaire</i> .....	33
<b>I.4 Bilan .....</b>	<b>35</b>

## CHAPITRE II : ELABORATION DES MATERIAUX ET METHODES DE CARACTERISATION

<b>II.1 Matériaux.....</b>	<b>37</b>
II.1.1 Cristaux liquides .....	37
II.1.2 Monomère et polymères .....	37
II.1.2.1 <i>Monomère</i> .....	37
II.1.2.2 <i>Polymères</i> .....	38
<b>II.2 Elaboration des composites polymère/cristal liquide.....</b>	<b>39</b>
II.2.1 Préparation des échantillons par TIPS .....	39
II.2.2 Préparation des échantillons par PIPS sous rayonnement Ultraviolet.....	40
<b>II.3 Méthodes de caractérisation.....</b>	<b>41</b>
II.3.1 Caractérisation par microscopie optique à lumière polarisée MOP .....	41
II.3.2 Caractérisation par Analyse Enthalpique Différentiel AED.....	43
II.3.3 Analyse par spectroscopie IRTF .....	45
II.3.4 Diffusion de neutrons aux petits angles DNPA .....	47
II.3.5 Analyse de la cinétique de polymérisation par chromatographie par perméation de gel (GPC) .....	51

## CHAPITRE III : ETUDE DU DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME 8CB/POLYSTYRENE PREPARES PAR LE MODE TIPS

<b>III.1 Etude du diagramme de phases par MOP .....</b>	<b>55</b>
III.1.1 La transition smectique A – nématique (SN) .....	57
III.1.2 La transition nématique – isotrope (NI) .....	59
III.1.3 La transition isotrope + isotrope – isotrope (II+I).....	61

III.1.4 Diagramme de phases final .....	62
<b>III.2 Etude de la morphologie .....</b>	<b>63</b>
III.2.1 Dépendance de la morphologie à la composition.....	63
III.2.2 Dépendance de la morphologie à la température .....	68
<b>III.3 Analyse calorimétrique .....</b>	<b>71</b>
III.3.1 Affinement du diagramme de phases .....	72
III.3.2 Etude de la solubilisation et de la ségrégation du 8CB .....	75
III.3.3 Influence du dPS sur les phases cristallines du 8CB.....	78
III.3.3.1 <i>Système 8CB/dPS</i> .....	79
III.3.3.2 <i>Système 8CB/PEHA</i> .....	81

#### **CHAPITRE IV : ANALYSE DE LA DYNAMIQUE DU CONFINEMENT DU 8CB PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE**

<b>IV.1 Spectre IRTF des composés purs .....</b>	<b>84</b>
<b>IV.2 Evolution des spectres IRTF des mélanges 8CB / dPS en fonction de la composition.....</b>	<b>86</b>
<b>IV.3 Evolution des spectres IRTF des mélanges 8CB / dPS en fonction de la température .....</b>	<b>87</b>
IV.3.1 Sensibilité de l'intensité des bandes de vibrations.....	89
IV.3.2 Sensibilité des déplacements des bandes de vibrations .....	95
<b>IV.4 Dynamique du confinement du 8CB .....</b>	<b>100</b>
<b>IV.5 Bilan .....</b>	<b>106</b>

#### **CHAPITRE V : ANALYSE STRUCTURALE PAR DIFFUSION DES NEUTRONS DES COMPOSITES 8CB/POLYSTYRENE**

<b>V.1 Caractérisation de la structure smectique .....</b>	<b>107</b>
V.1.1 Description des spectres de diffraction .....	107
V.1.2 Evolution de la couche smectique .....	109
V.1.2.1 <i>Etude de l'épaisseur de la couche smectique A</i> .....	109
V.1.2.2 <i>Longueur de corrélation smectique</i> .....	113
V.1.2.3 Bilan.....	115

<b>V.2 Caractérisation structurale de la matrice .....</b>	<b>115</b>
V.2.1 Description des spectres de diffusion de neutrons .....	116
V.2.2 Etude structurale du polystyrène en phase isotrope .....	119
V.2.2.1 <i>Forme et rayon de giration du polystyrène en phase isotrope</i> .....	119
V.2.2.2 <i>Fluctuations de concentration en phase isotrope</i> .....	122
V.2.3 Etude structurale du polystyrène dans le domaine biphasique .....	125
V.2.4 Bilan .....	127

## **CHAPITRE VI : POLYMERISATION DU 2-ETHYLHEXYL ACRYLATE ET INFLUENCE DU 8CB DANS LES MECANISMES DE REACTIONS**

<b>VI.1 Mécanismes et cinétique de polymérisation .....</b>	<b>129</b>
VI.1.1 Mécanismes .....	129
VI.1.2 Modèle cinétique de la polymérisation radicalaire .....	132
<b>VI.2 Analyse chromatographique par perméation de gel .....</b>	<b>134</b>
VI.2.1 Exemple de chromatogramme .....	135
VI.2.2 Etude du taux de conversion du monomère .....	137
VI.2.2.1 Evolution du taux de conversion en fonction de la composition .....	139
VI.2.2.2 Evolution du taux de conversion en fonction de la dose UV .....	141
VI.2.3 Cinétique de polymérisation .....	142
<b>VI.3 Analyse de la polydispersité du polymère .....</b>	<b>143</b>
VI.3.1 Déconvolution du massif polymérique .....	145
VI.3.2 Analyse structurale du polymère par RMN du liquide .....	150
<b>VI.4 Bilan .....</b>	<b>155</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>156</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>158</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, il existe beaucoup de matériaux jouant le rôle de matrice ou support aux cristaux liquides à bas poids moléculaire susceptible d'être utilisé dans le domaine de l'électro-optique. Les composites de polymères/cristaux liquides appelés PDLC<sup>1</sup> (polymer dispersed liquid crystal) en font parties, ils sont mêmes les précurseurs donnant naissances par la suite à d'autres matériaux à grandes valeurs ajoutés. On peut citer comme exemples, les systèmes holographiques H-PDLC<sup>2</sup> qui sont des composites polymères/cristaux liquides avec une structure « en frange », ils ont un grand potentiel dans l'industrie du stockage de données numériques<sup>3</sup>. Les gels de cristal liquide, formés soit de polymère réticulé soit d'un réseau d'agents gélifiant, possèdent des propriétés tout à fait intéressante pour des applications variés comme les écrans d'affichage, les capteurs, les activateurs mécaniques et électriques...

Ce large panel de matériaux à base de cristal liquide propose des propriétés dépendant de leurs modes de préparation. Si on se limite à notre étude, le PDLC offre des réponses variables à un stimuli selon qu'il a été obtenu par séparation de phases induite par évaporation du solvant ou par polymérisation. Plusieurs études ont démontré que la morphologie des domaines de cristal liquide est étroitement liée à la cinétique de séparation de phases par évaporation du solvant, refroidissement du système ou polymérisation.

D'autre part, le diagramme de phases des mélanges de polymères et de mésogènes est un domaine de recherche en pleine expansion pour plusieurs raisons. D'un point de vue fondamentale, cela pose la question de miscibilité dans les mélanges constitués de plusieurs composés possédant des propriétés très différentes de stabilité et d'en saisir leurs domaines d'application. Les modèles décrivant les diagrammes de phases les plus connus reposent, entre autre, sur les paramètres d'interaction polymère – solvant, sur le paramètre d'ordre du mésogène, sur la mobilité moléculaire. Nous apporterons notre

---

<sup>1</sup> J.L. Fergason, *SID Digest of Technical Papers*, **16**, 68 (1985).

<sup>2</sup> T.J. Bunning, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, R.L. Sutherland, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30**, 83 (2000).

<sup>3</sup> A. S. Matharu, S. Jeeva, P. S. Ramanujam, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1868 (2007).

contribution en identifiant d'autres éléments permettant d'améliorer la compréhension des phénomènes qui ont lieu dans le diagramme de phases.

Le sujet de cette thèse concerne donc la caractérisation d'un composite cristal liquide à bas poids moléculaire/polymère thermoplastique et l'étude de leurs structures en fonction de deux variables : la composition et la température. Nous insisterons sur ce dernier point car dans la littérature, on trouve très peu d'études de la structure du cristal liquide confiné dans un polymère en fonction de la température ; c'est là l'originalité de cette thèse.

Dans un premier temps, une étude bibliographique sera menée. En premier lieu, nous présenterons les caractéristiques principales des cristaux liquides. Les différentes méthodes de préparation des composites seront présentées. Ensuite, nous insisterons à la description de deux modèles pouvant décrire un diagramme de phases binaire et afin de souligner l'insuffisance qu'ils présentent à décrire certains phénomènes qui ont lieu durant le processus de séparation de phases.

Le deuxième chapitre sera centré sur la description des préparations des composites. Pour cela, les matériaux employés dans cette étude (cristal liquide, polymères, monomère, photoamorceur) et les méthodes de séparation de phases induite par refroidissement et par photopolymérisation seront successivement détaillés. A la fin de ce chapitre, nous détaillerons une partie des techniques de caractérisations utilisées dans cette thèse.

Le principal objectif de cette troisième partie sera consacré à l'établissement du diagramme de phases par microscopie MOP et DSC. Par la suite, il sera décrit la morphologie des composites en fonction de la température. On s'attachera également à décrire la formation des domaines ségrégués. Dans ce contexte, la solubilité du système sera déterminée par calorimétrie. En parallèle, nous analyserons les effets du confinement sur les différentes transitions de phases du cristal liquide.

Le quatrième chapitre sera dédié à la caractérisation du mésogène au sein du polymère. Dans ce but, la spectroscopie infrarouge sera un outil idéal pour révéler la nature des effets de surface. Cette technique pourra également donner des indications précieuses sur l'arrangement spatial du cristal liquide.

Le but du cinquième chapitre est de déterminer la structure du composite à différentes températures. Dans cet objectif, la diffusion de neutrons aux petits angles permettra de scruter la matière à différentes échelles. Tout d'abord, nous étudierons l'organisation smectique sous géométrie confinée, puis nous analyserons les fluctuations de concentration de part et d'autre la spinodale.

Enfin, nous terminerons cette étude par l'analyse de la polymérisation radicalaire d'un acrylate dans un solvant de cristal liquide smectique. Le suivi de la réaction sera réalisé par chromatographie d'exclusion stérique. Le choix de cette technique s'avérera judicieuse pour révéler à la fois l'effet du cristal liquide dans la cinétique de polymérisation et dans la polydispersité du polymère.

## CHAPITRE I

# INTRODUCTION AUX CRISTAUX LIQUIDES CONFINES DANS LES POLYMERES

## I.1 Généralités sur les cristaux liquides

### I.1.1 Historique

On doit la découverte des cristaux liquides (CL) à un botaniste autrichien nommé Friedrich Reinitzer en 1888. Comme c'est très souvent le cas, celle-ci fût faite tout à fait par hasard... Reinitzer étudiait le rôle du cholestérol dans les plantes et c'est en observant le comportement sous l'effet de la température d'une substance organique, le benzoate de cholestérol, qu'il observa deux points de fusion. En fait, il constata qu'en chauffant son échantillon solide. Ce dernier se changeait tout d'abord en un liquide trouble (phase cristal liquide), puis s'il continuait d'élever la température le liquide trouble devenait transparent. En même temps où il fit cette découverte, le physicien allemand Otto Lehmann étudiait le comportement de substances lors de leur cristallisation, ce dernier fut un des premiers scientifique à utiliser un microscope polarisant muni d'une platine chauffante. Ainsi, Reinitzer fit part de sa découverte à Lehmann, sachant qu'elle l'intéresserait beaucoup, et ce dernier fut donc un des premiers scientifiques à étudier ce qu'il appela lui-même les «cristaux liquide»<sup>4</sup>. Cependant, c'est Georges Friedel, célèbre cristallographe français du début du XXe siècle, qui le premier définit clairement les différentes catégories de cristaux liquides, expliqua l'effet du champ électrique sur l'orientation des molécules et parla d' « états mésomorphes » dans un traité célèbre intitulé « Etats mésomorphes de la matière »<sup>5</sup> en indiquant qu'il s'agissait de véritables états de la matière ayant des structures moléculaires intermédiaires (mésomorphes) entre celles des cristaux et des liquides ordinaires.

---

<sup>4</sup> P. J. Collings, *Liq. Cryst.*, 222 p., (1990).

<sup>5</sup> G. Friedel, *Annales de physique*, **18**, 273 (1922).

## I.1.2 Définition

Les cristaux liquides sont définis comme une classe de matériaux anisotrope, c'est-à-dire, que leurs propriétés sont dépendantes de la direction dans laquelle elles sont mesurées. Les CL sont en fait une catégorie de molécules qui possèdent une double « identité ». D'ailleurs comme le nom l'indique, les CL sont des molécules qui se comportent à la fois comme un cristal et comme un liquide, selon leur fluidité et leur ordre respectives. L'ordre moléculaire présent dans les CL est le facteur déterminant pour leurs propriétés anisotropes. L'orientation des CL est due au fait que les molécules possèdent un dipôle et/ou un substituant polarisable. Cette orientation rendant les cristaux liquides très anisotropes est une caractéristique qui donne des propriétés optiques très intéressantes aux cristaux liquides. D'ailleurs, la très grande majorité des applications et de la recherche sur les cristaux liquides sont dans le domaine de l'optique<sup>6</sup> et de l'électro-optique<sup>7</sup>.

## I.1.3 Les catégories de cristal liquide

L'état mésomorphe possède des propriétés intermédiaires entre celles d'un cristal solide, constitué d'atome ou de molécules rangées avec un ordre de position et d'orientation et celles d'un liquide, où aucun ordre de position n'existe. Les cristaux liquides présentent un grand nombre de mésophases de symétries différentes. Pour préciser la nature du matériau mésogène on fait la distinction entre des CL : thermotropes, lyotropes, polymériques et colloïdales.

### I.1.3.1 *Les thermotropes*

Les phases de cristal liquide apparaissent par variation de la température, on peut ainsi passer d'un état solide à un état liquide induit thermiquement en rencontrant plusieurs mésophases. Ces CL peuvent être séparés en deux types, soit les CL énantiotropiques et les CL monotropiques. Les cristaux liquides énantiotropiques peuvent atteindre leur phase cristal

---

<sup>6</sup> L. Bouteiller, P. Le Barny, *Liq. Cryst.*, **21**, 2, 157 (1996).

<sup>7</sup> M. Le Contellec, B. Hepp, « *Les techniques d'affichage et de visualisation* », CEETAM, Orsay, édité par J.P.Budin (1992)

liquide en augmentant ou en diminuant la température (les deux façons sont possibles) tandis que les cristaux liquides monotropiques peuvent atteindre la leur d'une seule façon, soit en chauffant, soit en refroidissant, mais pas les deux. Classiquement, il y a deux types de cristaux liquides thermotropes. Il y a d'abord ceux dont les molécules ont une forme de bâtonnets (partie centrale rigide) et qui ont une géométrie anisotrope (figure 1.1), et il y a ceux en forme de disque (figure 1.2) qui consiste en un corps aromatique (plusieurs cycles aromatiques adjacents), les discotiques. Les mésophases thermotropes ont pour origine des forces de dispersion anisotropes entre les molécules (Van der Waals, polaires, polaires induits, liaisons hydrogène,...).

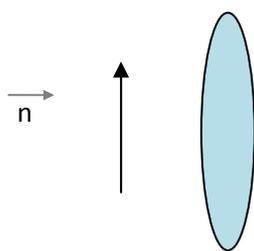


Figure I.1 : Forme bâtonnet d'un cristal liquide thermotrope et de son vecteur directeur  $n$ .

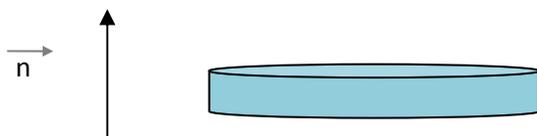


Figure I.2 : Forme discotique d'un cristal liquide thermotrope et de son vecteur directeur  $n$ .

A côté de ces molécules de faible masse molaire, on rencontre aussi une seconde grande famille de cristal liquide : les polymères cristaux liquides. Ils 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. Il existe différents types de polymère cristal liquide. 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 1.3).



Figure I.3 : Représentation d'un polymère cristal liquide linéaire.

Les polymères cristaux liquides en peigne sont constitués d'une chaîne de polymère sur laquelle sont greffés latéralement les mésogènes via des espaceurs (figure 1.4).

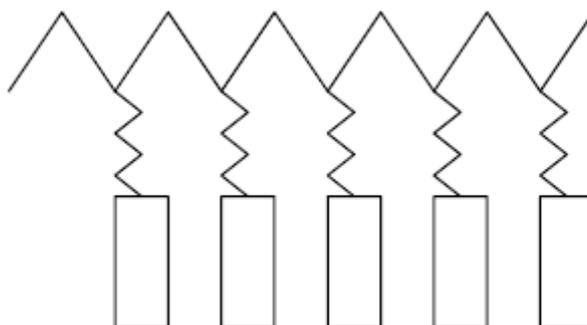


Figure I.4 : Représentation d'un polymère cristal liquide en peigne.

#### I.1.3.1 *Les lyotropes*

Les cristaux liquides lyotropes atteignent leur phase cristal liquide par interactions avec un solvant (et non par changement de température). Les mésogènes lyotropes sont amphophiles, c'est-à-dire qu'ils sont composés d'une partie lyophile (attirée par le solvant) et d'une partie lyotrope (repoussée par le solvant). Ceci crée la formation de micelles où les parties lyophobes se regroupent ensemble et les parties lyophiles s'étendent dans le solvant en protégeant les parties lyophobes.

#### I.1.4 Quelques phases du cristal liquide

On a vu que outre les trois phases «ordinaires» - solide, liquide, gaz - il existe une autre phase moins connue soit la phase cristal liquide. Or, cette phase peut se subdiviser en plusieurs autres phases ayant toutes des degrés d'ordre différent. Évidemment, toutes ces phases ne sont pas présentes chez tous les cristaux liquides.

### I.1.4.1 La phase nématique

La première phase que l'on peut observer lorsqu'on part de la phase liquide et que l'on diminue la température est la phase nématique. Cette phase est la plus connue, la plus simple et aussi celle que l'on retrouve le plus souvent dans les cristaux liquides. Les molécules de cette phase sont toutes alignées en moyenne (dans le temps et l'espace) dans la même direction  $\vec{n}$ , cette organisation est définie par le paramètre d'ordre orientationnel  $\langle S \rangle$  mais elles n'ont cependant pas d'ordre positionnel (figure 1.5).

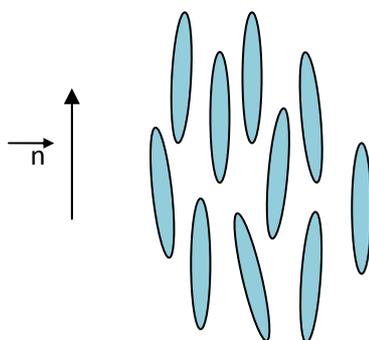


Figure I.5 : Illustration de la phase nématique.

### I.1.4.2 La phase smectique

La phase smectique est semblable à la phase nématique en ce sens que dans les deux cas les molécules sont alignées suivant un même axe directionnel. Par contre, dans la phase smectique, il y a un ordre translationnel qui est absent de la phase nématique. Les molécules tendent à former des plans ou des couches, ce qui crée un ordre positionnel (ou translationnel). Il existe plusieurs variantes de cette phase smectique. Sans toutes les mentionner et les décrire, disons que les deux plus connues sont la phase smectique A (SA) et la phase smectique C (Sc). Dans la mésophase smectique, l'axe directeur est perpendiculaire aux plans tandis que dans la mésophase smectique C, il forme un angle avec les plans (figure 1.6).

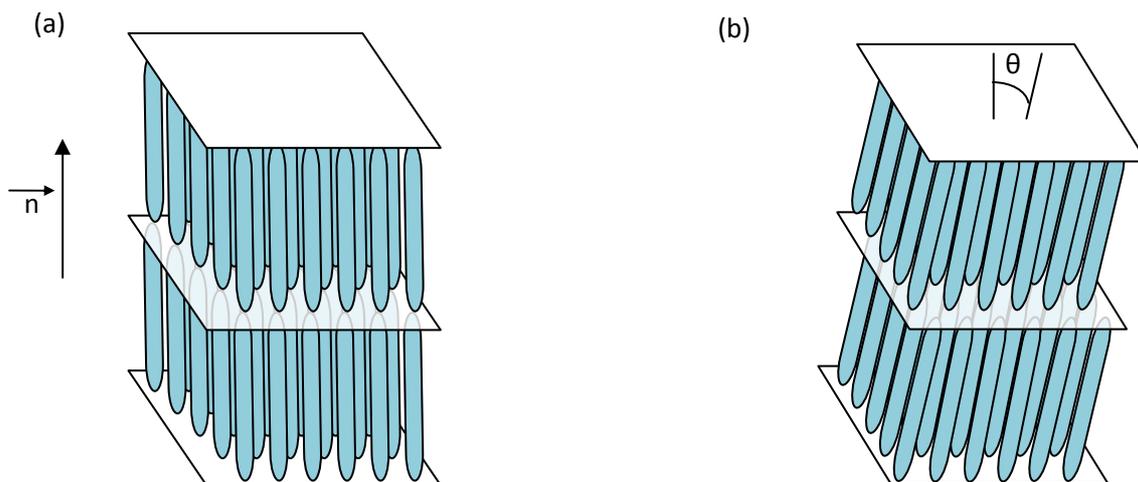


Figure 1.6 : Illustration de la phase smectique A (a) et smectique C (b)

Lorsque les molécules mésogènes comportent un carbone asymétrique, elles sont dites chirales (non superposables à leur image dans un miroir). Une torsion hélicoïdale apparaît alors dans les structures des mésophases présentées précédemment ; on parle alors des phases cholestérique  $N^*$  et smectique torsadée  $Sc^*$ .

#### I.1.4.3 La phase cholestérique ( $N^*$ )

La phase cristal cholestérique ou encore cristal chiral nématique (la molécule est chirale) est une phase différente: les molécules possèdent des forces intermoléculaires qui favorisent l'alignement, avec un léger angle. Dans cette phase, la direction n'est pas fixée dans l'espace comme dans une phase nématique. La direction pivote progressivement à travers l'échantillon. La figure 1.7 rend compte de cette caractéristique. Les directions changeantes à travers le pas décrivent en fait un mouvement hélicoïdal. Le pas est la distance déterminée afin que la direction pivote d'un tour dans un échantillon comme sur le schéma.

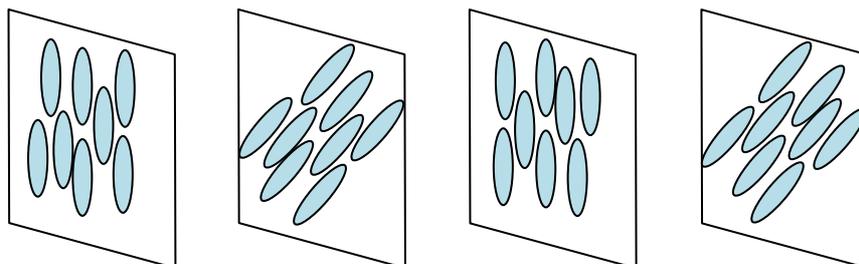


Figure 1.7 : Illustration schématique de la phase cholestérique

#### I.1.4.4 La phase smectique C chirale ( $Sc^*$ )

Dans la phase smectique C chirale l'axe de l'hélice est perpendiculaire aux couches et fait donc un angle constant  $\theta$  avec la direction locale des molécules. L'absence de plan de symétrie fait que la composante moyenne  $P_y$  du moment dipolaire n'est plus nécessairement nulle (figure 1.8). Ceci implique que la phase  $Sc^*$  de molécules chirales, présente une polarisation spontanée perpendiculaire au plan d'inclinaison des molécules<sup>8</sup>. Si les molécules portent un moment dipolaire permanent perpendiculaire, la structure est compatible avec l'existence d'une polarisation spontanée suivant cet axe. Ainsi, la phase  $SC^*$  est qualifiée de ferroélectrique

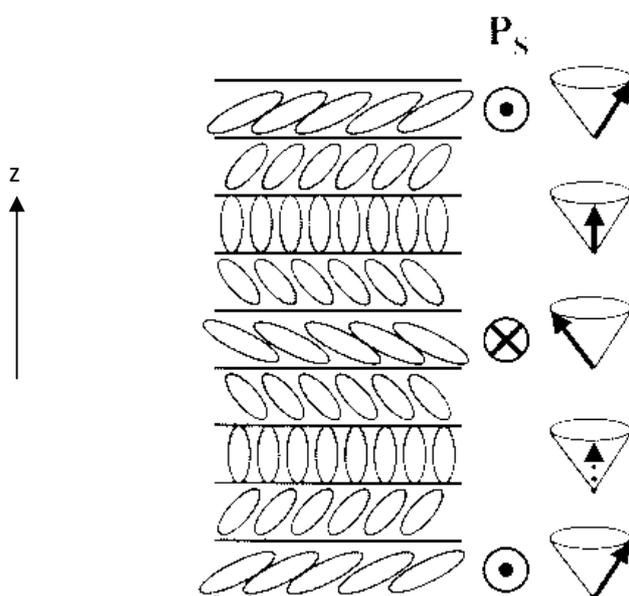


Figure 1.8 : Illustration schématique de la superstructure hélice de la phase  $SC^*$  et les directions des vecteurs de polarisation  $P_s$ , ainsi que la direction respective du directeur sur le cône d'inclinaison.

### I.1.5 Les caractéristiques physiques des mésophases

#### I.1.5.1 Anisotropie des indices de réfraction ou biréfringence

<sup>8</sup> R.B. Meyer, L. Liebert, L.Strzeleck, P. Keller, *J. Phys. Lett.*, **36**, L69 (1975)

L'anisotropie du cristal liquide amène à une biréfringence du système : il possède deux axes optiques et deux indices de réfractons. Ces derniers sont plus élevés de 0,5 par rapport à d'autres matériaux.

On définit la biréfringence<sup>9,10</sup> par  $\Delta n = n_e - n_o$  où  $n_e$  et  $n_o$  sont respectivement les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire du cristal liquide définis sur la figure 1.9.  $\Delta n$  peut être positif ou négatif.

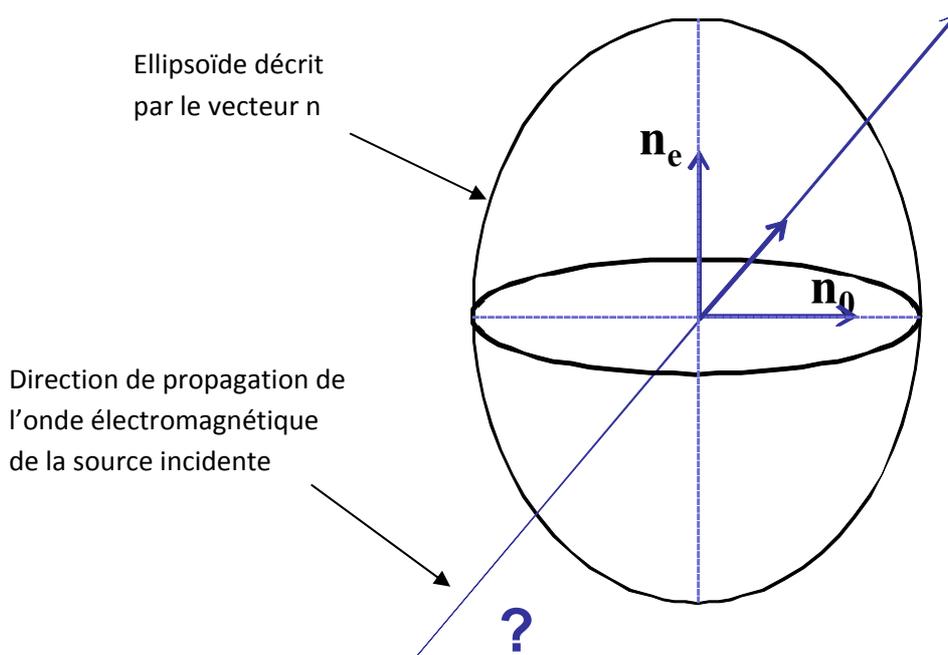


Figure I.9 : Description de l'indice de réfraction moyen  $n$  d'une gouttelette de cristal liquide.

L'indice de réfraction d'une gouttelette de cristal liquide nématique suivant un angle  $\theta$  par rapport à une direction moyenne  $n$  du nématique est donné par<sup>11,12</sup> :

<sup>9</sup> B. Scheuble, *Kontakte*, Darmstadt, SID (1989).

<sup>10</sup> D. Coates, *J. Mater. Chem.*, **5**, 2063 (1995).

<sup>11</sup> J.W. Doane, A. Golemme, J.L. West, J.B. Whitehead, B.G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 511 (1988).

<sup>12</sup> P.S. Draic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).

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

### I.1.5.2 Anisotropie diélectrique

L'anisotropie diélectrique  $\Delta\epsilon$  caractérise la propriété intrinsèque d'une molécule lui permettant de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique. Elle est définie par

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \quad (\text{I.2})$$

Où  $\epsilon_{\parallel}$  et  $\epsilon_{\perp}$  sont les constantes diélectriques mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe principal du cristal liquide nématique. Quand  $\Delta\epsilon$  est positive, les molécules s'orientent parallèlement à la direction du champ appliqué et, quand elle est négative, elles s'orientent de façon perpendiculaire à la direction du champ. Il est à noter qu'en général  $\epsilon_{\parallel}$  et  $\epsilon_{\perp}$  dépendent de la fréquence du champ électrique<sup>13</sup>. Ce type de comportement peut en particulier être utilisé dans des applications spécifiques aux composites polymères/cristaux liquides.

## I.2 Les différentes dispersions cristaux liquides/ polymères et gels

L'intérêt des cristaux liquides se fait en grandissant et en parallèle avec la forte croissance de la consommation de technologies électro-optique. Il est vite apparu que l'on pouvait mettre en avant les propriétés des CL et les transposer dans plusieurs domaines comme l'électronique, la biologie, ... L'ajout de propriétés mécaniques à ces molécules de mésogènes contribue à répondre à ces besoins technologiques, ainsi l'intégration des CL dans une matrice polymère (ou gélifiant) est un procédé déterminant pour en améliorer la stabilité mécanique et apporter une dynamique du paramètre d'ordre du système.

### I.2.1 Les matériaux cristal liquide/ polymère

Ces cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère sont connus sous l'acronyme PDLC pour « polymer dispersed liquid crystal ».

<sup>13</sup> L. Zeyong, S.D. Heavin, B.M. Fung, *SPIE*, 1665, 13-19 (1992).

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.

Les PDLC consistent en une matrice de polymère avec des gouttelettes de cristaux liquides ayant quelques microns de diamètre. L'opacité (ou la transparence) 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 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 (direction de l'orientation). Notons que généralement  $n_e$  est d'environ 1.7 tandis que  $n_o$  et l'indice de réfraction du polymère  $n_m$  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. Dans l'exemple de cellule électro-optique représentée à la figure 1.10.a, la configuration des gouttelettes est bipolaire et la cellule électro-optique fonctionne en mode dit « normal » (anisotropie diélectrique positive). Lorsqu'il n'y a pas de tension électrique appliquée (état OFF), l'orientation du directeur dans chaque gouttelette est orientée aléatoirement les unes par rapport aux autres et il y a donc des différences d'indices de réfraction qui occasionnent de la diffusion : la cellule apparaît opaque. En pratique, les gouttelettes ne sont jamais parfaitement sphériques du fait de la densité du réseau polymérique amenant le système à minimiser les forces élastiques à l'interface, et c'est ce qui explique leur orientation aléatoire. Les gouttelettes étant légèrement allongées, les molécules de cristal liquide s'orientent dans le sens du plus grand axe sous la configuration bipolaire (figure 1.10.b). Par contre, lorsqu'on applique un champ suffisamment élevé (état ON), l'axe directeur de chaque gouttelette s'aligne dans la même direction et ainsi l'indice de réfraction entre chaque gouttelette est le même et la cellule apparaît transparente (état ON : disparition de la diffusion). Notons que pour que le film de PDLC réagisse au champ, il doit être placé entre deux plaques de verre, recouvertes d'un matériau conducteur appelé ITO (indium tin oxide). Il existe des systèmes passant de l'état opaque à l'état transparent (fonctionnement dit en mode normal), d'autres passant de l'état transparent à l'état opaque (fonctionnement dit en mode inverse), et des systèmes bistables qui passent d'un état transparent à un état opaque et de cet état opaque à un état transparent sous l'effet d'une nouvelle stimulation électrique.

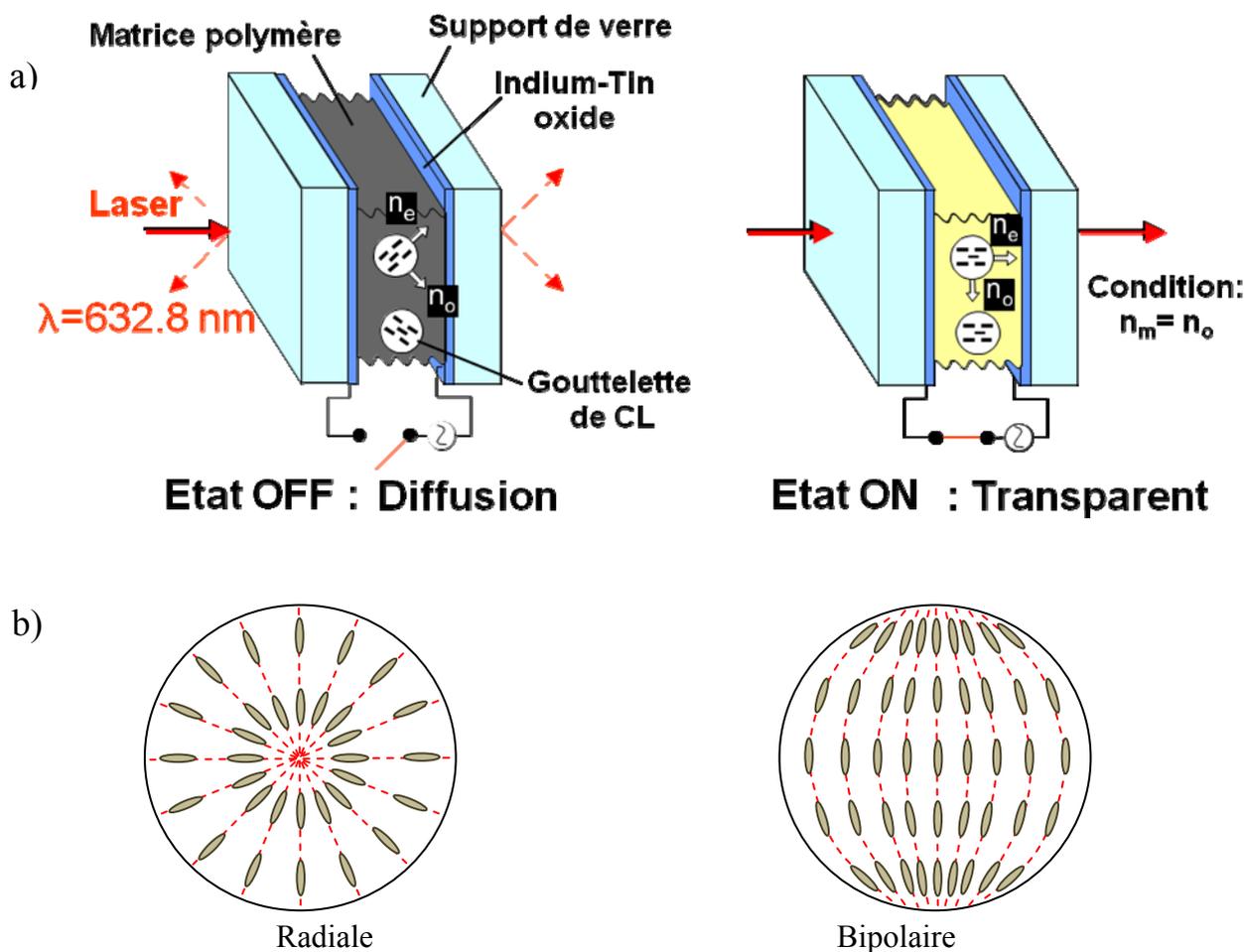


Figure I.10 : a) Principe de fonctionnement électro-optique d'une cellule PDLC en mode normal, b) Exemples de configuration pour une goutte de cristaux liquides.

Les films de PDLC peuvent aussi servir comme polariseur. Ici, le cristal liquide doit par contre être préalablement orienté. En effet, lorsque  $n_o$  est équivalent à  $n_m$ , les composants de la lumière perpendiculaires à l'axe directeur passent à travers le film sans être affectés tandis que les autres sont fortement diffractés étant donné que les indices de réfraction ne concordent plus. Ainsi le film, en ne laissant passer que la lumière où les indices concordent, polarise la lumière incidente. On peut également citer l'utilisation des PDLC comme écran de visualisation.

La configuration du CL dans les gouttelettes joue un rôle important des effets d'hystérésis souvent observés dans les courbes de réponse électro-optique de films PDLC. Quelques exemples de configuration pour une goutte sphérique de CL sont illustrés à la figure I.10.a.

## I.2.2 Les matériaux cristal liquide/ gel

Les gels chimiques sont constitués d'un réseau de molécules appelé agent gélifiant<sup>14,15</sup> ou de polymère gonflé par un liquide<sup>16</sup>, on peut voir à la figure 1.11 les différentes voies d'élaboration. Dans les deux cas, les molécules sont assemblées les unes par rapports aux autres par différentes forces : ionique, liaison hydrogène et Van der Waals. Il s'agit de liaisons intermoléculaires et/ou intramoléculaires (voir exemple en figure I.12).

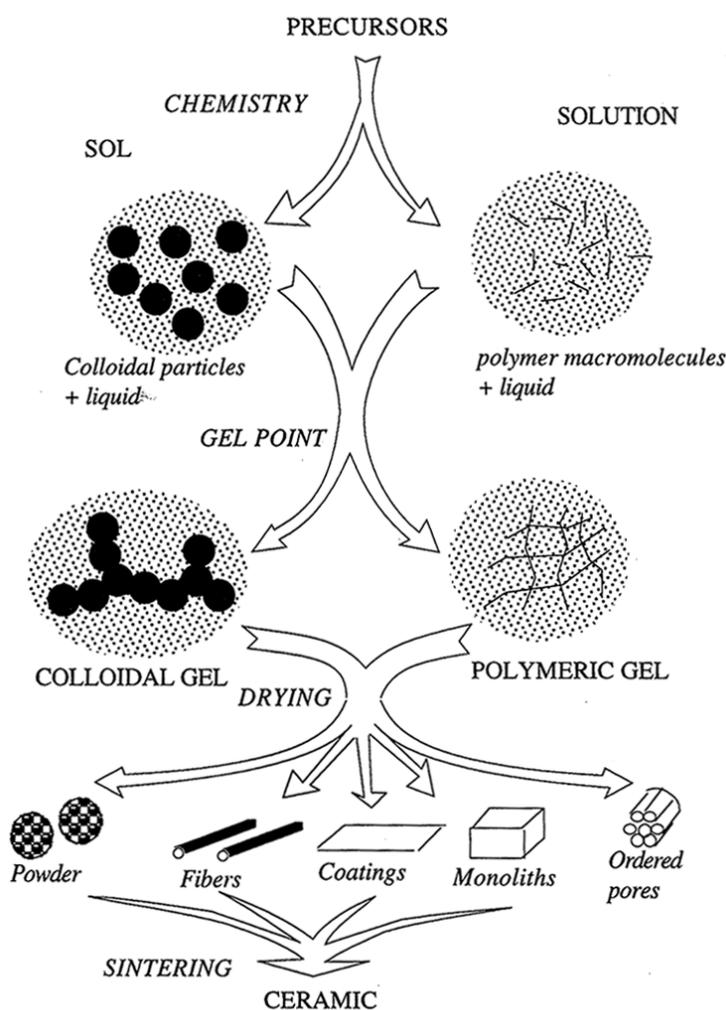


Figure I.II : Schématisation de plusieurs voies de préparation de différentes formes de gel.

<sup>14</sup> R. Meziane, M. Bremer, U. Maschke, R. Zentel, *Soft Matter*, **4**, 1237 (2008).

<sup>15</sup> Y. Zhao, L. Guan, *Liq. Cryst.*, 2003, **30**, 1, 81 (2003).

<sup>16</sup> E. Collins, F. Billmeyer, *Experiments in Polymer Science*, John Wiley & Sons, New York (1980).

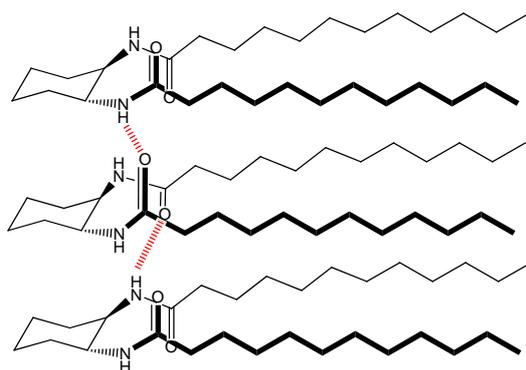


Figure I.12 : Représentation de liaisons hydrogène intermoléculaire (en rouge) et intramoléculaire (en noir)

Les gels de cristal liquides<sup>17</sup> ont connu un intérêt croissant depuis une quinzaine d'années. Cet intérêt a été initié non seulement par des questions scientifiques fondamentales mais également par leur potentiel pour des applications, telles que les affichages réfléchissants basés sur la texture cholestérique stabilisée par un réseau de polymère, ou dans le perfectionnement de la stabilité mécanique des affichages ferroélectrique de CL<sup>18</sup>. Il a été montré que la formation d'un réseau par la réticulation chimique de quelques pourcents d'additives photos-réactifs dans un matériel mésogène de faible masse molaire peut stabiliser l'orientation des mésogènes. Ceci mène aux changements dramatiques de la dynamique et des caractéristiques électro-optiques.<sup>14,15</sup> Sans compter que les effets électro-optiques liés aux propriétés mésogène, les interactions du réseau de gel avec l'ordre d'orientation des mésogènes mènent à un accouplement des dimensions et des formes de l'échantillon macroscopiques à l'ordre microscopique et peuvent influencer, par exemple, les caractéristiques de gonflement des gels anisotropes<sup>19</sup>.

Récemment, l'attention des scientifiques s'est portée sur la gélification physique des solvants organiques par l'agrégation fibreuse de petites molécules (gélifiant) dans un environnement en

<sup>17</sup> R. A.M. Hikmet, *J. appl. Phys.*, **68**, 4406 (1990); R. A.M. Hikmet, *Liq. Cryst.*, **9**, 405 (1991); D.K. Yang, L.C. Chien, J.W. Doane, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3102 (1992).

<sup>18</sup> J. Li, Z. Wang, Y. Cai, X. Huang, *Ferroelectrics*, **213**, 91 (1998); J. Li, W. Zhao, K. Ma, X. Huang, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **321**, 395 (1998); J. Li, X. Zhu, L. Xuan, X. Huang, *Ferroelectrics*, **277**, 85 (2002).

<sup>19</sup> A. Matsuyama, T. Kato, *Phys. Rev. E*, **64**, 010701 (2001); A. Matsuyama, T. Kato, *J. chem. Phys.*, **114**, 3817 (2001); A. Matsuyama, T. Kato, *J. chem. Phys.*, **116**, 8175 (2002).

cristal liquide thermotrope.<sup>20,21,22</sup> L'auto-organisation et la ségrégation de phase à l'échelle du micromètre de ces deux composants, c'est-à-dire les gélifiants à liaison hydrogène et les bâtonnets de CL, ont comme conséquence la génération des gels physiques de CL.<sup>17,23</sup> Les agrégats fibreux forment un réseau dans le cristal liquide et donnent la formation d'un solide mou anisotrope. Le réseau physique constitué par les agents gélifiant peut stabiliser l'état orientationnel des phases de CL.<sup>24,25</sup> Alternativement, l'état orientationnel des mésogènes peut influencer la topologie de la structure de réseau (par exemple [17, 19, 22]). Contrairement aux gels chimiquement réticulés, la formation de réseau est complètement thermoréversible. En particulier, les gels physiques de CL qui ont montré un potentiel d'application très prometteur en cellules twisted nématiques si une concentration appropriée des agents gélifiants est choisie. Ce type de gel nématique physique semble montrer des avantages pour diffuser la lumière des matériaux électro-optiques, qui peuvent mener à la fabrication des afficheurs minces et flexibles à CL.<sup>17,26</sup> Cependant, il y a relativement peu d'études faites au sujet des effets stabilisateurs de tels réseaux de gel à liaison hydrogène sur l'orientation du directeur dans les champs électromagnétiques externes.

### I.2.3 Préparation des PDLC

Ces matériaux électro-optiques sont réalisés à partir d'une quantité variable de cristal liquide de faible masse molaire et de polymère. Ils se présentent sous forme de films fins dont la morphologie est fonction de leur méthode de préparation. Il existe deux méthodes principales pour préparer ces composites dits PDLC : l'émulsion ou encapsulation et la séparation de phases.

#### I.2.3.1 L'encapsulation

---

<sup>20</sup> T. Kato, 2002, *Science*, **295**, 2414 (2002).

<sup>21</sup> D.J. Abdallah, R.G. Weiss, *Adv. Mater.*, **12**, 1237 (2000).

<sup>22</sup> H. Abe, H. Kikuchi, T. Kajiyama, K. Hanabusa, T. Kato, *Liq. Cryst.*, **29**, 1503 (2002).

<sup>23</sup> T. Kato, T. Kutsuna, K. Hanabusa, M. Ukon, *Adv. Mater.*, **10**, 606 (1998).

<sup>24</sup> C. Tolksdorf, R. Zentel, *Adv. Mater.*, **13**, 1307, (2001).

<sup>25</sup> J. Li, R. Stannarius, C. Tolksdorf, R. Zentel, *Phys. Chem. chem. Phys.*, **5**, 916 (2003).

<sup>26</sup> N. Mizoshita, K. Hanabusa, T. Kato, *Adv. funct. Mater.*, **13**, 313 (2003).

L'émulsion<sup>27,28</sup> a été la première méthode utilisée pour l'élaboration de PDLC, elle consiste à disperser un cristal liquide dans un non solvant (exemple l'eau) contenant le polymère et éventuellement un tensio-actif pour favoriser une dispersion du CL régulière. L'émulsion est ensuite appliquée sous forme d'un film, puis mise à sécher et laminé par second substrat transparent. Le composite, formé après évaporation du solvant et laminage, présente une grande polydispersité au niveau de la taille des inclusions de cristal liquide. L'interconnexion des gouttelettes qui est souvent observée, peut réduire considérablement les performances électro-optiques du composite obtenu.<sup>29,30</sup> Pour cette raison, cette méthode est en léger recul au profit des techniques de séparation de phases qui offrent un meilleur contrôle de la taille des inclusions de mésogène.

Le principal avantage<sup>24</sup> de cette méthode est la dissolution faible du CL dans la matrice et son application simple aux grandes surfaces rigides ou souple comme la fabrication de grandes enseignes lumineuses.

### 1.2.3.2 *La séparation de phases*

La méthode par séparation de phases peut se faire de trois manières différentes dont on peut voir un résumé à la figure 1.13.

---

<sup>27</sup> J.L. Fergason, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* **16**, 68 (1985).

<sup>28</sup> P.S. Drzaic, *J.Appl.Phys.*, **60**, 2142 (1986).

<sup>29</sup> J.L. West, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **157**, 427 (1988).

<sup>30</sup> J.W. Doane, *Liquid Crystal Applications ad Uses*, Ed. B. Bahadur, 361 (1990).

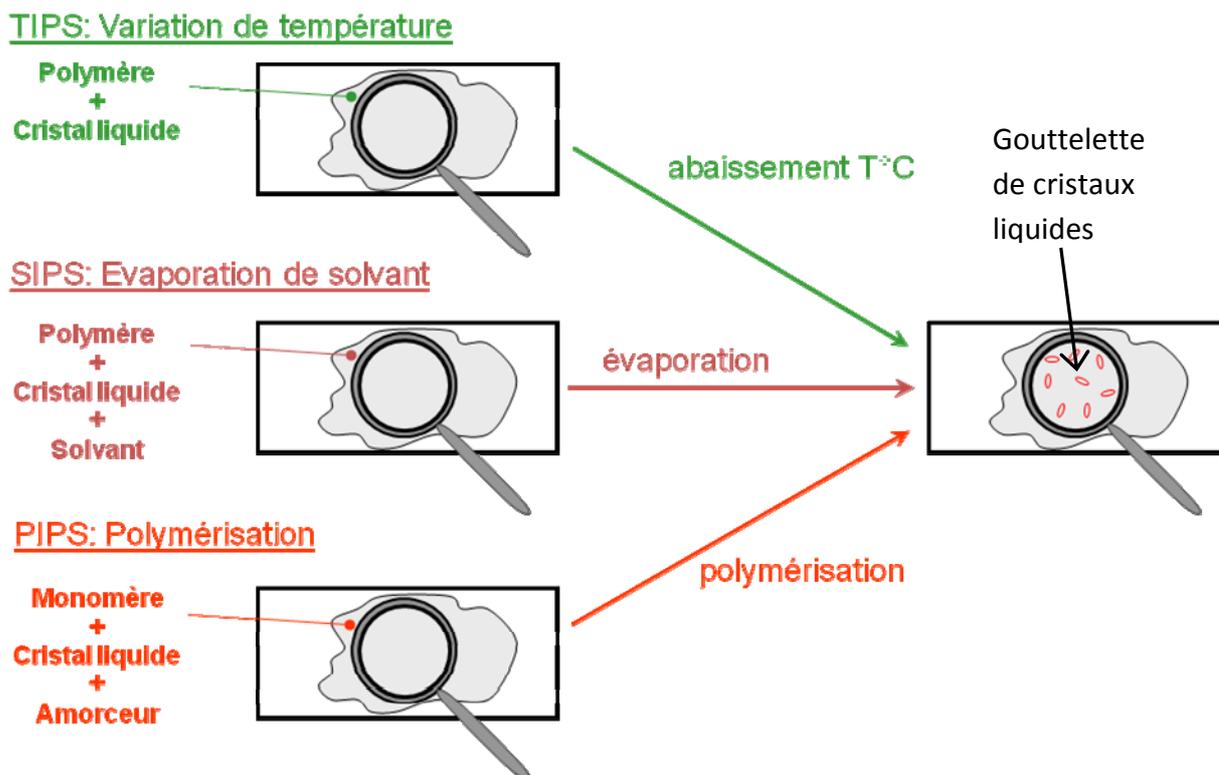


Figure I.13 : Les trois voies de préparation d'un film composite polymère/cristal liquide.

i) Séparation de phases induite par polymérisation PIPS

Cela consiste à induire la séparation de phases par polymérisation (PIPS). On doit d'abord faire une solution homogène entre le cristal liquide et un monomère, puis on initie une réaction de polymérisation. Au fur et à mesure que la réaction avance, les molécules de cristaux liquides commencent à se dissocier de la matrice de polymère en formation, la solubilité entre CL et macromolécule diminue jusqu'au passage de la barrière de miscibilité. Ainsi, les molécules commencent à se rassembler pour éventuellement former des gouttelettes de cristaux liquides. La démixtion peut se dérouler selon deux processus : par nucléation (croissance) ou par décomposition spinodale. Plusieurs facteurs influencent la taille des gouttelettes et leur densité dans la matrice : les matériaux utilisés et leurs concentrations ainsi que la température lors de la polymérisation. La température influence le rendement de la polymérisation de part sa contribution à la cinétique de réaction, la viscosité du polymère formé, la diffusion du cristal liquide dans la matrice de polymère et la solubilité du cristal liquide dans la matrice. L'expérience a montré que plus la polymérisation est rapide, plus les

inclusions sont de petites tailles.<sup>31</sup> Classiquement, la matrice polymère constitue la phase continue tandis que le mésogène est sous forme de dispersions : morphologie « swiss cheese ». Avec de fortes concentrations en mésogène, la phase continue peut-être le cristal liquide dans lequel il y a une dispersion de billes de polymère<sup>32</sup> ; le composite présente une morphologie dite « inverse ».

Cette technique permet une bonne maîtrise de la polymérisation, ainsi que l'emploi d'un grand nombre de monomères et de cristaux liquides. Aussi, l'élaboration des films composites polymère-cristal liquide par la méthode PIPS est devenue l'un des modes de préparation de PDLC privilégié. Pour obtenir à coup sûr des composites aux performances électro-optiques exploitables, il s'avère important de bien maîtriser les différents paramètres qui induisent la démixtion.

#### ii) Séparation de phases induite par la température TIPS

Cette méthode induit la séparation de phases thermiquement qui est utile pour les thermoplastiques qui fondent au-dessous de leurs températures de décomposition. A une température suffisamment élevée, le cristal liquide peut être soluble dans la matrice de polymère fondu. Cependant, si l'on diminue la température progressivement jusqu'à la transition vitreuse du polymère,  $T_g$ , le cristal liquide va commencer à former des gouttelettes qui vont continuer de grossir jusqu'à ce que le polymère soit trop rigide ( $T < T_g$ ). Dans ce mode d'élaboration, la taille des gouttelettes et la vitesse de refroidissement sont inversement proportionnelles.

Y. Hirai et al.<sup>33</sup> Ont observé par microscopie optique le refroidissement d'un mélange de prépolymère/monomère acrylique avec un CL. Pour une proportion en masse 40/60 de la solution, la formation des gouttes est immédiate, leur taille est régulière et déjà fixée. A partir d'une concentration en CL de 70%, la croissance des gouttes est très lente et la taille moyenne est fortement dispersée. Dans cet exemple, la proportion en CL gouverne le diamètre des gouttes mais également la dispersion de la taille.

---

<sup>31</sup> J. Ding, Y. Yang, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **31**, 9A, 2837 (1992).

<sup>32</sup> J. Ding, H. Zhang, J. Lu, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **34**, 4A, 1928 (1995).

<sup>33</sup> Y. Hirai, S. Niiyama, H. Kumai, T. Gunjima, Proc. SPIE 1257, *Liquid Crystal Displays and Applications* (1990).

La croissance des domaines de CL du système polybutylméthacrylate/E7 a été mesurée par J.L. Koenig et al.<sup>34</sup>. Ils observent que le rayon moyen  $R$  des gouttes augmente en fonction du temps avec une diminution du nombre des particules et obéit à la loi temporelle  $R^3(t) = R^3(0) + K \cdot t$ .

La morphologie des gouttelettes de CL est influencée par la nature des constituants (masse du polymère, interaction intermoléculaire). Mais les inconvénients majeurs de la méthode TIPS est la dissolution à froid d'une quantité non négligeable du CL dans la matrice polymère et la faible stabilité thermique du composite. Il arrive que le combine ce mode de préparation avec la technique SIPS.

### iii) Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS

La troisième manière d'induire une séparation de phases est par l'évaporation d'un solvant qui a préalablement servi à solubiliser le cristal liquide et le polymère. Au fur et à mesure qu'on laisse le solvant s'évaporer, les molécules du cristal liquide forment des gouttelettes qui vont continuer de grandir aussi longtemps qu'il y aura évaporation du solvant. Ainsi, si l'évaporation est rapide, les gouttelettes n'auront pas beaucoup de temps pour grossir et elles seront petites. Par contre, si l'évaporation est très lente, les molécules du cristal liquide auront le temps de se rassembler pour former des gouttelettes relativement grosses comme l'a démontré J.L. West.<sup>35</sup> Cette observation a également été réalisée par B.K. Kim et al.<sup>36</sup> avec une étude électro-optique du mélange polystyrène/E7. Il analyse également au microscope électronique la variation de la morphologie avec la concentration en CL. Pour une fraction inférieure à 50%, les auteurs observent des gouttes de CL sphériques non connectées. Par ajout de CL, les gouttes grossissent et s'allongent pour former des domaines de CL larges séparés par une fine paroi de polymère.

Un groupe de recherche a montré l'influence de la viscosité du milieu sur la variation de taille des domaines de CL pour différentes masses molaires de polymère.

D'autres auteurs<sup>37</sup> ont révélé que le changement de la polarité d'un copolymère par l'introduction d'un monomère polaire ou non polaire dans la chaîne polymère influe sur la

<sup>34</sup> S.R. Challa, S. Wang, J.L. Koenig, *Appl. Spectroscopy*, **49**, 3, 267 (1995).

<sup>35</sup> B.G. Wu, J.L. West, J.W. Doane, *J. Appl. Phys.*, **62**, 3925 (1987).

<sup>36</sup> B.K. Kim, Y.S. Ok, C.H. Choi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **33**, 707 (1995).

<sup>37</sup> S.J. Im, J.H. Sung, W.Y. Park, D.S. Sakong, *Synth. Met.*, **71**, 2203 (1995).

taille des gouttes de CL ; celle-ci augmente lorsque l'interaction entre le copolymère et le CL diminue.

Il existe d'autres méthodes pour la conception de film PDLC mais largement sous utilisées dans l'industrie, dont une qui consiste à synthétiser un polymère avec des billes dissolvables dans un solvant de tailles homogènes<sup>38</sup>. Ces billes sont ensuite dissoutes dans un solvant adéquat, il reste alors le film polymérique avec des pores vide de tailles calibrées. Celui-ci est alors disposé en sandwich par deux lames de verre, et par capillarité, les pores sont remplis de CL (figure 1.14).

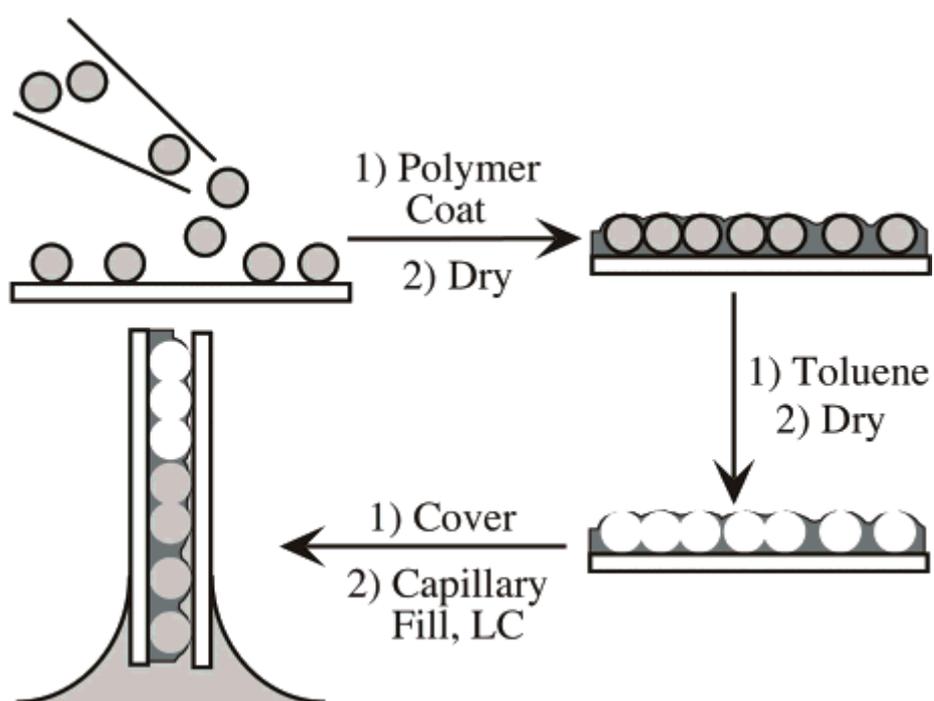


Figure I.14 : Préparation de film PDLC par calibration des pores

### I.3 Diagramme de phase de type UCST

Pour comprendre les phénomènes qui ont lieu lors de la séparation de phase, quelque soit le mode d'élaboration, l'étude du diagramme de phases s'impose comme un outil précieux. Beaucoup de paramètres entre en jeu lors du processus de demixtion comme les interactions interfacial polymère/CL, le paramètre d'ordre des molécules, la diffusion et/ou relaxation moléculaire, l'effet du confinement...

<sup>38</sup> B.J. Luther, G.H. Springer, D.A. Higgins, *Chem. Mater.*, **13**, 2281 (2001).

Plusieurs approches théoriques et expérimentales ont émergé de recherches précédentes sur le comportement de des diagrammes de phases de PDLC. Plusieurs auteurs dont Ballauff, Dorgan et Soane<sup>39,40</sup> ont décrit avec succès les caractéristiques essentiels du comportement de la température critique supérieur de solution (Upper Critical Solution Temperature : UCST) de PDLC par l'application des théories thermodynamiques de champ moyen de Flory, Ronca, et Maier et Saupe<sup>41</sup> aux résultats optiques de microscopie. Au cours de la même période, le paradigme de champ moyen s'est également avéré utile dans l'élaboration des méthodes calorimétriques pour déterminer des limites de solubilité du LC dans la matrice.

### I.3.1 Etude de la binodale

Dans le but d'analyser les diagrammes de phases des mélanges de polymères et de cristaux liquides, il est nécessaire dans un premier temps de caractériser leur équilibre thermodynamique dans l'état isotrope. Cette étude se base sur l'expérience acquise dans ce domaine de notre laboratoire<sup>42</sup>.

L'établissement du diagramme théorique repose sur une combinaison de la théorie de Flory-Huggins d'un mélange isotrope et de la théorie de Maier-Saupe de l'ordre nématique. Dans le modèle théorique, la densité d'énergie libre est la somme de deux termes :

$$f = f_{(i)} + f_{(n)} \quad (\text{I.3})$$

Le premier terme  $f_{(i)}$  est donné par le modèle de Flory-Huggins :

$$\frac{f_{(i)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{I.4})$$

<sup>39</sup> M. Ballauff, *Mol. Cryst. liq. Cryst. Lett.*, **4**, 15 (1986).

<sup>40</sup> J.R. Dorgan, D.S. Soane, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **188**, 129 (1990).

<sup>41</sup> W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforschung*, **15A**, 287 (1960).

<sup>42</sup> S.K. Slimane, F. Roussel, U. Maschke, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **45**, 18–27 (2007).

$k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue,  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont les fractions volumique du CL et du polymère respectivement,  $N_1$  et  $N_2$  sont les nombres de motif de répétitions (pour le cristal liquide  $N_1=1$ ) et  $\chi$  est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins dépendant de la température :

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (I.5)$$

Où  $A$  et  $B$  sont des paramètres ajustable et dans le cas d'un mélange polymère/cristal liquide le comportement de diagramme de phases est typiquement UCST<sup>43,44</sup> où  $A < 0$  et  $B > 0$ .

Le deuxième terme  $f_{(n)}$  de l'équation (I.3) est donné par le modèle de Maier-Saupe (ég.I.8) :

$$\frac{f_{(n)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{N_1} \left[ -\ln Z + \frac{\nu \varphi_1 s^2}{2} \right] \quad (I.6)$$

Où  $Z$  est la fonction de partition nématique et le paramètre d'interaction quadripôle  $\nu$  est inversement proportionnel à  $T$  :

$$\nu = 4,54 \frac{T_{NI}}{T} \quad (I.7)$$

$T_{NI}$  est la température de transition Nématique – Isotrope,  $s$  est le paramètre d'ordre nématique :

$$s = \frac{1}{2} \left[ 3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1 \right] \quad (I.8)$$

$\theta$  est l'angle que fait l'axe du directeur du CL avec un axe de référence, le sigle  $\langle \rangle$  signifie qu'il faut prendre la moyenne par rapport à la distribution angulaire.

<sup>43</sup> P.C. Hiemenz, *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*, Marcel Dekker, Inc., NY (1984).

<sup>44</sup> T. Nishi, *J. macromol, Sci.-Phys.*, **B17**, 517 (1980).

La figure 1.15 tiré des travaux de S.K. Slimane<sup>36</sup> montre que ce modèle satisfait très bien les résultats expérimentaux et rend compte de l'importance de la thermodynamique de système présentant à la fois une phase Isotrope+Isotrope et une transition nématique.

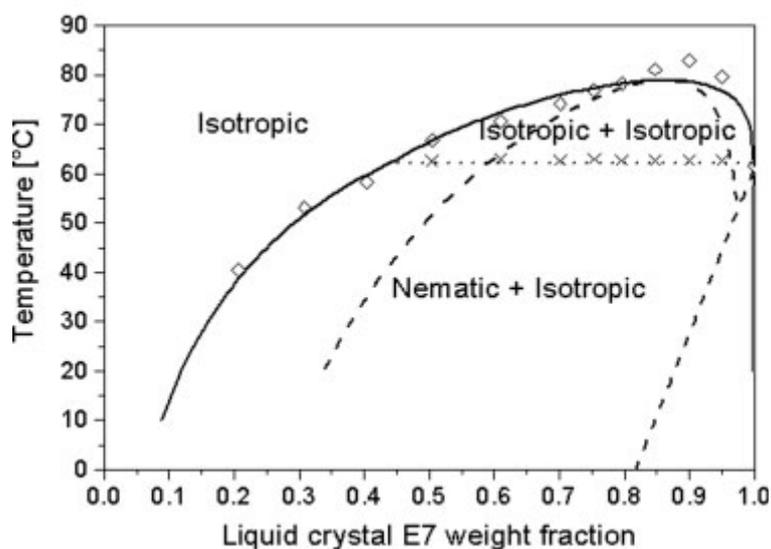


Figure I.15 : Diagramme de phases du mélange PEHA/E7 préparé par les méthodes combinées SIPS-TIPS.  $M_w(\text{PEHA})=48000 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n=3$ , paramètres d'ajustement du modèle I.3 :  $T_{NI} = 61, 8^\circ\text{C}$ ,  $NI = 1$ ,  $N2 = 40$ ,  $\chi = -3.45 + 1450/T$ .

Dans le cas de la séparation de phases induite par polymérisation PIPS, ce formalisme est également en accord avec les résultats expérimentaux. Néanmoins, il ne reflète pas complètement les multiples paramètres qui interviennent lors d'une synthèse comme la distribution massique des chaînes de polymère, l'influence des réactions secondaires susceptibles de se réaliser, les mécanismes de diffusion... . Or ces derniers sont des éléments importants qui contribuent fortement à la morphologie finale des domaines de cristal liquide et donc *in fine* aux propriétés électro-optique.

### I.3.2 Théories de décomposition spinodale

#### I.3.2.1 Théorie Cahn-Hilliard (CH)

Le comportement dynamique du phénomène de séparation de phase dans des systèmes binaires placés dans la région instable du diagramme de phase peut être décrit en utilisant la

théorie de Cahn-Hilliard<sup>45,46</sup>. Pour tenir compte du mouvement thermique des atomes, un terme de bruit est simplement ajouté à la théorie de CH, qui résulte de la théorie non déterministique de Cahn-Hilliard-Cook<sup>47</sup>. Ces théories ont été employées avec succès dans le passé pour décrire la dynamique de la décomposition spinodale et l'évolution morphologique dans les systèmes binaires de petites molécules et de polymère<sup>48,49,50</sup>.

La théorie non linéaire de Cahn-Hilliard est basée sur l'expression de l'énergie libre totale d'une solution binaire inhomogène :

$$F = \int (f + \kappa \|\nabla \varphi_1\|^2) dV \quad (\text{I.9})$$

$\kappa$  est une constante positive relative à l'énergie constante interfacial. Le premier terme de l'équation I.9 représente la densité d'énergie libre homogène, alors que le second terme tient compte de toutes les augmentations d'énergie libre due aux gradients de concentration. Ces deux contributions peuvent être obtenues d'une expansion de série de Taylor de l'énergie libre qui dépend de la concentration.

La densité d'énergie libre de Flory-Huggins (équation I.4) peut être employée comme densité homogène d'énergie libre pour les systèmes binaires s'étendant des simples solutions binaires aux mélanges et aux solutions de polymère.

La théorie de Cahn-Hilliard est dérivée en appliquant une équation continue utilisant une forme de flux :

$$j = -\mathcal{M} \nabla \frac{\delta F}{\delta \varphi_1} = -\mathcal{M} \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} - 2\kappa \nabla^2 \varphi_1 \right) \quad (\text{I.10})$$

$\mathcal{M}$  représente la mobilité. En insérant  $j$  dans l'équation continue, l'équation de Cahn-Hilliard s'exprime de la façon suivante :

<sup>45</sup> J.W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, **42**, 93 (1964).

<sup>46</sup> J.D. Gunton, M. San Miguel, and P.S. Sahni, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press, New York, Vol.8 (1983).

<sup>47</sup> H.E. Cook, *Acta Metall.*, **18**, 297 (1970).

<sup>48</sup> G. Brown, A. Chakrabarti, *Phys. Rev. E*, **48**, 3705 (1993).

<sup>49</sup> P.K. Chan, A. D. Rey, *Macromolecules*, **29**, 8934 (1996).

<sup>50</sup> B.T. Jiang, P.K. Chan, *Macromol. Theory Simul.*, **16**, 690 (2007).

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = \nabla \left[ \mathcal{M} \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial c} - 2\kappa \nabla^2 \varphi_1 \right) \right] \quad (\text{I.11})$$

Aux temps très court, les fluctuations de concentration sont petites et l'équation I.11 peut être linéarisées. Le résultat tient compte du fait que  $\mathcal{M}$  et  $\kappa$  sont considérés constants :

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = \mathcal{M} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \nabla^2 \varphi_1 - 2\kappa \nabla^4 \varphi_1 \right) \quad (\text{I.12})$$

La séparation de phases est souvent suivi par diffusion de la lumière, rayon X ou diffusion de neutrons. Le spectre de diffusion se compose d'un anneau de diffusion. Avec le temps, l'intensité de diffusion s'intensifie, alors que la diffusion se déplace vers les petits angles correspondant à une croissance de la taille des zones ségréguées. Quoique cet anneau soit la marque d'une décomposition spinodale, des résultats numériques par le facteur de structure sont habituellement comparés aux profils temps-résolus d'intensité de dispersion.

L'information quantitative est obtenue du profil de l'intensité de la diffusion en résolution de temps  $I(q,t)$ , ou  $q$  est le vecteur de diffusion. L'équivalence numérique de ce profile est le facteur de structure  $S(k,t)$ <sup>51</sup> :

$$I(q,t) \propto S(q,t) = \|A(q,t)\|^2 \quad (\text{I.13})$$

$A(k,t)$  est une des solutions générales en série de Fourier de l'équation I.12.

Par conséquent, l'intensité de la lumière  $I(q,t)$  contient l'information sur le temps de vie des fluctuations de la concentration et d'échelles de longueur.

### I.3.2.2 Dépendance de la masse molaire à la mobilité et au paramètre interfaciale

La mobilité  $\mathcal{M}$  et le paramètre interfaciale  $\kappa$  dépendent de la masse moléculaire ( $M_2$ ). Dans la méthode PIPS, la masse moléculaire du polymère augmente durant la polymérisation.

<sup>51</sup> K.B. Rundman, J.E. Hilliard, *Acta. Metd.*, **15**, 1025 (1967).

La dépendance de  $\mathcal{M}$  et  $\kappa$  sur  $M_2$  peut être observé à partir des résultats de la théorie de Cahn-Hilliard.

La masse moléculaire dépendant de  $\mathcal{M}$  est approximée par utilisation de la relation de Stokes-Einstein au mélange de polymères. Les enchevêtrements de chaînes de polymère dans le mélange sont similaires aux processus de formation de branche et de réseau durant la polymérisation. L'équation de Stokes-Einstein est :

$$D' = \frac{k_B T}{\zeta} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_o R} \quad (\text{I.14})$$

$\zeta$  est le coefficient de friction d'une sphère de rayon  $R$  subissant le cisaillement lors d'un écoulement dans un solvant polymère et  $\eta_o$  est la viscosité de ce solvant.  $D'$  est la constante de diffusion qui caractérise le mouvement thermique. La première égalité est la relation d'Einstein alors que l'expression de Stokes reliant  $\zeta$  et  $\eta_o$  est donnée par la deuxième égalité. Dans la théorie de Flory-Huggins  $\nu$  est le volume occupé par un segment, et avec  $\mathcal{M} = \nu/\zeta$  on réécrit l'équation I.14 en fonction de la mobilité  $\mathcal{M}$  :

$$\mathcal{M} = \frac{\nu}{6\pi\eta_o R} \quad (\text{I.15})$$

Des équations empiriques sont données dans la littérature reliant la viscosité des mélange de polymères au nombre d'atomes formant le squelette du polymère<sup>52,53</sup>. La relation suivante est obtenue pour l'auto-condensation d'un monomère trifonctionnel pendant les étapes préliminaires et intermédiaires de la décomposition spinodale :

$$\mathcal{M} = \frac{\mathcal{M}_0}{N_2} \quad (\text{I.16})$$

<sup>52</sup> J.M.G Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd ed.; Chapman and Hall: New York (1991).

<sup>53</sup> L.H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 2<sup>nd</sup> ed.; John Wiley and Sons: New York, (1992).

$$\mathcal{M}_0 = \frac{\nu}{12\pi R k_L} \quad (\text{I.17})$$

$k_L$  est une constante reflétant la viscosité  $\eta_0$  du solvant.

La dépendance fonctionnelle de  $\mathcal{M}$  à l'égard de  $N_2$  est appropriée pour des systèmes formant des réseaux infinis, jusqu'à que le mouvement moléculaire soit gêné par la réticulation. Le cas de limitation se produit à la gélification ( $N_2 \rightarrow \infty$ ) où la viscosité est infinie et donc aucun mouvement moléculaire ( $\mathcal{M} = 0$ ) n'est permis.

De Gennes<sup>54</sup> a dérivé une expression pour le paramètre de  $\kappa$  qui est approprié pour des mélanges de polymère. L'expression contient un terme enthalpique qui est le produit du paramètre d'interaction de Flory  $\chi$  et du carré de la longueur efficace d'interaction entre les molécules  $l_i^2$ . Elle contient également un terme entropique qui est une fonction de la longueur de Kuhn et de la fraction volumique du solvant  $\phi$ . Pour des solutions de polymère, la longueur  $l_i$  est le rayon de giration  $R_g$ <sup>55</sup>. Le terme enthalpique est trois ordres de grandeur plus importants que le terme entropique pour des dimensions moléculaires typiques dans les solutions de polymère<sup>56</sup>. En conséquence, le terme entropique peut être négligé pour des solutions de polymère. En outre, pour les petits systèmes de molécule,  $\kappa$  est assumé comme constante; c'est-à-dire, qu'il n'y a aucun terme entropique.

Donc, seul le terme enthalpique est nécessaire dans l'étude de la méthode PIPS en raison de l'évolution d'une solution binaire initialement constitué de petites molécules, où  $N_1 = N_2 = 1$ , à une solution de polymère où  $N_1=1$  et  $N_2 > 1$ . Puisque le rayon de giration est plus petit pour un polymère non-linéaire que pour un polymère linéaire de même poids moléculaire, l'expression suivante est obtenue pour  $\kappa$  :

$$\kappa = \kappa_0 N_2 \quad (\text{I.18})$$

Cette équation décrit le phénomène d'interaction avec le solvant de la chaîne de polymère en croissance.

<sup>54</sup> P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4756 (1980).

<sup>55</sup> P. Debye, *J. Chem. Phys.*, **31**, 680 (1959).

<sup>56</sup> J. Lal, R. Bansil, *Macromolecules*, **24**, 290 (1991).

## I.3.2.3 Cinétique de polymérisation et distribution de la masse moléculaire

Dans la méthode PIPS, les monomères réagissent pour former éventuellement un réseau infini. Considérons le cas de la polycondensation dont l'expression de sa cinétique est simple. Soit un monomère A de fonctionnalité  $f$  que l'on nommera Af.

L'écriture conventionnelle de l'équation de la cinétique pour une réaction d'ordre  $n$  d'un réactif est :

$$\frac{dp}{dt} = k_1(1 - p)^n \quad (\text{I.19})$$

Où  $p$  est l'avancement de la réaction,  $k_1$  est la constante de vitesse et  $t$  le temps. On suppose que la réaction de condensation est bimoléculaire ( $n=2$ ), l'équation I.19 peut être résolu analytiquement en utilisant les conditions initiales  $p(t=0) = 0$ , on obtient :

$$p = \frac{k_1 t}{1 + k_1 t} \quad (\text{I.20})$$

Stockmayer<sup>57</sup> et Flory<sup>58</sup> ont dérivé la fonction de distribution des tailles moléculaires pour une polycondensation de A3. Ils considèrent qu'il n'y a pas de réaction intramoléculaire, et que les groupements fonctionnel sont équitablement réactifs. Les fonctions de distribution sont le nombre, la fraction molaire et la fraction massique de N-mère. Une molécule de N-mère est une molécule composée de N monomères. Ces fonctions de distribution sont aussi utilisées pour obtenir la masse moyenne  $M$  et le degré moyen de polymérisation en nombre  $DP_n$  :

$$M = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha(f - 1)} \quad (\text{I.22})$$

<sup>57</sup> W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **11**, 45 (1943).

<sup>58</sup> P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (1953).

$$DP_n = \frac{1}{1 - (\alpha f/2)} \quad (I.23)$$

Le coefficient de branchement  $\alpha$  est défini comme la probabilité qu'un groupe fonctionnel aléatoirement choisi d'une unité de branche est relié à une autre unité de branche. Les expressions de  $\alpha$  sont généralement fonctions de la proportion aux réactifs et à l'avancement de la réaction.

Pour un simple système de réactif A3,  $\alpha = p$ . De plus, au point de gélification ( $\alpha = 0,5$ )  $M \rightarrow \infty$  tandis que  $DP_n = 4$ . Dans cette étude  $M$  est utilisé pour représenter le degré de polymérisation,  $M = N_2$ , car il reflète mieux la croissance du poids moléculaire menant à la formation du réseau infini où une macromolécule est en expansion à travers tout le système.

Le résultat de ces développements utilisant comme base la mobilité moléculaire et en tenant compte de l'évolution de la masse du polymère est observable dans la figure 1.16 tirée des travaux de P.K. Chan.<sup>59</sup> Initialement  $N_1 = N_2 = 1$  puis la polymérisation se faisant,  $N_2$  augmente, le diagramme de phase évolue tout au long de ce processus avec une allure qui devient de plus en plus asymétrique.

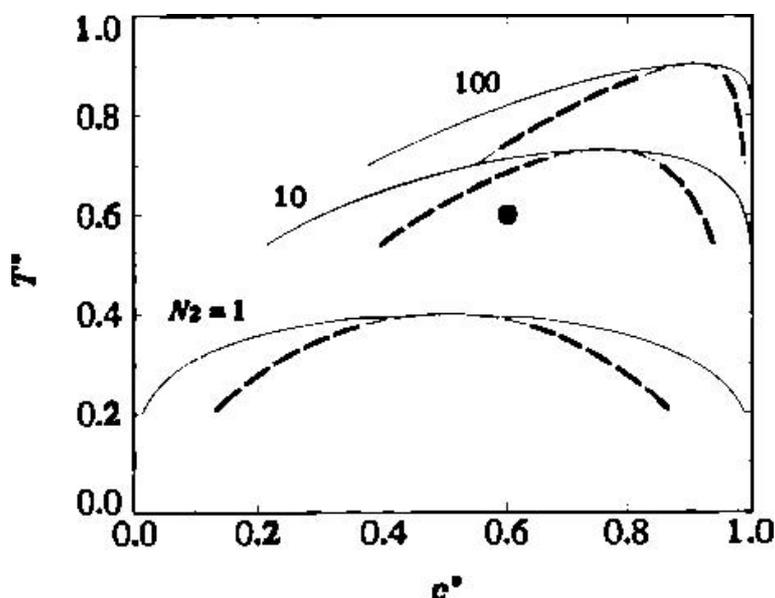


Figure I.16 : Diagramme de phases binaire établi avec  $N_1=1$  (pour chaque cas),  $N_2=1$ ,  $N_2=10$  et  $N_2=100$ . Les courbes en ligne continue représentent la binodale et les courbes en pointillé représentent la spinodale<sup>59</sup>.

<sup>59</sup> P.K. Chan, A.D. Rey, *Macromolecules*, **29**, 8934 (1996).

## **I.4 Bilan**

Dans cette étude bibliographique, nous nous sommes attachés à décrire les cristaux liquide, les composites de polymères/cristal liquide et gel/cristal liquide. Dans le domaine des PDLC, les différentes méthodes d'élaboration ont été présentées. Il a été mis en évidence que les propriétés de ces matériaux sont fortement dépendants de la morphologie des gouttelettes de CL. Celles-ci évoluent de différente manière selon la méthode de préparation (PIPS, TIPS, SIPS), et également en fonction de la température. Pour cela, nous avons montré deux théories décrivant le diagramme de phases en se basant sur la thermodynamique des mélanges de polymère et de CL. Ils se différencient par l'application de la théorie de Maier-Saupe de l'ordre nématique, dans un cas, et de la théorie de Cahn-Hilliard décrivant la mobilité (ou flux) des molécules, dans un autre cas. Un des buts de ce travail de thèse sera d'étudier le rôle des fluctuations de concentration du CL et de la morphologie des gouttelettes selon le mode de préparation (TIPS et PIPS). En parallèle, il sera mis en évidence des effets stabilisateurs de réseaux de gel à liaison hydrogène sur l'orientation du directeur d'un CL ferroélectrique.

## CHAPITRE II

# ELABORATION DES MATERIAUX ET METHODES DE CARACTERISATION

## II.1 Matériaux

### II.1.1 Cristaux liquides

Au cours de cette étude, nous avons utilisé le cristal liquide 4-cyano-4'-n-octylbiphényle (8CB), représenté à la figure 2.1, qui est fourni par Frinton Laboratories (USA), il fait l'objet de nombreuses études sur des composites PDLC ou pour la compréhension de la transitions smectique-nématique. Il présente une phase smectique A entre 21,5-33,5°C et une phase nématique entre 33,5-40,5°C. Ce qui permet d'analyser les effets de confinement du cristal liquide au sein d'une matrice. Au dessus de 40,5°C, il est isotrope.

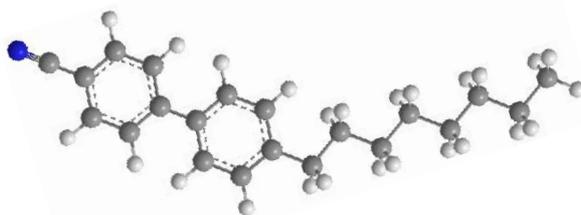


Figure 2.1 : Molécule du 8CB comprenant un groupe CN, une chaîne aliphatique de huit carbones et deux cycles aromatique.

### II.1.2 Monomère et polymères

#### II.1.2.1 Monomère

Notre choix du monomère s'est fait en fonction de plusieurs critères :

- Obtenir un polymère thermoplastique après polymérisation.
- Ne présenter aucun ordre (cristallin, mésophase).
- Ne pas avoir une transition vitreuse  $T_g$  se trouvant dans la fenêtre d'étude et devant être inférieure à cette gamme ( $25^{\circ}\text{C}$ - $75^{\circ}\text{C}$ ).
- Posséder des mécanismes de polymérisation connus.

Les monomères utilisés dans ces travaux sont des acryliques monofonctionnels. Notre choix s'est porté sur le 2-éthyle hexyl acrylate (2-EHA), il ne présente ni phase cristalline ni mésophase. La structure est donnée en figure 2.2. Il a été fourni par la société Sigma-Aldrich.

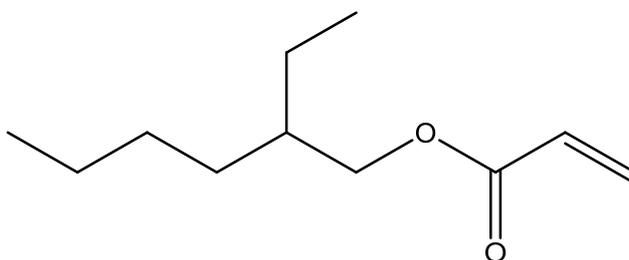


Figure 2.2 : Structure chimique du 2-EHA (2-éthyle hexyl acrylate).

#### II.1.2.2 Polymères

Nous avons utilisé deux polymères ; le premier est le poly 2-éthyle hexyl acrylate (PEHA). Il a été obtenu par voie de synthèse du 2-EHA sous irradiation EB et UV. Dans ce dernier cas, la réaction a été amorcée avec le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropan-1-one aussi nommé Darocur 1173 (figure 2.3).

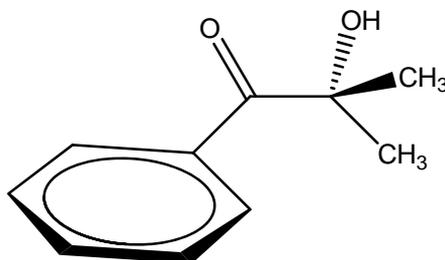


Figure 2.3 : Structure chimique du photo-amorceur Darocur 1173.

Afin d'avoir un élément de comparaison à la méthode PIPS (séparation de phases induite par polymérisation), nous avons également utilisé un PEHA commerciale fournie par Aldrich

(France). Celui-ci a été purifié et caractérisé par RMN et chromatographie par perméation de gel (GPC). Ces analyses indiquent une masse  $M_n = 33000$  g/mol,  $M_w = 96000$  g/mol pour une polydispersité de 2.87.

Le second polymère utilisé dans cette étude est le polystyrène totalement deutérié (dPS) comme l'illustre la figure 2.4. Ce choix a été décidé en raison des contraintes similaires citées ci-dessus et de l'utilité d'avoir une molécule deutérié pour augmenter le contraste lors des expériences de diffusion de neutrons (voir paragraphe II.3.4). Ce polymère a été préparé par B. Ewen de l'institut Max-Planck, il a une masse  $M_n = 58000$  g/mol et  $M_w = 59000$  g/mol pour une polydispersité de 1,024.

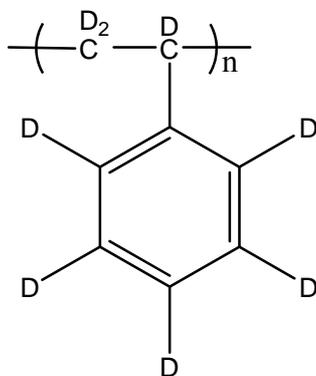


Figure 2.4 : Structure chimique du dPS (polystyrène deutérié).

L'autre avantage de cette structure est que l'observation du composite 8CB/dPS par spectroscopie infrarouge sera facilitée par la légère différence existante entre les différentes vibrations C-H et C-D.

## II.2 Elaboration des composites polymère/cristal liquide

### II.2.1 Préparation des échantillons par TIPS (séparation de phases induite par variation de température)

Afin de rendre plus facile la comparaison entre les différents systèmes dans la suite de l'étude, nous nous sommes appliqués à utiliser des conditions de préparation communes à tous les mélanges. Avec cette stratégie, nous avons des résultats reproductibles.

Tout d'abord, après avoir pesé les masses de chaque constituant avec une précision de 0,1 mg, le mélange est chauffé 15°C au dessus de l'état isotrope et maintenu 20 minutes. Après s'être assuré de l'homogénéité de la solution, le mélange est mis sous agitation mécanique pendant au moins 12 heures à température ambiante. De cette manière, au moment de leur utilisation, les échantillons ont un aspect homogène.

### II.2.2 Préparation des échantillons par PIPS sous rayonnement ultraviolet

Des mélanges de EHA/Darocur (2% en masse de Darocur 1173) sont initialement préparés, une quantité de 8CB est ensuite ajouté. L'ensemble est agité mécaniquement pendant 12 heures en assurant que la solution finale soit homogène. Il est connu que la polymérisation radicalaire sous atmosphère ambiant peut donner des résultats tronqués par la présence de l'oxygène qui a une action inhibitrice des radicaux<sup>60,61,62</sup>. Cependant, des tests préalablement réalisés au sein de notre laboratoire ont montré que l'oxygène de l'air avait une influence négligeable sur la polymérisation sous ultraviolet (UV) puisque le mélange précurseur est pris en sandwich, il a été donc choisit de ne pas exposer l'ensemble sous azote.

Sur une lame de verre, on dépose une quantité de la solution homogène puis l'ensemble est recouvert d'un film plat de PET d'épaisseur 50µm. Cette lame de verre est ensuite calée dans une cassette puis exposée sous UV à l'aide d'un dispositif d'irradiation. On obtient alors les films composites. Le dispositif d'irradiation ultraviolet est le Minicure MC4-300 de Primarc UV Technology (figure 2.5). La dose d'UV reçu par l'échantillon est maitrisée à l'aide du contrôle de la vitesse de défilement du convoyeur (tapis roulant, voir figure 2.5).

Pour l'étude chromatographie par perméation de gel (GPC), une composition est polymérisée en utilisant 5 lamelles de verre. De ce fait, une quantité suffisant est obtenu pour réaliser des analyses, de plus, ce procédé permet de moyenner les effets de volume se produisant lors de la polymérisation.

---

<sup>60</sup>K. S. Anseth, C. M. Wang, C. N. Bowman, *Macromolecules*, **27**, 650 (1994).

<sup>61</sup>C. Patacz, B. Defoort, X. Coqueret, *Radiat Phys Chem*, **59**, 329 (2000).

<sup>62</sup>B.D. Ruiters, R.M. Meertens, *Macromol Symp*, **187**, 407 (2002).

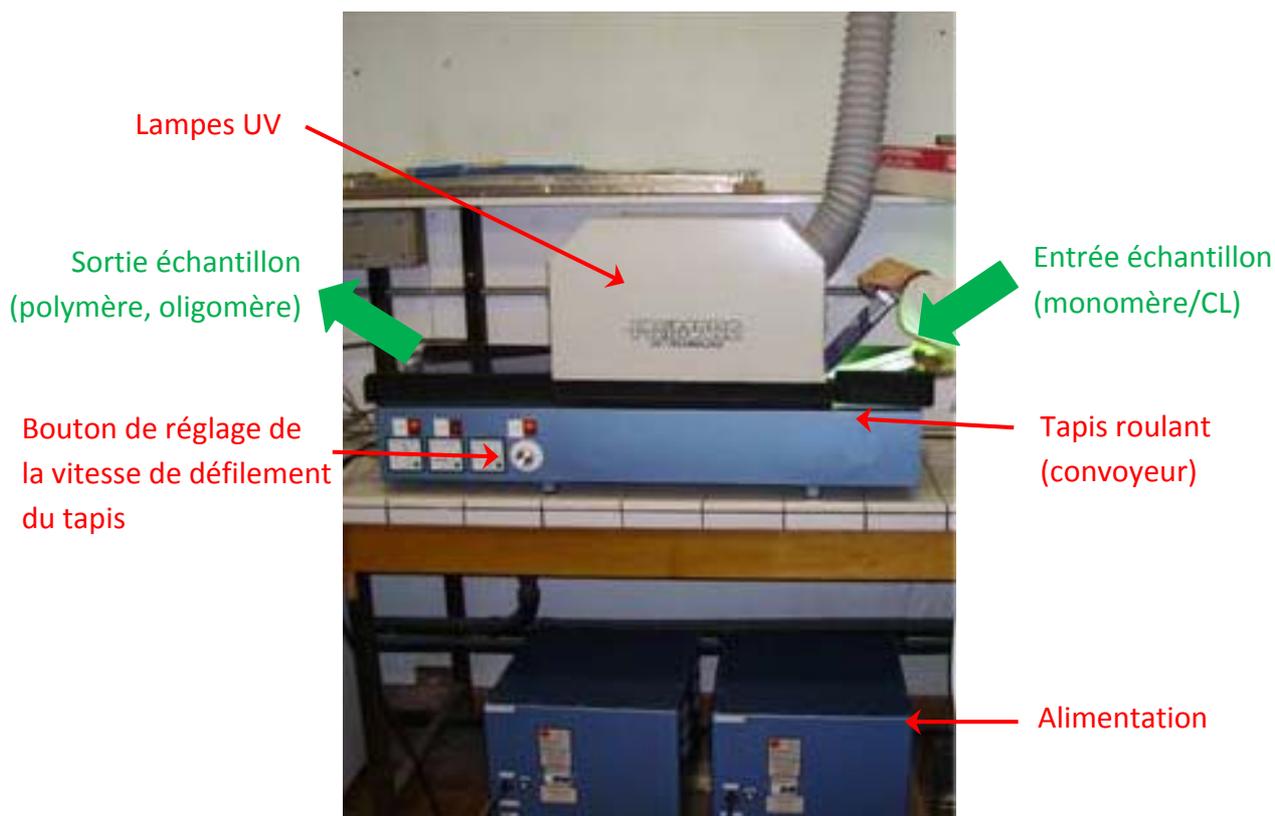


Figure 2.5 : Dispositif d'irradiation ultraviolet Minicure.

## II.3 Méthodes de caractérisation

### II.3.1 Caractérisation par microscopie optique à lumière polarisée MOP

La microscopie optique à lumière polarisée est un outil idéal pour déterminer les transitions de phases ainsi que la morphologie des composites, la limite d'observation des objets est de l'ordre du micromètre. La connaissance des températures de transitions en fonction de la composition du PDLC permet alors de tracer le diagramme de phases correspondant.

Le dispositif de l'étude thermo-optique qui va permettre de déterminer les températures de transition et la morphologie des échantillons, est représenté dans la figure 2.6.

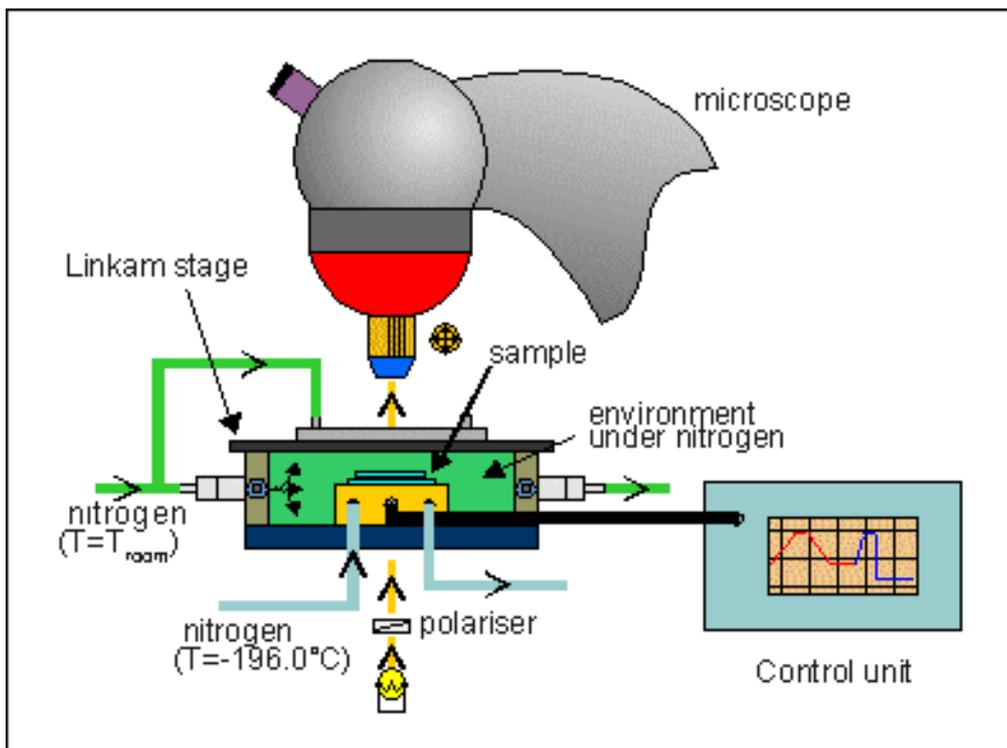


Figure 2.6 : Dispositif de mesure pour analyse thermo-microscopique.

Pour l'étude des échantillons préparés par la méthode TIPS, le mélange, posé sur une lame de verre, est chauffé à  $15^{\circ}\text{C}$  au-dessus de la température menant à la phase isotrope. Une seconde lame est déposée au-dessus de la première. L'ensemble est maintenu dans l'état isotrope environ 20 minutes. Finalement, le sandwich est refroidi et laissé au repos 5 minutes à température ambiante. L'échantillon est alors prêt pour l'analyse microscopique. Dans le but de vérifier la reproductibilité des résultats, trois échantillons ont été préparés de façon indépendante pour une même composition. Tous les échantillons ont subi le même traitement thermique représenté par la figure 2.7. Ils subissent trois cycles de montée et descente en température durant lesquels les mesures sont réalisées.

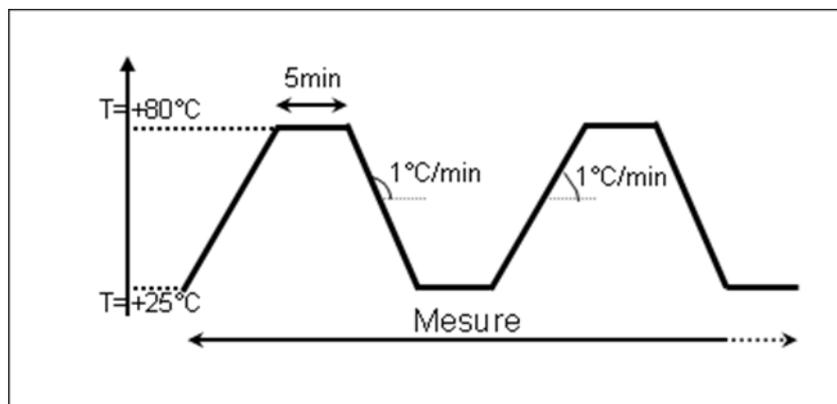


Figure 2.7 : Variation de la température appliquée durant les mesures au MOP.

### II.3.2 Caractérisation par Analyse Enthalpique Différentiel AED

Le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure des transferts d'énergie associés aux transitions de phase.

De façon générale, l'analyse enthalpique différentielle fournit des informations sur les transitions de phases<sup>63,64</sup>. Elle offre, en plus, des données quantitatives ; ce que le MOP ne peut faire. Cette méthode peut permettre d'estimer le pourcentage de cristallinité dans un polymère semi-cristallin et est particulièrement utilisée dans les composites polymère/cristaux liquides pour quantifier la fraction massique du cristal liquide ségrégué entre le polymère et le cristal liquide<sup>65,66</sup>.

Un calorimètre classique est constitué d'un four à l'intérieur duquel se trouvent deux cellules qui mesurent le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Il est en général piloté par un ordinateur et équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide. Dans notre étude, nous avons utilisé un calorimètre de type PYRIS Diamond DSC (Perkin Elmer Instruments). La plage de température de fonctionnement de cet appareil est comprise entre -72°C et + 600°C.

Comme pour la microscopie optique, il convient d'adapter la vitesse de refroidissement et de chauffage aux types d'échantillons et aux phénomènes à étudier. Par exemple, dans certains cas, la transition vitreuse lors du chauffage est uniquement observée après un refroidissement très rapide (trempe) de l'échantillon. Les rampes de chauffage et de refroidissement ont été choisies de façon à faire apparaître chaque contribution ; elles ont été fixées à 10°C/minute. Dans le domaine des matériaux complexes comme celui des PDLC, l'analyse du thermogramme peut parfois être rendue difficile par une éventuelle superposition entre les pics de transition de la partie riche en polymère et du domaine en cristal liquide ou par un signal trop faible d'un des constituants en petite proportion dans le mélange. C'est le cas pour le système

---

<sup>63</sup> F. Benmouna et al., *J. Polym. Sci. B* **37**, 1841 (1999).

<sup>64</sup> F. Roussel et al., *Physical Review E* **65**, 11706 (2001).

<sup>65</sup> U. Maschke, F. Roussel, J.M. Buisine, X. Coqueret, *J. Thermal Anal.* **51**, 737 (1998)

<sup>66</sup> V. Allouchery, F. Roussel, J.M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **329**, 227 (1999).

dPS/8CB, en effet les proportions utilisées dans cette étude font que la Tg du polystyrène deutérié n'est pas visible pour des raisons de quantité de dPS (~0,35 mg à ~3,85 mg) mais .

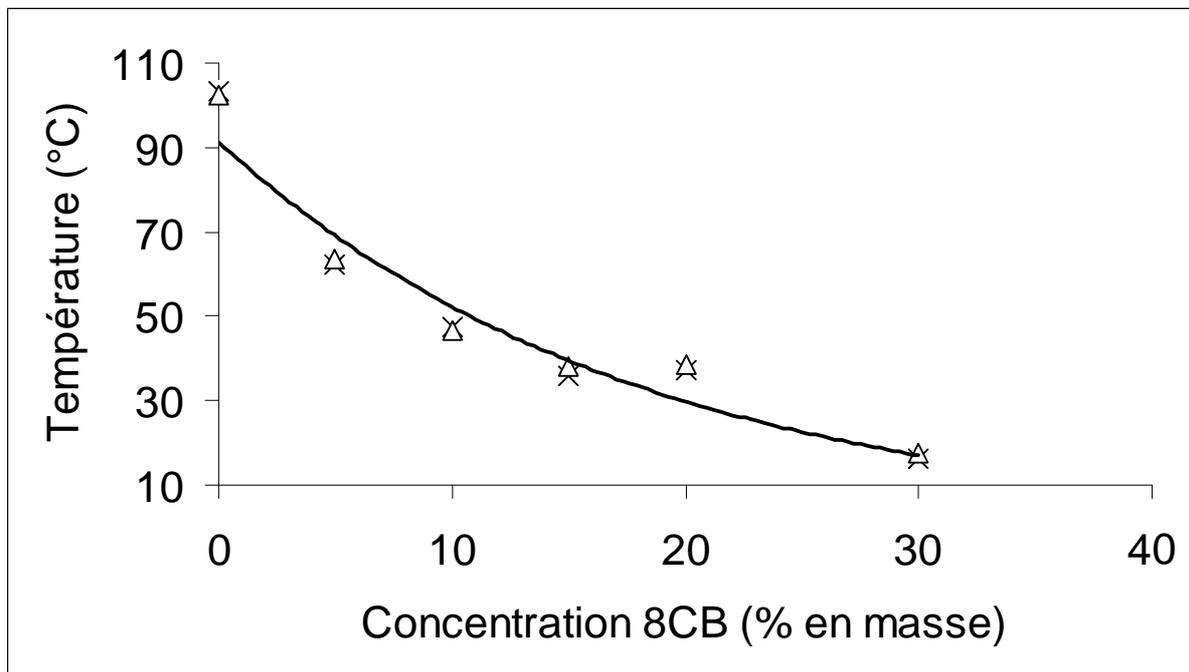


Figure 2.8 : Variation de la température de transition vitreuse du polystyrène totalement hydrogéné ( $M_w = 44000$  g/mol) en fonction de la proportion massique du 8CB<sup>67</sup>.

Néanmoins des études réalisées sur le polystyrène hydrogéné avec le 8CB (figure 2.8), montrent que la Tg du polymère diminue fortement lorsque l'on rentre dans le diagramme de phases. Cette diminution a fréquemment été observé et elle est due au fait que le cristal liquide joue un rôle de plastifiant pour le polymère<sup>68,69</sup>. Donc, on s'affranchit de l'effet de la Tg du polymère sur l'établissement du diagramme de phases.

Un exemple de thermogramme du matériau dPS/8CB est présenté à la figure 2.9.a. On peut distinguer les différentes mésophases que présente le cristal liquide. Le thermogramme montre les états du 8CB et du polystyrène :

**Cr (cristallin) + I (isotrope) → S<sub>A</sub> (smectique A) + I → N (nématique) + I → I + I → I**

<sup>67</sup> F. Benmouna, A. Daoudi, F. Roussel, J.M. Buisine, X. Coqueret, U. Maschke, *J. Polym. Sci. A*, **37**, 15, 1841 (1999).

<sup>68</sup> U. Maschke, F. Roussel, J.M. Buisine, X. Coqueret, *J. Therm Anal Cal*, **51**, 737 (1998).

<sup>69</sup> W. Ahn, C.Y. Kim, H. Kim, S.C. Kim, *Macromolecules*, **25**, 5002 (1992).

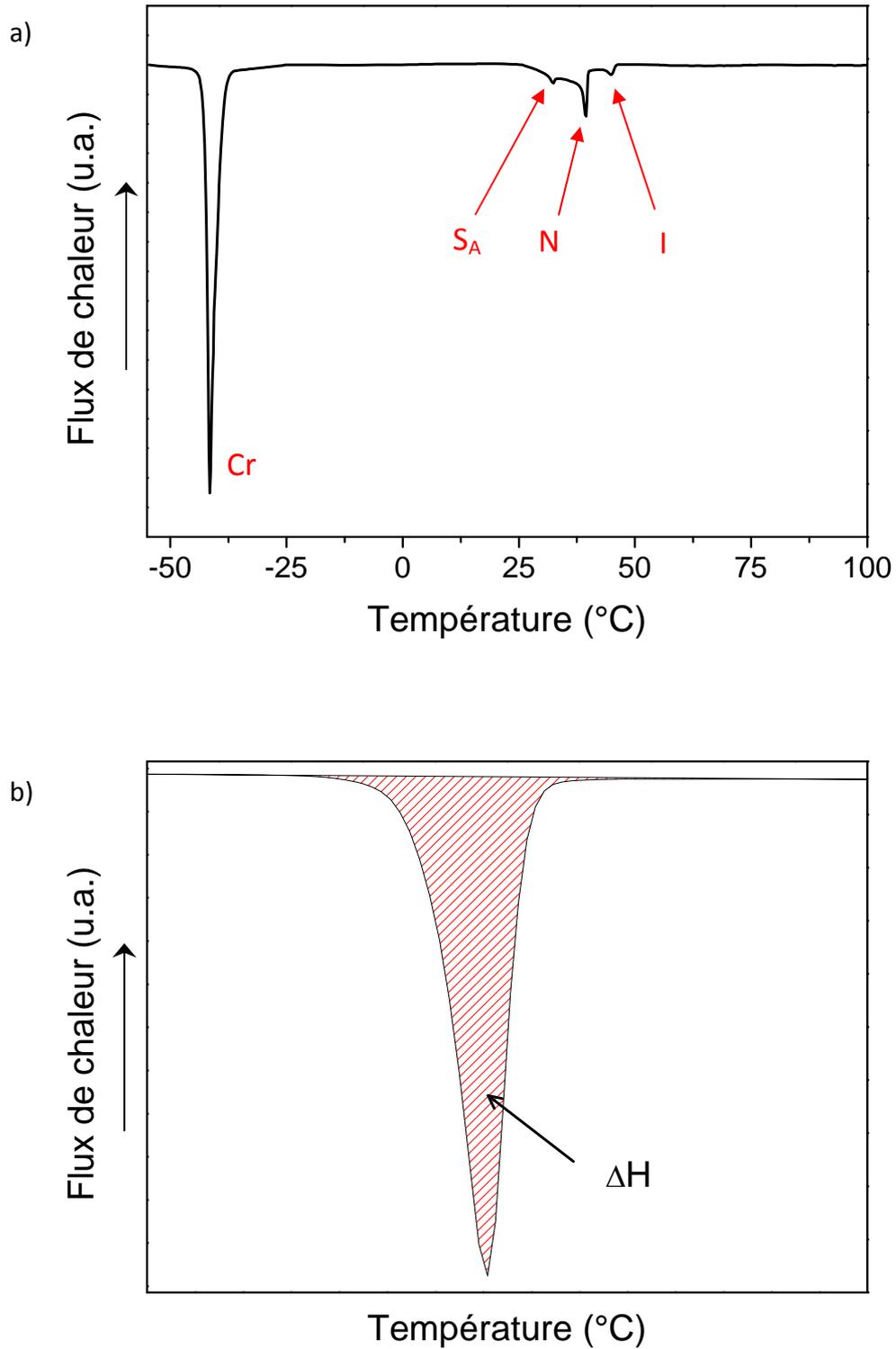


Figure 2.9 : a) Thermogramme du composite dPS/8CB (40%/60%) obtenu pendant la phase de refroidissement, b) représentation graphique de l'enthalpie  $\Delta H$ .

La mesure de la surface des pics des transitions smectique-cristal et isotrope-nématique fournit les enthalpies de transition  $\Delta H_{Cr-SA}$  et  $\Delta H_{N-I}$  (figure 2.9.b). Dans chaque cas, les bornes des pics sont fixées de la même manière afin d'avoir des résultats comparables entre eux.

### II.3.3 Analyse par spectroscopie IRTF

La spectrométrie infrarouge est reconnue depuis longtemps comme un puissant outil de caractérisation de polymères<sup>70</sup>.

Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Récemment, cette technique a été utilisée pour l'étude des PDLC<sup>71,72</sup>. Le groupe de J.L. Koenig ont notamment pu suivre la polymérisation d'un mélange de 4-4' bis(acroyl)biphényl (BAB) et de cristal liquide E7, et aussi la formation de PDLC (NOA 65/E7).

Les informations tirées des spectres IRFT sont de deux sortes :

i) **Informations qualitatives** : les longueurs d'onde, auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques de groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

ii) **Informations quantitatives** : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption, cette relation s'exprime avec la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_o}\right) = \varepsilon.c.l \quad (\text{II.1})$$

Où A est l'absorbance,  $I_o$  l'intensité incidente,  $I_t$  l'intensité transmise par l'échantillon,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire (l/mol/cm),  $l$  la longueur du trajet optique correspondant à l'épaisseur traversée (cm) et c la concentration en espèces absorbantes (mol/l).

<sup>70</sup> J.L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, Second Edition, Elsevier Science (1999).

<sup>71</sup> W. Bentley, J.L. Koenig, *Appl. Spectroscopy*, **51**, 1453 (1997).

<sup>72</sup> R. Barghava, W. Shi-King, J.L. Koenig, *Macromolecules*, **32**, 8989 (1999).

En mesurant l'intensité du pic de la double liaison acrylate avant et après polymérisation, on peut calculer le taux de conversion. La disparition du pic à la longueur d'onde  $\lambda$ , lorsqu'on applique une dose D d'irradiation UV, peut être évaluée par :

$$\text{Conversion}(\%) = 100 \times \left[ 1 - A_{\lambda}^D / A_{\lambda}^{D=0} \right] \quad (\text{II.2})$$

Les expériences réalisées dans cette étude sont de deux types :

- ✓ Cinétique : il s'agit de suivre la polymérisation sous rayonnement UV du 2-EHA. Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformé de Fourier modèle Perkin Elmer 2000. La spectroscopie en transmission a été utilisée. Cette technique s'applique principalement à l'étude des films minces (quelques micromètres). Le monomère est pris en sandwich entre deux faces NaCl, l'épaisseur étant maîtrisée avec un espaceur.
  
- ✓ Relaxation/Interaction : cette partie a été réalisée dans le laboratoire de chimie organique du Pr. R. Zentel. Plusieurs paramètres sont étudiés : l'organisation moléculaire, les interactions polymère/cristal liquide et la diffusion du 8CB au sein de la matrice polymère (dPS) préparé par la méthode TIPS. Le Vector 22 de Bruker a été utilisé. Dans cette analyse, le matériau est disposé entre deux disques de KBr fabriqués à la presse. L'épaisseur est maîtrisée par l'utilisation d'un espaceur de 50 $\mu\text{m}$ . L'échantillon est disposé dans une cellule permettant de contrôler la température, à l'aide d'un thermocouple, soit par chauffage soit par refroidissement (10°C/min) par ajout d'azote liquide (figure 2.10). Avant de refroidir l'échantillon pour effectuer une mesure, l'échantillon est maintenu à 80°C pendant 10 minutes.

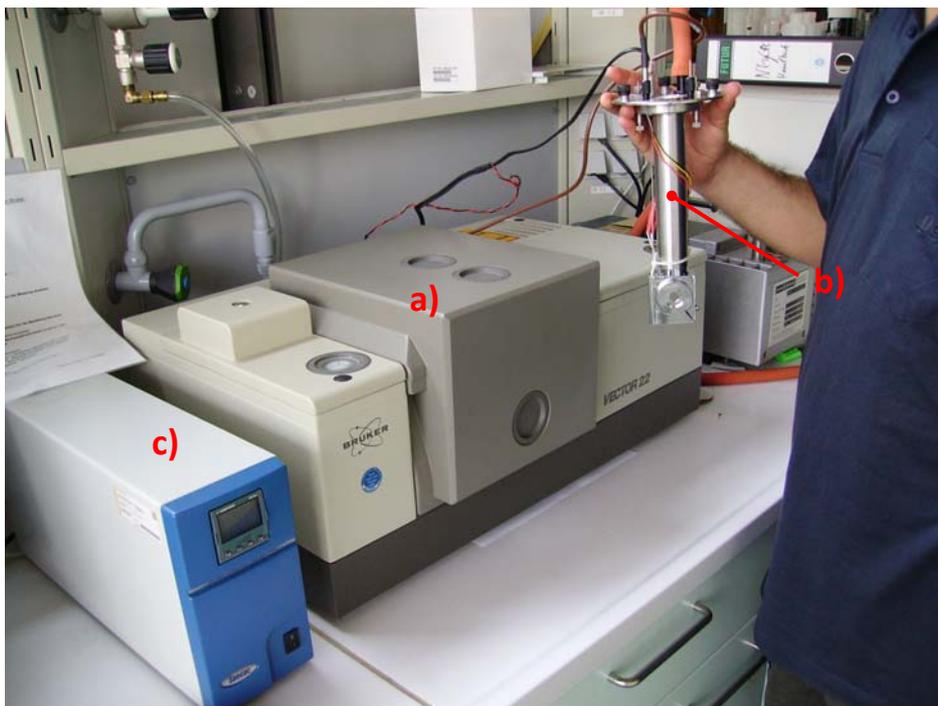


Figure 2.10 : Photographie du Vector 22 Bruker (a) monté avec un dispositif de chauffage et de refroidissement (b) et d'un contrôleur de température (c).

### II.3.4 Diffusion de neutrons aux petits angles DNPA

Les dimensions caractérisant les polymères en solutions dans une gamme étendue de concentrations, sont obtenues par la diffusion de neutrons aux petits angles. En effet, la gamme des longueurs d'ondes utilisables (1 à 20 Å) autorise la mesure de dimensions dans le domaine décrivant la forme des objets (sphère, bâtonnet,...) mais aussi de déterminer les caractéristiques des structures de matériaux amorphes et cristallins. Son grand avantage est de permettre l'étude des échantillons opaques pour lesquels la diffusion de la lumière n'est pas applicable. Le développement de cette technique a contribué en particulier à la compréhension théorique de la physique des polymères<sup>73</sup>.

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées au laboratoire Léon Brillouin à Saclay sur le spectromètre PAXY.

<sup>73</sup> P. G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, Ithaca (1979).

## Principe

La figure 2.11 représente schématiquement un spectromètre neutronique pour la diffusion aux petits angles.

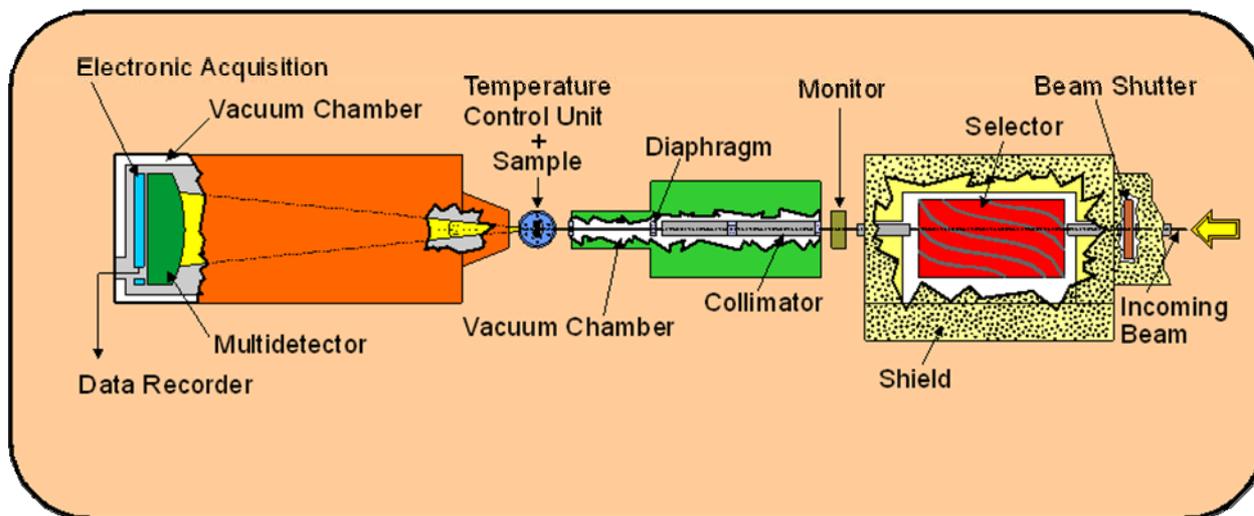


Figure 2.11 : Schéma du spectromètre PAXY de diffusion neutronique.

Le faisceau incident de neutrons monochromatique et collimaté bombarde l'échantillon. À la sortie de l'échantillon, le multidétecteur permet de mesurer la distribution de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  des neutrons par rapport au faisceau incident. Nous obtenons alors le spectre de l'intensité diffusée  $I(\theta)$ . Le paramètre physique du processus est le vecteur de diffusion  $q$  qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de  $\theta$  (angle de diffusion) selon la relation suivante :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{II.3})$$

Sa dimension est l'inverse d'une longueur. La plage des valeurs du vecteur de diffusion lors d'une expérience doit donc être du même ordre de grandeur que celui de l'inverse des dimensions à mesurer. Elle est fixée par la longueur d'onde incidente (typiquement 3 à 20 Å pour les neutrons) et la distance  $D$  entre l'échantillon et le multidétecteur. Les grandes valeurs de  $D$  permettent de faire des mesures de diffusion aux petits angles et donc d'atteindre les plus faibles valeurs de  $q$ .  $D$  doit être d'autant plus grand que l'on veut mesurer des objets de grosses tailles.

### Dispositif expérimental

PAXY est un spectromètre de types deux axes, doté d'un multidétecteur à deux dimensions. Celui-ci est un compteur proportionnel au trifluorure de bore ( $\text{BF}_3$ ) gazeux. Le bore absorbe les neutrons provoquant l'ionisation du  $\text{BF}_3$ . Les électrons libérés au cours de cette réaction sont accélérés pour être accueillis sur une anode. Les impulsions électriques ainsi générées vont constituer le signal de détection. Le multidétecteur peut se déplacer à l'intérieur d'une enceinte sous vide de 7 mètres de long. Sur la figure 2.12, une vue générale du dispositif de déplacement est montrée. Les neutrons sont émis par une source froide. Ils sortent du réacteur avec différentes vitesses et par conséquent différentes longueurs d'onde. Le flux de neutrons peut être rendu monochromatique par l'intermédiaire d'un sélecteur mécanique. Ce type de monochromation a une résolution d'environ 10% en longueur d'onde. Le domaine de  $q$  accessible dépend de la longueur d'onde des neutrons et de l'angle de diffusion  $2\theta$  qui dans le cas de la DNPA est relié à  $D$ .

Dans cette étude,  $D$  aura deux valeurs : 2 mètres pour l'étude de la diffraction du 8CB et 6 mètres correspondant à l'étude des dimensions du polymère.



Figure 2.12 : Multidétecteur PAXY (Lab. Léon Brillouin, réacteur Orphée).

La section efficace de diffusion cohérente  $\sigma(q)$  est directement reliée au facteur de structure  $S(q)$  et au contraste  $B$  de la solution, le solvant étant le cristal liquide 8CB. Celui-ci s'exprime en fonction des longueurs de diffusion cohérentes  $b$  des constituants :

$$\sigma(q) = B^2 S(q) \quad B = b_m - b_s (v_m/v_s) \quad (\text{II.4})$$

Avec  $b_m$  et  $b_s$  longueurs de diffusion cohérentes du monomère et du solvant respectivement ;  $v_m$  et  $v_s$  volumes molaires partiels des monomères et des molécules de solvant. Ces volumes sont déduits de la masse volumique  $\rho_i$  du corps pur et de la masse molaire  $M_i$  du monomère :  $v_i = M_i/(\rho_i N_a)$  où  $N_a$  est le nombre d'Avogadro. Le tableau 2.1 donne les valeurs de la longueur de contraste pour le polystyrène dans le solvant 8CB.

	$M_i$ (g/mol)	$\rho_i$ (g/cm <sup>3</sup> )	$v_i$ (x10 <sup>-22</sup> cm <sup>3</sup> )	$b_i$ (x10 <sup>-12</sup> cm)	$B$ (x10 <sup>-12</sup> cm)	$B^2$ (barn)
<b>8CB</b>	291	1,03	4,693	5,55	-	-
<b>-(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>-</b>	104	1,06	1,63	2,33	0,40	0,16
<b>-(C<sub>8</sub>D<sub>8</sub>)<sub>n</sub>-</b>	112	1,14	1,632	10,65	8,72	76,04

Tableau 2.1 : Longueurs de contraste du polystyrène H et D dans le 8CB.

Le polystyrène H dans le 8CB présente un très mauvais contraste alors le polystyrène D a un très grand contraste dans le 8CB. Le passage d'une solution comportant des polymères H à une solution ayant les mêmes caractéristiques, mais contenant des polymères deutériés conduit à augmenter l'intensité diffusée d'un facteur 480 ! Cela illustre parfaitement la puissance de la substitution isotopique associée à la diffusion de neutrons aux petits angles. En outre cette méthode est unique car elle conserve les cortèges électroniques des atomes donc les propriétés chimiques des particules marquées.

De plus, un champ magnétique de 1 Tesla est appliqué au niveau de l'échantillon pour orienter le cristal liquide de par l'anisotropie diélectrique  $\Delta\epsilon$  du 8CB (voir §I.1.5.2). Le dispositif d'aimantation ainsi que la cellule de mesure sont donnés à la figure 2.13.

La quantité de solution utilisée est 200 mg pour chaque composition (épaisseur = 1mm, diamètre = 16mm), les faces de la cellule de mesure exposées aux neutrons sont en quartz. La température de l'échantillon est contrôlée informatiquement.



Figure 2.13 : En haut : cellule de mesure et dispositif de chauffage. En bas : échantillon placé au cœur d'un aimant (IT) et monté sur un dispositif de chauffage.

### II.3.5 Analyse de la cinétique de polymérisation par chromatographie par perméation de gel (GPC)

La cinétique de polymérisation du système 2-EHA/8CB est déterminée à partir du taux de conversion de la fonction acrylate du monomère. Dans ce but, il existe plusieurs méthodes qui utilisent le même principe : le dosage de la fonction acrylate. On peut citer les méthodes : IRTF, RMN, UV,... d'autres techniques sont mises en avant : la calorimétrie qui enregistre le dégagement de chaleur au cours de la réaction et les techniques permettant de suivre les radicaux libres tel que l'EPR<sup>74,75</sup> (electron paramagnetic resonance).

<sup>74</sup> B. Yamada, M. Azukizawa, H. Yamazoe, D. J. T. Hill, P. J. Pomery, *Polymer*, **41**, 5611 (2000).

La chromatographie par perméation de gel est un outil pratique pour en mesurer l'évolution des dimensions du polymère. Ainsi nous proposons de déterminer le taux de conversion avec la GPC en utilisant sa sensibilité à la taille du polymère.

### Principe

La chromatographie par perméation de gel GPC ou chromatographie d'exclusion stérique (CES) consiste à éluer une solution contenant des polymères à analyser sur un « tamis » qui va séparer les grosses molécules des petites. Ce « tamis » est un gel appelé phase stationnaire composé de particules de polystyrène fortement réticulés donc insoluble dans le solvant (phase mobile). Ces particules sont poreuses avec une distribution de la taille des pores de quelques dizaines d'Angstrom à quelques milliers d'Angstrom qui permet de séparer les macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elles sont conditionnées dans des colonnes.

Les plus grosses molécules, qui occupent le plus grand volume, ne peuvent pénétrer que dans les pores de grande taille. Au contraire, les molécules de plus petites tailles peuvent aisément pénétrer à l'intérieur d'une plus large gamme de pore en taille et parcourent ainsi un chemin beaucoup plus long. Ce qui entraîne qu'en sortit, les grosses molécules sont éluées en premier puis les moyennes molécules et enfin les oligomères (voir figure 2.14).

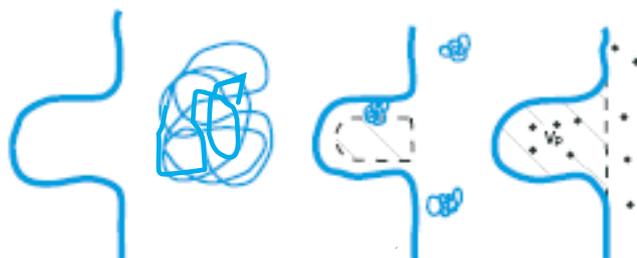


Figure 2.14 : Représentation de l'exclusion stérique d'une macromolécule dans une colonne de GPC.

Le fonctionnement de l'appareil de GPC peut être schématisé de la manière suivante :

<sup>75</sup> M. Azukizawa, B. Yamada, D. J. T. Hill, P. J. Pomery, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 774 (2000).

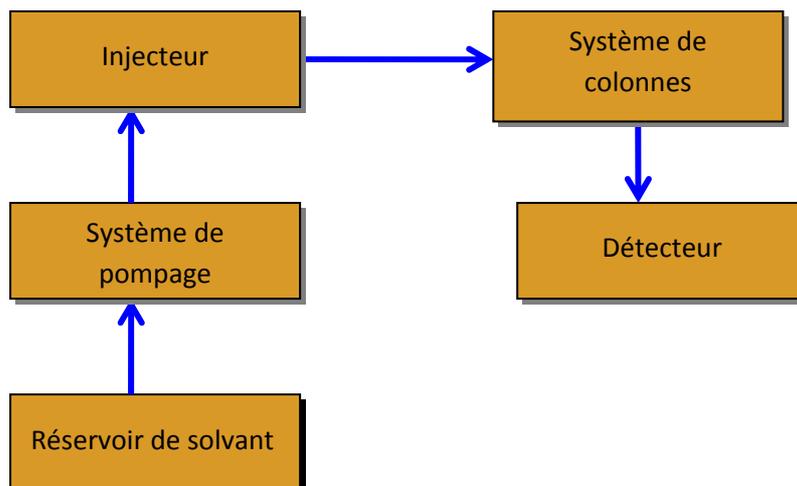


Figure 2.15 : Dispositif schématique d'un appareil GPC.

A la sorti de la colonne, les constituants sont analysés par un détecteur qui est un réfractomètre différentiel : il mesure la différence d'indice de réfraction entre une référence qui dans notre cas est le THF et l'échantillon, puis il produira un signal proportionnel à la concentration du polymère.

La réponse en masse moléculaire est la fonction principale d'une colonne GPC. Cette propriété est représentée par une courbe d'étalonnage (figure 2.16), où le volume d'élution est approximativement une fonction linéaire du logarithme de la masse moléculaire. Évidemment, cette fonction dépend principalement de la distribution des pores du gel qui est généralement inconnue. En conséquence, la courbe d'étalonnage doit être déterminée expérimentalement. La méthode utilisée consiste à injecter une série de standards de masses moléculaires variées et bien connues pour déterminer précisément leurs volumes d'élution et construire la courbe d'étalonnage. Cette courbe est ensuite ajustée avec une équation polynomiale pour en déterminer les caractéristiques de l'étalonnage.

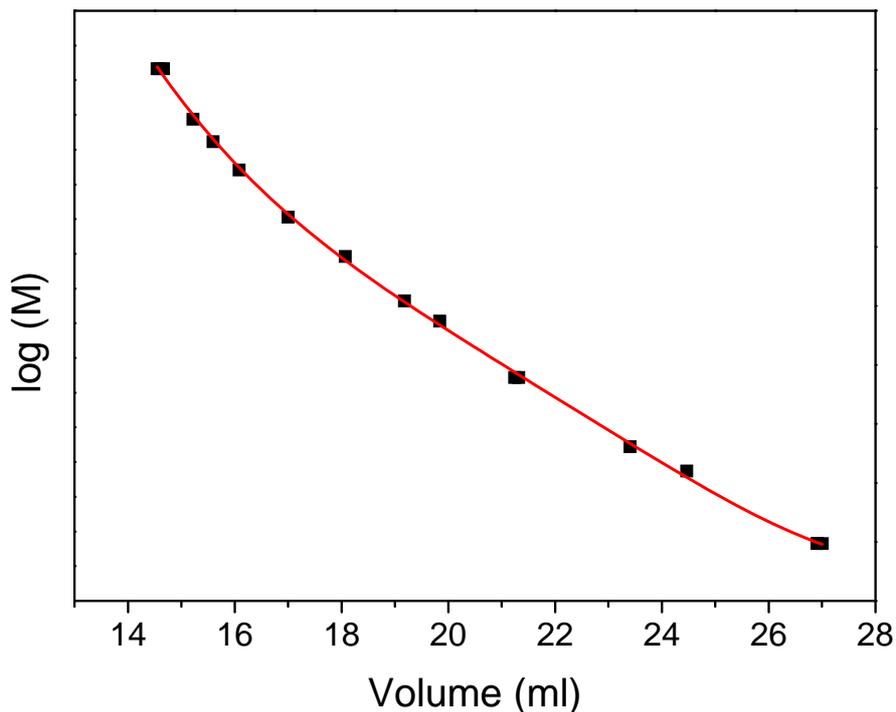


Figure 2.I6 : Courbe d'étalonnage construit avec des standards de polystyrène et ajustée par une loi polynomiale.

Pour récapituler, la GPC est une technique sensible à la taille hydrodynamique des polymères et génère un signal proportionnel à la quantité de molécules. Elle permet donc de déterminer la masse molaire des polymères à partir d'étalons, et donne accès au taux de conversion des monomères en macromolécules sur le chromatogramme<sup>76</sup>.

<sup>76</sup> S. Belkhiria, *Copolymérisations en masse de styrène et d'anhydride maléique dans un réacteur tubulaire à recyclage*, Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1994).

## CHAPITRE III

# ETUDE DU DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME 8CB/dPS PREPARES PAR LE MODE TIPS

Dans ce chapitre, les résultats de la méthode de préparation des composites par séparation de phases induite thermiquement seront analysés. Le mélange 8CB/polystyrène deutérié servira de système modèle, son diagramme de phases sera établi par différentes techniques d'analyse. Dans un premier temps, il sera donc mis en relief l'évolution de la morphologie des domaines ségrégués en fonction de la composition du système. Puis, les interactions entre les molécules de CL et les chaînes de polymères seront étudiées, en utilisant la spectroscopie infrarouge, en fonction de la température et du temps. Cette démarche permettra d'établir les relations étroites qui existent entre le diagramme de phases, la morphologie des domaines et les interactions moléculaires.

### III.1 Etude du diagramme de phases par MOP

Les observations par MOP ont été effectuées en faisant varier la concentration du 8CB dans le mélange initial, couvrant la gamme de 45 à 100% en 8CB. Le diagramme de phases est construit en identifiant les structures des domaines de cristal liquide ; en effet le 8CB pur présente différentes structures caractéristiques de la phase smectique A, nématique et isotrope selon le domaine de température. Les photos ont été prises avec polariseur (P) et analyseur (A) parallèles et croisés (figure 3.1) car il est très difficile de discerner les domaines de cristaux liquides dans la matrice polymère. Puisque le cristal liquide est biréfringent, les directeurs smectiques des objets peuvent changer d'orientation avec la lumière dépendant si polariseur et analyseur sont parallèles ou croisés. Comme la plupart des mésophases, les états smectiques sont facilement identifiés par leurs défauts caractéristiques. La texture montrée dans ces clichés est du type conique focale, elle est typique de la phase smectique A : se sont des réseaux d'ellipses et d'hyperboles tangentes entre elles. Les lignes et les points sombres, observables dans ces clichés, sont en fait des dislocations. Ils sont créés par l'empilement irrégulier de couches smectiques (figure 3.2). A cause de la fluidité du milieu, les dislocations

sont relativement moins énergétiques et plus mobiles dans les états smectique A que dans les solides.

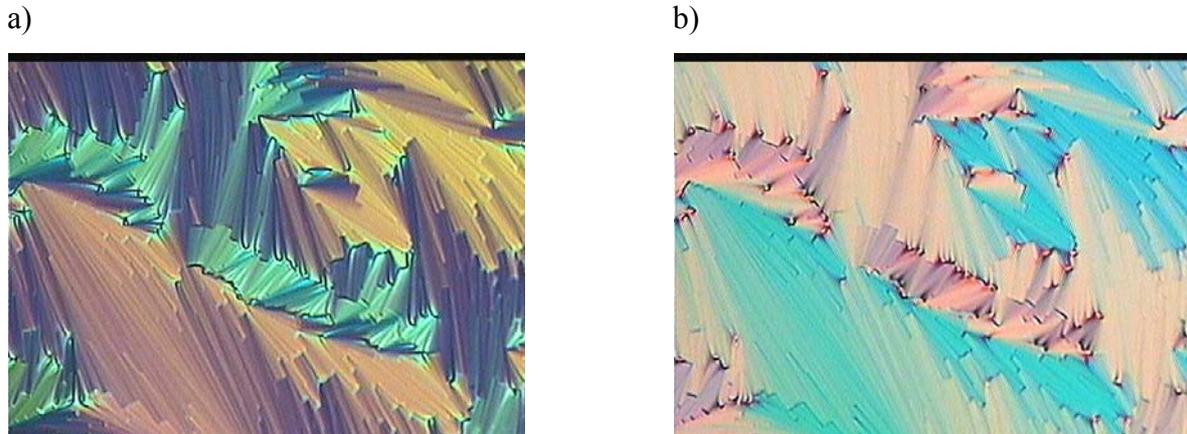


Figure 3.1 : Photos MOP du 8CB pur montrant une structure smectique A : a) P/A croisés ; b) P/A parallèles.

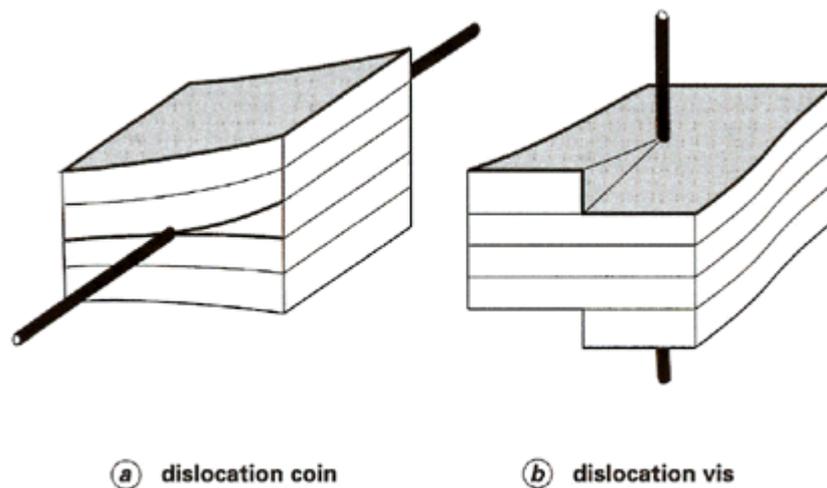


Figure 3.2 : Représentation des dislocations fréquentes dans les mésophases smectiques.

Pour la matrice pure dPS, figure 3.3, la phase est isotrope. La bulle d'air sert de repère. A part le léger contraste, on ne remarque aucun changement quand on passe de la polarisation parallèle au croisée. Quand on ajoute du cristal liquide avec une composition de 45%, le cliché pris en P/A croisés (figure 3.4-a) à 25°C montre une illumination colorée des objets. On distingue plusieurs domaines du composite; il s'agit du cristal liquide confiné dans des objets circulaires ou gouttelettes, reconnaissable par les textures coniques focales de la phase smectique A. La partie non colorée correspond au polymère. A la phase I+I, le cristal liquide perd de sa biréfringence et devient donc transparent. Néanmoins, il y a, à cette température,

une ségrégation du mésogène qui est illustrée par les domaines circulaire incolore à la figure 3.4-b.

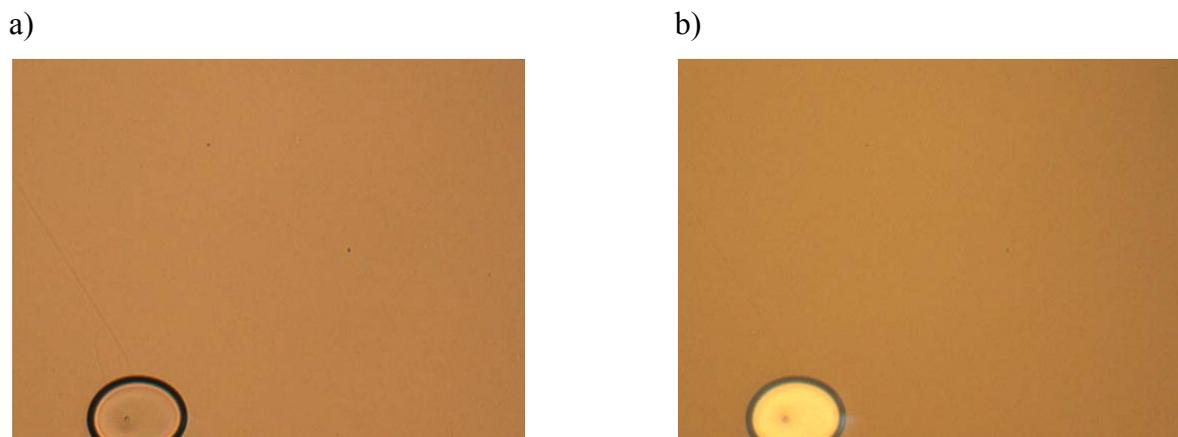


Figure 3.3 : Photos MOP du dPS pur avec bulle d'air comme référence à température ambiante : a) P/A croisés ; b) P/A parallèles.

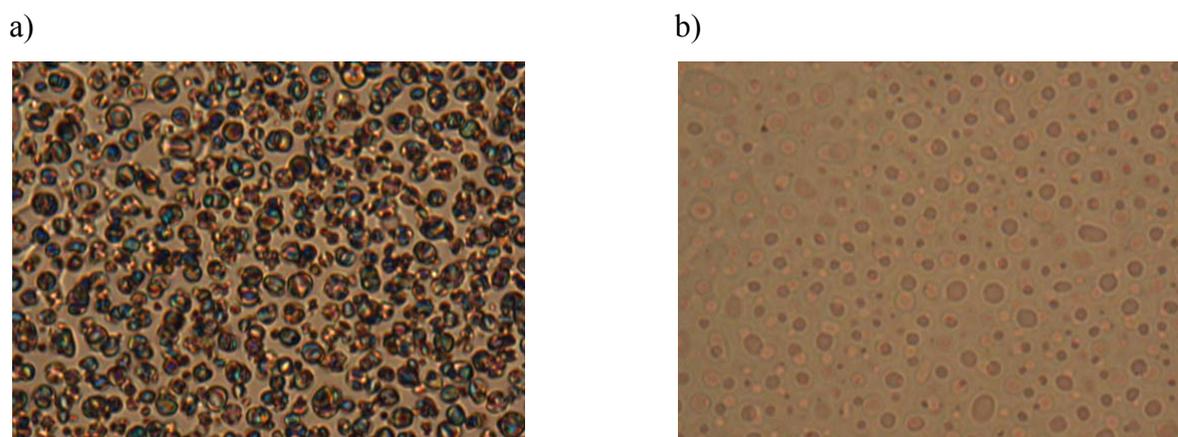


Figure 3.4 : Photos MOP du système 8CB/dPS en P/A croisés à 25°C (a) et 41°C (b).

A partir de toutes ces considérations, le diagramme de phases est construit en analysant pour chaque composition, les composites subissant une diminution constante de la température comme indiqué au paragraphe II.3.1.

### III.1.1 La transition smectique A – nématique (SN)

Cette transition est connue pour être du 2<sup>ième</sup> ordre<sup>77</sup>. La détermination de  $T_{SN}$  est assez aisée, mais pour de faibles concentrations en 8CB cela devient plus difficile car les domaines ségrégués de mésomorphe deviennent plus petites. Les limites du microscope à

<sup>77</sup> D. Sharma, J.C. MacDonald, G.S. Iannacchione, J. Phys. Chem. B, **110**, 33, 16679 (2006).

lumière polarisée sont une gêne dans ce cas de figure puisqu'il ne permet plus de distinguer les textures conique focal de la texture nématique. Néanmoins, cette transition est déterminée avec une précision acceptable. La figure 3.5 illustre très bien la bonne reproductibilité des résultats quelque soit le nombre de lecture en monté ou en descente de température. De plus, cette transition semble ne pas être sensible au mode de variation de température (montée ou descente) puisque dans les deux cas, il y a très peu d'écart, mis à part la première montée en température. Le choix des rampes thermiques (voir fig. 2.7) semble satisfaisant.

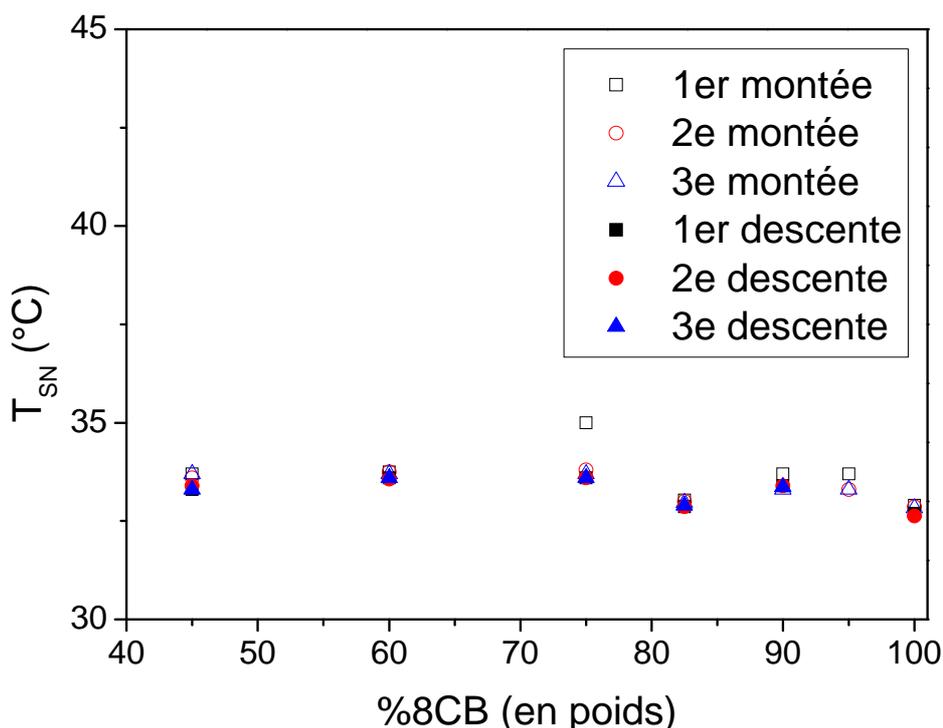


Figure 3.5 : Evolution de la transition SN du mélange 8CB/dPS préparé par la méthode TIPS déterminée lors des montées en température (symbole vide) et des descentes en température (symbole plein).

L'effet de la concentration en polystyrène ne semble pas influé fortement la transition smectique – nématique, cependant on observe au-delà de 80% de 8CB, un léger fléchissement de cette transition. Ce changement pourrait être relié à l'inversion de phase (voir figure 3.6), c'est-à-dire que la quantité de 8CB étant trop élevée, celui-ci ne serait pas confiné dans des objets de petites tailles. Une partie du polymère s'agglomère de manière à diminuer la surface de contact avec le CL et de sorte à minimiser les interactions entre le polymère et le

mésogène. Ainsi la température de transition  $T_{SN}$  du composite se rapproche de celle du cristal liquide pur.

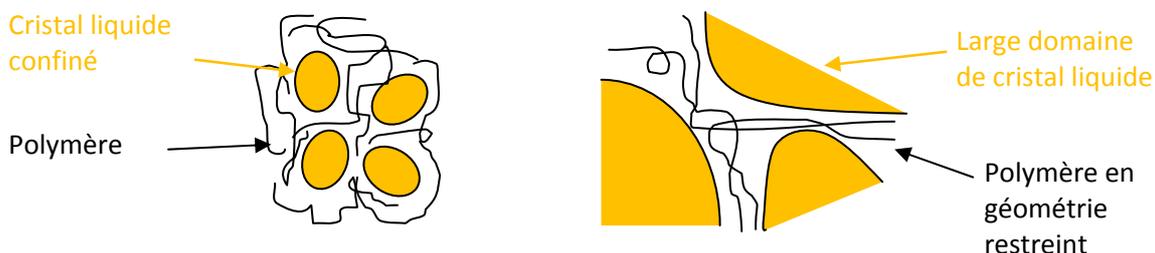


Figure 3.6 : Représentation schématique du confinement du CL au sein de la matrice polymère (à gauche) et de la disposition du polymère en géométrie restreint (à droite).

### III.1.2 La transition nématique – isotrope (NI)

Cette transition est connue pour être du 1<sup>er</sup> ordre, c'est-à-dire présentant un saut de paramètre d'ordre à la transition<sup>78</sup>. Comme dans le cas cité ci-dessus, la difficulté se trouve ici à distinguer la phase smectique de la phase nématique aux faibles quantités de 8CB. La figure 3.7 donne l'évolution de la transition nématique – isotrope en fonction des rampes de chauffage et de refroidissement. Cette fois ci, il y a une nette différence entre le régime de chauffage et celui du refroidissement, surtout aux faibles concentrations de cristal liquide. Dans la région des grandes quantités de polymère, la limite de solubilité est proche. Aussi, à 45% de 8CB, le mésomorphe est confiné dans des gouttelettes de petites dimensions (cf § III.2.1) au sein de la matrice polymère dont la  $T_g$  est, à cette composition, inférieure à 25°C (figure 2.8).

<sup>78</sup> J. Thoen, H. Marynissen, W. Van Dael, *Physical. Review A*, **26**, 5 (1982).

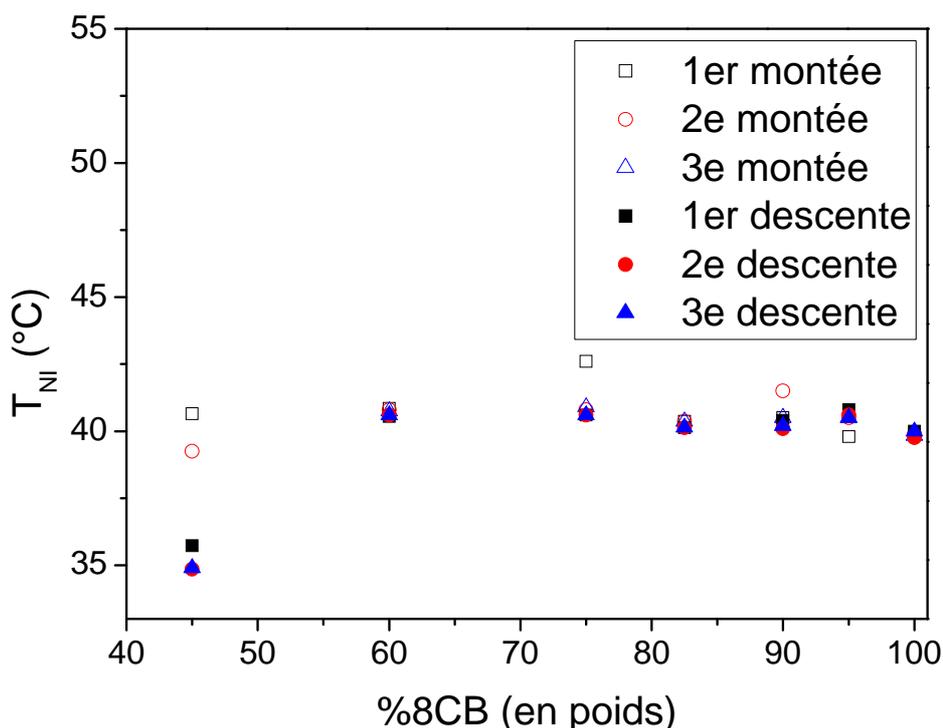


Figure 3.7 : Evolution de la transition NI du mélange 8CB/dPS préparé par la méthode TIPS déterminée lors des montées en température (symbole vide) et des descentes en température (symbole plein).

Plusieurs auteurs<sup>79</sup> ont démontré l'effet du confinement sur la transition  $T_{NI}$ . Roussel *et al.*<sup>80</sup> ont réalisé une étude RMN  $^{13}C$  du paramètre d'ordre du cristal liquide 5CB confiné dans des cavités de poly(éthylhexyl acrylate). Ils montrent clairement que le paramètre d'ordre de la phase nématique augmente avec la décroissance de la taille des gouttelettes de mésomorphe. De plus, du fait des interactions existant entre la chaîne aliphatique du polymère et la molécule de 5CB, le paramètre d'ordre au-delà de la transition  $T_{NI}$  existe en faible intensité démontrant ainsi un phénomène prétransitionnel.

Dans notre cas, et même si l'écart trop grand à 45% de 8CB s'explique par des erreurs d'observation, le décalage de la  $T_{NI}$  entre la montée et la descente en température peut également être expliqué par ce type de phénomène, c'est-à-dire, un effet de confinement qui

<sup>79</sup> M. Vilfan, T. Apih, P. J. Sebastião, G. Lahajnar, S. Žumer, *Phys. Revue E*, **76**, 5, 1708 (2007) ; I. Gnatyuk, G. Puchkovska, I. Chashechnikova, F. Nozirov, S. Jurga, B. Peplinska, *Journal of Molecular Structure*, **700**, 183 (2004) ; G. S. Iannacchione, C. W. Garland, J. T. Mang, T. P. Rieker, *Phys. Revue E*, **58**, 5, 5966, (1998).

<sup>80</sup> F. Roussel, C. Canlet, B.M. Fung, *Phys. Revue E*, **65**, 2, 1701 (2002).

lors du chauffage (ou du refroidissement) maintiendrai l'ordre bien au-dessus de la  $T_{NI}$  du 8CB pur.

### III.1.3 La transition isotrope + isotrope – isotrope (II+I)

Dans ce cas de figure, les domaines de CL sont à l'état isotrope mais ils ne forment pas de phase homogène avec le polymère jusqu'à la  $T_{II+I}$ . Après avoir franchit cette température, le composite devient homogène. Cette transition est assez évidente à déterminer par le MOP comme l'illustre la figure 3.4 b). Le diagramme de phases de cet état est donné à la figure 3.8.

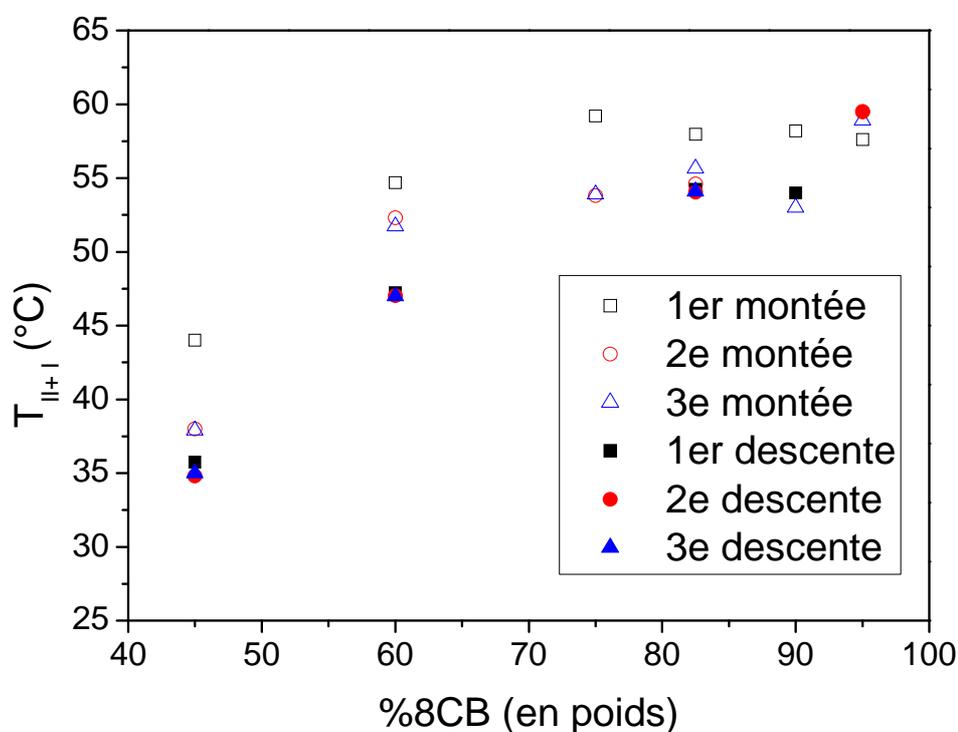


Figure 3.7 : Evolution de la transition II+I du mélange 8CB/dPS préparé par la méthode TIPS déterminée lors des montées en température (symbole vide) et des descentes en température (symbole plein).

De fortes variations sont visibles pour les plus faibles compositions en 8CB quelque soit le régime thermique. La température de transition  $T_{II+I}$  augmente avec la concentration en mésogène montrant une forte incompatibilité entre le polymère et le cristal liquide.

### III.1.4 Diagramme de phases final

La construction du diagramme de phases à partir des observations du MOP se fait avec les données concernant la rampe de refroidissement.

Le résultat de ces analyses est illustré à la figure 3.8 :

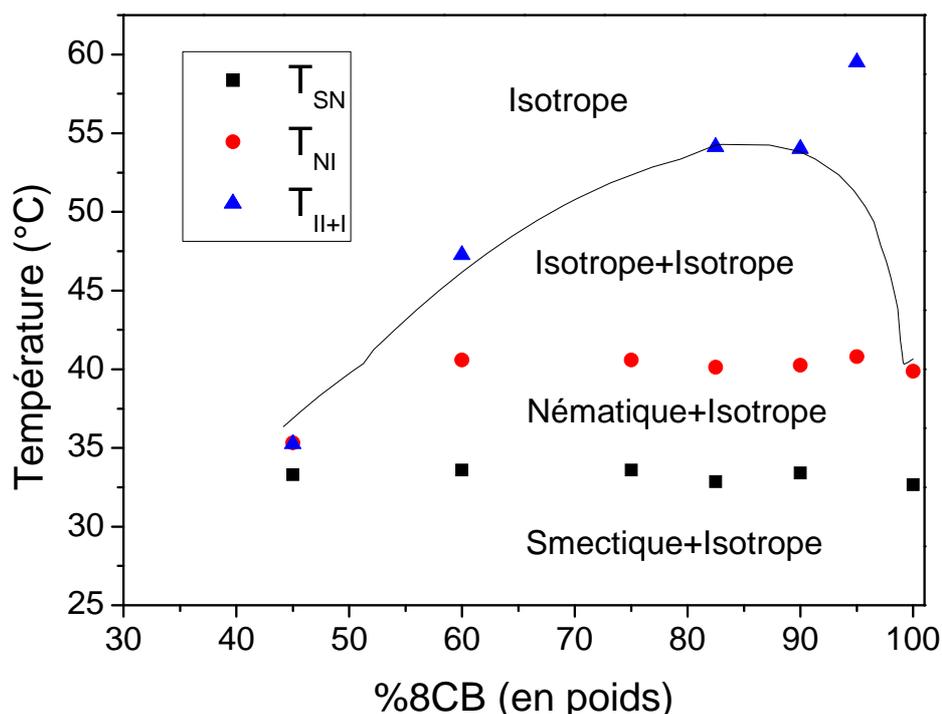


Figure 3.8 : Diagramme de phases du mélange 8CB/dPS préparé par la méthode TIPS (ligne continue : guide pour les yeux).

Ce diagramme de phases de ce système à savoir 8CB/dPS, montre une forme dissymétrique du type UCST avec quatre régions distinctes. Au-delà d'une certaine température appelé température critique  $T_c$  le mélange forme une seule phase homogène. Dans la partie supérieure du diagramme de phases, le système montre une simple phase isotrope. Aux plus basses températures, une région biphasique (isotrope + isotrope) est observée. Ensuite on atteint un système composé du polymère à l'état isotrope et le cristal liquide dans sa forme nématique. Les phases smectique et nématique varient très peu avec la composition du mélange et ont des valeurs très proches de ceux obtenues par le 8CB pur ; mais ils semblent se chevaucher à l'approche de la concentration de 45% en 8CB. A cette concentration, la phase

nématique est à peine visible, les limites du microscope ne nous permettent plus de distinguer la phase smectique de la phase nématique.

A l'issue de cette étude de diagramme de phases du système 8CB/dPS, plusieurs questions sont apparues :

- Quel est l'ampleur de l'effet du confinement 8CB dans la matrice polymère ?
- Quelles sont les limites de solubilité et de ségrégation ?

Pour répondre en partie à ces points, l'étude de la morphologie est nécessaire d'autant plus que le confinement est fortement lié. Quant à la ségrégation du mésogène, elle sera étudiée à l'aide de l'analyse calorimétrique.

## **III.2 Etude de la morphologie**

La détermination et la compréhension de la morphologie des domaines de mésogène dans le polystyrène est l'objectif de cette partie. Pour l'atteindre, les observations se feront avec le MOP qui est un outil permettant de révéler la morphologie des différents systèmes. Le comportement de la morphologie sera révélé par deux variables : la composition et la température.

La croissance temporelle de la taille moyenne des gouttelettes de 8CB dans le polystyrène hydrogéné, a été déterminé par Wieczorek *et al*<sup>81</sup>, elle évolue en  $t^{0,9}$  dans la phase I+I et même durant la phase NI. La morphologie final se fait essentiellement lors des phases I+I et NI, alors que la phase smectique n'est le lieu d'aucun phénomène de croissance des domaines de CL. Par conséquent, l'étude de la morphologie se basera sur les clichés MOP des composites pris dans leurs états I+I et NI pendant le processus de chauffage après un repos de 24 heures à température ambiante. Cette méthode à l'avantage de livrer des images où l'on distinguera aisément les domaines ayant terminé leurs croissances.

### **III.2.1 Dépendance de la morphologie à la composition**

Sur la figure 3.9 sont rassemblées les photos prises pour des échantillons du polystyrène deutérié mélangé au 8CB lors d'une rampe de chauffage de 1°C/min.

---

<sup>81</sup> I. Demyanchuk, S. A. Wieczorek, R. Holyst, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9869 (2006).

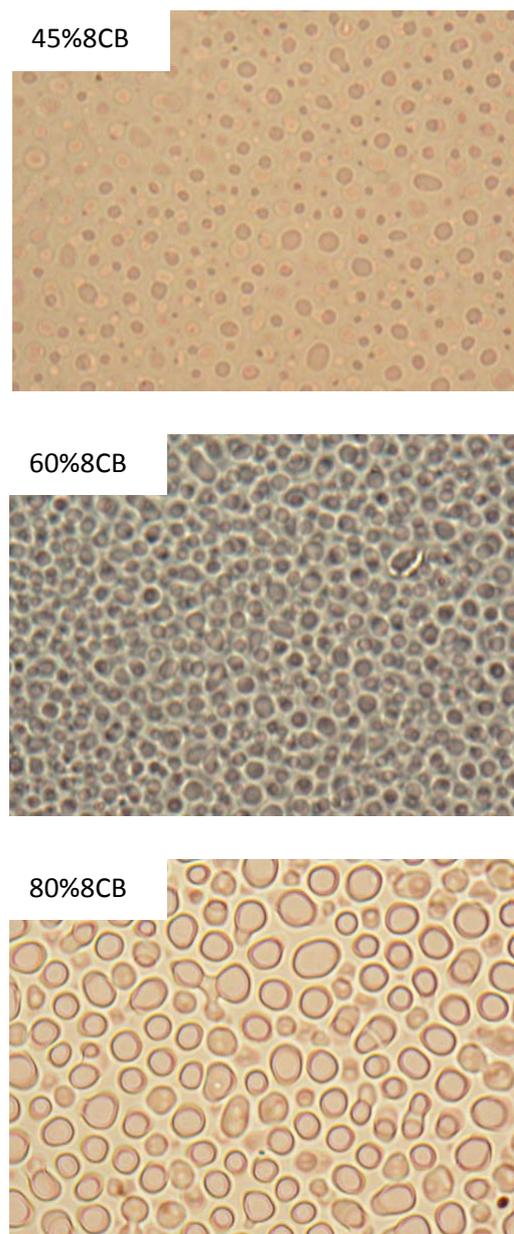


Figure 3.9 : Morphologie des échantillons de 8CB/dPS à différentes concentrations observée au MOP, à l'état I+I (grossissement 50x).

Ce diaporama donne la texture des composites après observation en mode non polarisé (P/A parallèles). Cette observation donne une image des objets de meilleures contrastes et favorise la prise de mesure des dimensions. Cependant, l'erreur réalisée sur les mesures des grandeurs n'est pas totalement minimisée en raison, notamment, de la diffusivité des inclusions nématiques qui augmentent artificiellement la taille des objets. En effet, la taille de l'inclusion

et le directeur du nématique influent sur le trajet de la lumière diffusé, aboutissant à l'observation des différentes longueurs d'onde du visible.

Au premier abord, on remarque que dans chacune des concentrations, les inclusions ont la forme d'objet circulaire, se sont des gouttelettes de cristal liquide. On distingue une nette différence de la dimension des inclusions en fonction de la concentration du 8CB. Plus la quantité de CL augmente plus la taille des objets croît. Une remarque est à faire sur la densité des objets. En effet, sur le cliché correspondant au composite formé de 45%8CB/55%dPS, il y a beaucoup d'espace homogène entre chaque gouttelette. Et lorsque l'échantillon est composé de 60%8CB, la densité en inclusions augmente fortement. Par contre, dans le cas où le composite est formé de 80%8CB, la quantité de gouttelettes de CL diminue tout en s'accompagnant d'une augmentation du diamètre des objets.

Les mesures réalisées sur une centaine d'inclusions pour chaque mélange, illustre très bien ces observations. Au tableau III.1, le diamètre moyen est donné pour les différentes concentrations en 8CB.

<b>Concentration en 8CB (%)</b>	<b>Diamètre moyen (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>45</b>	$1,8 \pm 0.1$
<b>60</b>	$2,1 \pm 0.2$
<b>80</b>	$3,9 \pm 0.2$

Tableau III.1 : Diamètre moyen mesuré sur une population de 100 objets.

Les composites formés de 45% et 60% de 8CB ont des gouttelettes de dimensions comparables, environ 2  $\mu\text{m}$ . Cette taille augmente d'un facteur 2 pour les échantillons de 80% en 8CB.

Pour illustrer le phénomène de densification, des histogrammes représentant la distribution des diamètres moyens des microgouttelettes, sont donnés à la figure 3.10. Les systèmes formés de 45% et 60% en 8CB, présentent une morphologie variée en taille des gouttelettes avec une prédominance de la gamme 1 à 2  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon composé de 45% en 8CB ; et de 2 à 3  $\mu\text{m}$  pour le système 60%8CB/40%dPS. Dans ces deux cas, la distribution de la taille est large et semble indiquer que le mécanisme de formation des inclusions de mésomorphe favorise une occupation maximale de l'espace avec des domaines de petites

dimensions. L'histogramme correspondant au système 80%8CB/20%dPS indique une distribution étroite centré sur la gamme des diamètres les plus larges, 80% des objets ont une dimension compris entre 3 et 4 $\mu$ m. De plus, ce système présente très peu d'inclusions de petits calibres.

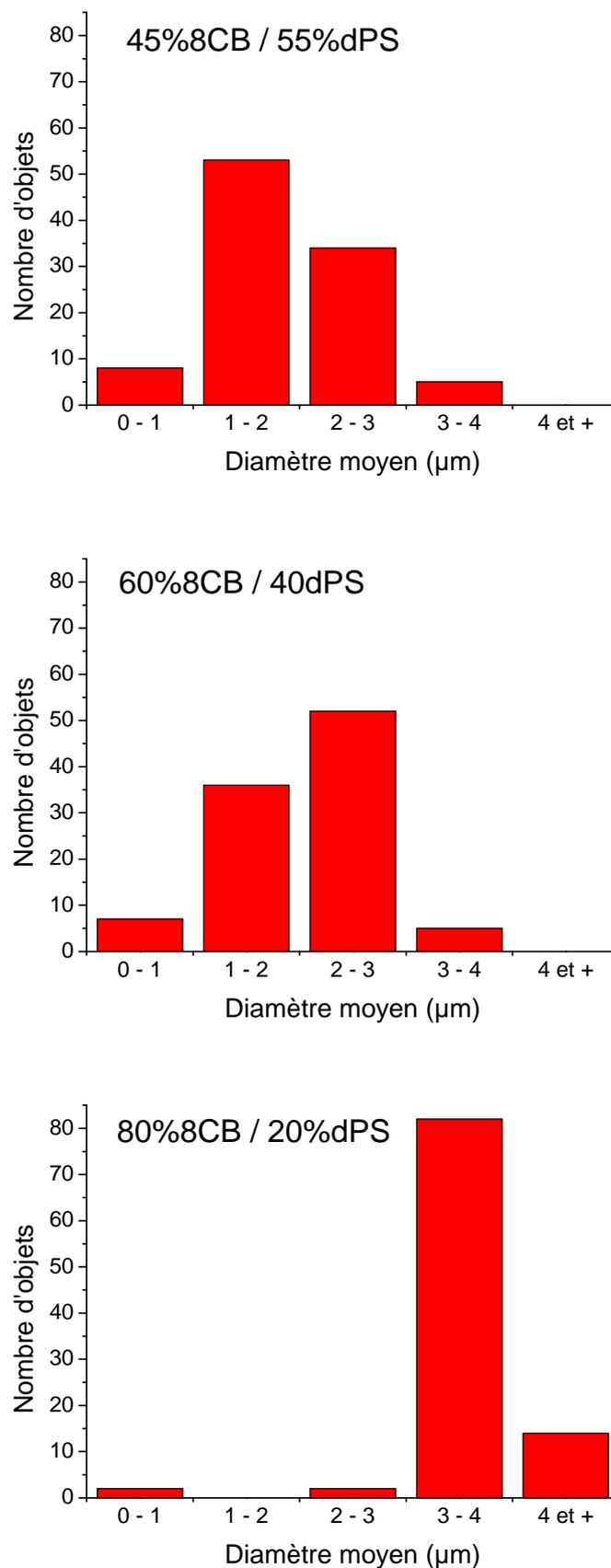


Figure 3.10 : Distribution de la taille des domaines de CL à l'état Isotrope + Isotrope.

Comme on pouvait s'y attendre, cela suggère donc, qu'au-delà d'une concentration limite en CL, les domaines se regroupent pour former des gouttelettes de grandes dimensions.

La morphologie des gouttelettes de CL se divise ici, en deux catégories :

- Aux concentrations inférieures à (environ) 60% en 8CB, des inclusions de tailles moyennes de  $6\mu\text{m}$  se forment et occupent un maximum d'espace.
- Aux concentrations au-delà de 60% en 8CB, l'espace au sein du composite est totalement occupé, il se produit alors un phénomène de coalescence pour former des motifs de plus grandes dimensions.

### III.2.2 Dépendance de la morphologie à la température

Cette étude a été réalisée sur un microscope à lumière polarisée d'un modèle différent et plus ancien de celui utilisé au paragraphe précédent (donc avec une caméra différente) mais il satisfait très bien à l'étude de la morphologie. La morphologie est suivie lors du chauffage avec une rampe de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  et seul deux compositions ont été considérées : 60%8CB/40%dPS et 75%8CB/25%dPS. La figure 3.11 regroupe les clichés réalisés à différentes températures, ils montrent l'évolution de la morphologie des inclusions de CL à la phase I+I, la phase N+I n'est pas exploitée du fait que le cliché de celui ne montre pas assez de détails pour pouvoir discerner les domaines anisotropes de la partie isotropique du polymère.

On constate que pour la concentration de 60%8CB, la morphologie des objets entre  $40,8^\circ\text{C}$  (c'est-à-dire à la transition nématique – isotrope) et  $41,2^\circ\text{C}$  n'évolue pas. A cette dernière température, la structure est formée d'un réseau dense de gouttelettes de petites tailles, avec des domaines préformés et d'autres qui ont des aspects circulaires. Après un chauffage de trois degrés Celsius en plus, la morphologie du composite présente des domaines circulaires aux bordures lisses. On note également, que leurs nombres ont drastiquement diminué par rapport à la température de  $41,2^\circ\text{C}$ , suggérant qu'une partie des gouttelettes s'unifie avec la matrice polymère pour disparaître. De plus on n'observe aucune croissance des gouttelettes comme on aurait pu le penser. Ces phénomènes s'amplifient à la température de  $46^\circ\text{C}$ , il ne reste que quelques domaines de CL.

Le système formé de 75%8CB présente un comportement radicalement différent. Tout d'abord, à  $T = 43,7^\circ\text{C}$ , la morphologie des domaines de mésogène est très variée. Des grandes domaines baignent aux côtés des objets plus petits pour former un réseau d'interconnexion.

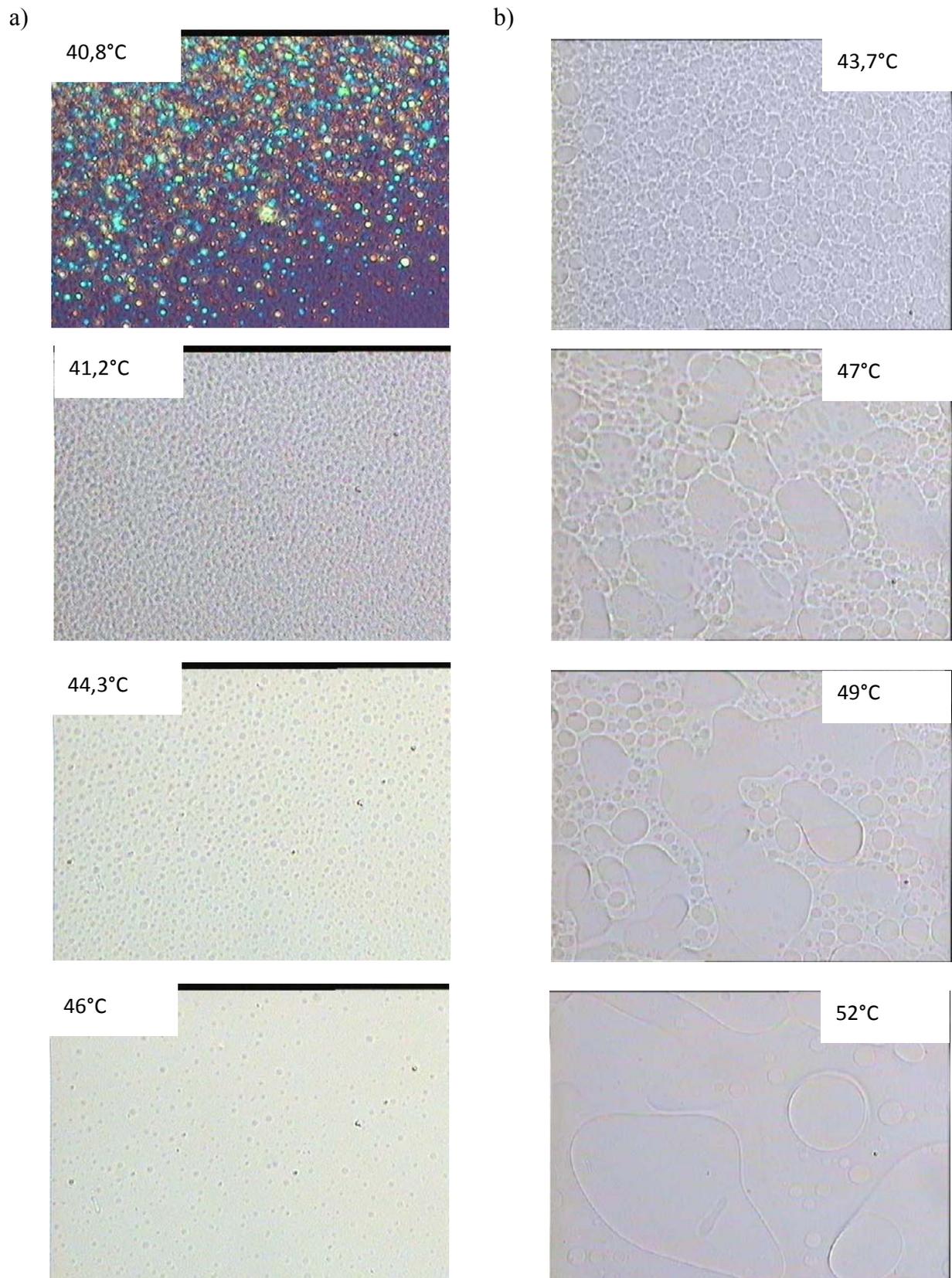


Figure 3.11 : Morphologie des échantillons observés par microscopie optique en lumière polarisée pour les systèmes 60%8CB/40%dPS (a) et 75%8CB/25%dPS (b), à plusieurs températures (P/A croisés, grossissement 25x).

Les inclusions de CL ne sont pas vraiment circulaires. A  $T = 47^{\circ}\text{C}$ , une transformation est observée et se traduit par l'unification de plusieurs inclusions pour former des domaines de tailles supérieures. Alors que la fusion des nodules s'est amplifiée à  $49^{\circ}\text{C}$ , les bordures des objets deviennent lisses et homogènes. Avant de former la phase isotrope, des macro domaines de CL coexistent dans la matrice à  $52^{\circ}\text{C}$ . Il semblerait que deux phénomènes soient en compétition ici, tout d'abord la dissolution des petits objets dans la matrice de polymère et la formation des macro domaines par regroupement avant de se solubiliser également dans la solution. Plutôt que d'une compétition, il peut s'agir d'une coexistence des deux mécanismes. En effet, le modèle d'Ostwald-Ripening<sup>82,83</sup> regroupe ces deux mécanismes de la façon illustrée à la figure 3.12:

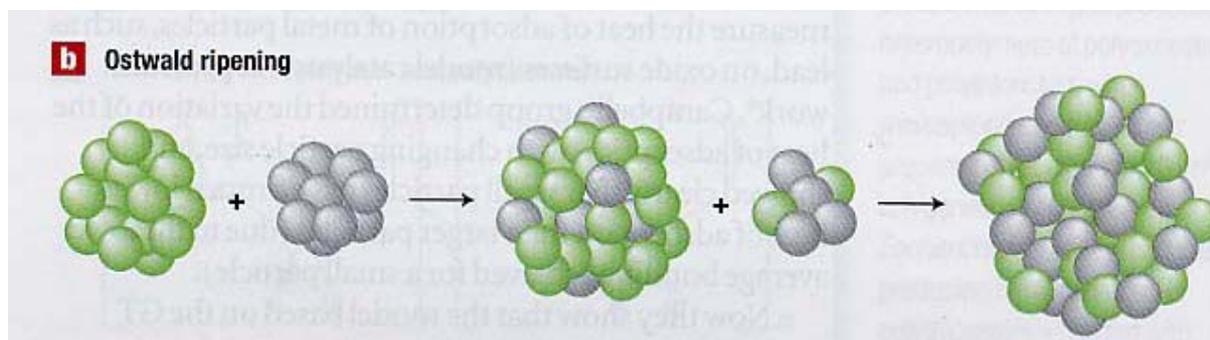


Figure 3.12 : Représentation schématique du mécanisme d'Ostwald-Ripening<sup>84</sup>.

Les nodules de faibles diamètres, avec une grande énergie interfaciale se dissolvent dans la matrice pour former avec d'autres nodules des nodules de diamètres supérieurs. Afin de minimiser la quantité d'interface du système, les nodules inférieurs à un diamètre critique se dissolvent dans la matrice au profit de la croissance de nodules de diamètres supérieurs. Les domaines de faibles diamètres ont une plus grande solubilité.

L'évolution du rayon des nodules, selon Ostwald-Ripening, en fonction du temps s'écrit :  $R^3(t) = R^3(0) + K_{or} * t$ ,  $K_{or}$  étant une constante, fonction du coefficient de diffusion de la phase dispersée dans la matrice, de la tension interfaciale phase dispersée/matrice et du volume moléculaire des espèces diffusantes. Ce résultat est à rapprocher de l'étude réalisée sur le système E7 / polybutylméthacrylate<sup>34</sup> qui montre la même dépendance du rayon de la goutte en fonction du temps :  $R^3(t) = R^3(0) + K * t$ ,  $K$  est une constante générale. Malgré que notre

<sup>82</sup> P.W. Voorhees, *J. of Statistical Physics*, **38**, 231 (1985).

<sup>83</sup> F.M.Jr. Mirabella, J.S. Barley, *J. Polym. Sci., Part B : Polymer Physics*, **32**, 2187 (1994).

<sup>84</sup> Bowker M., *Nature materials*, **1**, 205 (2002).

étude ne soit pas fonction du temps, cet aspect de la croissance des gouttes de CL décrit par le mécanisme d'Ostwald-Ripening convient justement à l'évolution morphologique en fonction de la température des inclusions de 8CB dans le polystyrène.

### III.3 Analyse calorimétrique

Dans cette partie, les paramètres thermophysiques des constituants dans les mélanges sont discutés à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle. Cette technique permettra d'affiner le diagramme de phases du système 8CB / dPS. Le 8CB pur présente une phase cristalline, celle-ci semble être sensible à la présence de polystyrène.

Cette étude va nous permettre, dans un premier temps, de décrire puis d'exploiter les thermogrammes des systèmes 8CB / dPS. Les températures des différentes transitions du CL et l'évolution de l'enthalpie de la transition nématique-isotrope seront analysées afin de compléter le diagramme de phases établi par MOP. Nous déterminerons également la proportion de CL ségréguée sous forme de gouttelettes dans la matrice polymère.

Les polymères amorphes comme le polystyrène, présentent une transition vitreuse  $T_g$  qui correspond à la température de passage de l'état solide vitreux à l'état solide non rigide ou caoutchoutique. Le polystyrène deutérié utilisé dans cette étude, a une  $T_g$  proche de  $95^\circ\text{C}$  ; la figure 2.8 illustre la  $T_g$  du polystyrène qui diminue fortement par ajout de 30% en masse de 8CB, elle chute à environ  $20^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette composition la température de transition vitreuse du mélange devient constante à cause de la solubilité limite du cristal liquide dans la matrice polymère. Cet abaissement de la  $T_g$  est dû à l'effet plastifiant du cristal liquide qui reste dissous dans le polymère. Donc la  $T_g$  du dPS de masse  $M_w=59000$  g/mol n'aura aucun effet sur le comportement du composite et surtout sur les transitions du cristal liquide qui se situent au-delà de cette température. De plus avec les vitesses de chauffage (et de refroidissement) la  $T_g$  du polystyrène est soit superposée aux pics cristallins du 8CB et/ou soit trop étendue en température, comme on peut le voir à la figure 3.13. Par conséquent, l'évolution de la  $T_g$  du polystyrène en fonction de la composition du système ne sera pas étudiée.

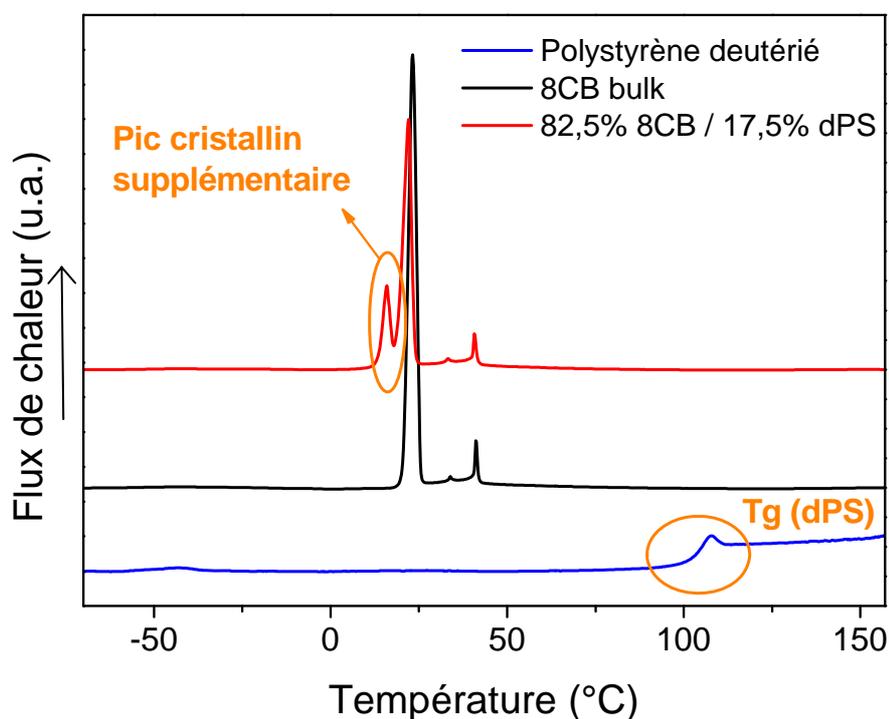


Figure 3.13 : Comparatif des thermogrammes des constituants purs et d'un composite 82,5%8CB / 17,5%dPS faisant apparaître les différentes transitions de la matière.

Par comparaison des thermogrammes des constituants purs et du mélange 82,5%8CB / 17,5%dPS, il apparaît un nouveau pic cristallin à 15°C. Ce pic peut résulter soit d'un excès d'échantillon sur la surface du polystyrène, d'une phase métastable cristalline confinée ou bien d'un eutectoïde. L'étude du système 8CB / PEHA aidera à identifier ce pic apparaissant seulement dans les mélanges, elle apportera une idée global du comportement du 8CB dans des conditions de confinement. Les transitions SN et NI restent visibles même en milieu confiné et rend donc possible leurs exploitations. Chaque évènement thermophysique étant maintenant attribué à une transition, dans la section suivante, nous analyserons plus précisément l'évolution de la température de certaines transitions en fonction de la composition du mélange. En particulier, nous évaluerons l'enthalpie pour la transition nématique – isotrope puis nous calculerons la fraction de CL ségréguée sous forme de gouttelettes dans le mélange 8CB / dPS.

### III.3.1 Affinement du diagramme de phases

Afin d'avoir des résultats proches des analyses établies au MOP, les mesures des transitions du mésogène sont réalisées lors de la rampe de descente à 10°C/min. Sur la figure 3.14, est représenté les thermogrammes des différentes solutions de 8CB / dPS nous montrant les transitions mésogéniques, les parties correspondant à la cristallisation ont été volontairement retirées pour éviter que l'échelle du flux de chaleur s'agrandisse, rendant difficilement observable les transitions moins énergétiques. Les flux de chaleur indiqués sur cette figure ont été au préalable normalisés par rapport aux masses des échantillons. La  $T_{SN}$  et la  $T_{NI}$  sont clairement identifiables alors que la  $T_{II+I}$ , à cette échelle, l'est moins.

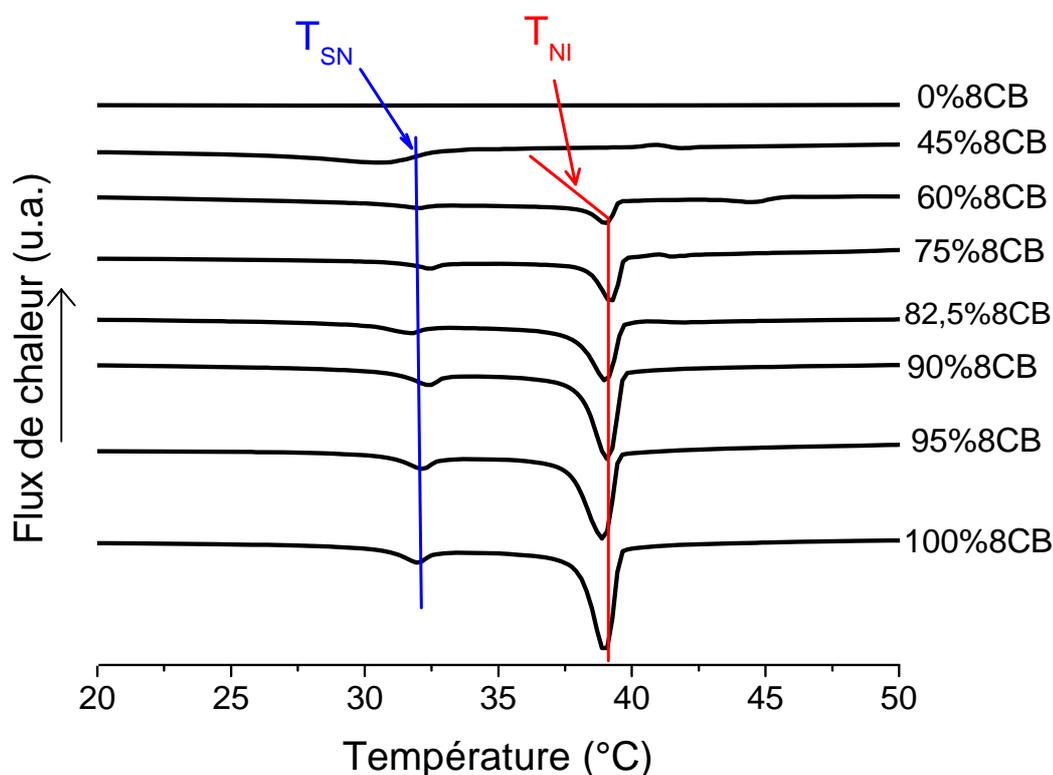


Figure 3.14 : Thermogrammes du système 8CB / dPS.

La transition smectique – nématique évolue très peu avec la composition du système tout comme la transition nématique – isotrope. Cependant aux faibles quantités de 8CB, ces transitions se déplacent légèrement vers les basses températures surtout pour la  $T_{NI}$ .

A partir de ces thermogrammes, le diagramme de phases construit à l'aide du MOP, est complété. Chaque point correspond à une moyenne de mesures réalisées sur trois échantillons.

Le diagramme de phases est donné à la figure 3.15, il montre une bonne correspondance des températures déterminées par calorimétrie avec les points obtenus par microscopie à lumière polarisée. Il renseigne sur l'effet du confinement du CL aux faibles concentrations surtout par la transition nématique – isotrope dans la matrice polymère. L'étude morphologique a montré que la taille des gouttelettes de CL diminue avec la concentration en mésogène, elle tombe jusqu'à 3 à 9  $\mu\text{m}$  de circonférence. Avec cette géométrie restreinte, la surface de contact avec le polymère augmente et contribue à l'amplification des interactions mésogène – matrice, ce qui a pour effet de rendre difficile l'organisation des mésogènes pour former des couches smectiques, d'où la diminution de la température  $T_{\text{NI}}$ .

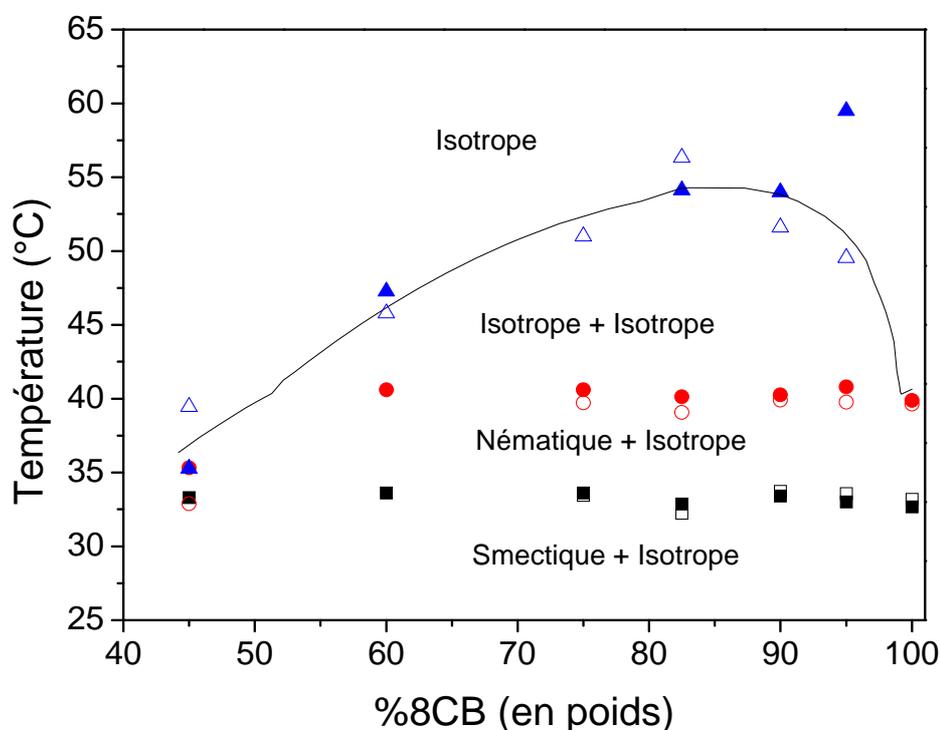


Figure 3.15 : Diagramme de phases du mélange 8CB / dPS préparé par la méthode TIPS : symboles plein : mesures MOP ; symboles vide : mesures DSC ; ligne continue : guide pour les yeux.

La température  $T_{\text{II+I}}$  subit également de fortes variations en fonctions de la température du milieu. Au paragraphe III.2.2, l'évolution de la morphologie des nodules de CL a été expliquée par le mécanisme d'Ostwald-Ripening qui relie cette modification à la solubilité des domaines de CL et à la capacité de regroupement de nodule, c'est-à-dire, au coefficient de diffusion de la phase dispersée et à la viscosité de la matrice. Il en résulte que la viscosité du

polystyrène, qui diminue avec la réduction de la quantité de 8CB, contribue à l'abaissement de la  $T_{H+I}$  tout comme la solubilisation du CL.

### III.3.2 Etude de la solubilisation et de la ségrégation du 8CB

La figure 3.16 présente la variation de l'enthalpie libre qui correspond à la transition nématique – isotrope en fonction de la concentration du 8CB dans le mélange. L'évolution de  $\Delta H_{NI}$  est linéaire ; physiquement cela indique que les interactions polymère – CL semblent être négligeables. Dans la littérature<sup>85,86</sup>, la linéarité de l'enthalpie  $\Delta H_{NI}$  à la composition en CL est décrit par le modèle de Smith définie par :

$$\delta = \frac{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})}{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL} = 1)} = \frac{(\varphi_{CL} - \beta)}{(1 - \beta)} \quad (\text{III.1})$$

Avec  $\varphi_{CL} > \beta$  sinon  $\delta = 0$ . La quantité  $\beta$  correspond à la solubilité limite du CL dans le polymère à la température  $T_{NI}$  et sa valeur est déterminée pour  $\delta = 0$ , c'est-à-dire par la lecture directe de  $\varphi_{CL}$  à l'intersection entre la droite  $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}) = f(\varphi_{CL})$  et l'axe des abscisses.

Ce formalisme est basé sur les conditions suivantes :

- Le polymère et la fraction de cristal liquide dissoute dans celui-ci ne contribuent pas à l'enthalpie libre de la transition nématique – isotrope.
- Les densités du polymère et du CL sont semblables.
- Les CL à l'intérieur des domaines nématiques montrent les mêmes propriétés thermophysiques que dans les phases pures.
- La température de la transition nématique – isotrope est constante quelle que soit la fraction volumique du CL et n'est pas influencée par la présence du polymère dans les domaines nématiques.

Chaque point de ces formalités est respecté sauf le dernier cas où la  $T_{NI}$  doit être constante. On a vu à la section précédente, que la  $T_{NI}$  subit de légère variation aux basses températures lorsque la concentration du 8CB est inférieure à 60%. Malgré cela, on considèrera que

<sup>85</sup> G.W. Smith, N.A. Vaz, *Liquid Crystal*, **3**, 543 (1988).

<sup>86</sup> G.W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **180B**, 201 (1990).

l'équation III.1 est applicable pour notre système 8CB / dPS, puisque l'évolution de  $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}) = f(\varphi_{CL})$  est linéaire (figure 3.16).

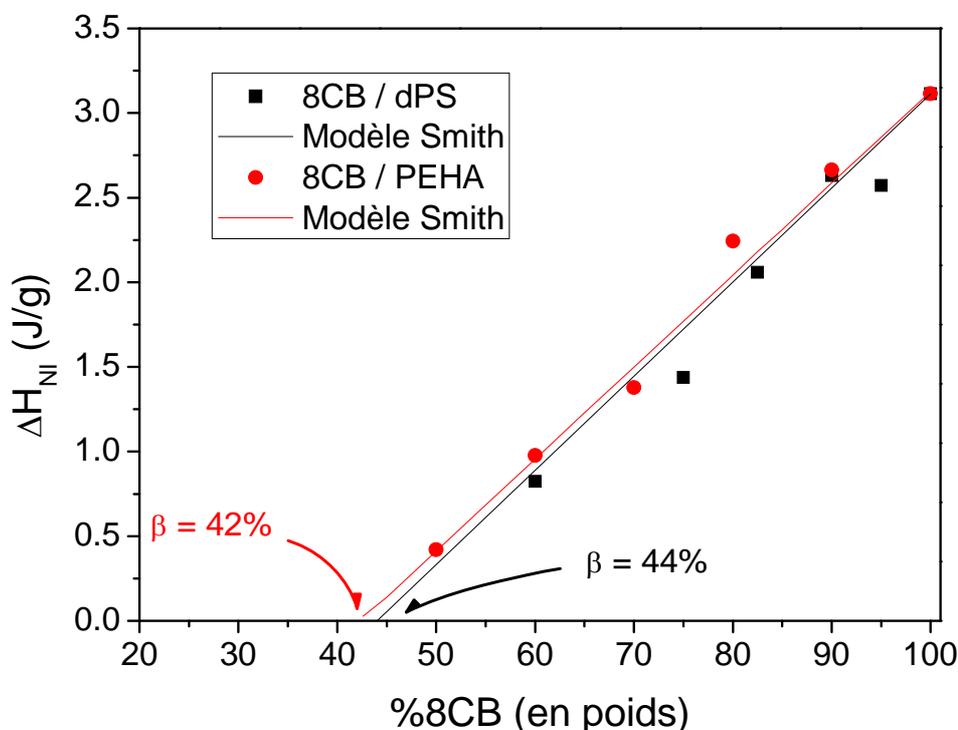


Figure 3.16 : Enthalpie libre  $\Delta H_{NI}$  de la transition nématique – isotrope pour les systèmes 8CB / dPS et 8CB / PEHA : expérimentales (symboles), théorique (trait).

Lorsque le 8CB est mélangé au polystyrène, la droite représentant les  $\Delta H_{NI}$  interceptent l'axe des abscisses à une valeur proche de la composition  $\varphi_{CL} = 44\%$  qui selon le modèle de Smith correspond à la solubilité limite  $\beta$ . Pour avoir une idée de la valeur de la solubilité limite de ce système, le mélange 8CB / PEHA préparé également par la méthode TIPS, a été analysé. Les résultats des mesures de  $\Delta H_{NI}$  est retranscrit à la figure 3.16, la limite de solubilité de système acrylate est environ 42%. La limite de solubilité du 8CB dans le polystyrène deutérié est en accord avec les observations des parties précédentes, puisque l'analyse MOP a montrée qu'un échantillon composé de 45% de 8CB dans la matrice génère des objets de très petites tailles, reflétant ainsi la séparation de phases.

La fraction de CL  $\alpha$  ségrégée sous forme de gouttelettes dans les composites polymères/cristaux liquides<sup>87</sup> est un paramètre thermophysique très important dans l'étude de ces systèmes qu'on peut facilement estimer grâce à la DSC. Le calcul de  $\alpha$  est également basé sur l'hypothèse que seule la fraction de cristal liquide ségrégée sous forme de gouttelettes va participer à la transition nématique – isotrope. On suppose que les molécules de CL dissoutes dans le polymère n'ont pas la possibilité de s'organiser entre elles pour former une phase ordonnée. Sachant que les mesures calorimétriques sur plusieurs échantillons de 8CB pur ont fourni la valeur moyenne de l'enthalpie de la transition nématique-isotrope  $\Delta H_{NI} = 3,11 \text{ J/g}$ , on attend pour une ségrégation complète du mésogène dans un échantillon ayant une composition  $\varphi_{CL}$ , une endothermie de clarification égale à  $3.11 \times \varphi_{CL}$ . Ainsi, les valeurs de la fraction  $\alpha$ <sup>88</sup> sont déterminées en divisant l'enthalpie mesurée sur le thermogramme par la quantité  $3.11 \times \varphi_{CL}$  selon :

$$\alpha = \frac{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})}{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL} = 1) \times \varphi_{CL}} = \frac{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})}{3,11 \times \varphi_{CL}} \quad (\text{III.2})$$

Les résultats expérimentaux, ajustés par l'équation III.2, sont retranscrit sous forme graphique à la figure 3.17. Le système 8CB / PEHA a été ajouté en guise de comparaison. Les données et les courbes du graphe fournissent directement la quantité de CL dans les domaines nématiques et informent de l'augmentation non linéaire de cette quantité avec la concentration du 8CB dans le mélange. La limite d'utilisation de l'équation III.2  $\Delta H_{NI}(\Phi_{CL}) \leq \Delta H_{NI}(\Phi_{CL}=1)$  interdit à  $\alpha$  de prendre des valeurs supérieures à un. Les valeurs montrent bien que la fraction de CL dans les gouttelettes pour les deux systèmes 8CB / dPS et 8CB / PEHA augmente très rapidement avec la concentration en CL dans le mélange. La taille et la densité des inclusions de CL sont étroitement liées à la masse de mésogène ségrégée

<sup>87</sup> G.W. Smith, G.M. Ventouris, J.L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **213**, 11 (1992).

<sup>88</sup> La fraction ségrégée  $\alpha$  est définie par le rapport entre la masse du CL dans les domaines nématiques  $m_D(\text{CL})$  et la masse du CL présente dans tout le mélange  $m(\text{CL})$  :  $\alpha = \frac{m_D(\text{CL})}{m(\text{CL})}$ .

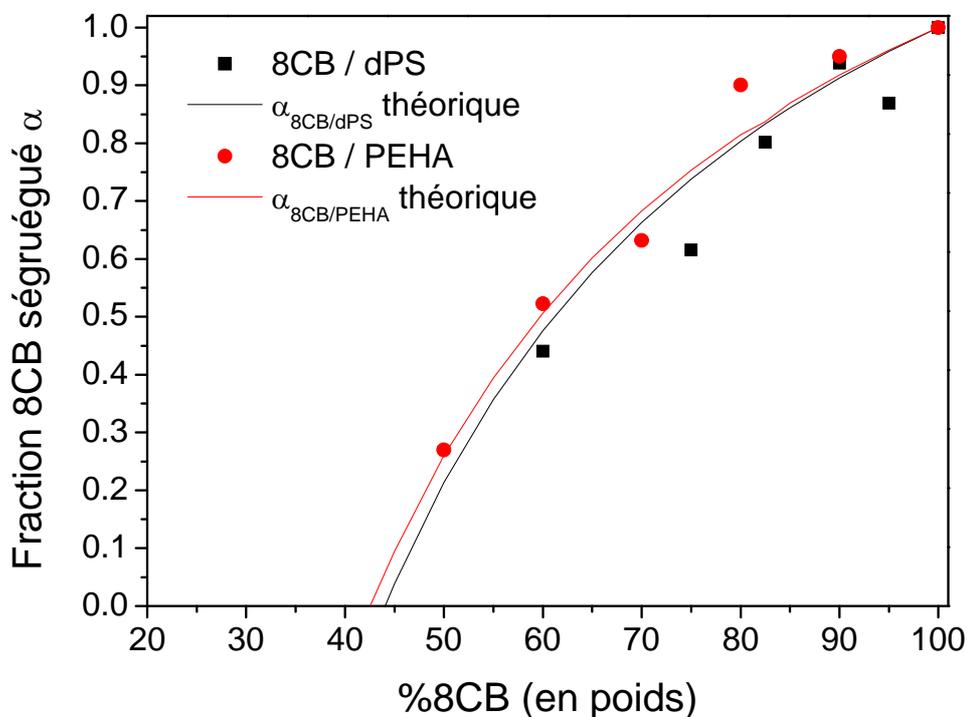


Figure 3.17 : Evolution de la proportion du 8CB ségrégué dans le polymère. Symboles : expérimentales, trait continu : courbes théoriques.

### III.3.3 Influence du dPS sur les phases cristallines du 8CB

Hori *et al.*<sup>89</sup> ont étudié pour la première fois, les phases cristallines des cyanobiphényles. Celles-ci dépendent de la longueur des chaînes aliphatique. Dans un autre article<sup>90</sup>, cet auteur révèle que la phase cristalline K du 8CB a une structure monoclinique avec un groupe d'espace en  $P2_{1/n}$ .

L'analyse des thermogrammes a montré que le 8CB a un comportement sensible à son environnement. Différents groupes de chercheurs<sup>91,92</sup> ont noté ce même effet en utilisant le

<sup>89</sup> K. Hori, Y. Koma, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **225**, 15 (1993).

<sup>90</sup> M. Kuribayashi, K. Hori, *Acta Crystallographica Section C*, **54**, 1475 (1998).

<sup>91</sup> C. Fehr, P. Dieudonné, J. L. Sauvajol, E. Anglaret, *Physical Review E*, **67**, 061706 (2003)

Raman ou la diffraction aux rayons X et neutrons. Le polystyrène et le poly (2-éthylhexyl acrylate) ont une masse molaire de 55000 et 90000 g/mol respectivement, suffisamment élevées pour induire des contraintes géométriques sur les domaines de CL et influencer ainsi l'organisation du 8CB. Dans cette section, on se propose d'analyser ces effets de confinement. L'étude thermophysique porte sur les systèmes 8CB / dPS et 8CB / PEHA et dont chaque échantillon a subi le même programme thermique (10°C/min). Seule la rampe de chauffage sera exploitée car elle présente les modifications de la phase cristalline au contraire de la rampe de descente où seul le pic cristallin apparaît.

### III.3.3.1 *Système 8CB/dPS*

L'évolution de la phase cristalline en fonction de la concentration en 8CB dans la matrice est présentée par le thermogramme de la figure 3.18. Le 8CB pur montre un pic endothermique de fusion cristalline à 23,5°C. La surface de ce pic diminue avec la concentration en 8CB.

---

<sup>92</sup> R. Guégan, D. Morineau, R. Lefort, W. Béziel, M. Guendouz, L. Noirez, A., Henschel, P. Huber, *Eur. Phys. J. E Soft Matter.*, **26**, 3, 261 (2008)

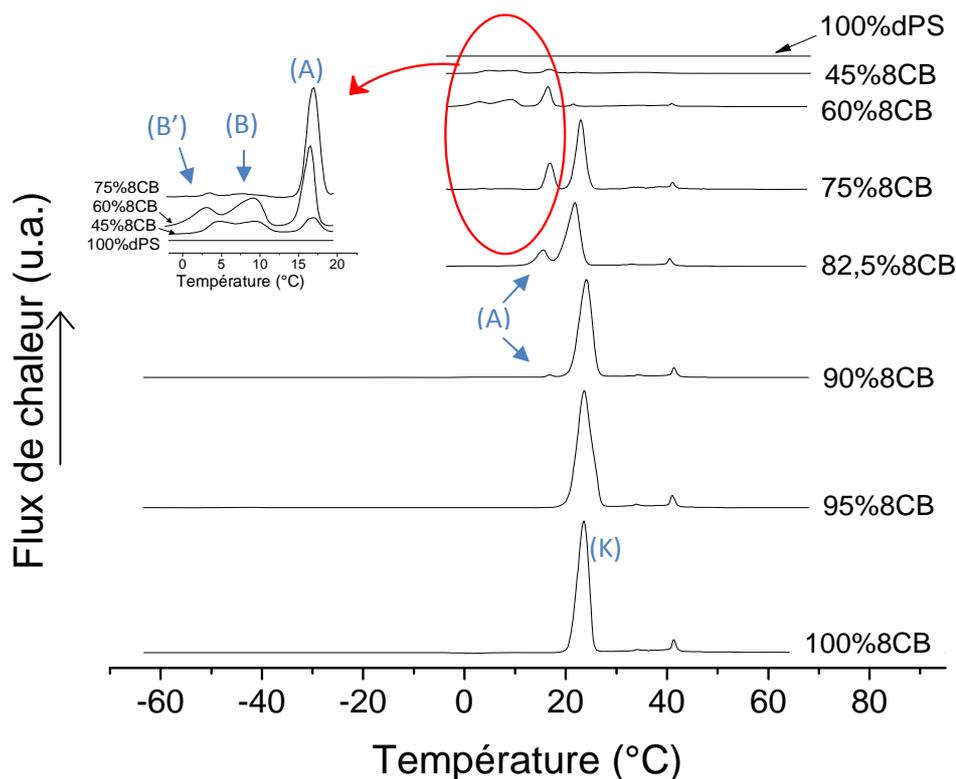


Figure 3.18 : Thermogramme du système 8CB / dPS obtenu avec une rampe de chauffage de  $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ . En insert, l'agrandissement dans la fenêtre  $0 - 20^{\circ}\text{C}$  des faibles concentrations de 8CB.

Les échantillons dans la gamme de concentration de 45 à 90% en 8CB présentent un nouveau pic (A) endothermique à  $16,6^{\circ}\text{C}$ . Il évolue de façon opposé au pic cristallin K, c'est-à-dire, que la surface du pic croît avec la concentration en 8CB. L'insert de la figure 3.18 dévoile un massif (B, B') apparaissant, pour les petites concentrations de 8CB, à  $3,6^{\circ}\text{C}$  et  $9,6^{\circ}\text{C}$  respectivement. A 45% en 8CB, le massif (B, B') a une hauteur égale au pic (A), ce phénomène prend donc de l'ampleur pour des conditions de confinement plus dures.

La mesure des enthalpies de fusion de l'ensemble de ces pics est livrée sous forme de graphique à la figure 3.19. On voit très bien que l'enthalpie de fusion du pic (K) est le processus de fusion le plus conséquent puisque le  $\Delta H_K$  varie entre 1 et  $77 \text{ J/g}$  alors que les enthalpies des processus (A, B, B') varient entre 0,2 et  $7 \text{ J/g}$ .

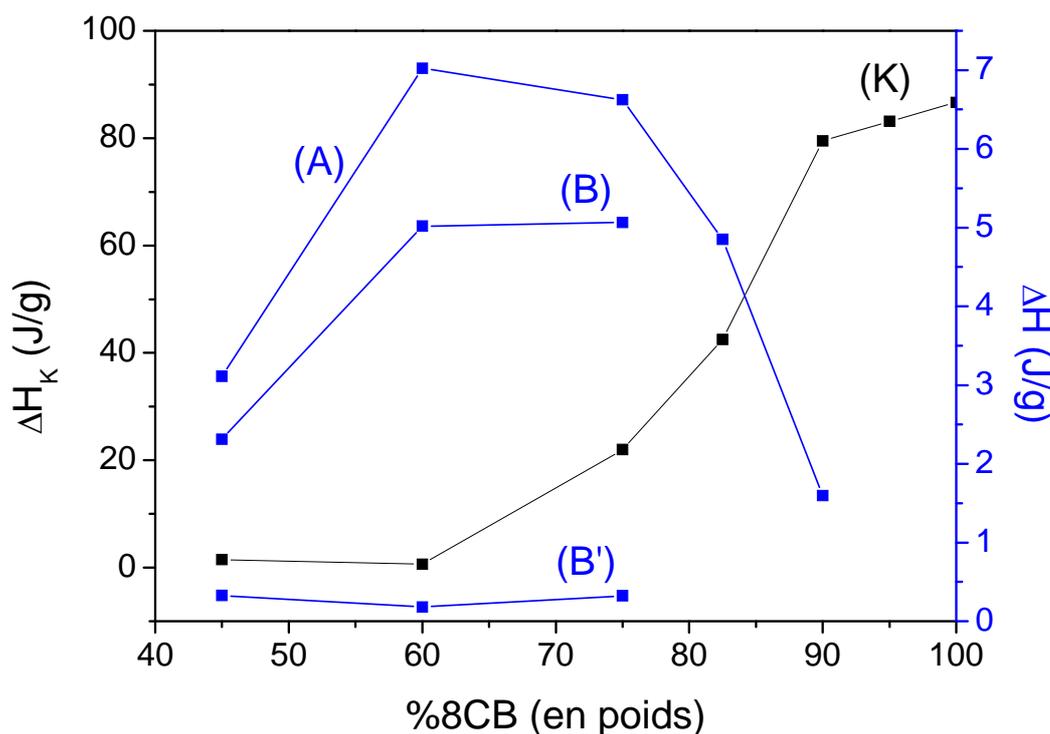


Figure 3.19 : Enthalpie libre  $\Delta H$  des pics endothermiques (K, A, B et B') correspondant au système 8CB / dPS. Les traits servent de guide pour les yeux.

L'effet du confinement du mésogène dans la matrice de polystyrène est mis en évidence par l'enthalpie libre du pic (K) qui augmente très vite lorsque la composition du mélange dépasse la valeur de 60% en 8CB, en dessous de cette concentration elle varie peu. Mais à la vue de ce graphique, l'enthalpie de la transition cristal (K) – smectique A n'est pas le seul élément montrant le confinement. En effet, les processus (A, B, B') semble y être intimement liés puisqu'ils présentent de fortes variations selon la composition du milieu et par conséquent de la dimension des domaines de cristal liquide. Ainsi, on observe à 60% de CL, une cassure dans l'augmentation de  $\Delta H$  de (A, B) pour se stabiliser. Quand les processus (B, B') disparaissent au-delà de 75%8CB, (A) entame une chute brutale avant de ne plus être visible au-dessus de la concentration de 90% en 8CB.

### III.3.3.2 Système 8CB/PEHA

Le système 8CB / PEHA est étudié dans les mêmes conditions que le système 8CB / dPS, cela permettra d'apporter des éléments de comparaison. En effet, que ce soit le

polystyrène ou le poly (2-éthylhexyl acrylate), se sont des polymères thermoplastiques linéaires. La différence se trouve dans leurs fonctions chimiques : le PEHA présente une fonction acrylate avec une chaîne pendante alkyl alors que le polystyrène dispose de cycles benzéniques en position latérale.

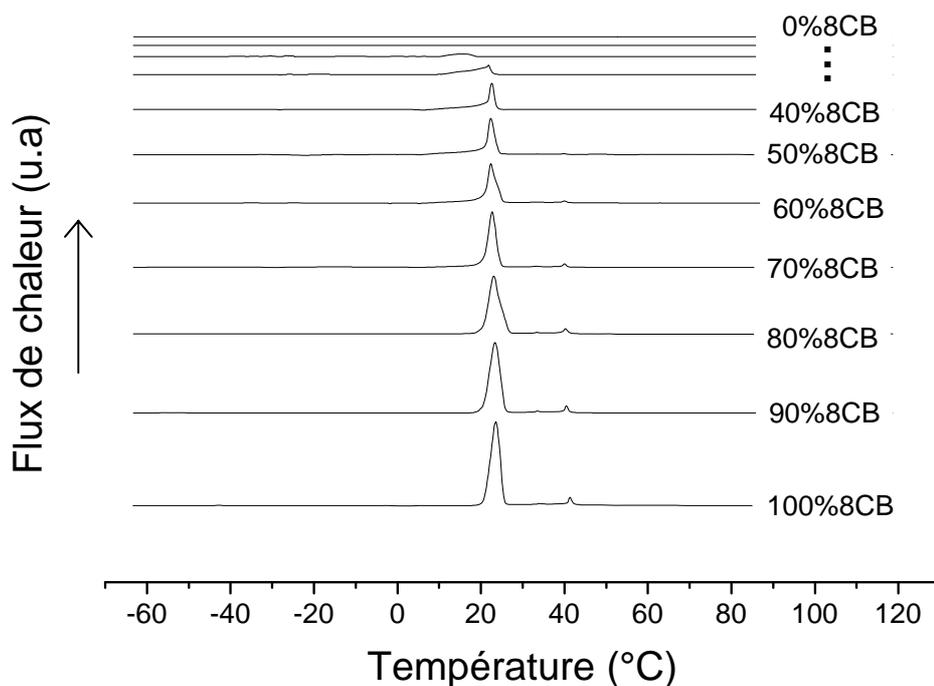


Figure 3.20 : Thermogramme du système 8CB / PEHA obtenu avec une rampe de chauffage de 10°C / min.

La figure 3.20 livre le thermogramme du système 8CB / PEHA et montre, à part les transitions SN et NI, un seul pic cristallin (K') à 23°C. Celui-ci ne montre aucun shift vers les basses températures. On le voit ici, le polyacrylate n'engendre pas les mêmes phénomènes de confinement que le système 8CB / dPS.

Les enthalpies libres de fusion de ces pics sont reportées sur la figure 3.21, y figure également ceux du système 8CB / dPS. Les enthalpies des deux systèmes augmentent avec la concentration en 8CB. Le confinement est beaucoup plus prononcé chez le 8CB / dPS car aux plus basses quantités de mésogènes, l'enthalpie  $\Delta H$  de (K) est largement inférieur à  $\Delta H_{K'}$ .

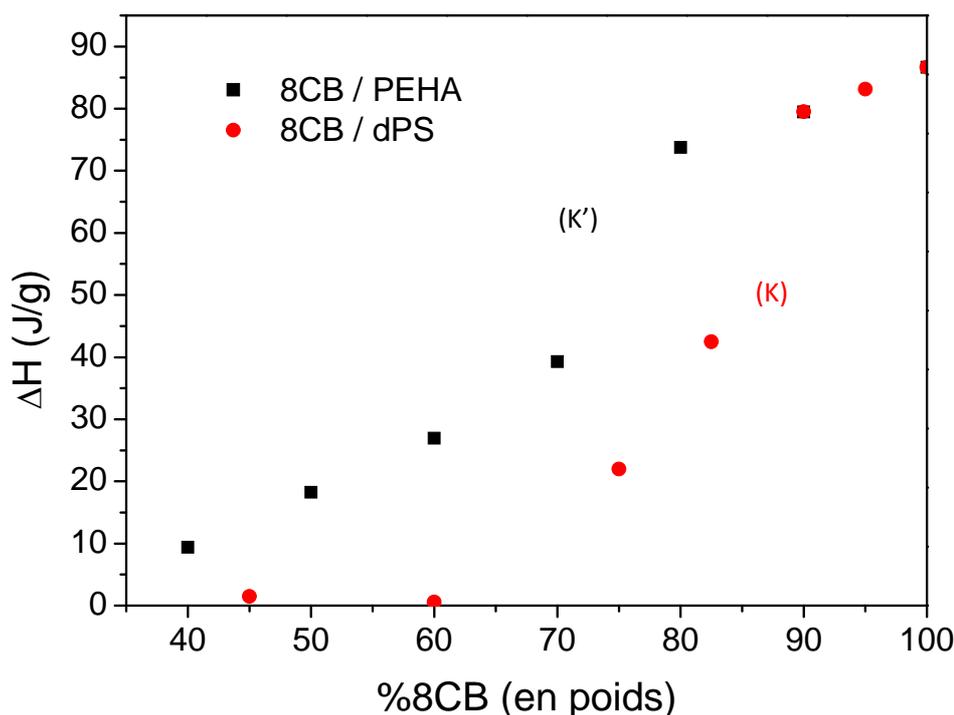


Figure 3.2I : Enthalpie libre  $\Delta H$  des pics endothermiques (K, K') correspondant au système 8CB / PEHA et 8CB / dPS.

L'écart d'enthalpie de fusion cristalline entre les deux systèmes indique que les phases (A, B, B') coexistent avec la phase (K). Le pic (A) correspond à une phase métastable et le massif (B, B') peut être dû à une mésophase surfondu. Différentes études ont montré leur dépendance à plusieurs paramètres tels que l'histoire thermique, la pureté de l'échantillon et la surface au contact de l'échantillon.<sup>87,93</sup>

Dans notre étude, ces différences de comportement des pics endothermiques (K, K', A, B, B') semblent être liées, entre autre, à la nature du polymère. On peut l'expliquer par les interactions intermoléculaires existant entre le 8CB et le polymère. Ainsi le cycle aromatique du cyanobiphényle et le cycle du polystyrène peuvent interagir par des liaisons  $\pi$ . Ces phénomènes d'interaction moléculaire seront analysés à l'aide de la spectroscopie infrarouge mais seulement dans le domaine du diagramme de phases, c'est-à-dire, entre 25 et 75°C.

<sup>93</sup> R. Guégan, *Etude des propriétés d'un cristal liquide (8CB) confiné dans des nanopores unidirectionnels*, Thèse, Rennes I (2006).

## CHAPITRE IV

# ANALYSE DE LA DYNAMIQUE DU CONFINEMENT DU 8CB PAR SPECTROSCOPIE IR

La technique de la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est un outil idéal pour identifier les interactions interfaciales. Elle a notamment permis de mettre en évidence l'existence d'interactions intermoléculaires cristal liquide – surface de confinement du type hydrogène avec un support aluminosilicate<sup>94</sup> ( $\text{—CN}\cdots\text{H—O—Al(Si)}$ ) ou un support aerosil<sup>95</sup> ( $\text{Si—O—H}\cdots\pi$  électrons du benzène).

L'analyse du comportement dynamique du 8CB dans la matrice polymère se fera en plusieurs étapes ; les premières se baseront sur la caractérisation du système en fonction de la composition et de la température. Par la suite, on s'emploiera à utiliser le paramètre temps pour déterminer la constante de vitesse de relaxation.

### IV.1 Spectre IRTF des composés purs

Chaque analyse IRTF, ont été réalisé en refroidissement du système avec une vitesse de 10°C/min. Dans cette étude, les échantillons à analyser ne sont pas mélangés au KBr, ils sont disposés entre deux pastilles de KBr pour éviter toute altération de la morphologie des domaines par le KBr (voir §II.3.3).

La figure 4.1 présente les spectres IRTF à température ambiante du 8CB, DPS. Malgré que le polystyrène soit totalement deutérié, plusieurs bandes relatives aux noyaux aromatiques du 8CB et du DPS se superposent et rend donc leurs exploitations difficiles. Cependant, certaines bandes restes isolées et sont tout à fait exploitables, comme on peut le voir sur les tables IV.1 et IV.2.

<sup>94</sup> T. Gavrilko, I. Gnatyuk, G. Puchkovskaya, Yu. Goltsov, L. Matkovskaya, J. Baran, M. Drozd, H. Ratajczak, *Vibrational Spectroscopy*, **23**, 199 (2000).

<sup>95</sup> G.A. Puchkovskaya, Y.A. Reznikov, O.V. Yaroshchuk, A.V. Glushchenko, A.A. Yakubov, *J. Mol. Struct.*, **381**, 133 (1996).

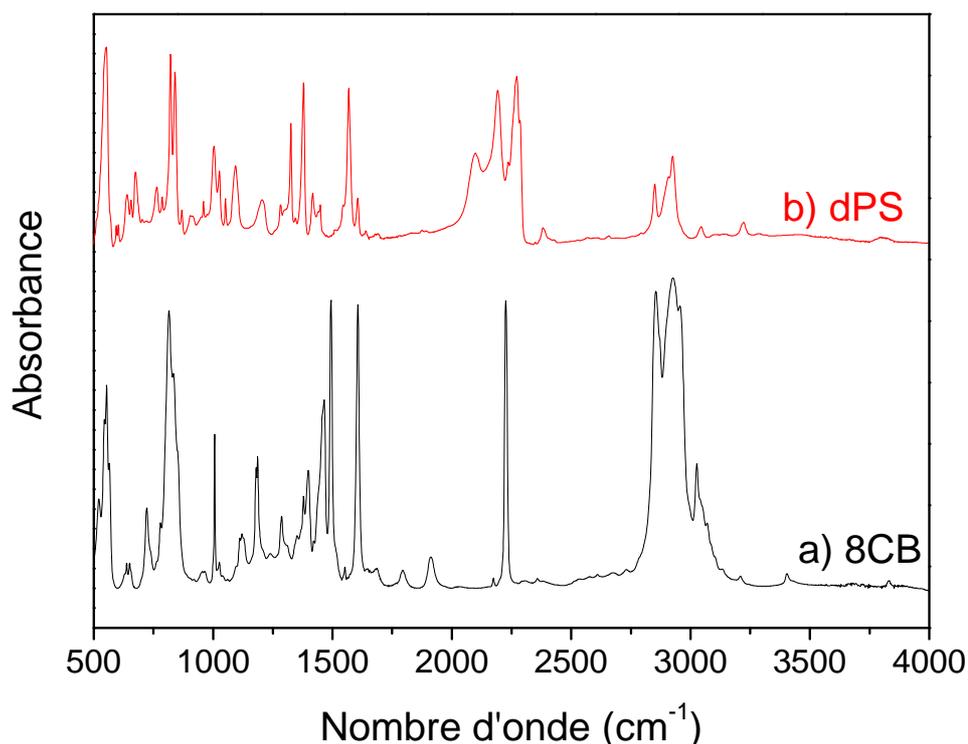


Figure 4.1 : Spectre IR TF du 8CB pur (a) et du polystyrène deutérié pur (b).

Bande	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Description des vibrations
$\nu\text{C-H}$	3072, 3053, 3041, 3029	Elongation du C-H aromatique
$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2226	Elongation de CN
	1941	Bande de combinaison
$\nu\text{C}=\text{C}$	1607, 1494	Bandes d'élongation du phényle
$\delta_s\text{CH}_2, \delta_{\text{asym}}\text{CH}_3$	1468, 1458	déformation symétrique du $\text{CH}_2$ et déformation asymétrique du $\text{CH}_3$
$\delta\text{C-H}$	1399	Déformation C-H de la chaîne latérale
$\delta_s\text{CH}_3$	1380	Déformation symétrique du $\text{CH}_3$
$\nu\text{C-C}$	1291	Elongation de C-C du biphenyle
$\delta\text{C-H}$	1181, 1007	Déformation dans le plan du C-H aromatique
$\rho\text{CH}_3$	968	Balancement du $\text{CH}_3$ terminale

Table IV.1 : Attribution des bandes de vibration observées pour le 8CB.

Bande	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Description des vibrations
$\nu$ C-D	2275	Elongation du C-D aromatique
$\nu_{\text{asym}}$ C-D	2190	Elongation asymétrique C-D de la chaîne latérale
$\nu_s$ C-D	2101	Elongation symétrique C-D de la chaîne latérale
$\nu$ C-C	1607, 1569, 1441	Bandes d'élongation C-C du cycle dans le plan
$\delta$ C-D	841, 822, 548	Bandes de déformation C-D en dehors du plan

Table IV.2 : Attribution des bandes de vibration observées pour le DPS.

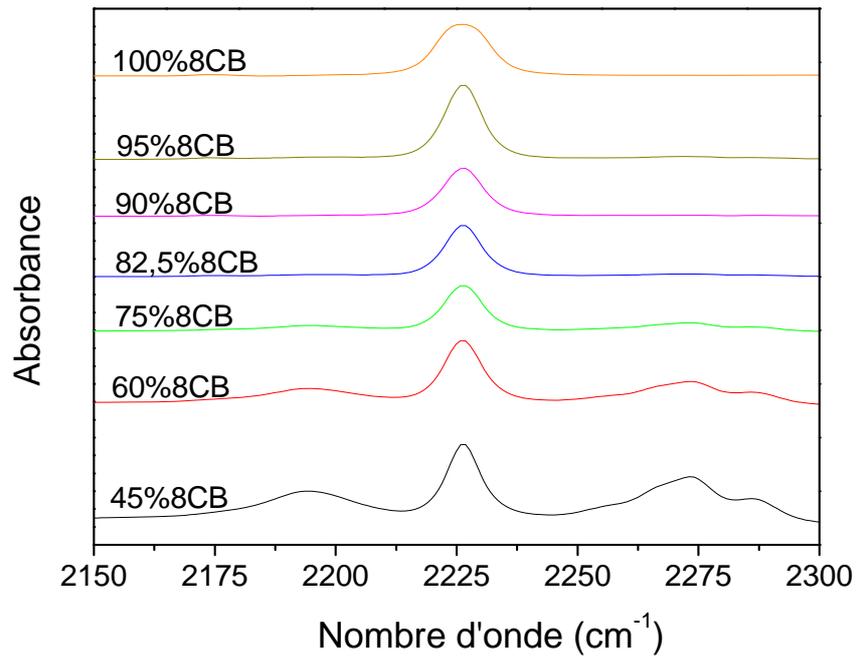
#### IV.2 Evolution des spectres IRTF des mélanges 8CB / DPS en fonction de la composition

La bande de vibration du groupement cyano CN du 8CB à 2226 cm<sup>-1</sup> est très grande et fine (voir figure 4.1.a), elle est par conséquent un très bon indicateur du comportement du cristal liquide dans son environnement. Cette bande est souvent utilisée dans ce cas de figure, que se soit en infrarouge ou en diffusion Raman. Ainsi plusieurs auteurs ont montré que la forme et le déplacement de cette bande décrit le confinement de celui-ci par un processus de réarrangement spatial<sup>96</sup> ou d'interaction CL/surface<sup>90, 91</sup>.

L'évolution de la bande de vibration  $\nu$ CN est donnée en fonction de la composition à la figure 4.2. A l'état isotrope du 8CB, la bande à 2226 cm<sup>-1</sup> est visible quelque soit la concentration en mésogène. Néanmoins, cette bande ne semble subir aucun déplacement significatif quelque soit le confinement ni aucune déformation. Les mêmes observations sont à faire lorsque le 8CB est dans l'état nématique. Ces premières remarques semblent indiquer que soit la ségrégation du CL ne peut être décrit par ces représentations graphiques ou alors que le groupement cyano n'est pas l'élément le plus marqué par le confinement. Or, au vu des spectres, chaque bande isolée présente les mêmes caractéristiques quelque soit la composition. L'effet de la température peut aider dans ce sens, car les différentes phases du 8CB rejailliront sur l'intensité des bandes de vibration qui y sont sensibles tels que la 2226 cm<sup>-1</sup>.

<sup>96</sup> P. Majewska, M. Rospenk, B. Czarnik-Matusiewicz, L. Sobczyk, *Chemical Physics*, **334**, 117 (2007).

a) Système 8CB / dPS à 70°C



b) Système 8CB / dPS à 35°C

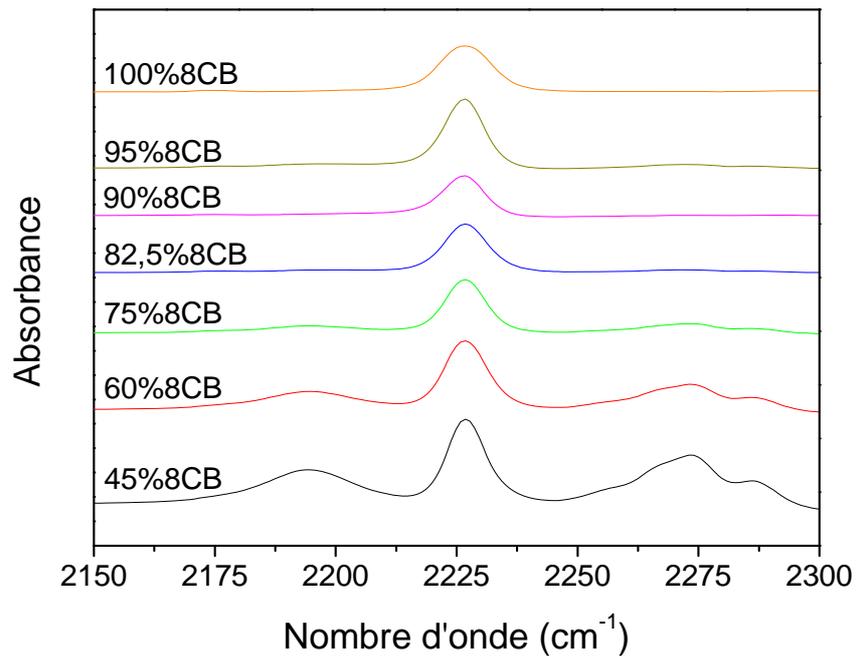


Figure 4.2 : Evolution des spectres IRTF du système 8CB / dPS centrés sur la bande  $\nu_{CN}$  en fonction de la composition en masse de 8CB à l'état isotrope (a) et nématique (b).

### IV.3 Evolution des spectres IRTF des mélanges 8CB / dPS en fonction de la température

Les graphiques de la figure 4.3 illustrent très bien la sensibilité de la bande  $\nu_{CN}$  à la diminution de la température et donc des changements de phases. Lorsque la température décroît, l'intensité de la bande de vibration diminue brusquement sans changement de forme. Cette modification a lieu pour les compositions de fortes concentrations en 8CB et également pour les petites concentrations. La mesure de ces intensités est nécessaire pour évaluer les contraintes exercées par le polystyrène sur le mésogène. Dans ce cas, on utilise une simple fonction lorentzienne pour ajuster les bandes de vibration.

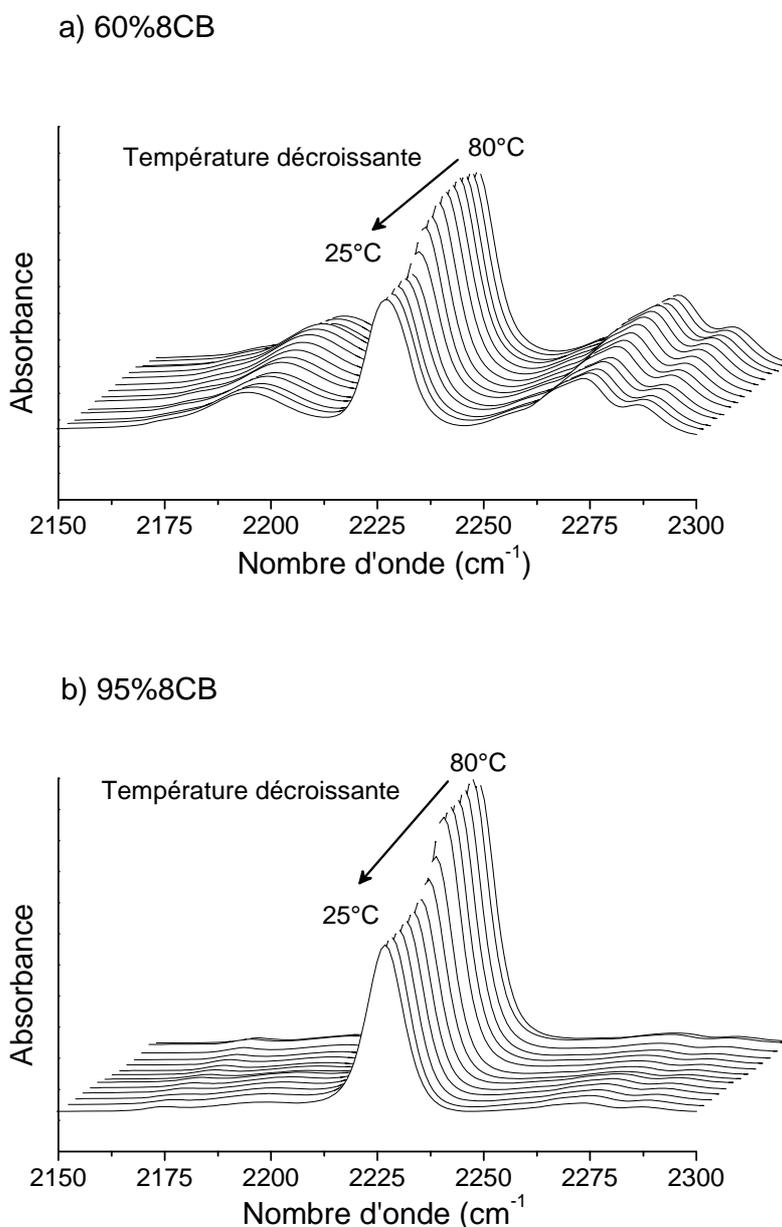


Figure 4.3 : Evolution des spectres IRTF du système 8CB / dPS en fonction de la température à 60%8CB (a) et 95%8CB (b).

## IV.3.1 Sensibilité de l'intensité des bandes de vibrations

a) Analyse des bandes du 8CB

Pour avoir une idée de la décroissance de l'intensité de la bande de vibration de valence du cyano, celui-ci est normalisée par la masse de l'échantillon ; cette opération permet une comparaison aisée des différentes compositions comme on peut le voir à la figure 4.4. Pour des facilités de lecture, les courbes sont dispatchées sur l'ensemble du graphique. Un plateau est observé pour chaque échantillon entre 80 et 45°C. Ensuite, à partir de 43°C, l'intensité diminue fortement pour les échantillons à 100% et 95% en 8CB alors que pour les plus faibles concentrations en CL la baisse est légère, elle atteint même un plateau. Un dernier palier est atteint pour chaque échantillon qui correspond à la phase smectique du mésogène.

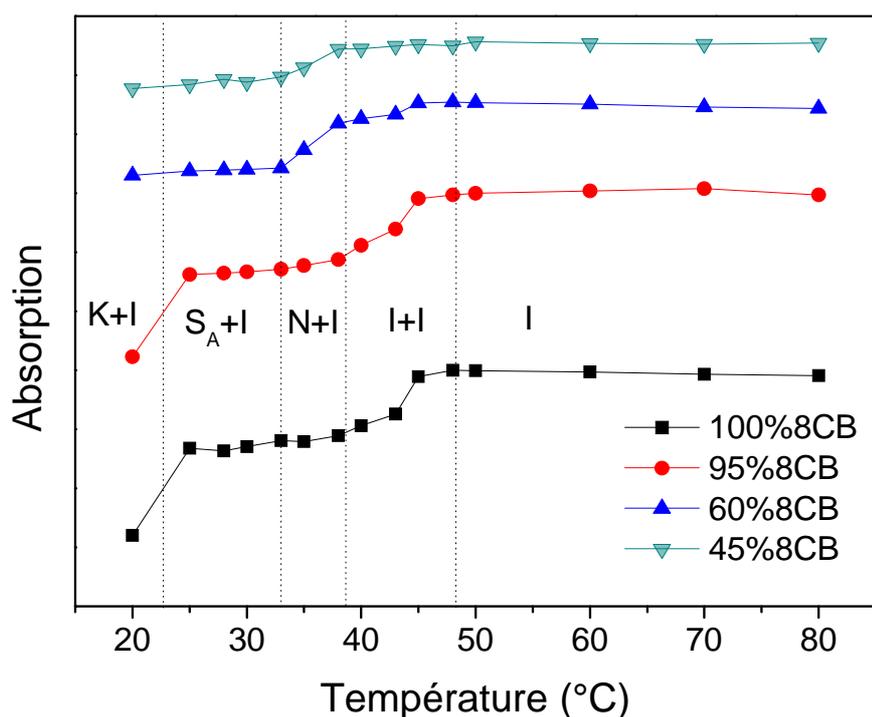
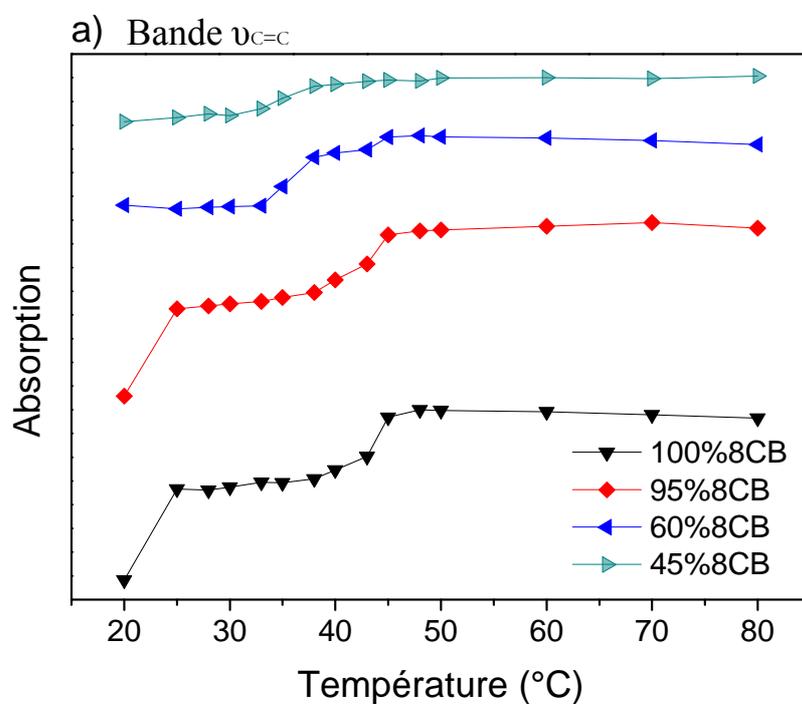


Figure 4.4 : Sensibilité de l'intensité de la bande de vibration  $\nu_{CN}$  (2226  $\text{cm}^{-1}$ ) à la température et à la composition.

A 20°C, la phase cristalline K se forme pour les échantillons à haut taux de CL et a pour conséquence une nette diminution de l'intensité de la bande  $\nu_{CN}$ , les échantillons présentant les plus petites concentrations en CL ne montrent aucun effet relatif à la cristallisation. Ces résultats sont en accord avec ce qui a été démontré dans l'étude thermique de la phase cristalline K. Les différentes transitions de phases inscrites sur le graphique de la figure 4.4, sont en phase avec les variations des intensités de la bande CN.

Cette sensibilité des groupements chimiques observable par la spectroscopie infrarouge est mise à profit pour déterminer la dynamique de la molécule. A la figure 4.5, sont exposées les variations d'intensité des bandes de vibrations disposées sur la partie rigide du 8CB et sur la chaîne souple :  $\delta C-H$  (alkyl) et  $\nu C=C$  (phényle).



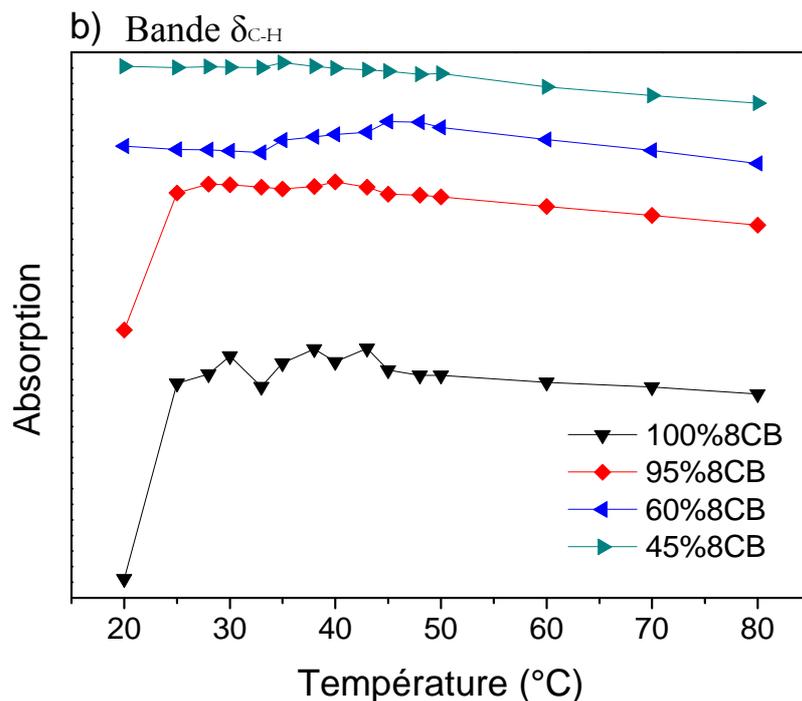


Figure 4.5 : Sensibilité de l'intensité des bandes de vibration (a)  $\nu_{C=C}$  ( $1494\text{ cm}^{-1}$ ) et (b)  $\delta_{C-H}$  ( $1399\text{ cm}^{-1}$ ) à la température et à la composition.

On vient de le voir et comme on pouvait s'y attendre, le groupement cyano participe aux transitions de phases par l'organisation spatiale (orientation et mobilité) pour former les structures nématique et smectique A. Il est donc logique de voir la bande de vibration de la liaison C=C du noyau aromatique du CL réagir aux fluctuations de la température de la même manière que le groupement cyano, car tous les deux forment la partie rigide du CL. Sur la figure 4.5.a, l'évolution de la bande caractéristique de la liaison C=C, est pratiquement identique à celle de la liaison CN (figure 4.4). La chaîne alkyl présente une bande à  $1399\text{ cm}^{-1}$  de taille moyenne liée à la déformation C-H du groupement  $\text{CH}_2$ . Son exploitation livrée à la figure 4.5.b montre que celle-ci varie très peu dans le domaine du diagramme de phases. Ce comportement est plutôt inattendu si on considère que le groupement alkyle du 8CB participe à l'organisation de la bicouche smectique. Guillon et al.<sup>97</sup> ont proposé que la disposition du cyanobiphényle dans la couche smectique se faisait en anti-parallèle sans recouvrement des cycles aromatiques. Dans ce cas de figure, la chaîne carboné se trouve dans un milieu fluide. Cette hypothèse pourrait convenir à expliquer le comportement de la déformation C-H de la

<sup>97</sup> D. Guillon, A. Skoulios, *Journal de Physique*, **45**, 604 (1984).

chaîne carboné, tout en soulignant que H.H. Richardson *et al*<sup>98</sup>. ont démontré dans leur analyse 2D-IR que la transition nématique – smectique débutée par un ordre de la chaîne alkyle du 8CB.

La phase cristalline est caractérisée par la forte baisse de l'intensité de cette bande  $\delta\text{C-H}$  aux grandes concentrations en CL.

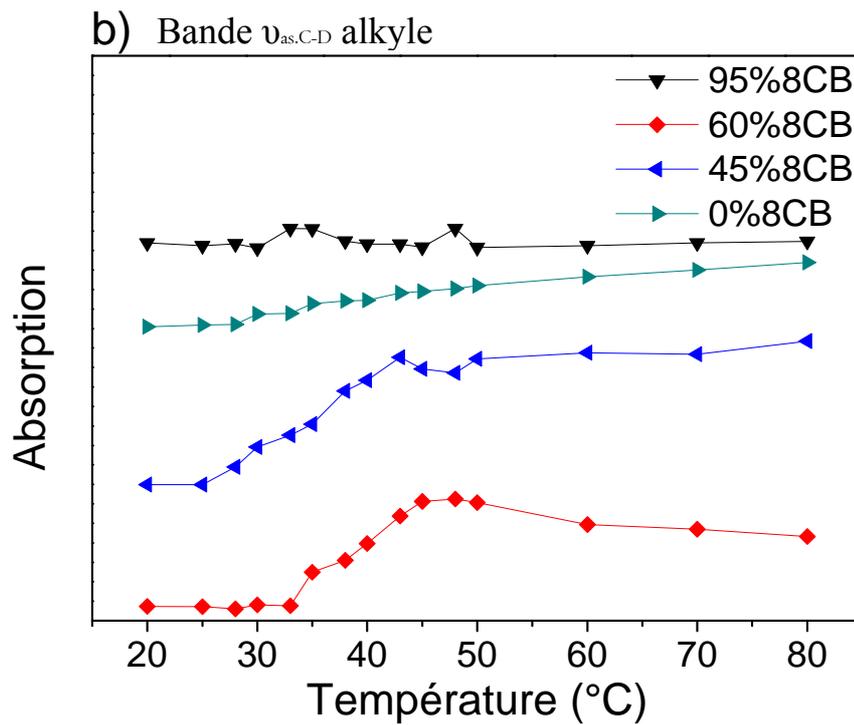
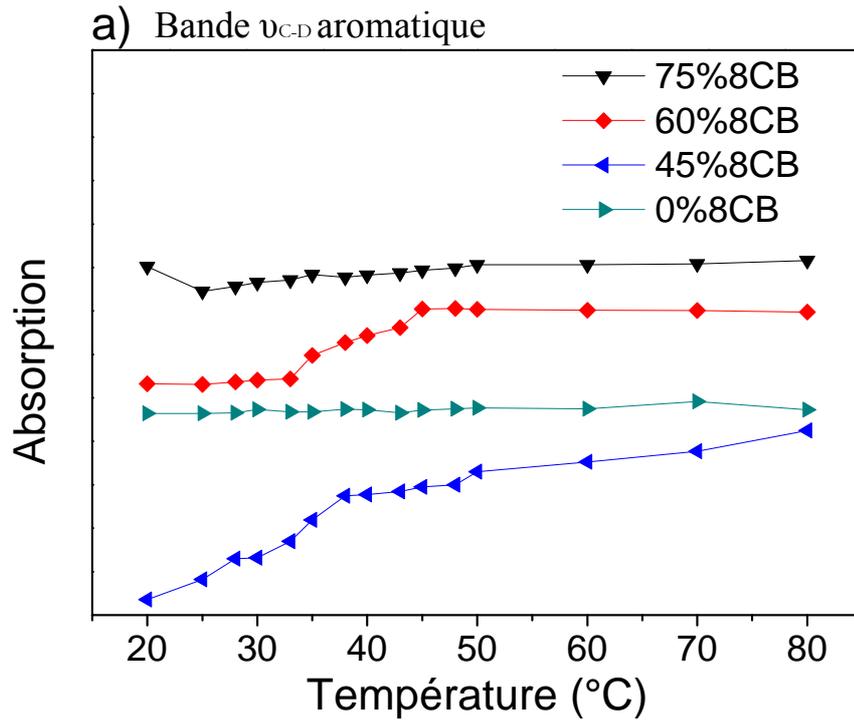
#### b) Analyse des bandes du polystyrène deutérié

Les mesures de l'absorbance des bandes 2275, 2190, 2101 et 1569  $\text{cm}^{-1}$  sont représentée à la figure 4.6. Ils sont les vibrations du groupement phényle et de la chaîne carbonée latérale du polystyrène. Plus le polystyrène est dilué dans le CL plus il est difficile de distinguer les bandes de vibrations citées plus haut. Pour cette raison, les figures 4.6.a et 4.6.c ne proposent pas de données correspondant au 95% en 8CB.

Globalement, les bandes de vibrations des échantillons 45%8CB et 60%8CB subissent une légère baisse de l'absorbance lorsque les échantillons supportent une trempe inférieure à 43°C. On peut aussi signaler que la cristallisation du 8CB semble être sans conséquence sur le polystyrène puisqu'à 20°C aucune chute d'intensité n'est constatée même pour les échantillons à forte concentration en cristal liquide. Ces différentes observations paraient indiquer que plusieurs parties du motif de répétition du polystyrène, subissent des interactions avec le 8CB surtout dans des conditions de confinement. A ce stade, nous avons peu d'éléments permettant d'en savoir plus sur la nature chimique de ces interactions. Pour cela, l'étude du déplacement (shift) des bandes étudiées s'avèrera utile et pourrait permettre d'en savoir plus sur cette nature.

---

<sup>98</sup> M. Thomas, H.H. Richardson, *Vibrational Spectr.*, **24**, 137 (2000).



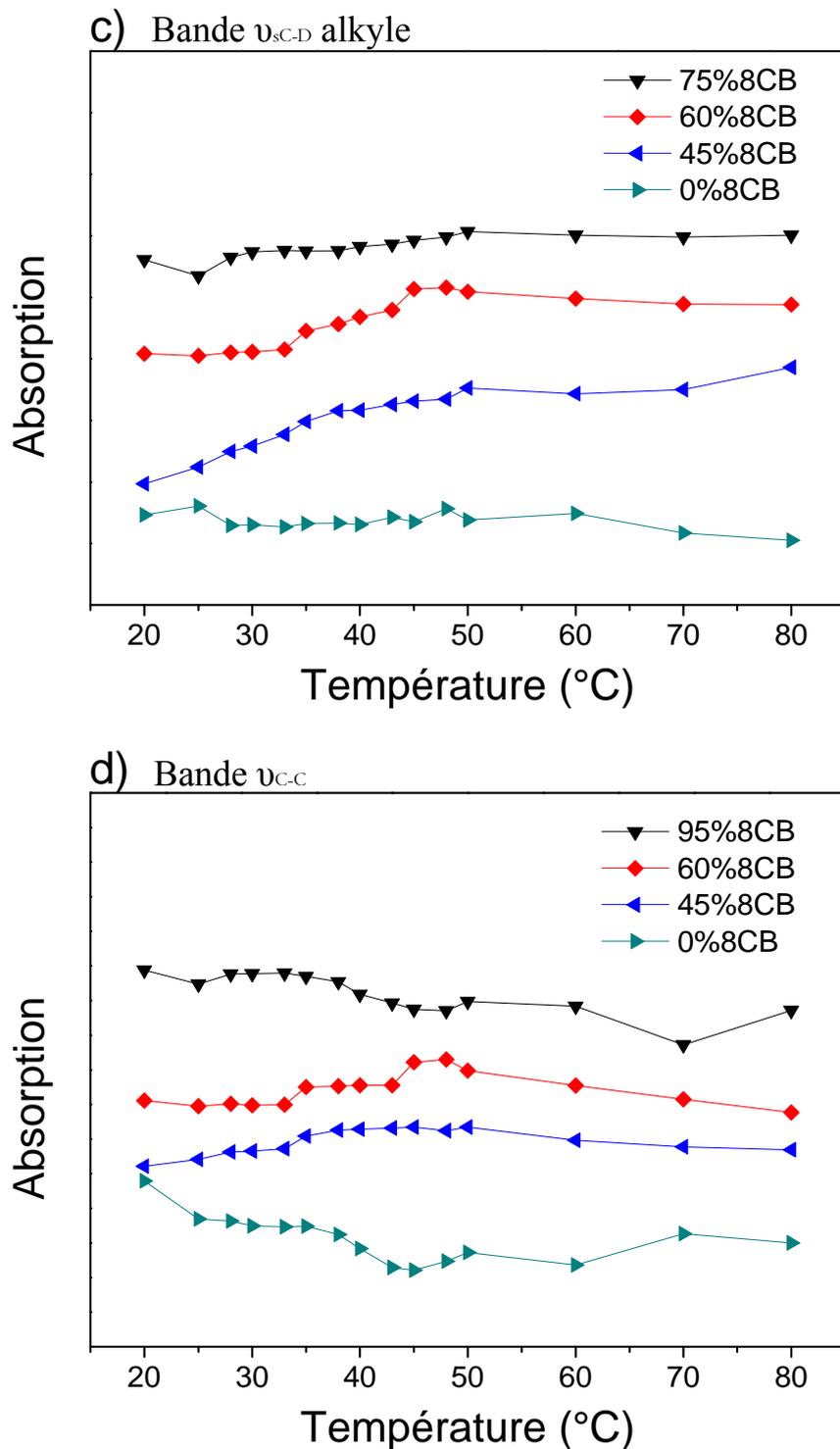


Figure 4.6 : Sensibilité de l'intensité des bandes de vibration (a)  $\nu_{C-D}$  aromatique ( $2275\text{ cm}^{-1}$ ), (b)  $\nu_{as,C-D}$  alkyle ( $2190\text{ cm}^{-1}$ ), (c)  $\nu_{sC-D}$  alkyle ( $2101\text{ cm}^{-1}$ ) et (d)  $\nu_{C-C}$  ( $1569\text{ cm}^{-1}$ ) aromatique à la température et à la composition.

### IV.3.2 Sensibilité des déplacements des bandes de vibrations

Les interactions moléculaires concernant les cyanobiphényles ont été étudié par plusieurs groupes de recherche. Ainsi, I. Gnatyuk *et al*<sup>99</sup>. ont révélé les fortes interactions du 5CB confiné dans un matériau vitreux poreux avec des diamètres pouvant atteindre 20 $\mu$ . Plus la taille des pores est petite plus grandes sont les effets de confinement, dans ces condition des liaisons hydrogènes du type -CN $\cdots$ H—O—Si sont formées à l'interface et révélées par le déplacement de la bande à 3830 cm<sup>-1</sup> qui est la combinaison de  $\nu$ C=C aromatique et  $\nu$ CN. D'autres<sup>100</sup> ont observé le déplacement de la bande à 2226 cm<sup>-1</sup> du 8CB à la surface de l'eau et l'ont attribué à un effet hydrophile du groupement CN mais également à la destruction de l'orientation antiparallèle du mésogène.

#### a) Analyse des bandes du 8CB

La figure 4.7.a montre l'évolution du déplacement de la fréquence de la bande  $\nu$ CN en fonction de la température et pour plusieurs compositions. Le groupement cyano ne semble pas subir d'interaction intermoléculaire (8CB-dPS) majeure puisque la variation de cette bande pour chaque composition suit celle du 8CB pur entre 80°C et 25°C. On note qu'à 20°C, les échantillons 95% et 100% en 8CB présentent un déplacement supérieur à 4 cm<sup>-1</sup>. Cette valeur est en parfaite accord avec l'étude de K. Hori *et al*<sup>101</sup> où ils trouvent une valeur de 5,1 cm<sup>-1</sup>. Ce déplacement est attribué à l'établissement de chaînes unidimensionnelles des interactions CN-CN en phase cristalline qui dans un environnement de plus petite géométrie ne se produit pas puisque les échantillons de basses concentrations en 8CB ne provoquent aucun déplacement de cette envergure de la bande CN. Aucun shift probant n'est à signaler dans les différentes phases mésogéniques marquant ainsi l'absence d'interaction dominant entre le polystyrène et la partie rigide du CL confiné.

<sup>99</sup> I. Gnatyuk, G. Puchkovska, O. Yaroshchuk, K. Otto, G. Pelzl, T. Morawska-Kowal, *J. of Mol. Struct.*, **555**, 235 (2000).

<sup>100</sup> C. Biensan, B. Desbat, J.M. Turllet, *Thin Solid Films*, **284**, 293 (1996).

<sup>101</sup> K. Hori, M. Kuribayashi, M. Iimuro, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2863 (2000).

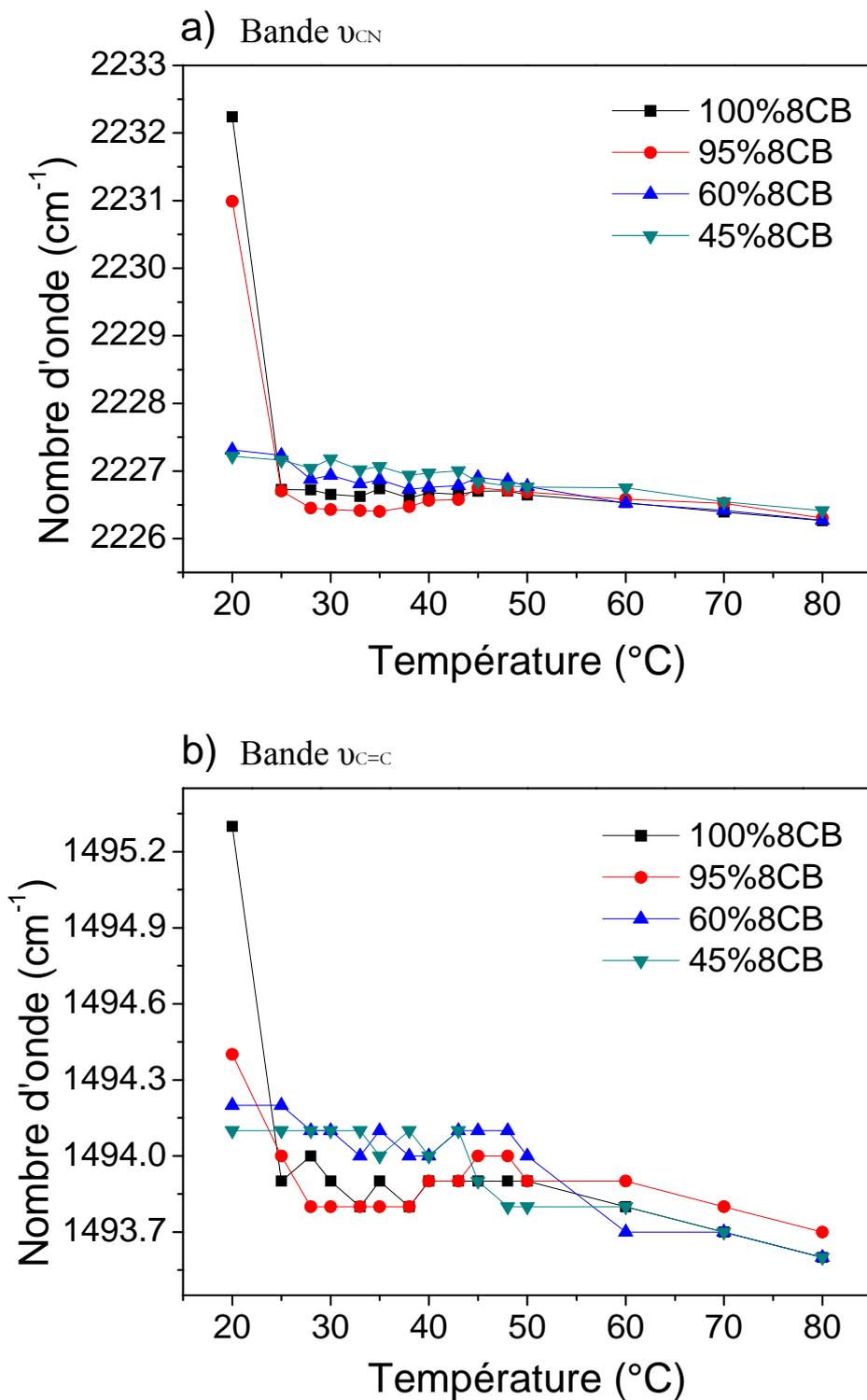


Figure 4.7 : Déplacement de la fréquence de vibration des bandes (a)  $\nu_{\text{CN}}$  ( $2226 \text{ cm}^{-1}$ ) et (b)  $\nu_{\text{C=C}}$  ( $1494 \text{ cm}^{-1}$ ) à la température et à la composition.

La bande  $1494 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison C=C aromatique exhibe un comportement pratiquement identique à la bande  $\nu_{\text{CN}}$  (voir figure 4.7.b) à savoir peu ou pas d'interaction

moléculaire 8CB - dPS au niveau du noyau aromatique et une phase cristalline dépendante du confinement.

A première vue, le noyau dur du mésogène confiné dans le polystyrène semble subir que très peu d'interférence avec le polymère, le paragraphe suivant nous indiquera ce qu'il en est avec le polymère.

#### b) Analyse des bandes du polystyrène deutérié

Les déplacements de la fréquence des bandes de vibration du groupement phényle et de la chaîne latérale sont représentés à la figure 4.8. Le polystyrène pur, les mélanges à 45% et 60% en 8CB et, quand c'est possible, la composition 95% en 8CB sinon 75% sont étudiés dans ces graphiques.

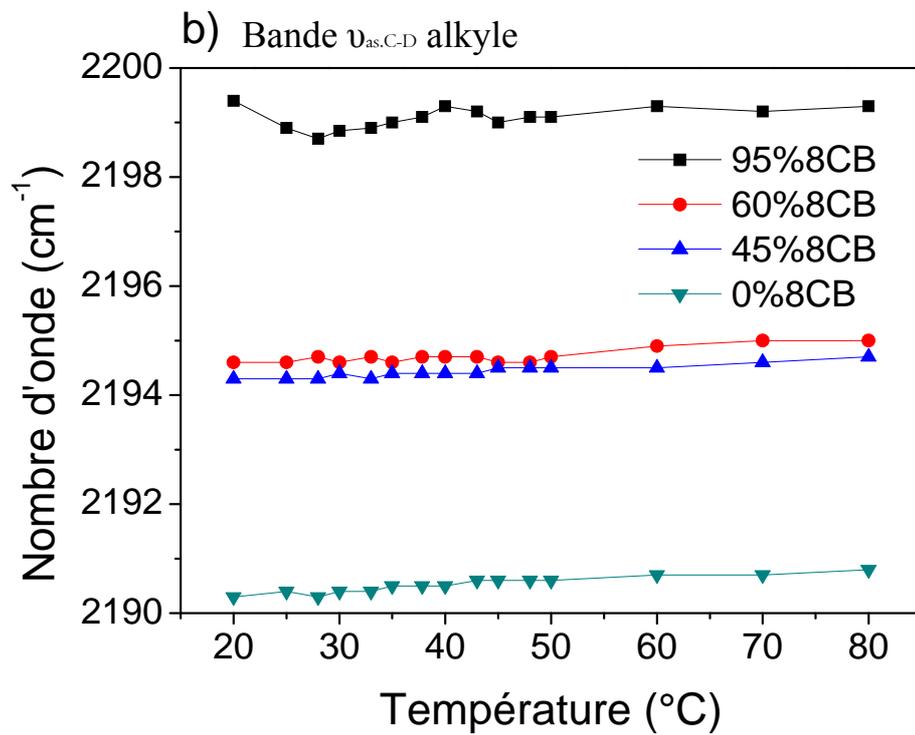
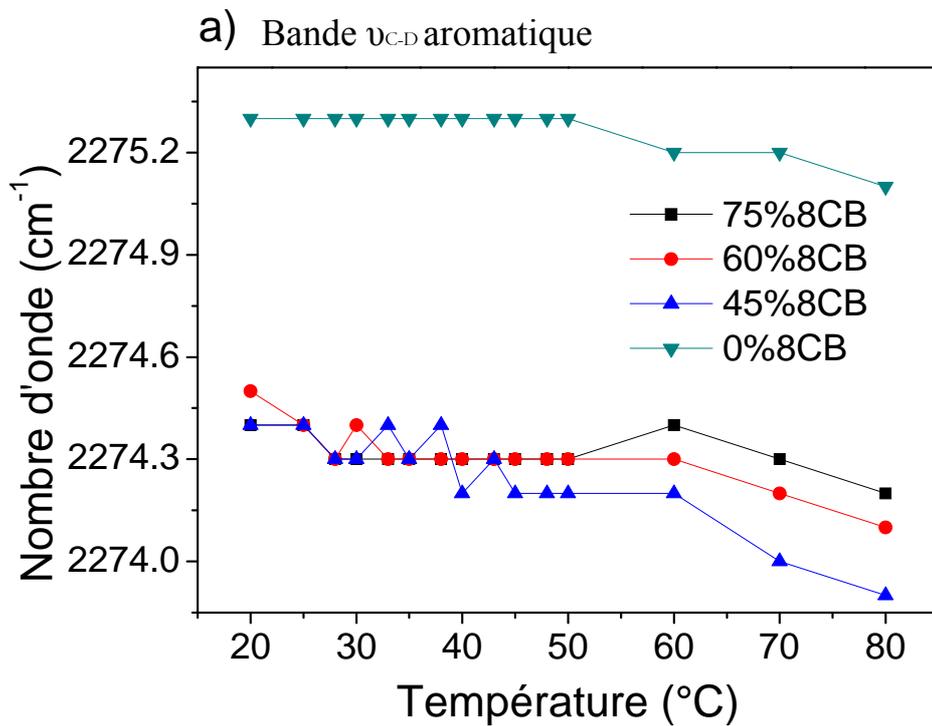
La bande  $\nu_{C-D}$  aromatique du polystyrène montre un fort effet provoqué par le 8CB, comme on peut le voir à la figure 4.8.a. En effet, on observe un déplacement de cette bande d'environ  $1 \text{ cm}^{-1}$  lorsque le 8CB est ajouté au mélange à hauteur de 45%. L'étude calorimétrique a montré qu'à cette concentration, une majeure partie du mésogène n'est pas ségrégée et se trouve donc mélanger au polymère, au-delà la fraction ségrégée augmente très vite. Donc, la bande de vibration  $\nu_{C-D}$  aromatique du polystyrène réagit à la présence du CL quelque soit son degré d'organisation y compris en phase cristalline. Même si on ne voit aucun effet sur le 8CB, celui-ci pourrait interagir sur le cycle du polystyrène par des liaisons  $\pi$  benzénique<sup>102,103,104</sup>.

Les déplacements des bandes relatives à la chaîne alkyle du polystyrène sont données dans les figures 4.8.b et 4.8.c. Elles se distinguent par de forts déplacements vers les plus hautes fréquences, on relève un shift de  $10 \text{ cm}^{-1}$  de  $\nu_{as.C-D}$  pour la composition 95% en 8CB. Globalement, chacune de ces fréquences est constante entre  $20^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  pour toute composition du système 8CB / dPS. La partie aliphatique du polystyrène ne répond pas aux différents types d'organisation du mésogène, tout comme le phényle du polystyrène. Ces observations indiquent que la chaîne carbonée du polystyrène subit de fortes interactions en présence du cristal liquide.

<sup>102</sup> K. Kamide, S. Matsuda, K. Kowsaka, *Polymer Journal*, **20**, 3, 231 (1988).

<sup>103</sup> B.L. Su, V. Norberg, *Zeolites*, **19**, 65 (1997).

<sup>104</sup> L. Frunza, H. Kosslick, U. Bentrup, I. Pitsch, R. Fricke, S. Frunza, A. Schönhals, *J. of Mol. Struct.*, **651**, 341 (2003).



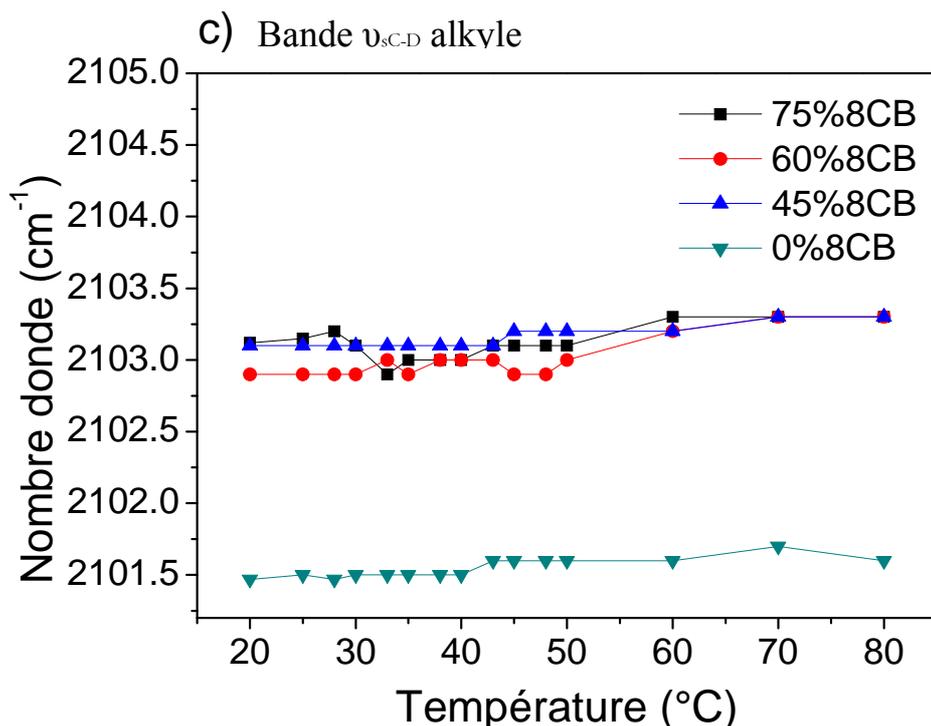


Figure 4.8 : Déplacement de la fréquence de vibration des bandes (a)  $\nu_{\text{C-D}}$  aromatique ( $2275 \text{ cm}^{-1}$ ), (b)  $\nu_{\text{as,C-D}}$  alkyle ( $2190 \text{ cm}^{-1}$ ) et (c)  $\nu_{\text{sC-D}}$  alkyle ( $2101 \text{ cm}^{-1}$ ) à la température et à la composition.

Pour récapituler, on rappelle que le cristal liquide se distingue par l'absence de déplacement de la fréquence des bandes cyano et C=C sauf dans le cas de la cristallisation du mésogène. A l'opposé, le polystyrène deutérié dévoile plusieurs interactions subies par la chaîne alkyle et le noyau aromatique en présence du 8CB. Les liaisons par empilement des électrons  $\pi$  benzénique ne s'appliquent pas dans notre cas, car il faudrait qu'il y ait des bandes de combinaisons à  $1815 \text{ cm}^{-1}$  et  $1960 \text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations C-H aromatique en dehors du plan<sup>98,100</sup> or celles-ci sont absentes du spectrogramme (figure 4.9). Donc les interactions par empilement des benzènes du 8CB et aussi du cycle du polystyrène sont très peu visibles dans cette configuration du confinement du domaine du micro, certainement à cause de la surface de contact (même à la composition de 45% en 8CB) qui reste trop petite devant la quantité de 8CB qui n'est pas en contact avec le polymère.

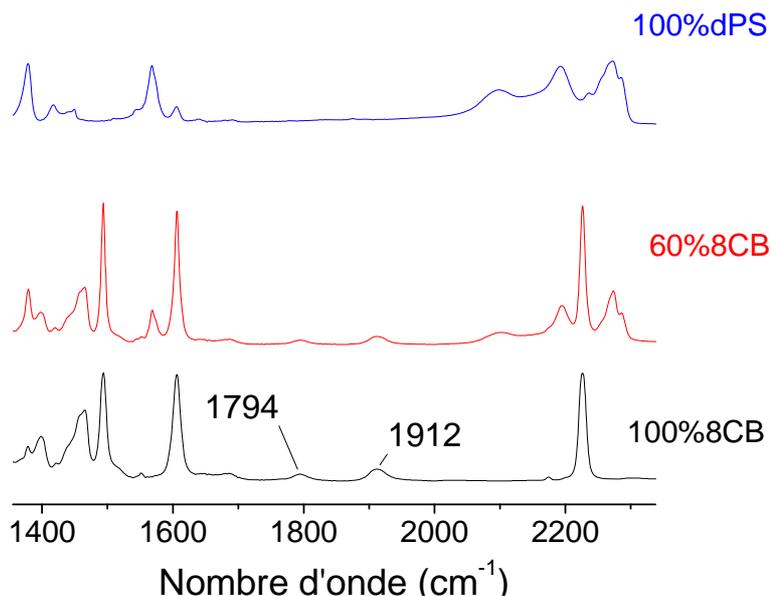


Figure 4.9 : Spectres IRTF du 8CB pur, 60%8CB et du polystyrène deutérié pur centrés dans la région des combinaisons.

Néanmoins, il est évident que le CL exerce des effets non pas à courte portée (liaison intermoléculaire), comme on vient de le voir, mais à longue portée qui entraînent des contraintes sur le polymère. Ce modèle permet d'expliquer pourquoi seules les liaisons C-D de la chaîne alkyle et du groupement phényle du polystyrène subissent des déplacements de la fréquence de leurs bandes de vibrations et c'est d'autant plus vrai que ces effets répulsifs du 8CB augmentent avec la quantité du mésogène (figure 4.8).

#### IV.4 Dynamique du confinement du 8CB

Dans cette partie, le mélange est chauffé maintenu à 80°C pendant 10 minutes puis on exerce une trempe à l'aide de l'azote liquide à la température souhaitée. L'acquisition est lancée dès que la température voulue est atteinte. Le refroidissement des mélanges par trempe permet de révéler les premiers phénomènes qui ont lieu au sein du système et qui sont le prélude de tous mécanismes de relaxation aboutissant à l'architecture final des domaines de cristal liquide ségrégé. Il a été révélé à la section précédente que le principal effet existant dans la matrice est une manifestation répulsive entre les molécules de mésogène et de polymère. L'évolution des spectres infrarouge en fonction du temps pourra nous aider à déterminer la dynamique de ce phénomène.

Pour cette analyse, on se focalisera sur la bande de vibration  $\nu_{C=C}$  ( $1495\text{ cm}^{-1}$ ) du 8CB et celle du cyano à  $2226\text{ cm}^{-1}$ . Elles ont pour avantage de ne pas chevaucher d'autres bandes ce qui est capitale puisque, comme on peut le voir par exemple à la figure 4.10 avec la bande  $1495\text{ cm}^{-1}$ , les changements de l'intensité au bout de 55 minutes sont légers.

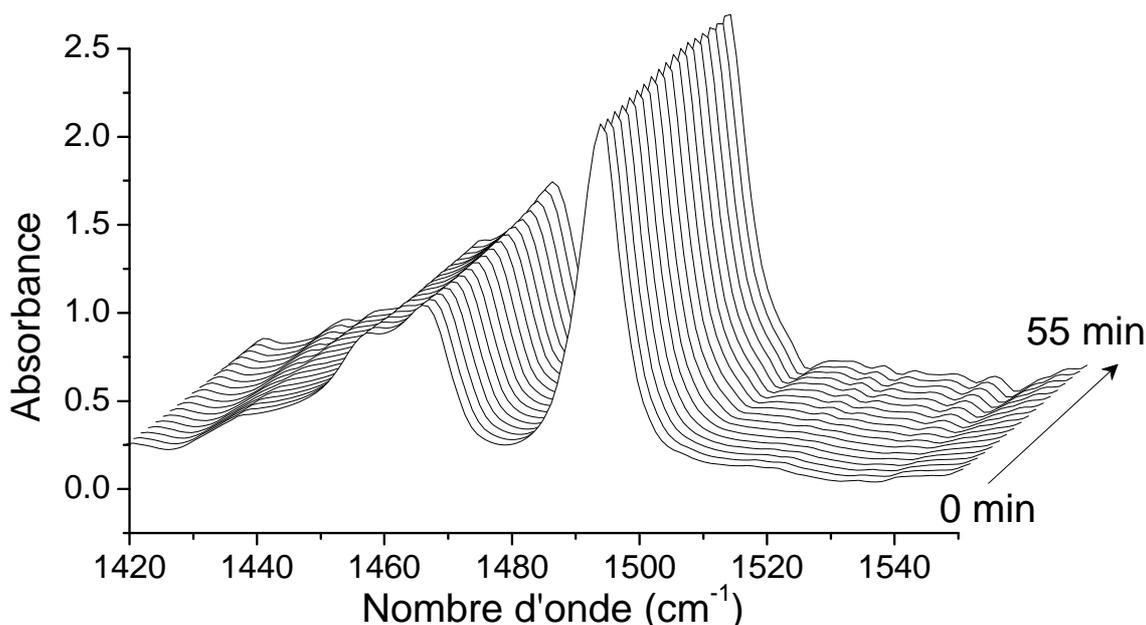


Figure 4.10 : Evolution de la bande  $\nu_{C=C}$  ( $1495\text{ cm}^{-1}$ ) du mélange 75% 8CB / 25% dPS maintenu à  $40^{\circ}\text{C}$  en fonction du temps (en minute).

De plus, cette légère modification de l'intensité en fonction du temps renseigne sur la diffusion moléculaire marquant ainsi la miscibilité du 8CB dans la matrice avant l'opération de trempe. En effet, Koenig *et al.*<sup>105</sup> ont relevé, par spectroscopie image infrarouge, une diffusion élevée de  $1900\text{ }\mu\text{m}^2/\text{min}$  du 5CB dans le poly (butyle méthacrylate) lorsque les deux substances sont en contact. Dans notre cas, le 8CB et le polystyrène sont initialement mélangés formant une phase homogène à  $70^{\circ}\text{C}$ . Donc dans cette configuration, le processus de diffusion sera considéré et ne doit pas être négligé devant les phénomènes de relaxation moléculaire dans cette étude.

<sup>105</sup> B. G. Wall, J.L. Koenig, *Appl. Spectr.*, **52**, 11 (1998).

L'exploitation de ces expériences amène à utiliser la relation IV.1 pour évaluer la cinétique de relaxation :

$$A = A_o + C[1 - \exp(-kt)] \quad (\text{IV.1})$$

Où  $A$ ,  $A_o$ ,  $C$ ,  $k$  et  $t$  représentent respectivement l'absorbance, l'absorbance initiale, l'amplitude, la constant de vitesse de relaxation et le temps.

L'analyse cinétique est restreinte aux bandes infrarouges  $1495 \text{ cm}^{-1}$  et  $2226 \text{ cm}^{-1}$  pour leurs formes et le non recouvrement à d'autres bandes, elle n'est malheureusement pas applicable aux bandes de vibration du polystyrène en raison des formes complexes qu'elles présentent.

Le calcul des intensités des bandes  $1495 \text{ cm}^{-1}$  et  $2226 \text{ cm}^{-1}$  se fait informatiquement par application d'une fonction Lorentz. Le résultat est exposé sous forme de graphique à la figure 4.11, où les courbes sont superposées. Seuls les données correspondant aux températures  $33^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  et  $43^\circ\text{C}$  sont présentées, pour les autres températures la variation de l'intensité en fonction du temps n'est pas claire ; soit elle donne une évolution constante (à  $T < 33^\circ\text{C}$ ) soit on aboutit à un nuage de point (à  $T > 43^\circ\text{C}$ ). On l'explique par le fait que lors de la trempe amenant à la phase smectique, l'échantillon passe souvent à la phase cristalline du 8CB car le refroidissement ne s'arrête pas à la température voulu mais descend bien en deçà, induisant une relaxation trop faible pour être détecter par cette technique. Dans l'autre cas ( $T > 43^\circ\text{C}$ ), puisqu'on obtient un nuage de points, deux hypothèses se posent : (i) il est tout à fait possible que la relaxation se fasse dans des temps bien inférieures à la minute ; ce qui pour notre procédure d'acquisition (32 scannes en infrarouge soit une minute et vingt secondes en moyenne) n'est pas accessible. (ii) A cette température nos matériaux se trouvent en phase isotrope, la viscosité étant plus faible à cette température, les fluctuations sont plus aléatoires.

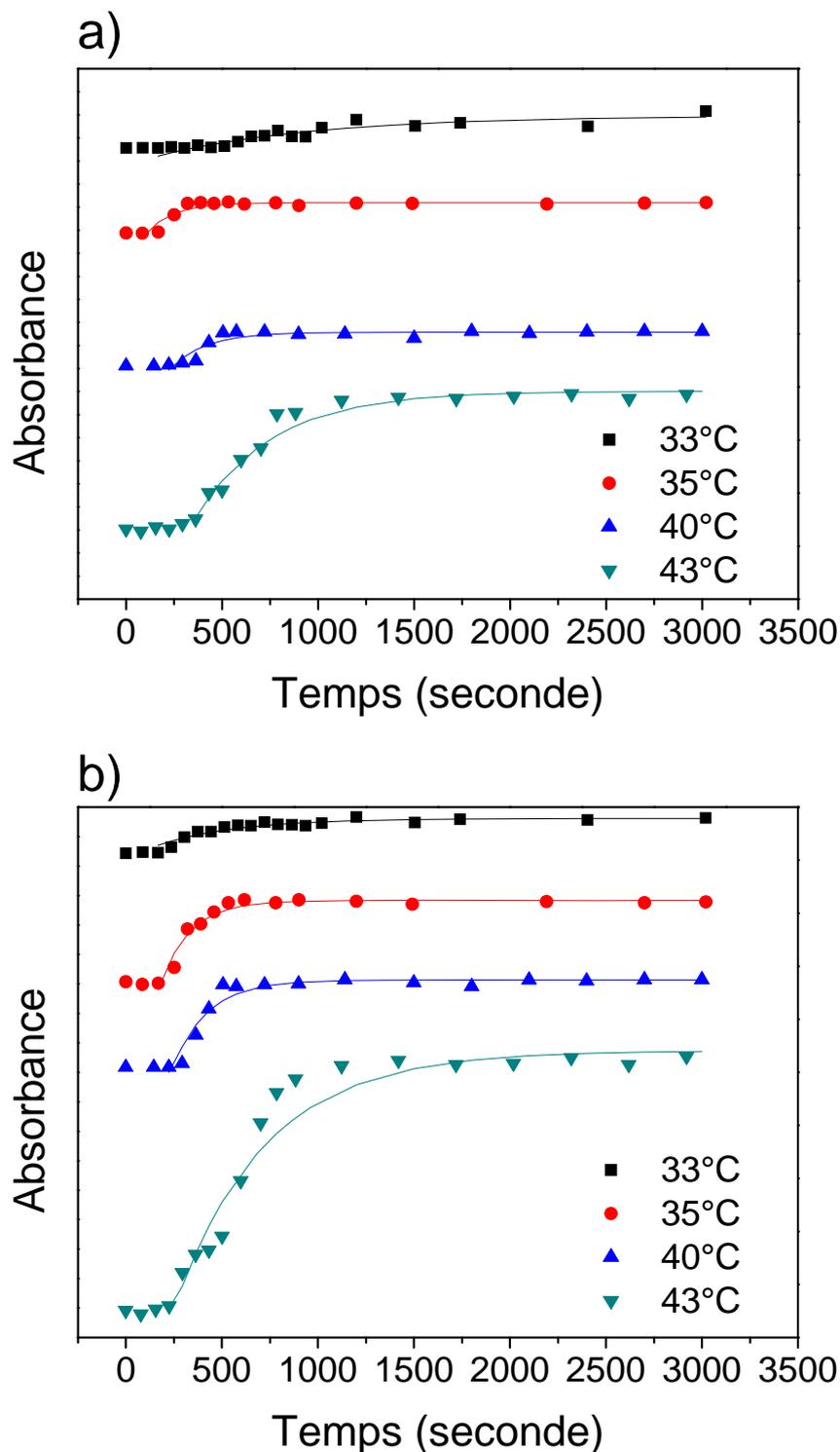


Figure 4.11 : Evolution des maximums d'absorption des bandes a)  $\nu_{C=C}$   $1495\text{ cm}^{-1}$  et b)  $\nu_{CN}$   $2226\text{ cm}^{-1}$  du système 75%8CB / 25%dPS en fonction du temps à l'état nématique.

Les points sont déterminés par une loi lorentzienne et les lignes sont le résultat de l'ajustement de l'expérimentation avec l'équation III.3.

On observe à la figure 4.11, un temps de latence aux petits temps, d'environ 230 secondes, dû certainement au traitement thermique (trempe) du matériau. Ce palier n'est pas pris en considération pour l'ajustement des courbes avec l'équation IV.1. Puis, l'absorbance augmente de façon exponentielle pour atteindre un plateau à partir de 1000 secondes approximativement, la relaxation atteint alors un état d'équilibre. Il y a une forte similitude de comportement entre les deux bandes, l'amplitude de relaxation augmente avec la température dans les deux cas.

Au vu des figures 4.11.a et 4.11.b, il est évident que la relaxation du 8CB se fait uniformément sur la partie rigide de la molécule même si l'amplitude du phénomène est légèrement supérieure pour la liaison CN comme le montre le tableau IV.3.

Le tableau IV.3 regroupe les résultats de la régression effectuée sur la cinétique de relaxation des bandes  $\nu_{C=C}$  et  $\nu_{CN}$ .

	Bande 1495 $\text{cm}^{-1}$			Bande 2226 $\text{cm}^{-1}$		
	Ao	C	k ( $\text{s}^{-1}$ )	Ao	C	k ( $\text{s}^{-1}$ )
33°C	2,153 ± 0,003	0,021 ± 0,003	0,0012 ± 0,0004	1,844 ± 0,001	0,0137 ± 0,0009	0,0024 ± 0,0004
35°C	2,180 ± 0,005	0,027 ± 0,005	0,007 ± 0,002	1,81 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,0063 ± 0,0008
40°C	2,06 ± 0,02	0,06 ± 0,02	0,005 ± 0,001	1,74 ± 0,03	0,12 ± 0,03	0,0056 ± 0,0009
45°C	1,95 ± 0,02	0,14 ± 0,02	0,0025 ± 0,0004	1,69 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,0021 ± 0,0003

Tableau IV.3 : Paramètres d'ajustement de la variation de l'absorbance des bandes 1495  $\text{cm}^{-1}$  et 2226  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du temps déterminés avec l'équation III.3.

Ce tableau montre l'amplitude C de la relaxation et la constante de vitesse de ce processus. Ces résultats confirment les observations réalisées à la figure 4.11, la dynamique de relaxation se déroule de façon similaire pour les deux bandes de vibrations. On note que ces grandeurs restent faibles et sont le signe d'un processus lent et d'intensité mineure. On peut citer par comparaison, les travaux de K.S. Schweizer *et al.*<sup>106</sup> qui ont évalué la constante d'orientation d'un film de 5CB (390 nm d'épaisseur) soumis à un champ électrique, par une démarche similaire au notre, à 0,45  $\text{ms}^{-1}$ . Donc, on voit clairement que dans notre cas, cette constante de vitesse ne peut pas s'appliquer à une échelle moléculaire mais plutôt à une échelle

<sup>106</sup> L.M. Lee, H.J. Kwon, J.H. Kang, R.G. Nuzzo, K.S. Schweizer, *J. Chem. Phys.*, **125**, 024705 (2006).

macroscopique ou plus précisément à un macro domaine tel que la formation des domaines de cristal liquide. Cette hypothèse a l'avantage d'expliquer plusieurs points relevés précédemment, comme l'absence de processus de relaxation aux températures inférieures à 33°C. En effet, dans ce domaine thermique, le mésogène se trouve dans l'état smectique et comme on l'a signalé dans l'étude morphologique, les domaines du CL dans cet état ont une croissance nulle. De plus, la formation des inclusions de CL s'accompagne d'un mécanisme de diffusion moléculaire d'une zone pauvre en mésogène vers une zone riche en mésogène selon le mécanisme d'Ostwald-Ripening (décrit au paragraphe III.2.2).

La figure 4.12 aide à mieux cerner qualitativement l'évolution de  $k$  en fonction de la température. Elle dévoile formellement que cette constante de vitesse évolue peu en fonction de la température en phase nématique, le caractère macro domaine de ce processus semble satisfaire ces observations.

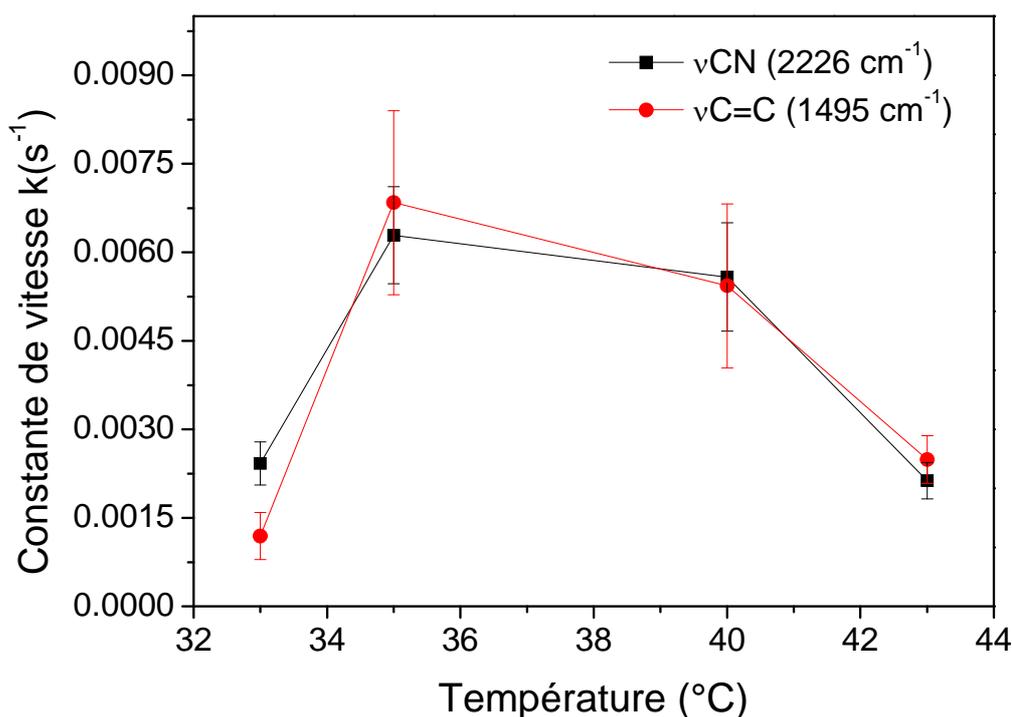


Figure 4.12 : Constantes de vitesse de relaxation des bandes de vibration à 1495 cm<sup>-1</sup> et 2226 cm<sup>-1</sup> du système 75%8CB / 25%dPS à l'état nématique.

## IV.5 Bilan

L'analyse IRTF du système 8CB / dPS en choisissant comme variable la température et le temps a permis de révéler plusieurs facteurs décrivant le confinement du 8CB dans des domaines micrométrique et la dynamique du 8CB. Ainsi, l'étude de l'absorbance et de la fréquence des bandes de vibrations de liaisons situées sur le cristal liquide et le polymère ont dévoilé la nature répulsive des interactions intermoléculaire, qui prédominent des liaisons par empilement des électrons  $\pi$  benzénique observées par plusieurs auteurs pour des confinements à l'échelle nanométrique. L'influence du confinement du 8CB sur la phase cristalline K est démontré par l'étude des compositions de 45% et 60% en 8CB ; la phase cristalline n'est pas visible à 20°C par l'analyse des bandes de vibration du 8CB alors que pour les plus hautes concentrations de cristal liquide, la cristallisation apparaît avec un fort déplacement de la bande cyano accompagné d'une forte chute de l'intensité. Par contre, l'apparition de la phase cristalline est sans conséquence structurale sur le polymère. L'étude temporelle marque l'apparition d'une relaxation qui atteint un équilibre au bout de 1000 secondes en moyenne semblant indiquer un phénomène macroscopique. La cinétique de ce processus déterminée en phase nématique, semble être lié à la formation des inclusions de mésogène.

## CHAPITRE V

# ANALYSE STRUCTURALE PAR DIFFUSION DES NEUTRONS DES COMPOSITES 8CB / POLYSTYRENE DEUTERIE

Dans le but d'obtenir des informations sur la structure même du polymère, nous avons entrepris une étude de diffusion de neutrons. La gamme de vecteur de diffusion  $q$  que nous avons choisit, permet d'approcher deux dimensions du composite. Tout d'abord, la diffusion de neutrons sera utilisée pour l'investigation de la phase smectique en apportant une idée sur l'évolution de la structure de cette phase. Puis, la structure même du polymère sera au centre de cette étude, elle apportera une meilleure compréhension des effets du confinement sur la structure même du polymère.

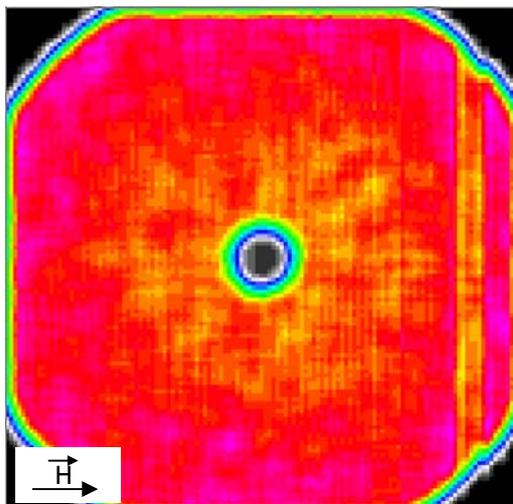
### V.1 Caractérisation de la structure smectique

La configuration optimum du spectromètre PAXY pour l'étude de nos échantillons a été déterminée après quelques essais préliminaires. Elle correspond à une longueur d'onde des neutrons de 5 Å et à une distance  $D$  entre le détecteur et l'échantillon de 2 m. Le domaine de vecteur de diffusion ainsi accessible s'étend de 0,04 à 0,3 Å<sup>-1</sup> correspondant dans l'espace réel, à des distances de 25 à 157 Å. L'orientation du mésogène est assurée par l'application d'un électro-aimant délivrant un champ magnétique de  $H = 1$  Tesla. Les expériences de diffusion de neutrons sont réalisées lors de la rampe de refroidissement de l'échantillon.

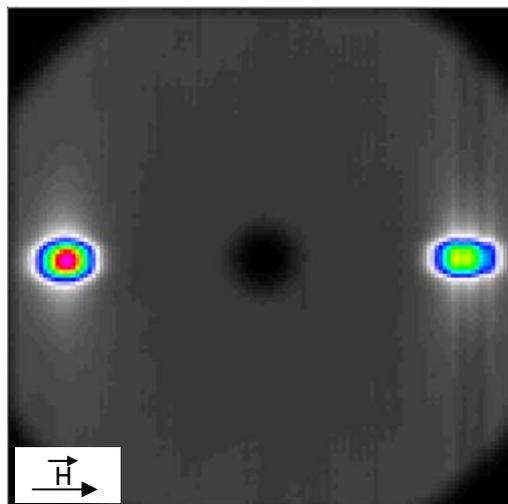
#### V.1.1 Description des spectres de diffraction

Le champ magnétique  $H$  est appliqué à tous les échantillons dans les mêmes conditions d'orientation et de puissance. A 70°C, les molécules de cristal liquide n'adopte aucune orientation privilégiée, le spectre de diffusion de neutrons est isotrope (figure 5.1.a).

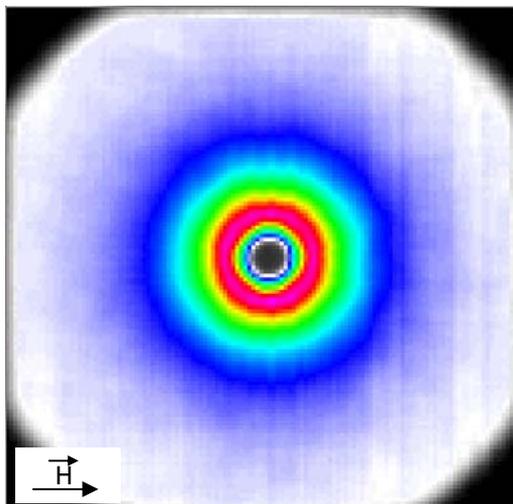
a) 100%8CB (isotrope)



b) 100%8CB (smectique)



c) 75%8CB (isotrope)



d) 75%8CB (smectique)

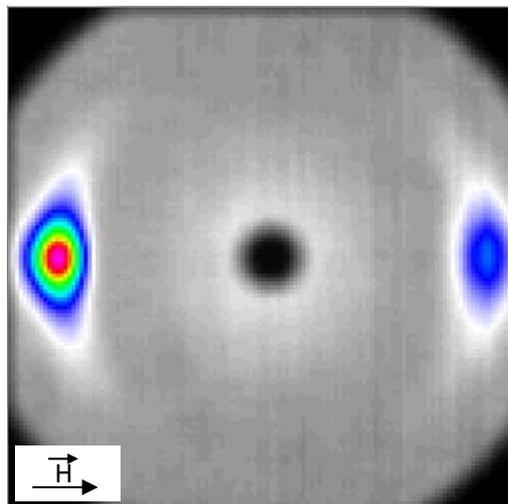


Figure 5.1 : Spectres de diffusion de neutrons du 8CB (a et b) et du mélange 75% 8CB/25% dPS (c et d) en phase isotrope et smectique.

On note dans cette figure, la présence d'une ligne verticale dû à un défaut du détecteur. La dissymétrie des réflexions smectiques droite et gauche est due au fait que l'on est pas parfaitement en conditions de Bragg pour les deux réflexions (figure 5.1 b et d). On s'affranchit de ces inconvénients par l'application d'un masque sur ces spectres de façon à mesurer la région la plus intéressante. En phase smectique, le spectre du 8CB présente une forte anisotropie dans le sens du champ magnétique. Le pic de Bragg traduit parfaitement la répétition des couches smectiques sur une échelle macroscopique le long de l'axe où est

appliqué le champ magnétique. Les réflexions de Bragg sont à un vecteur de diffusion  $q \approx 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  qui correspond à un paramètre de maille de la phase smectique A de  $31,4 \text{ \AA}$ .

L'échantillon à 75%8CB présente une diffusion centrale à l'état isotrope à la différence du 8CB pur. La présence du polystyrène en est certainement la cause, cet effet est étudié dans la gamme des vecteurs de diffusions plus petites ( $0,005 - 0,045 \text{ \AA}^{-1}$ ). On note que les pics de Bragg sont plus élargis avec un aspect de croissant, la mosaïcité de la structure smectique a varié par ajout de polystyrène.

## V.1.2 Evolution de la couche smectique

### V.1.2.1 Etude de l'épaisseur de la couche smectique A

Le vecteur de diffusion  $q_0$  correspondant au pic de réflexion (figure 5.2), donne un accès direct au paramètre de distance « d » intercouche :  $q_0 = 2\pi/d$ .

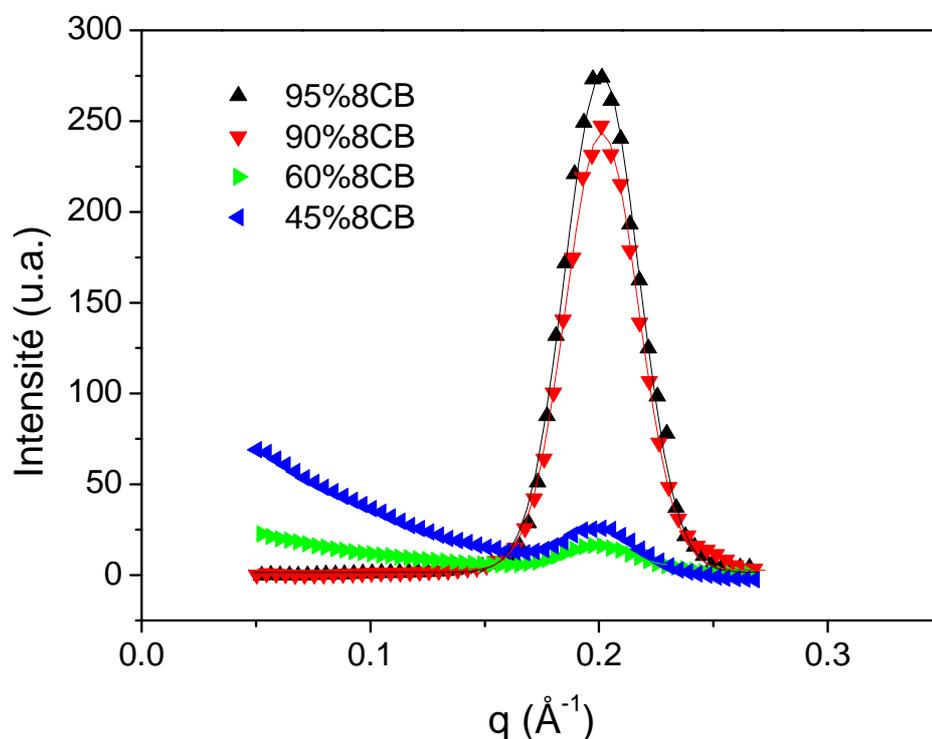


Figure 5.2 : Facteur de structure du 8CB dans la matrice polystyrène dans le domaine du pic de Bragg, sans soustraction du fond.

L'exploitation des diffractions de Bragg permet de suivre l'évolution de la structure smectique A dans la matrice. La figure 5.3 regroupe les grandeurs de taille de la couche smectique en fonction de la température pour plusieurs compositions.

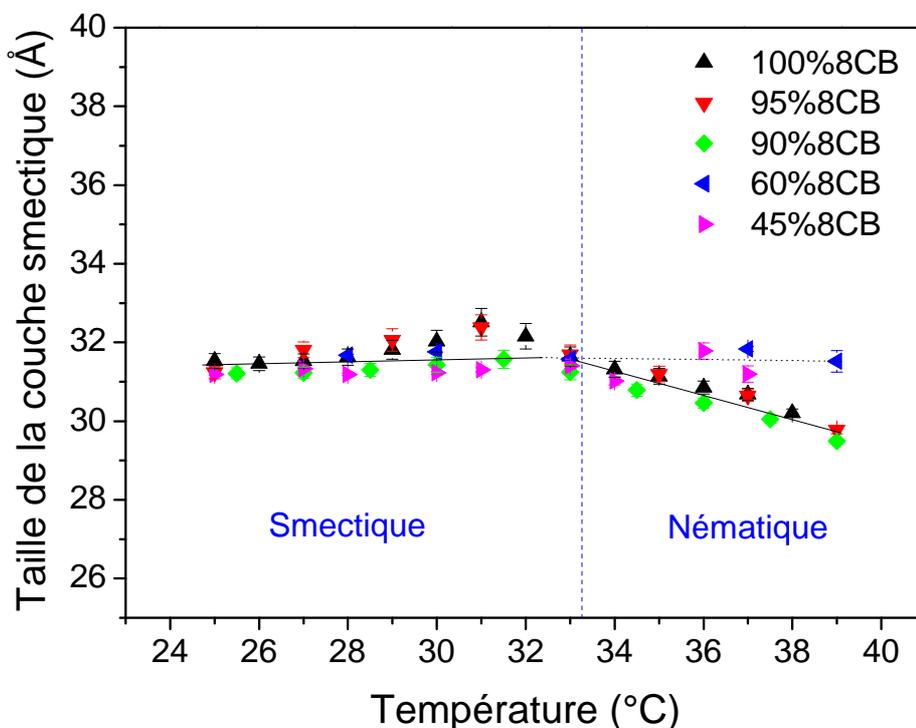


Figure 5.3 : Evolution de l'épaisseur "d" de la couche smectique A du 8CB en fonction de la température dans les domaines smectique et nématique (les traits sont des guides pour les yeux).

Dans la phase smectique, la distance des couches smectique croît légèrement avec l'augmentation de la température<sup>107</sup>. L'énergie d'association dipôle-dipôle diminue à T croissant, autorisant ainsi l'augmentation de d. L'ensemble des échantillons présente grossièrement la même grandeur d'épaisseur, il n'y a pas d'effet de concentration sur les distances des couches. Dans la phase nématique, les pics de Bragg reflète la présence de cluster smectique dans les domaines mésogéniques ou à la surface de contact avec la matrice. Les échantillons 90%, 95% et 100% en 8CB voient leurs structures smectiques évoluées. Pour ces trois compositions, la structure smectique subit différentes contraintes engendrées par les fluctuations thermiques de sorte que les mésogènes passent d'un cas périodique à un état

<sup>107</sup> S. Urban, J. Przedmojski, J. Czub, *Liquid Crystals*, **32**, 5, 619 (2005).

homogène. On observe un comportement différent des échantillons 45% et 60% en 8CB, la structure smectique n'est pas sensible à la température dans ce domaine. Cet effet de dépendance à la concentration est également visible dans l'étude microscopique sous lumière polarisée (cf. § III.I). La traduction de ce phénomène sur la structure se fait en considérant le rapport  $d/l$ , avec " $l$ " la longueur de la molécule du 8CB ( $l = 22,1 \text{ \AA}$ )<sup>108,109</sup>. Ce rapport est inférieur à deux ( $\sim 1,4$ ), typiquement caractéristique d'une interdigitation des groupements polaires<sup>110</sup> (voir figure 5.4) que nous avons également observé dans l'étude spectroscopique IRTF.

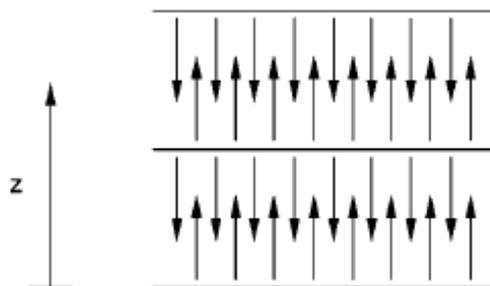


Figure 5.4 : Représentation schématique de la structure smectique A du 8CB. Les molécules de 8CB sont représentées par les flèches dont la tête correspond au groupement cyano<sup>29</sup>.

Le rapport  $d/l$  est donné pour les compositions 90% et 60% en 8CB à la figure 5.5. La différence de comportement entre les deux types de confinement est claire, dans la phase nématique la structure des couches smectiques du 8CB semble apparaître rapidement lors du refroidissement de l'échantillon alors que la couche smectique de l'échantillon 90%8CB débute sa formation par une forme contractée de la phase smectique où l'ordre augmente avec la diminution de la température.

<sup>108</sup> G.J. Brownsey, A.J. Leadbetter. *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 1608 (1980).

<sup>109</sup> H.J. Coles, C. Strazielle. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **49**, 259 (1979).

<sup>110</sup> Y. Lansac, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Physical Review E*, **64**, 051703 (2001).

Ces deux échantillons sont le siège, en phase nématique, de fluctuations des couches smectiques générées par deux types de déformations élastiques<sup>111</sup> (figure 5.6) :

- Courbure des couches lors duquel l'espacement des couches est maintenu : constante de rigidité  $K$  (figure 5.6.a).
- Compression et dilatation des couches : constante  $B$  (figure 5.6.b).

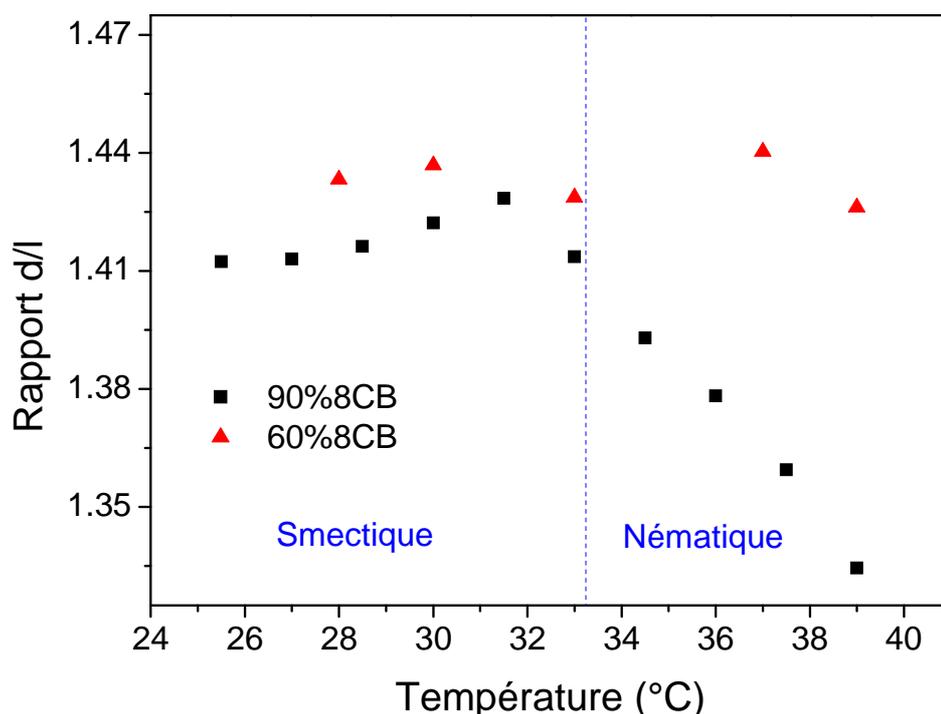


Figure 5.5 : Variation de la couche smectique A lors du refroidissement des échantillons 90% et 60% en 8CB.

L'énergie de ces deux effets s'exprime par la densité d'énergie libre de Landau-De Gennes :

$$f = \frac{1}{2} B \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} K \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 \quad (\text{V.1})$$

Lors de la formation des clusters de smectique en phase nématique, la déformation des couches par courbure pourrait jouer un rôle majeur dans les systèmes confinés des échantillons 60% et 45% en 8CB, puisque dans cette configuration la distance entre deux

<sup>111</sup> P. M. Chaikin, T.C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, New York (1995).

couches smectiques varie peu. Alors que les fluctuations aléatoires favoriseraient plutôt les déformations par compression et dilatation des couches smectiques dans les systèmes à fortes concentrations en cristal liquides.

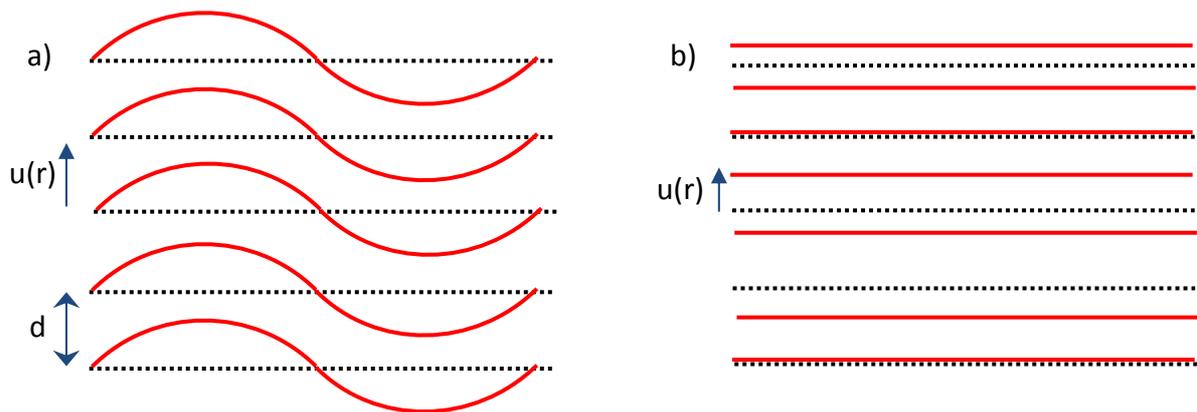


Figure 5.6 : Représentation des fluctuations des couches smectiques par (a) courbure des couches et (b) compression/dilatation des couches.  $u(r)$  est le déplacement des couches depuis la position d'équilibre. En noir, les positions à l'équilibre et en rouge, les fluctuations créées par déformation.

La formation des domaines de smectiques et leurs déformations peuvent être évaluées par une grandeur d'ordre smectique qui est la longueur de corrélation.

#### V.1.2.2 Longueur de corrélation smectique

On vient de voir que le pic de Bragg fournissait des informations sur la structure du smectique, une autre grandeur liée à la densité de l'ordre smectique peut être déduit à partir de la HWHM :  $\xi_s (=2\pi/\text{HWHM})$  la longueur de corrélation<sup>112</sup>. Il estime la distance qui induit localement des perturbations du degré d'ordre smectique. Au dessus de la  $T_{SN}$ , la longueur de corrélation est équivalente à la taille des domaines de smectique.

A la figure 5.7 est montrée l'évolution de la longueur de corrélation suivant la température pour plusieurs compositions 8CB/dPS et le 8CB pur.

<sup>112</sup> P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Oxford (1993).

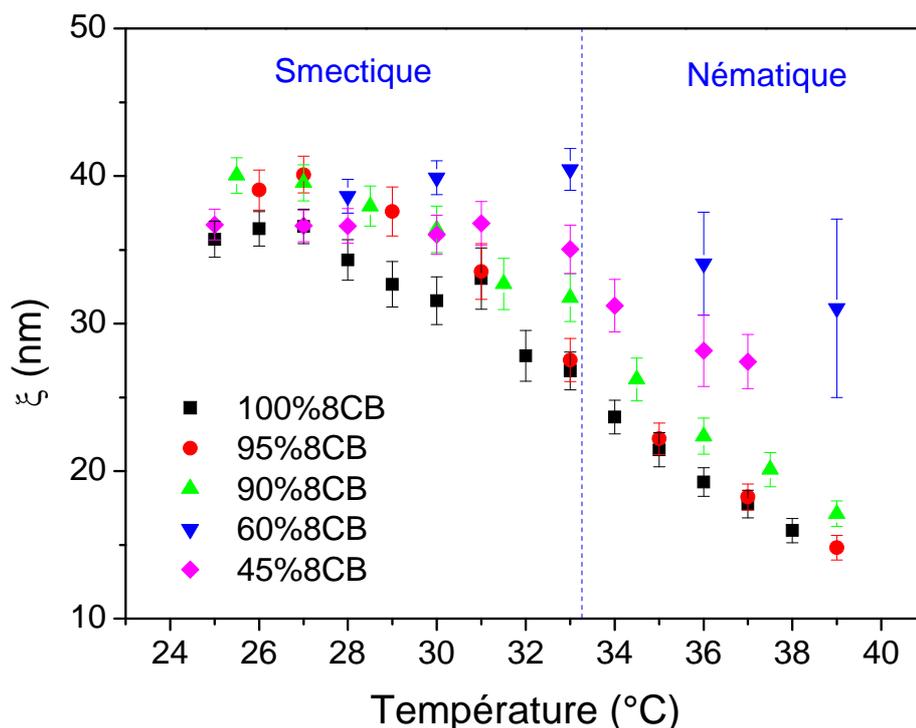


Figure 5.7 : Variation de la longueur de corrélation  $\xi_s$  suivant la température du cristal liquide pur et de plusieurs compositions.

On notera que les erreurs reportées sont des erreurs induits par les ajustements des pics de Bragg par une loi de Lorentz ( $I=I_0/[1+(\xi_s(q-q_0))^2]$ ), il faut garder à l'esprit que le PAXY a une résolution  $\Delta q/q=10\%$  suffisante pour faire l'étude de l'organisation des matériaux tels que les polymères et les cristaux liquides.

Aux faibles températures, l'ensemble des échantillons ont atteint une taille saturée comparable au 8CB pur ( $\sim 37$  nm). Par contre, en phase nématique il y a deux comportements distincts : les domaines smectiques des compositions 90% et 95% en 8CB croient à l'identique du 8CB pur lors du refroidissement ; tandis que les échantillons 45% et 60% en 8CB présentent des dimensions de domaines smectiques bien supérieures et leurs tailles évoluent très peu. Ce phénomène pourrait expliquer en partie, les observations à ces concentrations, du rapprochement en température de la  $T_{SN}$  et de la  $T_{NI}$  observé par microscopie et analyse calorimétrique. Dans l'ensemble, ces grandeurs restent bien inférieures aux dimensions des domaines de cristal liquide dont le diamètre minimum est approximativement  $0,95\mu\text{m}$  (cf. §III.2.1).

Des chercheurs<sup>113</sup> ont étudié le confinement du 8CB dans des verres de porosité contrôlée ( $\sim 0,2\mu\text{m}$ ) traité pour qu'un ancrage du cristal liquide à la surface soit homéotrope, soit planaire. Ils ont utilisé la notion de rayon effectif du vide  $R_v$ : zone entre des domaines smectiques où l'ordre smectogène est réduit voir inexistant. Lorsque l'échantillon est en phase smectique, le 8CB confiné se comporte comme le 8CB pur, ils déduisent que le rapport  $R_v/\xi_s \gg 1$ . Notre système en phase smectique adopte un comportement similaire au 8CB pur, cela semble indiquer que le rayon effective du vide  $R_v$  soit de grande importance quelque soit la composition du composite et malgré l'application d'un champ magnétique.

### V.1.2.3 Bilan

Pour récapituler, la formation des smectiques dans le système 8CB/ dPS, peut se résumer au scénario suivant. Lors du refroidissement depuis la phase homogène du matériau, deux catégories de phénomènes apparaissent en fonction de la concentration :

- Aux fortes concentrations de mésogène : dans la phase nématique, les fluctuations aléatoires induisent la formation de clusters de smectique qui croient linéairement comme dans le cas du 8CB pur. Dans la phase smectique, ces domaines atteignent une taille limite inférieure au domaine ségrégé en générant plusieurs défauts de structures.
- Aux faibles concentrations de mésogène : dans la phase I+I, des petits domaines apparaissent en induisant une amplification de la surface de contact. A partir de la phase nématique, une dynamique élastique (accompagnée d'interactions intermoléculaire ?) prend effet et contribue à la formation de domaine de smectique avec des déformations élastiques dominant de courbure créées par les contraintes géométrique.

## V.2 Caractérisation structurale de la matrice

L'analyse fine de la structure polymérique se fait dans un domaine de diffusion plus petit dont les vecteurs de diffusions  $q$  sont compris entre  $0,005$  et  $0,045 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour ce faire, les conditions de travail sur le PAXY correspondent à une distance  $D$  entre l'échantillon et le détecteur de  $6\text{m}$  pour une longueur d'onde des neutrons de  $8\text{ \AA}$ . Cette configuration implique

<sup>113</sup> S. Kralj, A. Zidanšek, G. Lahajnar, S. Žumer, R. Blinc, *Physical Review E*, **62**, 1, 718 (2000).

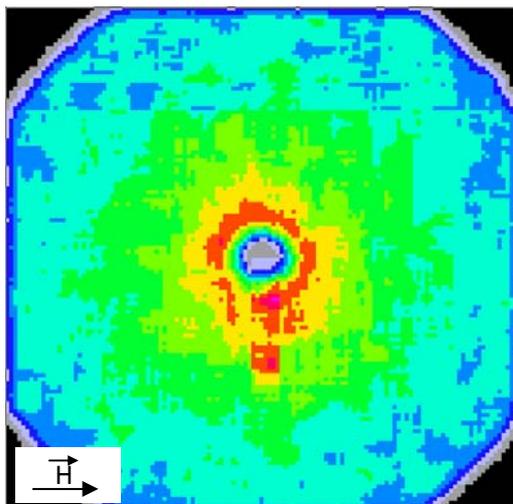
un nombre réduit de neutrons captés par le détecteur et, donc le temps d'acquisition (en moyenne 2 heures pour une température) s'en trouve beaucoup plus rallongé par rapport à l'étude aux plus petits angles. Pour cette raison, l'étude de la composition 45% en 8CB n'a pas été réalisée par manque de temps.

### **V.2.1 Description des spectres de diffusion de neutrons**

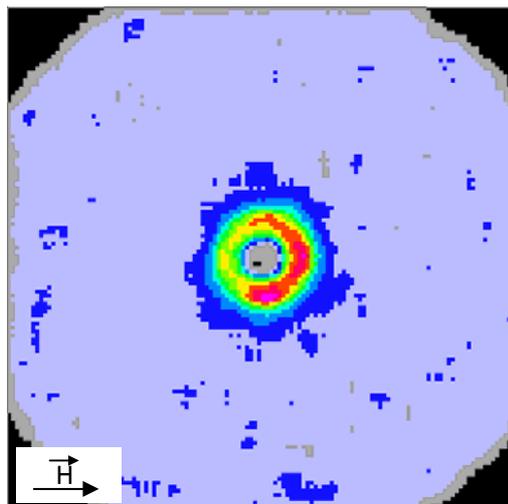
Les échantillons sont exposés à un champ magnétique de un Tesla durant tous le processus d'acquisition. Avant toute mesure de diffusion de neutrons, les échantillons sont chauffés en phase isotrope est maintenu 10 minutes dans cette état. L'acquisition se fait alors pendant la rampe de refroidissement.

En phase homogène où le polymère et le cristal liquide sont isotropes, le spectre de diffusion montre une diffusion centrale (zone rouge – jaune) très élargie pour les deux compositions comme le montre les figure 5.8.a et 5.8.c. Cette diffusion devient plus intense aux plus petits angles (figure 5.8.b et 5.8.d) en phase smectique du 8CB. Aucune anisotropie n'est constatée au niveau des spectres pour cette gamme de  $q$ , quelque soit la température ; l'exemple de regroupement d'un spectre de neutron de façon parallèle et perpendiculaire au champ magnétique  $H$  est donné en figure 5.9.

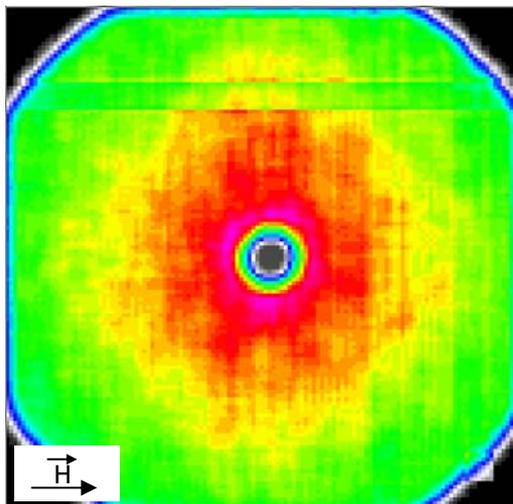
a) 90%8CB (isotrope)



b) 90%8CB (smectique)



c) 60%8CB (isotrope)



d) 60%8CB (smectique)

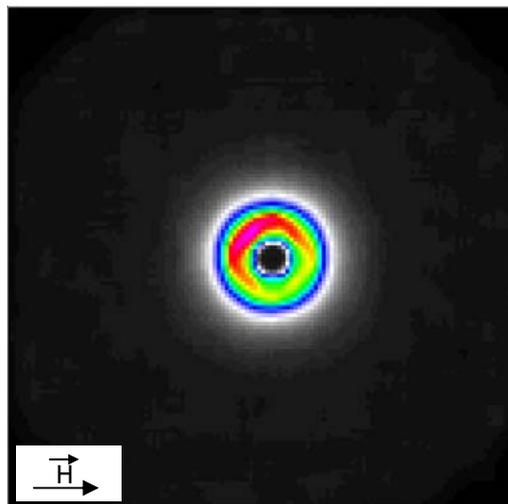


Figure 5.8 : Spectres de diffusion de neutrons de l'échantillon 90% 8CB/10% dPS (a et b) et du mélange 60% 8CB/40% dPS (c et d) en phase isotrope et smectique.

Qualitativement, on peut en déduire que la structure polymérique n'adopte aucune géométrie orientée suivant le champ magnétique. Comme on l'a remarqué dans l'étude IRTF, un ancrage fort du cristal liquide à la surface du polymère n'est pas observé ici, ce qui nous permet de penser que les interactions intermoléculaires autorisant un ordre partiel au niveau de la surface de contact sont négligeables. Cependant, on constate une nette différence du passage d'une phase homogène à un domaine biphasique suggérant l'apparition ou la disparition de phénomènes liés à la structure même de la matrice.

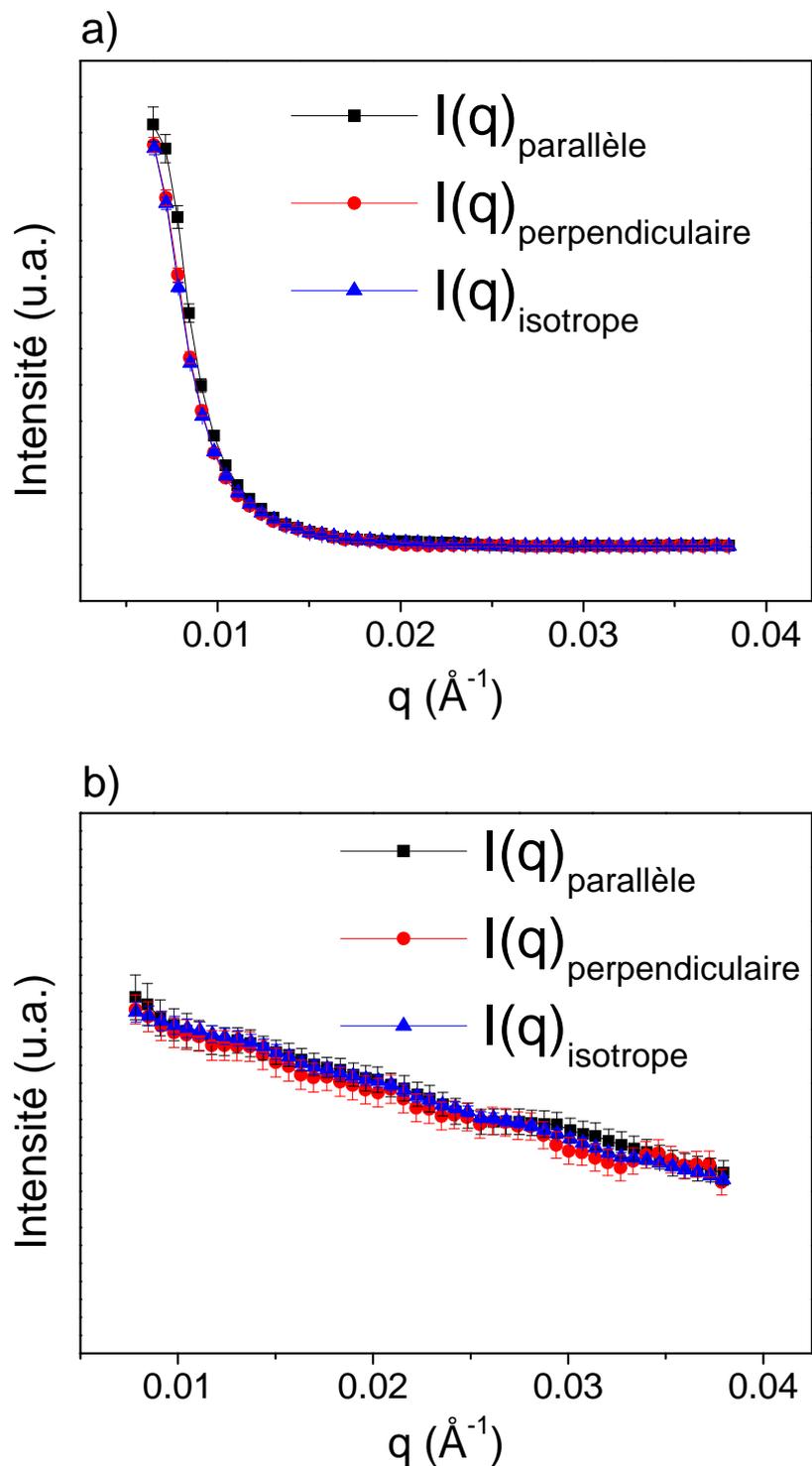


Figure 5.9 : Regroupement des spectres de diffusion de neutrons selon trois possibilités : parallèlement, perpendiculairement au champ magnétique et sur l'ensemble du spectre du composite 75% en 8CB à 40°C (a) et 70°C (b). On note l'absence de différence de l'intensité selon le mode de regroupement.

## V.2.2 Etude structurale du polystyrène en phase isotrope

### V.2.2.1 Forme et rayon de giration du polystyrène en phase isotrope

Afin d'avoir des éléments de comparaison sur les grandeurs des objets, le rayon de giration du polystyrène sera déterminé pour une concentration de 75% en 8CB.

Pour rappel, l'intensité évolue avec la masse molaire  $M_w$  du polymère. Le développement du premier ordre aux petits  $q$  de l'intensité diffusée d'une solution diluée s'écrit :

$$\left( \frac{Kc}{I(q)} \right)_{q \rightarrow 0} = \left( \frac{1}{M_w} + 2A_2 \right) \frac{1}{P(q)} ; \quad qR_g \leq 1 \quad (\text{V.2})$$

Avec  $K$  le facteur de contraste,  $c$  la concentration en polymère de masse molaire  $M_w$ ,  $A_2$  le coefficient de Viriel et  $P(q)$  le facteur de forme de la particule

Dans le cas d'une solution diluée en bon solvant,  $A_2$  est négligeable. La relation (V.2) devient alors :

$$I(q) = KcM_w * P(q) \quad (\text{V.3})$$

L'information décrivant la forme de l'objet se trouve dans le facteur de forme  $P(q)$ . Il existe deux méthodes pour déterminer le rayon de giration d'une particule. Aux petites valeurs de  $q$ , le développement du facteur de forme  $P(q)$ , si les effets de concentration sont négligés, s'écrit<sup>114</sup> dans le domaine de Guinier  $qR_g \leq 1$  :

$$P(q) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} ; \quad qR_g \leq 1 \quad (\text{V.3'})$$

Dans le domaine de Guinier, deux approximations du développement de l'équation V.3' sont utilisées :

- Approximation de Zimm :

<sup>114</sup> A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley Interscience, New-York (1955).

$$\frac{1}{P(q)} \approx 1 + \frac{q^2 Rg^2}{3} \quad (\text{V.4})$$

Qui décrit les objets linéaires (polymères, bâtons) dans un domaine  $qRg \leq 2$  plus large que le strict domaine de Guinier  $qRg \leq 1$ .

- Approximation de Guinier :

$$P(q) \approx \exp\left(-\frac{q^2 Rg^2}{3}\right) \quad (\text{V.5})$$

Qui est applicable pour les particules compactes (sphères, cylindre trapus) et dans un domaine également plus large  $qRg \leq 2$ .

Dans les deux cas, le rayon de giration est facilement déterminer par ajustement. On peut donc utiliser ces deux relations pour ajuster une expérience afin d'en déterminer la forme des objets et le rayon de giration, le meilleur ajustement établira une première description de notre système en phase isotrope. La représentation en  $1/I$  vs.  $q^2$  est généralement préférée, dans notre étude la représentation en  $I$  vs.  $q$  est suffisante pour distinguer le meilleur ajustement.

Le système 75% 8CB/ 25% dPS 0 75°C est utiliser comme modèle de description reflétant l'ensemble des autres compositions. La figure 5.10 regroupe les éléments de comparaison entre les deux ajustements par les relations V.4 et V.5.

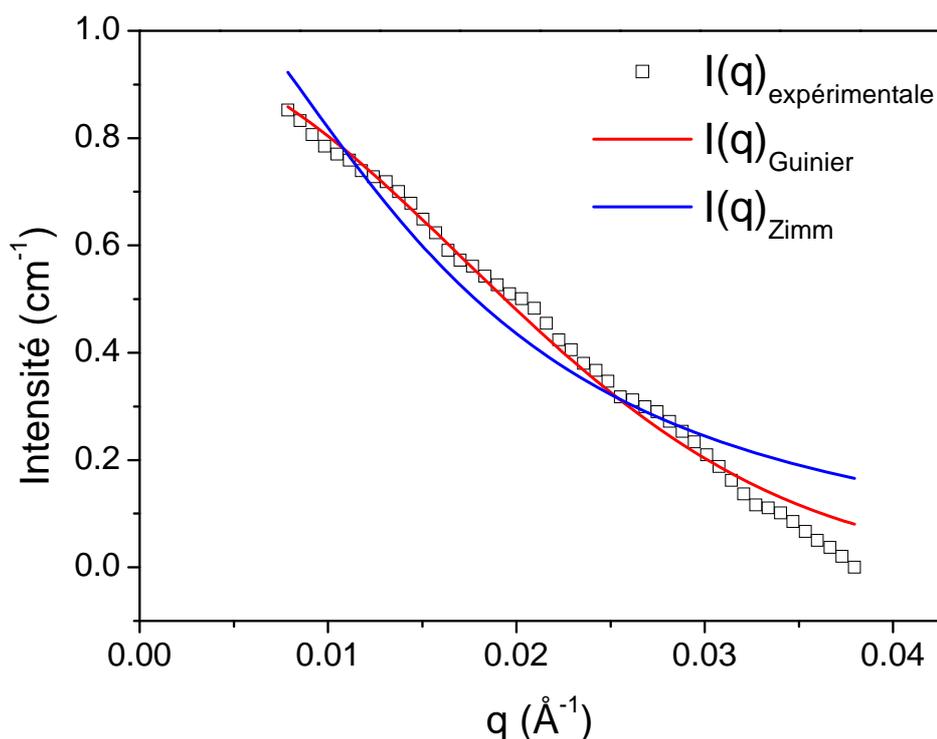


Figure 5.10 : Diffusion cohérente du système 75% 8CB/25% dPS à 75°C ajustée par les modèles de Guinier ( $R_g = 72 \text{ \AA}$ ) et Zimm ( $R_g = 112 \text{ \AA}$ ).

Il est clair que l'ajustement par le modèle de Guinier donne une meilleure approche des points expérimentaux, le rayon de giration du polystyrène est proche de celui donné dans la littérature<sup>115</sup> d'une solution semi-diluée de polystyrène dans un bon solvant (toluène), c'est-à-dire  $74 \text{ \AA}$  alors que le modèle de Zimm s'en écarte sensiblement. Les objets en phase isotrope à 75°C sont, d'après l'approximation de Guinier, de la forme sphérique.

Le tableau V.1 donne les rayons de giration calculés par le modèle de Guinier et concernant le composite 75% en 8CB. Globalement le rayon de giration est proche de la valeur donnée pour le polystyrène dans la littérature, toutefois on constate une légère augmentation du  $R_g$  à l'approche du domaine biphasique. On constate également une augmentation de l'intensité  $I(q=0)$  avec la décroissance de la température.

<sup>115</sup> J. S. Pedersen, P. Schurtenberger, *J. Polym. Sci.*, **B42**, 3081 (2004).

Température (°C)	75	70	65	60
Rg (Å)	72	71	74	80
Io (cm <sup>-1</sup> )	0,95	1,33	2,14	4,05

Tableau V.I : Paramètres d'ajustement du modèle de Guinier pour l'échantillon 75% 8CB/25% dPS en phase homogène.

Or d'après l'équation V.3, nous avons :

$$I(q = 0) = KcM_w \quad (\text{V.6})$$

Puisqu'à aucun moment l'échantillon n'a été modifié lors du processus d'acquisition et avec K et c constants, il apparaît que la masse molaire  $M_w$  ne correspond plus à celle d'une chaîne isolée mais plutôt à un assemblage de chaînes par enchevêtrement. Il semblerait qu'il y ait une dépendance à la température avec une température critique à partir de laquelle le processus d'enchevêtrement des chaînes polymères soit favorisé. C'est là, un premier mécanisme qui met en évidence, en phase homogène, des fluctuations de concentrations. Il nous faut donc utiliser un paramètre pour en déterminer les caractéristiques. Dans les sections suivantes, on s'efforcera à évaluer ce paramètre décrivant les fluctuations de concentration dans les domaines homogène et biphasique.

#### V.2.2.2 Fluctuations de concentration en phase isotrope

Pour des systèmes mixtes de polymère et de cristal liquide, l'intensité diffusée peut être décrite par deux modes de fluctuation de concentration respectivement dynamique et statique (théorie de Debye-Bueche)<sup>116, 117</sup> :

$$I(q) = I_{\text{dyn}}(q) + I_{\text{stat}}(q) = \frac{A}{1 + q^2 \xi^2} + \frac{B}{(1 + q^2 \ell^2)^2} \quad (\text{V.7})$$

<sup>116</sup> M. Takenaka, H. Shimizu, S. Nishitsuji, H. Hasegawa, *Macromolecules*, **39**, 6229 (2006).

<sup>117</sup> P. Debye, A.M. Bueche, *J. Appl. Phys.* **20**, 518 (1949).

Avec  $A$  la fluctuation thermique et  $B$  la fluctuation de concentration statique, ces deux paramètres sont des facteurs d'amplitude.  $\xi$  est la longueur de corrélation dynamique des réseaux et  $\ell$  est la longueur de corrélation statique.

Takenaka *et al.*<sup>10</sup> ont proposé que ces deux modes de fluctuations de concentrations étaient induits par la compression osmotique du composite polymère – cristal liquide pour  $\xi$  avec une dépendance à la température en  $T^{-1/0,62}$  et d'autre part, par les fluctuations d'orientation des molécules de cristal liquide pour  $\ell$  indépendant de la température. Dans nos mélanges, on a constaté par ajustement des spectres avec l'équation V.7 que  $\ell$  est très grand devant  $\xi$  et donc le deuxième terme devient négligeable. Cela signifie que les fluctuations de concentration liées à l'orientation se font à grande échelle comparées à  $\xi$ . L'équation V.7 se réduit à l'expression d'Ornstein-Zernike :

$$I(q) = \frac{A}{1 + q^2 \xi^2} \quad \text{pour } q\ell \gg 1 \quad (\text{V.8})$$

Ainsi l'équation d'Ornstein-Zernike caractérise les fluctuations thermiques de concentration au sein des systèmes semi-dilués de polymère.

Un exemple d'ajustement des spectres de diffusion cohérente du système 90% 8CB/10% dPS à plusieurs températures est présenté à la figure 5.11. Le mode de fluctuation thermique décrit par le modèle d'Ornstein-Zernike convient parfaitement à nos systèmes, et l'hypothèse faite sur les grandes dimensions de  $\ell$  en phase homogène semble être adapté puisqu'à la différence des expériences de Takenaka *et al.* , qui ont travaillé avec diffusion des rayons X aux petits angles, la soustraction de la diffusion incohérente des hydrogènes du 8CB n'est pas parfaite et occasionne une gêne.

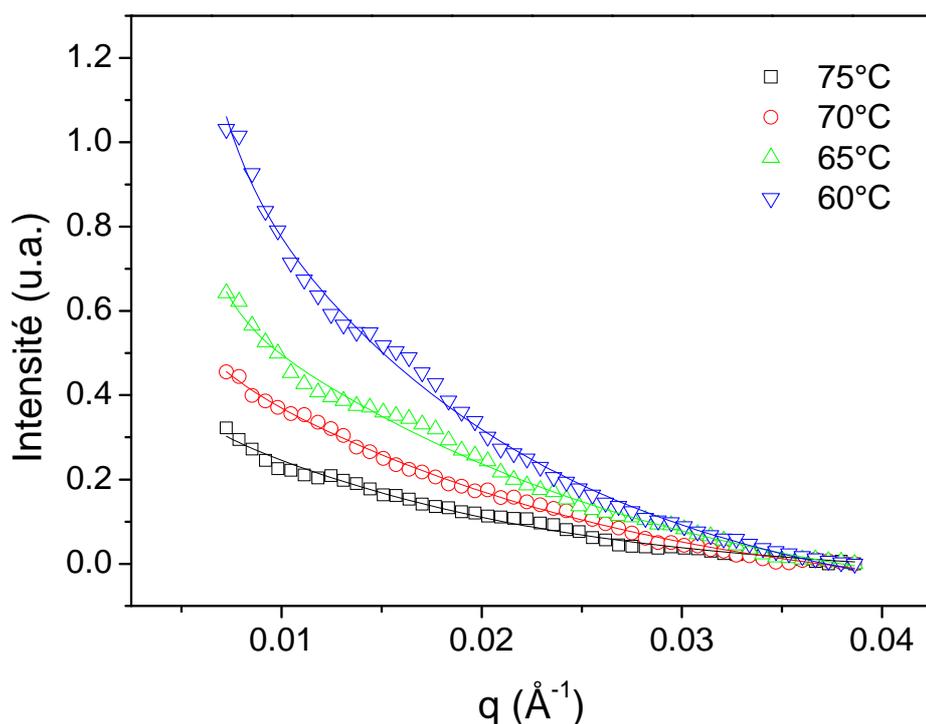


Figure 5.11 : Diffusion cohérente du système 90% 8CB/10% dPS à plusieurs températures ajustée par par la relation V.8 d'Ornstein-Zernike : en symbole vide les points expérimentaux et en trait continu l'ajustement.

L'évolution de la longueur de corrélation  $\xi$  en fonction de la température est montrée dans la figure 5.12 pour plusieurs compositions et en phase homogène. Les fluctuations de concentration évoluent peu entre 75°C et 65°C, elles commencent à diverger en dessous de 65°C et on constate un effet de composition sur les longueurs de corrélation. En effet, le composé 60% en 8CB tend vers une taille de 36 Å à 55°C alors que les compositions riches en 8CB donnent des grandeurs bien supérieures oscillantes entre 65 Å et 95 Å. Le fait d'enrichir le matériel en polymère, on contribue à la densification de la structure de la matrice et implicitement le maillage du réseau d'enchevêtrement augmente d'où la diminution de la longueur de corrélation induit par les fluctuations thermiques. On rappelle qu'à côté de ces dimensions, il existe des structures décrit par 1 mais que celles-ci étant trop grandes, deviennent négligeables par l'utilisation de la relation V.7.

Il serait intéressant de voir ce que devient ces phénomènes dans le domaine biphasique et d'évaluer l'apport de la longueur  $l$  dans l'architecture final.

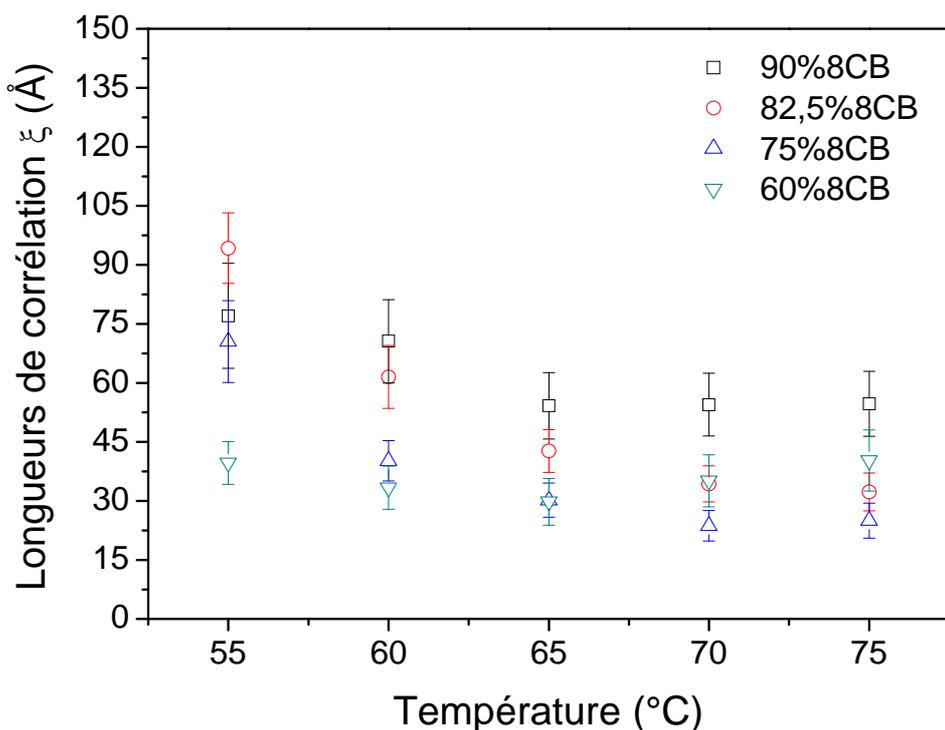


Figure 5.12 : Longueur de corrélation  $\xi$  en fonction de la température pour les systèmes 90%8CB/10%dPS, 82,5%8CB/17,5%dPS, 75%8CB/25%dPS et 60%8CB/40%dPS à  $T > T_{\text{spinodale}}$ .

### V.2.3 Etude structurale du polystyrène dans le domaine biphasique

A une température supérieure à la température de la spinodale, c'est la longueur de corrélation  $\xi$  qui est observable par diffusion de neutrons dans cette gamme de  $q$ . Dans le domaine biphasique, la relation V.7 regroupant les deux modes de fluctuations dynamique et statique, est utilisé pour cette fois-ci mettre en évidence le phénomène prédominant.

La figure 5.13 montre les intensités de diffusion cohérente dans le domaine biphasique du composé 90% en 8CB ajusté par la relation V.7. L'allure de la courbe de diffusion change radicalement de celle à  $T > T_{\text{spinodale}}$  (voir figure 5.11), aux grands  $q$  le signal est plat alors qu'aux petits  $q$  la diffusion est intense. Cette différence se traduit mathématiquement par une diminution drastique du facteur d'amplitude  $A$  correspondant au mode d'Ornstein-Zernike, le paramètre  $\xi$  devient donc insignifiant. Cette valeur quasi nul du facteur  $A$  a été constaté par nos ajustements. La longueur de corrélation  $\ell$  induit par les fluctuations d'orientation du

crystal liquide devient le paramètre majeur décrivant la structure et est donnée par la relation de Debye-Bueche :

$$I(q) = \frac{B}{(1 + q^2 \ell^2)^2}$$

(V.9)

Cette équation convient parfaitement à la remonté brusque de l'intensité aux petits  $q$  comme on peut l'observer à la figure 5.13.

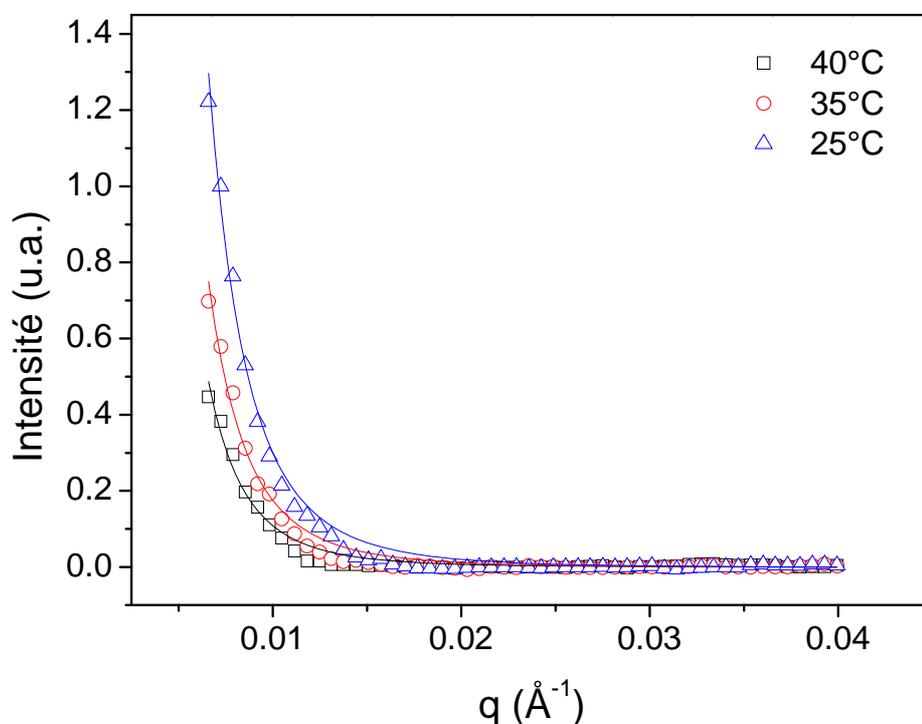


Figure 5.13 : Diffusion cohérente du système 90% 8CB/10% dPS à plusieurs températures ajustée par la relation V.7 : en symbole vide les points expérimentaux et en trait continu l'ajustement.

L'ensemble des ajustements des points expérimentaux par l'équation V.9 sont rassemblés à la figure 5.14. Effectivement la longueur de corrélation est plus élevée que  $\xi$ , environ six fois plus grande. Les barres d'erreurs étant trop importantes, on ne peut pas en tirer des effets de la composition du mélange sur la taille de ces objets. Néanmoins avec une dimension moyenne de 350 Å, les fluctuations de la concentration induit par le mode Debye-Bueche sont

clairement dominantes. Il est intéressant de noter la proximité des valeurs des longueurs de corrélations des phases smectiques  $\xi_s$  (voir figure 5.7) et des longueurs  $\ell$  induites par l'orientation des molécules de mésogènes. Ce n'est pas étonnant puisque ces deux grandeurs touchent directement à l'organisation du 8CB.

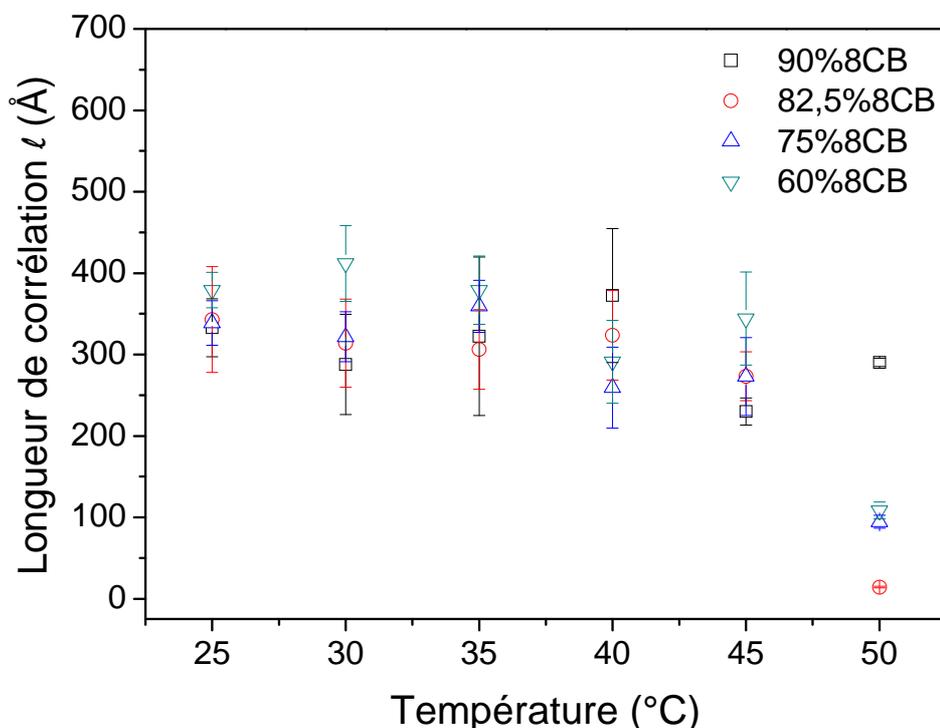


Figure 5.14 : Longueur de corrélation  $\ell$  en fonction de la température pour les systèmes 90%8CB/10%dPS, 82,5%8CB/17,5%dPS, 75%8CB/25%dPS et 60%8CB/40%dPS à  $T < T_{spinodale}$ .

#### V.2.4 Bilan

L'analyse qualitative des spectres de diffusion de neutrons du système 8CB/dPS sous un champ magnétique de 1 Tesla établit une absence d'organisation orientée du polymère. L'étude de la diffusion cohérentes des neutrons a permis de révéler la structure du polymère en phase isotrope et d'identifier un phénomène prédominant qui régit l'architecture du matériau dans le domaine biphasique. Ainsi, le rayon de giration a été calculé pour être proche de celle évoqué dans la littérature (74 Å) avec un formalisme qui démontre une structure du polymère en configuration compacte. On montre que la masse molaire, à concentration fixe, d'une chaîne isolée évolue très vite avec la température pour finalement correspondre à des

chaînes enchevêtrées. L'application d'une relation couplant les modes de fluctuations de concentration d'Ornstein-Zernike et de Debye-Bueche, dévoile des tailles de l'ordre de 50 Å induites par la compression osmotique à  $T > T_{spinodale}$  et des dimensions proches de 350 Å liées à l'orientation des molécules de cristal liquide dans le domaine biphasique.

## CHAPITRE VI

---

# POLYMERISATION DU 2-ETHYLHEXYL ACRYLATE ET INFLUENCE DU 8CB DANS LES MECANISMES DE REACTIONS

L'étude de l'influence de la méthode de préparation TIPS sur la forme du diagramme de phases a permis de révéler l'importance de l'organisation moléculaire durant tous le processus de refroidissement. Ainsi, on a pu identifier plusieurs paramètres physico-chimiques agissant sur la matière et qui sont rarement considérés dans les modèles mathématiques décrivant le diagramme de phase :

- Le confinement du milieu ;
- la cinétique de croissance des domaines mésogènes ;
- la capacité à former des interactions intermoléculaires à  $T > T_{\text{spinodale}}$  et à  $T < T_{\text{spinodale}}$  : CL-CL, CL-polymère et polymère-polymère ;

Dans cette partie, on se propose d'étudier la polymérisation d'un acrylate en milieu homogène avec le cristal liquide afin de révéler les éléments qui contribuent à l'établissement final du diagramme de phases par la méthode PIPS. La polymérisation radicalaire est le procédé industriel le plus utilisé pour la conception de film PDLC. Dans ce chapitre, l'irradiation UV sera la source génératrice de radicaux à partir de photoamorceur.

### VI.1 Mécanismes et cinétique de polymérisation

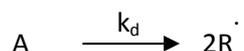
#### VI.1.1 Mécanismes

La formation d'une simple liaison chimique entre deux monomères s'effectue par l'ouverture de la double liaison entre deux carbones de la fonction acrylate. Cette rupture est

provoquée par réaction avec des radicaux. Une réaction de polymérisation radicalaire est décrite par trois étapes<sup>118</sup> : amorçage, propagation et terminaison.

#### a) Amorçage

Elle s'effectue en deux étapes dont la première consiste en la formation de radicaux. Un radical étant une molécule organique contenant un électron non apparié. Les radicaux sont généralement considérés comme des espèces instables à cause de leur très courte durée de vie. La décomposition homolytique d'un amorceur (A) est la manière la plus usuelle de produire des radicaux (R<sup>•</sup>). Cette décomposition peut être thermique ou photochimique (généralement un rayonnement ultraviolet mais aussi un faisceau d'électrons) :



$k_d$  est la constante de vitesse de dissociation.

Nous avons utilisé comme photoamorceur le Darocur 1173 (voir II.1.2.2). Le mécanisme de décomposition de cette molécule est représenté sur la figure 6.1 :

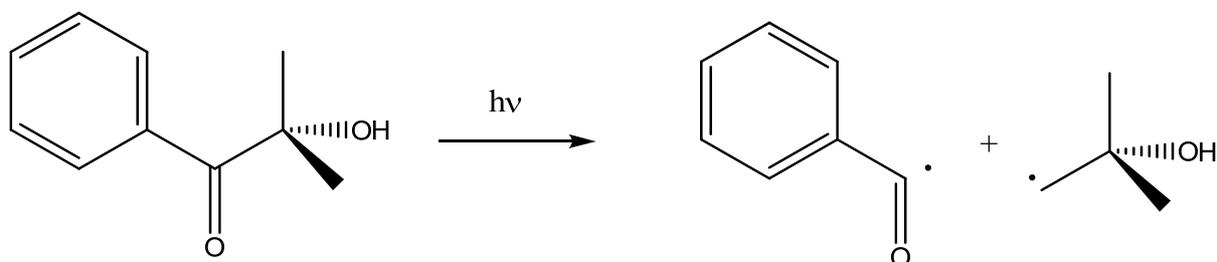


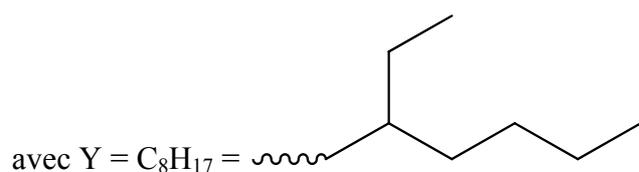
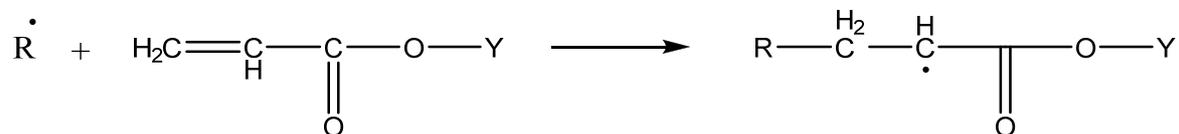
Figure 6.1 : Mécanisme de décomposition du photoamorceur 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propanone (Darocur 1173) sous irradiation UV.

La seconde étape de l'amorçage implique l'addition du radical à la première molécule de monomère (M).



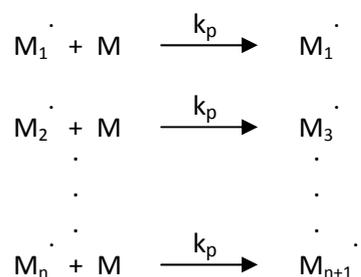
<sup>118</sup> G. Moad, D.H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization*, Elsevier (2006).

Dans le cas d'un monomère de type acrylate l'addition du radical va se produire grâce à l'ouverture de la double liaison C=C. Ce mécanisme est tel qu'après addition du radical l'espèce produite est également radicalaire :



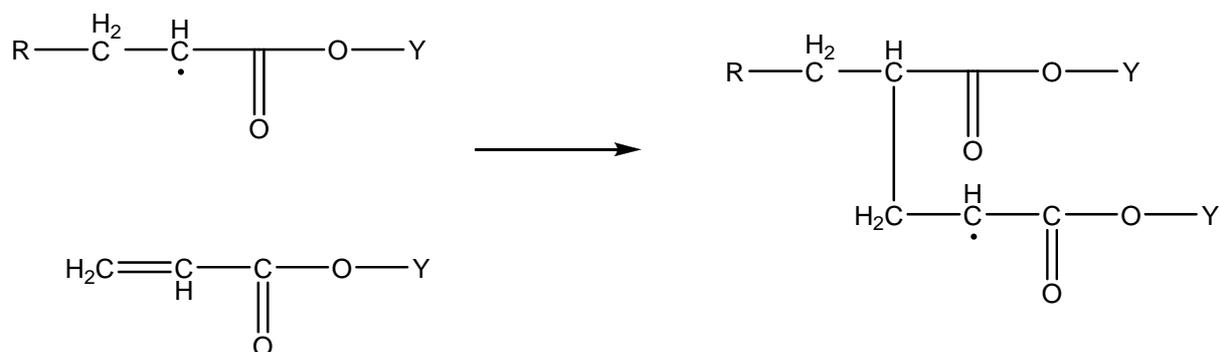
### b) Propagation

Cette étape consiste en la croissance de l'espèce  $\text{M}_1^\cdot$  par l'addition successive d'un large nombre de monomère (M).



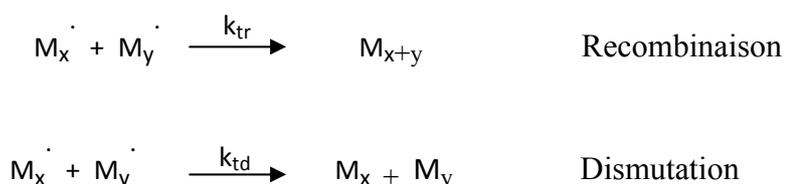
La constante de vitesse de propagation est donnée par  $k_p$ .

Comme pour le radical de l'amorceur, l'addition d'un monomère à la chaîne de polymère en croissance va se faire par l'ouverture de la liaison  $\pi$  C=C :



## c) Terminaison

La propagation conduit, très rapidement, à la formation d'un polymère à haut poids moléculaire. A un certain point la chaîne polymère s'arrête de croître. La réaction de terminaison peut se faire soit par recombinaison soit par dismutation :



D'autres réactions peuvent avoir lieu, on les appelle les réactions de transfert car dans ce cas le radical est transféré à d'autres centres réactifs comme le solvant, le monomère, le polymère (réaction intra ou intermoléculaire), des impuretés...

Cette situation sera traitée plus loin dans ce chapitre.

**VI.1.2 Modèle cinétique de la polymérisation radicalaire**

Chaque étape de la polymérisation radicalaire est décrite par un modèle cinétique. Les équations cinétiques sont établies en considérant que les différentes réactions impliquées dans le processus de polymérisation radicalaire, sont du premier ordre pour chacune des espèces réactives (ce qui d'ailleurs a été établi expérimentalement).

Pour l'étape d'amorçage :

$$v_d = -\frac{d[A]}{dt} = k_d[A] \quad (\text{VI.1})$$

$$v_a = +\frac{d[M_1^\cdot]}{dt} = k_a[R^\cdot][M] \quad (\text{VI.2})$$

Comme la réaction de dissociation de l'amorceur représente la phase lente de l'amorçage, c'est elle qui détermine la cinétique globale de cette étape:

$$v_a = 2fk_d[A] \quad (\text{VI.3})$$

Avec

- f: efficacité de l'amorceur à produire des radicaux.
- le coefficient 2 prenant en compte la formation simultanée de deux radicaux  $R^\cdot$  par décombinaison d'une seule molécule d'amorceur.

On admet que la constante de vitesse de propagation  $k_p$  est quasi indépendante du degré de polymérisation. Et vu que toutes les molécules monomères sont consommées lors de la propagation - sauf une par chaîne (celle impliquée dans l'amorçage)- la vitesse de propagation  $v_p$  peut être assimilée à la vitesse globale de polymérisation :

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_p = k_p[M_n^\cdot][M] \quad (\text{VI.4})$$

Les équations cinétiques s'écrivent de la même manière pour une terminaison par recombinaison ou par dismutation :

$$v_{tr} = 2k_{tr}[M^\cdot]^2 \quad (\text{VI.5})$$

$$v_{td} = 2k_{td}[M^\cdot]^2 \quad (\text{VI.6})$$

Il a été établi expérimentalement que le nombre de chaînes en croissance reste approximativement constant au cours de la réaction.  $[M^\cdot]$  est alors déterminé à partir de l'hypothèse de l'état quasi stationnaire,  $d[M^\cdot]/dt = 0$  et par conséquent  $v_a = v_t$  et donc :

$$[M^\cdot] = \sqrt{\left(\frac{fk_d[A]}{k_t}\right)} \quad (\text{VI.7})$$

En combinant les relations VI.4 et VI.7, la vitesse de propagation devient :

$$v_p = \sqrt{\left(\frac{fk_d k_p^2}{k_t}\right)} [M][A]^{1/2} = k'[M][A]^{1/2} \quad (\text{VI.8})$$

Avec

$$k' = \sqrt{\left(\frac{fk_d k_p^2}{k_t}\right)} \quad (\text{VI.9})$$

En intégrant l'équation VI.8, il devient possible de déterminer l'évolution de la concentration en monomères en fonction du temps :

$$[M]_t = [M]_{t=0} \exp(-k't) \quad (\text{VI.10})$$

L'ordre de la cinétique de polymérisation est un, ce qui veut dire que la vitesse de polymérisation dépend linéairement de la concentration en monomères. En utilisant les relations VI.10 et VI.12, on peut déterminer la constante de vitesse  $k'$  à partir de l'évolution du taux de conversion en fonction du temps :

$$\tau(t) = 1 - \exp(-k't) \quad (\text{VI.11})$$

Cette relation obéit à une loi exponentielle, son utilisation est donnée plus bas.

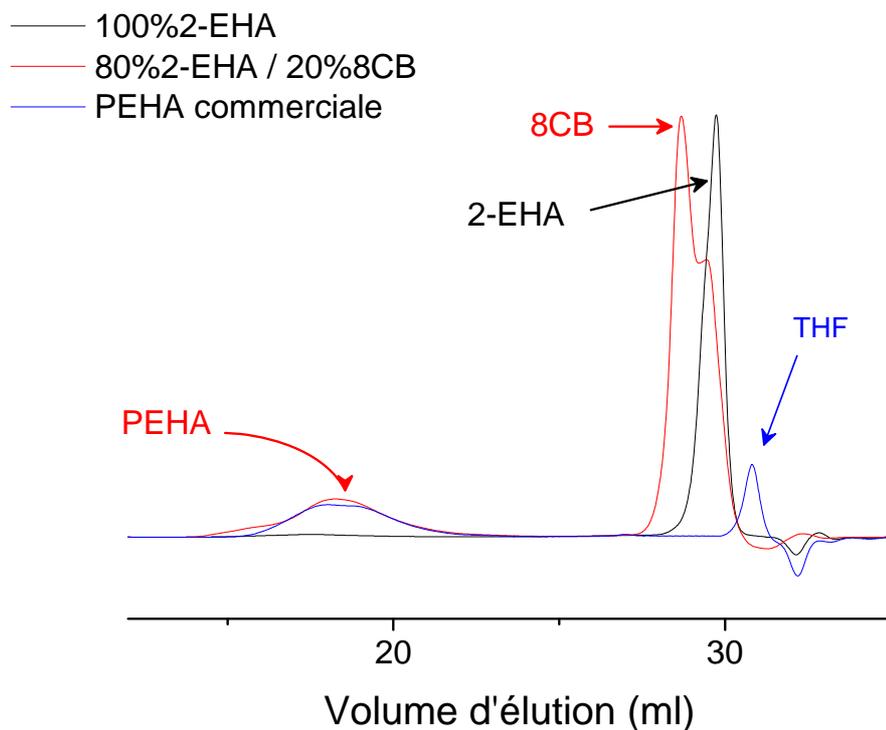
## VI.2 Analyse chromatographique par perméation de gel

Nous avons choisit de réaliser l'étude de la polymérisation par analyse chromatographique par perméation de gel (GPC). L'avantage de cette technique est de pouvoir déterminer les masses molaire du polymère ainsi que sa polydispersité et donc on peut suivre le processus de polymérisation selon la dose UV appliqué et la composition du mélange. Par contre, l'inconvénient se trouve dans l'obligation de dissoudre l'échantillon obtenu pour une dose UV mais on s'en affranchit en constituant plusieurs échantillons dans les mêmes conditions qui seront par la suite irradiés en même temps. Donc, les écarts de mesures sont selon ce procédé minimisés par la moyenne de cinq échantillons produits en même temps. L'autre désavantage concerne l'obligation d'utiliser des étalons (standards de

polystyrène) pour pouvoir déterminer la masse molaire du polymère. Le détecteur est un réfractomètre différentiel, donc la différence d'indice de réfraction entre le polystyrène et le poly 2-éthylhexyl acrylate (PEHA) peut générer des erreurs.

### VI.2.1 Exemple de chromatogramme

Afin d'identifier chaque pics apparaissant dans le chromatogramme, un exemple représentatif est disposé à la figure 6.2, on rappelle que chaque échantillon est dissout dans le tétrahydrofurane (THF). Le composé EHA (2-éthylhexyl acrylate) pur sans photo-amorceur est irradié sous  $900\text{mJ}/\text{cm}^2$  tout comme le mélange 20%8CB/80%EHA. Différents pics sont clairement définissable, le pic à 29,72 ml correspond au monomère EHA n'ayant pas réagit, le 8CB apparaît à 28,67 ml et le massif à 18,27 ml correspond au polymère. Celui-ci présente un fort élargissement à la base typique d'une grande polydispersité du polymère. Le solvant est identifié par le pic à 30,85 ml, il devient visible lorsque la quantité de monomère ou de 8CB est petite.



**Figure 6.2 :** Chromatogramme du monomère 2-EHA pur (courbe noire), du mélange 20%8CB/80%EHA (courbe rouge) tous deux irradiés sous  $900\text{ mJ}/\text{cm}^2$  et du PEHA commerciale (courbe bleu).

L'identification de ces constituants étant fait, il devient alors aisé de déterminer le taux de conversion du monomère. En effet, l'utilisation du PEHA commerciale et du monomère à divers concentrations permet d'établir des courbes d'étalonnages à partir de la surface des élugrammes.

Le taux de conversion  $\tau$  a été calculé par le rapport de la concentration du monomère sur la somme des concentrations du monomère et du polymère :

$$\tau = [P] / [M]_{t=0} = [P] / ([M] + [P]) \quad (\text{VI.12})$$

Avec  $[M]_{t=0}$  = concentration initiale du monomère  
 $[M]$  = concentration du monomère n'ayant pas réagit  
 $[P]$  = concentration du polymère

Les concentrations du monomère et du polymère ont été calculées à l'aide des courbes de calibration correspondantes au EHA et au PEHA.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 6.3.

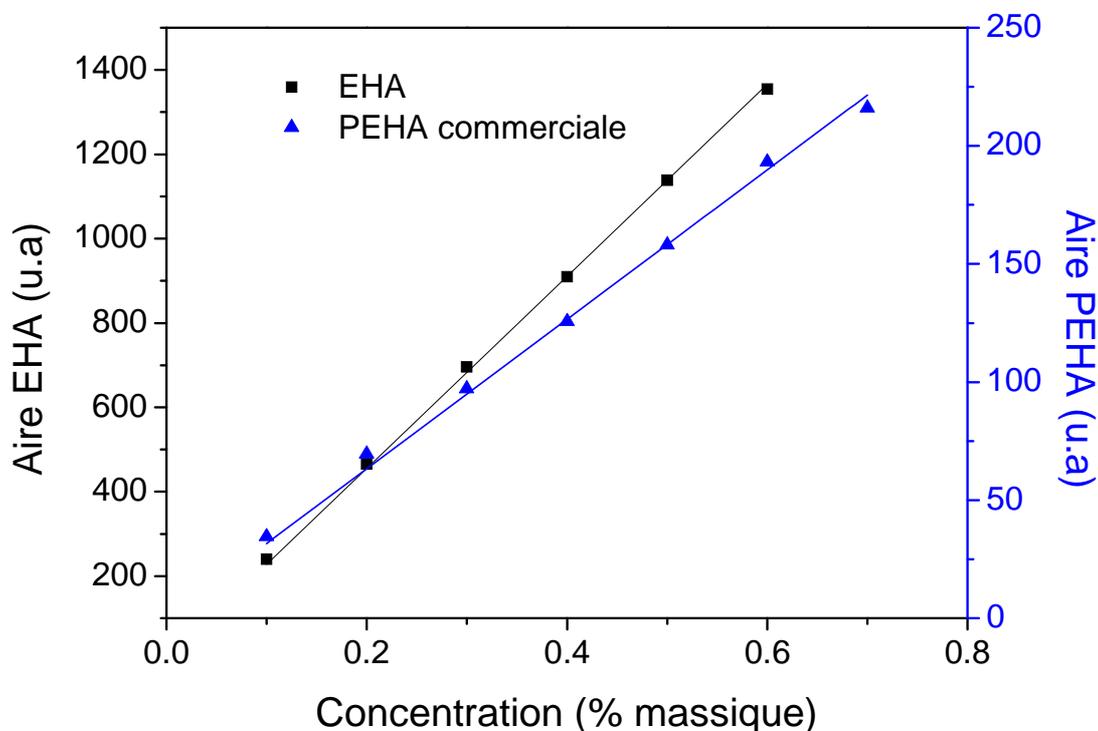


Figure 6.3 : Courbes d'étalonnage du EHA dans le THF (en noire) et du PEHA commerciale dans le THF (en bleue).

De plus, l'aire des pics est proportionnelle à la concentration des constituants (cf §VI. 3), la relation V.12 devient :

$$\tau = A_p / (A_m + A_p) \quad (\text{VI.13})$$

Avec  $A_m$  = surface du pic du monomère n'ayant pas réagit

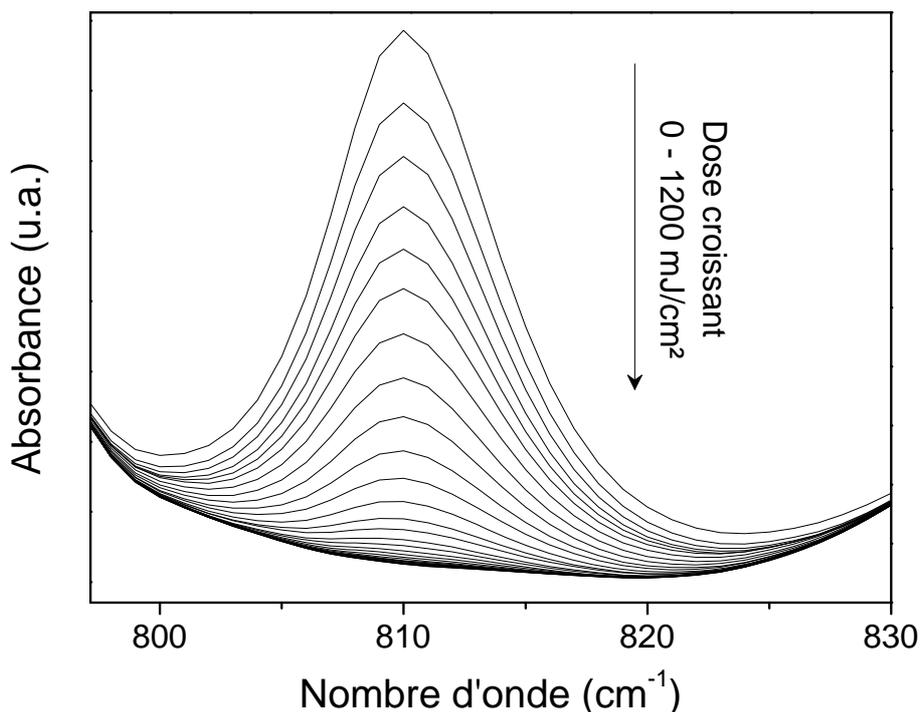
$A_p$  = surface du pic du polymère

Par cette méthode, le calcul du taux de conversion devient une chose aisée tout en améliorant la précision puisque la surface d'un pic est beaucoup plus proche de la quantité réel du constituant que la simple hauteur. Néanmoins on admettra une erreur de l'ordre de 5% induite à la différence d'indice de réfraction existant entre le polystyrène et le polyacrylate, et aux procédures de récupération du film par dissolution au THF après irradiation. En effet, la préparation des échantillons à analyser par chromatographie implique plusieurs opérations sur le produit même tel que la séparation des plaques de support, la récupération du film, la dissolution, la filtration qui sont tous sources de perte de produit.

### VI.2.2 Etude du taux de conversion du monomère

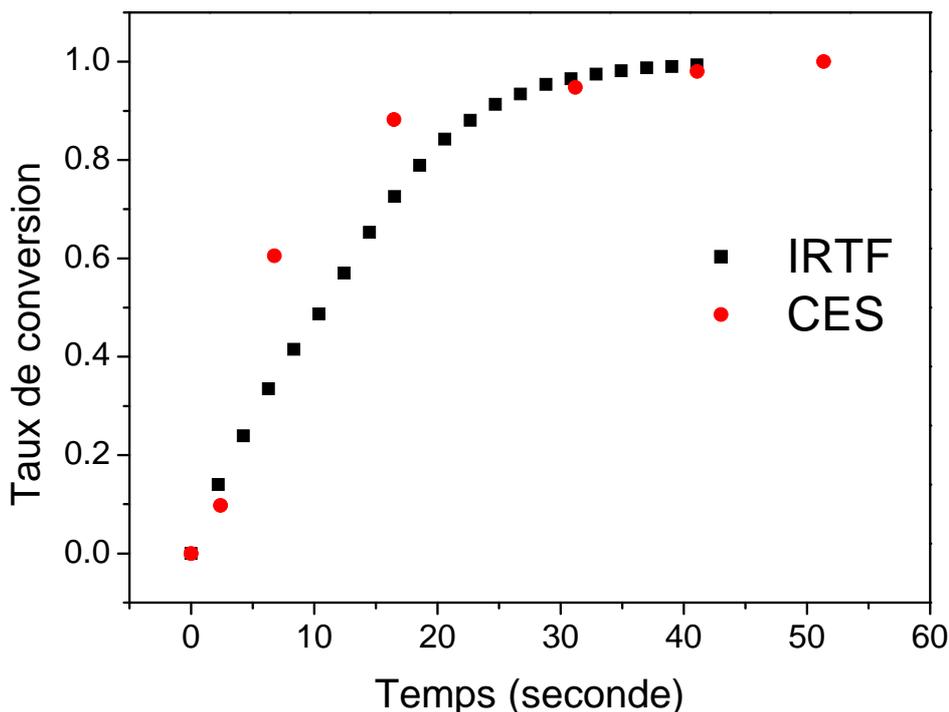
La dose maximale nécessaire à la conversion totale du monomère est déterminée par analyse IRTF. Ce procédé a donné auparavant de bons résultats et a pour avantage de ne pas détruire le film produit entre chaque mesure infrarouge ce qui permet de suivre l'évolution réelle du monomère au cours de la polymérisation. La bande étudiée est la  $810 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la déformation de la liaison C=C. La figure 6.4 montre l'évolution de cette bande au cours de la polymérisation par dose successive de  $60 \text{ mJ/cm}^2$ .

L'utilisation de la relation II.2 avec la hauteur de cette bande conduit au résultat présentée à la figure 6.5 où le taux de conversion du même système établit par l'étude chromatographique est montré pour comparaison.



**Figure 6.4 :** Agrandissement de la bande à  $810\text{ cm}^{-1}$  du spectre IRTF du 2-EHA/2%Darocur II73 à plusieurs doses d'irradiation permettant la mesure de la conversion des doubles liaisons acrylates.

Une valeur asymptotique de un est atteint par les deux méthodes, pratiquement à un même temps d'exposition aux UV ( $\sim 30$  secondes), globalement les deux courbes se superposent mise à part deux points (7secondes et 15secondes) qui s'en écartent vraisemblablement en raison des erreurs évoquées plus haut. Le plateau est atteint pour un temps d'irradiation de 41 secondes correspondant à une dose UV de  $1200\text{ mJ/cm}^2$ . Cette figure permet de valider l'étude du taux de conversion par analyse chromatographique d'exclusion stérique.



**Figure 6.5 :** Taux de conversion calculée à partir de l'analyse IRTF et de la chromatographie d'exclusion stérique (CES) en fonction du temps d'exposition pour le monomère 2-EHA/2%Darocur 1173.

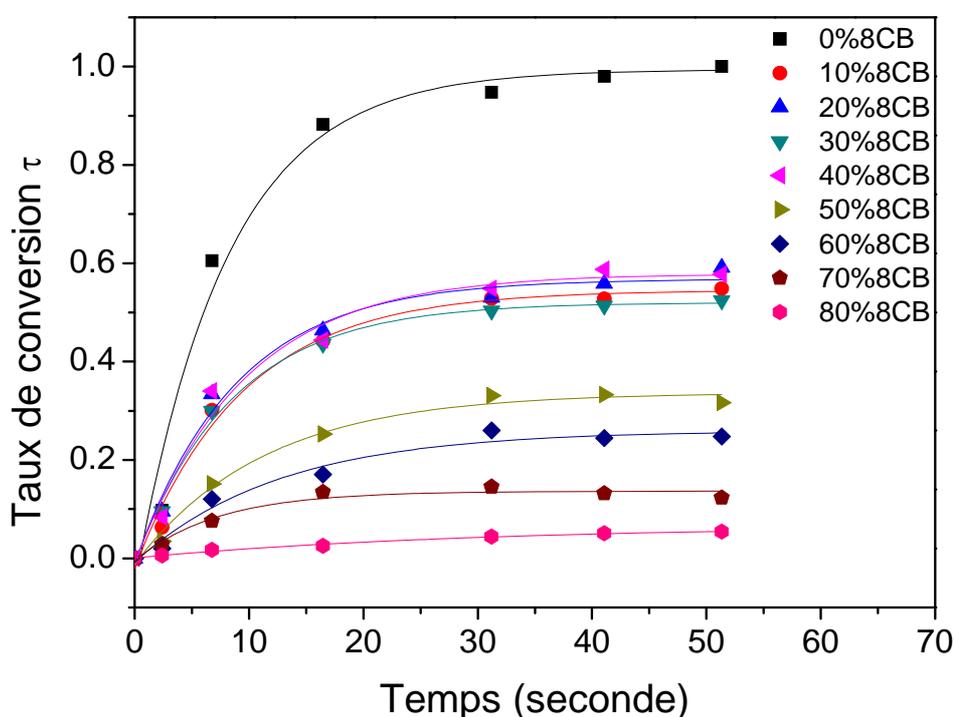
#### VI.2.2.1 Evolution du taux de conversion en fonction de la composition

La polymérisation radicalaire sous UV est réalisée pour plusieurs compositions : 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% et 80% en 8CB dans le mélange 2-EHA/2%Darocur 1173.

Cette large variété de concentrations couvre le domaine homogène et le domaine biphasique, la limite de solubilité de ce système est proche de la concentration de 42% en 8CB (voir figure 3.16).

L'étude chromatographique d'exclusion stérique a permis de déterminer les taux de conversions de toutes les compositions avec la méthode décrite au VI.2.1. Les résultats sont exposés à la figure 6.6 où la dépendance du taux de conversion au temps d'exposition du rayonnement UV est représentée.

Une nette différence se dégage de ce graphique, tout d'abord l'échantillon correspondant au 2-EHA a une asymptote qui tend vers un, la conversion est totale. Ensuite, un groupe de courbes des échantillons de concentrations allant de 10% à 40% se superpose et ont un maximum de conversion d'environ 0,5. A partir de là, on observe un dégradé, plus la concentration en 8CB augmente plus le palier de conversion maximal diminue ; ainsi le composé à 80%8CB atteint un taux de conversion de 0,05. Ces écarts sont le témoin de l'augmentation de la constante de vitesse de terminaison au détriment de la vitesse de propagation par l'ajout de mésogènes smectiques.



**Figure 6.6 :** Taux de conversion calculée à partir de l'analyse chromatographique d'exclusion stérique (CES) en fonction du temps d'exposition pour les mélanges de 8CB et 2-EHA/2%Darocur II73 ajustés par une loi exponentielle.

Une forte dépendance à la concentration en mésogène se dégage de ces indications. De plus, il semblerait que la limite de solubilité joue un grand rôle dans la polymérisation radicalaire. L'étude calorimétrique du système 8CB/PEHA commercial ( $M_w=96000\text{g/mol}$ ) établit par le mode TIPS donne une limite de solubilité de 42% en 8CB. Or, le taux de conversion des échantillons 10% à 40% sont similaires quelque soit le temps d'irradiation. On établit clairement, la relation entre la solubilité du 8CB en présence de chaînes polymères et le taux

de conversion. Tout échantillon ayant une concentration en mésogène inférieure à la limite de solubilité présente une phase homogène où les molécules de 2-EHA sont très proches des unes des autres permettant les radicaux libres d'avoir une probabilité élevée de rencontrer des monomères. Par contre, dans la situation où le composé présente une concentration en 8CB supérieure à 42%, lors de la polymérisation la séparation de phases prend effet. Dans ce cas de figure, le monomère se retrouve isolé dans des zones moins riche en radicaux et la probabilité de rencontrer un radical diminue fortement.

#### VI.2.2.2 Evolution du taux de conversion en fonction de la dose UV

Le taux de conversion atteint un maximum à partir d'une dose UV de 900mJ/cm<sup>2</sup> quelque soit la concentration (figure 6.7). Avec cette représentation du taux de conversion, l'effet de la séparation de phase est perceptible. En effet, l'irradiation à faible dose (50mJ/cm<sup>2</sup>) d'un mélange initialement homogène conduit à un taux de conversion du monomère très faible (~0,4) et variant très peu. Le 8CB ne semble pas être un facteur limitant à cette dose d'irradiation.

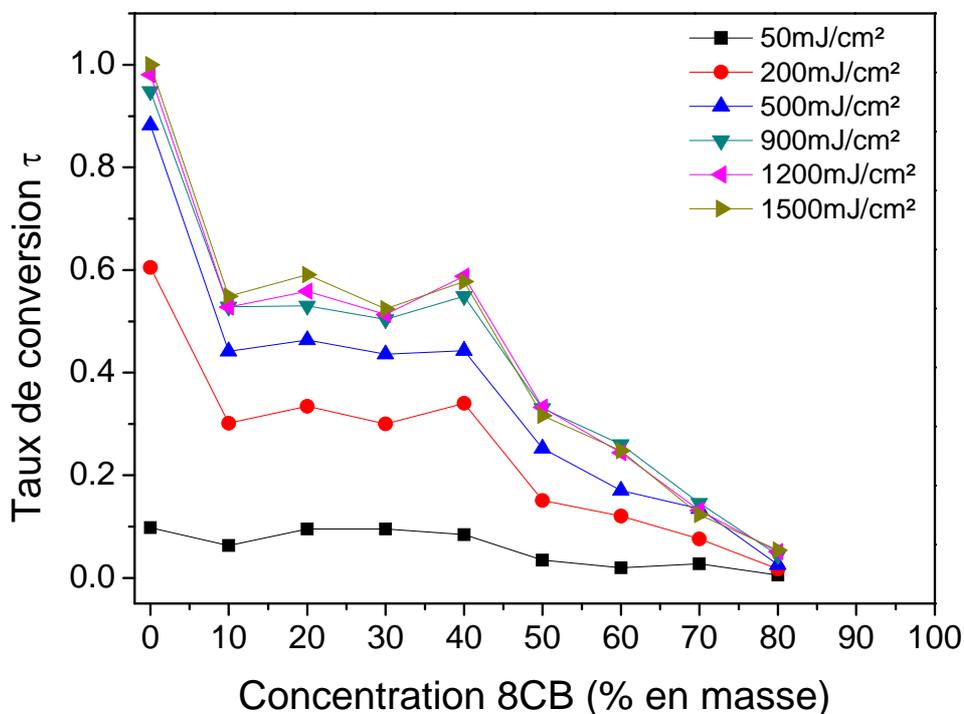


Figure 6.7 : Taux de conversion en fonction de la concentration en 8CB pour les mélanges de 8CB et 2-EHA/2%Darocur I173.

Par contre, une augmentation du temps d'exposition sous UV induit deux ruptures dans l'évolution du taux de conversion. La première se situe entre les concentrations 0% et 10% en 8CB, où une franche diminution est constatée. Cela s'explique par le fait que les chaînes en croissances sont moins mobiles par l'augmentation de la viscosité du milieu et par conséquent la probabilité de rencontrer un monomère diminue. Le deuxième changement brusque se situe entre les échantillons à 40% et 50%. Elle correspond à la séparation de phases qui se produit lorsque la quantité de polymères formée est suffisante pour favoriser la ségrégation du cristal liquide. Par conséquent, la diminution du taux de conversion s'explique avec le même argument présenté plus haut, c'est-à-dire que les centres actifs ont une probabilité plus faible de rencontrer un monomère réduite provoquée par l'apparition de domaines de cristal liquide.

### VI.2.3 Cinétique de polymérisation

On note que la cinétique de polymérisation dépend aussi de la concentration en cristal liquide (figure 6.8). La constante de vitesse diminue avec la présence du cristal liquide, et elle est également sensible à la limite de solubilité du 8CB dans le polymère formé. A. Guymon et al.<sup>119</sup> ont observé la même dépendance de la constante de polymérisation d'un acrylate à la concentration du 8CB en phase isotrope. Ils attribuent cet effet aux réactions de transfert du radical au 8CB. Les analyses RMN (voir plus bas) nous montrent aucune liaison chimique formée entre l'acrylate et le cristal liquide. Bien que nous n'écartions pas l'hypothèse de l'influence des réactions de transfert, on se base sur l'idée que la cinétique de polymérisation est liée à la probabilité qu'a une chaîne en croissance de trouver un monomère dans le milieu pour poursuivre la propagation. Cette probabilité est d'autant plus grande que la concentration initiale en monomères est élevée. On aurait pu s'attendre à un effet de viscosité limitant la diffusion des espèces réactives mais ce n'est pas le cas car la constante de vitesse augmente avec la quantité initiale du EHA.

---

<sup>119</sup> D. T. McCormick, Z. W. Fordham, J. Smith, P. J. McMullan, S. F. Thames, C. A. Guymon, *Polymer*, **44**, 2751 (2003).

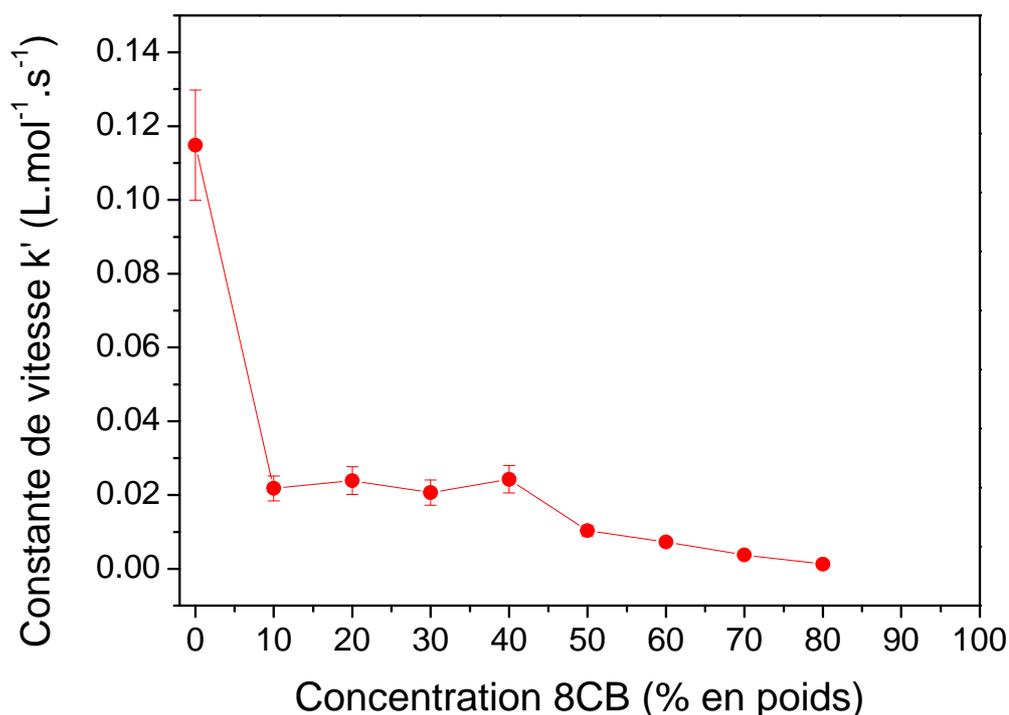


Figure 6.8 : Constante de vitesse de polymérisation en fonction de la concentration en 8CB.

La taille du polymère est un indice complémentaire qui pourrait nous permettre de mieux saisir l'évolution de la cinétique de polymérisation.

### VI.3 Analyse de la polydispersité du polymère

Le détecteur utilisé en chromatographie est basé sur le différentiel d'indice de réfraction entre une référence – le THF – et notre produit à analyser. Le signal qu'il délivre est directement proportionnel à la concentration du corps à analyser. Donc, le calcul des masses molaires des chaînes polymères devient possible en considérant que la hauteur  $h_i$  à un volume d'éluion  $V_{ei}$  correspond une concentration  $C_i$ . On démontre alors :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i C_i}{\sum_i C_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i} \quad (\text{VI.14})$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i NiMi^2}{\sum_i NiMi} = \frac{\sum_i CiMi}{\sum_i Ci} = \frac{\sum_i hiMi}{\sum_i hi} \quad (\text{VI.15})$$

Avec

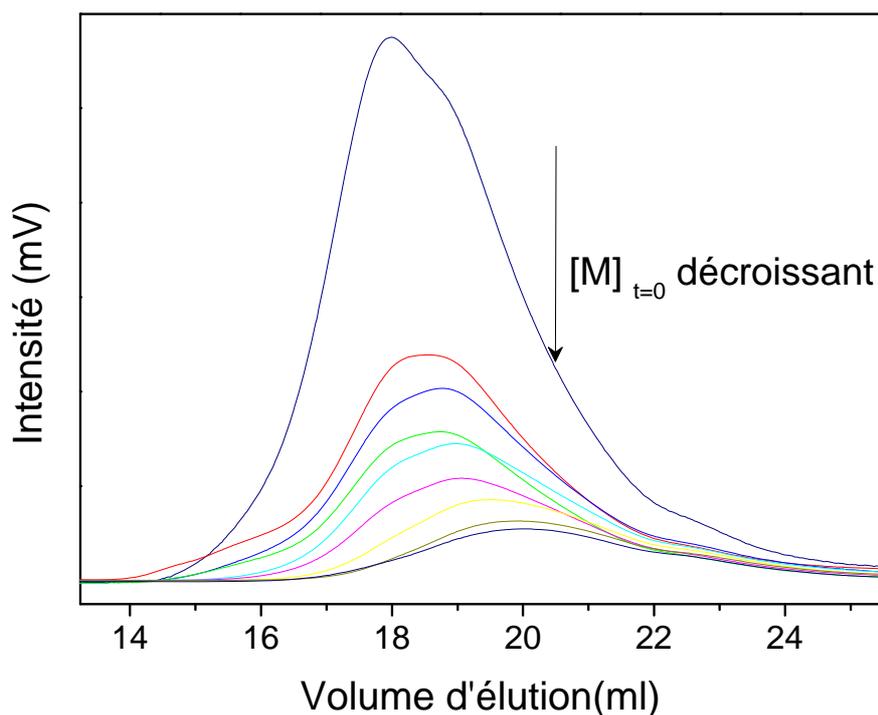
$\bar{M}_n$  : masse molaire moyenne en nombre.

$\bar{M}_w$  : masse molaire moyenne en poids.

$N_i$  : nombre de macromolécules au volume  $V_{ei}$ .

$M_i$  : nombre de masse de l'espèce au volume  $V_{ei}$ .

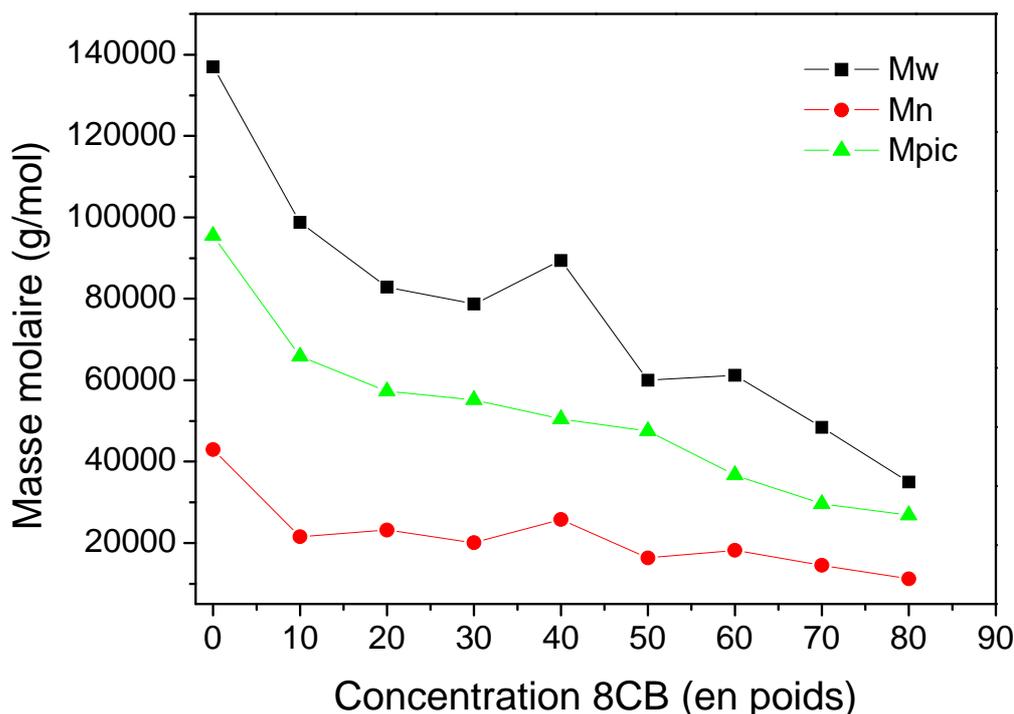
Donc les différentes masses molaires des macromolécules sont ainsi déterminées tout en se référant à la courbe de calibration donnée par les étalons de polystyrène.



**Figure 6.9** : Chromatogrammes centrés sur le massif du polymère obtenu par irradiation UV à la dose de 1500mJ/cm<sup>2</sup> et pour plusieurs concentrations initiales en monomère.

La figure 6.9 montre les chromatogrammes des différentes compositions obtenues par irradiation sous UV à la dose de 1500mJ/cm<sup>2</sup>. Comme la masse de l'échantillon est difficile à mesurer, ces élugrammes sont normalisés par rapport à la quantité initiale en monomères.

Selon la quantité initiale en monomères, les chromatogrammes évoluent différemment. Un fort déplacement du pic est observé vers les plus grands volumes et donc les grandes masses molaires lorsque la concentration en EHA diminue. La figure 6.10 illustre très bien ces changements. A partir de 10%, on constate que la masse molaire du pic diminue pratiquement linéairement sans aucune cassure de la courbe au point de ségrégation (42% en 8CB) ce qui est en contradiction avec l'analyse cinétique.



**Figure 6.10 :** Evolution des masses molaires en poids, en nombre et du pic déterminées après irradiations des échantillons sous  $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$  en fonction de la concentration en cristal liquide.

De plus, l'évolution de la forme des chromatogrammes (figure 6.9) suggère que la masse molaire des polymères est la somme de plusieurs chaînes de longueurs différentes.

### VI.3.1 Déconvolution du massif polymérique

Afin d'analyser les phénomènes se produisant lors de la séparation de phases, on se propose de réaliser une déconvolution des chromatogrammes. Ainsi, la déconvolution du

massif polymérique à 18,3 ml de la figure 6.11 donne trois pics parfaitement symétriques. Les pics 1 et 2 ont une distribution beaucoup plus étroites que le pic 3.

Dès lors, le calcul des masses sur ces pics peut apporter des nouvelles informations sur les mécanismes de la polymérisation du 2-EHA en phase smectique.

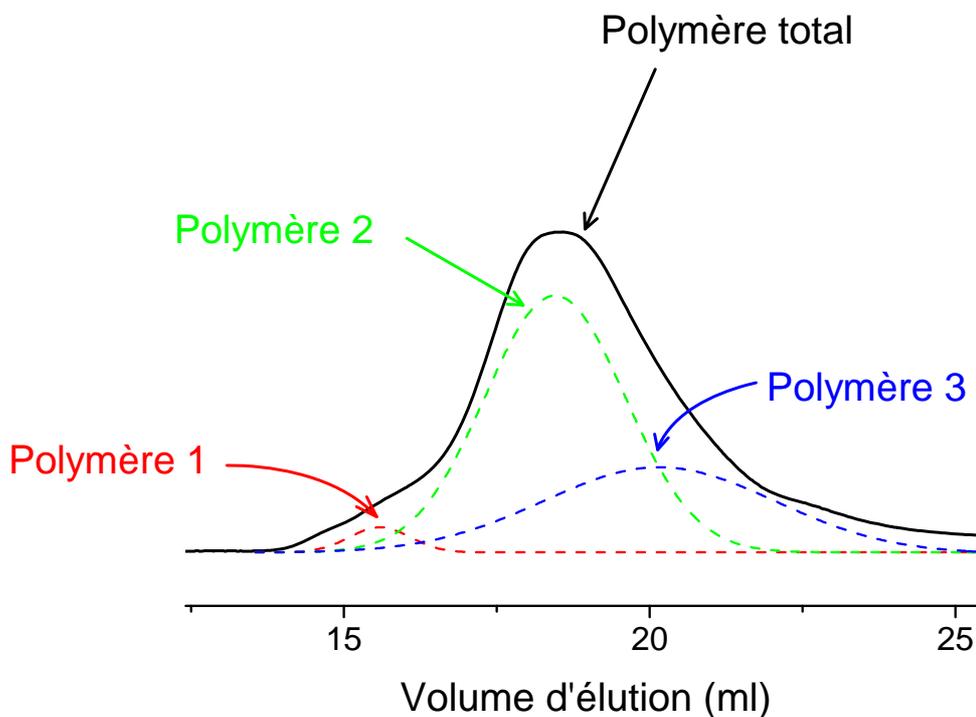
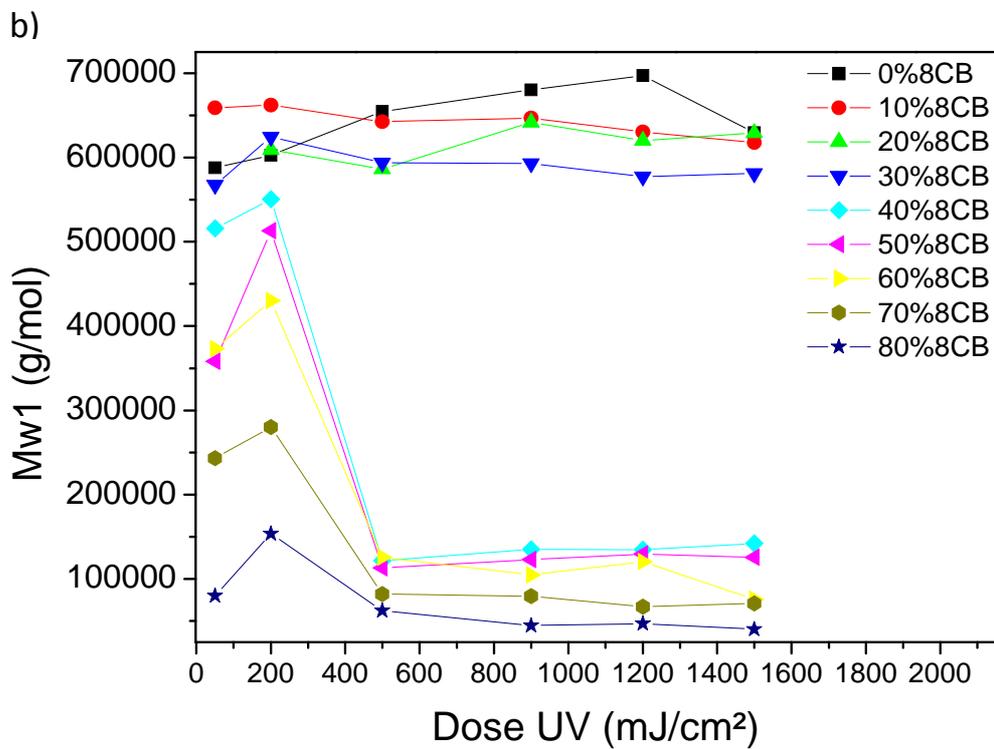
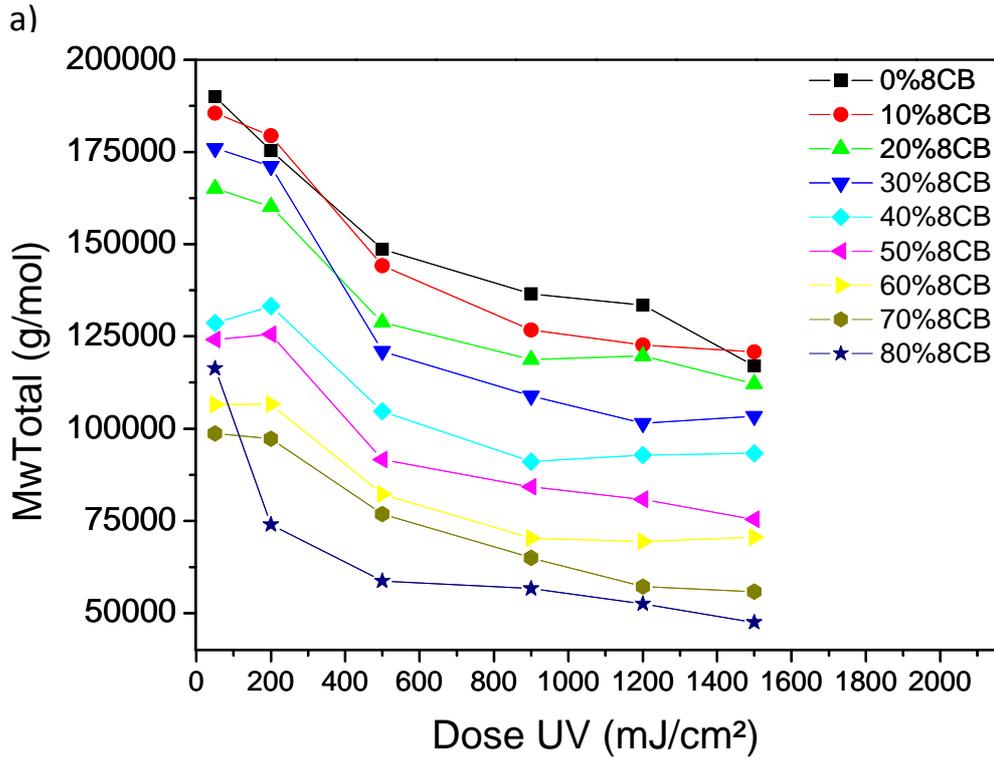


Figure 6.II : Exemple de déconvolution de l'élugramme à 18,28ml correspondant au polymère.

La masse molaire moyenne en poids des différents groupes de macromolécules (polymère 1, polymère 2, polymère 3 et polymère total) obtenus par déconvolution sont données à la figure 6.12.a. L'effet de la concentration initiale en monomère est évident, la masse molaire du polymère augmente avec la concentration en EHA initiale. On note que les masses molaires des échantillons 0%8CB et 10%8CB sont très proches, or la différence du taux de conversion est double en faveur de l'échantillon 0%8CB. Par conséquent, le cristal liquide ne présente pas des propriétés inhibitrices quant à la propagation du radical. Le phénomène de ségrégation n'est pas évident à identifier, aux fortes doses d'irradiations la masse molaire diminue graduellement avec la concentration initiale en monomère. On peut porter une description identique aux polymères 2 et 3 (figures 6.12.c et 6.12.d).



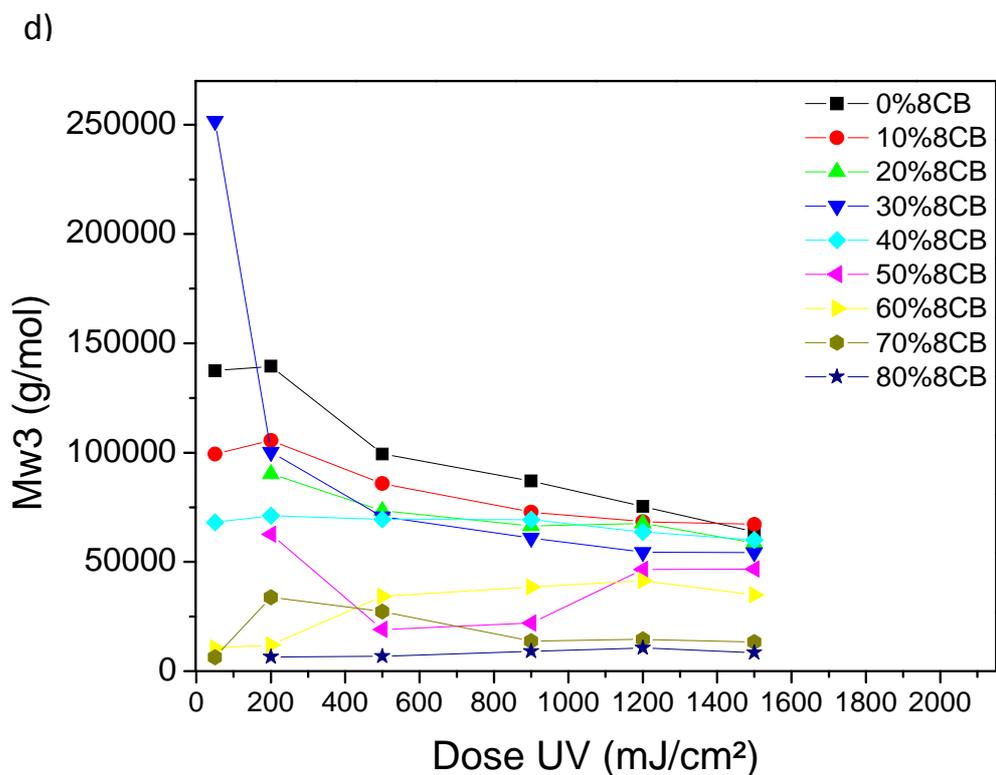
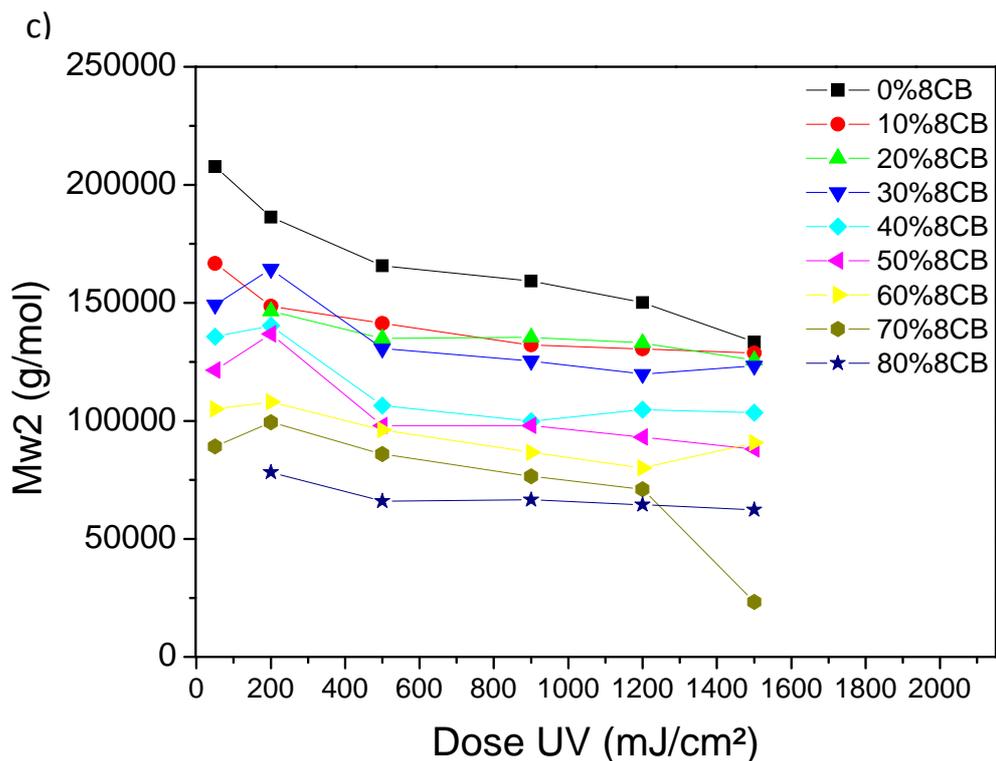


Figure 6.12 : Masses molaires moyenne en poids calculées à partir des courbes déconvoluées : a) polymère 1, b) polymère 2, c) polymère 3 et d) polymère total (surfaces 1+2+3).

Par contre, l'évolution de la masse molaire du polymère 1 (figure 6.12.b) est de ce point de vue très intéressant. Les composites de faibles concentration 0%8CB, 10%8CB, 20%8CB et 30%8CB présentent une forte masse molaire en poids, de l'ordre de 600000 g/mol et évoluent très peu avec la concentration en cristal liquide. Puis au-delà de ces concentrations en mésogènes, on observe une forte chute de la masse molaire à environ 100000 g/mol. La séparation de phases semble en être à l'origine, puisque la limite de solubilité se situe à 42% en 8CB ; même si l'échantillon de 40% en 8CB subit la forte variation de masse molaire alors que sa cinétique n'est pas sensible (figure 6.8). En fait, la proximité de la concentration de cette échantillon à la limite de solubilité peut expliquer ce décalage. On rappelle que la constante de vitesse  $k'$  est liée au rapport des constantes de vitesse de propagation  $k_p$  et de terminaison  $k_t$ . Si  $k'$  reste plus ou moins constante lors des polymérisations des échantillons de 10% à 40% en 8CB cela indique que  $k_p$  et  $k_t$  varient très peu. Et qu'en même temps, la masse molaire de l'échantillon 40%8CB diminue fortement, cela voudrait signifier qu'une autre réaction prend effet ; il s'agit forcément d'une réaction de transfert qui n'engendrerait pas une croissance des chaînes.

Différents auteurs ont mis en évidence plusieurs types de réactions de transfert. En ce qui concerne le transfert au cristal liquide, nous en avons discuté ci-dessus (voir § VI.2.3). Les réactions de transfert au polymère ont été étudiées par B. Yamada<sup>120</sup> *et al.*, P.A. Lovell<sup>121</sup> *et al.*, J. Chiefari<sup>122</sup> *et al.*, il s'agit d'une réaction complexe où le radical se trouve non plus en bout de chaîne mais dans la chaîne. Dans un premier temps le radical en bout de chaîne est transféré soit à une chaîne polymère soit elle est transférée dans sa propre chaîne par un mécanisme intramoléculaire engageant six centres. Le radical ainsi formé se trouve sur le carbone relié au groupement ester. A partir de ce radical formé en milieu de chaîne, il peut y avoir plusieurs réactions n'amenant pas à une augmentation brusque de la masse molaire. La plus simple est l'addition d'un monomère pour former un carbone quaternaire. Et une  $\beta$ -scission amène la formation d'une insaturation en bout de chaîne et d'un radical secondaire (figure 6.13).

Une analyse structurale du polymère apparaît nécessaire pour confirmer ou non ce type de mécanisme, la résonance magnétique nucléaire est l'outil idéal pour ce type d'analyse.

<sup>120</sup> E. Sato, T. Emoto, P. B. Zetterlund, B. Yamada, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1829 (2004).

<sup>121</sup> F. Heatley, P. A. Lovell, T. Yamashita, *Macromolecules*, **34**, 7636 (2001).

<sup>122</sup> J. Chiefari, J. Jeffery, R. T. A. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, **32**, 7700 (1999).

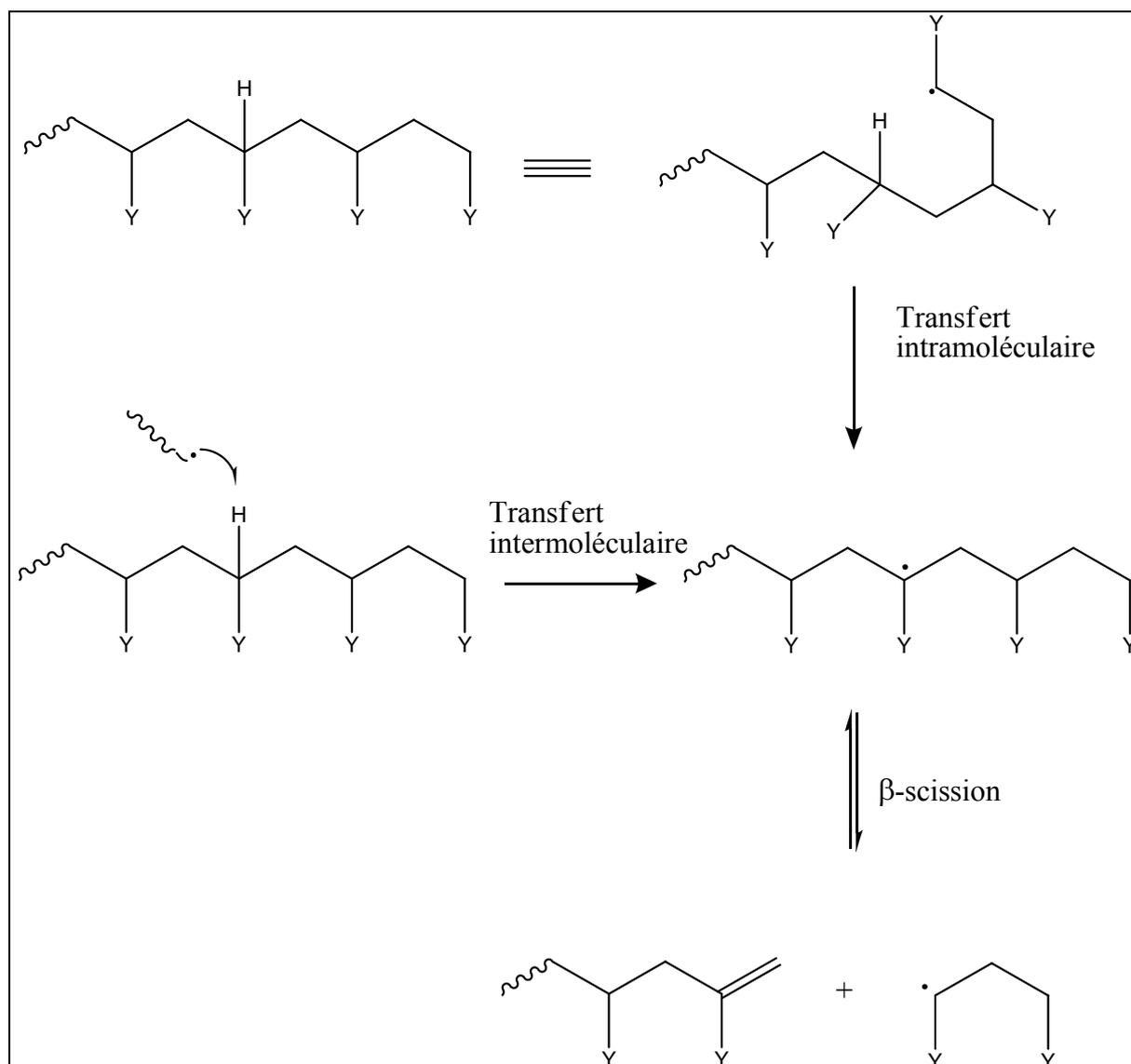


Figure 6.13 : Mécanisme de formation de macromonomères par l'intermédiaire de transfert au polymère d'un polyacrylate,  $Y = \text{CO}_2\text{R}$ .

### VI.3.2 Analyse structurale du polymère par RMN du liquide

#### a) Procédure

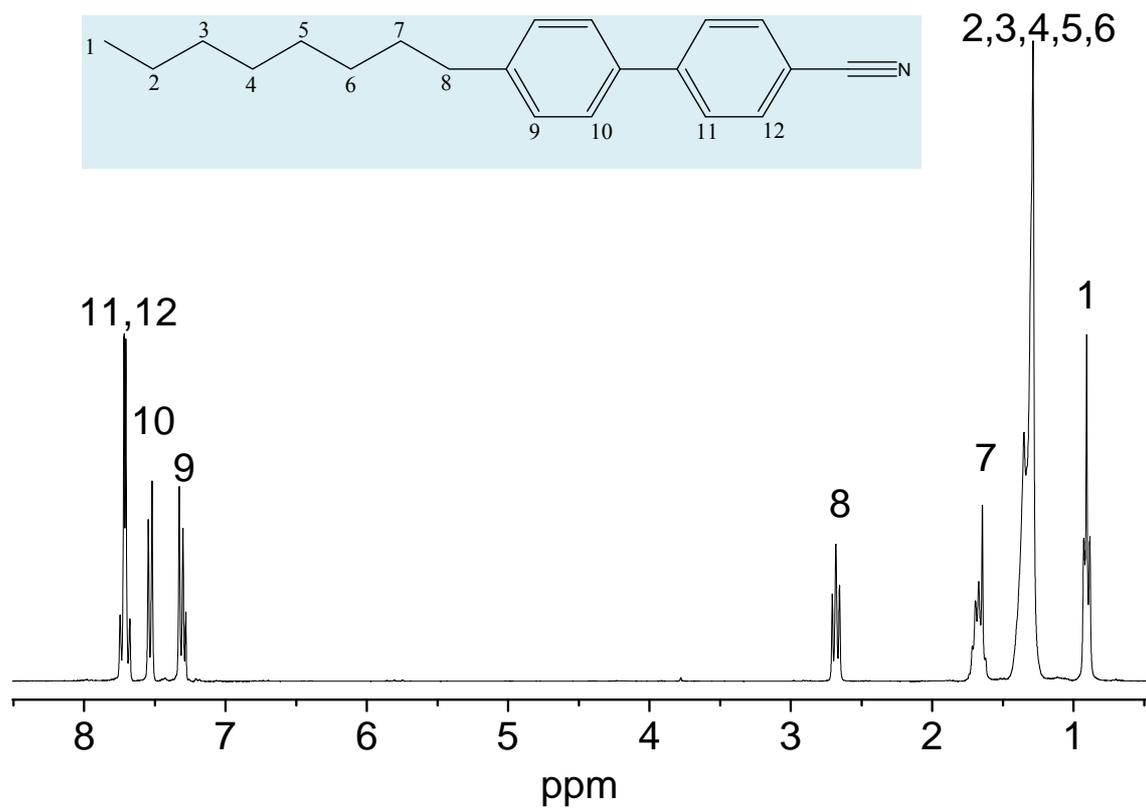
Après polymérisation, on récupère le polymère en le dissolvant à l'aide du THF. Le solvant est ensuite retiré en utilisant un évaporateur rotatif sous vide, le résidu récupéré est un mélange de polymère et de cristal liquide. Pour enlever le 8CB, on réalise cinq lavages de la masse par le méthanol et on retire toute trace de cristal liquide en disposant la masse dans un

four mis sous vide pendant 24h à 60°C. Le polymère ainsi purifié est dissous dans un solvant deutérié, le  $\text{CDCl}_3$ , pour pouvoir en faire des analyses RMN.

b) Analyse structurale

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  du cristal liquide 8CB et du monomère 2-EHA sont montrés à la figure 6.14. Les déplacements des protons aromatiques du 8CB se situent entre 7 et 8 ppm. Dans ce domaine le 2-EHA ne présente aucun déplacement, par contre on observe les protons éthyléniques entre 5,5 et 6,5 ppm. On note que le proton 2 disparaîtra après polymérisation complète alors que les protons 1<sub>Cis</sub> et 1<sub>Trans</sub> présents en bout de chaîne auront un déplacement légèrement modifié (figure 6.15).

a)



b)

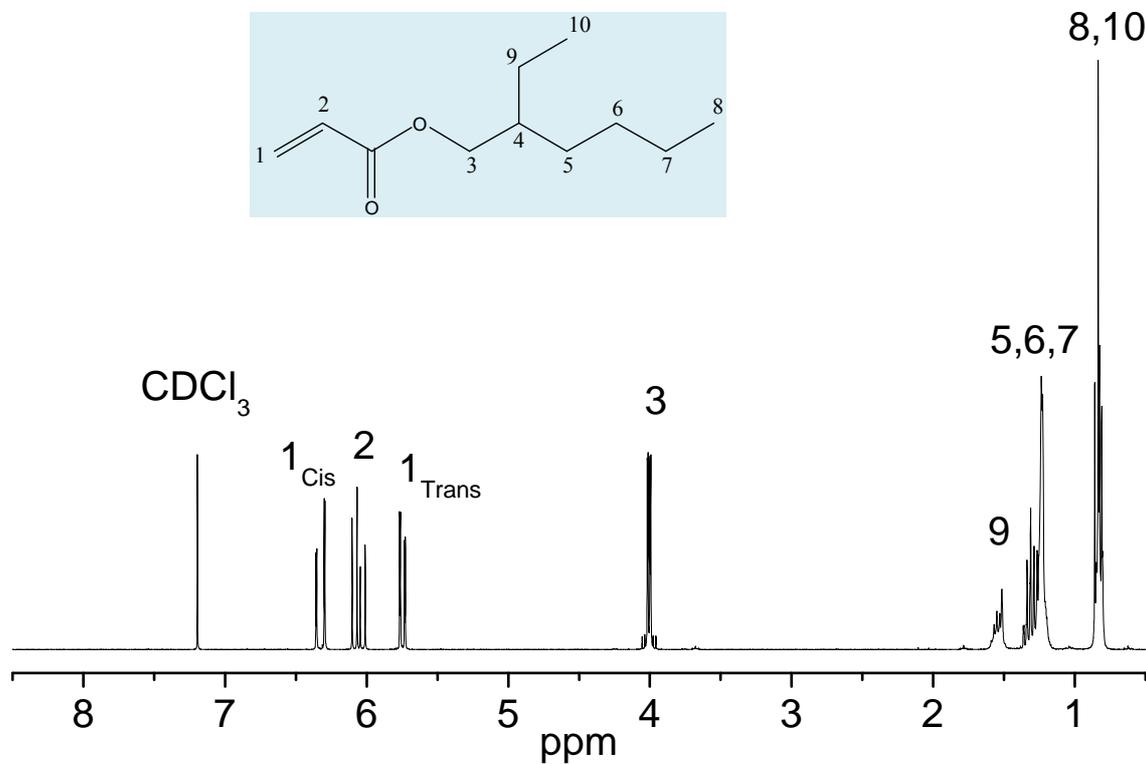
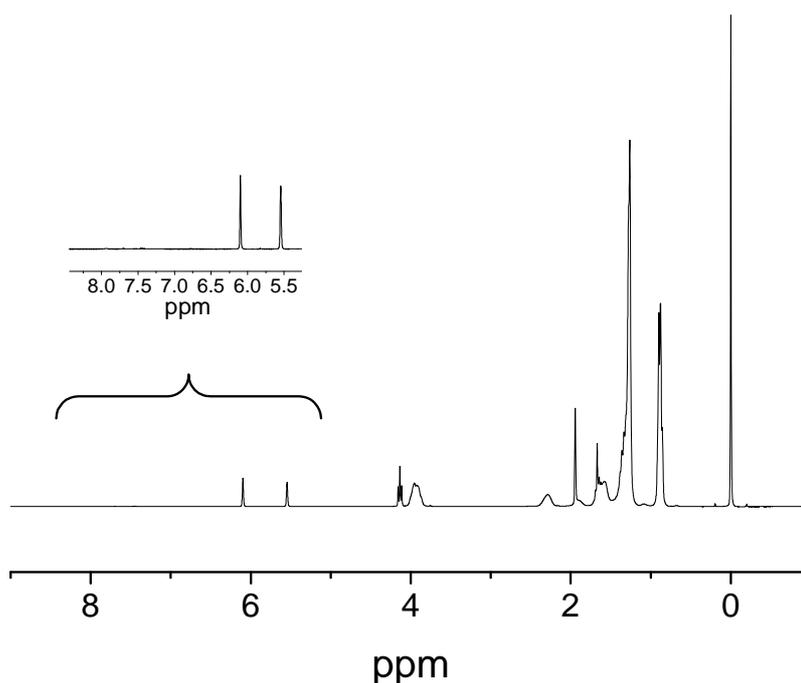


Figure 6.14 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du a) 8CB et b) 2-EHA dans CDCl<sub>3</sub>.

- Réaction de transfert au 8CB

Guymon a identifié une réaction de transfert du radical au 8CB en phase isotrope, pour cela il a montré par spectroscopie RMN du proton, que la liaison entre l'acrylate et le 8CB se faisait sur le proton 8 qui passe par un intermédiaire radicalaire le plus stable. Donc nous devrions voir la présence des protons aromatiques du 8CB (9, 10, 11, 12) dans le spectre de la RMN du proton.



**Figure 6.15 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère purifié obtenu par irradiation sous une dose de  $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$  à partir du mélange 50%8CB/50%EHA.

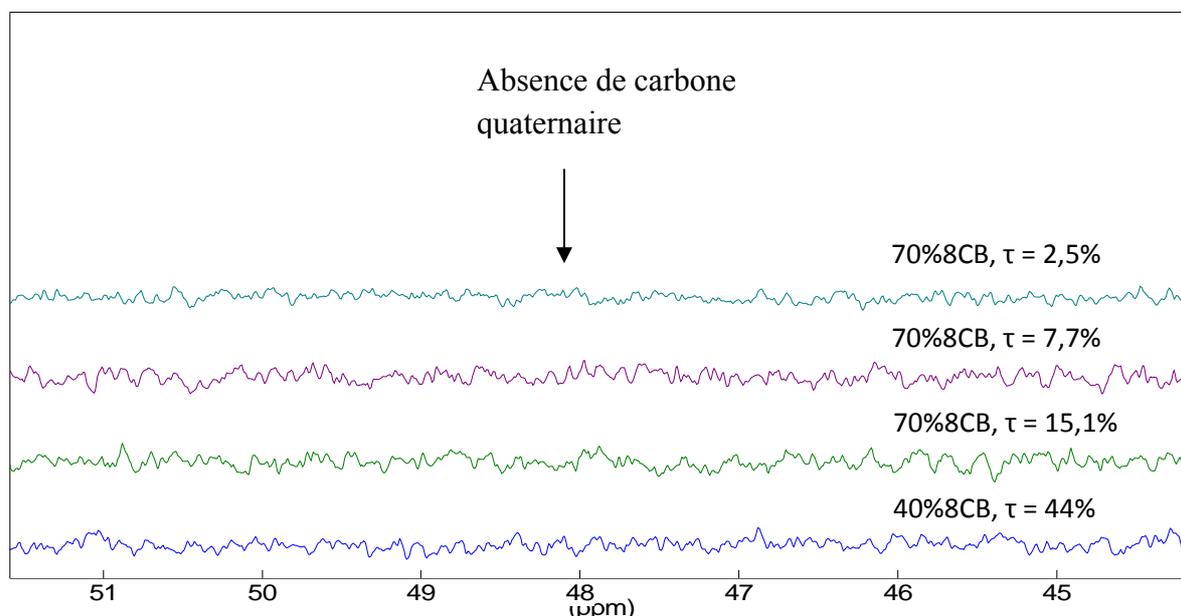
On voit très bien à la figure 6.15 que dans le domaine des protons aromatiques, il n'y a pas de protons correspondant au 8CB, les petits pics correspondent à des impuretés.

- Réactions de transfert au polymère

Dans ce cas de figure, il y a deux possibilités de structures du polymère. la première présente une insaturation en bout de chaîne  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR})\text{CH}_2-$  avec  $\text{R}=2$ -éthylhexyl. Or d'après la

figure 6.15, la présence des protons à 5,4 (trans) et 6,1 (cis) ppm montrent bien la présence d'une insaturation en bout de chaîne sur le polymère.

La deuxième possibilité est l'obtention d'un polymère branché (voir figure 6.14.c) avec la présence de carbones quaternaires. B. Yamada *et al.*, F. Heatley *et al.* ont attribué ce carbone à un déplacement en  $^{13}\text{C}$  à  $\sim 48$  ppm. A cette fin, ils ont réalisé un découplage du proton avec un intervalle de pulse de 0,5 s afin d'optimiser le rapport signal sur bruit. Pour des analyses quantitatives, ils ont supprimé l'effet NOE par application de la commande inverse gated decoupling et d'un intervalle de pulse de 10,5s. Nous avons utilisé les mêmes procédures, à la figure 6.16 est représenté plusieurs spectres du  $^{13}\text{C}$  de polymères obtenue à partir des mélanges 70%8CB et 40%8CB.



**Figure 6.15 :** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du polymère purifié obtenu à partir des mélanges 70%8CB/30%EHA et 40%8CB/60%EHA et à plusieurs taux de conversion.

Il n'y a pas de pic à 48ppm du carbone quaternaire, il semblerait que la réaction induisant une addition pour former un carbone quaternaire n'est pas lieu sauf si la concentration de ce carbone est trop petite (la concentration en  $^{13}\text{C}$  s'en trouverai également très réduite), dans tous les cas cette réaction semble négligeable. Yamada *et al.* observent également une absence de ce carbone après une photopolymérisation à 25°C. Ils pensent que le radical en milieu de chaîne réagit par des réactions mutuelles.

## VI.4 Bilan

La chromatographie par perméation de gel a permis de révéler un ensemble de paramètres pouvant contribuer à l'amélioration de la compréhension des processus de séparation de phases. Ainsi, la conversion du monomère en polymère dépend fortement de la quantité du cristal liquide, plus celui-ci augmente plus le taux de conversion diminue. On observe également une forte relation entre la cinétique de polymérisation et la séparation de phases qu'on explique par la probabilité qu'a le radical de rencontrer un monomère. Ces processus reflètent sur l'évolution de la masse molaire en poids du polymère. En effet, lorsque le taux de conversion diminue la masse du polymère décroît. On identifie par cette technique, une diminution de la constante de vitesse de propagation au détriment de la constante de transfert. Le cristal liquide en phase smectique ne semble pas être un candidat pour être le site d'une telle réaction. Par conséquent, la réaction de transfert se fait forcément sur le polymère par un transfert du radical intermoléculaire ou même intramoléculaire. On a identifié la présence d'insaturation en bout de chaîne pouvant provenir d'une  $\beta$ -scission. Cependant aucun indice ne montre la présence de polymère insaturé.

## CONCLUSION GENERALE

L'ensemble de cette thèse a permis de mener à bien le projet qui consistait à mieux comprendre les propriétés et les structures des polymères en milieu anisotrope afin de mieux définir le diagramme de phases.

Il est à remarquer que ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre plus général de l'étude des phénomènes de démixtion ou de miscibilité total/partielle réalisée au laboratoire.

La maîtrise de la formulation d'un mélange précurseur à un PDLC est essentielle. Le cristal liquide choisis pour cette étude était le smectique : 8CB qui est couramment utilisé pour des études théoriques. La matrice était soit, un acrylate monofonctionnel ou le polystyrène. Dans les deux cas, il s'agit de polymère linéaire. La préparation par synthèse s'est réalisée à température ambiante. Nous avons également entrepris une préparation des composites par le mode TIPS.

L'élaboration de diagrammes de phases expérimentaux a été réalisée par la microscopie optique (MOP) complétée par les données de calorimétrie. Ces derniers montrent un léger fléchissement de la température de transition nématique-smectique vers les plus basses températures. La morphologie des domaines a pu être établit et montre une forte dépendance à la composition du milieu. Les paramètres thermophysiques des constituants dans les mélanges ont également été obtenus. L'analyse enthalpique différentielle (AED) a permis de distinguer des phases métastables du 8CB à basse température et pour des compositions faibles en cristal liquide.

Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté une étude des interactions moléculaires au sein du matériau en fonction de la température. Ainsi, la

spectroscopie s'est avéré un outil très appréciable car on observe directement les liaisons chimiques. Le groupement cyano du 8CB présente des fluctuations d'intensité en fonction de la température ce qui indique les réarrangements de la position antiparallèle des mésogènes. Aucune liaison  $\pi$  formé par les cycles aromatiques du 8CB et du polystyrène n'a été relevée.

Suite à ce chapitre, nous avons entamé une étude de la structure du composite par la diffusion de neutrons aux petits angles. Il apparaît que lors du refroidissement de l'échantillon des clusters de smectique se forment en phase nématique du 8CB. Cet ordre est sensible au confinement puisque les couches smectiques subissent des déformations élastiques différentes selon la concentration du polymère. La structure de part et d'autre la spinodale a été déterminé, l'étude montre qu'au dessus de la spinodale les fluctuations de concentration sont régité par les fluctuations thermique. En dessous de la spinodale, les fluctuations de concentration sont induites par l'orientation du mésogène.

Nous avons terminé cette étude par l'étude de la polymérisation d'un acrylate en milieu anisotrope. Nous nous sommes servit de la chromatographie d'exclusion stérique pour en suivre l'évolution de la cinétique. On montre que la cinétique de polymérisation varie à la séparation de phases. L'analyse des masses molaires du polymère reflète la présence de réactions de transfert au polymère.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

1. J.L. Fergason, *SID Digest of Technical Papers*, **16**, 68 (1985).
2. T.J. Bunning, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, R.L. Sutherland, *Annu. Rev. Matter. Sci.*, **30**, 83 (2000).
3. A. S. Matharu, S. Jeeva, P. S. Ramanujam, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1868 (2007).
4. P. J. Collings, *Liq. Cryst.*, 222 p., (1990).
5. G. Friedel, *Annales de physique*, **18**, 273 (1922).
6. L. Bouteiller, P. Le Barny, *Liq. Cryst.*, **21**, 2, 157 (1996).
7. M. Le Contellec, B. Hepp, « *Les techniques d'affichage et de visualisation* », CEETAM, Orsay, édité par J.P.Budin (1992).
8. R.B. Meyer, L. Liebert, L.Strzeleck, P. Keller, *J. Phys. Lett.*, **36**, L69 (1975).
9. B. Scheuble, *Kontakte*, Darmstadt, SID (1989).
10. D. Coates, *J. Mater. Chem.*, **5**, 2063 (1995).
11. J.W. Doane, A. Golemme, J.L. West, J.B. Whitehead, B.G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 511 (1988).
12. P.S. Draic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
13. L. Zeyong, S.D. Heavin, B.M. Fung, *SPIE*, 1665, 13-19 (1992).
14. R. Meziane, M. Bremer, U. Maschke, R. Zentel, *Soft Matter*, **4**, 1237 (2008).
15. Y. Zhao, L. Guan, *Liq. Cryst.*, 2003, **30**, 1, 81 (2003).
16. E. Collins, F. Billmeyer, *Experiments in Polymer Science*, John Wiley & Sons, New York (1980).
17. R. A.M. Hikmet, *J. appl. Phys.*, **68**, 4406 (1990); R. A.M. Hikmet, *Liq. Cryst.*, **9**, 405 (1991); D.K. Yang, L.C. Chien, J.W. Doane, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3102 (1992).
18. J. Li, Z. Wang, Y. CAI, X. Huang, *Ferroelectrics*, **213**, 91 (1998); J. Li, W. Zhao, K. Ma, X. Huang, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **321**, 395 (1998); J. Li, X. Zhu, L. Xuan, X. Huang, *Ferroelectrics*, **277**, 85 (2002).
19. A. Matsuyama, T. Kato, *Phys. Rev. E*, **64**, 010701 (2001); A. Matsuyama, T. Kato, *J. chem. Phys.*, **114**, 3817 (2001); A. Matsuyama, T. Kato, *J. chem. Phys.*, **116**, 8175 (2002).
20. T. Kato, 2002, *Science*, **295**, 2414 (2002).
21. D.J. Abdallah, R.G. Weiss, *Adv. Mater.*, **12**, 1237 (2000).
22. H. Abe, H. Kikuchi, T. Kajiyama, K. Hanabusa, T. Kato, *Liq. Cryst.*, **29**, 1503 (2002).
23. T. Kato, T. Kutsuna, K. Hanabusa, M. Ukon, *Adv. Mater.*, **10**, 606 (1998).
24. C. Tolksdorf, R. Zentel, *Adv. Mater.*, **13**, 1307, (2001).

25. J. Li, R. Stannarius, C. Tolksdorf, R. Zentel, *Phys. Chem. chem. Phys.*, **5**, 916 (2003).
26. N. Mizoshita, K. Hanabusa, T. Kato, *Adv. funct. Mater.*, **13**, 313 (2003).
27. J.L. Ferguson, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* **16**, 68 (1985).
28. P.S. Drzaic, *J.Appl.Phys.*, **60**, 2142 (1986).
29. J.L. West, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **157**, 427 (1988).
30. J.W. Doane, *Liquid Crystal Applications ad Uses*, Ed. B. Bahadur, 361 (1990).
31. J. Ding, Y. Yang, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **31**, 9A, 2837 (1992).
32. J. Ding, H. Zhang, J. Lu, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **34**, 4A, 1928 (1995).
33. Y. Hirai, S. Niiyama, H. Kumai, T. Gunjima, *Proc. SPIE 1257, Liquid Crystal Displays and Applications* (1990).
34. S.R. Challa, S. Wang, J.L. Koenig, *Appl. Spectroscopy*, **49**, 3, 267 (1995).
35. B.G. Wu, J.L. West, J.W. Doane, *J. Appl. Phys.*, **62**, 3925 (1987).
36. B.K. Kim, Y.S. Ok, C.H. Choi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **33**, 707 (1995).
37. S.J. Im, J.H. Sung, W.Y. Park, D.S. Sakong, *Synth. Met.*, **71**, 2203 (1995).
38. B.J. Luther, G.H. Springer, D.A. Higgins, *Chem. Mater*, **13**, 2281 (2001).
39. M. Ballauff. *Mol. Cryst. liq. Cryst. Lett.*, **4**, 15 (1986).
40. J.R. Dorgan, D.S. Soane, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **188**, 129 (1990).
41. W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforschung*, **15A**, 287 (1960).
42. S.K. Slimane, F. Roussel, U. Maschke, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **45**, 18–27 (2007).
43. P.C. Hiemenz, *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*, Marcel Dekker, Inc., NY (1984).
44. T. Nishi, *J. macromol, Sci.-Phys.*, **B17**, 517 (1980).
45. J.W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, **42**, 93 (1964).
46. J.D. Gunton, M. San Miguel, and P.S. Sahni, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press, New York, Vol.8 (1983).
47. H.E. Cook, *Acta Metall.*, **18**, 297 (1970).
48. G. Brown, A. Chakrabarii, *Phys. Rev. E*, **48**, 3705 (1993).
49. P.K. Chan, A. D. Rey, *Macromolecules*, **29**, 8934 (1996).
50. B.T. Jiang, P.K. Chan, *Macromol. Theory Simul.*, **16**, 690 (2007).
51. K.B. Rundman, J.E. Hilliard, *Acta. Metd.*, **15**, 1025 (1967).
52. J.M.G Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd ed.; Chapman and Hall: New York (1991).

53. L.H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 2<sup>nd</sup> ed.; John Wiley and Sons: New York, (1992).
54. P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4756 (1980).
55. P. Debye, *J. Chem. Phys.*, **31**, 680 (1959).
56. J. Lal, R. Bansil, *Macromolecules*, **24**, 290 (1991).
57. W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943).
58. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (1953).
59. P.K. Chan, A.D. Rey, *Macromolecules*, **29**, 8934 (1996).
60. K. S. Anseth, C. M. Wang, C. N. Bowman, *Macromolecules*, **27**, 650 (1994).
61. C. Patacz, B. Defoort, X. Coqueret, *Radiat Phys Chem*, **59**, 329 (2000).
62. B.D. Ruitter, R.M. Meertens, *Macromol Symp*, **187**, 407 (2002).
63. F. Benmouna et al., *J. Polym. Sci. B*, **37**, 1841 (1999).
64. F. Roussel et al., *Physical Review E*, **65**, 11706 (2001).
65. U. Maschke, F. Roussel, J.M. Buisine, X. Coqueret, *J. Thermal Anal.* **51**, 737 (1998)
66. V. Allouchery, F. Roussel, J.M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **329**, 227 (1999).
67. F. Benmouna, A. Daoudi, F. Roussel, J.M. Buisine, X. Coqueret, U. Maschke, *J. Polym. Sci. A*, **37**, 15, 1841 (1999).
68. U. Maschke, F. Roussel, J.M. Buisine, X. Coqueret, *J. Therm Anal Cal*, **51**, 737 (1998).
69. W. Ahn, C.Y. Kim, H. Kim, S.C. Kim, *Macromolecules*, **25**, 5002 (1992).
70. J.L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, Second Edition, Elsevier Science (1999).
71. W. Bentley, J.L. Koenig, *Appl. Spectroscopy*, **51**, 1453 (1997).
72. R. Barghava, W. Shi-King, J.L. Koenig, *Macromolecules*, **32**, 8989 (1999).
73. P. G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, Ithaca (1979).
74. B. Yamada, M. Azukizawa, H. Yamazoe, D. J. T. Hill, P. J. Pomery, *Polymer*, **41**, 5611 (2000).
75. M. Azukizawa, B. Yamada, D. J. T. Hill, P. J. Pomery, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 774 (2000).
76. S. Belkhiria, *Copolymérisations en masse de styrène et d'oxyde maléique dans un réacteur tubulaire à recyclage*, Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1994).
77. D. Sharma, J.C. MacDonald, G.S. Iannacchione, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 33, 16679 (2006).
78. J. Thoen, H. Marynissen, W. Van Dael, *Physical. Review A*, **26**, 5 (1982).
79. M. Vilfan, T. Apih, P. J. Sebastião, G. Lahajnar, S. Žumer, *Phys. Revue E*, **76**, 5, 1708 (2007) ; I. Gnatyuk, G. Puchkovska, I. Chashechnikova, F. Nozirov, S. Jurga, B. Peplinska, *Journal of Molecular Structure*, **700**, 183 (2004) ; G. S. Iannacchione, C. W. Garland, J. T. Mang, T. P. Rieker, *Phys. Revue E*, **58**, 5, 5966, (1998).

80. F. Roussel, C. Canlet, B.M. Fung, *Phys. Revue E*, **65**, 2, 1701 (2002).
81. I. Demyanchuk, S. A. Wieczorek, R. Hołyst, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9869 (2006).
82. P.W. Voorhees, *J. of Statistical Physics*, **38**, 231 (1985).
83. F.M.Jr. Mirabella, J.S. Barley, *J. Polym. Sci., Part B : Polymer Physics*, **32**, 2187 (1994).
84. Bowker M., *Nature materials*, **1**, 205 (2002).
85. G.W. Smith, N.A. Vaz, *Liquid Crystal*, **3**, 543 (1988).
86. G.W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 180B, 201 (1990).
87. G.W. Smith, G.M. Ventouris, J.L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **213**, 11 (1992).
89. K. Hori, Y. Koma, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **225**, 15 (1993).
90. M. Kuribayashi, K. Hori, *Acta Crystallographica Section C*, **54**, 1475 (1998).
91. C. Fehr, P. Dieudonné, J. L. Sauvajol, E. Anglaret, *Physical Review E*, **67**, 061706 (2003)
92. R. Guégan, D. Morineau, R. Lefort, W. Béziel, M. Guendouz, L. Noirez, A., Henschel, P. Huber, *Eur. Phys. J. E Soft Matter.*, **26**, 3, 261 (2008)
93. R. Guégan, *Etude des propriétés d'un cristal liquide (8CB) confiné dans des nanopores unidirectionnels*, Thèse, Rennes I (2006).
94. T. Gavrilko, I. Gnatyuk, G. Puchkovskaya, Yu. Goltsov, L. Matkovskaya, J. Baran, M. Drozd, H. Ratajczak, *Vibrational Spectroscopy*, **23**, 199 (2000).
95. G.A. Puchkovskaya, Y.A. Reznikov, O.V. Yaroshchuk, A.V. Glushchenko, A.A. Yakubov, *J. Mol. Struct.*, **381**, 133 (1996).
96. P. Majewska, M. Rospenk, B. Czarnik-Matusiewicz, L. Sobczyk, *Chemical Physics*, **334**, 117 (2007).
97. D. Guillon, A. Skoulios, *Journal de Physique*, **45**, 604 (1984).
98. M. Thomas, H.H. Richardson, *Vibrational Spectr.*, **24**, 137 (2000).
99. I. Gnatyuk, G. Puchkovska, O. Yaroshchuk, K. Otto, G. Pelzl, T. Morawska-Kowal, *J. of Mol. Struct.*, **555**, 235 (2000).
100. C. Biensan, B. Desbat, J.M. Turllet, *Thin Solid Films*, **284**, 293 (1996).
101. K. Hori, M. Kuribayashi, M. Iimuro, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2863 (2000).
102. K. Kamide, S. Matsuda, K. Kowsaka, *Polymer Journal*, **20**, 3, 231 (1988).
103. B.L. Su, V. Norberg, *Zeolites*, **19**, 65 (1997).
104. L. Frunza, H. Kosslick, U. Bentrup, I. Pitsch, R. Fricke, S. Frunza, A. Schönhals, *J. of Mol. Struct.*, **651**, 341 (2003).
105. B. G. Wall, J.L. Koenig, *Appl. Spectr.*, **52**, 11 (1998).
106. L.M. Lee, H.J. Kwon, J.H. Kang, R.G. Nuzzo, K.S. Schweizer, *J. Chem. Phys.*, **125**, 024705 (2006).

107. S. Urban, J. Przedmojski, J. Czub, *Liquid Crystals*, **32**, 5, 619 (2005).
108. G.J. Brownsey, A.J. Leadbetter. *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 1608 (1980).
109. H.J. Coles, C. Strazielle. *Mol. Cryst. liq. Cryst. Lett.*, **49**, 259 (1979).
110. Y. Lansac, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Physical Review E*, **64**, 051703 (2001).
111. P. M. Chaikin, T.C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, NewYork (1995).
112. P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Oxford (1993).
113. S. Kralj, A. Zidanšek, G. Lahajnar, S. Žumer, R. Blinc, *Physical Review E*, **62**, 1, 718 (2000).
114. A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley Interscience, New-York (1955).
115. J. S. Pedersen, P. Schurtenberger, *J. Polym. Sci.*, **B42**, 3081 (2004).
116. M. Takenaka, H. Shimizu, S. Nishitsuji, H. Hasegawa, *Macromolecules*, **39**, 6229 (2006).
117. P. Debye, A.M. Bueche, *J. Appl. Phys.* **20**, 518 (1949).
118. G. Moad, D.H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization*, Elsevier (2006).
119. D. T. McCormick, Z. W. Fordham, J. Smith, P. J. McMullan, S. F. Thames, C. A. Guymon, *Polymer*, **44**, 2751 (2003).
120. E. Sato, T. Emoto, P. B. Zetterlund, B. Yamada, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1829 (2004).
121. F. Heatley, P. A. Lovell, T. Yamashita, *Macromolecules*, **34**, 7636 (2001).
122. J. Chiefari, J. Jeffery, R. T. A. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, **32**, 7700 (1999).

## Résumé

Le discernement du comportement du cristal liquide au sein d'une matrice rigide est d'une grande importance afin de rendre plus performant les composites de ce type qui peuvent être intéressants pour leurs nombreuses applications notamment dans les vitrages électroactifs et les dispositifs d'affichages. La compréhension de sa réponse à un signal électrique ou à un effet thermique est primordiale. Le volume, dans lequel le cristal liquide se situe, contribue fortement à la qualité de cette réaction. Ce travail est une étude portant sur l'évolution structural de l'ensemble 8CB/polystyrène depuis la phase homogène jusqu'à la phase cristalline du 8CB. L'analyse morphologique établit qu'une formation des objets selon le modèle d'Ostwald-Ripening soit à l'origine de la morphologie, on note également une forte dépendance de la concentration en mésogènes sur la dimension des domaines ségrégués. Ainsi, l'étude menée par calorimétrie indique que les plus petits domaines observés ont une taille suffisante pour engendrer des phases métastables du 8CB. On montre par spectroscopie infrarouge que les molécules de mésogène ne forment pas de liaisons  $\pi$  aromatiques avec le groupement phényle du polystyrène, cependant différents groupements chimiques des deux constituants sont en interaction. L'ordre smectique du cristal liquide est étudié par diffusion de neutrons aux petits angles. La structure smectique subit des déformations élastiques différentes selon les dimensions de confinements. Il a pu être déterminé la nature des fluctuations de concentration dans la phase homogène et dans le domaine biphasique. En dernier lieu, nous discutons de l'influence du cristal liquide dans la polymérisation radicalaire. La cinétique de polymérisation est fortement perturbée dans des conditions riches en mésogène soulignant le caractère important du comportement du radical sur la polydispersité finale du polymère.

## Abstract

The understanding of the behavior of the liquid crystal within a rigid matrix is of great importance in order to make more powerful the composites of this type which can be interesting for their many applications in particular in the glazings electroactifs and the display devices. The comprehension of its response to an electric signal or a heating effect is of primary importance. The volume, in which the liquid crystal is located, strongly contributes to the quality of this reaction. This work is a study relating to the structural evolution of the 8CB/polystyrene mixture from the homogeneous phase to the crystalline phase of the 8CB. The morphological analysis establishes that a formation of the objects according to the model of Ostwald-Ripening is at the origin of morphology, one also notes a strong dependence of the mesogenes concentration on the segregated size domains. Thus, the study undertaken by calorimetry indicates that the smallest domains observed have a sufficient size to generate metastable phases of the 8CB. One shows by infra-red spectroscopy that the molecules of mesogene do not form aromatic connections  $\pi$  with the polystyrene phenyl group, however various chemical groupings of the two components are in interaction. The smectic order of the liquid crystal is studied by small angle neutron scattering. The smectic structure undergoes many elastic strains according to confinement dimension. It could be given the nature of the fluctuations of concentration in the homogeneous phase and the biphasic field. Lastly, we discuss the influence of the liquid crystal in radical polymerization. The kinetics of polymerization is strongly disturbed under conditions rich in mesogene underlining the significant character of the behavior of the radical on the final polydispersity of polymer.