

50376  
1992  
103

62902

50376  
1992  
103

N° d'ordre : 897

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

LAHMAMSSI Chakib



ETUDES THERMOPHYSIQUES DE POLYSILOXANES  
FONCTIONNELS

. Mise en évidence de caractères mésogènes  
. Interprétation de la réactivité photochimique

Soutenue le 15 avril 1992 devant la Commission d'Examen :

J. BILLARD	<i>Professeur Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris</i>	Président
C. LOUCHEUX	<i>Professeur Université de Lille I</i>	Rapporteur
M. MAUZAC	<i>Chargé de Recherche au CNRS Centre de Recherche Paul Pascal, Bordeaux</i>	Rapporteur
X. COQUERET	<i>Professeur Ecole Nationale supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)</i>	Membre
N. ISAERT	<i>Professeur Université de Lille I</i>	Membre
C. GORS	<i>Maître de Conférences Université de Lille I</i>	Membre
J.M. BUISINE	<i>Chargé de Recherche au CNRS Université de Lille I</i>	Membre

030 036 06

*A la mémoire de mon père  
A ma très chère mère  
A mes frères et mes soeurs  
A tous mes amis passés, présents et futurs*

*A Bouchra*



1.4. Phénomène de séparation de phases.....	14
1.4.1. Aspect moléculaire.....	14
1.4.2. Caractéristiques particulières des copolymères biphasiques....	16
1.5. Conclusion.....	16
Références du chapitre 1	

## CHAPITRE 2

### LES COMPOSES ETUDIES

2.1. Polysiloxane mésomorphe "test".....	17
2.2. Polysiloxanes photoréticulables.....	18
2.2.1. Aspects généraux.....	18
2.2.2. Polysiloxanes fonctionnalisés par estérification des groupes époxydes pendants.....	22
2.2.2.1. Constitution chimique des polysiloxanes photoréactifs.....	22
2.2.2.2. Photoréactivité des silicones fonctionnels.....	24
2.2.2.2.1. Photosensibilité des polymères.....	24
2.2.2.2.2. Etude spectroscopique dans l'Ultra Violet.....	26
2.2.2.2.3. Etude cinétique de la photoréaction.....	28
2.2.2.3. Discussion.....	30
2.2.3. Composés fonctionnalisés par hydrosilylation d'ester photosensible insaturé.....	33
2.3. Conclusion .....	34
Références du chapitre 2	

## CHAPITRE 3

### LES METHODES D'ANALYSES THERMOPHYSIQUES

3.1. Introduction.....	35
3.2. Analyse thermomicroscopique.....	35
3.2.1. Principe.....	35

3.2.2. Dispositif expérimental.....	36
3.2.3. Caractéristiques particulières des polymères.....	36
3.3. Analyse enthalpique différentielle.....	38
3.3.1. Principe.....	38
3.3.2. Mesures.....	38
3.3.3. Fonctionnement à basse température.....	38
3.3.4. Détection des transitions.....	40
3.3.5. Thermogrammes de polymères.....	41
3.4. Analyse thermodiffractométrique.....	41
3.4.1. Principe.....	41
3.4.2. Dispositif expérimental.....	42
3.4.2.1. Dispositif diffractométrique.....	42
3.4.2.2. Régulation de température.....	44
3.4.2.3. Données expérimentales.....	44
3.4.3. Spectres de diffraction.....	47
3.4.3.1. Analyse des profils de raies.....	47
3.4.3.2. Analyse de l'ordre transverse et longitudinal.....	48
3.5. Analyse thermobarométrique.....	49
3.6. Analyse thermodiélectrique.....	51
3.7. Conclusion .....	52
Références du chapitre 3	

## CHAPITRE 4

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1. Caractérisation des phases du polysiloxane "test".....	53
4.1.1. Analyse thermomicroscopique.....	53
4.1.2. Analyse enthalpique différentielle.....	53
4.1.3. Analyse thermodiffractométrique.....	56
4.1.3.1. Description des spectres.....	56
4.1.3.2. Analyse des spectres.....	56



4.2.6.3.2.1. Phase liquide.....	101
4.2.6.3.2.2. Spectres obtenus au chauffage de la phase trempée.....	101
4.2.6.3.3. Interprétation des résultats.....	101
4.2.6.4. Discussion.....	107
4.2.7. Conclusion.....	108
4.3. Thermophysique des composés dérivés de l'ACCA-VS.....	109
4.3.1. L'ester cinnamylidène portant une fonction silicée E (ACCA-VS).....	109
4.3.1.1. Thermomicroscopie.....	109
4.3.1.2. Calorimétrie.....	109
4.3.1.3. Diffraction des rayons X.....	109
4.3.2. Trisiloxane ACCA-VS.....	112
4.3.2.1. Thermomicroscopie.....	112
4.3.2.2. Calorimétrie.....	112
4.3.2.3. Diffraction des rayons X.....	112
4.3.2.4. Discussion.....	115
4.3.3. Polysiloxane ACCA-VS.....	117
4.3.3.1. Thermomicroscopie.....	117
4.3.3.2. Calorimétrie.....	117
4.3.3.2.1. Thermogrammes.....	117
4.3.3.2.2. Interprétation.....	120
4.3.3.3. Diffraction des rayons X.....	120
4.3.3.3.1. Description des spectres.....	120
4.3.3.3.2. Exploitation des spectres.....	124
4.3.3.4. Discussion.....	124
4.3.4. Conclusion.....	126
4.4. Conclusion.....	126
Références du chapitre 4	
CONCLUSION.....	128

## ANNEXE

### COMPLEMENT ET SYNTHÈSE SUR LES POLYMERES MESOMORPHES

5.1. Polymères mésomorphes à chaînes principales.....	131
5.1.1. Synthèse.....	131
5.1.2. Structure moléculaire.....	131
5.1.3. Structure des phases.....	133
5.1.4. Influences de la structure chimique du polymère.....	134
5.1.4.1. Degré de polymérisation.....	134
5.1.4.2. Groupe mésogène et espaceur.....	134
5.1.5. Comportement sous l'effet d'un champ.....	135
5.1.6. Applications.....	136
5.2. Polymères mésomorphes à chaînes latérales.....	136
5.2.1. Synthèse.....	136
5.2.2. Caractères généraux de la structure moléculaire.....	137
5.2.2.1. Groupements mésogènes couplés à la chaîne.....	138
5.2.2.2. Groupements mésogènes découplés de la chaîne.....	138
5.2.3. Structure des phases.....	139
5.2.4. Conformation des polymères.....	141
5.2.4.1. Modèles théoriques.....	141
5.2.4.1.1. Phase Nématique.....	141
5.2.4.1.2. Phase Smectique.....	142
5.2.4.2. Modèles expérimentaux.....	144
5.2.5. Structure moléculaire et propriétés mésomorphes.....	145
5.2.5.1. Influence de la chaîne principale.....	145
5.2.5.2. Influence des chaînes latérales.....	147
5.2.6. Comportement sous l'effet d'un champ.....	150
5.2.7. Applications .....	150
5.3. Copolymères biphasiques.....	153
5.3.1. Phénomène de séparation de phases dans les copolymères .....	153
5.3.2. Paramètres affectant le comportement biphasique .....	153
5.3.2.1. Paramètres de solubilité.....	154

5.3.2.2. Influence de la structure moléculaire sur le comportement biphasique des polymères et sur l'obtention des mésophases dans ces polymères.....	154
5.3.2.2.1. Longueur de la chaîne principale.....	154
5.3.2.2.2. Nature de l'espaceur .....	154
5.3.2.2.3. Position des groupements mésogènes sur la chaîne.....	155

#### Références de l'annexe

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

GLOSSAIRE

MOTS CLES

RESUME

ABSTRACT

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'unité de Formation et de Recherche de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dans l'équipe de Physique des Stases Anisotropes dirigée par Monsieur le professeur N. ISAERT, au sein du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, Unité associée au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le professeur J. LEFEBVRE.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université de Lille dirigé par Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX.

Je voudrais offrir cette page à tous ceux qui ont bien voulu se faire mes complices afin que ce travail puisse prendre jour et connaisse aujourd'hui son aboutissement.

Mes remerciements iront d'abord à Monsieur N. ISAERT pour m'avoir accepté dans son équipe de recherche et à mon directeur de thèse, Monsieur J.M. BUISINE, chargé de recherche au CNRS, non seulement pour ses conseils scientifiques mais également pour son tempérament chaleureux qui a été pour moi une source quotidienne d'encouragements et de motivations. J'espère qu'il trouvera ici des résultats à la mesure du dévouement et de la confiance qu'il m'a accordés.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur X. COQUERET qui est à l'origine des synthèses des polysiloxanes photosensibles, qui a suivi avec intérêt l'avancement de mes recherches et dont les conseils m'ont été précieux. Sans lui, la thèse aurait perdu bien de son intérêt, c'est dire l'aide considérable qu'il m'a apportée.

Je pense aussi à Monsieur D. PREVOST pour la purification de certains composés. Qu'il trouve dans ces lignes l'expression de ma reconnaissance.

Merci également à Monsieur R. SEGUÉLA pour m'avoir fait découvrir le monde des polymères et avec lequel j'ai eu de nombreuses et fructueuses discussions. Il est resté pour moi un interlocuteur sûr et attentif.

C. GORS m'a fait bénéficier de sa précieuse expérience en matière de diffraction des rayons  $x$ . Son aide a facilité l'aboutissement de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma chaleureuse et amicale reconnaissance.

Il ne saurait y avoir de thèse sans membres du Jury, c'est pourquoi je tiens à exprimer toute ma gratitude à ceux qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et ont accepté de le juger.

M<sup>me</sup>. M. MAUZAC et M<sup>r</sup> C. LOUCHEUX ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse. J'en suis très honoré et je les prie de trouver ici l'expression de toute ma gratitude.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait M<sup>r</sup> le Professeur J. BILLARD pour sa présidence dans le jury de thèse.

J'ai bénéficié au cours de la préparation de ma thèse du soutien financier du Centre National de la Recherche Scientifique (Bourse Docteur Ingénieur). Que cet organisme soit ici remercié. De plus, je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur H. FONTAINE sans le soutien duquel, cette bourse ne m'aurait pas été octroyée.

Enfin, pour tous ceux qui n'ont pas trouvé leur nom, tous ceux à qui j'ai emprunté un mot, une idée, une explication, qu'ils trouvent ici la reconnaissance attendue.

Quant aux compagnons de route de tous les jours, je voudrais témoigner ici de mon amitié envers eux et de les remercier de leur aide. Je pense tout particulièrement à Monsieur J.M. DESLANDES pour son aide lors de la mise au point d'une cellule fonctionnant à basse température sur microscope optique polarisant.

Je suis également très reconnaissant à Sandrine DESCHAMPS pour sa disponibilité et son extraordinaire efficacité pour son travail de dactylographie.

Un grand merci à Monsieur RAFFAUD pour la mise au propre des courbes de ce mémoire et à Monsieur FAUQUEMBERGUE pour la reproduction de cette thèse et pour sa gentillesse.

# INTRODUCTION

*' Quand on se fait entendre c'est  
qu'on parle bien'.*

*Molière*

Les polymères "cristaux liquides", composés macromoléculaires présentant des états fluides et biréfringents, entre des états solides et liquides, relèvent conjointement du domaine des cristaux liquides conventionnels et celui des polymères et doivent donc être étudiés dans un cadre pluridisciplinaire.

C'est en 1854 que le pathologiste allemand R. Virchow [1] observe pour la première fois la biréfringence d'une phase fluide sur un mélange complexe, la myéline, phénomène décrit en 1888 par F. Reinitzer [2] sur un composé pur organique. L'appellation de cristaux liquides, donnée à ces nouvelles phases en 1900 par O. Lehmann [3] est remplacée en 1922 par G. Friedel [4] qui propose l'appellation d'"états mésomorphes de la matière". Une histoire des cristaux liquides, présentée en cinq grandes périodes d'activités, a été proposée en 1973 par H. Kelker [5]. Dans l'immense majorité des cas, les mésophases sont obtenues à partir de composés-mésogènes-organiques dont les molécules ont la forme de bâtonnets (calamitiques) [6]. Une compilation de l'ensemble des résultats obtenus sur les cristaux liquides jusqu'à 1979 a été publiée par H. Kelker et R. Hatz dans le premier "Handbook of Liquid Crystals" [7].

Dès 1923, de nombreux scientifiques, pénétrés du rôle important joué par la géométrie allongée des molécules dans la formation des mésophases, postulèrent que des macromolécules rigides infiniment longues devaient présenter des états mésomorphes. La théorie établie en 1949 par Onsager [8] et le modèle utilisé en 1956 par Flory [9] permirent de préciser les paramètres les plus importants qui régissent la formation des mésophases avec les composés macromoléculaires. La découverte en 1975 de nouveaux polymères linéaires présentant, à l'état fondu, une structure mésomorphe a encouragé leur synthèse ; peu après, elle a permis d'envisager la mise au point de produits à hautes performances techniques, ces matériaux possédant d'excellentes propriétés mécaniques [10].

Parallèlement, d'autres constructions macromoléculaires furent recherchées pour valoriser différentes propriétés des cristaux liquides conventionnels comme leur comportement sous champs électrique ou magnétique. Dès 1978, plusieurs laboratoires préparèrent des polymères renfermant des groupements mésogènes dans les chaînes latérales. Par la suite, ces systèmes ont été intensivement étudiés pour leur potentiel technologique et scientifique [11-14] : d'une part, ils présentent spontanément des propriétés intéressantes qui permettent des exploitations dans le domaine de l'affichage, du stockage d'informations et de

l'optique non linéaire ; d'autre part, ils sont fascinants pour les physiciens qui sont confrontés avec des phénomènes dont l'explication implique à la fois la physique des polymères et celle des cristaux liquides. Ainsi, la compréhension détaillée des corrélations entre la structure macromoléculaire et l'ordre mésomorphe s'avère primordiale. Dans le cas des polymères à chaînes latérales, pour établir la relation structure-propriété, il faut connaître les propriétés des chaînes principales et celles de l'unité monomère gréffée.

L'organisation des chaînes principales dans les différentes mésophases a fait l'objet de nombreuses études [15-17]. L'influence des groupements latéraux non mésogènes sur l'existence des mésophases a aussi été entreprise. Ainsi, par exemple, des études menées par Schibaev [18-20], Blumstein [21] et Lipatov [22-23] sur des copolymères à groupements mésogènes latéraux et ayant des concentrations variables en groupements non mésogènes, ont montré que pour des concentrations de plus en plus élevées d'unités non mésogènes, les structures mésomorphes sont de moins en moins parfaites.

La concentration et la proximité des groupements mésogènes latéraux les uns par rapport aux autres sont des paramètres jouant un rôle important dans l'obtention des mésophases. L'influence du taux de fonctionnalisation reste pourtant peu étudiée à ce jour. Le pourcentage en mésogène le plus faible qui ait engendré une mésophase est de 9 % [24]. Il faut noter ici que dans certains cas de polymères à groupements mésogènes latéraux de faible fonctionnalité, un comportement particulier à deux phases.- l'une amorphe, l'autre mésogénique - a été obtenu [24, 25-33].

Si de nombreux polymères mésogènes sont, de même que leurs homologues conventionnels (calamitique, discotique, ...), issus de la chimie du carbone, il n'en reste pas moins vrai que le caractère mésogène a pu être établi pour des dérivés issus de la chimie du silicium. Ces polymères mésogènes siliconés connaissent actuellement un grand développement de leur potentiel technologique grâce à leurs propriétés physico-chimiques. Dans le cadre général de la recherche de nouveaux composés macromoléculaires siliconés d'intérêt industriel, deux méthodes différentes de synthèse de polysiloxanes à groupements rigides latéraux fonctionnels ont été développées [34-35] au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université de Lille et ont conduit à des polymères siliconés susceptibles d'être réticulés photochimiquement par dimérisation des groupements pendants photosensibles. Les applications de tels

systèmes sont nombreuses et couvrent des domaines divers : reprographie, microélectronique, photographie non conventionnelle, application textile etc...

L'étude de la réactivité chimique de ces polymères photodurcissables indique une association des groupements photosensibles dans des phases relativement ordonnées qui suggère que ces polysiloxanes présentent un comportement mésomorphe [35-36]. Afin d'acquérir une meilleure connaissance de ces composés, une caractérisation thermophysique permettant de confirmer et préciser le comportement photochimique en déterminant la structure de phases de ces polymères est nécessaire. Celle-ci nécessite l'utilisation de diverses méthodes d'analyses.

Compte tenu de l'orientation "cristaux liquides" du groupe de recherche sur la Physique des Stases Anisotropes et des thèmes abordés liés principalement à la recherche de nouveaux mésogènes et à leur caractérisation par des méthodes optiques et thermodynamiques, une collaboration avec le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire a été entreprise.

L'étude des polymères mésomorphes et leur caractérisation étant nouvellement abordées au laboratoire par ce travail, il a semblé intéressant tout d'abord d'entreprendre une synthèse des connaissances générales sur ces matériaux. Pour les études thermophysiques, il était préférable de se placer tout d'abord dans le cas d'un polysiloxane mésomorphe connu avant d'entreprendre la caractérisation de nouveaux polysiloxanes plus complexes susceptibles de présenter des mésophases. Compte tenu de la thématique générale et afin de pouvoir étudier la corrélation réactivité chimique-structure de phase, il est nécessaire de bien connaître les polysiloxanes étudiés ainsi que leurs principales propriétés photochimiques. Ainsi, l'ensemble du travail sera exposé en quatre chapitres :

\* Le premier chapitre rappelle quelques généralités sur les mésogènes ; seront rapportées successivement les caractéristiques essentielles des cristaux liquides conventionnels puis les connaissances relatives aux polymères mésomorphes. Ce chapitre s'achèvera par une brève description d'un phénomène de séparation de phases qui apparaît pour certains copolymères.

\* La présentation des polysiloxanes à groupements latéraux fonctionnels étudiés et de leurs principales caractéristiques connues fera l'objet du deuxième chapitre.

\* Les différentes méthodes expérimentales d'analyses appliquées sur ces nouveaux matériaux et mises en oeuvre pour l'étude de leurs caractéristiques dynamiques et structurales seront exposées dans le troisième chapitre.

\* Enfin, les principaux résultats expérimentaux obtenus concernant les études thermophysiques des différents polymères seront présentés et discutés.

## REFERENCES DE L'INTRODUCTION

- [1] R. Virchow  
Virchows Archiv., 6(1854) 571
- [2] F. Reinitzer  
Monatsh. Chem., 9(1888) 421
- [3] O. Lehmann  
Ann. der Phys., 307 (1900) 649
- [4] G. Friedel  
Ann. der Phys., 18 (1922) 273
- [5] H. Kelker  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 21 (1973) 1
- [6] J. Billard, J.C. Dubois, H.T. Nguyen, A. Zann  
Nouv. J. de Chim., 2 (1978) 535
- [7] H. Kelker, R. Hatz  
Handbook of Liquid Crystals  
Verlag Chemie, Weinheim (1980)
- [8] L. Onsager  
Ann. N. Y. Acad. Sci., 51 (1949) 627
- [9] P.J. Flory  
proc. R. Soc. Lond., A234 (1956) 60,73
- [10] Gia Huynh - BA  
Chimie Nouvelle, 3 (1985) 217
- [11] A. Blumstein, E.C. Hsu  
"Liquid crystalline order in polymers with mesogenic side groups",  
in Liquid crystalline order in polymers (A. Blumstein, ed),  
Academic New-York, (1978) 105-140

- [12] "Mesomorphic order in polymers"  
in "ACS symposium series",  
edited by A. Blumstein, ACS Washington D.C., (1978) 74
- [13] G.W Gray  
" Polymer liquid crystals"  
in "Materials Science and Technology series"  
edited by A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R.B. Meyer  
Academic press, New-York (1982)
- [14] M. Gordon, N.A. Plate  
"Advances in polymer Science"  
Vols 59 and 60/61, Spring-Verlag, Berlin (1984)
- [15] P. Keller, B. Carvalho, J.P. Cotton, M. Lambert, F. Moussa, G. Pepy  
J. Phys. Lett., 46 (1985) 1065
- [16] R.G. Kirste, H.G. Ohm  
Makromol. Chem., 6 (1985) 179
- [17] L. Noirez  
Thèse (1989) orsay
- [18] V.P. Schibaev, V.M. Moiseenko, N. Ya. Lukin, N.A. kuznesova,  
Z.A. Roganova, A.L. Smalyansky and N.A. Plate  
Vysokomol. Soedin, Ser. A, 20 (1978) 2122
- [19] V.P. Schibaev, Ya. S. Freidzon ad N.A. Plate  
Vysokomol. Soedin., Ser. A, 20 (1978) 82
- [20] V.P. Schibaev, V.M. Moiseenko and N.A. Plate  
Makromol. Chem., 181 (1980) 1381
- [21] A. Blumstein, Y. Osada, S.B. Clough, E.C. Hsu and R. Blumstein  
Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 19 (1978) 190

- [22] Yu. S. Lipatov, V.V. Tsukruk, V.V. Schilov and I.I. Konstantinov  
Adv. Liq. Cryst. Res. Appl., 2 (1980) 943
- [23] Yu.S. Lipatov, V.V. Tsukruk, V.V. Schilov,  
I.I. Konstantinov and Yu. B. Amerik  
Vysokomol. Soedin., Ser. A, 23 (1981) 1533
- [24] H. Ringsdorf, A. Schneller  
Br. Polym. J., 13 (1981) 43
- [25] V.V. Tsukruk, V.V. Schilov, Y.S. Lipatov, I.I. Konstantinov  
and Y.B. Amerik  
Acta. Polym., 33 (1982) 63
- [26] V.V. Schilov, V.V. Tsukruk, V.N. Bliznyuk, Y.S. Lipatov  
Polymer, 23 (1982) 484
- [27] H. Finkelmann, G. Rehage  
Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3 (1982) 859
- [28] R.C. Allen, G.L. Wilkes, I. Yilgor, D. Wu, J.E. Mc Grath  
Makromol. Chem., 187 (1986) 2909
- [29] C.S. Hsu, V. Percec  
Polym. Bull., 17 (1987) 49
- [30] C.S. Hsu, V. Percec  
Polym. Bull., 18 (1987) 91
- [31] C.S. Hsu, V. Percec  
Makromol. Chem., 188 (1987) 331
- [32] S. Westphal, S. Diele, A. Mädicke, F. Kuschel, U. Scheim,  
K. Rühlmann, B. Hisgen, H. Ringsdorf  
Makromol. Chem. Rapid. Commun., 9 (1988) 489

- [33] F. Kuschel, A. Mädicke, S. Diele, U. Utschick, B. Hisgen  
and H. Ringsdorf  
Polym. Bull., 23 (4) (1990) 373
- [34] A. Hajaiej, X. Coqueret, A. Lablache-Combier, C. Loucheux  
Makromol.Chem., 190 (1989) 327
- [35] X. Coqueret, A. Hajaiej, A. Lablache-Combier, C. Loucheux,  
R. Mercier, L. Pouliquen and L. Randrianarisoa  
Pure and Appl. Chem., 62 (1990) 1603
- [36] X. Coqueret, A. El Achari, A. Hajaiej, A. Lablache-Combier,  
C. Loucheux, L. Randrianarisoa  
Makromol. Chem., 192 (1991) 1517

## **CHAPITRE 1**

# **LES POLYMERES MESOMORPHES**

*'La matière première de toute science  
provient : soit directement de nos sensations,  
soit indirectement des leçons de nos maîtres  
et des livres qu'ils ont écrit'.*

*M. Planck*



L'objet de ce chapitre est la présentation de notions générales relatives aux mésogènes conventionnels et plus précisément aux polymères mésogènes afin de définir les notions et la terminologie utilisées ultérieurement lors des études thermophysiques. Quelques données relatives aux polymères mésomorphes présentant un phénomène de séparation de phases sont reportées. De plus, étant donné le caractère nouveau au laboratoire des études des polymères mésomorphes, une synthèse rassemblant l'essentiel des connaissances actuelles sur ces matériaux a été entreprise ; elle est reportée en détail en annexe.

## **1.1. MESOGENES A MOLECULES DE BAS POIDS MOLECULAIRE**

### **1.1.1. Structure moléculaire**

Le plus souvent, les mésophases sont obtenues à partir des composés mésogéniques organiques dont les molécules ont la forme de bâtonnets (calamitiques [1]), de disques plats (discotiques [1, 2 -6]) ou de cônes (pyramidiques [7]) ; des mésophases ont aussi pu être obtenues avec des molécules en forme de phasme [8] ou de molécules bifourchues [9]. Lorsqu'elles sont obtenues par variation de température, les mésophases sont qualifiées de thermotropes ; elles sont appelées lyotropes dans le cas de mélange de certains corps avec un solvant. Nous nous limiterons pour cette présentation générale au cas des mésophases thermotropes obtenues uniquement à partir de mésogènes à molécules calamitiques.

### **1.1.2. Structure de phase**

Dans le cas des mésogènes calamitiques thermotropes, une grande diversité de mésophases ont été mise en évidence.

#### **1.1.2.1. Phases nématique et cholestérique.**

Dans la phase nématique (N), les molécules sont en moyenne orientées parallèlement les unes aux autres, leur centre de masse étant réparti au hasard dans l'espace. Lorsque la molécule est chirale, la phase nématique est spontanément torsadée ; elle est dénommée cholestérique (N\*) [10].

### 1.1.2.2. Phases smectiques

Dans toutes les phases smectiques de structures connues (notées S et indicées de A à O), les molécules s'ordonnent-sauf en phase  $S_D$  [11]- en strates parallèles et équidistantes. Les diverses mésophases smectiques se distinguent alors par l'arrangement des molécules dans les strates et par leur orientation par rapport aux strates [12].

Dans les mésophases stratifiées inclinées de molécules chirales, les structures présentent une torsion autour d'un axe perpendiculaire aux strates [12].

Dans le cas des molécules polaires, un polymorphisme  $S_A$  et  $S_C$  a été mis en évidence ; l'arrangement des molécules en couches peut être respectivement de type monocouche (indice 1), bicouche (indice 2), partiellement bicouche (indice d) et bidimensionnelle (indice  $\sim$ ) [13]. Deux autres phases smectiques A ont été récemment observées. En 1984, une phase smectique A rectangulaire notée  $S_{AR}$  [14] et en 1989 une phase smectique A chirale notée  $S_A^*$  [15]. De même, des phases  $S_{B1}$ ,  $S_{B2}$  et  $S_{Bd}$  ont pu être observées [16-18].

### 1.1.3. Identification des mésophases et transitions

La méthode usuelle la plus rapide pour identifier les mésophases est la détermination des textures [19] à partir d'observations optiques. Cependant, bien qu'une mésophase donnée ne présente généralement qu'un nombre limité de textures, une texture est rarement caractéristique d'un seul type de mésophases [12]. Il est alors nécessaire d'entreprendre des études structurales par diffraction des rayons X [12, 20] ; les spectres obtenus donnent des renseignements sur la distance entre deux molécules voisines dans le plan perpendiculaire au directeur (diffraction aux grands angles) et sur la longueur de la molécule (diffraction aux petits angles). Les transitions qui séparent les mésophases sont le plus souvent du premier ordre [20] et se produisent dans un domaine de température étroit. Il arrive, cependant, que les variations d'enthalpie molaire soient très faibles et difficilement mesurables. Les transitions sont alors qualifiées de très faiblement du premier ordre. Certaines transitions entre mésophases très organisées sont considérées comme étant du second ordre [21].

## 1.2. POLYMERES MESOGENES

Certains polymères génèrent des phases optiquement anisotropes qui s'identifient à des mésophases connues. Ils sont habituellement classés en deux groupes distincts : thermotropes et lyotropes.

### 1.2.1. Structure moléculaire

#### 1.2.1.1. Polymères thermotropes

##### 1.2.1.1.1. Classification et aspects généraux

Deux classes de composés macromoléculaires mésomorphes thermotropes peuvent être distinguées en fonction de la structure des différents groupements et de la nature de leur assemblage conformément à la Figure 1.1.

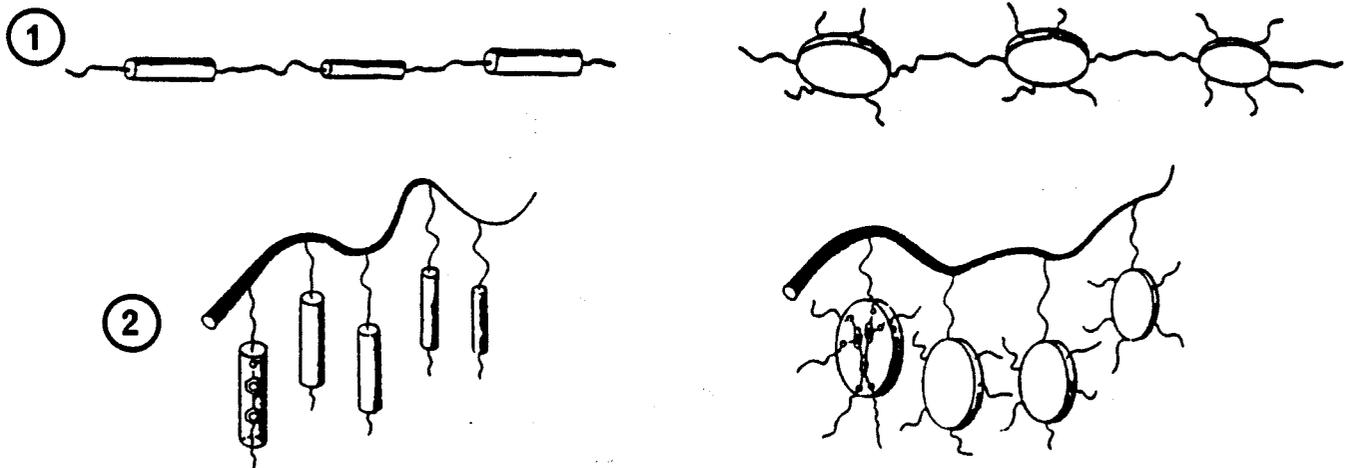


Figure 1.1. : Classification des polymères thermotropes

1 : polymères à chaînes principales

2 : polymères à chaînes latérales

Lorsque les groupements mésogènes calamitiques ou discotiques sont reliés entre eux par des séquences flexibles paraffiniques (espaceur) et construisent la chaîne principale polymère, les polymères mésomorphes sont qualifiés de polymères linéaires ou à chaînes principales [22].

Si ces groupements mésogènes sont fixés comme des chaînes latérales à la chaîne principale du polymère, les polymères mésomorphes sont dits branchés ou encore à groupements mésogènes latéraux ou pendants ou plus simplement polymères à chaînes latérales [23-24]. Plate et Schibaev [25] ont appelé ce type de polymères les polymères en "peigne".

Le compromis entre le caractère ordonné des groupements mésogènes et le caractère aléatoire des chaînes est facilité par la présence d'un espaceur entre ces deux éléments [26]. De cette façon, les groupements mésogènes sont découplés de la chaîne et les degrés de liberté supplémentaires procurés par l'espaceur permettent aux groupements mésogènes de s'ordonner.

Cependant, derrière ce découplage théoriquement réalisé par l'espaceur, se cache en fait la déformation toute entière de la chaîne principale du polymère : la conformation de la chaîne exerce des contraintes sur l'organisation des greffons mésogènes de telle sorte qu'il en résulte un couplage partiel [27-29]. Nous étudierons en annexe la conformation de ces polymères mésomorphes à chaînes latérales donnée par des modèles théoriques.

Si la chaîne principale est le plus souvent carbonée, elle peut être aussi

constituée par l'enchaînement des motifs  $\left( \begin{array}{c} R' \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ R \end{array} \right)_n$  dans lesquels les substituants R et R' peuvent être : CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (R = R' ou R ≠ R') [22-24].

Les polysiloxanes ainsi obtenus présentent une très bonne stabilité thermique et une excellente inertie chimique en raison de la "solidité" de la liaison -Si-O- (l'énergie de la liaison -Si-O- est de 369,6 kJ/mole soit 21,4 kJ/mole de plus que l'énergie de la liaison simple -C-C- [30]). De plus, la liaison -Si-O- est beaucoup plus mobile que la liaison -C-C- et la chaîne polysiloxane est beaucoup plus flexible qu'une chaîne carbonée. Quelques généralités sur les structures moléculaires des polysiloxanes mésomorphes seront présentées ultérieurement.

#### 1.2.1.1.2. Structure moléculaire et propriétés mésomorphes

La rigidité et la longueur de la chaîne principale, la nature et la longueur des espaceurs flexibles, la structure chimique et la polarité des groupements mésogènes (influence du groupement central et de la longueur des groupements aliphatiques terminaux) sont autant de facteurs qui influent sur le type et le domaine de stabilité thermique de la ou des mésophases formées [25, 31-34]. L'étude de l'influence de ces différents paramètres structuraux est reportée en détail en annexe. Dans la suite de l'exposé, nous nous intéressons exclusivement au cas des polymères mésomorphes contenant des mésogènes calamitiques. Leurs correspondants à mésogènes discotiques sont décrits aux références [35-40].

### 1.2.1.2. Polymères lyotropes

Les familles des polymères lyotropes les plus représentatives sont des polypeptides [41] de conformation hélicoïdale et des polyamides [42-44]. Ces polymères forment des mésophases dans une grande variété de solvants. Certains polyamides aromatiques [45, 46] et surtout les polypeptides peuvent être modélisés par des bâtonnets rigides.

## 1.2.2. Structure de phase

### 1.2.2.1. Polymères thermotropes

Dans le cas des polymères thermotropes, de nombreuses mésophases précédemment identifiées pour les mésogènes de bas poids moléculaire ont été observées. Toutes les structures détaillées de ces mésophases n'ont cependant pas été élucidées [47]. Pour les polymères à chaînes principales, des arrangements moléculaires de type nématique et smectique ont été mis en évidence [48, 49]. Leur description est donnée en annexe. L'introduction d'éléments chiraux dans la chaîne polymère a conduit à l'obtention de phases cholestériques [50, 51]. Dans le cas des polymères mésomorphes à chaînes latérales, la morphologie des macromolécules est adaptée non seulement à la formation des mésophases, mais également à celle des phases cristallines [52]. Il existe ainsi tout un gradient dans la complexité des phases présentées par ces polymères, depuis la phase nématique jusqu'à la structure cristalline, en passant par différentes phases smectiques plus ou moins ordonnées ( $S_A$ ,  $S_E$  [53]). La description détaillée des structures des mésophases est reportée en annexe. L'ordre mésomorphe dans ces systèmes est déterminé par l'ordre des groupements latéraux contrairement au cas des polymères mésomorphes à chaînes principales où il est la conséquence de l'ordre des macromolécules dans leur ensemble [54].

### 1.2.2.2. Polymères lyotropes

Dans le cas des polymères lyotropes, les complexes moléculaires s'arrangent dans le solvant pour conduire à des mésophases lamellaires, sphériques ou cylindriques [47].

Les polypeptides sont des composés chiraux et les mésophases observées présentent des textures identiques à celles des cholestériques. Le sens de torsion

du cholestérique dépend de la nature du solvant. Ces polymères lyotropes ne seront plus évoqués dans la suite de notre exposé et nous nous limiterons au cas des polymères mésomorphes thermotropes contenant des mésogènes calamitiques.

### 1.2.3. Identification des mésophases des polymères

Pour les polymères mésomorphes, aucune des techniques expérimentales usuelles d'analyses utilisées pour la caractérisation physique des mésogènes conventionnels ne se suffit à elle-même. La complémentarité des renseignements qu'elles donnent est indispensable et la plupart du temps suffisante pour caractériser les diverses mésophases et définir les transitions [55-57].

Dans le cas où les textures des mésophases sont bien définies, elles sont identiques ou proches de celles décrites pour les composés à bas poids moléculaire. Cependant certains polymères de poids moléculaire élevé conduisent à des mésophases de grande viscosité sans texture bien définie. Il est alors difficile d'identifier dans ces conditions une mésophase au microscope polarisant. Il est alors nécessaire de faire appel aux clichés de diffraction des rayons X. Ceux-ci ont le même profil que ceux obtenus avec les mésogènes conventionnels. Quelques exemples de clichés de différentes mésophases dans les polymères thermotropes branchés sont cités à la référence [32].

### 1.2.4. Transitions de phases

Les polymères mésomorphes thermotropes génèrent des mésophases soit après une fusion cristalline (Figure 1.2.a.) (cas identique à celui obtenu avec les mésogènes de bas poids moléculaire) (Figure 1.2.b) soit directement à partir d'un état vitreux correspondant à une mésophase gelée ( $S_g$ ) [23] ; La transition associée est de type vitreuse et est caractérisée par une température  $T_G$ . La phase obtenue après  $T_G$  est une phase surrefroidie ( $S_s$ ) ; la Figure 1.2.c. correspond au cas de la recristallisation de la phase surrefroidie. La transition vitreuse est essentiellement une transformation cinétique qui résulte du changement de la dynamique moléculaire entre l'état vitreux (mouvements moléculaires localisés) et l'état fluide visqueux (mouvements de grande amplitude). Cette transition n'est pas isotherme, elle s'étale sur une plage de température.

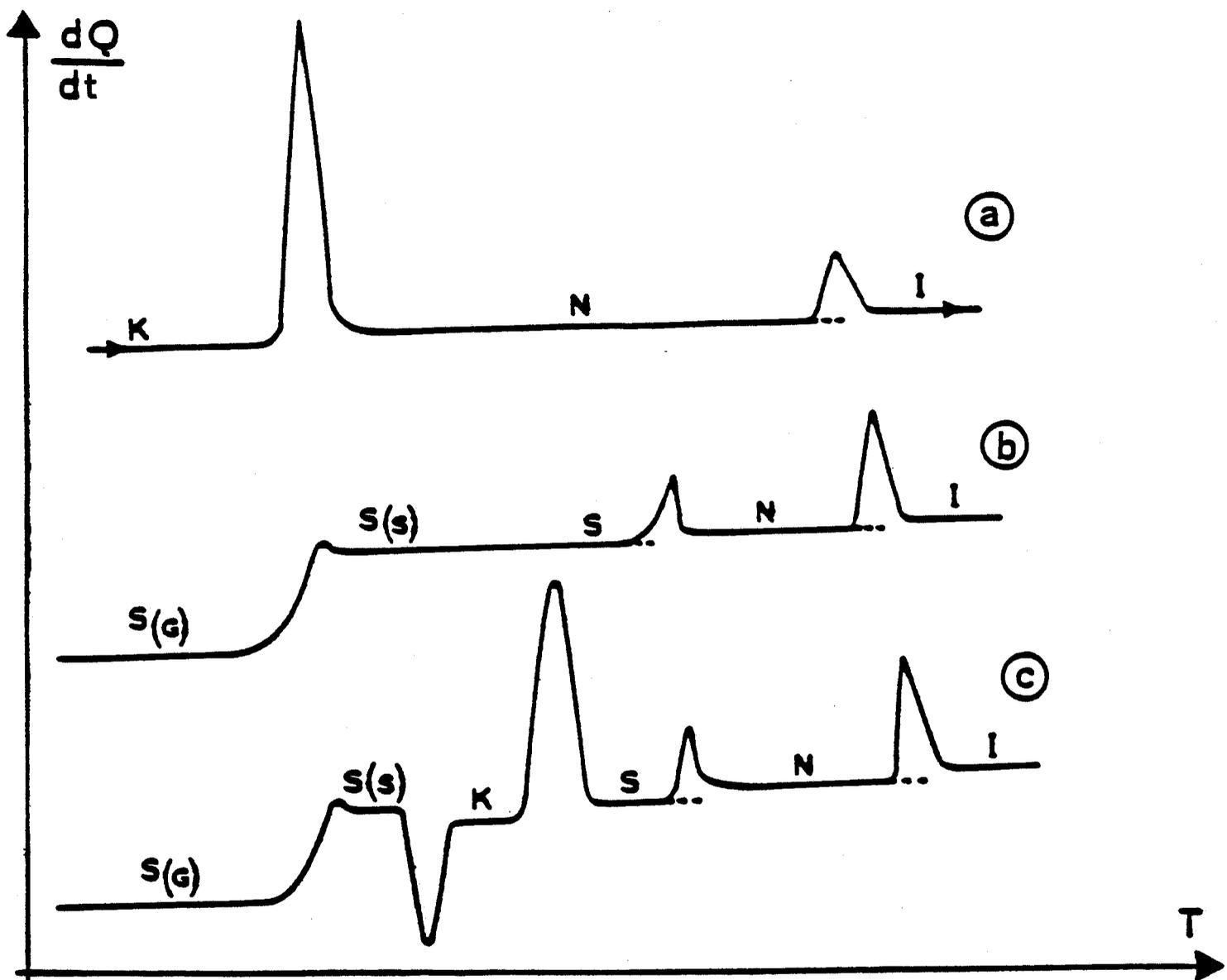


Figure 1.2. Allure générale des thermogrammes des polymères mésomorphes montrant l'apparition d'une mésophase nématique (N) ou smectique (S) :

- a) après une fusion cristalline
- b) à partir d'un état vitreux sans recristallisation
- c) à partir d'un état vitreux avec recristallisation de la mésophase  $S$  surrefroidie

En plus de la transition vitreuse correspondant à l'excitation des mouvements de rotation et de translation des chaînes, d'autres transitions (mésophase-mésophase ou mésophase-isotrope) sont obtenues. De même que pour les mésogènes conventionnels, celles-ci sont le plus souvent du premier ordre [58-60]. Cependant, elles ne s'effectuent pas brusquement comme dans les mésogènes formés par des petites molécules. Elles sont lentes et se produisent dans un intervalle large [61].

Les chaleurs de fusion correspondantes au passage d'une mésophase à l'état liquide se situent dans une amplitude de 1 à 20 J/g. Elles sont similaires aux chaleurs de transition mésophase-isotrope des mésogènes à bas poids moléculaire [62].

### 1.3. POLYSILOXANES MESOGENES

Les composés dont nous avons entrepris les études thermophysiques étant des polysiloxanes fonctionnels, nous en présentons ici quelques notions générales.

#### 1.3.1. Aspects généraux

Il existe dans la littérature de nombreux exemples de synthèses ou d'applications mettant en jeu des polysiloxanes fonctionnalisés qui peuvent être différenciés :

- par la position dans la chaîne macromoléculaire des fonctions réactives :

\* Polysiloxanes séquencés pour lesquels les fonctions réactives sont portées par les extrémités de la chaîne et sont susceptibles de donner lieu à des couplages avec d'autres types de fonctions portées par des polymères de nature différente [63-65].

\* Polysiloxanes à fonctions latérales [66, 67] qui se caractérisent par la fixation sur leur chaîne principale des groupes chimiques qui peuvent être de nature très variée.

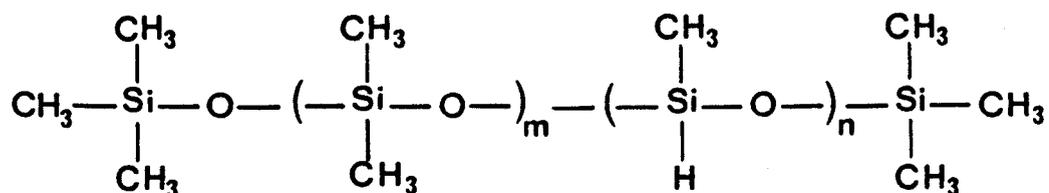
- par la nature chimique des groupements fonctionnels.

### 1.3.2. Polysiloxanes à fonctions latérales

Dans ce cas, l'ensemble des propriétés physico-chimiques du polymère renferme les propriétés relatives à la chaîne principale auxquelles s'ajoutent les propriétés particulières des groupes pendants. Dans la suite, nous nous intéressons au cas des polysiloxanes à groupes mésogènes pendants.

#### 1.3.2.1. La chaîne principale

La chaîne principale comportant des motifs Si -H :



est très réactive de par les hydrogènes labiles qui sont liés à chaque atome de silicium. Le degré de polymérisation noté  $\overline{DP}_n = m + n$  correspond au nombre moyen des différents motifs (-Si-O-) constituant la chaîne polysiloxane. Souvent dans la littérature, le symbole

- . D est attribué pour le motif diméthylsiloxane  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}$ .
- . D' pour le motif hydrogénométhylsiloxane  $\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}$ .
- . M pour le motif triméthylsiloxane  $(\text{CH}_3)_3 \text{Si}$ .

Ces symboles seront utilisés pour alléger le texte, dans la suite de l'exposé.

#### 1.3.2.2. Les groupements latéraux

Les mésogènes à molécules de bas poids moléculaire porteuses d'une double liaison vinylique terminale sont greffés par réaction d'hydrosilylation [34, 66, 68-69] - mettant en jeu les motifs Si-H répartis le long de la chaîne macromoléculaire-et conduisent à des polymères mésomorphes dont la chaîne principale est souple [34, 70] conformément à la Figure 1.3. L'hydrosilylation est une des réactions les plus utilisées tant dans l'industrie que dans les laboratoires permettant de fonctionnaliser les polysiloxanes à fonctions Si-H. Certaines études [71, 72] ont montré que le choix du catalyseur utilisé pour les réactions d'hydrosilylation est crucial.

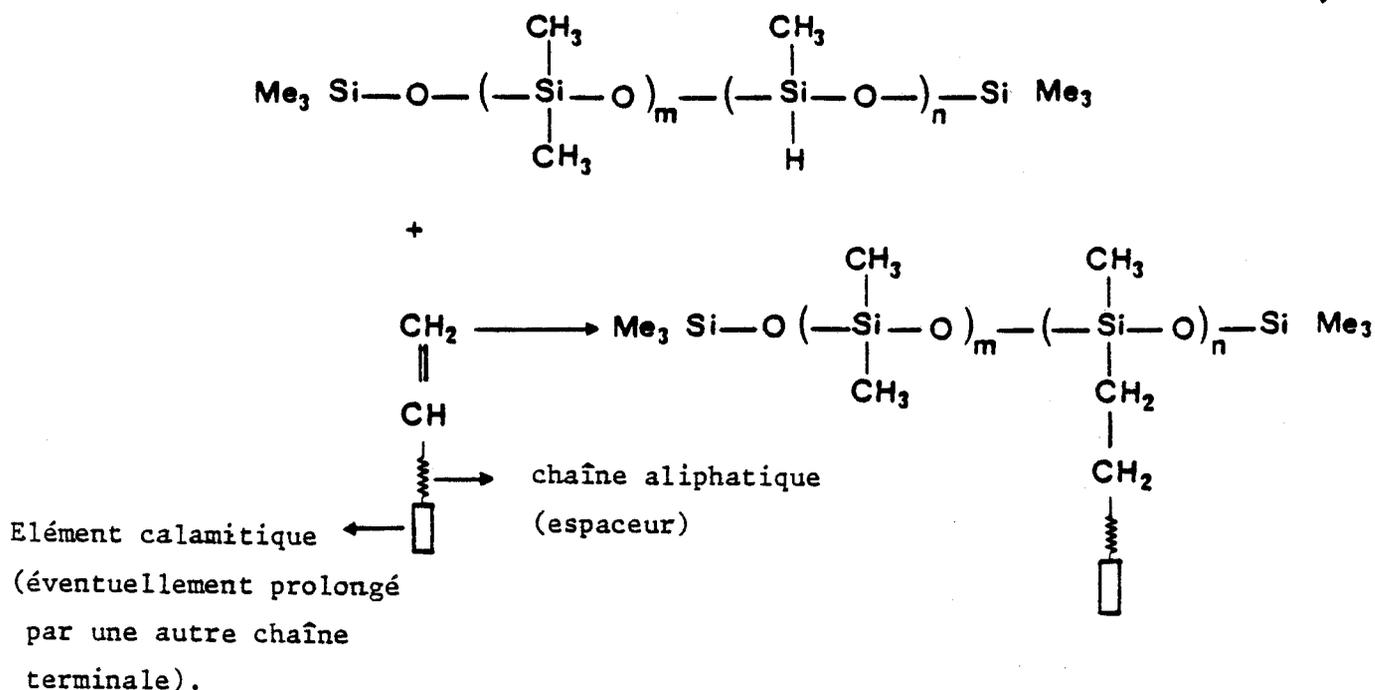


Figure 1.3. : polysiloxanes à groupements mésogènes latéraux.

Le taux de fonctionnalisation défini comme le rapport  $\tau = \frac{n}{n+m} \times 100\%$  correspond à la fraction des atomes  $\text{Si}$  chimiquement liés au groupe pendent. La nature (nématique ou smectique) et les domaines de stabilité des mésophases dépendent de plusieurs paramètres structuraux (proportions des groupes pendants, longueur de la chaîne, nature de l'extrémité du groupe calamitique [25, 31-34, 52, 54, 68-72]. Ces facteurs sont étudiés en détail en annexe. Les polysiloxanes photosensibles étudiés se placent dans cette catégorie de polymères fonctionnalisés à groupes pendants.

## 1.4. PHENOMENE DE SEPARATION DE PHASES

Certains polysiloxanes présentent un comportement biphasique à l'état mésomorphe qui correspond à la coexistence d'une phase amorphe et d'une mésophase sur une même plage de température [73, 74].

### 1.4.1. Aspect moléculaire

La morphologie à deux phases de certains polymères est une conséquence de l'indépendance structurale quasiment totale des différentes parties qui constituent la macromolécule c'est à dire [64, 73-81] :

- les unités mésogènes relativement rigides incorporées dans la chaîne principale ou liées à elle en tant que chaînes latérales

- les unités non mésogènes représentées par la chaîne principale, l'espaceur et les queues terminales.

Contrairement aux polymères mésomorphes habituels, un découplage particulièrement efficace de ces parties conduit à la coexistence de deux phases [73, 74]. Des études récentes ont montré que la longueur de l'espaceur joue un rôle important dans le degré du découplage ; de plus, l'obtention d'une séparation de phases nécessite une non-miscibilité élevée entre les groupements mésogènes et la chaîne principale [73, 74, 79, 82-84]. Les polymères biphasiques présentent donc les premiers exemples de polymères mésomorphes fortement découplés.

Pour augmenter la probabilité pour que les polymères aient une séparation de phases, il faut que les groupements rigides aient de fortes interactions intermoléculaires. De plus, il est préférable que la chaîne principale soit flexible [76]. La chaîne polysiloxane convient à la préparation de ces systèmes parce qu'elle est non miscible avec les composés organiques [81] ; les fortes interactions sont ici mises en évidence par le fait que les groupements rigides peuvent cristalliser même s'ils sont attachés à une chaîne flexible.

Deux différents types de structure moléculaire ont conduit à des polymères présentant un comportement biphasique :

- les copolysiloxanes à groupements mésogènes latéraux avec dans certains cas des copolysiloxanes ayant des paires de mésogènes [73, 74].

- une nouvelle série de copolymères consiste à placer les groupements mésogènes au bout des chaînes principales oligomères siloxanes [76] comme illustré sur le schéma suivant :



Les propriétés qui affectent le comportement biphasique des copolymères telles que la différence dans les paramètres de solubilité entre la chaîne principale et les groupements mésogènes, la concentration des groupements mésogènes par rapport au poids moléculaire de la chaîne principale et la position de ces groupements [73, 74, 76, 79, 81] sont reportées en annexe.

#### 1.4.2. Caractéristiques particulières des copolymères biphasiques

Les études physiques permettant la caractérisation des polymères biphasiques montrent que ces systèmes présentent deux transitions vitreuses [73, 79, 81, 85-86] dont l'une est due aux mouvements de la chaîne principale (cette transition correspond au passage de l'état liquide vitreux à l'état liquide visqueux) et l'autre au mouvement coopératif des groupements rigides mésogènes (celle-ci correspond au passage mésophase gelée-mésophase). Ceci prouve d'une façon évidente la morphologie à deux phases de ces matériaux.

D'un point de vue optique, ces groupements peuvent se regrouper en un élément de volume particulier en concentration suffisante pour former une phase optiquement anisotrope. Dans certains cas, les microphases ont des tailles suffisamment petites pour que le matériau apparaisse isotrope ou très peu biréfringent. Des études menées par diffraction des rayons x sur ces polymères biphasiques montrent une structure spatialement périodique de leur phase smectique [73, 74, 87-89] ; les couches smectiques peuvent être divisées en deux sous couches : l'une d'elles étant composée d'unités diméthylsiloxanes non ordonnées tandis que l'autre est formée d'unités mésogènes ordonnées.

#### 1.5. Conclusion

Dans le cas des polymères mésomorphes, les études des composés mésogènes de petites molécules servent de référence. Ce sont les conditions chimiques de synthèses et la nature des réactifs monomères qui conditionnent les propriétés physiques des polymères obtenus. Les critères pour l'obtention des mésophases restent le plus souvent fondés sur des constatations expérimentales. Les possibilités de synthèses des polymères mésomorphes sont loin d'être épuisées. Nous présentons dans le chapitre suivant les nouveaux composés étudiés à travers un schéma général de leur synthèse.

## REFERENCES DU CHAPITRE 1

- [1] J. Billard, J.C. Dubois, H.T. Nguyen, A. Zann  
Nouv. J. de Chim., 2 (1978) 535
- [2] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh  
Pramana, 9 (1977) 471
- [3] C. Destrade, M.C. Mondon, J. Malthete  
J. Phys., (Paris) C<sub>3</sub> 40 (1979) 17
- [4] C. Destrade, H.T. Nguyen, H. Gasparoux, J. Malthete,  
A.M. Levelut  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 71 (1981) 111
- [5] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh,  
N.V. Madhusudana, S. Kumar, R. Schashidhar, G. Venkatesl  
J. Phys., (Paris) C<sub>3</sub> 40 (1979) 120
- [6] H.T. Nguyen, M.C. Bernaud, G. Sigaud, C. Destrade  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 65 (1981) 307
- [7] H. Zimmerman, R. Poupko, Z. Luz., J. Billard  
Z. Naturforsch., 40 a (1985) 149
- [8] J. Malthete, A.M. Levelut, H.T. Nguyen  
J. Phys. Lett. 46 (1985) 875
- [9] H.T. Nguyen, C. Destrade, A.M. Levelut, J. Malthete  
J. Phys., 47 (1986) 553
- [10] G. Vertogen, W.H. de Jeu  
Thermotropic liquid crystals, fundamentals Springer series in  
chemical physics 45 (1988), Berlin, Heidelberg, New York
- [11] A. Tardieu, J. Billard  
J. de Phys., 37 C (1976) 79

- [12] G.W. Gray, J.W. Goodby  
"Smectic Liquid crystals"  
Leonard Hill (Blackie) Glasgow and London (1984)
- [13] F. Hardouin, A.M. Levelut, M.F. Achard, G. Sigaud  
J. de Chim. Phys., 80 (1983) 53
- [14] A.M. Levelut  
J. Phys. Lett., 45 (1985) 603
- [15] J.W. Goodby, M.A. Wagh, S.M. Stein, E. Chin,  
R. Pindak, J.S. Patel  
Nature, 337 (1989) 449
- [16] F. Barbarin, M. Dugay, D. Guillon, A. Skoulios  
J. de Phys., 47 (1986) 931
- [17] C.B. Bazuin, D. Guillon, A. Skoulios, R. Zana  
J. de Phys., 47 (1986) 927
- [18] F. Barbarin, M. Dugay, A. Provesan, H. Fadel,  
D. Guillon, A. Skoulios  
Liq. Cryst., 2 (1987) 815
- [19] D. Demus, L. Richter  
"Textures of Liquid crystals"  
Verlag Chemie, Weinheim (1978)
- [20] H. Kelker, R. Hatz  
Handbook of Liquid crystals  
Verlag Chemie, Weinheim (1980) 34
- [21] J.J. Benattar, F. Moussa, M. Lambert  
J. de Chim. Phys., 80 (1983) 99

- [22] M.G. Dobb, J. E. Mc Intyre  
Liquid crystal Polymer II/III, Berlin, Heidelberg, New-York,  
Springer Verlag (1984) 61-98
- [23] H. Finkelmann, G. Rehage  
Liquid crystal polymer II/III, Berlin, Heidelberg, New-York,  
Springer Verlag (1984) 99-172
- [24] V.P Schibaev, N.A. Plate  
Liquid crystal polymer II/III, berlin, Heidelberg, New-York,  
Springer Verlag (1984) 172-252
- [25] N.A. Plate, V.P. Schibaev  
Makromol. Rev., 8 (1974) 117
- [26] A. Blumstein, E.C. Hsu  
"Liquid crystalline order in polymers with mesogenic  
side groups", in Liquid crystalline order in polymers  
(A. Blumstein, ed), Academic, New-York, (1978) 105-140
- [27] P. Keller, B. Carvalho, J.P. Cotton, M. Lambert, F. Moussa, G. Pepy  
J. Phys. Lett, 46 (1985) 1065
- [28] H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff  
Makromol. Chem., 179 (1978) 273
- [29] H. Ringsdorf, M. Portugall, R. Zentel  
Makromol. Chem., 183 (1982) 2311
- [30] L. Pauling  
"The nature of the chemical bond"  
Cornell University Press, New-York, (1960)
- [31] P. keller  
Macromolecules, 17 (1984) 2937

- [32] M. Gordon, N.A. Plate  
"Advances in polymer Science"  
Vols 59 and 60/61, Spring-Verlag, Berlin (1984)
- [33] J.W. Goodby, T.M. Leslie, P.E. Cladis, P.L. Finn  
Liquid crystals and ordered fluids  
(Edited by A.C. Griffin and J.F. Johnson)  
Plenium press, New-York (1984) 89
- [34] M. Mauzac, F. Hardouin, H. Richard, M.F. Achard,  
G. Sigaud, H. Gasparoux  
Eur. Polym. J., 22 (1986) 137
- [35] G.W. Gray  
"Polymer Liquid crystals"  
in "Materials Science and Technology series"  
edited by A. Ciferri, W.R. Krigbaum, R.B. Meyer  
Academic press, New-York (1982)
- [36] W. Kreuder, H. Ringsdorf  
Makromol. Chem. ; 4 (1983) 807
- [37] W. Kreuder, H. Ringsdorf, P. T Schimer  
Makromol. Chem ; Rapid. Commun., 6 (1985) 367
- [38] G. Wenz  
Makromol. Chem ; Rapid. Commun., 6 (1985) 577
- [39] M. Engel, B. Hisgen, R. Keller, W. Kreuder, B. Reck,  
H. Ringsdorf, H.W. Schmidt, P. Tschimer  
Pure. Appl. Chem., 57 (1985) 1009
- [40] O.H. Schönhen, J.H. Wendorff, W. Kreuder, H. Ringsdorf  
Makromol. Chem ; Rapid. Commun., 7 (1986) 97
- [41] P. Moha, G. Weill, H. Benoit  
J. Chim. Phys., 61 (1964) 1240

- [42] S.P. Papkov, V.G. Kulichikhin, V.D. Kalmyko, A.V. Malkin  
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 12 (1974) 1753
- [43] P.W. Morgan  
Macromolecules, 10 (1977) 1381
- [44] S.P. Papkov  
Adv. Polym. Sci., 59 (1984) 75
- [45] M.A. Aden, E. Bianchi, A. Cifeni, G. Conio, A. Tealdi  
Macromolecules, 17 (1984) 2010
- [46] M. Arpin, C. Strazielle  
Polymer, 18 (1977) 591
- [47] S.K. Varshney  
Makromol. Chem. Phys., C26 (4) (1986) 551
- [48] W.R. Krigbaum and F. Salaris  
J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed., 16 (1978) 883
- [49] R.W. Lenz, J.I. Jin and K.A. Feichtinger  
Polymer, 24 (1983) 327
- [50] W.R. Krigbaum, A. Ciferri, J. Asrar and H. Toriuni  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 76 (1981) 79
- [51] A. Vilesages and A. Blusmtein  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 56 (1980) 263
- [52] D. Lupinacci, W.T. Winter  
J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed., 20 (1982) 1013
- [53] R. Duran, D. Guillon, ph. Gramain, A. Skoulios  
J. Phys. France, 49 (1988) 1455

- [54] Y.S. Lipatov, V.V. Tsukruk and V.V. Schilov  
JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C24 (2) (1984) 173-238
- [55] C. Noël  
"polymeric Liquid crystals", A. Blumstein (Ed.),  
plenum press, New-York, (1985) 21
- [56] C. Noël  
Recent Advances in Liquid crystalline polymers",  
L. Chapoy (Ed.), Elsevier Applied Science, London, chap 9 (1985)
- [57] C. Noël  
"Side chain Liquid crystal polymers",  
C.B. Mc Ardle (Ed.), Blackie, Glasgow and London, chap 6 (1989)
- [58] H. Finkelmann  
Liquid crystals of one and two dimensional order  
Spring Verlag, Berlin (1980)
- [59] G. Rehage, H. Finkelmann and J. Frenzel  
Molecular Mobility of Polymer Systems,  
12 th European Conference on Macromolecular physics,  
Leipzig, (1981) 90
- [60] J. Frenzel and G. Rehage  
Makromol. Kolloid., 1 (1980) 35
- [61] L. Strzelecki, L. Liebert  
Eur. Polym. J., 17 (1981) 1271
- [62] Yu. S. Lipatov, V.V. Tsukruk, V.V. Schilov,  
I.I. Konstantinov and Yu. B. Amerik  
Vysokomol. Soedin., Ser. B, 25 (1983) 820.
- [63] I. Yilgör, J.S. Riffle, G.L. Wilkes, J.E. Mc Crath  
Polymer Bulletin, 8 (1982) 535

- [64] H. Ringsdorf, A. Schneller  
Brit. Polym. J., 13 (1981) 43
- [65] B.W. Jo, J.I. Jin and R.W. Lenz  
Eur. Polym. J., 18 (1982) 233
- [66] Y. Chujo, K. Murai, Y. Yamashita  
Makromol. Chem., 186 (1985) 1203
- [67] H. Finkelmann, G. Rehage  
Makromol. Chem., 1 (1980) 31
- [68] H. Richard, M. Mauzac, H.T. Nguyen, G. Sigaud,  
M.F. Achard, F. Hardouin, H. Gasparoux  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 155 (1988) 141
- [69] V.O. Reikhsfeld, I.A. Grigor'Eva  
Lensoviet. Technigical Institute, Leningrad,  
N°6 (1964) 969
- [70] H. Finkelmann, H.J. Kock, G. Rehage  
Makromol. Chem., 2 (1981) 317
- [71] G.W. Gray, D. Lacey, G. Nestor, M.S. White  
Makromol. Chem ; Rapid. Commun., 7 (1986) 71
- [72] G. Nestor, M.S. White, G.W. Gray, D. Lacey, K.J. Toyne  
Makromol. Chem., 188 (1987) 2759
- [73] F. Kuschel, A. Mädicke, S. Diele, H. Utschick,  
B. Hisgen and H. Ringsdorf  
Polym. Bull., 23 (4) (1990) 373
- [74] S. Westphal, S Diele, A Mädicke, F; Kuschel,  
U. Scheim, K. Rühlmann, B. Hisgen, H. Ringsdorf  
Makromol. Chem., Rapid. Commun., 9 (1988) 489

- [75] V.V. Tsukruk, V.V. Schilov, Yu. S. Lipatov,  
I.I. Konsantinov and Yu. B. Amerik  
*Acta Polym*, 33 (1982) 63
- [76] R.C. Allen, G.L. Wilkes, I. Yilgor, D. Wu, J.E. Mc Grath  
*Makromol. Chem.*, 187 (1986) 2909
- [77] V.V. Schilov, V.V. Tsuktuk, V.N. Bliznyuk, Y.S. Lipatov  
*Polymer*, 23 (1982) 484
- [78] H. Finkelmann, G. Rehage  
*Makromol. Chem ; Rapid. Commun.*, 3 (1982) 859
- [79] C.S. Hsu, V. Percec  
*Polym. Bull. (Berlin)*, 18 (1987) 91
- [80] C.S. Hsu, V. Percec  
*Polym. Bull.*, 17 (1987) 49
- [81] C.S. Hsu, V. Percec  
*Makromol. Chem.*, 188 (1987) 331
- [82] C.S. Hsu, J.M. Rodriguez-parada and V. Percec  
*J. Polym. Sci. part A : Polym. Chem.*, 25 (1987)
- [83] W.R. Krigbaum  
*J. Appl. Polym. Sci : Appl. Polym. Symp.*, 41 (1985) 105
- [84] N.A. Plate, R.V. Tahose, Y.S. Freidzon, and V.P. Schibaev  
*Polym. J.*, 19 (1987) 135
- [85] J.M.G. Cowie, Z. Hag, I.J. Mc Ewen  
*J. Polym. Sci ; Polym. Lett. Ed.*, 17 (1979) 771
- [86] J.M.G. Cowie, Z. Hag, I.J. Mc Ewen, J. Velickovic  
*Polymer*, 22 (1981) 327

- [87] S. Diele, B. Hisgen, B. Reck, H. Ringsdorf  
Makromol. Chem ; Rapid. Commun., 7 (1986) 267
- [88] S. Diele, S. Oelsner, F. Kuschel, B. Hisgen,  
H. Ringsdorf, R. Zentel  
Makromol. Chem., 188 (1987) 1993
- [89] S. Diele, S. Oelsner, F. Kuschel, B. Hisgen, H. Ringsdorf  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 155 (1988) 399

**CHAPITRE 2**  
**LES COMPOSES ETUDIES**

**CHAPITRE 2**  
**LES COMPOSES ETUDIES**

	Page
2.1. Polysiloxane mésomorphe "test".....	17
2.2. Polysiloxanes photoréticulables.....	18
2.2.1. Aspects généraux.....	18
2.2.2. Polysiloxanes fonctionnalisés par estérification des groupes époxydes pendants.....	22
2.2.2.1. Constitution chimique des polysiloxanes photoréactifs.....	22
2.2.2.2. Photoréactivité des silicones fonctionnels.....	24
2.2.2.2.1. Photosensibilité des polymères.....	24
2.2.2.2.2. Etude spectroscopique dans l'Ultra Violet.....	26
2.2.2.2.3. Etude cinétique de la photoréaction.....	28
2.2.2.3. Discussion.....	30
2.2.3. Composés fonctionnalisés par hydrosilylation d'ester photosensible insaturé.....	33
2.3. Conclusion.....	34

L'objet de ce chapitre est la présentation des différents composés, qui seront caractérisés ultérieurement par des études thermophysiques, à travers le schéma général de leur synthèse et la description de leurs principales caractéristiques connues.

## 2.1. POLYSILOXANE MESOMORPHE "TEST"

Etant donné que la caractérisation des polymères mésomorphes est nouvelle au laboratoire, il est apparu important d'entreprendre quelques études préliminaires sur un polysiloxane mésomorphe connu afin de se familiariser avec leur comportement thermophysique. Le polysiloxane étudié est à groupements mésogènes latéraux ; il sert de base pour la reconnaissance des phases et des transitions.

La synthèse de ce polymère a été effectuée par M. Mauzac du Centre de Recherche Paul Pascal (C.R.P.P.) de Bordeaux. Elle consiste à utiliser une chaîne atactique déjà polymérisée de poly (méthyl-hydrogénosiloxane). Le groupement mésogène portant une double liaison vinylique terminale est greffé sur la chaîne par une réaction d'hydrosilylation conformément au schéma 2.1. [1].

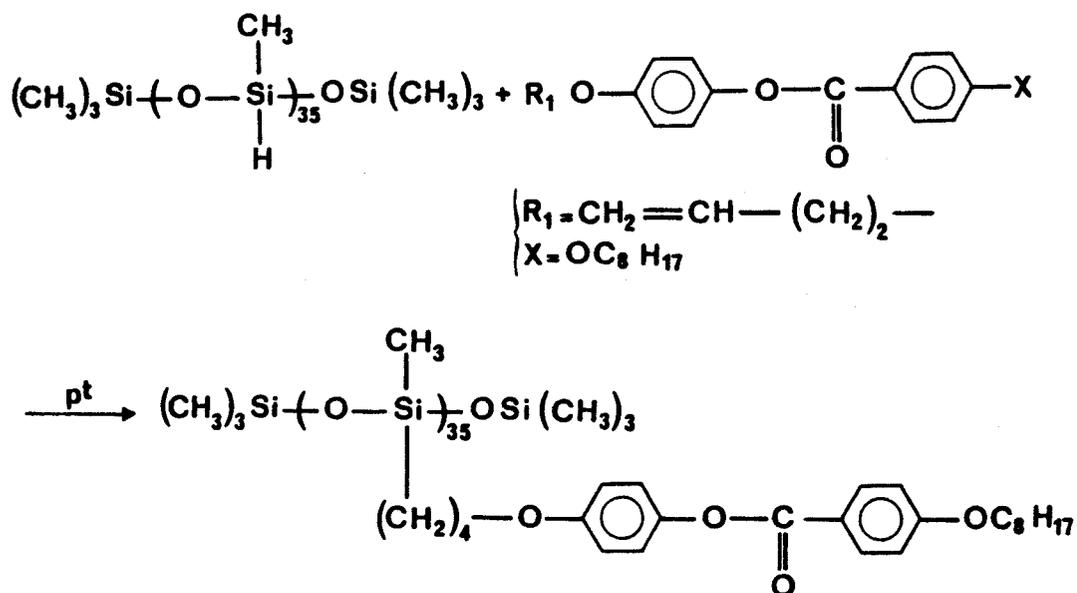


Schéma 2.1. : Synthèse du polysiloxane mésomorphe "Test".

Des études préalablement réalisées sur ce composé ont montré qu'il présente la séquence des phases suivantes :



Outre les expérimentations nous permettant de nous familiariser avec ce type de composés, nous avons été amenés à entreprendre des expériences complémentaires à basse température dans le but de mettre en évidence une mésophase gelée-et la transition vitreuse associée-que les études précédentes, à l'aide des méthodes usuelles, avaient permis de suspecter.

## 2.2. POLYSILOXANES PHOTORETICULABLES

L'essentiel de nos études ont été réalisées sur des nouveaux composés de synthèse : des polysiloxanes photoréticulables à groupements latéraux, l'objectif étant une compréhension physique de la photoréactivité.

### 2.2.1. Aspects généraux

Dès 1960, des systèmes réticulables mettant en jeu la dimérisation de groupes photosensibles greffés sur une chaîne hydrocarbonée ont été développés pour des applications industrielles [2-4].

Le principe de la photoréticulation de ces systèmes apparaît sur le schéma 2.2 représentant la transformation sous irradiation du polycinnamate de vinyle (PVCi) :

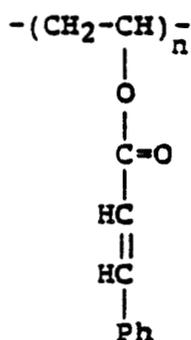


Schéma 2.2.a. : Structure moléculaire du pVCI

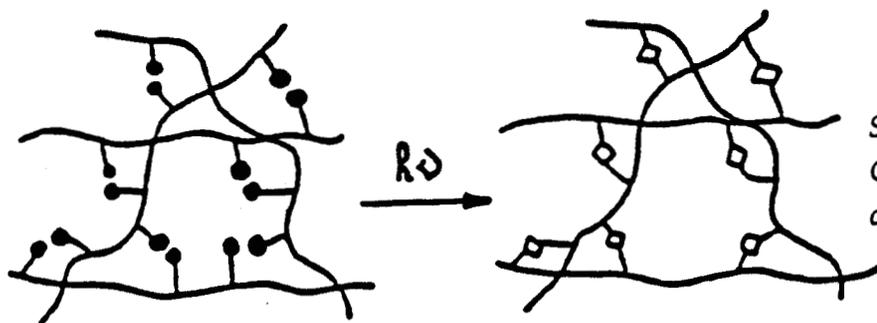
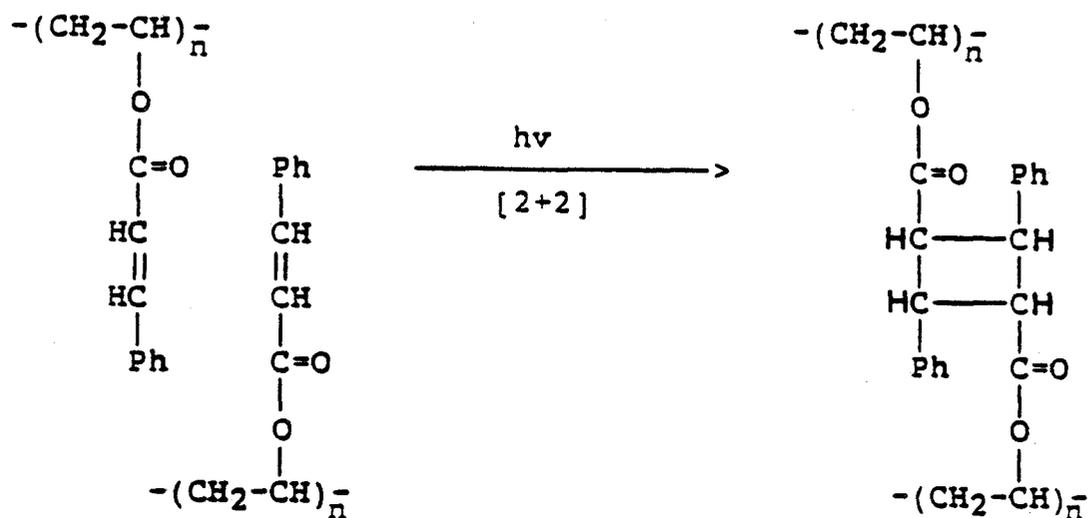


Schéma 2.2.b. :  
Cas général de la photoréticulation  
conduisant à la formation d'un réseau

La réaction élémentaire conduisant à la formation de ponts covalents entre les chaînes macromoléculaires est la suivante :



*Schéma 2.2.c. : photocyclisation créant des pontages entre groupements photosensibles gréffés sur des chaînes macromoléculaires hydrocarbonées*

L'absorption des radiations U.V. par les groupements latéraux conduit à des réactions de cycloaddition de type [2 + 2] qui mettent en jeu la double liaison conjuguée au carbonyle. Ces réactions de dimérisation conduisent à la formation de ponts cyclobutanes intra et interchaînes ; ces derniers sont responsables de la réticulation du polymère qui devient insoluble après avoir reçu une "dose" d'irradiation suffisante.

La photoréaction est en réalité un peu plus complexe : il se forme différents isomères du cyclobutane ainsi que quelques produits résultant de l'addition de plus de deux motifs cinnamiques.

Les analogues structuraux à chaîne principale silicone, qui sont susceptibles de présenter des propriétés chimiques, physico-chimiques et mécaniques très particulières [5-8] n'ont été étudiés que plus récemment (schéma 2.3.).

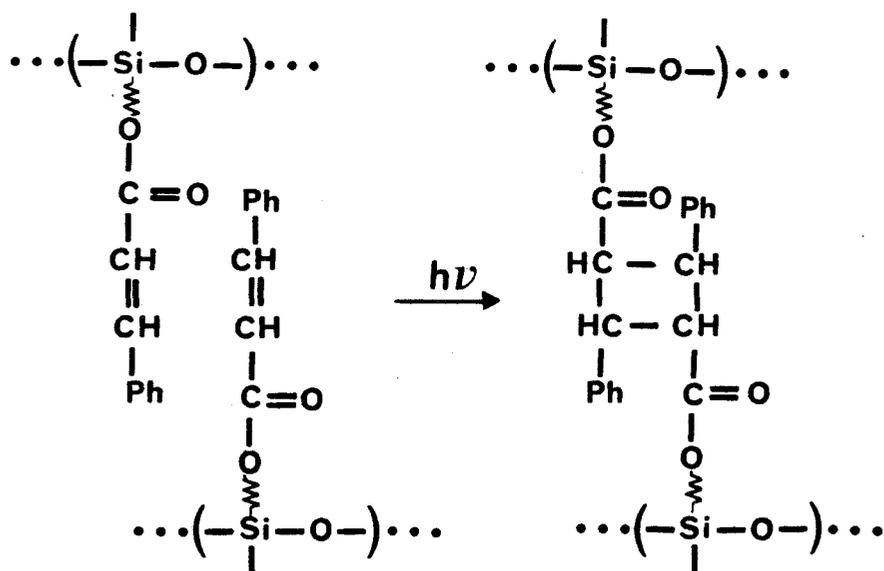


Schéma 2.3. : photoréticulation par dimérisation  
d'esters photosensibles greffés sur des chaînes  
macromoléculaires siliconées.

Deux méthodes différentes de fonctionnalisation de polysiloxanes à fonctions Si-H ont été développées au laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université de Lille I : l'estérification des groupements époxydes pendants et l'hydrosilylation d'esters insaturés [9-12]. Ces méthodes conduisent à des polysiloxanes photosensibles ; ce sont ces nouveaux composés qui nous intéressent ultérieurement.

L'influence de la structure physique des corps photosensibles conduisant à des réactions de dimérisation à l'état condensé a fait l'objet de nombreux travaux depuis les années 1960.

Cohen et Schmidt ont développé un peu plus tard le concept de topochemie mettant en évidence des relations entre la configuration stérique à l'état solide cristallin avec la photoréactivité [13-15]. Étendu à des molécules à deux fonctions réactives, ce concept a permis à Hasegawa de réaliser des polymérisations à l'état cristallin [16]. Un exemple est donné dans le schéma 2.4.

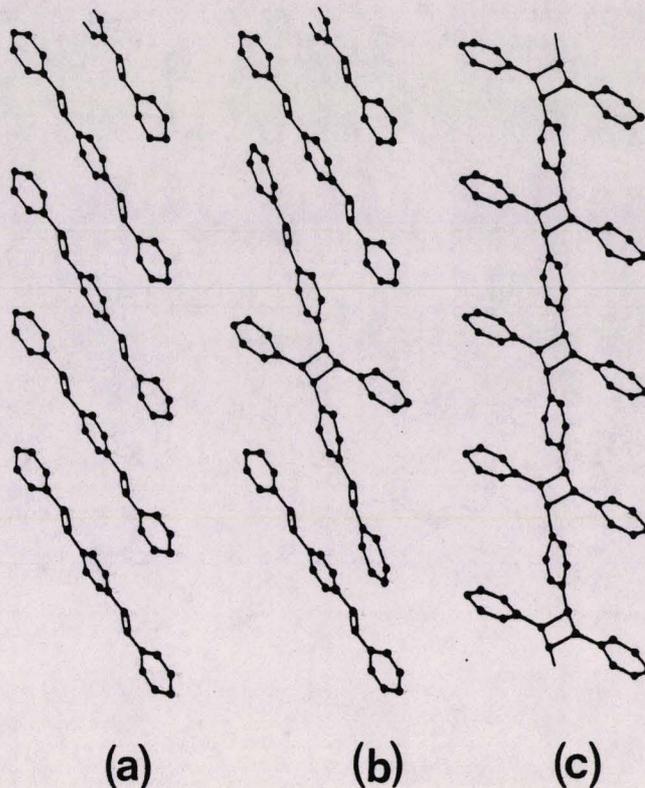


Schéma 2.4. : Schéma illustrant la conversion du monomère (a) en dimère (b) puis en polymère (c)

En raison des applications industrielles du polycinnamate de vinyle et de ses analogues, la photoréactivité des esters cinnamiques a été étudiée dans des systèmes plus divers et moins ordonnés que les monocristaux.

Des systèmes vitreux (polymères hydrocarbonés porteurs d'esters cinnamiques) [17, 18] et des liquides moléculaires (esters et diesters cinnamiques) [19] ont fait l'objet de travaux montrant l'influence du désordre physique sur la nature et la proportion des espèces formées sous rayonnement U.V.

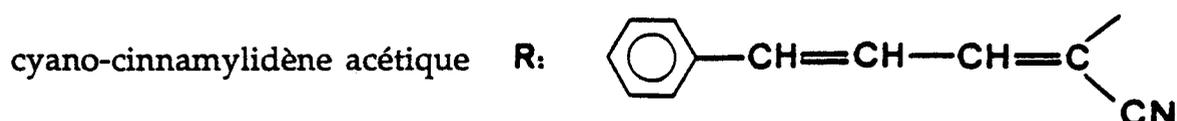
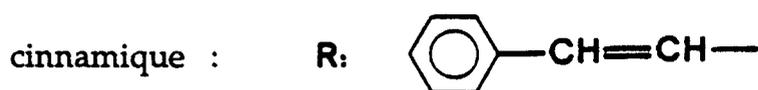
Des résultats intéressants ont également été obtenus par l'étude de la réactivité en solution de ces différents corps ou polymères [20, 21]. Dans ce contexte, l'étude de la photoréactivité complétée par une connaissance aussi précise que possible de la structure de phases des polysiloxanes photosensibles préparés au laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille est apparue très intéressante.

## 2.2.2. Polysiloxanes fonctionnalisés par estérification des groupes époxydes pendants

Les études thermophysiques devant conduire à des interprétations structurales de la photoréactivité, une description de la constitution chimique des photopolymères est une condition préalable. Les principaux résultats concernant les propriétés photochimiques des différents polysiloxanes synthétisés sont aussi donnés.

### 2.2.2.1. Constitution chimique des polysiloxanes photoréactifs

Conformément au schéma 2.5. [11], ont été préparées par fonctionnalisation en plusieurs étapes, deux catégories de polysiloxanes photoréactifs différant par la nature du groupe photosensible :



Partant des copolymères  $P_q^0$  contenant des unités de méthylsiloxane réactives, la première étape consiste à fixer des fonctions glycidiques et conduit aux polymères  $P_q^1$ . L'ouverture par les acides photosensibles cinnamique (AC) et cyano-cinnamylidène acétique (ACCA) des fonctions glycidiques conduit aux polymères  $P_q^2$ . Suivant cette même méthode de synthèse, un composé modèle liquide correspondant à  $m = p = 0, n = 1$  est obtenu en fixant l'ester photosensible E (ACCA) sur le modèle M-D'-M et servira de référence.

Les polysiloxanes fonctionnalisés par réaction époxy-carboxy [22] n'ont pas les propriétés de photopolymères liquides recherchées. L'acétylation des groupes hydroxy-esters pendants supprime les interactions par liaison hydrogène et conduit à des polysiloxanes photosensibles  $P_q^3$  liquides ou cireux selon la masse moléculaire et le taux de fonctionnalisation qui peuvent être utilisés dans des applications sans solvant. Il est important de mentionner ici l'existence de deux isomères de position dans la structure chimique de l'espaceur qui lie les

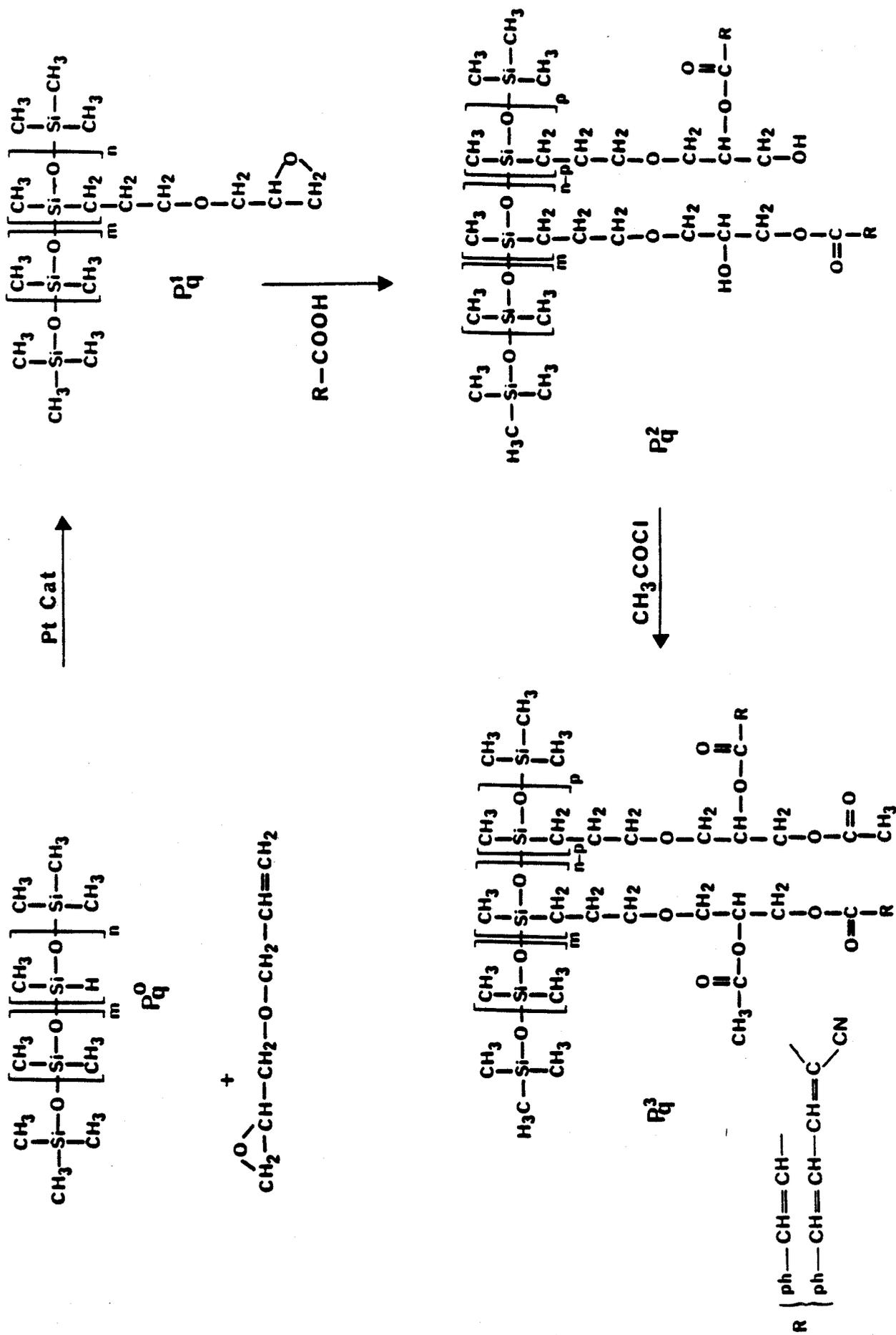


Schéma 2.5. : Fonctionnalisation des polysiloxanes par estérification de fonctions époxydes.

groupements photosensibles à la chaîne principale [11, 23, 24]. Cette situation crée un désordre chimique. La structure moléculaire des polymères obtenus après chaque étape de modification a été contrôlée par l'étude de leurs propriétés spectroscopiques et physico-chimiques [25]. Certaines caractéristiques décrivant les polysiloxanes fonctionnalisés sont reportées dans le Tableau 2.1. Pour les différents polymères mentionnés  $P_q^k$  (où k correspond à l'étape du schéma de fonctionnalisation (schéma 2.5.) ayant conduit au polymère et q indiquant le numéro permettant de préciser le taux de fonctionnalisation) sont rappelés entre parenthèse les groupes photosensibles par le sigle de leur acide correspondant (AC ou ACCA). Ce tableau indique que les variations des valeurs de la viscosité dynamique à 25°C des polymères sont importantes selon

i) la nature du groupe fonctionnel (AC ou ACCA)

ii) le pourcentage de fonctionnalisation ( $\tau$ )

iii) la longueur de la chaîne macromoléculaire ( $\bar{D}_{pn}$ )

### 2.2.2.2. Photoréactivité des silicones fonctionnels

#### 2.2.2.2.1. Photosensibilité des polymères

Des mesures permettant de déterminer la quantité minimale d'énergie lumineuse conduisant à l'insolubilisation du polymère photosensible ont été effectuées [11, 12] et conduisent à la détermination de la photosensibilité S des polymères (inverse de l'énergie lumineuse nécessaire à la réticulation complète d'une surface de 1 cm<sup>2</sup>). Les valeurs de la photosensibilité S sont reportées dans le Tableau 2.2. D'après ce tableau, il apparaît que l'acétylation des fonctions alcools diminue peu la photosensibilité des polymères. Une diminution de celle-ci proche de 20 % est observée avec le polymère acétylé  $P_1^3$  (ACCA) qui possède la plus faible viscosité à température ambiante et subit par conséquent de moindres interactions physiques interchaînes. Le nombre moyen de ponts de réticulation nécessaire à l'insolubilisation est de ce fait plus important. De même, il apparaît sur le tableau que la photosensibilité des polymères fonctionnalisés par le groupe cyano-cinnamylidène acétique augmente avec le degré de polymérisation. L'amélioration de la photosensibilité des polymères par l'augmentation de la longueur des chaînes est cependant obtenue au détriment de la viscosité.

Polysiloxane	Degré de polymérisation $\bar{D} P_n$	Taux de fonctionnalisation $\tau$ (%)	Viscosité dynamique $\eta_{25^\circ c}$ (pa.S.)
$P_1^2$ (ACCA)	33	14,1	41
$P_1^3$ (ACCA)	33	14,2	4,2
$P_2^3$ (ACCA)	129	9,5	6,9
$P_3^3$ (ACCA)	209	7,5	57
$P_4^3$ (ACCA)	241	5,8	9,1
$P_4^3$ (AC)	241	6,5	1,1

Tableau 2.1. : Caractéristiques structurales et viscosité des polysiloxanes fonctionnalisés

Polysiloxane	S (J <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> ) K=2	S(J <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> ) K=3
$P_1^k$ (ACCA)	50	40
$P_2^k$ (ACCA)	100	90
$P_3^k$ (ACCA)	155	140
$P_4^k$ (ACCA)	250	240
$P_4^k$ (AC)	23	18

Tableau 2.2. : Photosensibilité S des polysiloxanes fonctionnalisés

La sensibilité intrinsèque plus importante du groupe cyano-cinnamylidène par rapport au groupe cinnamique est confirmée par les valeurs obtenues avec les polymères  $P_4^k$  (ACCA) et  $P_4^k$  (AC).

#### 2.2.2.2. Etude spectroscopique dans l'Ultra Violet

L'étude de l'évolution du taux de réaction se fait en enregistrant les spectres Ultra Violet (U.V.) des films des polymères au cours de leur photoréticulation pour des temps d'exposition croissants. Les premiers résultats obtenus permettant une approche qualitative de la photoréactivité des polysiloxanes synthétisés [12] montrent clairement la différence entre les dérivés cinnamiques et cyano-cinnamylidènes conformément à la Figure 2.1. Avec les polymères  $P_4^2$  (AC) et  $P_4^3$  (AC) portant des esters cinnamiques, une augmentation de la réactivité est observée après acétylation (courbes 3 et 4 de la Figure 2.1.). Celle-ci est probablement liée à une plus grande mobilité des chaînes. Les courbes 1 et 2 de la Figure 2.1. correspondant aux polymères  $P_1^2$  (ACCA) et  $P_1^3$  (ACCA) indiquent que la réactivité du groupe cyano-cinnamylidène est peu sensible à l'acétylation. Cependant, la très forte diminution de la pente de la courbe du taux de réaction d'un échantillon du polymère  $P_q^3$  ( $P_4^3$  (ACCA)) irradié immédiatement après chauffage (mais sans dégradation chimique de l'échantillon) (Figure 2.2.) laisse supposer que les polysiloxanes  $P_q^3$  contenant l'ester E (ACCA) possèdent un certain degré d'organisation provoquant une réactivité plus forte mais très sensible à l'histoire thermique du composé.

Les polysiloxanes  $P_q^3$  modifiés avec les esters E (ACCA) sont en effet cireux et opaques à température ambiante. Ils deviennent fluides et limpides par chauffage à des températures comprises entre 35°C et 60°C selon les cas. Ces observations constituent un premier indice permettant de justifier les études thermophysiques que nous avons entreprises.

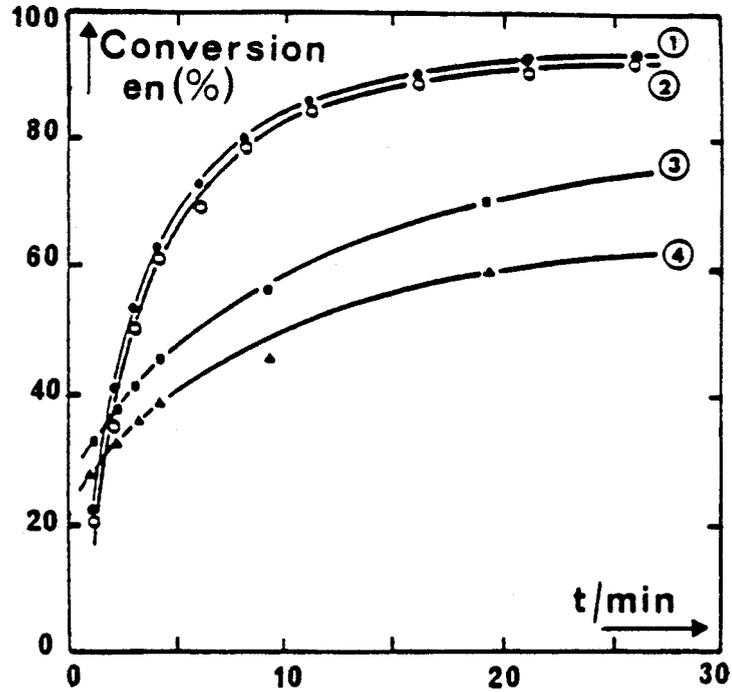


Figure 2.1. : Evolution du taux de réaction en fonction du temps d'irradiation des polysiloxanes photosensibles

(1)  $P_1^3$  (ACCA) ; (2)  $P_1^2$  (ACCA) ; (3)  $P_4^3$  (AC) ; (4)  $P_4^2$  (AC).

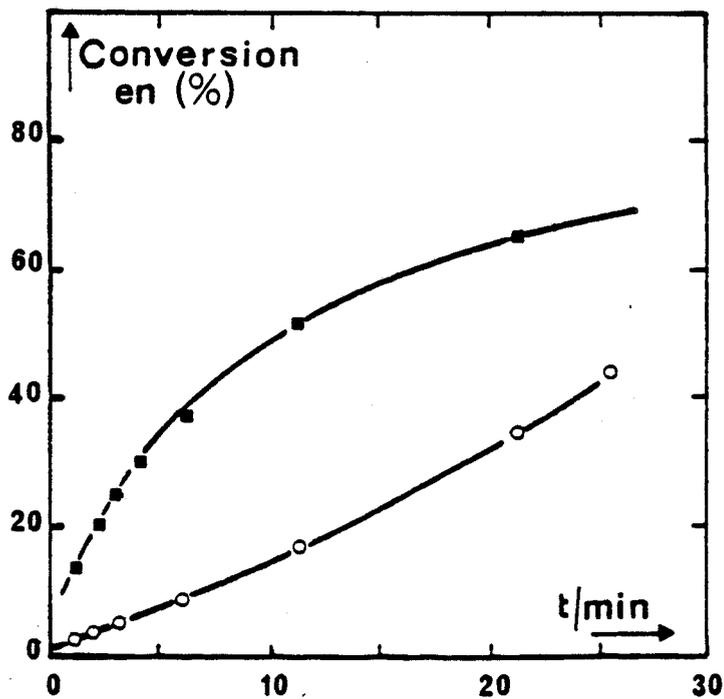


Figure 2.2. : Evolution du taux de réaction en fonction du temps d'irradiation du polysiloxane  $P_4^3$  (ACCA) à 365 nm.

(■) Température ambiante  
(○) immédiatement après chauffage à 60°-70°C

### 2.2.2.2.3. Etude cinétique de la photoréaction

Une étude spectroscopique U.V. plus détaillée a été également entreprise [26], permettant une approche plus fine des différents mécanismes mis en jeu au cours de l'irradiation, par l'étude cinétique de la photoréactivité des groupements photosensibles irradiés sous lumière monochromatique.

Cette étude souligne la différence de réactivité des deux esters photodimérisables attachés aux polymères à chaîne principale silicone.

Avec les esters cinnamiques E (AC), la forte flexibilité de la chaîne siloxane empêche la formation de dimères ayant une forte réactivité. L'isomérisation monomoléculaire est le principal chemin de désactivation pour le chromophore excité. Le processus bimoléculaire conduisant à la formation du réseau covalent (amorphe) est contrôlé par collision (les vitesses de photoréaction sont liées à la fonctionnalité) et est totalement différent du contrôle topochimique par le réseau cristallin de la dimérisation de l'acide cinnamique [15]. L'efficacité de la dimérisation exprimée par le taux de conversion est donc sensible aux changements des paramètres macromoléculaires (contenu des groupements photosensibles, longueur de l'espaceur, longueur et mobilité des chaînes). Avec les esters E (ACCA), la caractéristique principale du système est la faible compatibilité entre les segments silicones flexibles de la chaîne principale et la nature rigide et polaire des chromophores pendants (groupements chimiques absorbant la lumière).

L'évolution du spectre U.V. des films minces de photopolymères sous une irradiation de 365 nm (Figure 2.3.a.) indique une diminution de la densité optique (D.O.) à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption des esters E (ACCA). Ces modifications du spectre se produisent en laissant inchangée la densité optique à 294 nm. La présence de ce point isobestique indique une transformation univoque des chromophores E (ACCA). La réversibilité de la cyclodimérisation est également observée lorsque l'échantillon déjà traité à 365 nm est irradié par un rayonnement à 254 nm (Figure 2.3.b.). Ce comportement est caractéristique de réactions effectuées sur des esters modèles dérivés de l'ACCA et irradiés à l'état cristallin [15, 27]. Il montre que la photoréaction est contrôlée par la matrice et se déroule dans des phases organisées. La dépendance de la réactivité vis à vis de l'histoire thermique de l'échantillon évoquée précédemment va dans le sens de cette hypothèse.

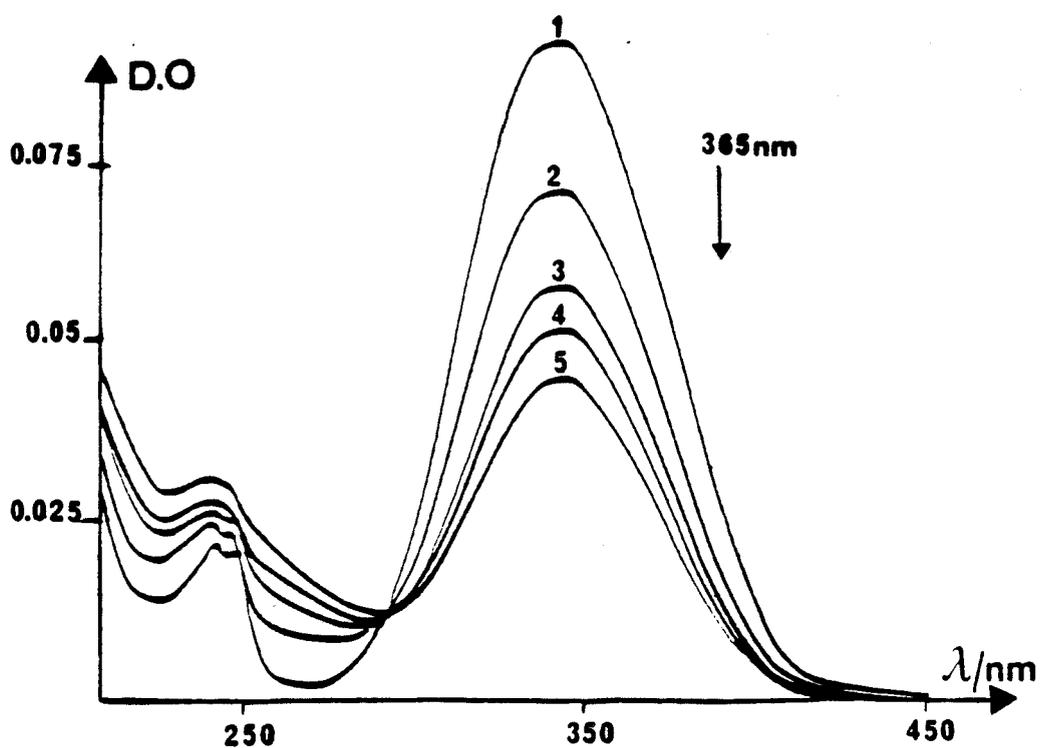


Figure 2.3.a : Evolution du spectre U.V des polymères  
 sous une irradiation de 365 nm :  
 (1) avant irradiation ; (2) après 10s ;  
 (3) après 30 s ; (4) après 50s et (5) après 90s

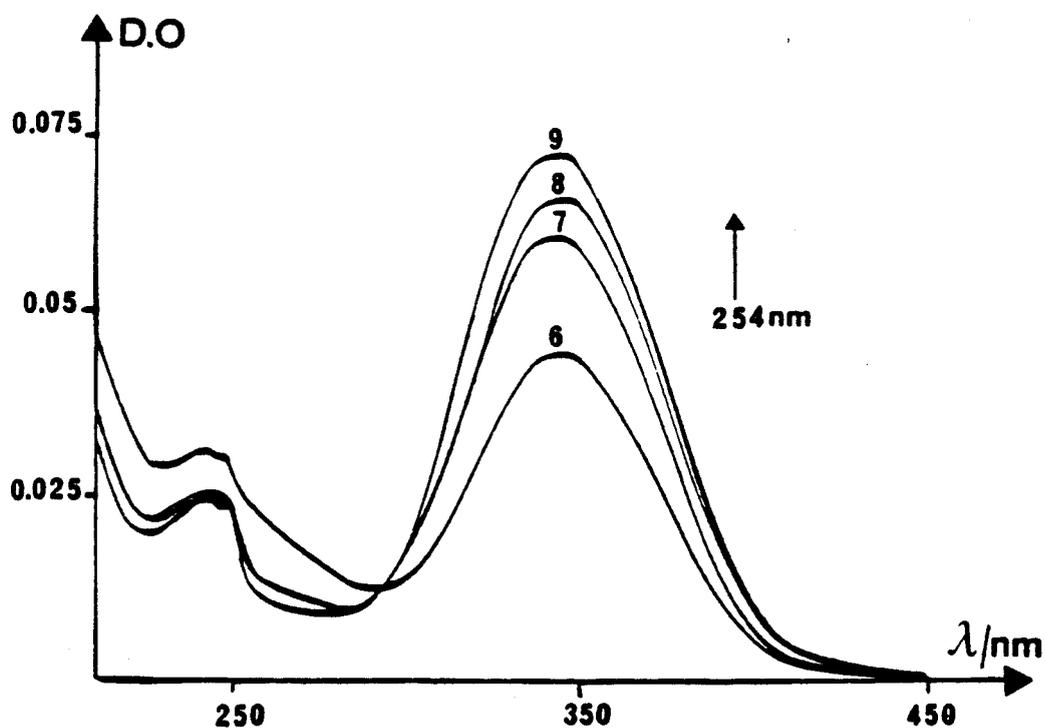


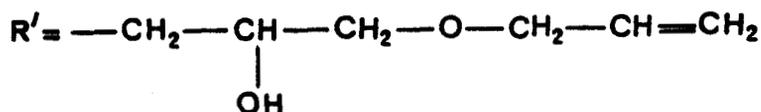
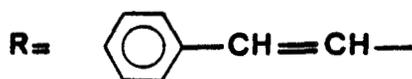
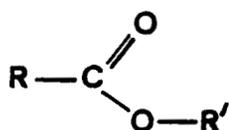
Figure 2.3.b : Rétrodimerisation des polymères sous une irradiation de 254 nm  
 (6) avant irradiation ; (7) après 2,5s  
 (8) après 5s et (9) après 10s.

L'étude cinétique de la photoréaction apporte d'autres informations complétant celles qui permettent de supposer l'existence de phases organisées dans ces polymères ; elle montre en particulier que les valeurs du rendement quantique de dimérisation (nombre de moles du produit formé par le nombre de photons absorbés) sont presque indépendantes de la concentration des groupes photoréactifs pour les différents polymères. Cet effet pourrait être la conséquence de l'existence de microdomaines organisés de constitution similaire pour les différents composés. Dans ces microdomaines, la concentration des groupes photosensibles serait plus élevée que la concentration macroscopique de l'échantillon et varierait peu d'un échantillon à l'autre.

### 2.2.2.3. Discussion

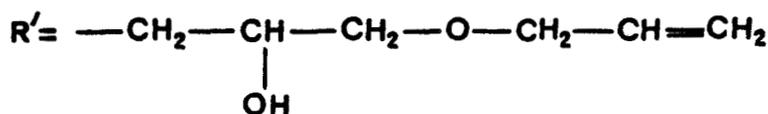
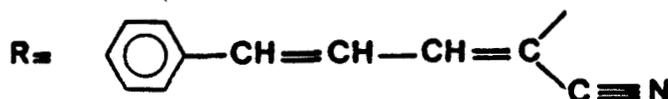
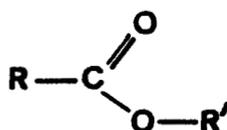
La différence de photoréactivité des polysiloxanes fonctionnalisés mentionnée ci-dessus est liée à la nature de l'ester greffé.

L'ester cinnamique



est peu polaire. Son mouvement est fortement influencé par celui de la chaîne principale dont la mobilité est grande. Les polymères modifiés par ce groupe sont en fait amorphes.

L'ester cyano-cinnamyldène acétique



possède un système diénique fortement polarisé qui peut conduire à la formation de structures au moins partiellement ordonnées dans les polysiloxanes correspondants. Des systèmes polyphasiques à structures organisées ou partiellement organisées peuvent causer une répartition microhétérogène des sites réactifs. Etant donné l'incompatibilité entre les motifs flexibles de la chaîne siloxane et la nature polaire des groupements photosensibles latéraux, il est plus raisonnable de décrire ces polymères comme des systèmes ayant des microdomaines organisés contenant une forte concentration de groupes réactifs associés par interactions dipôlares. Cela permettrait d'expliquer la photoréactivité de ces polymères très semblable au comportement des esters cristallins [15, 27] qui conduisent à une conversion "quasi-idéale" des groupes photosensibles (réaction univoque) et une bonne réversibilité (rétro-dimérisation à 254 nm).

Pour contribuer à la connaissance de ces matériaux, une caractérisation physique précise des systèmes microhétérogènes est suggérée. Celle-ci a été entreprise dans le but de déterminer les structures et les transitions de phases des différents composés et en vue d'une confirmation du comportement photochimique et d'une meilleure compréhension de la relation réactivité chimique-structure de phase. Compte tenu de la complexité de l'influence des paramètres moléculaires, l'étude thermophysique est envisagée d'abord pour *l'ester cyano-cinnamylidène acétique E (ACCA) correspondant au groupement photosensible latéral*

puis pour les polysiloxanes fonctionnalisés  $P_q^3$  avec  $q = 1, 2, 3$  et  $4$ .

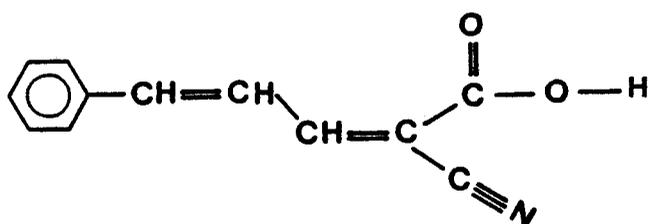
De même, le trisiloxane (correspondant au composé modèle) où  $m = p = 0$  et  $n = 1$  a été caractérisé.

Il est probable que la nature polaire de l'ester cinnamylidène peut lui conférer des propriétés mésomorphes qui seraient responsables d'une certaine organisation dans les polymères. Etant donné l'influence de cet ester sur la réactivité chimique et par conséquent sur la structure de phase de ces polysiloxanes, il a semblé intéressant d'étudier des composés dérivés de cet ester. Ainsi des *n-alkylesters à groupements aliphatiques R'* (Tableau 2.3.) - différant de l'ester E (ACCA) essentiellement par l'absence de fonctions OH- ont été synthétisés puis analysés.

R'	
CH <sub>3</sub>	ACCA-C1
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	ACCA-C'3
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	ACCA-C4
CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>	ACCA-C8
CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	ACCA-C10
CH <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> - CH <sub>3</sub>	ACCA-C12

Tableau 2.3. : Différents groupements R' constituant les n-alkylesters (ACCA-C<sub>n</sub>)

De même, l'acide photosensible correspondant au cas où R'=H et représentant le groupe latéral (espaceur non compris)



a été étudié.

Les liaisons multiples fortement conjuguées confèrent à ces molécules une grande rigidité. Les effets électroniques combinés des groupes nitrile et carboxy laissent prévoir un fort moment dipolaire très étendu. Bien que ces composés ne possèdent pas deux noyaux aromatiques, le motif moléculaire a une forme allongée qui rappelle celle de calamitique. Ces composés seront caractérisés par nos méthodes d'investigations qui détermineront leur structure de phase et éventuellement l'influence du groupe aliphatique R'.

Les composés de cette famille doivent être conservés à l'abri de la lumière U.V. et leur chauffage prolongé doit être évité.



Compte tenu des études photochimiques réalisées sur ces derniers composés [12], il résulte que certains d'entre eux présentent le même comportement global que les polymères décrits précédemment et sont par conséquent suspectés de présenter des domaines organisés. Nous nous intéressons aux propriétés thermophysiques de ces composés afin de mieux comprendre leur comportement photochimique. De plus, leur caractérisation structurale et thermodynamique était intéressante en vue d'étudier l'influence de la nature de l'espaceur. Une étude comparative des deux catégories de polysiloxanes fonctionnalisés sera ainsi possible. Le polysiloxane étudié a un degré de polymérisation  $\bar{D} P_n = 275$  et un taux de fonctionnalisation  $\tau = 5\%$  ( $m = 247$ ,  $n = 28$ ,  $p = 14$ ). Des taux de fixation plus élevés n'ont pu être obtenus pour des raisons de difficulté de synthèse. Suivant le même mode de synthèse, un trisiloxane ACCA-VS correspondant au cas où  $m = 0$ ,  $n = p = 1$  a été obtenu en fixant l'ester photosensible E (ACCA-VS) sur le modèle M-D'-M. De la même façon que pour les composés fonctionnalisés par estérification (paragraphe 2.2.2.), l'étude thermophysique est envisagée d'abord pour *l'ester photosensible insaturé E (ACCA-VS)* puis pour *le trisiloxane ACCA-VS* et enfin pour *le polysiloxane fonctionnalisé*.

### 2.3. CONCLUSION

Nous avons présenté au cours de ce chapitre les différents composés étudiés. Ceux-ci se placent dans la catégorie des polymères à chaînes latérales.

Le polysiloxane "test" présente deux mésophases. L'analyse du comportement photochimique des polysiloxanes photoréticulables, fonctionnalisés par réaction époxy-carboxy ou hydrosilylation, à partir des esters photosensibles E (ACCA) ou E (ACCA-VS), montre qu'ils présentent une certaine organisation. Afin de relier la structure physique au comportement photochimique de ces matériaux, une étude thermophysique permettant la détermination des structures et transitions de phases a été entreprise. Diverses techniques expérimentales disponibles au laboratoire ont été utilisées. Celles ci sont présentées dans le chapitre suivant.

## REFERENCES DU CHAPITRE 2

- [1] M. Mauzac, F. Hardouin, H. Richard, M.F. Achard, G. Sigaud, H. Gasparoux  
Eur. Polym. J., 22 (1986) 137
- [2] L.M. Minsk, J.G. Smith, W. P. Van Densen, S.F. Wright  
J. Appl. Poly. Sci., 2 (1959) 302
- [3] M. Tsuda  
J. Polym. Sci., A-1, 7 (1969) 259
- [4] H. Tanaka, M. Tsuda, H. Nakanishi  
J. Polym. Sci., A-1, 10 (1972) 1729
- [5] E. Plueddemann  
(Dow Corning Corporation)  
Brevet Français n°1 337 516 (1962)
- [6] H.F. Lamoreaux  
(Compagnie française Thomson Houston)  
Brevet Français n°1 436 378 (1965)
- [7] Rhone-Poulenc Industries  
Brevet Français n°1 527 781 (1966)
- [8] R.N. Mc Carty  
(Dow Corning Corporation)  
Brevet français n° 1 518 350 (1967)
- [9] E. Lemaitre, X. Coqueret, R. Mercier, A. Lablache-Combier, C. Loucheux  
J. Appl. Polym. Sc., 33 (1987) 2189
- [10] R. Mercier, X. Coqueret, A. Lablache-Combier, C. Loucheux  
Eur. Polym. J., 24 (1988) 639
- [11] A. Hajaiej, X. Coqueret, A. Lablache-Combier, C. Loucheux  
Makromol. chem., 190 (1989) 327

- [12] X. Coqueret, A. Hajaiej, A. Lablache-Combier, C. Loucheux, R. Mercier, L. Pouliquen and L. Randrianarisoa  
Pure and Appl. chem., 62 (1990) 1603
- [13] M.D. Cohen and G.M.J. Schmidt  
J. Chem. Soc., (1964) 1996
- [14] G.M.J. Schmidt  
in "Reactivity of the photoexcited organic Molecule",  
Interscience, New-York, (1967) 227
- [15] G.M.J. Schmidt, M.D. Cohen, F.I. Sonntag  
J. Chem. Soc., (1966) 1964
- [16] M. Hasegawa  
Chemical Reviews, 83 (1983) 507
- [17] P.L. Egerton, E. Pitts and A. Reiser  
Macromolecules, 14 (1981) 95
- [18] J.L.R. Williams, S.Y. Farid, J.C. Doty, R.C. Daly,  
D.P. Specht, R. Searle, D.G. Borden, H.J. Chang and P.A. Martic  
Pure and Appl. Chem., 49 (1977) 523
- [19] P.L. Egerton, E.M. Hyde, J. Trigg, A. Payne, P. Beynomy,  
M.V. Mijovic and A. Reiser  
J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 3859
- [20] Y. Shindo, K. Horie and I. Mita  
Chemistry Letters, (1983) 639
- [21] Y. Shindo, T. Sugimara, K. Horie and I. Mita  
Eur. Polym. J., 22 (1986) 859
- [22] P.J. Madec, E. Marechal  
Adv. Polym. Sci., 71 (1985) 153

- [23] X. Coqueret, A. Lablache-Combier, C. Loucheux  
Eur. Polym. J., 24 (1988) 1137
- [24] X. Coqueret, A. Lablache-Combier, C. Loucheux  
Eur. Polym. J., 24 (1988) 713
- [25] A. Hajaiej  
Thèse (1987) Lille
- [26] X. Coqueret, A. El Achari, A. Hajaiej, A. Lablache-Combier  
C. Loucheux, L. Randrianarisoa  
Makromol. chem., 192 (1991) 1517
- [27] T.N.G. Row, H.R. Swamy, K.R. Acharya, V. Ramamurthy,  
K. Vankatesan and C.N.R. Rao  
Tetrahedron Letters, 24 (1983) 3263

## **CHAPITRE 3**

# **LES METHODES D'ANALYSES THERMOPHYSIQUES**

*Mais si la vérité est le seul but qui mérite  
d'être poursuivi, pouvons-nous espérer  
l'atteindre ?*

*Et d'abord, de quel instrument disposons-  
nous pour cette conquête ?*

*Poincaré*

## CHAPITRE 3

### LES METHODES D'ANALYSES THERMOPHYSIQUES

	Page
3.1. Introduction.....	35
3.2. Analyse thermomicroscopique.....	35
3.2.1. Principe.....	35
3.2.2. Dispositif expérimental.....	36
3.2.3. Caractéristiques particulières des polymères.....	36
3.3. Analyse enthalpique différentielle.....	38
3.3.1. Principe.....	38
3.3.2. Mesures.....	38
3.3.3. Fonctionnement à basse température.....	38
3.3.4. Détection des transitions.....	40
3.3.5. Thermogrammes de polymères.....	41
3.4. Analyse thermodiffractométrique.....	41
3.4.1. Principe.....	41
3.4.2. Dispositif expérimental.....	42
3.4.2.1. Dispositif diffractométrique.....	42
3.4.2.2. Régulation de température .....	44
3.4.2.3. Données expérimentales.....	44
3.4.3. Spectres de diffraction.....	47
3.4.3.1. Analyse des profils des raies.....	47
3.4.3.2. Analyse de l'ordre transverse et longitudinal.....	48
3.5. Analyse thermobarométrique.....	49
3.6. Analyse thermodiélectrique.....	51
3.7. Conclusion.....	52

L'objet de ce chapitre est la présentation des différentes méthodes expérimentales d'analyses utilisées dans le cadre de l'étude des caractéristiques structurales et thermodynamiques des composés décrits précédemment.

### **3.1. INTRODUCTION**

Des propriétés inhérentes aux polymères (polydispersité, température de fusion élevée, viscosité importante à l'état fondu ...) rendent difficile l'identification des mésophases qu'ils présentent. Il est nécessaire de s'appuyer sur les renseignements complémentaires obtenus par différentes méthodes usuelles d'analyses des transitions de phase [1]. Pour nos études, ont été utilisées

- des méthodes classiques et usuelles : Analyse thermomicroscopique, enthalpique différentielle.

- des méthodes plus spécifiques et souvent sophistiquées : Analyse thermodiffractométrique, thermobarométrique et thermodiélectrique. Cependant, nous avons employé ces méthodes avec un souci d'utilisation rationnelle ; tous les composés n'ont donc pas été analysés par toutes les méthodes.

### **3.2. ANALYSE THERMOMICROSCOPIQUE**

#### **3.2.1. Principe**

L'analyse thermomicroscopique (A.T.M.) permet l'observation directe des textures [2, 3] adoptées par les mésophases et le relevé des températures auxquelles se produisent les transformations (changements d'aspects des mésophases). Les observations microscopiques s'entendent entre polariseur et analyseur croisés sur des préparations effectuées entre lame et lamelle contenant une faible quantité de produit (de l'ordre de 0,1 milligramme). Pour un échantillon parfaitement isotrope, aucune lumière n'est transmise. Les mésophases, milieux anisotropes, manifestent en général une forte biréfringence : la préparation observée entre polariseur et analyseur croisés est colorée.

### 3.2.2. Dispositif expérimental

L'A.T.M. des composés étudiés a été menée à l'aide d'un microscope polarisant LEITZ muni d'une platine chauffante METTLER FP 52 pilotée par un régulateur METTLER (+ 20° C ; + 300° C) dont la vitesse de programmation varie entre 0,2° C/mn et 10° C/mn (Figure 3.1.).

Cependant, dans le cas des polysiloxanes thermotropes à groupements rigides latéraux photosensibles, les transformations apparaissent à des températures inférieures à la température ambiante. De même, les deux trisiloxanes dérivés de l'ACCA ou de l'ACCA-VS se présentent à température ambiante comme des liquides jaunes presque limpides ; un séjour à basse température (-30°C) les transforme en une pâte de couleur crème. Pour pouvoir observer les textures et déterminer les transitions à des températures inférieures à la température ambiante, nous avons mis au point une cellule fonctionnant à basse température (- 60° C, + 20° C) sur microscope polarisant (Figure 3.1.) : la platine chauffante est placée dans une enceinte close afin de l'isoler du milieu ambiant. La source de froid est obtenue par un courant d'azote gazeux froid obtenu à partir d'une réserve de l'azote liquide.

### 3.2.3. Caractéristiques particulières des polymères

En raison de la viscosité élevée du milieu, les polymères mésomorphes ont le plus souvent des textures mal définies. L'observation des textures nécessite en général des temps de chauffage longs ; les défauts caractéristiques des textures disparaissent lentement [4].

En phase nématique, on observe des textures à "fils". Les mésophases smectiques C ( $S_C$ ) font apparaître une texture à forte densité de "fils". Les mésophases smectiques A ( $S_A$ ) peuvent en revanche fournir des textures à coniques focales. Certains auteurs utilisent un cisaillement de la préparation : la phase  $S_A$  étant uniaxe, des zones homéotropes peuvent apparaître après une telle opération [5].

L'examen des mésophases au microscope, s'il est rapide, peut conduire à des erreurs. Il ne peut fournir qu'un premier diagnostic quant à la nature des mésophases observées.

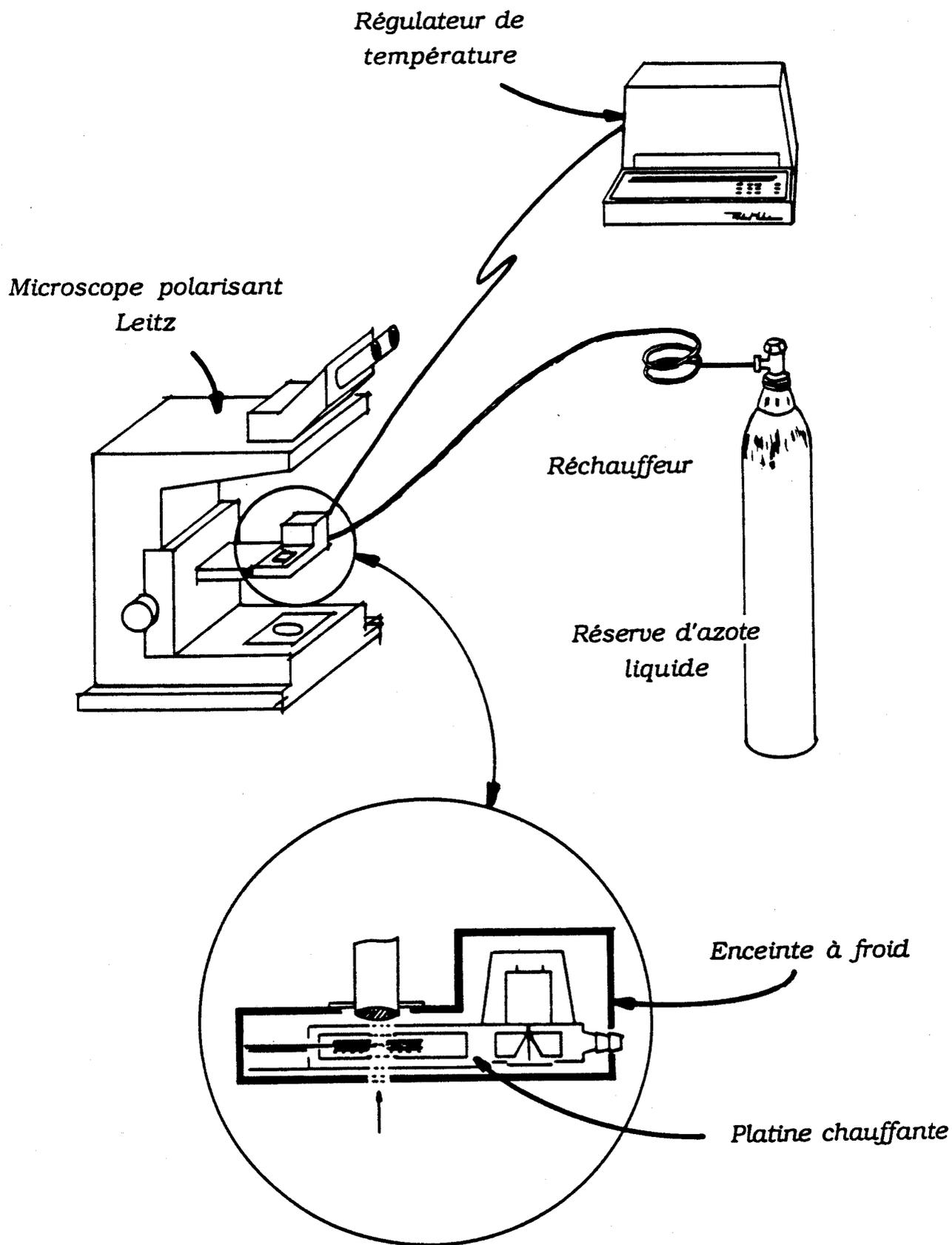


Figure 3.1. : Montage basse température

### **3.3. ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE**

#### **3.3.1. Principe**

L'étude des différents composés par analyse enthalpique différentielle (A.E.D.) a été effectuée à l'aide d'un calorimètre PERKIN-ELMER DSC7 (Figure 3.2.). Ce calorimètre différentiel à balayage est conçu pour déterminer les enthalpies et les températures de changement d'état physique d'un matériau en mesurant le flux de la chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et une référence inerte à la même température [6].

Cette méthode d'analyse ne donne aucun renseignement sur la nature des mésophases.

#### **3.3.2. Mesures**

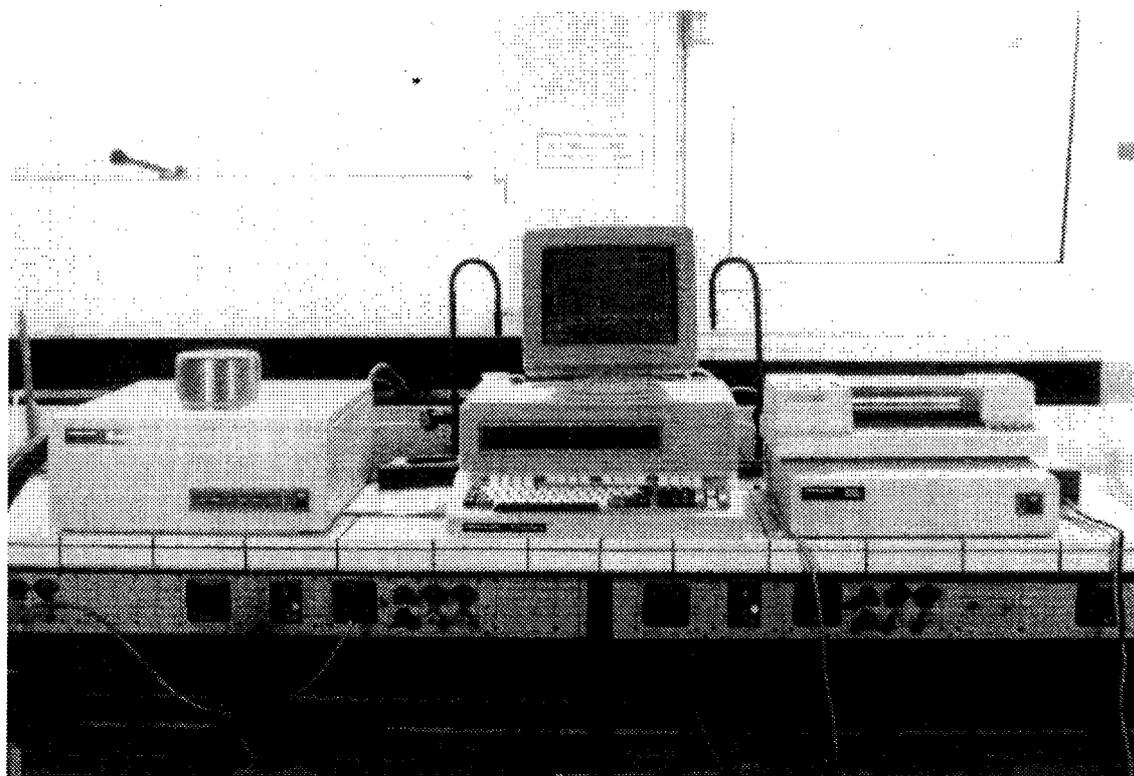
Les expériences peuvent être réalisées en balayage de température au chauffage comme au refroidissement [7]. Néanmoins, l'appareillage peut être utilisé pour effectuer des mesures isothermes pour le suivi des cinétiques de transitions physiques ou de réactions chimiques.

L'obtention d'une bonne précision sur les températures de transformations nécessite un étalonnage rigoureux. Ce dernier consiste à mesurer pour plusieurs vitesses de balayage les températures de transitions de composés connus. L'écart entre la température mesurée à l'aide du calorimètre et la température réelle est ainsi obtenu pour chaque vitesse.

En vue du traitement numérique des thermogrammes, le calorimètre est relié à un système de pilotage et d'acquisition de données informatisées ayant pour support un microordinateur. Le logiciel offre beaucoup de possibilité d'exploitations des résultats.

#### **3.3.3. Fonctionnement à basse température**

La caractérisation des polysiloxanes photosensibles a nécessité l'utilisation d'un dispositif basse température nouvellement acquis au laboratoire au début de notre étude.



*Figure 3.2. : Vue d'ensemble du dispositif de l'A.E.D.  
gauche : micro-ordinateur 3700 Data Station, système de pilotage et d'acquisition des données expérimentales.  
milieu : le calorimètre D.S.C. 7  
droite : le TAC 7/3 est l'interface permettant la liaison entre le système informatique et le calorimètre (dessous).  
Le graphic plotter permet de tracer les thermogrammes enregistrés (dessus).*

Les basses températures sont obtenues par contact thermique du calorimètre avec un cylindre d'aluminium refroidi par circulation d'azote liquide. Ce système de refroidissement a permis d'atteindre des températures de l'ordre de  $-150^{\circ}\text{C}$ .

Avant toute expérience à basse température, il est primordial d'éliminer toutes traces d'eau à l'intérieur du calorimètre, celles-ci peuvent être la cause de la présence des pics parasites et la condensation d'eau sur les contacts peut entraîner des courts-circuits au niveau de la cellule contenant les têtes de mesure, qui peuvent endommager sérieusement l'appareil. Le calorimètre est placé à l'intérieur d'une boîte à gants en plexiglass assurant l'isolation du dispositif du milieu extérieur. Afin d'éviter le givrage des cellules de mesure, la boîte à gants est balayée par un courant d'azote sec ; ce gaz sec est obtenu par simple vaporisation de l'azote liquide issu du système de refroidissement de la cellule de mesure et réchauffé par écoulement à travers un serpentin en cuivre plongé dans de l'eau à température ambiante. Cet aménagement évite beaucoup de pertes thermiques et permet une consommation raisonnable d'azote. La cellule du calorimètre est balayée par un flux d'hélium ; ce gaz, de conductivité élevée, assure en effet une meilleure stabilité dans le domaine des basses températures en permettant un bon échange thermique au niveau des cellules.

### 3.3.4. Détection des transitions

Deux grands types de transitions mettant en jeu des effets thermiques peuvent être distingués : les transitions du premier ordre s'accompagnant d'une chaleur latente, les transitions du deuxième ordre et transitions vitreuses caractérisées par un saut de capacité calorifique (Figure 3.3.).

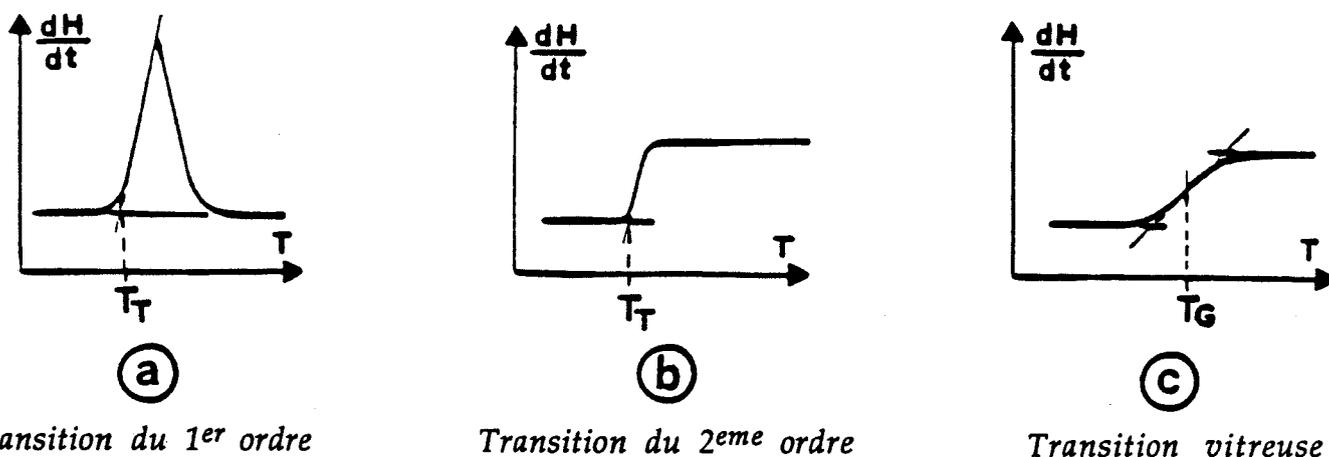


Figure 3.3. : Effets thermiques des différentes transitions de phases

La température des transitions du premier ordre et du deuxième ordre est prise au pied du décrochement de la ligne de base, au début de la transition (Figure 3.3.a. et 3.3.b.). La température de transition vitreuse est définie au point d'inflexion ou à mi-hauteur du saut de capacité calorifique (Figure 3.3.c.). En raison de la nature cinétique de cette transition, la température dépend de la vitesse de chauffe au cours de la mesure et cette dernière doit être précisée. En général, les signaux correspondants aux transitions vitreuses sont en effet très faibles et il est nécessaire que la masse de l'échantillon soit importante (jusqu'à 25 mg).

Afin d'augmenter la sensibilité, il y a intérêt à augmenter la puissance de chauffe donc à chauffer rapidement. Mais d'un autre côté, l'élévation de la vitesse de chauffe a pour effet de réduire la résolution. Un compromis doit donc être établi et les analyses des phénomènes liés à la transition vitreuse sont généralement effectuées pour des vitesses de chauffe importantes et de grandes sensibilités.

### 3.3.5. Thermogrammes des polymères

Les transitions de phase des mésogènes de faible masse molaire se produisent dans un domaine de température étroit. Le caractère non uniforme des polymères se traduit par un élargissement des pics d'A.E.D [8] ; les températures de transition étant fonction du degré de polymérisation, le changement de phase s'effectue à température d'autant plus basse que les chaînes macromoléculaires sont courtes [9]. Rappelons que dans le cas des polymères mésomorphes, la transition vitreuse correspond à la vitrification de la mésophase observée à basse température ; les allures des thermogrammes possibles ont été présentées au chapitre 1 Figure 1.2.

## 3.4. ANALYSE THERMODIFFRACTOMETRIQUE

### 3.4.1. Principe

La structure des composés étudiés a été élucidée par analyse thermodiffractométrique. Le principe de mesures consiste à suivre, en fonction de la température, l'évolution des diagrammes de diffraction sous la pression

atmosphérique. La diffraction des rayons X est utilisée dans un domaine connu d'existence d'une phase donnée et fournit des caractères structuraux [10, 11]. Elle constitue un outil puissant pour l'étude des mésophases. Cependant, l'intérêt de cette méthode se trouve limité par la difficulté d'orientation des polymères sous l'action d'un champ extérieur. Dans notre laboratoire, bien que cette technique ait été largement utilisée sur des composés mésogènes de bas poids moléculaire, aucune étude dans le domaine des polymères mésomorphes n'avait été précédemment réalisée ; l'interprétation des résultats n'en a donc été que plus délicate.

### 3.4.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour les expériences de diffraction des rayons X est présenté sur la Figure 3.4.a. Il comprend trois montages principaux :

- le montage de rayons X proprement dit
- le système de régulation de température
- le système de traitement des données.

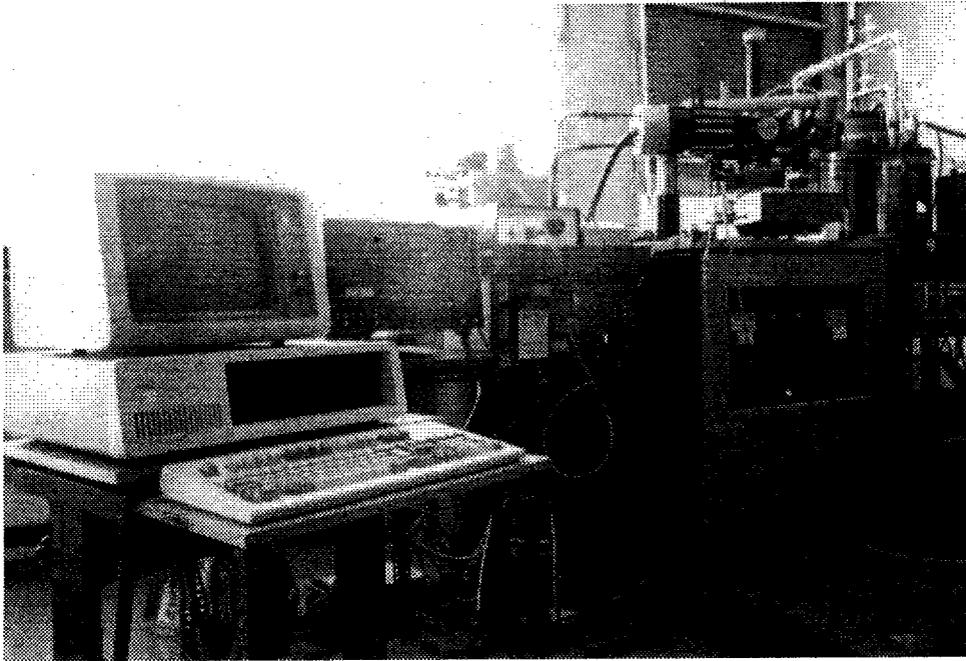
#### 3.4.2.1. Dispositif diffractométrique

Le faisceau de rayons X produit par un tube classique en cuivre, de puissance 800 Watts, est rendu monochromatique par réflexion sur une lame de graphite plane. L'élimination de la raie  $K\beta$  donne un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ . La divergence du faisceau est réduite par un collimateur de diamètre 0,8 mm. Le faisceau direct est arrêté par un puits en plomb devant le détecteur.

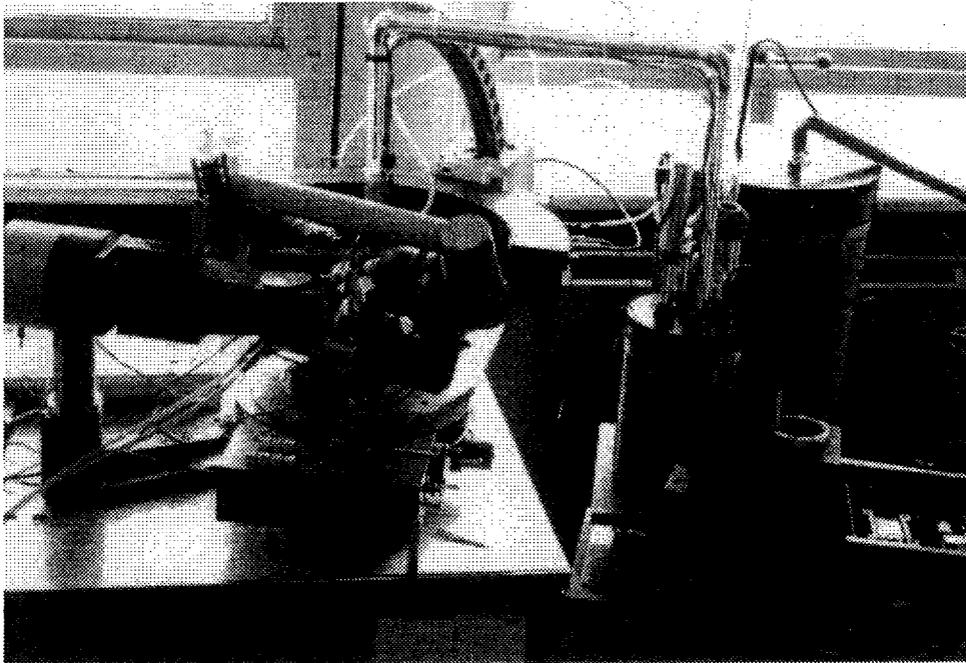
Pour les études, les échantillons sont scellés dans un capillaire de verre de Lindemann de diamètre (1,0 ; 0,7 ; 0,5 mm) et montés sur une tête goniométrique. Celle-ci peut être placée :

- soit sur un moteur qui permet la rotation de l'échantillon à raison de un tour par minute
- soit sur une platine à rotation manuelle, lors de l'utilisation d'un champ magnétique. Les expériences sous champ magnétique ont été faites à l'aide d'un électroaimant (Figure 3.4.b). Dans les deux cas, un système de translation permet d'aligner l'axe vertical de rotation dans le faisceau de rayons X incident.

**a**



**b**



*Figure 3.4. : Dispositif diffractométrique  
a) Vue d'ensemble du détecteur courbe  
b) Dispositif avec le champ magnétique*

Les mesures des intensités diffractées sont réalisées à l'aide d'un détecteur courbe (CPS 120, INEL), couvrant un domaine angulaire de  $120^\circ$  en  $2\theta$ , sur une hauteur de 8 mm. Le rayon de courbure du détecteur est de 225 mm, son centre doit coïncider avec l'axe de rotation de l'échantillon. La position et l'intensité des pics sont mesurées au moyen d'un dispositif à ligne à retard (Figure 3.5.) [12].

#### 3.4.2.2. Régulation de température

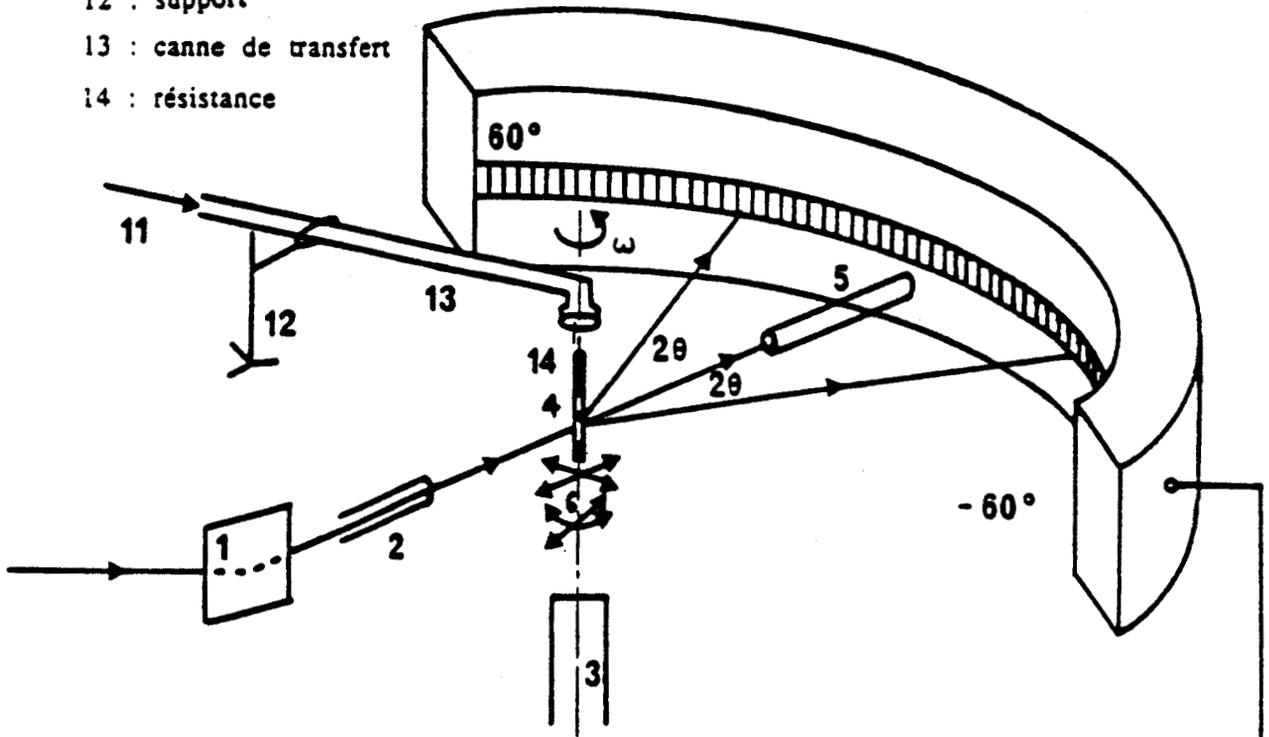
La régulation pour des températures comprises entre  $30^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  est assurée par une "soufflette à flux gazeux", formée d'une canne de transfert d'air munie d'une résistance de chauffage associée à un régulateur. Pour minimiser l'effet dû au gradient de température pouvant exister au voisinage de l'échantillon, l'ouverture de la soufflette est placée juste au dessus de l'échantillon. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple.

Un cryostat basse température à flux gazeux (Figure 3.6.) a permis d'explorer le domaine de température ( $-173^\circ\text{C}$ ,  $+35^\circ\text{C}$ ). La température désirée est réglée à mieux que  $0,5^\circ\text{C}$ . Elle est obtenue par un flux froid d'azote gazeux qui est transféré jusqu'à l'échantillon par une canne, avec un débit contrôlable. Pour éviter les risques de givrage de l'échantillon et assurer un bon écoulement laminaire, un flux d'azote plus chaud entoure le flux froid. La température est mesurée par une résistance au platine (pt 100) placée à proximité de l'échantillon. La précision sur la température de l'échantillon dépend du gradient de température sonde-échantillon. Les trempes des composés étudiés sont effectuées à partir de la phase liquide isotrope selon la méthode suivante : la canne de transfert de l'azote, réglée préalablement à la température la plus basse possible, est amenée rapidement au-dessus de l'échantillon. En général, nous avons effectué des trempes à  $T = -173^\circ\text{C}$ . Dans ce cas, la vitesse de trempe est au moins  $40^\circ\text{C}/\text{mn}$ .

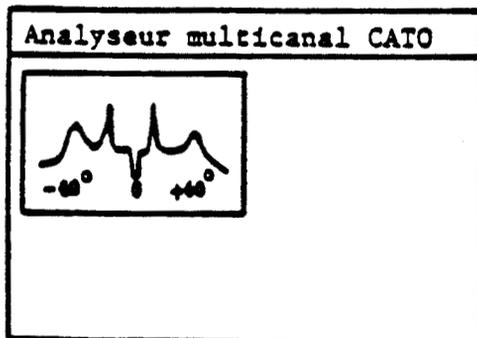
#### 3.4.2.3. Données expérimentales

Les données sont traitées par un analyseur multicanal (CATO, SILENA), puis visualisées sur un écran. A la fin de chaque expérience (enregistrement d'un diffractogramme pendant un temps d'acquisition donné), les données sont transférées dans la mémoire d'un ordinateur.

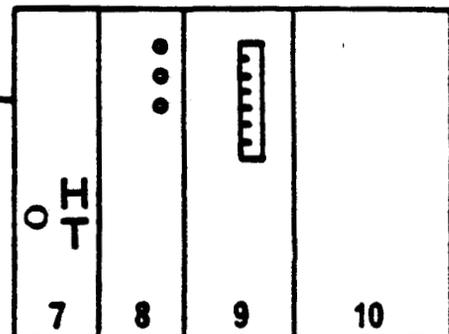
- 11 : flux d'air
- 12 : support
- 13 : canne de transfert
- 14 : résistance



- 1 : monochromateur plan
- 2 : collimateur cylindrique
- 3 : moteur ( 1tour/mm )
- 4 : échantillon
- 5 : puits
- 6 : tête goniométrique



- contrôle des paramètres
- de visualisation
- d'acquisition
- de transfert des données



- 7 : contrôle de la haute tension
- 8 : contrôle du gaz de balayage
- 9 : contrôle de l'intensité
- 10 : contrôle de la ligne à retard

Figure 3.5. : Schéma du dispositif diffractométrique

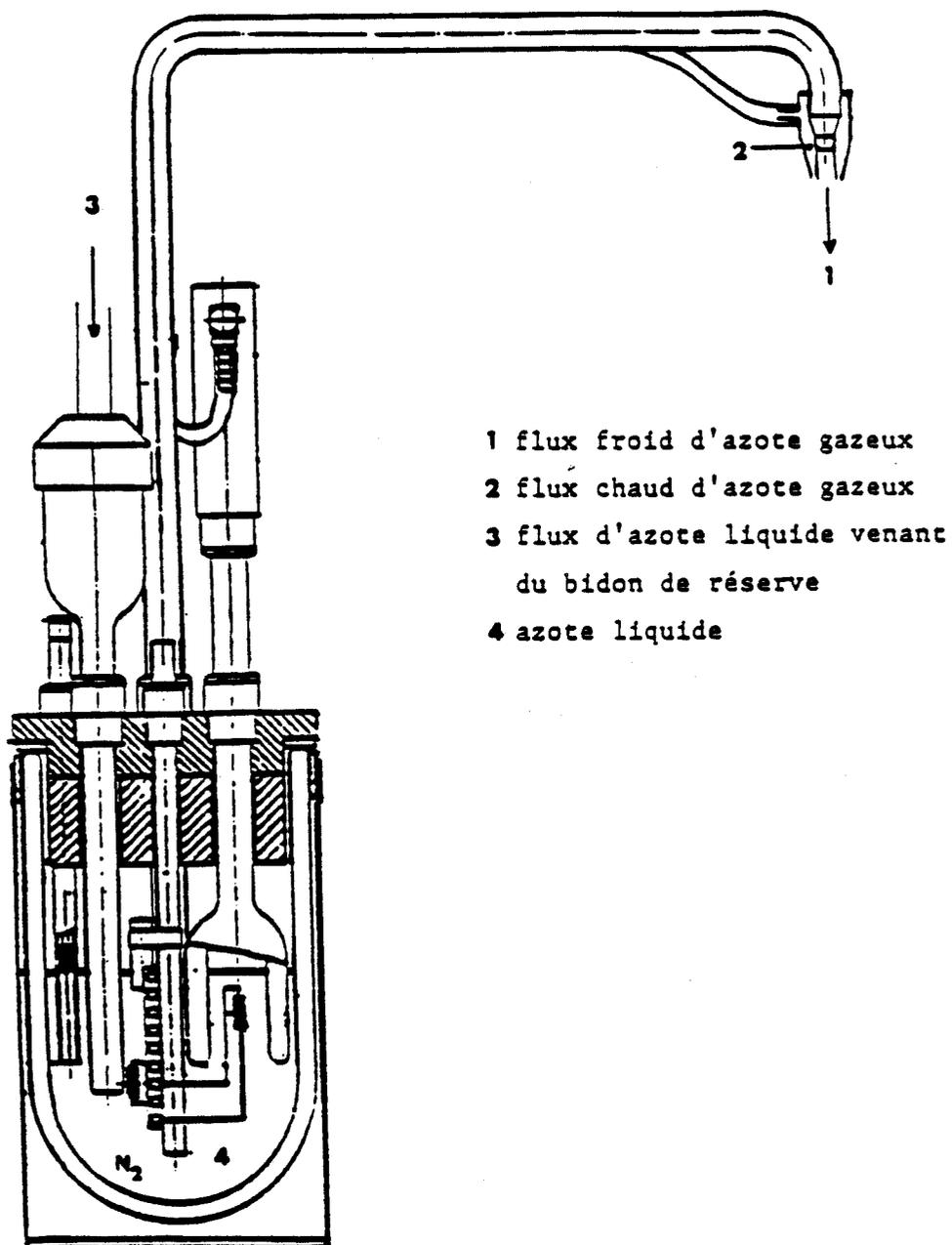


Figure 3.6. : Cryostat basse température

Le dépouillement des résultats s'effectue en relevant les positions des pics de Bragg (maximum d'intensité) en numéro de canaux de part et d'autre du puits. L'angle de diffraction en canal ( $2\theta_c$ ) est converti en degré ( $2\theta^\circ$ ) au moyen de la relation

$$2\theta^\circ = a + b \times 2\theta_c$$

où  $a = -5,9735^\circ$

$$b = 0,0308^\circ/\text{canal}$$

sont des constantes déterminées par le silicium utilisé comme composé étalon. Dans le cas des échantillons sans orientation préférentielle, l'analyse dans le plan équatorial est suffisante pour rendre compte de l'intensité diffractée dans l'espace ("anneaux de Debye-Scherrer"). Par contre, pour les cas où il y a existence d'orientation préférentielle lors des expériences sous champ par exemple, il serait nécessaire d'explorer l'espace réciproque en dehors du plan équatorial. Le détecteur courbe ne permet pas cette étude. De plus, il faut noter que le dispositif expérimental n'est pas bien adapté aux mesures de diffraction aux petits angles ( $2\theta \leq 2^\circ$ ) ; de telles études nécessitent un montage beaucoup plus performant en cours de réalisation.

### 3.4.3. Spectres de diffraction

#### 3.4.3.1. Analyse des profils de raies

Le but de l'étude par diffraction des rayons X étant d'identifier le type de phases obtenues, nous ne nous sommes donc pas attachés au calcul des intensités absolues. De ce fait, aucune correction d'absorption ni de diffusion par l'air n'a été appliquée. L'analyse des profils des raies est limitée à une étude quantitative de leur forme et de leur position. Les pics de diffraction sont traités sous forme de fonctions gaussiennes  $G(Q)$  ou de Lorentziennes  $L(Q)$  associées respectivement à un ordre à longue ou à courte portée :

$$G(Q) = I_0 \exp \left[ -0,5 \left( \frac{Q - Q_0}{\Delta Q} \right)^2 \right]$$

$$L(Q) = \frac{I_0}{1 + \left( \frac{Q - Q_0}{\Delta Q} \right)^2}$$

$Q_0$  : position du maximum

$\Delta Q$  : largeur à mi-hauteur

$I_0$  : intensité maximale

Pour se faire, un traitement informatique a été utilisé (Logiciel PEAKFIT, JANDEL) . Celui-ci se base sur une procédure d'affinement par itération.

Ces affinements n'ont cependant été effectués que sur les seuls diagrammes de polysiloxanes photosensibles à groupements latéraux dérivés de l'ACCA (composés qui nous intéressent particulièrement). En effet, la modélisation de quelques pics observés avec ces polymères permettent de suivre les modifications des spectres au cours des transitions (positions, largeurs à mi-hauteur, longueurs de corrélation).

#### 3.4.3.2. Analyse de l'ordre transverse et longitudinal

Dans le cas des mésophases, l'anisotropie conduit à l'analyse séparée de l'ordre transverse perpendiculairement aux longs axes moléculaires et de l'ordre longitudinal parallèlement à ces axes. Dans les phases nématiques, si l'ordre local peut être décrit par des molécules quasiparallèles alignées le long du directeur, l'ordre transverse correspond à la "périodicité" perpendiculairement au directeur, l'ordre longitudinal à la "périodicité" le long du directeur. Dans les phases smectiques, l'ordre longitudinal est décrit par l'empilement des molécules en couches dans la direction des longs axes moléculaires. L'ordre transverse correspond à la distribution des centres de gravité des molécules à l'intérieur des couches.

La largeur des pics, témoin de l'ordre transverse, indique un ordre à courte portée. En utilisant le modèle du paracristal décrit par B.K. Vainshtein [13] et A. Guinier [14], la longueur de corrélation  $L_R$  peut être extraite à partir de la largeur

à mi-hauteur des raies de diffraction  $\Delta Q$  :  $L_R = \frac{2\pi^3}{6,25.\Delta Q}$

Dans les phases nématiques, l'ordre longitudinal est à très courte portée et peut être traité comme l'ordre transverse. Quand les mésophases sont de type smectique, l'ordre en couches se traduit par un ou plusieurs pics aux petits angles.

### 3.5. ANALYSE THERMOBAROMETRIQUE

L'analyse thermobarométrique isochore (A.T.B.) a été mise au point dans notre laboratoire à partir de 1978 par J.M. Buisine [15]. Le principe de cette technique est l'enregistrement des variations de la pression en fonction de la température (thermobarogrammes) d'un échantillon enfermé dans une enceinte rigide à l'aide d'un métabolémètre (MAB02-MTM LEADER). Dans sa présentation complète (Figure 3.7.a.) [16], ce dernier est constitué d'une cellule de mesure pression-température (Figure 3.7.b.), disposée sur un boîtier de commande contenant les cartes électroniques du système, d'un module de pilotage et d'un microordinateur associé à une table traçante et une imprimante. Dans le cas des composés présentant des transitions du premier ordre, la variation de volume molaire de l'échantillon dans la cellule se transforme en une variation de pression. Dans le cas d'une transition très faiblement du premier ordre ou du second ordre, la transition a lieu sans être accompagnée d'une variation brutale de pression ; seul un changement net de la pente du thermobarogramme  $p = f(T)$  qui correspond à un changement des coefficients thermodynamiques des phases est observé [17]. L'exploitation d'un réseau de thermobarogrammes, obtenu pour des conditions initiales d'expérimentations différentes, conduit aux diagrammes de phases pression-température. Dans le cas des transitions vitreuses, un changement de pente est également observé. Cependant, les coefficients de dilatation thermique  $\alpha$  et de compressibilité isotherme  $\chi$  ne subissent pas une discontinuité brutale ; le passage de l'état vitreux (basse température) à l'état amorphe (haute température) a lieu de façon progressive sur quelques degrés.

Les résultats obtenus sur des polymères classiques [18, 19] montrent que la méthode thermobarométrique convient pour l'observation de la transition vitreuse et pour déterminer la température de cette transition en fonction de la pression. Ces résultats ont permis d'étendre le domaine d'utilisation du métabolémètre. L'A.T.B. réalisée dans le cadre de notre étude a été utilisée sur le polymère mésomorphe (produit "test") afin de mettre en évidence une

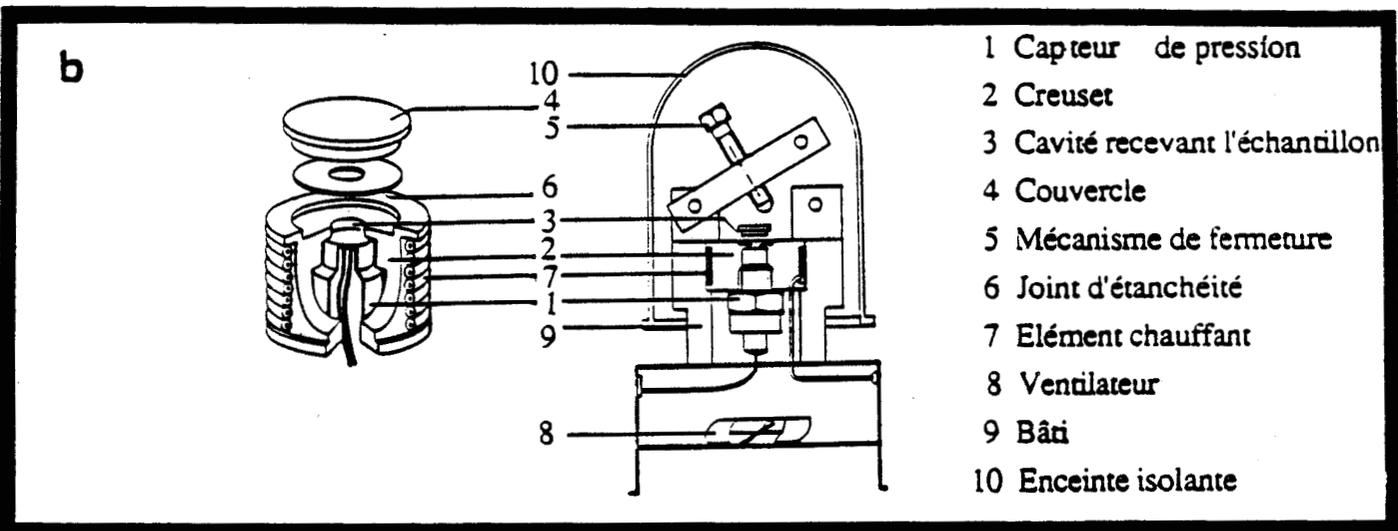
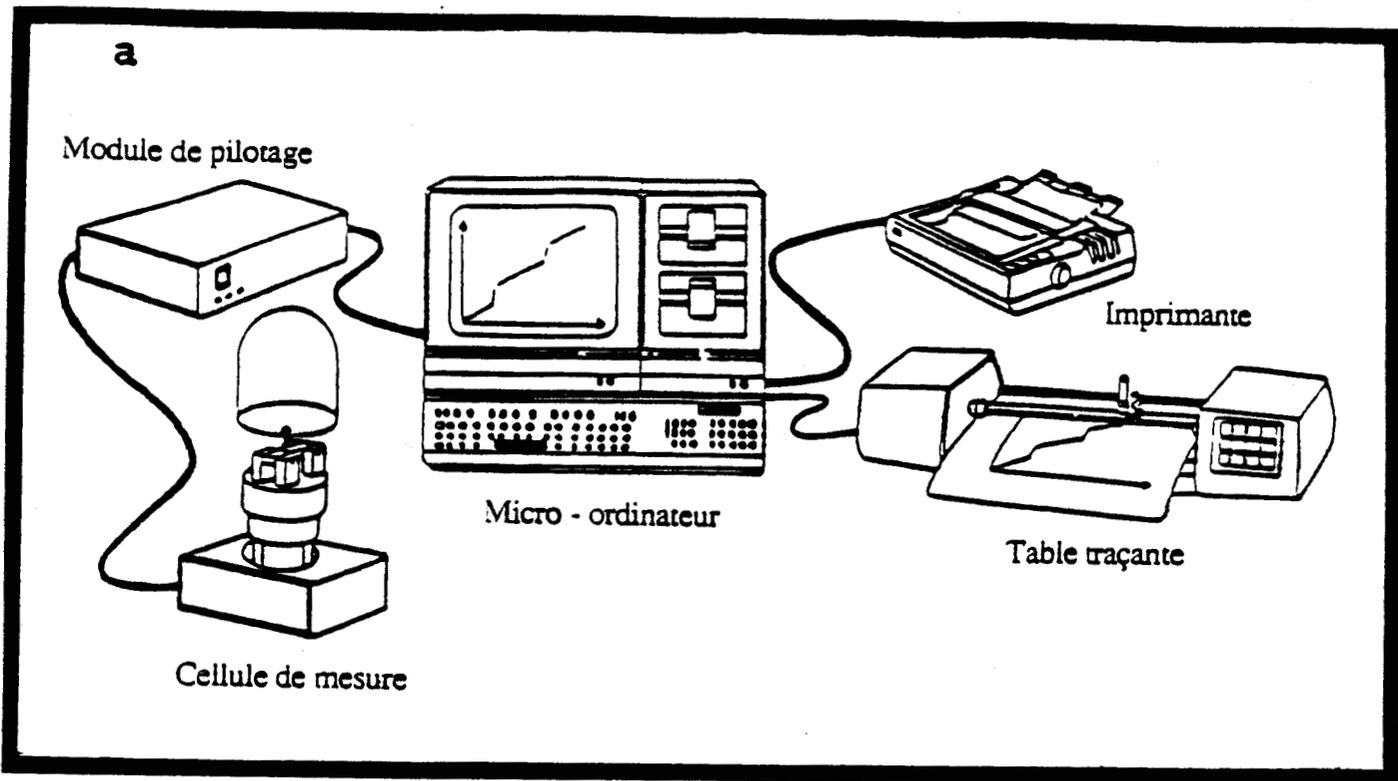


Figure 3.7. : a - Configuration générale du métabolémètre  
 b - Cellule de mesure Pression-Température

mésophase gelée et la transition vitreuse associée non détectée par les méthodes usuelles d'analyses.

Il est important de noter que cette étude est la première effectuée sur des polymères mésomorphes.

### 3.6. ANALYSE THERMODIELECTRIQUE

L'étude des propriétés diélectriques à larges gammes de fréquences et de températures permet d'obtenir des informations [20] :

- d'une part sur la physique moléculaire des matériaux : mise en évidence des mécanismes de relaxation dipolaires (amplitude, temps caractéristique de relaxation et énergie d'activation), interactions dipolaires, anisotropie diélectrique, ... et à ce titre, elle apparaît comme complémentaire à d'autres techniques spectroscopiques telles que les rayons X ... [21].

- d'autre part sur la valeur de la permittivité diélectrique du matériau utilisé qui est un paramètre important en vue des applications (afficheurs à cristaux liquides, mesure d'humidité, absorbants microondes, ...).

Dans le cas des cristaux liquides, la mesure de la permittivité est effectuée selon deux orientations différentes de l'axe optique de l'échantillon par rapport au champ électrique. L'orientation de cet axe est obtenue en phase nématique à l'aide d'un champ magnétique. Différents mécanismes de relaxation sont mis en évidence suivant l'orientation : basculement des molécules autour d'un axe transversal, rotation autour d'un axe longitudinal, vibration, mouvements intramoléculaires. Dans le cadre du travail réalisé, seules quelques études diélectriques ont été entreprises en vue d'obtenir plus d'informations sur l'effet d'orientation d'un champ magnétique et sur l'anisotropie des composés. Le relevé des spectres diélectriques nécessite l'utilisation d'un dispositif de mesure d'impédances et d'une cellule diélectrique appropriés. Ce dispositif de mesure des permittivités diélectriques a été décrit en détail par ailleurs [22]. Il fonctionne dans la gamme de fréquence 5Hz-1GHz. Il est constitué de deux analyseurs d'impédances commerciaux : HP 4192A- HP 4191 A, fonctionnant respectivement dans la bande de fréquence 5Hz-13MHz et 1MHz - 1GHz. La cellule de mesure où est inséré le matériau par capillarité a été étudiée en particulier pour la

caractérisation diélectrique de substances anisotropes telles que les cristaux liquides [23, 24] (champ électrique uniforme dans l'échantillon).

L'ensemble est commandé par un ordinateur HP 9826 A permettant une automatisation complète de l'ensemble du dispositif : pilotage des analyseurs d'impédances, traitement des informations transmises par ces derniers pour en déduire la permittivité et le tracé des spectres obtenus.

### **3.7. CONCLUSION**

L'étude de la photoréactivité des différents polysiloxanes photosensibles synthétisés a été réalisée au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire au moyen des méthodes spectroscopiques et de tests d'insolubilisation de type "photoresist" [25 -27]. Diverses méthodes expérimentales usuelles d'analyses thermophysiques i.e. analyse thermomicroscopique, enthalpique différentielle et thermodiffractionnétique ont été principalement utilisées pour étudier le caractère mésogène de ces polymères et permettre une meilleure compréhension du comportement photochimique. Dans quelques cas particuliers, des études plus spécifiques ont été entreprises par analyse thermobarométrique et analyse thermodiélectrique. Les résultats obtenus avec ces techniques et la corrélation des résultats des deux types d'analyses sont présentés dans le chapitre suivant.

### REFERENCES DU CHAPITRE 3

- [1] C. Noël  
"Side chain Liquid crystals polymers", C.B. Mc Ardle (Ed.),  
Blackie, Glasgow and London, chap 6 (1989)
- [2] D. Demus, L. Richter  
"Textures of Liqui Crystals"  
Verlag Chemie, Weinheim (1978)
- [3] G. W. Gray, J. W. Goodby  
"Smectic Liquid Crystals",  
Leonard Hill (Blackie), Glasgow and London (1984)
- [4] H. Frinkelmann, G. Rehage  
Adv. Polym. Sc., 60/61 Spring-Verlag (1984) 117
- [5] M. Mauzac, F. Hardouin, H. Richard, M.F. Achard, G. Sigaud,  
H. Gasparoux  
Eur. Polym. J., 22 (1986) 137
- [6] J.L. Mc Naughton and C.T. Mortimer  
IRS, Physical Chemistry, Series 2, Vol 10 (1975)  
Butteworths, London  
Traduit de l'anglais par G. Ganabe
- [7] Notice d'utilisation de l'appareil DSC de PERKIN ELMER
- [8] L. Strzelecki, L. Liebert  
Eur. Polym. J., 17 (1981) 1271
- [9] C. Noël, F. Lauprêtre, C. Friedrich, B. Fayolle, L. Bosio  
Polymer, 25 (1984) 808
- [10] A. J. Leadbetter  
"The Molecular physics of Liquid Crystals",  
G.R. Luckhurst et G.W. Gray (Eds),  
Academic press, London, chap 13 (1979)

- [11] J. Doucet  
"The molecular physics of Liquid crystals",  
G.R. Luckhurst et G.W. Gray (Eds),  
Academic press, London, chap 14 (1979)
- [12] Notice détecteur courbe (INEL)
- [13] B.K. Vainshtein  
Diffraction of x rayons by chain molecules  
Elsevier (1966)
- [14] A. Guinier  
Théorie et technique de la radiocristallographie
- [15] J.M. Buisine, B. Soulestin, J. Billard  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 91 (1983) 115
- [16] Notice Métabolémètre Société M.T.M. LEADER
- [17] J.M. Buisine, B. Soulestin and J. Billard  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 91 (1983) 115
- [18] J.M. Buisine, P. Le Barny, J.C. Dubois  
J. Polym. Sc. : polym. Lett., 22 (1984) 149
- [19] P. Cuvelier, J.M. Buisine, B. Haddadi, N. El Bounia  
Thermochem. Acta. (à paraître)
- [20] C.J.F. Bottcher, P. Bordewijk  
Theory of electric polarisation  
Vols 1 and 2, Elsevier, New-York (1978)
- [21] D.H. Whiffen  
Spectroscopie, Flammarion, Paris (1972)
- [22] C. Legrand  
Thèse de troisième cycle, Université de Lille I (1984)

- [23] C. Druon, J.M. Wacrenier  
J. Phys. E., 42, L-111 (1981)
- [24] J.P. Parneix, C. Legrand, P. Le Barny, J.C. Dubois  
4th European Winter Conference on Liquid Crystals  
of low Dimensional and their Applications,  
Bovec, (1984)
- [25] A. Hajaiej, X. Coqueret, A. Lablache-Combier, C. Loucheux  
Makromol. chem., 190 (1989) 327
- [26] X. Coqueret, A. Hajaiej, A. Lablache-Combier, C. Loucheux, R. Mercier,  
L. Pouliquen and L. Randrianarisoa  
Pure and Appl. chem., 62 (1990) 1603
- [27] X. Coqueret, A. El Achari, A. Hajaiej, A. Lablache-Combier,  
C. Loucheux, L. Randrianarisoa  
Makromol. chem., 192 (1991) 1517

**CHAPITRE 4**

**RESULTATS EXPERIMENTAUX**

*L'idée de l'expérience ne remplace nullement  
l'expérience*

*Alain*

## CHAPITRE 4

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

	Page
4.1 Caractérisation des phases du polysiloxane "test".....	53
4.1.1. Analyse thermomicroscopique.....	53
4.1.2. Analyse enthalpique différentielle.....	53
4.1.3. Analyse thermodiffractométrique.....	56
4.1.3.1. Description des spectres.....	56
4.1.3.2. Analyse des spectres.....	56
4.1.4. Analyse thermobarométrique.....	58
4.1.5. Interprétation.....	58
4.2. Thermophysique des composés dérivés de l'ACCA.....	60
4.2.1. L'acide cyano-cinnamylidène acétique.....	60
4.2.1.1. Thermomicroscopie.....	60
4.2.1.2. Calorimétrie.....	62
4.2.1.3. Diffraction des rayons X.....	62
4.2.2. Les n-alkylesters (ACCA-C <sub>n</sub> ).....	62
4.2.2.1. Thermomicroscopie.....	62
4.2.2.2. Calorimétrie.....	66
4.2.3. L'ester cyano-cinnamylidène acétique.....	66
4.2.4. Discussion et Conclusion.....	66
4.2.5. Le composé modèle.....	66
4.2.5.1. Thermomicroscopie .....	66
4.2.5.2. Calorimétrie.....	68
4.2.5.3. Diffraction des rayons X.....	68
4.2.5.3.1. Description des spectres.....	68
4.2.5.3.2. Analyse des spectres de diffraction.....	70

4.2.5.4.	Mesures diélectriques.....	73
4.2.5.5.	Discussion.....	76
4.2.6.	Les polysiloxanes photosensibles $P_q^3$ .....	78
4.2.6.1.	Analyse enthalpique différentielle.....	78
4.2.6.1.1.	Description des thermogrammes.....	78
4.2.6.1.2.	Analyse des thermogrammes et discussion..	81
4.2.6.1.2.1.	Influence de la vitesse de refroidissement .....	81
4.2.6.1.2.2.	Interprétation des transitions vitreuses	85
4.2.6.1.2.3.	Distribution des phases dans les copolymères.....	85
4.2.6.1.2.4.	Exploitation des résultats.....	87
4.2.6.2.	Analyse thermomicroscopique.....	94
4.2.6.2.1.	Description des observations.....	94
4.2.6.2.2.	Interprétation et discussion.....	97
4.2.6.3.	Analyse thermodiffractométrique.....	99
4.2.6.3.1.	Description des diagrammes.....	99
4.2.6.3.2.	Exploitation des diagrammes.....	101
4.2.6.3.2.1.	Phase liquide.....	101
4.2.6.3.2.2.	Spectres obtenus au chauffage de la phase trempée.....	101
4.2.6.3.3.	Interprétation des résultats.....	101
4.2.6.4.	Discussion.....	107
4.2.7.	Conclusion.....	108
4.3.	Thermophysique des composés dérivés de l'ACCA-VS.....	109
4.3.1.	L'ester cinnamylidène portant une fonction silicée E (ACCA-VS).....	109
4.3.1.1.	Thermomicroscopie.....	109
4.3.1.2.	Calorimétrie.....	109
4.3.1.3.	Diffraction des rayons X.....	109
4.3.2.	Trisiloxane ACCA-VS.....	112
4.3.2.1.	Thermomicroscopie.....	112

4.3.2.3.	Diffraction des rayons X.....	112
4.3.2.4.	Discussion.....	115
4.3.3.	Polysiloxane ACCA-VS.....	117
4.3.3.1.	Thermomicroscopie.....	117
4.3.3.2.	Calorimétrie.....	117
4.3.3.2.1.	Thermogrammes.....	117
4.3.3.2.2.	Interprétation.....	120
4.3.3.3.	Diffraction des rayons X.....	120
4.3.3.3.1.	Description des spectres.....	120
4.3.3.3.2.	Exploitation des spectres.....	124
4.3.3.4.	Discussion.....	124
4.3.4.	Conclusion.....	126
4.4.	Conclusion.....	126

Dans ce dernier chapitre, seront exposés en premier lieu les résultats d'étude thermophysique du polysiloxane mésomorphe à groupements mésogènes latéraux (composé "test"). Les principaux résultats expérimentaux concernant les polysiloxanes  $P_q^3$  fonctionnalisés à partir de l'ester photosensible E(ACCA) seront donnés dans un second temps. Enfin, les résultats des études dynamiques et structurales obtenus avec les composés fonctionnalisés à partir de l'ester photosensible portant une fonction vinylique terminale silicée E(ACCA - VS) seront rapportés. Les résultats des études thermophysiques de ces deux catégories de polysiloxanes photoréticulables seront discutés à la lumière des études photochimiques précédentes.

## 4.1 CARACTERISATION DES PHASES DU POLYSILOXANE "TEST"

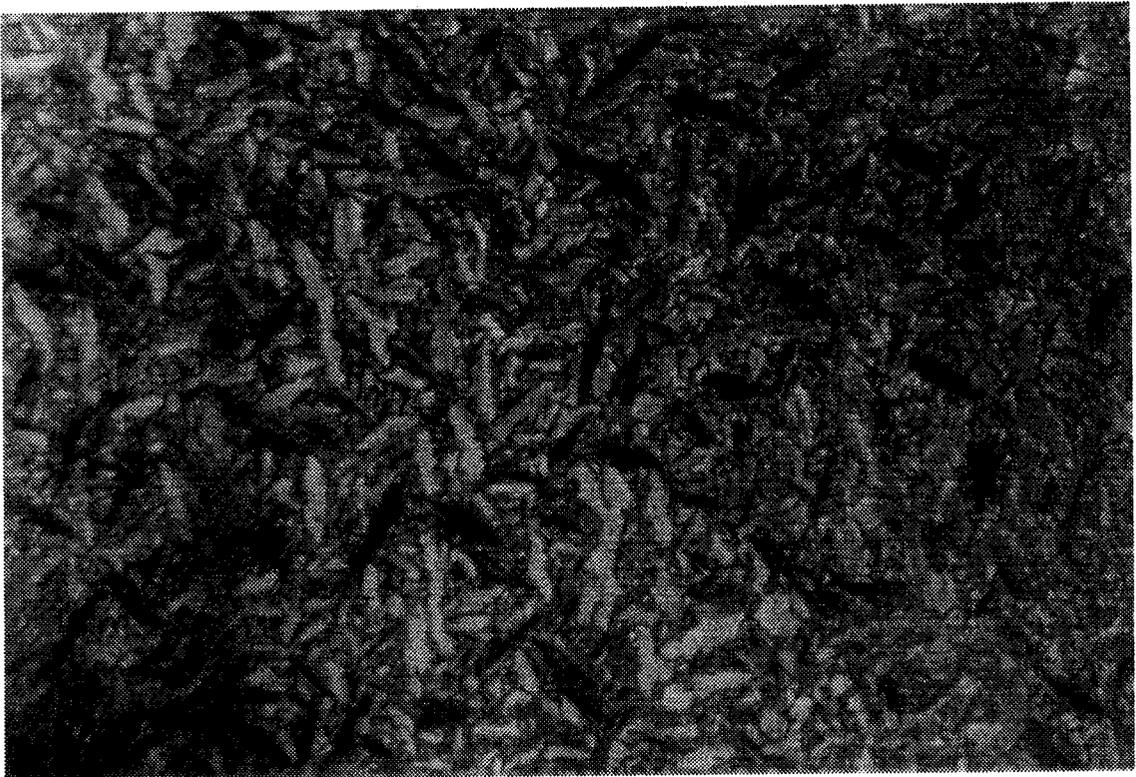
### 4.1.1. Analyse thermomicroscopique

A température ambiante, de la biréfringence a été observée avec une texture à coniques focales en éventail, striées (Figure 4.1.a.). Le chauffage de la préparation à une vitesse de 2°C/mn fait apparaître une nouvelle texture à coniques focales en éventail simples à  $T = 55^\circ\text{C}$  avec une diminution de la biréfringence (Figure 4.1.b.). En continuant le chauffage, la clarification s'étale sur une dizaine de degrés. La préparation est totalement éteinte à  $T = 133^\circ\text{C}$ . L'examen du composé au microscope a fourni un premier diagnostic concernant la nature des mésophases qu'il présente : les textures observées sont caractéristiques de phases smectiques  $S_B$  et  $S_A$ .

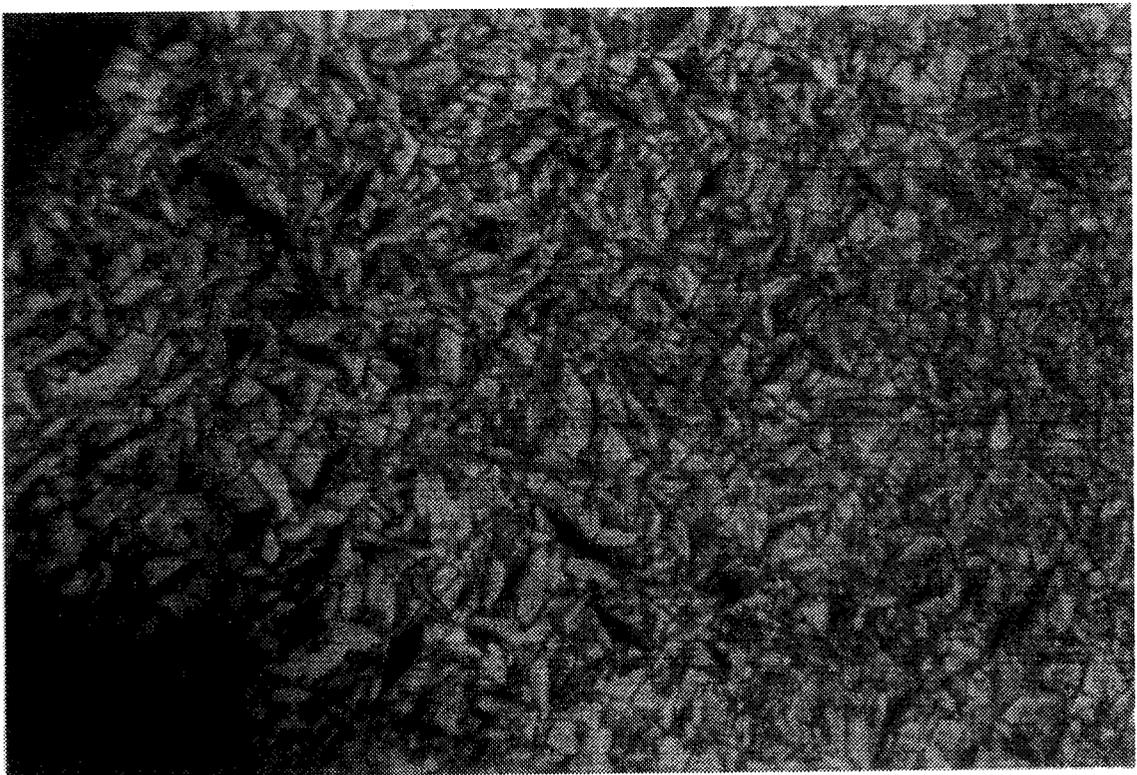
### 4.1.2. Analyse enthalpique différentielle

L'étude calorimétrique du composé au chauffage met nettement en évidence deux transitions (Figure 4.2.) qui se traduisent par l'apparition de deux pics endothermiques correspondant aux transitions smectique B - smectique A et smectique A - liquide isotrope. Leurs enthalpies et températures de transitions sont respectivement : 8,75 J/g à 52,5°C et 10 J/g à 126,5°C. Le chauffage de l'échantillon après trempe n'a pas montré de changement dans le thermogramme : aucun saut de capacité calorifique qui peut révéler l'existence d'une transition vitreuse n'est observé.

**a**



**b**



*Figure 4.1. : Texture à coniques focales observée pour le polysiloxane mésomorphe "test" à*  
*a) Température ambiante*  
*b) T= 55°C .*

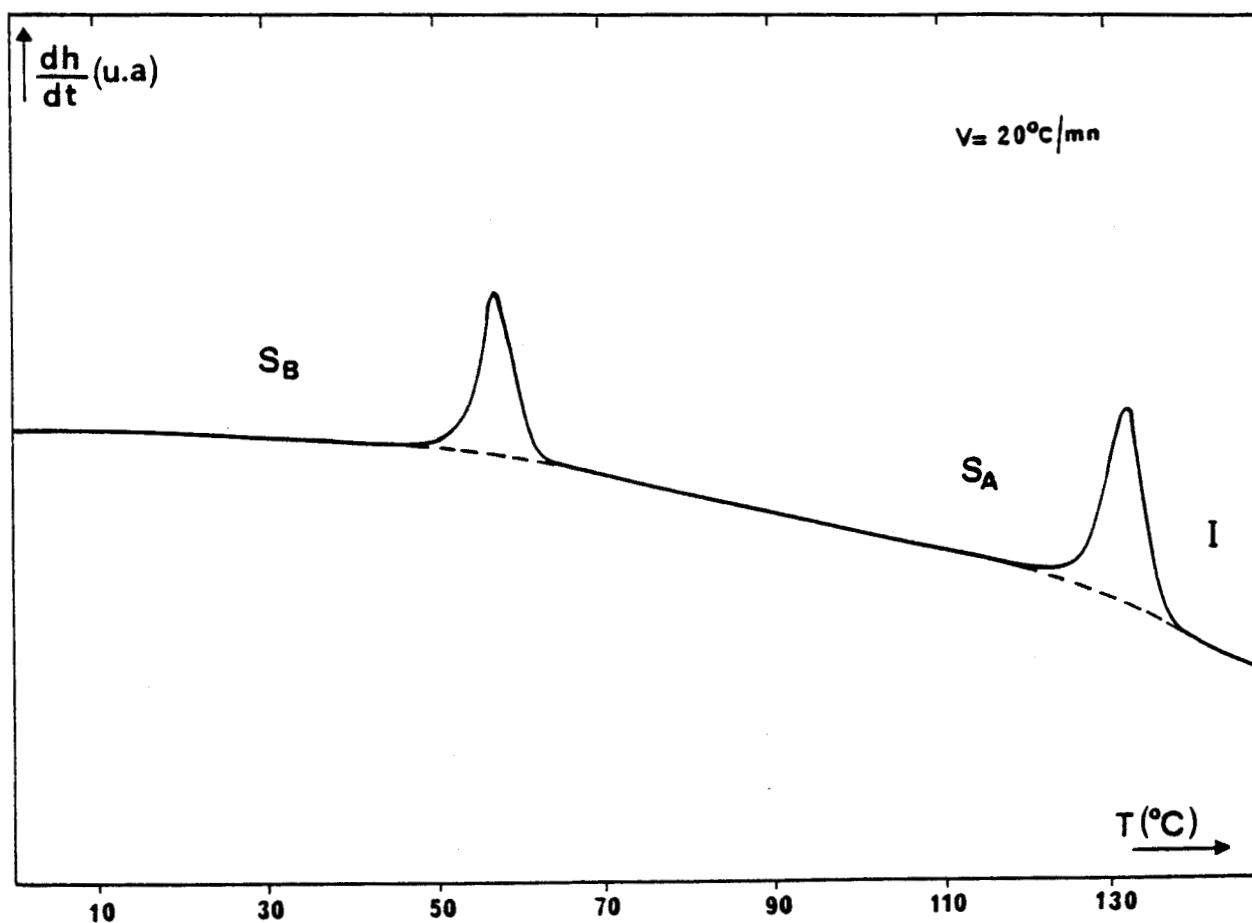


Figure.4.2. : Thermogramme obtenu pour le polysiloxane "test" lors d'un chauffage à  $v = 20^\circ\text{C}/\text{mn}$

### 4.1.3. Analyse thermodiffractométrique

#### 4.1.3.1. Description des spectres

Sur la Figure 4.3.a. est reporté le diagramme de diffraction obtenu à  $T = 25^{\circ}\text{C}$  : il se caractérise par un pic étroit et intense aux petits angles à  $2\theta^{\circ} = 2,74^{\circ}$  ( $2\theta_c = 283$ ) suivi de trois pics respectivement à  $2\theta^{\circ} = 5^{\circ}, 8^{\circ}$  et  $10^{\circ}$  ( $2\theta_c = 356, 454, 519$ ) et aux grands angles d'un autre pic intense à  $2\theta^{\circ} = 20^{\circ}$  ( $2\theta_c = 843$ ). Par réchauffement de la préparation et pour une température  $T = 55^{\circ}\text{C}$  apparaît une nouvelle phase dont le spectre est représenté sur la Figure 4.3.b. La remontée en température jusqu'à  $T = 135^{\circ}\text{C}$  permet d'obtenir la phase liquide isotrope dont le spectre est représenté sur la Figure 4.3.c. La trempe de la phase isotrope donne un spectre de diffraction identique à celui obtenu à l'ambiante. En comparant le spectre de diffraction à température ambiante et celui obtenu au chauffage à  $T = 55^{\circ}\text{C}$ , il apparaît des différences qui se manifestent par i) la diminution d'intensité du pic situé aux petits angles ii) la disparition des deux petits pics situés respectivement à  $2\theta = 8^{\circ}$  et  $10^{\circ}$  et iii) la diminution d'intensité du pic à  $2\theta = 20^{\circ}$  qui devient large et diffus. Cependant, les pics gardent la même position angulaire.

#### 4.1.3.2. Analyse des spectres

Le pic intense situé aux petits angles (Figure 4.3.a. et 4.3.b.) met en évidence la répartition des molécules en couches équidistantes. C'est une organisation de type smectique. La position angulaire du maximum du pic, identique dans les deux phases, est reliée à une distance ( $d$ ) de l'ordre de  $32 \text{ \AA}$ , comparable à la longueur du groupement mésogène latéral plus l'atome de silicium ( $\ell = 33 \text{ \AA}$ ). Cette épaisseur de couche observée dans les deux phases smectiques donnant un rapport  $\frac{d}{\ell}$  très légèrement inférieur à 1 conduit à conclure que les groupements mésogènes latéraux sont quasi perpendiculaires aux couches [ 1 ]. Ce pic observé aux petits angles correspond à l'ordre longitudinal. Il a une finesse comparable à celle de la résolution qui traduit un ordre à longue portée en couches smectiques.

Dans le cas du spectre obtenu à température ambiante, le pic à  $2\theta = 20^{\circ}$  est également étroit. Sa position angulaire est reliée à la distance moyenne transverse entre les molécules qui est de l'ordre de  $4 \text{ \AA}$ . Ce pic prouve que les molécules sont rangées dans chaque couche aux noeuds d'un réseau périodique;

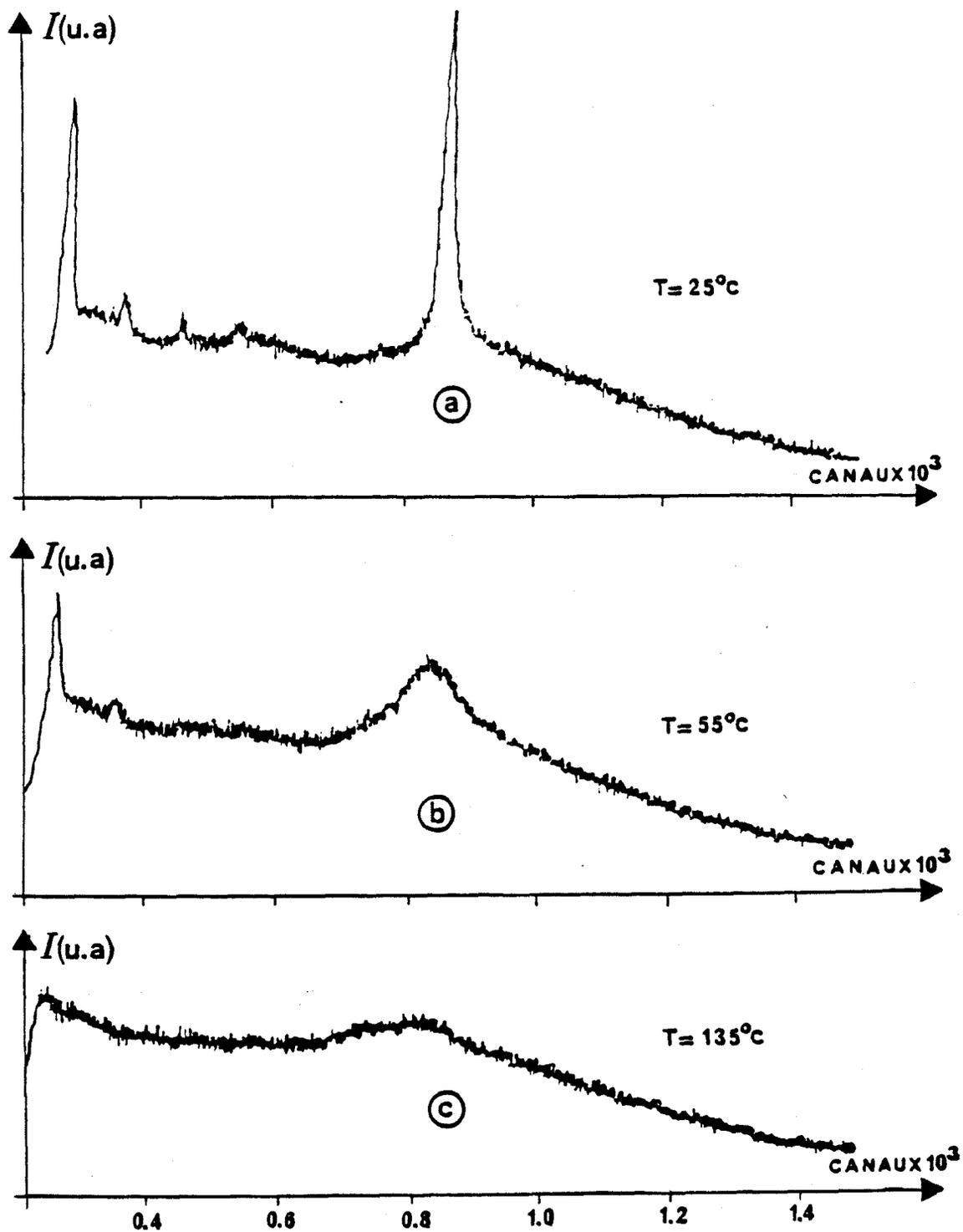


Figure 4.3. : Spectres de diffraction des rayons X du polysiloxane mésomorphe "test" obtenus lors du chauffage.

la finesse de ce pic indique que l'ordre transverse s'étend à grande distance. Le spectre de la phase obtenue à température ambiante décrit une phase smectique ordonnée de type B. L'une des différences entre le spectre obtenu pour cette phase et celui obtenu à  $T = 55^{\circ}\text{C}$  concerne l'élargissement de la raie située à  $2\theta = 20^{\circ}$ . Cette raie large et diffuse aux grands angles traduit une diminution de l'ordre transverse. Le spectre de la phase obtenue au chauffage à  $T = 55^{\circ}\text{C}$  décrit une phase smectique désordonnée de type A.

#### 4.1.4. Analyse thermobarométrique

Le thermobarogramme obtenu est donné sur la Figure 4.4. Une transition vitreuse peut-être observée sous pression. Elle se manifeste par un simple changement de pente dû aux valeurs différentes que prennent les coefficients de dilatation thermique et de compressibilité isotherme de part et d'autre de la transition. Cette transition est suivie à haute pression et à haute température par une transformation identifiée comme  $S_B - S_A$  : la transition est plus énergétique et se traduit par un accroissement de pression, caractéristique de transitions du premier ordre. Un phénomène de type prétransitionnel peut-être observé avant la transition  $S_B - S_A$  qui peut correspondre à des changements conformationnels ou à des réorganisations des molécules.

Les études d'A.T.B. ne visant qu'à la mise en évidence d'une phase gelée pour des températures suffisamment basses, nous n'avons pas entrepris le tracé d'un réseau d'isochore, et par là même, le tracé du diagramme d'état Pression-Température. La  $T_G$  sous pression atmosphérique ne peut alors être qu'estimée ; elle est comprise entre  $30^{\circ}\text{C}$  et  $35^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1.5. Interprétation

La trempe de la phase isotrope conduit à une phase smectique B gelée. La transition vitreuse observée par A.T.B. correspond au passage de la phase smectique B gelée à la phase smectique B (sous la  $T_G$ , la morphologie est celle d'une mésophase gelée) et est due à la fusion de la chaîne principale.

Les études thermodynamiques et structurales réalisées par analyse thermomicroscopique, analyse enthalpique différentielle, analyse thermo-

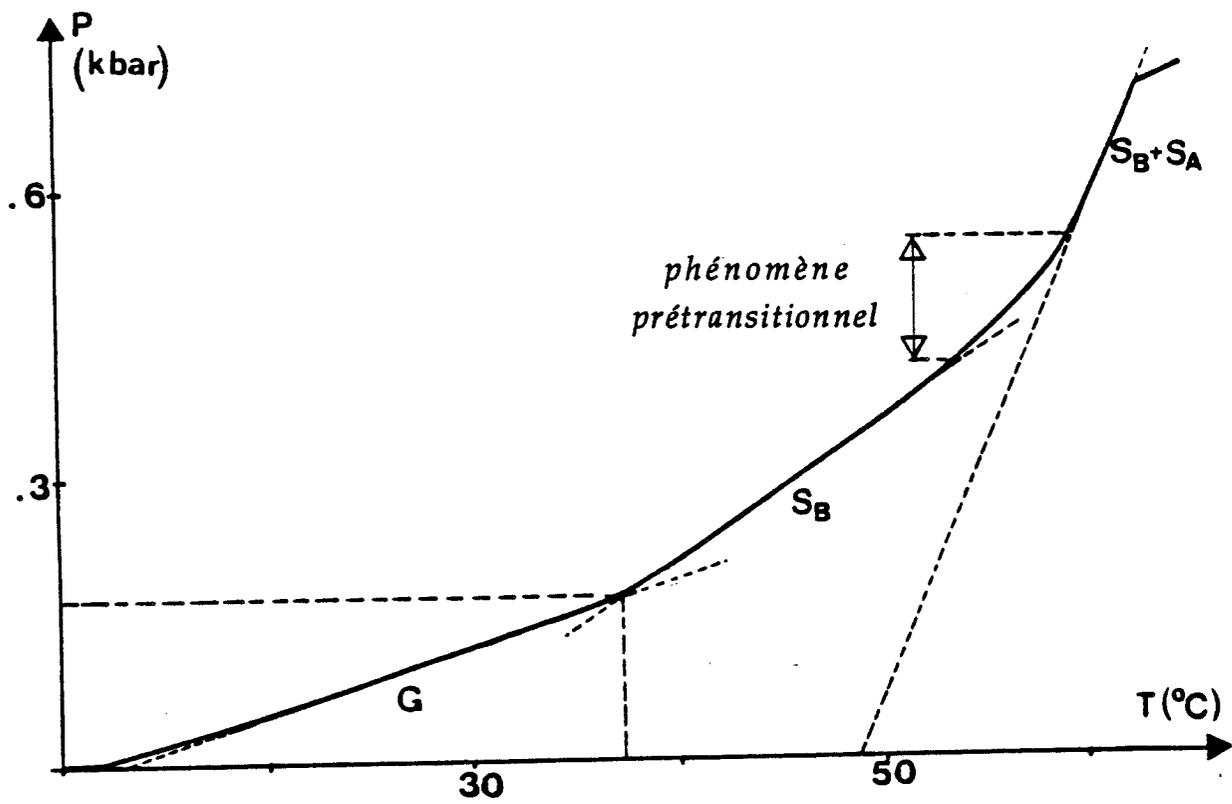
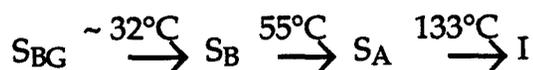


Figure 4.4. : Thermobarogramme obtenu au chauffage pour le polysiloxane "test"

diffraction et analyse thermobarométrique montrent que le polysiloxane présente la séquence de phases suivantes :



Les propriétés mésomorphes obtenues sont dues au groupement mésogène latéral. La longueur assez élevée des groupements aliphatiques situés à l'extrémité libre du groupe latéral conduit à la formation de phases smectiques.

Outre la mise en évidence d'une phase  $S_{BG}$ , cette étude nous a permis de nous familiariser avec le comportement thermophysique des polymères mésomorphes - et en particulier avec les textures des phases, les spectres de diffraction et les thermogrammes - dont le présent travail relate les premières études effectuées sur ce sujet au laboratoire.

## 4.2. THERMOPHYSIQUE DES COMPOSES DERIVES DE L'ACCA

L'objet de ce paragraphe est la présentation et la discussion des différents résultats obtenus avec ces composés principalement par analyse thermomicroscopique, analyse enthalpique différentielle et diffraction des rayons X.

Etant donné la complexité de l'influence des paramètres moléculaires, nous présentons successivement les résultats expérimentaux des composés suivants :

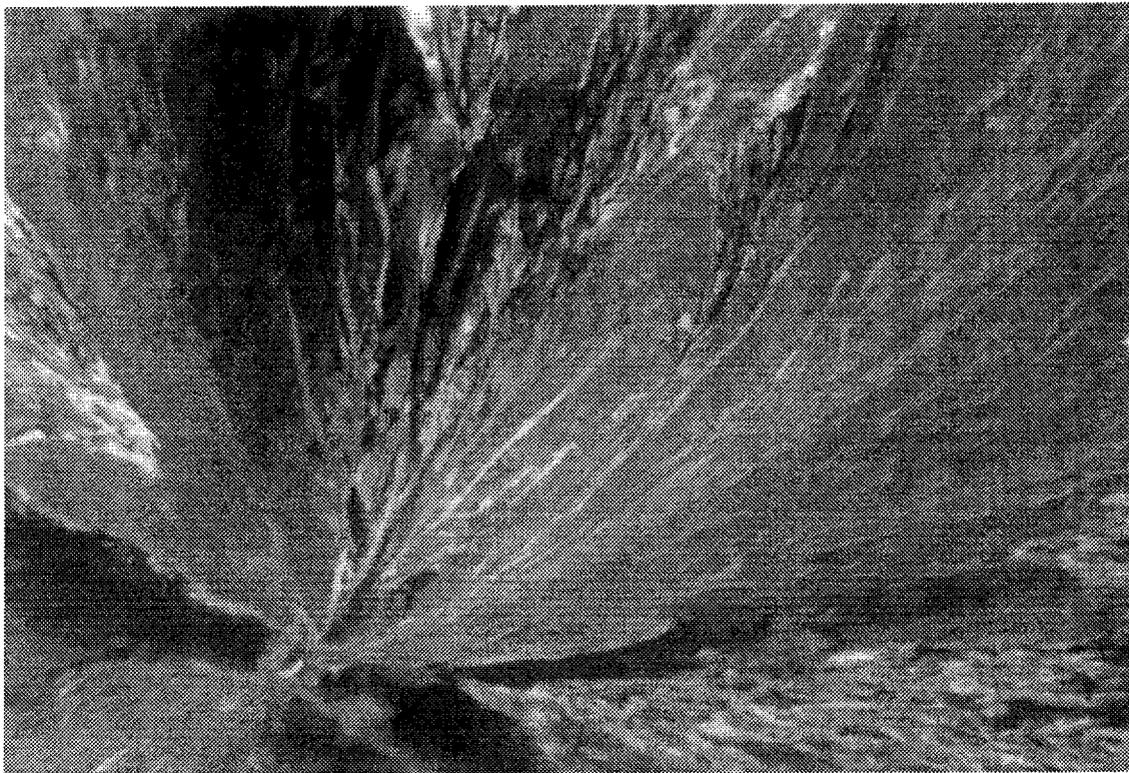
- l'acide cyano-cinnamylidène acétique (ACCA)
- les n- alkylesters dérivés de l'ACCA ( $ACCA-C_n$ )
- l'ester cyano-cinnamylidène acétique E (ACCA)
- le composé modèle et la série des polysiloxanes fonctionnels  $P_q^3$ .

### 4.2.1. L'acide cyano-cinnamylidène acétique

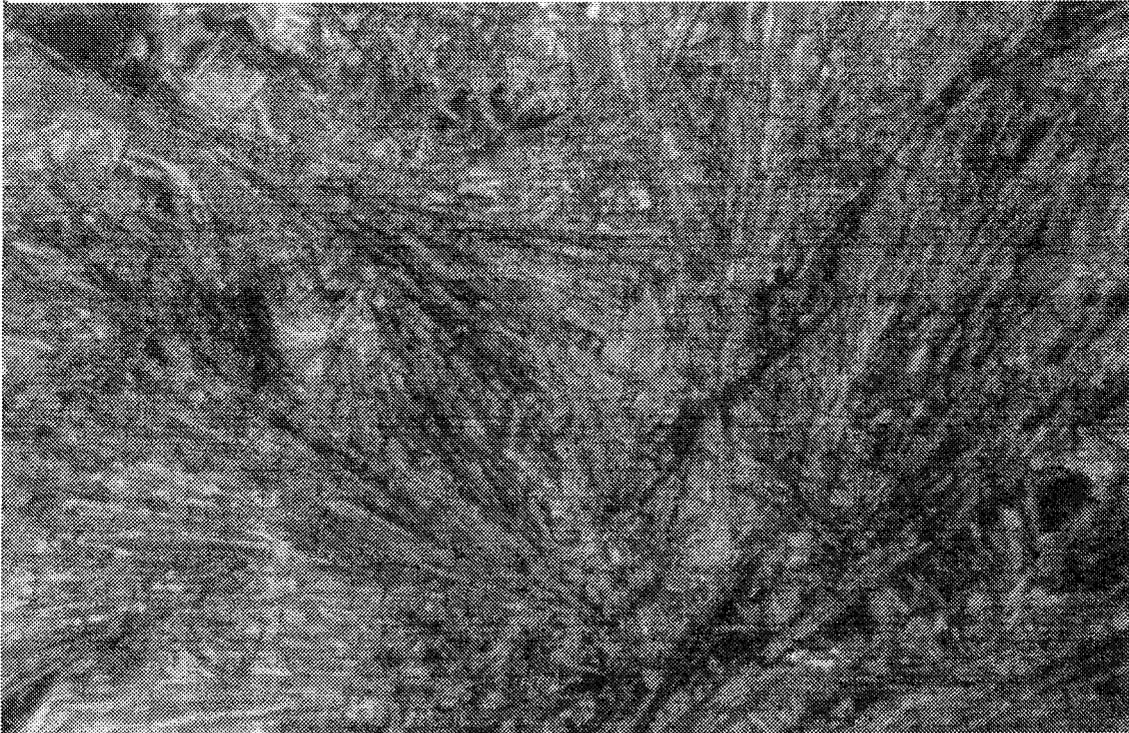
#### 4.2.1.1. Thermomicroscopie

A température ambiante, l'ACCA manifeste de la biréfringence avec une texture caractéristique de l'état cristallin conformément à la Figure 4.5.a. En chauffant la préparation à une vitesse de  $2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ , la phase cristalline subit un changement de sa structure réticulaire ( $T_{K1 - K2} = 125^{\circ}\text{C}$ ). La Figure 4.5.b. montre

**a**



**b**



*Figure 4.5. : Textures des phases cristallines de l'acide cyano-cinnamylidène acétique obtenues à a) température ambiante (phase  $K_1$ ) b)  $T = 130^\circ\text{C}$  (phase  $K_2$ ).*

la texture observée correspondant à la phase cristalline  $K_2$ . A une température plus élevée, le composé passe à l'état isotrope ( $T_{K_2-I} = 177^\circ\text{C}$ ).

#### 4.2.1.2. Calorimétrie

Le comportement thermique du composé par A.E.D. permet de confirmer les observations optiques et de comparer les températures de transitions.

Le thermogramme obtenu au chauffage à  $v = 10^\circ\text{C}/\text{mn}$  (Figure 4.6.) montre que la transition de phase  $K_1 \rightarrow K_2$  a lieu à  $T = 128^\circ\text{C}$  avec une variation d'énergie de l'ordre de  $50 \text{ J/g}$  ; le passage à l'état isotrope est obtenu à  $T = 180^\circ\text{C}$  avec une enthalpie de transition de l'ordre de  $100 \text{ J/g}$ .

#### 4.2.1.3. Diffraction des rayons X

Les spectres de rayons X sont enregistrés à l'abri de la lumière et dans un domaine de température connu d'existence de phase. Sur la Figure 4.7.a., est reporté le diagramme de diffraction obtenu à  $T = 25^\circ\text{C}$  : le nombre important des raies de Bragg indique un ordre cristallin. Le spectre obtenu au chauffage à  $T = 150^\circ\text{C}$  est représenté sur la Figure 4.7.b., le grand nombre de pics confirme l'hypothèse d'une phase cristalline.

Compte-tenu des objectifs que nous nous sommes fixés au chapitre 2 (correspondance structure - réactivité des polysiloxanes), ces phases cristallines n'ont qu'un intérêt secondaire et l'exploitation complète des spectres n'a pas été envisagée.

### 4.2.2. Les n-alkylesters (ACCA - C<sub>n</sub>)

#### 4.2.2.1. Thermomicroscopie

Aucun comportement mésomorphe n'a été rapporté. Lors des balayages en température, les observations au microscope polarisant n'ont montré que des textures typiquement cristallines (similaires au cas de phases cristallines de l'ACCA). Les études de thermomicroscopie ont permis de déterminer la succession des phases en fonction de la température. Les températures de transition obtenues au chauffage sont présentées dans le Tableau 4.1.

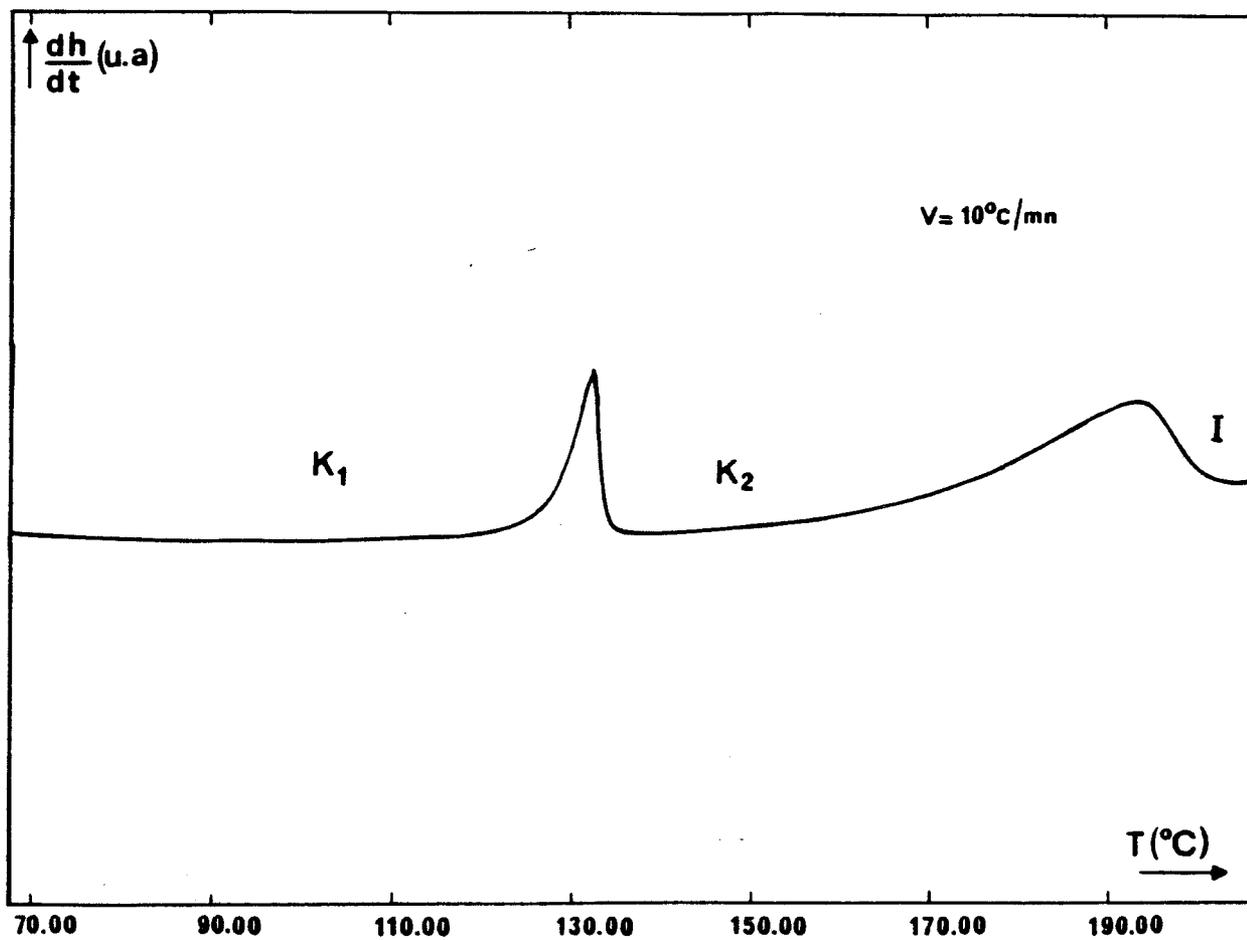


Figure 4.6. : Thermogramme obtenu avec l'acide cyano-cinnamylidène acétique

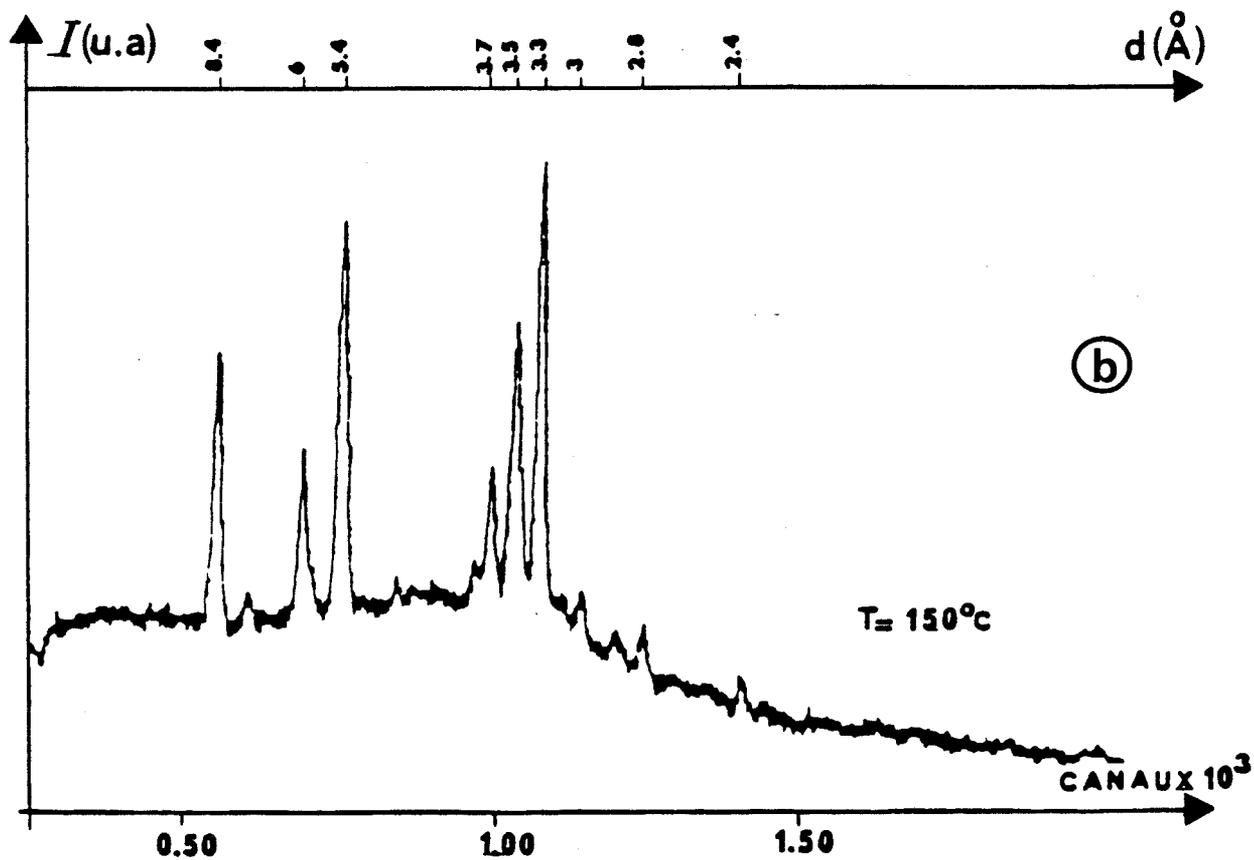
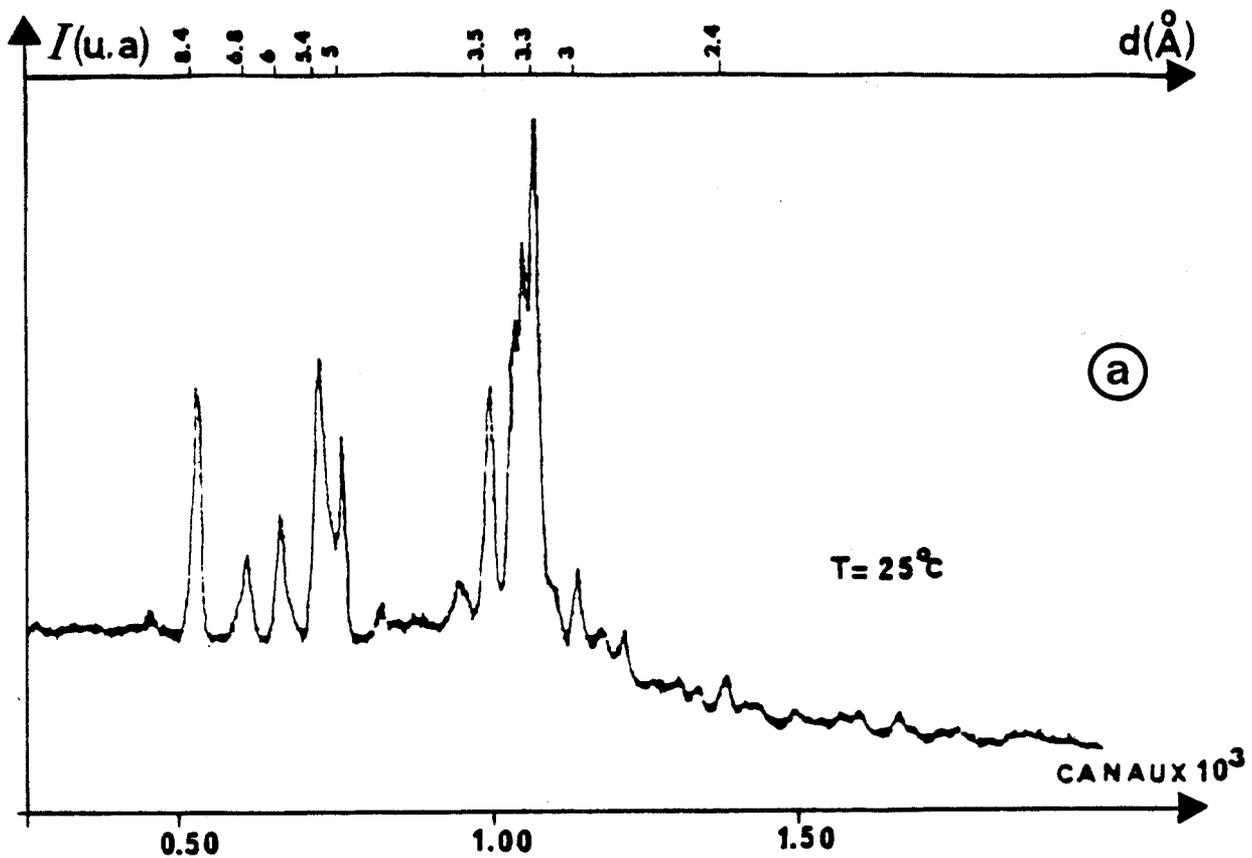


Figure 4.7. : Spectres de diffraction X obtenus pour les phases cristallines de l'acide cyano-cinnamylidène acétique

Corps ACCA -Cn	T ( en °C) $\Delta H$ (J/g)	K	I
C <sub>1</sub>	T <sub>ATM</sub>	144,5	
	T <sub>AED</sub>	142,5	
	$\Delta H$	131,2	
C <sub>4</sub>	T <sub>ATM</sub>	68	
	T <sub>AED</sub>	67	
	$\Delta H$	88,9	
C <sub>10</sub>	T <sub>ATM</sub>	61,5	
	T <sub>AED</sub>	61,9	
	$\Delta H$	62,8	
C <sub>12</sub>	T <sub>ATM</sub>	68,5	
	T <sub>AED</sub>	69,6	
	$\Delta H$	117,2	

		K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	I
C' <sub>3</sub>	T <sub>ATM</sub>	58	88,5	
	T <sub>AED</sub>	56,5	90,8	
	$\Delta H$	7,7	91,4	
C <sub>8</sub>	T <sub>ATM</sub>	43,6	54	
	T <sub>AED</sub>	42,8	54,9	
	$\Delta H$	28,9	76,9	

Tableau 4.1. : Températures de transitions  $T$  et variations d'enthalpie  $\Delta H$  des  $n$ -alkylesters (ACCA - Cn) obtenues par analyse thermomicroscopique (ATM) et analyse enthalpique différentielle (AED)

#### 4.2.2.2. Calorimétrie

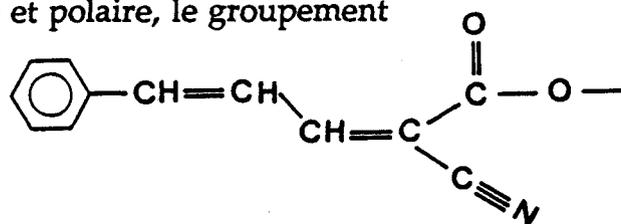
Le comportement thermique de ces corps par A.E.D. a permis d'obtenir les différentes températures de transition et les valeurs des enthalpies mises en jeu correspondantes. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4.1. Comme ces composés ne présentent que des phases cristallines, il n'a pas été nécessaire de les étudier par diffraction des rayons X.

#### 4.2.3. L'ester cyano-cinnamylidène acétique

L'hydroxyester photosensible E(ACCA) présente aussi une phase cristalline dont la texture est représentée sur la Figure 4.8. Ce composé fond à  $T = 77^{\circ}\text{C}$ . Le thermogramme obtenu lors du chauffage à  $v = 5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  (Figure 4.9.) confirme cette observation. La fusion a lieu à  $T = 79,9^{\circ}\text{C}$  ; l'énergie de transition correspondante est de l'ordre de  $100 \text{ J/g}$ .

#### 4.2.4. Discussion et conclusion

Bien que rigide et polaire, le groupement



ne conduit pas pour l'acide cyano-cinnamylidène acétique (ACCA), les n-alkylesters (ACCA - Cn) et l'ester E(ACCA) à la mise en évidence de mésophases. L'architecture moléculaire étendue et rigide de ces composés conduit à des phases cristallines de point de fusion assez élevé. La poursuite de l'étude consiste alors à étudier l'influence du groupement lorsqu'il est associé à des chaînes polysiloxaniques.

#### 4.2.5. Le composé modèle

##### 4.2.5.1. Thermomicroscopie

A la température ambiante, l'analyse thermomicroscopique montre que ce composé présente une phase optiquement isotrope. Au cours du refroidissement à partir de l'ambiante jusqu'à  $-60^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de  $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ , aucune transition

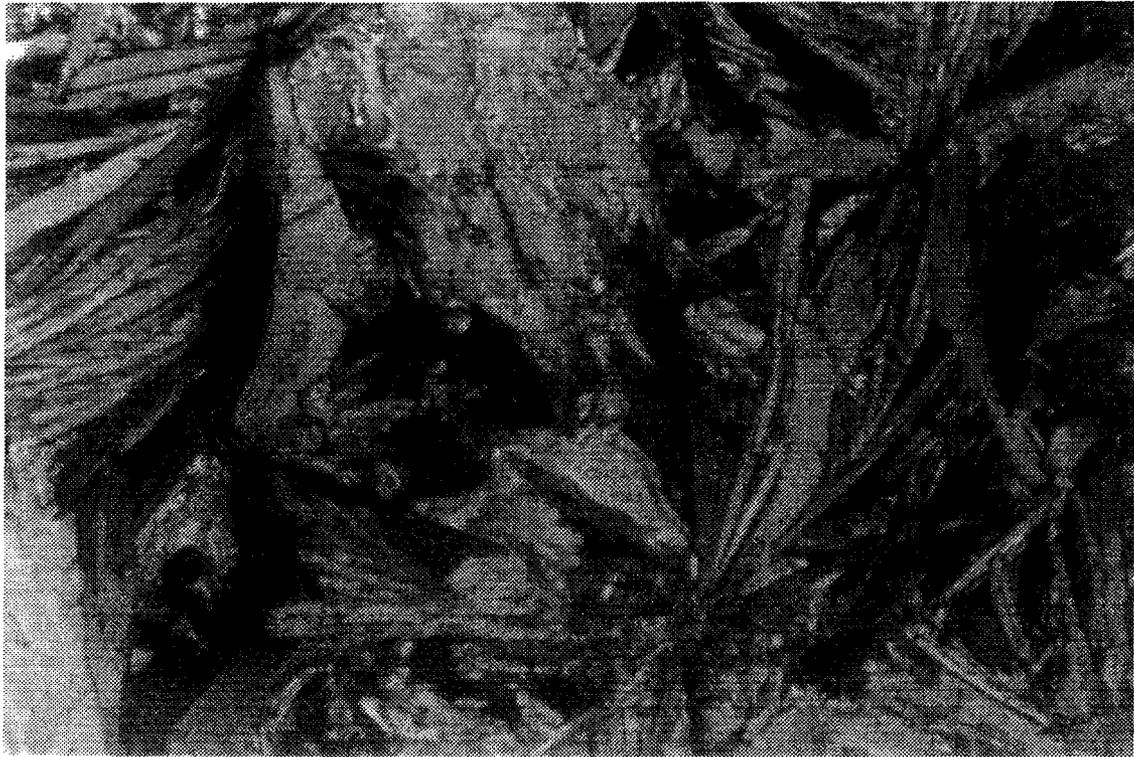


Figure 4.8. : Texture de la phase cristalline de l'ester cinnamylidène E(ACCA)

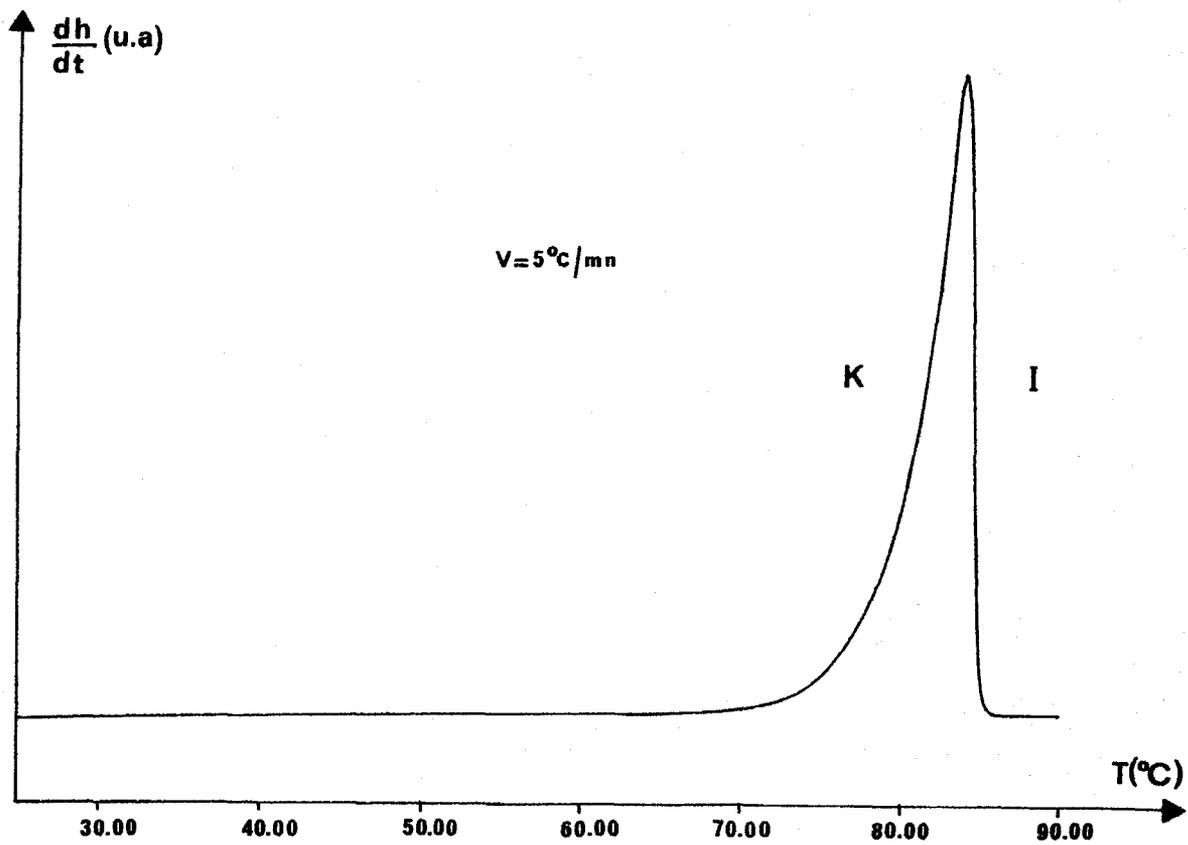


Figure 4.9. : Thermogramme de l'ester cinnamylidène E(ACCA) obtenu au chauffage à  $v = 5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$

n'a été observée. Lors du chauffage à la même vitesse, à partir d'un refroidissement "lent" ou d'une trempe, aucun changement n'est obtenu. En faisant des recuits à différentes températures, la préparation présente toujours l'aspect d'une phase isotrope.

#### 4.2.5.2. Calorimétrie

La trempe à  $-100^{\circ}\text{C}$  du composé permet de mettre en évidence, lors du réchauffage, l'existence d'une transition vitreuse vers  $-55^{\circ}\text{C}$  conformément à la courbe a de la Figure 4.10 (obtenue pour une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ ). Vers  $-30^{\circ}\text{C}$ , apparaît un pic exothermique, qui est suivi d'un pic endothermique qui commence à  $T \approx -4^{\circ}\text{C}$  et s'étale sur quelques degrés.

Au cours du refroidissement à  $v = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  à partir de l'ambiante jusqu'à  $-80^{\circ}\text{C}$ , aucune transition n'a été décelée. Au chauffage, le même comportement est toujours obtenu quelque soit la vitesse de refroidissement ( $v \geq 0,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ ).

L'exploitation de l'ensemble des thermogrammes conduit à l'interprétation suivante : la transition vitreuse correspond au passage de l'état vitreux à l'état liquide visqueux. Dans l'état liquide visqueux, la mobilité des molécules est suffisante pour permettre au composé de transiter vers un état plus ordonné (pic exothermique) ; le pic endothermique correspond à la clarification.

Pour mieux calculer les énergies de transition, des recuits à des températures proches du pic exothermique ont été effectués conformément à la courbe b de la Figure 4.10. Les variations d'enthalpie correspondantes à la transition obtenue à  $T = -30^{\circ}\text{C}$  et à la clarification sont pratiquement les mêmes : elles sont de l'ordre de  $4 \text{ J/g}$ .

#### 4.2.5.3. Diffraction des rayons X

##### 4.2.5.3.1. Description des spectres

Le spectre de la phase liquide isotrope et celui obtenu après trempe de cette phase à partir de la température ambiante sont identiques quelle que soit la température de trempe et quelle que soit la vitesse de trempe.

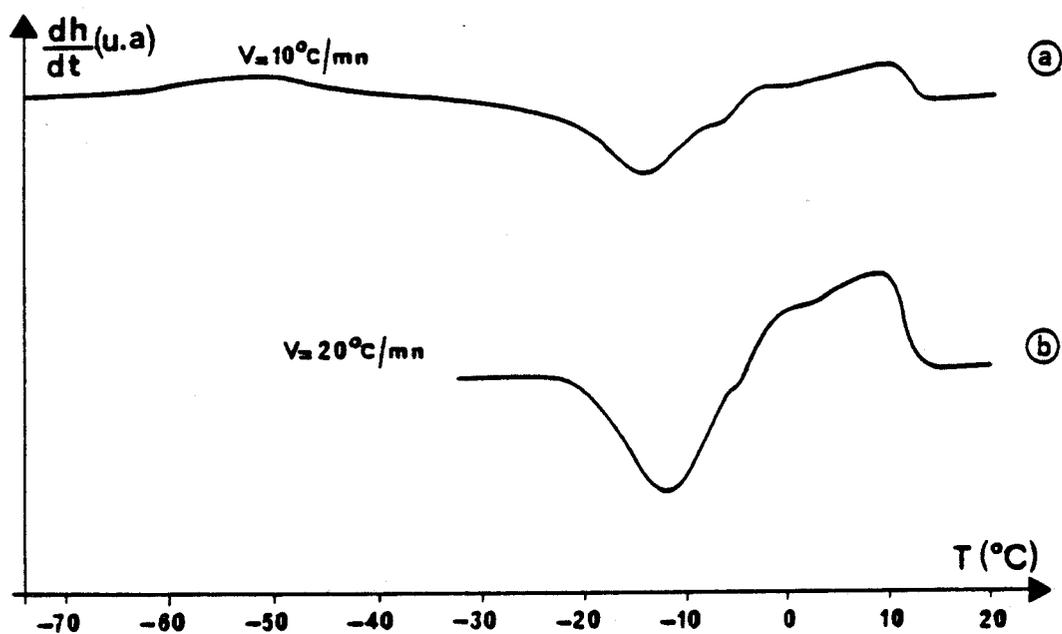


Figure 4.10. : Thermogramme du composé modèle obtenu au chauffage à  
 a)  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$  après trempe à  $-100^\circ\text{C}$   
 b)  $20^\circ\text{C}/\text{mn}$  après trempe à  $-40^\circ\text{C}$  et recuit 1 heure à cette température

Le spectre de la phase trempée (Figure 4.11.a.) présente deux maxima :

- l'un peu prononcé vers  $2\theta \approx 3^\circ$  ( $2\theta_c \approx 290$ )
- l'autre très étalé entre  $2\theta = 12,5^\circ$  ( $2\theta_c = 600$ ) et  $2\theta = 25^\circ$  ( $2\theta_c = 1005$ )

Au réchauffage, la remontée doit se faire en un temps supérieur à 5 heures pour qu'il apparaisse, à  $-50^\circ\text{C}$ , un pic à  $3^\circ$  ; le reste du spectre reste inchangé (Figure 4.11.b.). A la température de  $-37^\circ\text{C}$ , ce pic devient fin et intense et un nouveau maximum apparaît vers  $2\theta = 27,5^\circ$  ( $2\theta_c = 1087$ ) (Figure 4.11.c.). Le pic à  $3^\circ$  commence à diminuer à  $-20^\circ\text{C}$  (Figure 4.11.d.) et disparaît à  $8^\circ\text{C}$ . A cette température, le même spectre que celui représenté sur la Figure 4.11.a. est obtenu. Quelle que soit le refroidissement lent, il faut un temps de descente supérieur à 8 heures pour qu'apparaisse à  $T = -37^\circ\text{C}$  le pic fin et intense à  $3^\circ$  (Figure 4.12.). Le refroidissement jusqu'à  $-150^\circ\text{C}$  n'a pas montré de changement dans l'allure du spectre.

Une meilleure connaissance de la structure de cette phase stable à basse température requiert une orientation macroscopique ; en fait, aucun effet d'orientation n'a pu être obtenu sous l'action d'un champ magnétique : les spectres restent identiques à ceux observés précédemment.

#### 4.2.5.3.2. Analyse des spectres de diffraction

Le spectre enregistré à température ambiante présente deux raies larges et diffuses caractéristiques d'un ordre de type liquide. La position angulaire du maximum de l'anneau diffus situé aux grands angles peut-être grossièrement reliée à la distance transverse moyenne entre deux molécules de l'ordre de  $4,7 \text{ \AA}$ . En comparant ce spectre et celui obtenu au refroidissement à  $T = -37^\circ\text{C}$ , une différence considérable qui se manifeste par la présence d'un pic aux petits angles, est observée. Ce pic étroit et intense met en évidence la répartition des molécules en couches équidistantes, c'est une organisation smectique d'épaisseur  $29,4 \text{ \AA}$ . Cette épaisseur de l'ordre de grandeur de la longueur moléculaire ( $l \approx 29 \text{ \AA}$ ) conduit à conclure que les molécules sont quasi perpendiculaires aux couches. Ce pic caractéristique de l'ordre longitudinal a une finesse comparable à celle de la résolution de l'appareil, ceci conduit alors à un ordre à longue portée en couches smectiques. L'anneau liquide garde la même position angulaire dans les deux phases. Il correspond à l'ordre transverse : le désordre planaire est bidimensionnel. Le petit pic à  $2\theta = 27,5^\circ$  correspond à une distance d'approche d'environ  $3,25 \text{ \AA}$ .

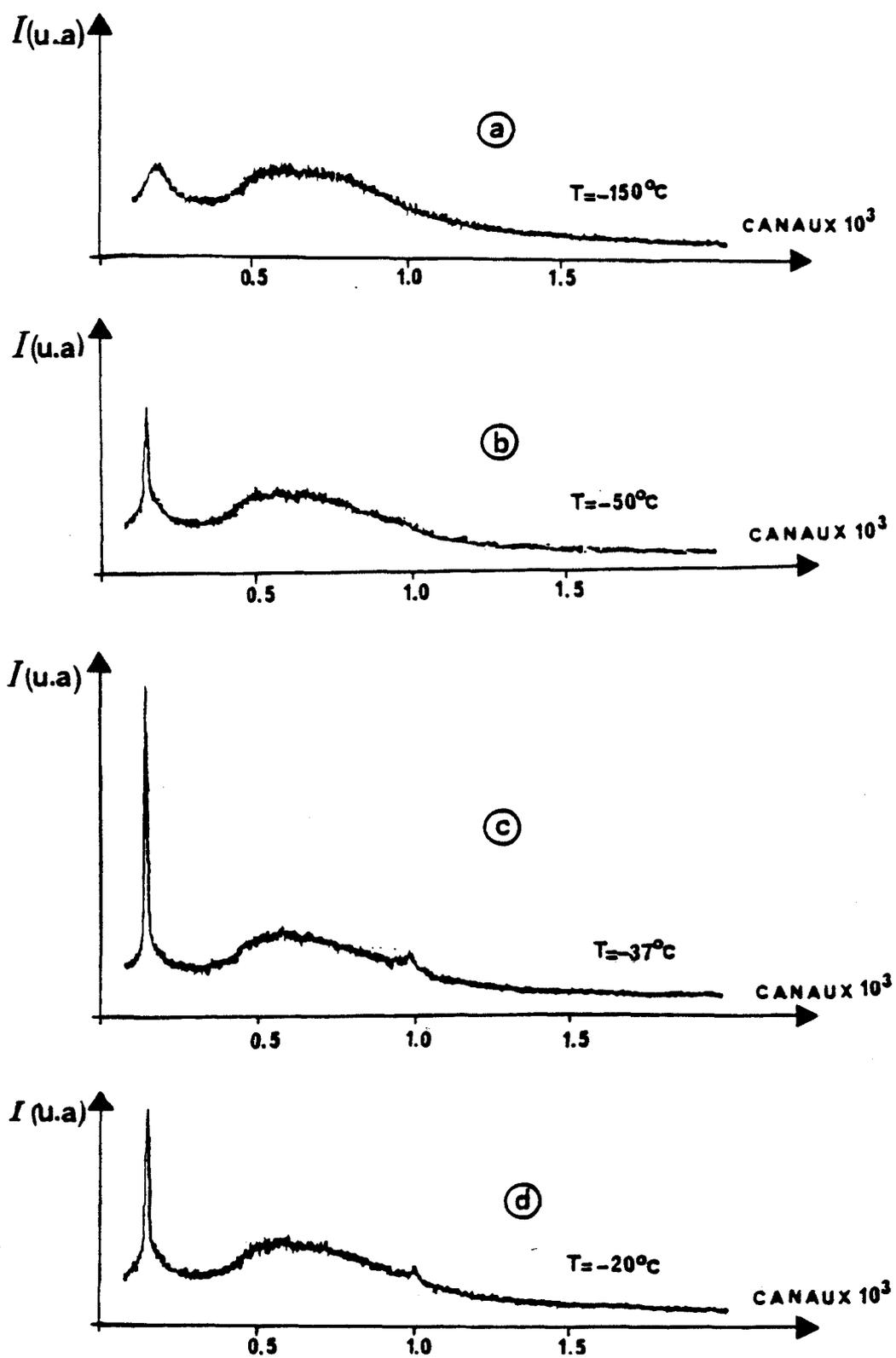


Figure 4.11. : Spectres de diffraction des rayons X du "composé modèle" obtenus au chauffage après trempe

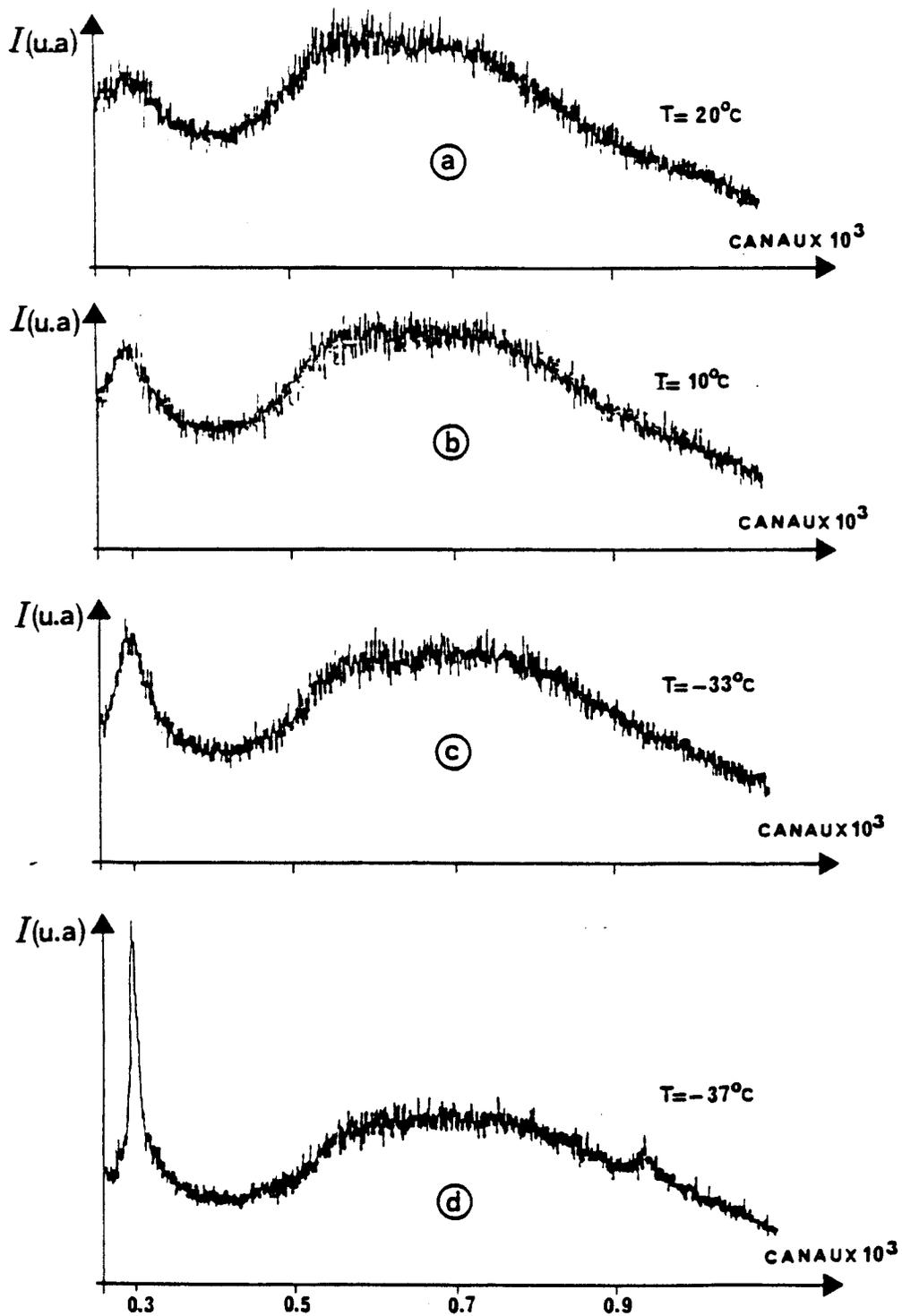


Figure 4.12. : Spectres de diffraction des rayons X du "composé modèle" obtenus par refroidissement lent à partir de la phase isotrope

Un cliché photographique de la phase smectique montre que les pics mesurés dans le plan équatorial (à l'aide du détecteur) sont des anneaux d'intensité constante. L'absence de modulation dans l'intensité de ces anneaux s'explique par une désorientation totale de microdomaines de type smectique.

La similitude des spectres de la phase liquide et celui obtenu à basse température après trempé prouve à l'évidence que la phase trempée correspond bien au gel de la phase liquide. Au chauffage, le passage de l'état liquide gelé (état vitreux) à un état liquide surrefroidi a lieu mais la diffraction des rayons X ne permet pas de détecter cette transformation. La transition vers la phase smectique débute à  $- 50^{\circ}\text{C}$  et se termine à  $- 37^{\circ}\text{C}$ . Le passage vers le liquide isotrope commence à  $- 20^{\circ}\text{C}$ , alors qu'au refroidissement, la transition liquide - smectique s'obtient à partir de  $- 37^{\circ}\text{C}$ . Par refroidissement lent, la phase liquide accuse un retard à la transition.

#### 4.2.5.4 Mesures diélectriques

L'analyse des spectres diélectriques obtenus lors du refroidissement du composé à partir de la phase isotrope révèle l'existence d'un mode diélectrique situé dans la gamme de fréquences  $10^3\text{Hz} - 10^7\text{Hz}$  dont l'amplitude varie de 2 à 4 conformément à la Figure 4.13. Les spectres diélectriques obtenus en appliquant un champ magnétique parallèlement ou perpendiculairement au champ électrique de mesure sont identiques. Ceci montre que le champ magnétique n'a pas d'influence sur l'orientation. Ainsi, le caractère anisotrope du matériau n'a pas pu être mis en évidence.

L'exploitation des spectres diélectriques permet de donner les évolutions de l'amplitude et de la fréquence de relaxation en fonction de la température (Figure 4.14. et 4.15.). Une chute importante de l'amplitude du mécanisme de relaxation entre  $6^{\circ}\text{C}$  et  $- 22^{\circ}\text{C}$  (Figure 4.14.) ainsi qu'une augmentation de l'énergie d'activation de ce mécanisme qui passe de 0,29 eV à 0,99 eV pour une température d'environ  $- 22^{\circ}\text{C}$  (Figure 4.15.) sont observées. (L'énergie d'activation (W) du mécanisme de relaxation s'obtient en supposant une loi de type Arrhénius :  $f_c \sim \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$  où  $f_c$  est la fréquence critique et k la constante de Boltzmann).

Les résultats obtenus sont cohérents avec l'existence d'une transition de phase entre  $6^{\circ}\text{C}$  et  $- 22^{\circ}\text{C}$ . Nous pouvons supposer que la phase basse température est une phase smectique (conformément aux résultats obtenus précédemment) ;

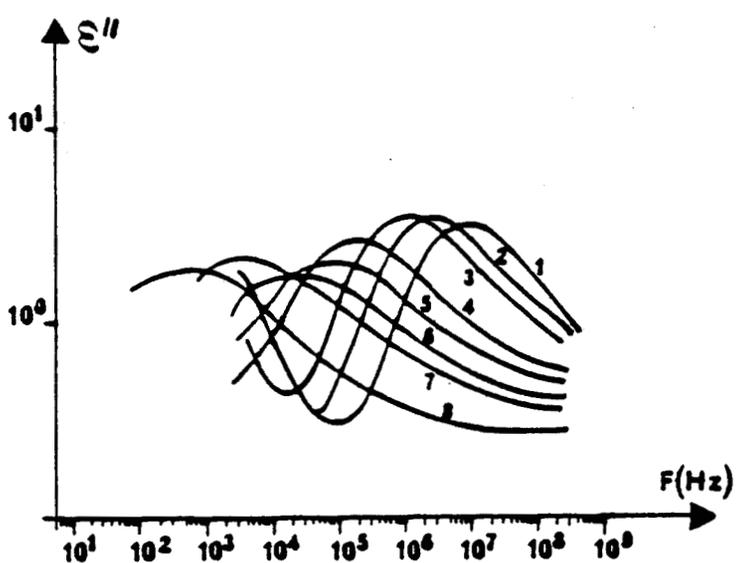
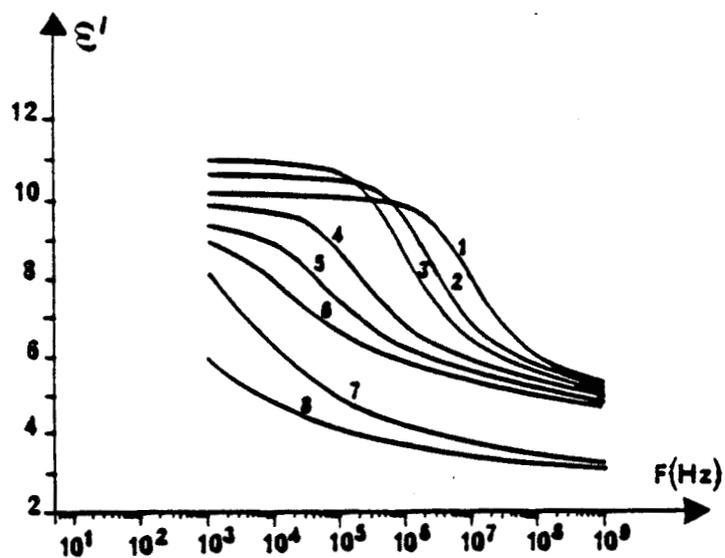


Figure 4.13 : Spectres diélectriques du composé modèle obtenus au refroidissement à partir de la phase liquide isotrope  
 1 :  $T = 28^{\circ}\text{C}$ , 2 :  $T = 14^{\circ}\text{C}$ , 3 :  $T = 6^{\circ}\text{C}$ , 4 :  $T = -8^{\circ}\text{C}$ ,  
 5 :  $T = -16^{\circ}\text{C}$ , 6 :  $T = -24^{\circ}\text{C}$ , 7 :  $T = -28^{\circ}\text{C}$ , 8 :  $T = -37^{\circ}\text{C}$ .

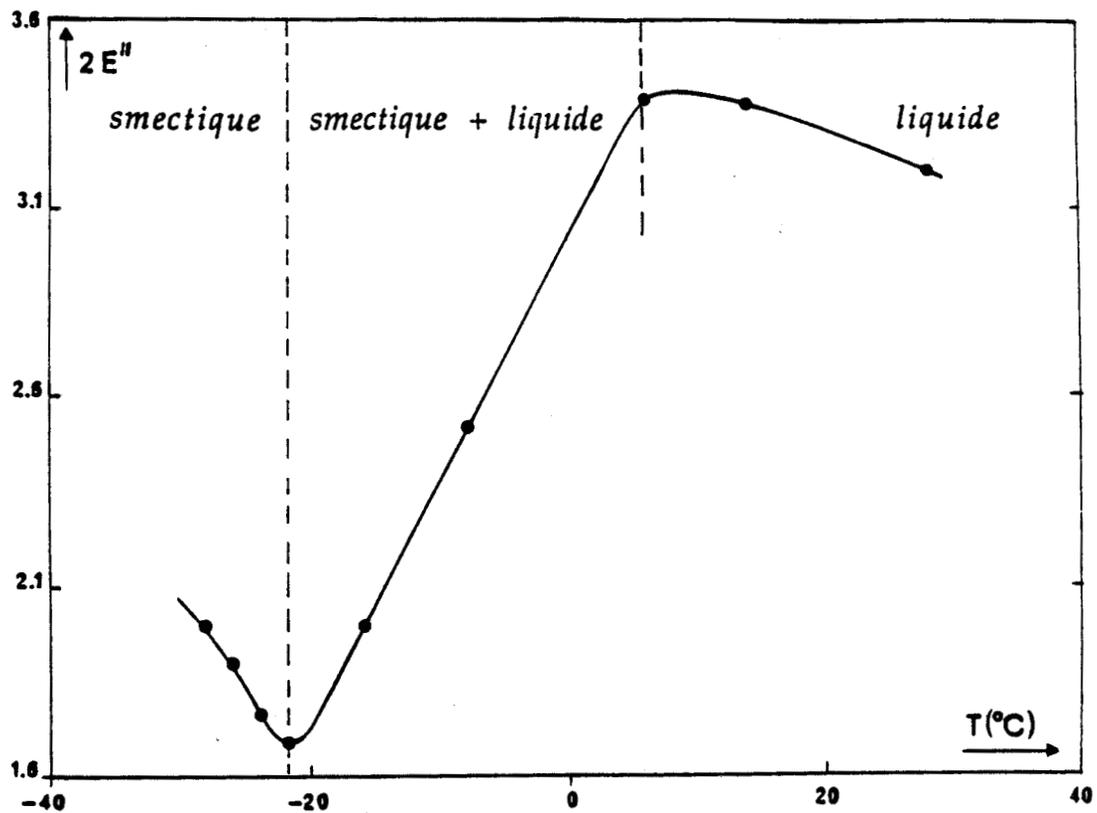


Figure 4.14 : Evolution de la constante de relaxation diélectrique en fonction de la température pour le composé modèle

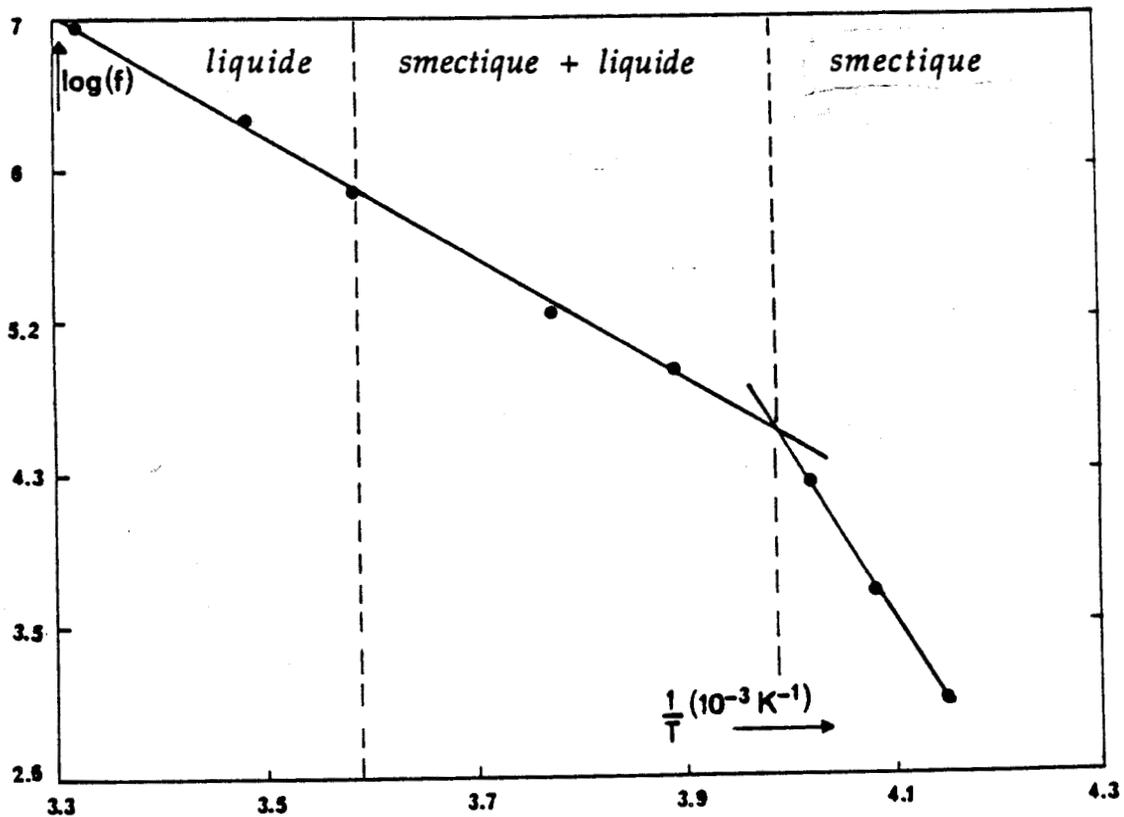


Figure 4.15. : Evolution de la fréquence en fonction de la température pour le composé modèle

le fait que le composé ne puisse être orienté sous champ magnétique est en faveur de cette hypothèse (dans le cas d'une phase nématique, l'utilisation d'un champ magnétique d'intensité maximale 1,2 Tesla est généralement suffisante pour l'obtention d'un alignement).

Les valeurs obtenues de la fréquence critique dans la phase smectique ( $10^2$ Hz -  $10^4$ Hz) correspondent à celles trouvées dans la littérature [ 2, 3 ] dans le cas d'une orientation parallèle de l'échantillon (groupement latéral parallèle à la direction du champ électrique de mesure). Dans ce cas, le mécanisme de relaxation correspond au mouvement de basculement du groupement latéral autour de la chaîne trisiloxane. Son énergie d'activation est toujours supérieure à celle obtenue dans la phase liquide isotrope en accord avec nos résultats. De plus, l'amplitude du mécanisme de relaxation dans la phase smectique est inférieure à celle de la phase isotrope, ceci s'explique par une anisotropie négative qui correspond au cas de l'échantillon étudié étant donné l'orientation des moments dipolaires dans la molécule.

Il est important de signaler que lorsque l'échantillon est trempé de la température ambiante à  $T = -100^\circ\text{C}$ , aucun mécanisme de relaxation n'est détecté dans la gamme de fréquence étudiée. Ceci est compatible avec l'existence d'une transition vitreuse qui correspond à un gel de mouvements dipolaires.

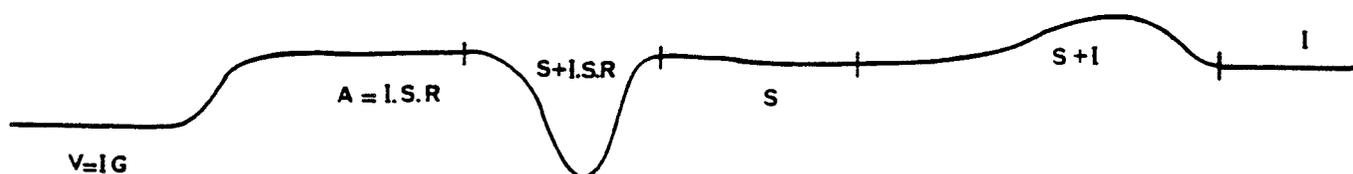
De même, il est à mentionner que ces résultats peuvent être complétés ultérieurement par une étude plus systématique en essayant d'orienter le composé par effet de surface (traitement des parois) ou en appliquant un champ magnétique plus intense.

#### 4.2.5.5. Discussion

Bien que les conditions expérimentales des techniques utilisées soient différentes (études statiques avec recuit pour RX et  $\epsilon(T)$ , dynamiques pour AED et ATM), les résultats restent cohérents et ne montrent pas d'incompatibilité.

Le composé modèle est à l'état liquide à température ambiante, il présente pour des températures comprises entre  $-37^\circ\text{C}$  et  $-20^\circ\text{C}$  une phase organisée de type smectique.

La diffraction des rayons X suggère que l'ordre de position des centres de gravité des molécules à l'intérieur des couches ne s'étende pas à longue portée. Les expériences de l'étude cinétique ont permis de suivre l'évolution temporelle de la transformation de la phase liquide vers la phase smectique. Les différents traitements thermiques réalisés confirment les résultats obtenus par AED conformément au thermogramme schématique suivant :



V : Etat vitreux qui est l'isotrope gelé (I.G).

A : Etat amorphe qui est l'isotrope surrefroidi (I.S.R.)

S : Etat smectique

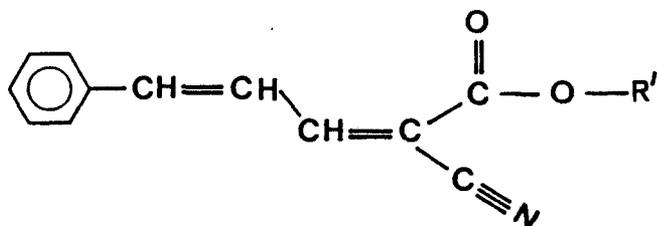
I : Etat isotrope

Toutefois, des différences existent pour les températures de transitions déterminées par rayons X ou AED dues à des conditions opératoires différentes.

De même, les évolutions de la constante de relaxation diélectrique et de la fréquence en fonction de la température confirment les résultats obtenus avec les autres techniques. En accord avec les résultats de diffraction des rayons X, l'exploitation des spectres diélectriques indique que l'application d'un champ magnétique n'a aucune influence sur le comportement du composé qui ne s'oriente pas : la phase smectique est complètement désorientée.

Il faut noter cependant que, pour ce composé, la méthode optique est inopérante. Ceci peut être expliqué par le fait que la cinétique de transformation est très lente. De plus, il est possible que les molécules adoptent une disposition homéotrope (mais peu probable) ; les tentatives d'obtention de préparations avec des orientations moléculaires préférentielles se sont révélées infructueuses.

Alors que les composés dérivés de l'ACCA



(R' = groupe aliphatique) étaient cristallins et possédaient des points de fusion élevés, le composé modèle correspondant au cas où R' contient une chaîne trisiloxane est mésogène et a un bas point de fusion. Ce comportement met clairement en évidence l'influence de la chaîne silicone sur l'organisation du groupement rigide.

#### 4.2.6. Les polysiloxanes photosensibles $P_q^3$

##### 4.2.6.1. Analyse enthalpique différentielle

##### 4.2.6.1.1. Description des thermogrammes

Un exemple de thermogrammes caractéristique obtenu avec le polymère le plus fonctionnel est représenté sur la courbe 1 de la Figure 4.16. La courbe 2 de cette Figure montre le thermogramme obtenu au réchauffage. De façon générale, le chauffage des polymères de diverses fonctionnalités à différentes vitesses à partir de température légèrement inférieure à la température ambiante montre une seule transition qui s'étale sur quelques degrés correspondant à la clarification. Au refroidissement à partir de la phase liquide isotrope jusqu'à  $T = -30^\circ\text{C}$ , à des vitesses relativement "lentes" (2 à  $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ ), apparaît la transition inverse qui accuse un certain retard. Les températures de transitions T et les variations d'enthalpies  $\Delta H$  des différents polysiloxanes étudiés sont résumées, conjointement aux propriétés physico-chimiques, dans le Tableau 4.2. Les valeurs de T et  $\Delta H$  varient continuellement et dans le même sens que la fonctionnalité. La trempe de ces polymères à partir de la phase liquide isotrope jusqu'à  $-100^\circ\text{C}$  a permis d'obtenir des thermogrammes identiques à ceux obtenus avec le composé modèle conformément à la courbe 3 de la Figure 4.16. illustrant l'exemple du polymère le plus fonctionnel.

En trempant les différents polymères à partir de la phase liquide jusqu'à  $-150^\circ\text{C}$  à des vitesses de l'ordre de  $200^\circ\text{C}/\text{mn}$ , les thermogrammes obtenus

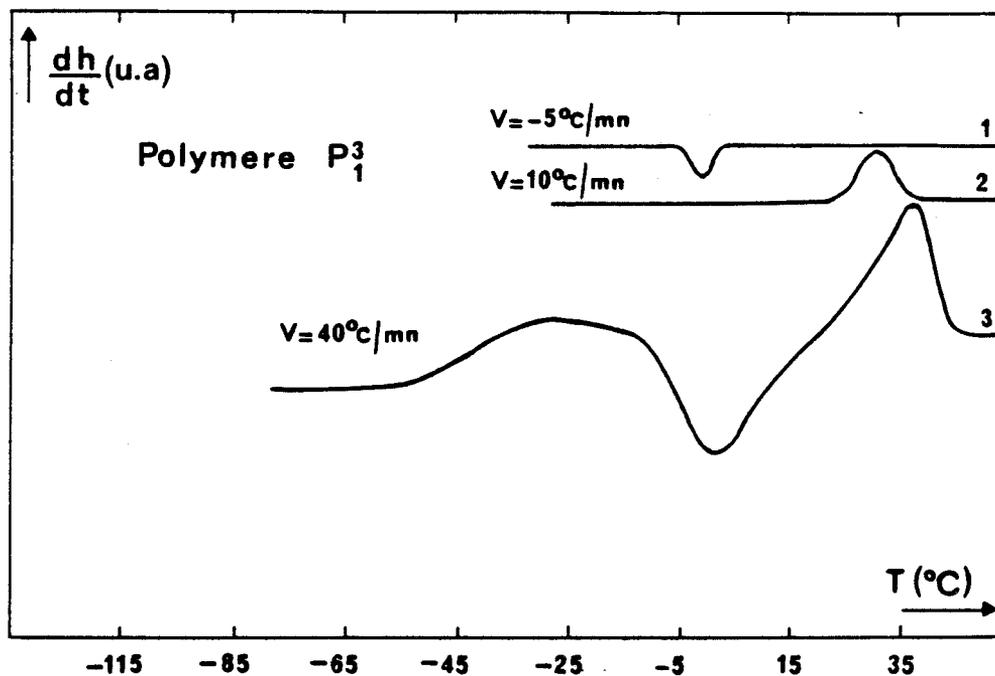


Figure 4.16. : Thermogrammes obtenus avec le polymère le plus fonctionnel

1 : Refroidissement à partir de l'état isotrope

2 : Réchauffage

3 : Chauffage après trempe

Polymère	$\bar{DP}_n$	$\tau$ (%)	$T_{tr}$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
P <sub>1</sub> <sup>3</sup>	33	14,2	26	8,6
P <sub>2</sub> <sup>3</sup>	129	9,5	25	5,7
P <sub>3</sub> <sup>3</sup>	209	7,5	24,5	4,5
P <sub>4</sub> <sup>3</sup>	241	5,8	23	3,3

Tableau 4.2. : Valeurs des températures  $T$  et des variations d'enthalpie  $\Delta H$  de transition des polysiloxanes caractérisés par leur degré de polymérisation  $\bar{DP}_n$  et leur taux de fonctionnalisation  $\tau$ .

indiquent qu'ils présentent deux transitions vitreuses, un pic exothermique correspondant à une certaine organisation puis un pic endothermique correspondant à une fusion conformément à la Figure 4.17. Comme illustré sur cette Figure, l'excès de la chaleur spécifique de la transition vitreuse qui apparaît aux plus basses températures est proportionnel au degré de polymérisation alors que l'excès de chaleur spécifique de la transition vitreuse qui apparaît aux plus hautes températures est proportionnel au taux de fonctionnalisation. La seconde transition vitreuse n'est cependant pas obtenue avec le polymère le moins fonctionnel. Les températures des deux transitions vitreuses et les valeurs des chaleurs spécifiques correspondantes sont mentionnées dans le Tableau 4.3.

Au chauffage des polymères après un refroidissement à partir de la phase liquide à des vitesses de l'ordre de  $20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ , le pic exothermique correspondant à l'organisation partielle est moins accentué que lorsque l'échantillon a été trempé conformément aux Figures 4.18. et 4.19. obtenues respectivement pour les polymères  $P_2^3$  et  $P_3^3$  (courbe 1 : chauffage après trempe, courbe 2 : chauffage après refroidissement à  $20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ ). Un comportement identique est obtenu même avec un refroidissement à  $v = 5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ .

#### 4.2.6.1.2. Analyse des thermogrammes et discussion

##### 4.2.6.1.2.1. Influence de la vitesse de refroidissement

Le comportement des polysiloxanes obtenu au chauffage après un refroidissement "lent" évoqué précédemment peut être expliqué en terme de compétitivité des processus de nucléation et de croissance. En effet, au refroidissement, quand la nucléation intervient, la croissance n'est plus optimale et l'organisation n'est plus complète même en refroidissant lentement. Par contre, lors du chauffage, quand la croissance est optimale, la nucléation a déjà eu lieu et donc la cinétique d'organisation globale est plus rapide. De ce fait, ce qui n'a pu s'organiser au refroidissement peut l'être au chauffage même si la vitesse de chauffe est plus grande que la vitesse de refroidissement [4].

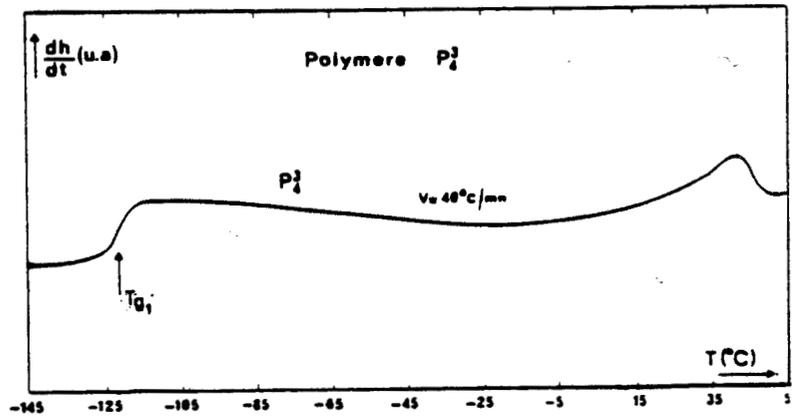
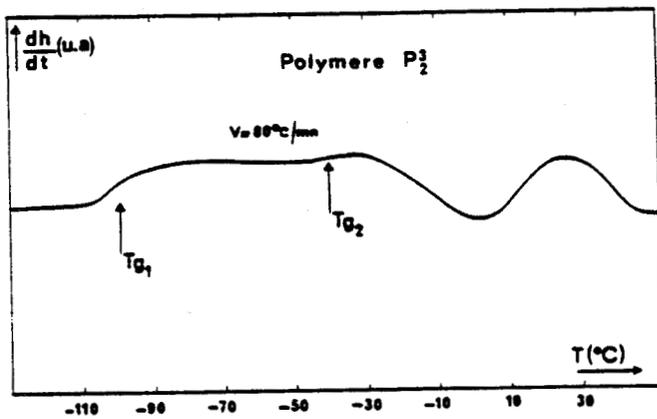
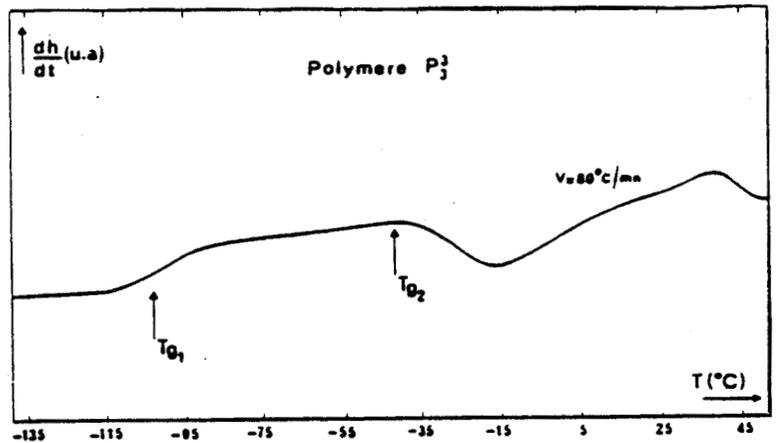
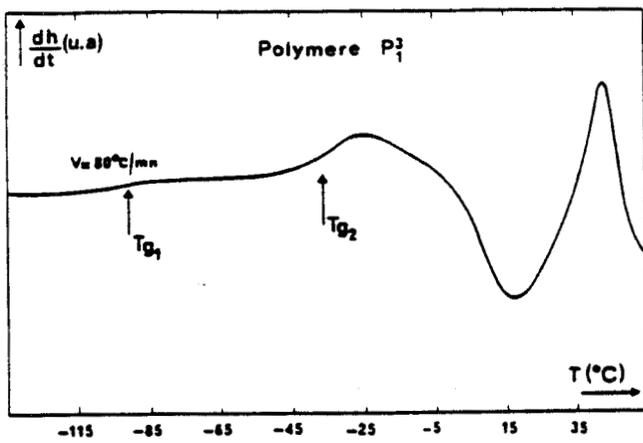


Figure 4.17. : Thermogrammes obtenus au chauffage après trempe pour les polymères  $P_q^3$  ( $q = 1, 2, 3, 4$ ).

Polymère	T <sub>G1</sub> (°C)	T <sub>G2</sub> (°C)	$\Delta C_{P1}$ (J/g.°C)	$\Delta C_{P1}$ (J/g.°C)
P <sub>1</sub> <sup>3</sup>	- 90	- 35	0,04	0,188
P <sub>2</sub> <sup>3</sup>	- 100	- 40	0,132	0,0412
P <sub>3</sub> <sup>3</sup>	- 105	- 45	0,153	0,0258
P <sub>4</sub> <sup>3</sup>	- 120	-	0,215	-

Tableau 4.3. : Valeurs des températures de transitions vitreuses et des chaleurs spécifiques des différents polymères.

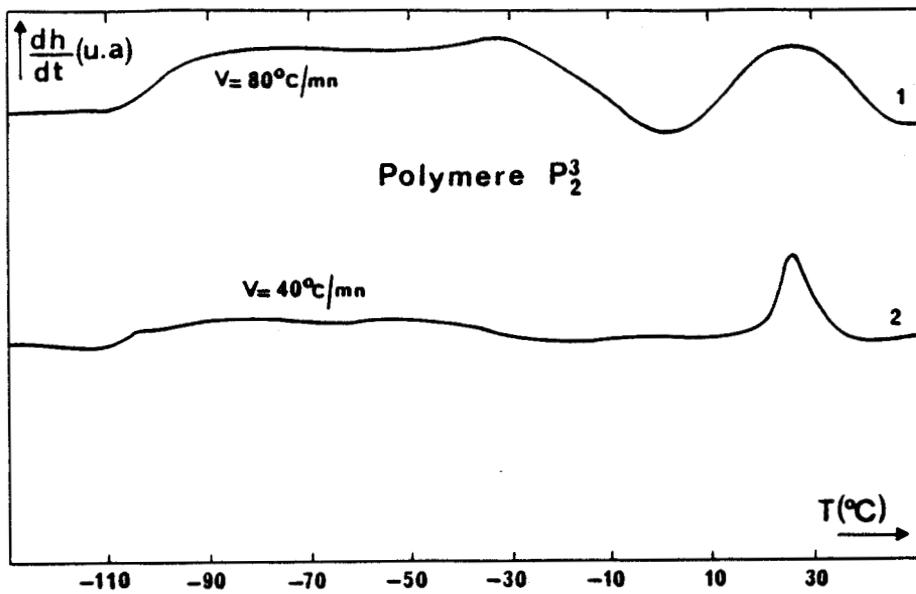


Figure 4.18. : Thermogrammes obtenus avec le polymère  $P_2^3$  au chauffage

1 : Après trempe à  $-150^\circ\text{C}$

2 : Après un refroidissement à  $20^\circ\text{C}/\text{mn}$

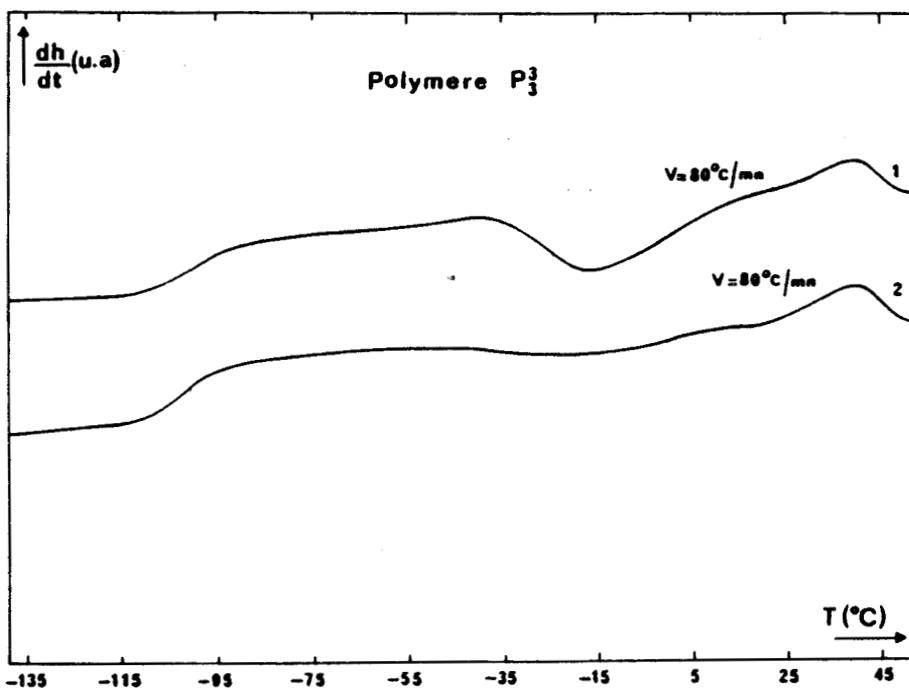


Figure 4.19. : Thermogrammes obtenus avec le polymère  $P_3^3$  au chauffage

1 : Après trempe à  $-150^\circ\text{C}$

2 : Après un refroidissement à  $20^\circ\text{C}/\text{mn}$

#### 4.2.6.1.2.2. Interprétation des transitions vitreuses

La Figure 4.20. donne des exemples de thermogrammes obtenus respectivement avec le copolymère  $P_4^3$  et le copolymère non greffé  $P_4^0$ . Etant donné la similitude de la transition vitreuse du copolymère parent non greffé avec la transition vitreuse de  $P_4^3$  qui apparaît aux plus basses températures, il est possible de déduire que cette dernière transformation est due aux chaînes principales ségréguées sous forme de microphase pure où leur mouvement est dissocié de celui des groupements latéraux [5, 6]. Ce comportement se rencontre fréquemment chez les copolymères amorphes séquencés ou greffés [7]. La transition vitreuse qui apparaît aux plus hautes températures peut être interprétée comme due aux mouvements des groupements latéraux associés avec une partie des chaînes principales [5, 6]. Ainsi donc, de l'existence de deux transitions vitreuses, un comportement à deux phases peut être déduit [8-16] ; la phase associée aux groupements latéraux est appelée microphase mixte.

#### 4.2.6.1.2.3. Distribution des phases dans les copolymères

Les valeurs des fractions massiques  $X_1$  des chaînes principales et  $X_2$  des groupements latéraux dans les copolymères vont permettre de définir la façon dont s'effectue le partage des chaînes principales et de ces groupements latéraux dans les différents polymères  $P_q^3$ . D'une part, à partir des compositions  $X_1$ , les sauts de capacité calorifique spécifiques  $\Delta C_{p1}$  des chaînes en microphase pure (chaînes sans groupements latéraux) dans les copolymères

$$\Delta C_{p1} \text{ spécifique de la chaîne} = \frac{\Delta C_{p1}}{X_1}$$

peuvent être calculés. Le rapport des  $\Delta C_{p1}$  spécifiques aux  $\Delta C_p$  des copolymères non greffés donne les fractions  $x_1$  des chaînes principales qui se trouvent ségréguées dans la microphase pure. Symétriquement, les fractions complémentaires  $x_2$  représentent la part des chaînes principales associées avec les groupements latéraux. D'autre part, les valeurs  $x_1$  et  $x_2$  permettent de connaître la façon dont s'effectue la répartition des différents constituants des copolymères dans les deux microphases. En effet, la fraction du matériau qui se trouve sous

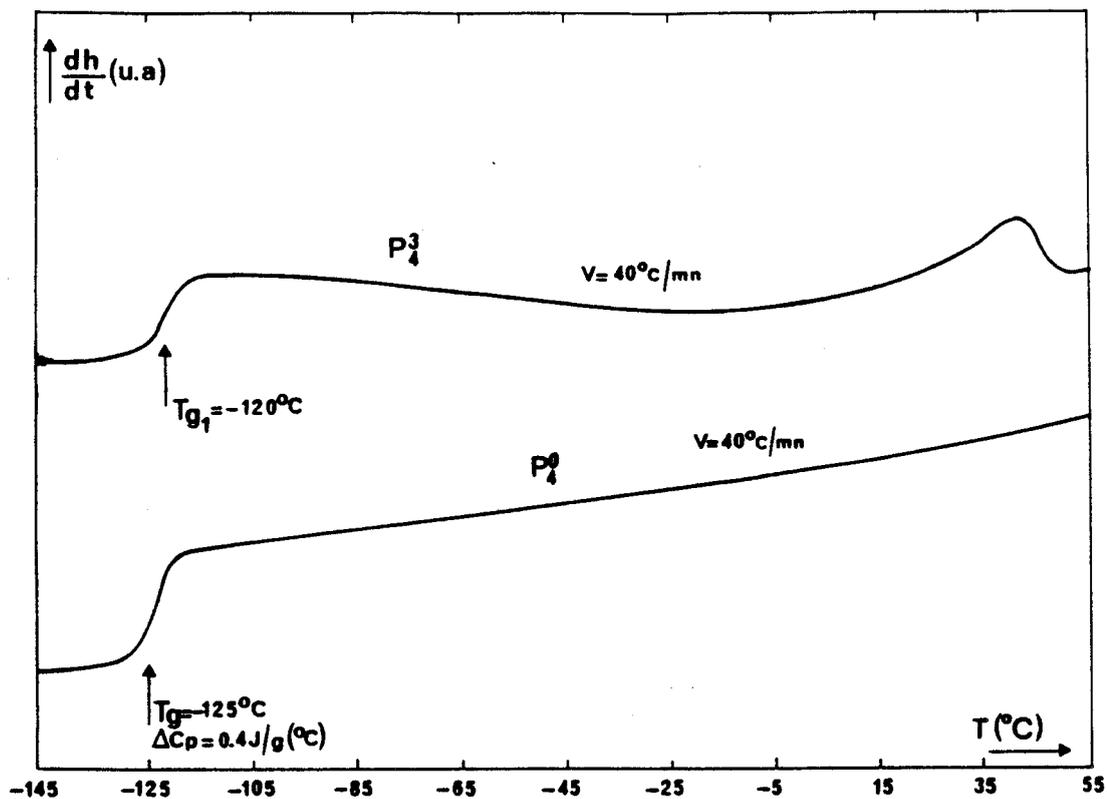


Figure 4.20. : Thermogrammes obtenus au chauffage pour le copolymère  $P_4^3$  et le copolymère non greffé  $P_4^0$  mettant en évidence les transitions vitreuses de ces composés.

forme de chaînes principales dans la microphase pure est donnée par :

$$C^1_{C.P} = x_1.X_1$$

Celle qui se trouve sous forme de chaînes associées (on dit aussi dissoutes) avec les groupements latéraux est

$$C^2_{C.P} = x_2.X_1$$

En supposant que tous les groupements latéraux se trouvent dans la microphase mixte qui donne lieu à la seconde transition vitreuse, la fraction du matériau sous forme de groupements latéraux dans la microphase est

$$C_{G.L} = 1.X_2$$

de telle sorte que

$$C^1_{C.P} + C^2_{C.P} + C_{G.L} = 1$$

Toutes ces valeurs permettent le calcul des compositions de la microphase mixte en chaînes principales,  $y_1$ , et en groupements latéraux,  $y_2$ , :

$$y_1 = \frac{x_2 X_1}{x_2 X_1 + X_2}$$

$$\text{avec } y_1 + y_2 = 1$$

$$y_2 = \frac{X_2}{x_2 X_1 + X_2}$$

Les différentes valeurs ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $C^1_{C.P}$ ,  $C^2_{C.P}$ ,  $C_{G.L}$ ,  $y_1$ ,  $y_2$ ) sont résumées dans le Tableau 4.4.

#### 4.2.6.1.2.4. Exploitation des résultats

Le Tableau 4.4. indique que la proportion des chaînes principales isolées  $x_1$  augmente quand le taux de fonctionnalisation diminue ; la proportion de la seconde phase augmente avec celle des groupements latéraux. Ainsi donc, l'introduction des greffons provoque une séparation de phases dans les copolymères. De plus, il montre que la composition de la microphase mixte reste étonnamment constante ( $y_2 \cong 0,45$ ). La Figure 4.21. représente schématiquement

Polymère	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	<sup>1</sup> C.C.P.    x <sub>1</sub> X <sub>1</sub>	<sup>2</sup> C.C.P.    x <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	C.G.L.    X <sub>2</sub>	$y_1 = \frac{x_2 X_1}{x_2 X_1 + X_2}$	$y_2 = \frac{X_2}{x_2 X_1 + X_2}$
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	0,603	0,397	0,166	0,834	0,1	0,503	0,397	0,558	0,442
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	0,686	0,314	0,481	0,519	0,33	0,356	0,314	0,531	0,469
<sup>3</sup> P <sub>3</sub>	0,734	0,266	0,521	0,479	0,382	0,351	0,266	0,568	0,432
<sup>3</sup> P <sub>4</sub>	0,781	0,219	0,688	0,312	0,537	0,243	0,219	0,525	0,474

Tableau 4.4. : Valeurs numériques des grandeurs thermodynamiques donnant la distribution des différentes phases dans les copolymères

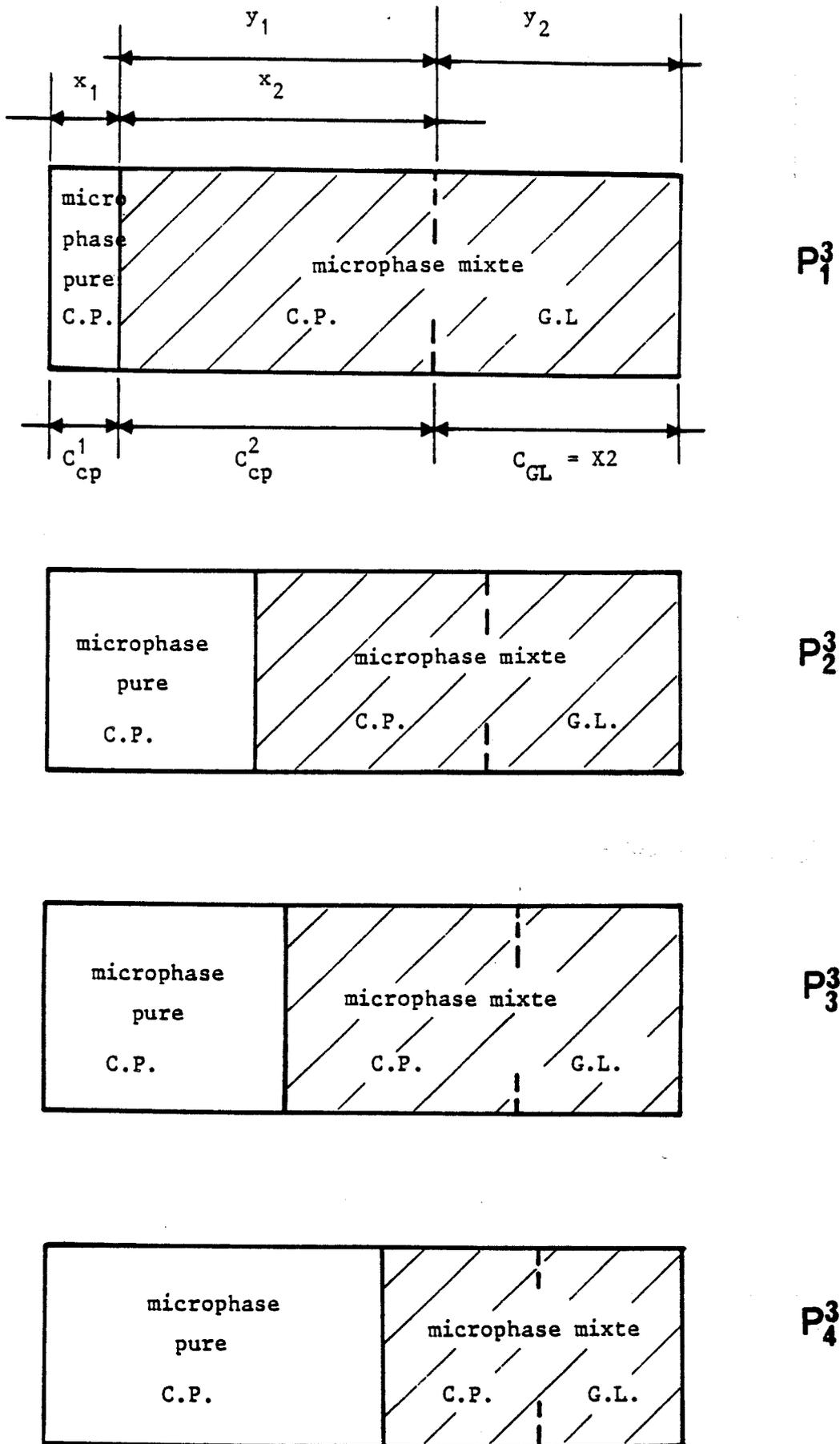


Figure 4.21. : Représentation schématique des espèces dans les deux phases (C.P. : chaines principales, G.L. : groupements latéraux).

la distribution des espèces (chaînes principales : C.P et groupements latéraux : G.L.) dans les deux microphases. On doit s'attendre, pour de très fortes ou de très faibles proportions en chaînes latérales, à un système homogène. La Figure 4.22. représente schématiquement les différents états possibles selon le taux de fonctionnalisation des polymères. Pour des fonctionnalités comprises entre  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , le système se dissocie en une microphase pure de chaînes principales et une microphase mixte contenant les chaînes principales et les groupements latéraux et par conséquent présente deux transitions vitreuses. Au delà de  $\tau_2$ , une seule phase existe ; comme nous le verrons par la suite, c'est une phase de type cristallin. Le système présentera une seule température de transition vitreuse intermédiaire entre celle correspondant à la chaîne et celle correspondant au groupement latéral ; ainsi, pour les fortes proportions en chaînes latérales, on retrouve le cas des polymères mésomorphes habituels. De même, en deçà de  $\tau_1$ , une phase homogène existe. Cette phase obtenue pour les faibles concentrations en groupements latéraux serait alors amorphe.

Il est à remarquer toutefois que malgré l'invariance de composition des deux phases, leur température de transition vitreuse évolue avec le taux de fonctionnalisation. Il apparaît sur le Tableau 4.3. que la température de transition vitreuse des chaînes principales dans la microphase pure ( $T_{G1}$ ) de même que celle de la microphase mixte ( $T_{G2}$ ) augmentent avec la fonctionnalité. Ceci peut s'expliquer par l'interaction dynamique mutuelle des chaînes principales et des groupements latéraux. L'augmentation de la température de transition vitreuse  $T_{G1}$  du polymère  $P_4^3$  au polymère  $P_1^3$  peut être interprétée par la diminution de la mobilité de la chaîne principale dans la microphase pure. Celle ci résulte des contraintes topologiques dues à la séparation de phases qui confine les liaisons chimiques entre les groupements latéraux et les chaînes principales (points d'ancrage) aux interfaces entre les deux microphases. Cet effet est d'autant plus prononcé que la fonctionnalité augmente car en même temps, la distance entre les groupements latéraux diminue conformément aux schémas de la Figure 4.23. : en effet, quand la proportion de chaînes principales entre deux points d'ancrage diminue, la chaîne principale se trouve plus limitée dans ses mouvements. Parallèlement, quand la fonctionnalité augmente, les groupements latéraux sont moins influencés par la chaîne principale souple dans la microphase pure et la température de transition vitreuse dans la microphase mixte  $T_{G2}$  augmente.

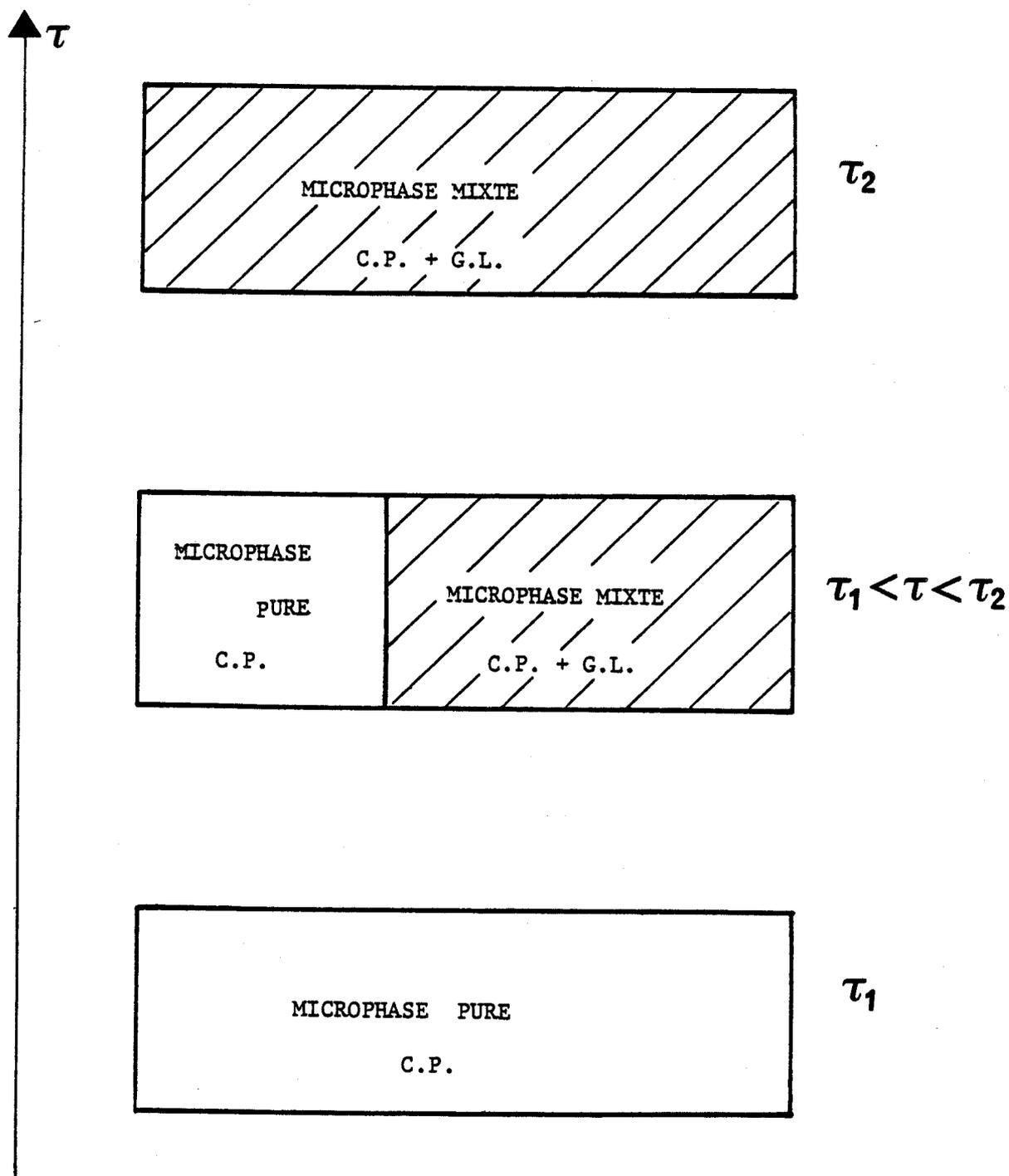


Figure 4.22. : Représentation schématique des différents états possibles selon le taux de fonctionnalisation  $\tau$  des copolymères.

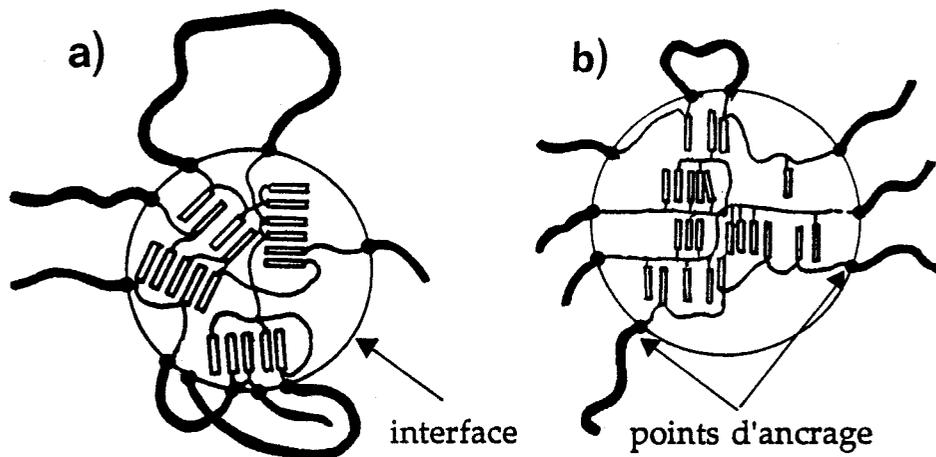


Figure 4.23. : Représentation schématique simplifiée montrant le confinement des points d'ancrage aux interfaces, et la mobilité des chaînes principales de la microphase pure pour deux polymères à chaînes latérales  
 a) de faible fonctionnalité  
 b) de forte fonctionnalité

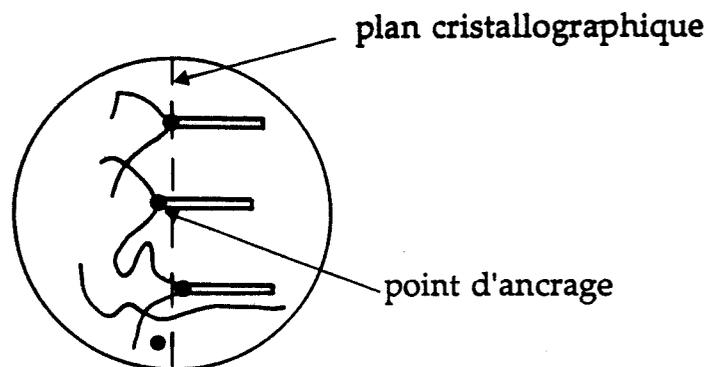


Figure 4.24. : Fluctuations de position des liaisons des groupements latéraux sur les chaînes par rapport à un plan cristallographique.

Les variations des enthalpies de transition  $\frac{\Delta H}{X_2}$  mentionnées dans le Tableau 4.5. caractérisent la partie d'énergie nécessaire à la fusion des groupements latéraux dans la microphase mixte ; elles sont de l'ordre de 20 J/g et sont plutôt en accord avec les valeurs obtenues à la fusion des domaines liquides cristallins [17] qu'à celle des domaines cristallins dont l'enthalpie de fusion est beaucoup plus élevée, i.e. de l'ordre de 100 J/g .

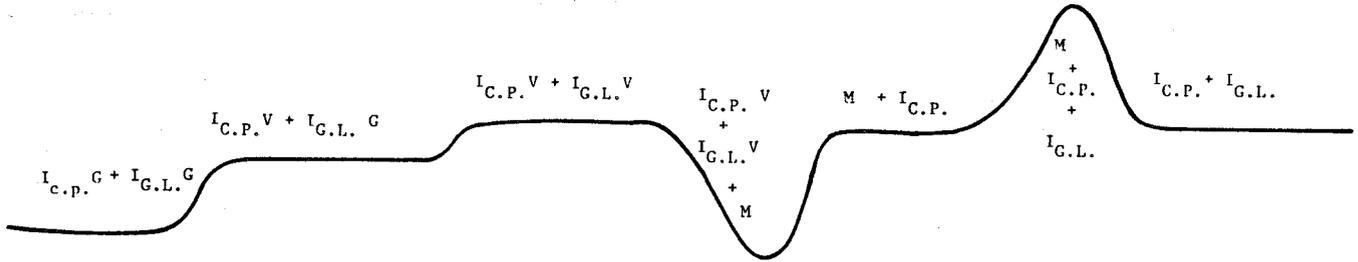
Polymère	$\frac{\Delta H}{X_2}$ (J/g)
P <sub>1</sub> <sup>3</sup>	21,5
P <sub>2</sub> <sup>3</sup>	18,1
P <sub>3</sub> <sup>3</sup>	16,9
P <sub>4</sub> <sup>3</sup>	15

Tableau 4.5. : Valeurs des enthalpies de transition des différents polysiloxanes étudiés

Ceci traduit une très forte diminution des interactions entre groupements latéraux suite à la liaison de ceux ci avec les chaînes principales qui perturbent l'organisation cristalline dans la microphase mixte. Le schéma représenté sur la Figure 4.24. montre comment de légères fluctuations de position hors d'un plan cristallographique des liaisons des groupements latéraux sur les chaînes principales (résultats de diminution des interactions) peuvent empêcher la constitution d'un ordre perpendiculairement à l'axe des groupements latéraux et par conséquent d'un ordre tridimensionnel.

Sur les thermogrammes complets obtenus au chauffage, apparaissent deux transitions vitreuses, une certaine organisation partielle et une fusion ; ces deux dernières transitions ayant des énergies comparables. Ceci indique que la partie de l'échantillon qui fond correspond à celle qui s'est transformée précédemment. Il en résulte que la trempe a inhibé l'organisation partielle. Cette organisation ne pouvant avoir lieu que pour les parties de phases qui peuvent s'ordonner, elle est relative à la microphase mixte, cela signifie que la séparation de phases existe

déjà à l'état liquide isotrope avant la trempe. L'organisation partielle intervient dans un système déjà démixé, ce n'est pas elle qui provoque la séparation de phases. Un schéma général de synthèse des résultats obtenus avec la séquence des phases est représentée ci-dessous :



$I_{C.P.}$  = phase isotrope de la chaîne principale

$I_{G.L.}$  = phase isotrope du groupement latéral

$I_{C.P.} G$  = phase isotrope gelée de la chaîne principale

$I_{G.L.} G$  = phase isotrope gelée du groupement latéral

$I_{C.P.} V$  = phase isotrope visqueuse de la chaîne principale

$I_{G.L.} V$  = phase isotrope visqueuse du groupement latéral

$M$  = phase correspondant à l'organisation partielle du groupement latéral  
(phase liquide cristalline suspectée).

#### 4.2.6.2. Analyse thermomicroscopique

##### 4.2.6.2.1. Description des observations

A température ambiante, de la biréfringence a été observée avec des textures voisines entre les échantillons de diverses fonctionnalités : les zones biréfringentes sont constituées de petits "disques" avec des lignes sombres plus ou moins ondulées et convergentes, le reste de la préparation étant éteint conformément aux Figures 4.25.a-d. Par chauffage de la préparation, l'importance des zones biréfringentes diminue progressivement jusqu'à l'extinction complète. Les températures  $T_c$  correspondantes à la fin de la clarification ont été notées pour les différents échantillons :

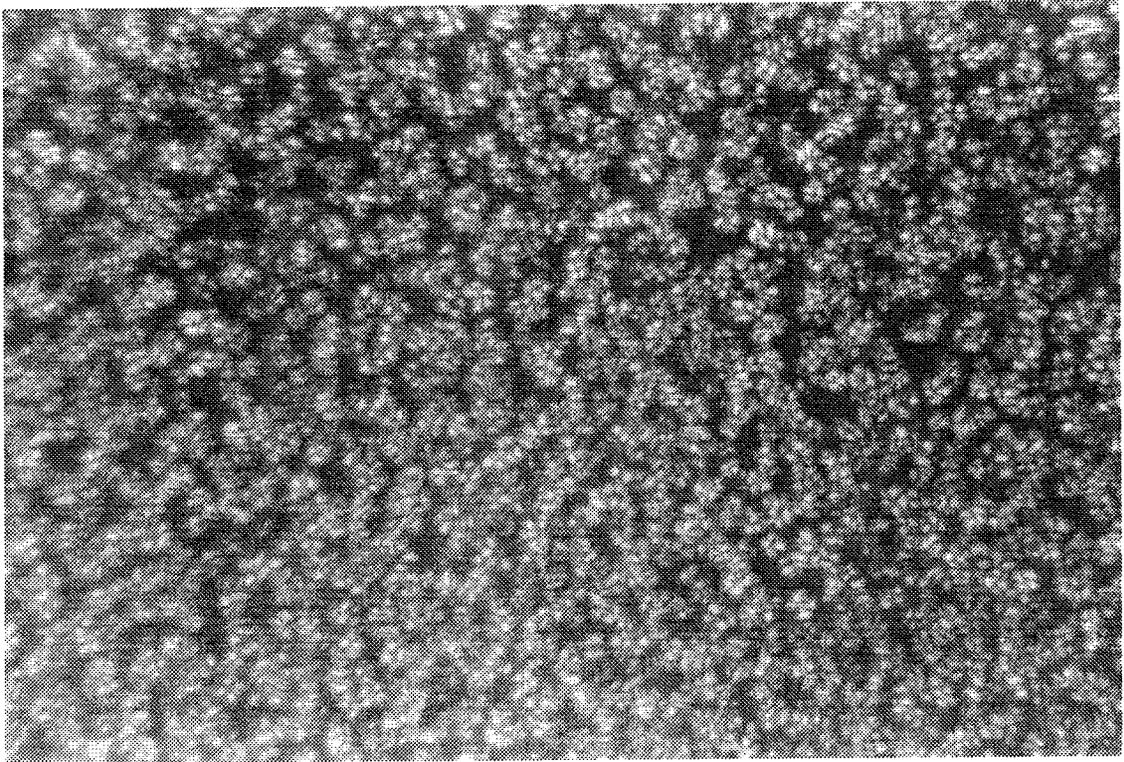
$$P_4^3 : T_c = 33^\circ C$$

$$P_3^3 : T_c = 35,5^\circ C$$

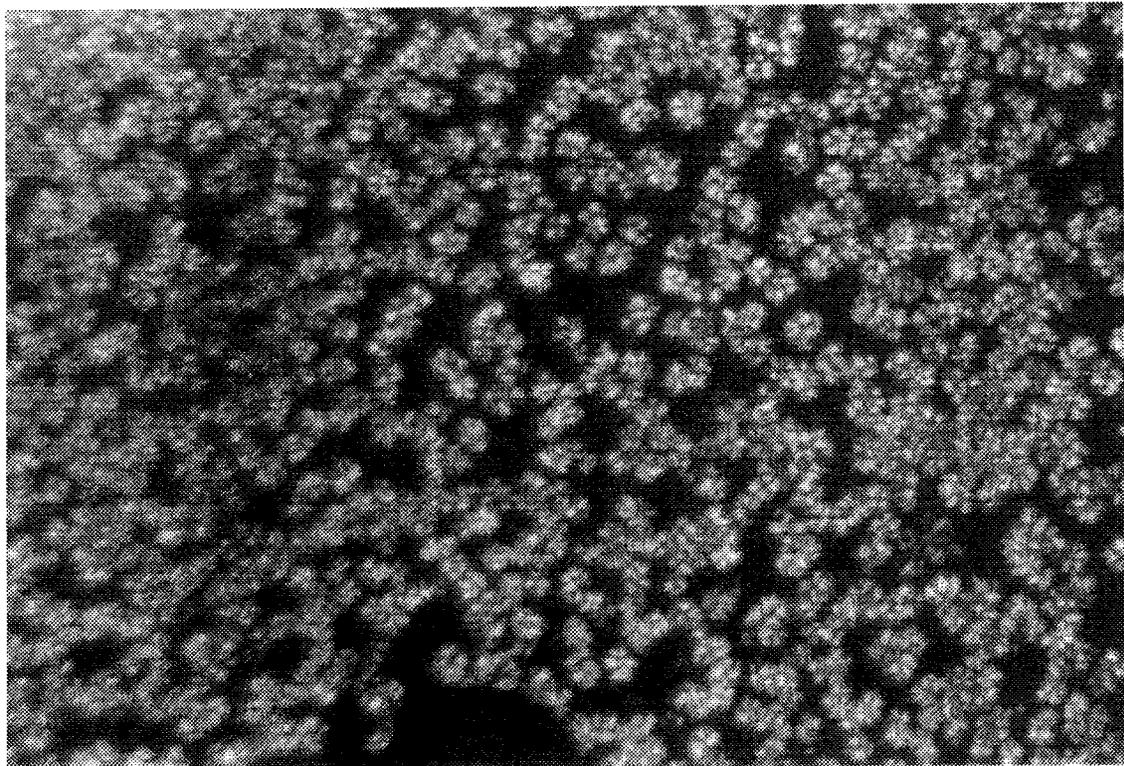
$$P_2^3 : T_c = 36^\circ C$$

$$P_1^3 : T_c = 37^\circ C$$

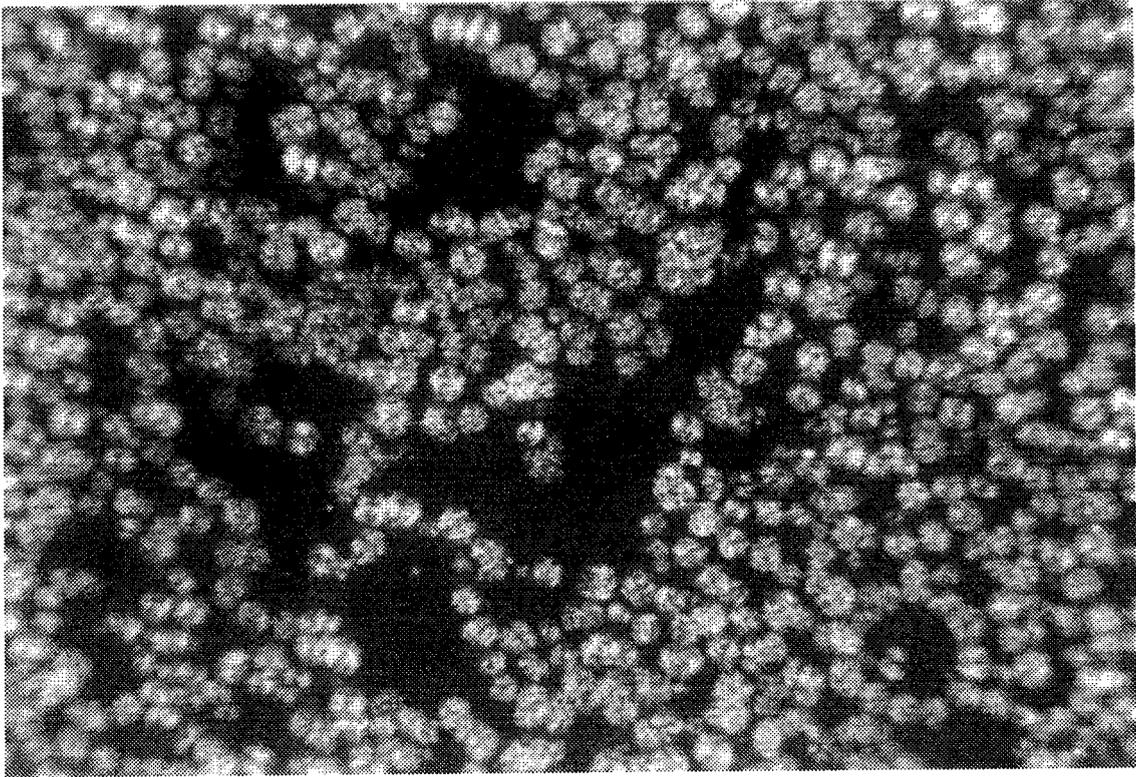
a



b



c



d

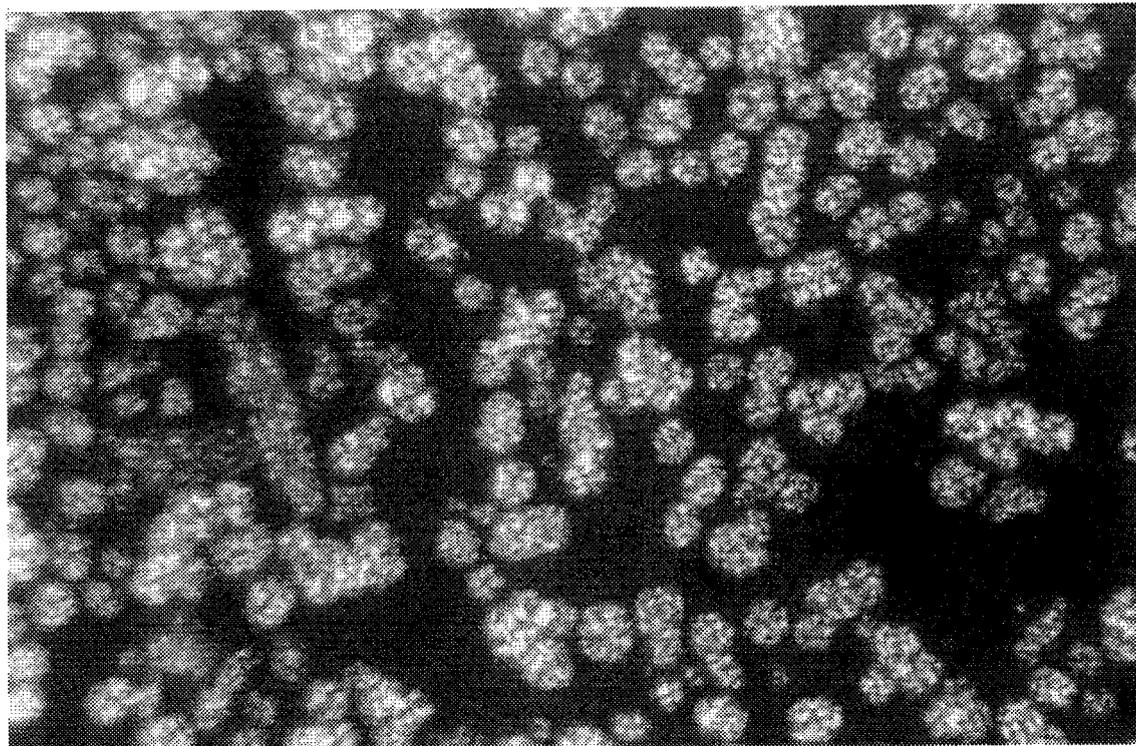


Figure 4.25. : Textures observées par analyse thermomicroscopique à  $T = + 20^{\circ} \text{C}$  pour les polymères  $P_q^3$  (ACCA).

a)  $P_1^3$ , b)  $P_2^3$ , c)  $P_3^3$ , d)  $P_4^3$

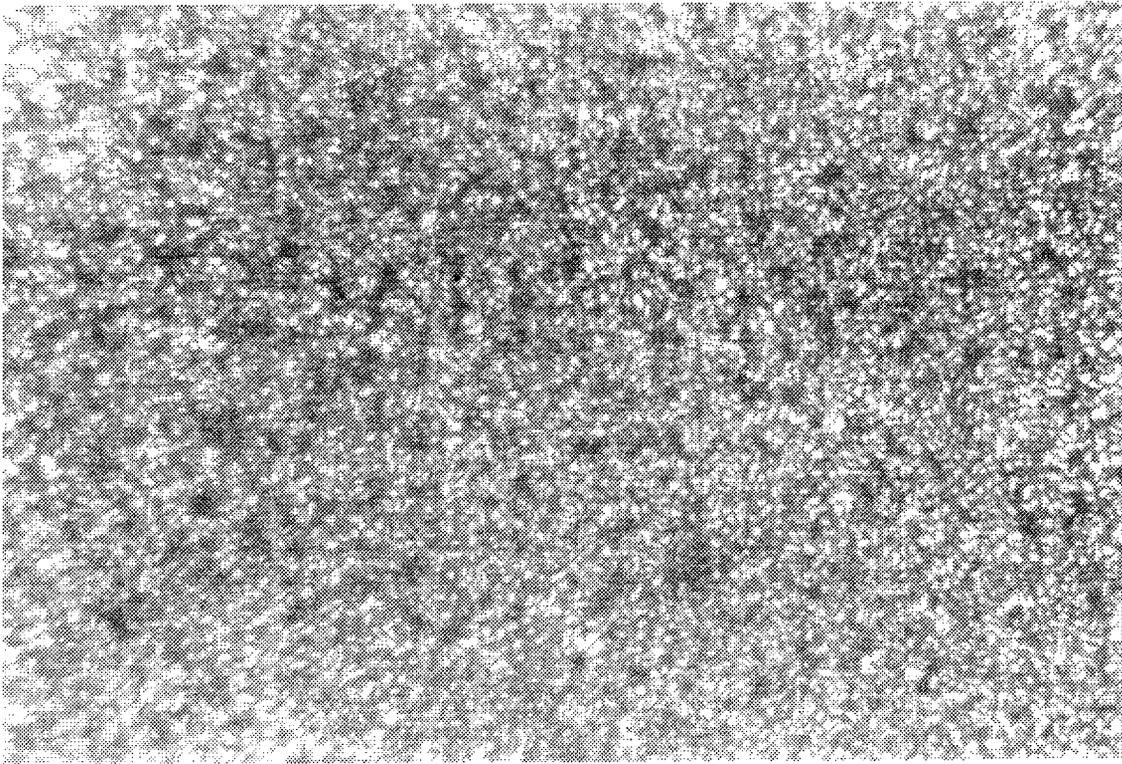
Celles-ci varient dans le même sens que la fonctionnalité. Au refroidissement à partir de la phase liquide isotrope à une vitesse  $v = 2^\circ \text{C}/\text{mn}$ , les domaines biréfringents apparaissent aux environs de  $-3^\circ \text{C}$  indiquant une énorme surfusion. Cependant, ces domaines peuvent être observés en faisant un recuit de quelques heures à la température ambiante. L'importance des domaines de biréfringence obtenus au refroidissement varie avec la fonctionnalité : la proportion de la phase isotrope qui n'est pas encore transformée est plus grande quand le taux de greffage est faible. Ainsi, au bout du même temps d'organisation à température donnée, la structure de la phase biréfringente est d'autant moins développée que le taux de fonctionnalisation est faible. Cela signifie que plus le greffage est important, plus le potentiel d'organisation est élevé. En continuant le refroidissement à la même vitesse, le pourcentage de la phase isotrope diminue jusqu'à l'organisation complète qui a lieu aux alentours de  $-15^\circ \text{C}$ . La Figure 4.26. montre les textures observées avec les polymères  $P_1^3$  et  $P_3^3$  à la fin de l'organisation. (Sur la légende de la Figure 4.26. est indiqué le mot "cristallisation" qui correspond en fait au passage d'un état désordonné à un état plus ordonné qui n'est pas forcément un état cristallin). Ces mêmes textures peuvent être obtenues en faisant des recuits de quelques jours à  $20^\circ \text{C}$  après un refroidissement à partir de la phase isotrope. Le refroidissement jusqu'à  $-60^\circ \text{C}$  n'a pas montré de changement de textures.

#### 4.2.6.2.2. Interprétation et discussion

L'observation de la biréfringence indique l'existence d'une phase ordonnée dans les polymères conformément aux résultats obtenus par A.E.D. qui mettent en évidence une organisation partielle dans la microphase mixte. Cette phase biréfringente est probablement une phase liquide cristalline si on se réfère aux valeurs des enthalpies de transitions obtenues de l'ordre de  $20 \text{ J/g}$ .

En fait, les domaines biréfringents sont une association intime de deux microphases (microphase mixte liquide cristalline et microphase pure) : la séparation de phases ne peut pas être observée au microscope optique car la taille des domaines des microphases est de l'ordre de la taille des chaînes (quelques dizaines à quelques centaines d'Å). La séparation de phases est à l'intérieur des domaines. La microscopie électronique pourrait éventuellement permettre d'accéder à cette structure comme cela se pratique couramment avec les copolymères à blocs [7]. La phase isotrope observée à température ambiante est due au fait qu'une partie de la phase liquide-cristalline est fondue à cette

a



b

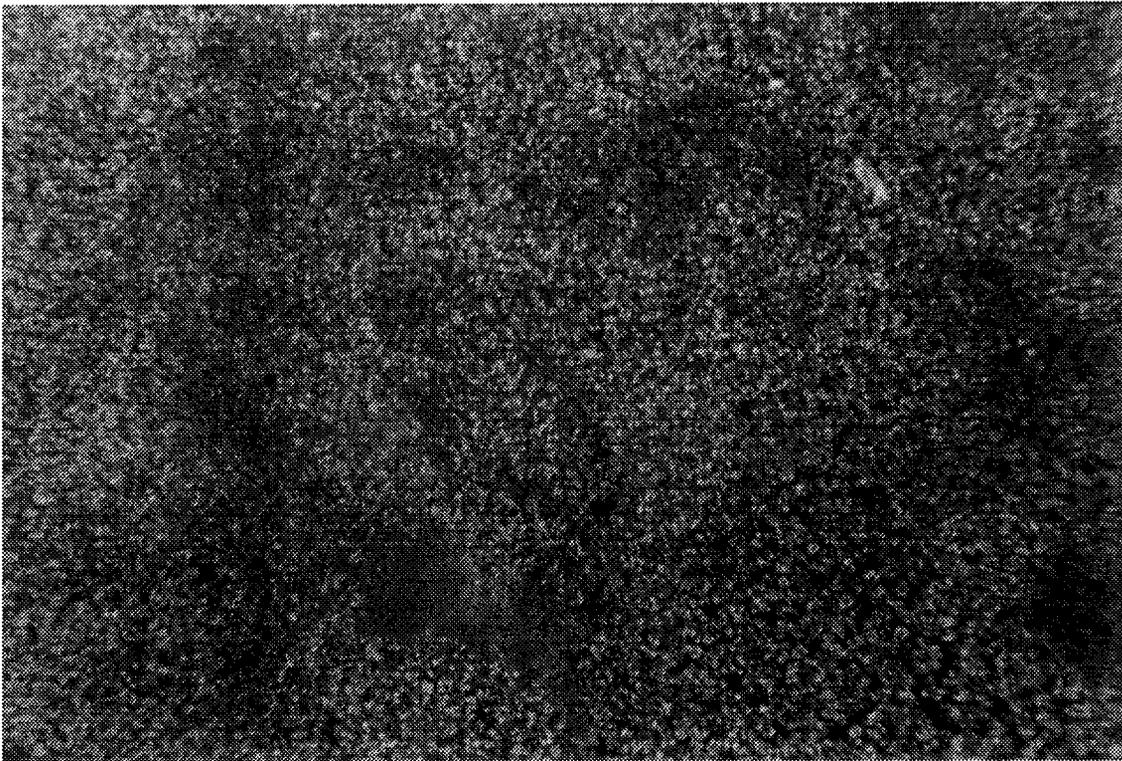


Figure 4.26. : Textures observées par analyse thermomicroscopique à la fin de la "cristallisation" pour les polymères .

a)  $P_1^3$ , b)  $P_3^3$ .

température. Les courbes obtenues précédemment par A.E.D. lors du chauffage après trempe montrent qu'à température ambiante, la proportion du cristallin fondu augmente quand le taux de greffage diminue. Ceci peut être expliqué par une plus grande polydispersité du matériau faiblement greffé. Une autre cause peut être qu'une diminution de la quantité de phase liquide-cristalline est accompagnée d'une chute de point de fusion.

Il peut paraître surprenant que les échantillons de départ ne soient pas totalement organisés (Figure 4.25.) puisqu'ils n'ont subi aucun traitement thermique avant l'observation et que leur synthèse remontait à plusieurs semaines. En fait, lors de l'élaboration d'une préparation, l'échantillon est écrasé entre lame et lamelle, ce qui introduit une déformation (cisaillement considérable) susceptible de faire fondre partiellement l'échantillon en détruisant une partie du cristal liquide. Tout se passe comme si on observait l'organisation partielle isotherme à 25°C qui est en fait un phénomène cinétique. L'histoire thermique des échantillons semble ainsi avoir une influence non négligeable sur les textures observées.

#### 4.2.6.3. Analyse thermodiffractométrique

##### 4.2.6.3.1. Description des diagrammes

Pour les différents polysiloxanes, dans le cas de la phase liquide, une seule raie large et intense est observée dont la position du maximum est située à  $2\theta = 12^\circ$  ( $2\theta_c = 585$ ) conformément aux courbes 1 de la Figure 4.27. Les spectres de rayons X de la phase liquide et celui obtenu par trempe de cette phase sont analogues. Par remontée en température à partir de la phase trempée, aucun changement dans l'allure du spectre de rayons X du polymère  $P_4^3$  n'est obtenu alors que les spectres des polymères  $P_1^3$ ,  $P_2^3$  et  $P_3^3$  sont caractérisés d'une part, par un pic étroit et intense aux petits angles situé à  $2\theta = 2,4^\circ$  ( $2\theta_c = 271$ ) et d'autre part par un anneau liquide-plus ou moins structuré-dont la position du maximum est identique à celle obtenue dans la phase liquide (courbes 2 de la Figure 4.27.). Le refroidissement "lent" de ces polymères à partir de la phase liquide aboutit aux mêmes spectres.

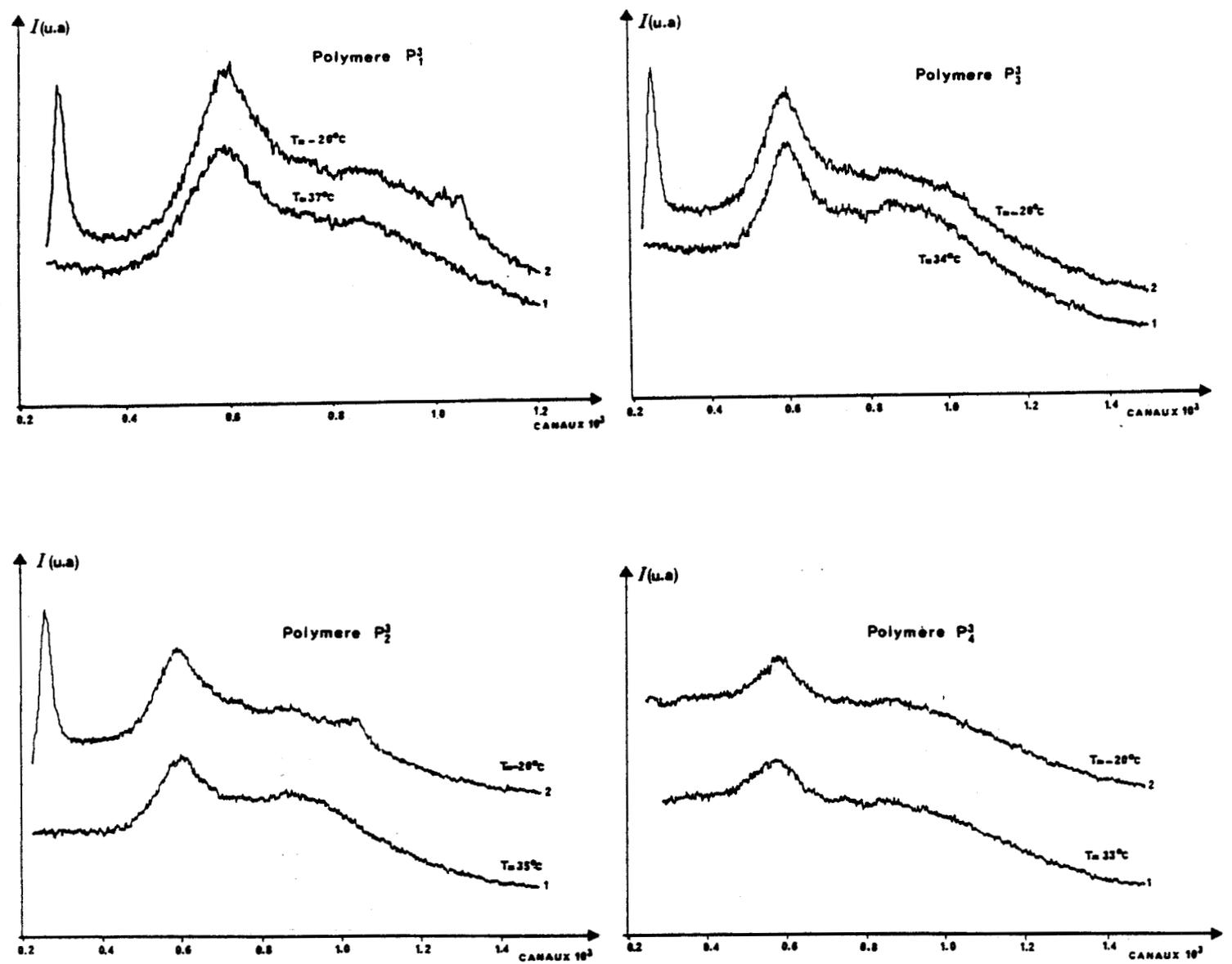


Figure 4.27. : Spectres de diffraction des polymères  $P_q^3$  ( $q = 1, 2, 3, 4$ ).  
 1 : En phase liquide  
 2 : A  $-20^\circ C$ , lors du chauffage de la phase trempée.

#### 4.2.6.3.2. Exploitation des diagrammes

##### 4.2.6.3.2.1. Phase liquide

Pour les différents polysiloxanes, l'anneau liquide observé dans cette phase est analysé par une lorentzienne. L'affinement des spectres donne un bon résultat comme le montre le bon accord entre les points expérimentaux et les spectres calculés de la Figure 4.28. Les caractéristiques des différentes raies sont reportées dans le Tableau 4.6. (Les longueurs de corrélation  $L_R$  sont calculées à partir du modèle du paracristal [18, 19]). La trempe à  $-150^\circ\text{C}$  de la phase liquide donne une phase liquide gelée. Pour les différents polymères, la position angulaire du maximum de l'anneau liquide est reliée à une distance de l'ordre de  $7 \text{ \AA}$  associée à une longueur de corrélation de l'ordre de  $35 \text{ \AA}$ .

##### 4.2.6.3.2.2. Spectres obtenus au chauffage de la phase trempée

Dans le montage expérimental utilisé, le puit servant à absorber la partie centrale non diffractée du faisceau de rayons X altère le faisceau diffracté aux petits angles ; il s'en suit que le pic à  $2\theta = 2,4^\circ$  est décrit par une lorentzienne mal définie. Les résultats de l'affinement par des lorentziennes  $L_1$  et  $L_2$  respectivement pour les raies obtenues aux petits angles et aux grands angles sont donnés dans le Tableau 4.7. La Figure 4.29. montre le bon accord entre les points expérimentaux et les courbes calculées.

Dans le cas des spectres obtenus dans la phase liquide et ceux obtenus au chauffage de la phase trempée, le pic lorentzien aux grands angles garde la même position. Cependant, celui-ci n'a pas la même largeur. Par conséquent, les longueurs de corrélation varient.

##### 4.2.6.3.3. Interprétation des résultats

Dans le cas des spectres obtenus au chauffage, le pic intense aux faibles angles suggère un ordre de type smectique. Il correspond à l'ordre longitudinal (dû aux groupements latéraux). La position angulaire du maximum de ce pic est reliée à une distance de l'ordre de  $36\text{\AA} - 37\text{\AA}$  (cf Tableau 4.7.). Comme précisé précédemment, cette position est mal définie. C'est pourquoi nous avons effectué par ailleurs des mesures sur un goniomètre de diffusion aux petits angles de type

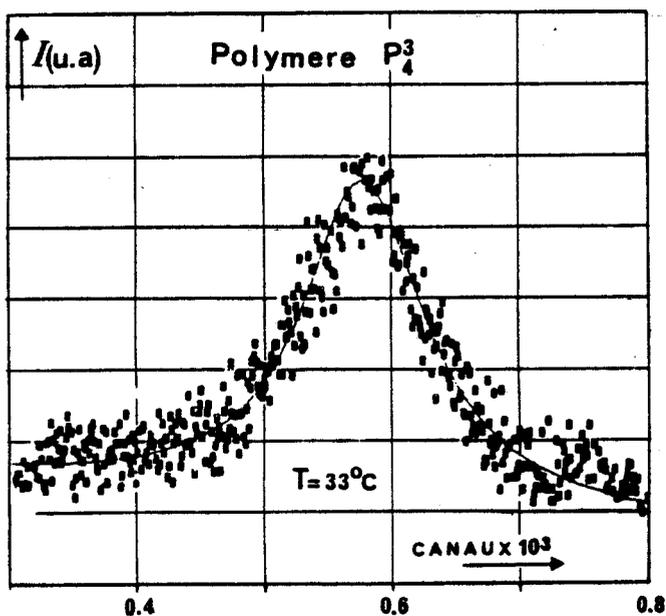
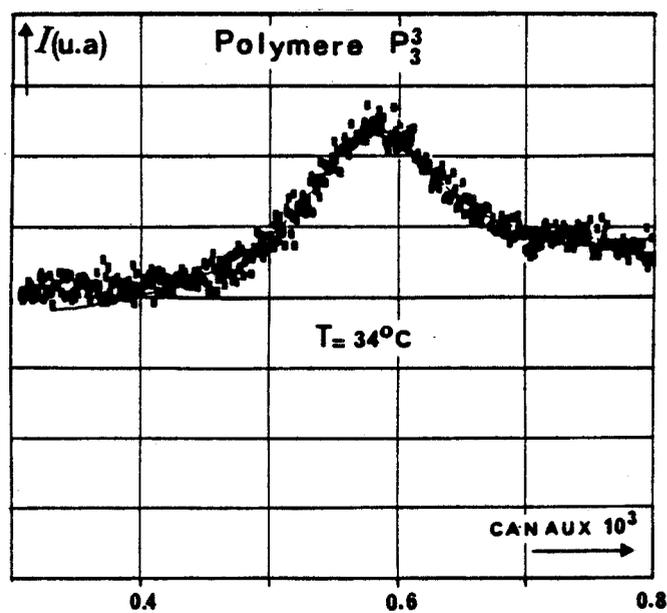
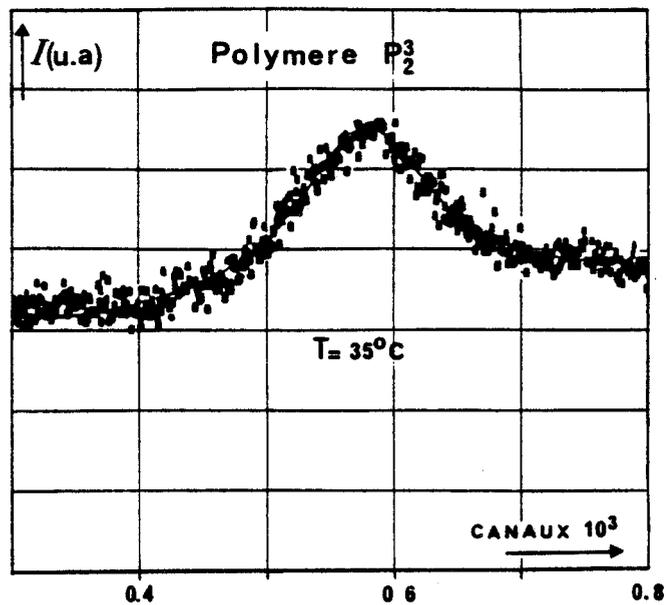
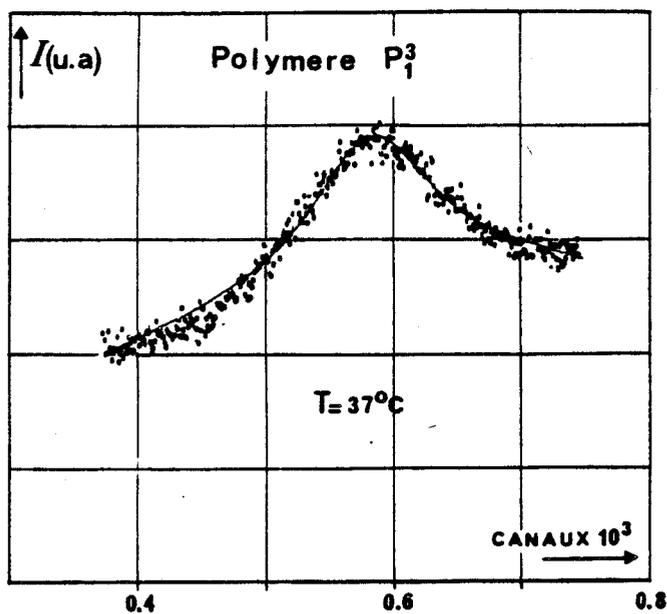


Figure 4.28. : Spectres de la phase liquide des polymères  $P_q^3$  ( $q = 1, 2, 3, 4$ )  
 ..... points expérimentaux  
 ——— spectres calculés

Polymère	type	canal	I(u.a.)	$Q(\text{Å}^{-1})$	$\Delta Q(\text{Å}^{-1})$	$d(\text{Å})$	$L_R(\text{Å})$
$P_1^3$	L	580	810	0,85	0,25	7,4	40
$P_2^3$	L	590	627	0,87	0,29	7,2	35
$P_3^3$	L	590	550	0,87	0,32	7,2	31
$P_4^3$	L	594	455	0,88	0,35	7	28

Tableau 4.6. : Caractéristiques des raies de diffraction en phase liquide pour les différents polysiloxanes affinés par une lorentzienne (L)

$I$  : intensité maximale

$Q$  : position du maximum

$\Delta Q$  : largeur à mi-hauteur

$d$  : distance interréticulaire

$L_R$  : longueur de corrélation

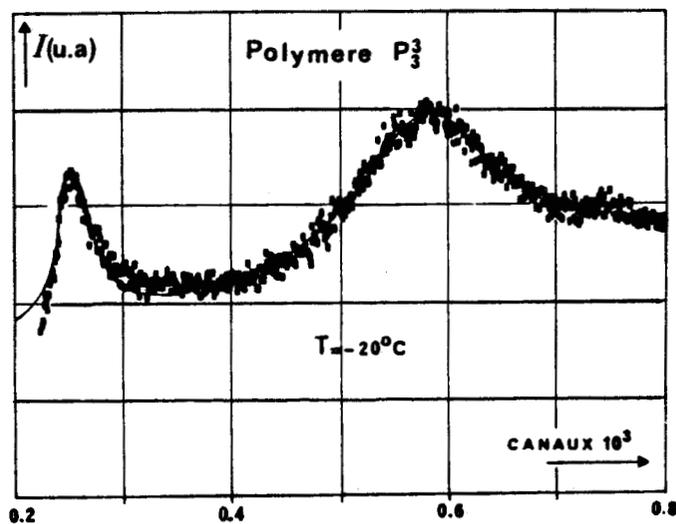
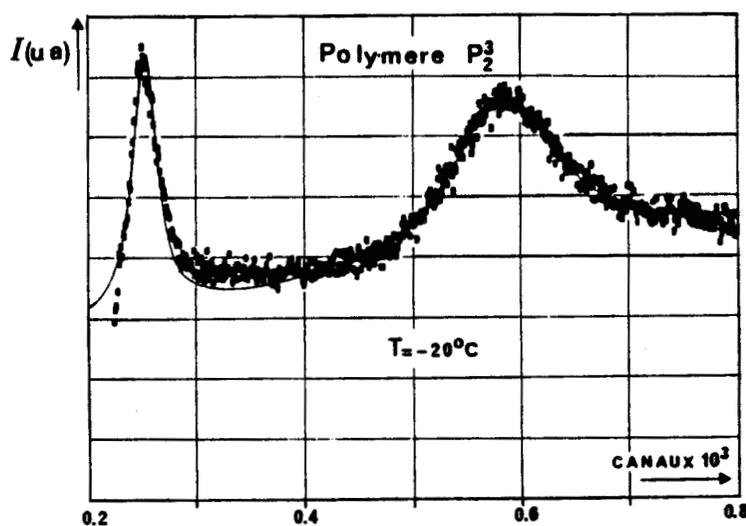
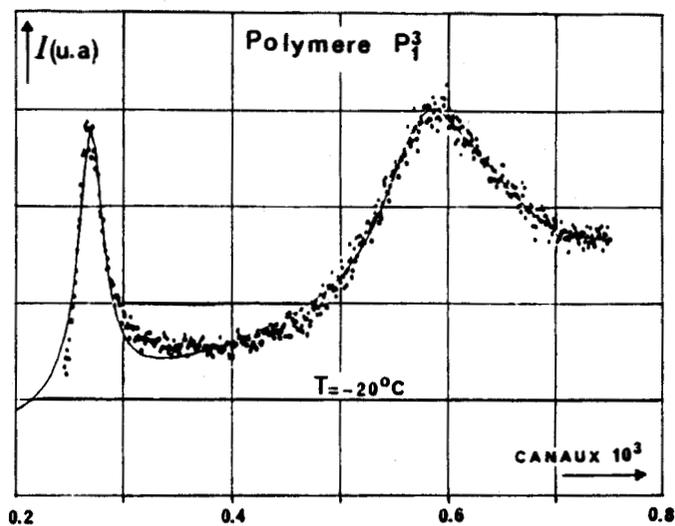


Figure 4.29. : Spectres des polymères  $P_q^3$  ( $q = 1, 2, 3$ ) à  $T = -20^\circ\text{C}$

..... points expérimentaux  
 ——— spectres calculés

Polymère	type	canal	I(u.a.)	$Q(\text{Å}^{-1})$	$\Delta Q(\text{Å}^{-1})$	$d(\text{Å})$	$L_R(\text{Å})$
$P_1^3$	L <sub>1</sub>	271	1376	0,17	0,06	37,3	160
	L <sub>2</sub>	576	812	0,84	0,2	7,5	50
$P_2^3$	L <sub>1</sub>	271	1080	0,17	0,06	36	160
	L <sub>2</sub>	580	681	0,85	0,27	7,4	37
$P_3^3$	L <sub>1</sub>	276	742	0,18	0,07	35	150
	L <sub>2</sub>	585	550	0,86	0,29	7,3	34

Tableau 4.7. : caractéristiques des raies de diffraction obtenues au chauffage de la phase trempée à  $T = -20^\circ\text{C}$  pour les polysiloxanes  $P_1^3$ ,  $P_2^3$  et  $P_3^3$  affinés par des lorentziennes (L<sub>1</sub>) et (L<sub>2</sub>):

I : intensité maximale

Q : position du maximum

$\Delta Q$  : largeur à mi-hauteur

d : distance interréticulaire

$L_R$  : longueur de corrélation

Luzzati-Baro qui ont permis de déterminer plus précisément, par méthode photographique, une période de l'ordre de 42Å. Celle-ci est supérieure à la longueur d'un groupement latéral qui ne fait que 30Å. Ceci est cohérent avec des couches smectiques formées d'une part par une première sous couche mésogène constituée de groupements rigides latéraux et d'autre part par une seconde sous couche constituée de chaînes flexibles pour laquelle l'épaisseur serait environ 10Å. L'épaisseur totale de la couche étant comprise entre une fois et deux fois la longueur du groupement latéral ( $l < d < 2l$ ), la présence d'une structure partiellement bicouche n'est pas à exclure non plus.

Le pic aux faibles angles est d'autant plus intense que la fonctionnalité des polysiloxanes est grande. Au fur et à mesure que le taux de fonctionnalisation diminue, les microphases smectiques deviennent petites et l'organisation des couches à l'intérieur est moins bonne. Ceci peut expliquer l'absence de diffraction aux petits angles pour le polymère le moins fonctionnel.

Quant au pic diffus aux grands angles, sa largeur augmente avec le degré de polymérisation. Cet anneau liquide correspond d'une part à l'ordre transverse smectique (le désordre planaire est bidimensionnel) et d'autre part à la diffusion par la chaîne polymérique. L'absence des raies de diffraction bien marquées aux grands angles montre que les groupements rigides ne sont pas ordonnés à l'intérieur des couches. Cependant, on notera pour deux de ces composés ( $P_1^3$  et  $P_2^3$ ) l'existence d'un petit pic aux grands angles situé à  $2\theta^\circ = 25^\circ$  ( $2\theta_c = 1005$ ) qui correspond à une distance d'approche d'environ 4Å. Les distances moyennes et les longueurs de corrélation calculées traduisent que l'ordre longitudinal et transverse s'étendent sur peu de molécules. Ces résultats indiquent qu'il n'y a pas d'ordre à longue portée. Plus le polymère est fonctionnel, plus l'ordre longitudinal s'étend.

La composition importante en chaînes principales dans les microphases smectiques ( $y_1 = 55\%$ ) est un élément du désordre. Dans le cas du polymère  $P_4^3$ , même s'il n'y a pas d'ordre élevé à l'échelle moléculaire (pas de diffraction aux grands angles) ni à l'échelle de la microphase (pas de diffraction aux petits angles), il doit exister néanmoins une organisation grossière des microdomaines

pour induire une biréfringence de forme [20] puisque ce polymère est optiquement anisotrope.

#### 4.2.6.4. Discussion

Les polysiloxanes à groupements latéraux photosensibles étudiés semblaient à priori avoir comme premier modèle voisin, celui des polysiloxanes à groupements mésogènes pendants. Leur comportement est en fait différent.

Malgré la nature fortement dipolaire de l'ester photosensible E (ACCA), le désordre chimique provoqué i) par les deux formes isomériques de l'espaceur, ii) par la distribution statistique d'unités fonctionnelles le long des chaînes et iii) par la grande amplitude de longueur des chaînes existant dans les différents composés ne facilite pas l'apparition d'une structure bien définie. Les études dynamiques et structurales menées sur ces polymères montrent qu'ils présentent une séparation de phases : il y a coexistence d'une microphase pure constituée de chaînes principales et d'une microphase mixte formée par l'association des groupements latéraux et des chaînes principales. Cette séparation de phases est due principalement à la faible compatibilité entre les segments flexibles silicones de la chaîne principale et les groupements latéraux de nature rigide et polaire. Ce comportement à deux phases est mis en évidence par A.E.D. avec des thermogrammes qui indiquent la présence de deux transitions vitreuses. La première transition vitreuse dont l'excès de chaleur spécifique est proportionnel au degré de polymérisation est due aux mouvements de la chaîne ségréguée alors que la seconde transition vitreuse dont  $\Delta C_p$  est proportionnel au taux de fonctionnalisation est due aux mouvements des groupements rigides associés avec une partie des chaînes.

L'étude de la réactivité chimique avait révélée l'existence de microdomaines de constitution similaire pour les différents composés [21-23]. Ceci est confirmé par les études thermophysiques. En effet, les groupements latéraux s'assemblent avec une partie des chaînes et forment des microphases. De plus, le comportement photochimique de ces composés avait suggéré une association des groupes photosensibles dans des phases ordonnées [21-23]. La

N.B. : La biréfringence de forme résulte de l'anisotropie optique à la surface des microphases qui n'ont pas le même indice de réfraction lorsque celles ci présentent une certaine organisation.

caractérisation physique des polymères a permis de préciser ce comportement : les spectres de diffraction des rayons X obtenus montrent que les microphases mixtes (microdomaines organisés contenant une forte concentration des groupes réactifs) sont de type smectique. Cependant, dans les couches smectiques, les corrélations sont à courte portée. Les études thermomicroscopiques ont conduit à l'observation de textures mal définies, ne rappelant nullement celles observées avec les polysiloxanes mésomorphes à groupements mésogènes pendants. La composition importante en chaînes principales dans les microphases liquides cristallines est un élément de désordre pour ces systèmes. Le modèle le plus proche connu pour les polysiloxanes photoréticulables étudiés est celui *des polymères mésomorphes à groupements mésogènes pendants de faible fonctionnalité*.

Outre une confirmation et une précision du comportement photochimique, ces études thermophysiques montrent que l'ordre structural du matériau est d'autant plus grand que la fonctionnalité est importante. Ce problème reste peu étudié à ce jour. Des informations complémentaires permettant d'étudier les arrangements entre les groupements latéraux pourraient être ultérieurement obtenues.

L'étude de polymères plus fonctionnalisés qui conduirait certainement à des structures liquides cristallines identiques à celles obtenues avec les polymères mésomorphes habituels n'a pas été réalisée à cause de quelques inconvénients liés à la nature des systèmes macromoléculaires réticulables par photodimérisation. En effet, dans le cas des polysiloxanes étudiés, l'augmentation de la proportion des motifs photosensibles pendants conduit à la fois à l'accroissement de la viscosité (cf études photochimiques) qui peut atteindre des valeurs critiques ainsi qu'à un effet d'écran important qui ne permet pas la réticulation en profondeur des films épais et par conséquent ne conduit pas aux propriétés recherchées des photopolymères liquides.

#### 4.2.7 Conclusion

Pour mieux comprendre la relation structure - réactivité des composés étudiés, un maximum d'informations a été recherché à partir des différents techniques disponibles. Les résultats obtenus montrent que :

- l'acide cyano-cinnamylidène acétique (ACCA), l'ester cinnamylidène E(ACCA) et les n-alkylesters ACCA (Cn) sont cristallins alors que le composé modèle correspondant présente une mésophase stratifiée de type smectique.

- les polysiloxanes photoréticulables  $P_q^3$  de diverses fonctionnalités présentent un phénomène de séparation de phases : les groupements photosensibles rigides latéraux s'associent avec une partie des chaînes principales et s'ordonnent en microphases liquides cristallines (smectiques) indépendamment de l'autre partie des chaînes ségréguées.

### 4.3. THERMOPHYSIQUE DES COMPOSES DERIVES DE L'ACCA- VS

#### 4.3.1. L'ester cinnamylidène portant une fonction silicée E(ACCA-VS)

##### 4.3.1.1. Thermomicroscopie

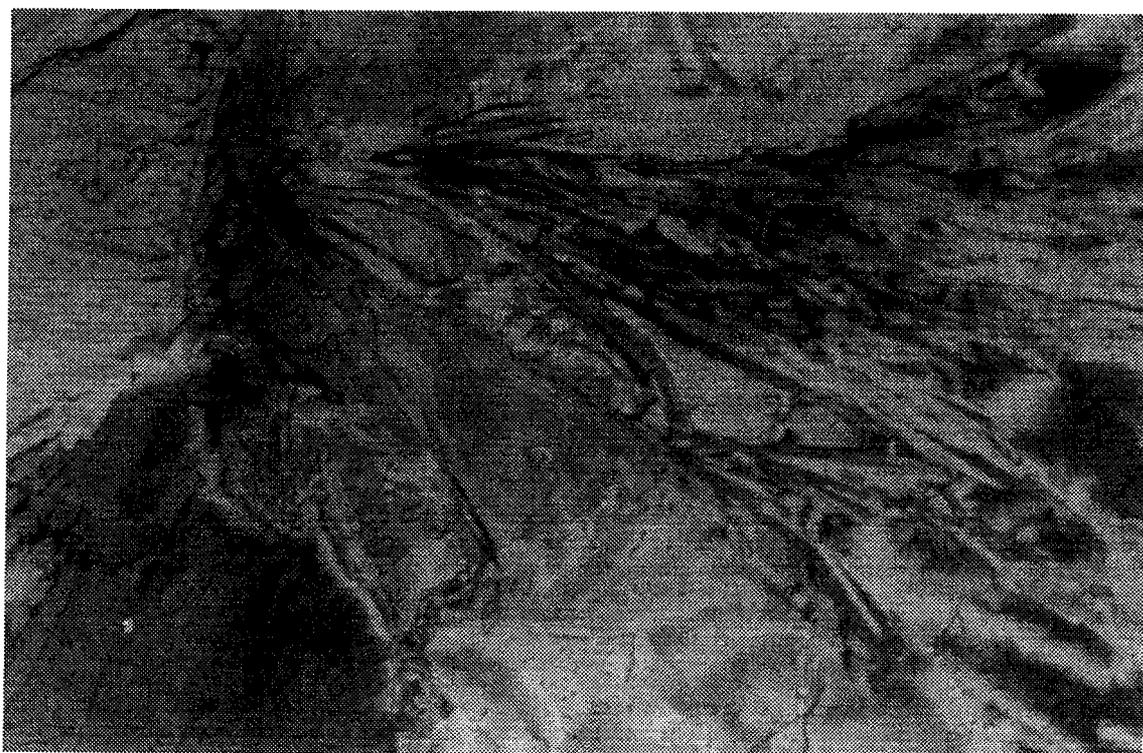
Pour ce composé, la texture observée à température ambiante est représentée sur la Figure 4.30. Celle-ci est caractéristique d'une phase cristalline. En chauffant la préparation, le composé passe à l'état isotrope à  $T = 120^\circ\text{C}$ . Le refroidissement lent indique une surfusion : la phase cristalline apparaît à  $T = 107^\circ\text{C}$ .

##### 4.3.1.2. Calorimétrie

L'étude du comportement calorimétrique du composé par A.E.D. permet de confirmer l'observation optique. Le thermogramme obtenu lors du chauffage à  $v = 20^\circ\text{C}/\text{mn}$  (Figure 4.31.) montre que la transition cristal-isotrope a lieu à  $T = 119,6^\circ\text{C}$ . L'énergie de transition correspondante est de l'ordre de  $50 \text{ J/g}$ .

##### 4.3.1.3. Diffraction des rayons X

Sur la Figure 4.32., est reporté le diagramme de diffraction obtenu à  $T = 25^\circ\text{C}$  : le nombre important de raies de Bragg indique un ordre cristallin.



*Figure 4.30. : Texture de la phase cristalline de l'ester E(ACCA - VS) à température ambiante.*

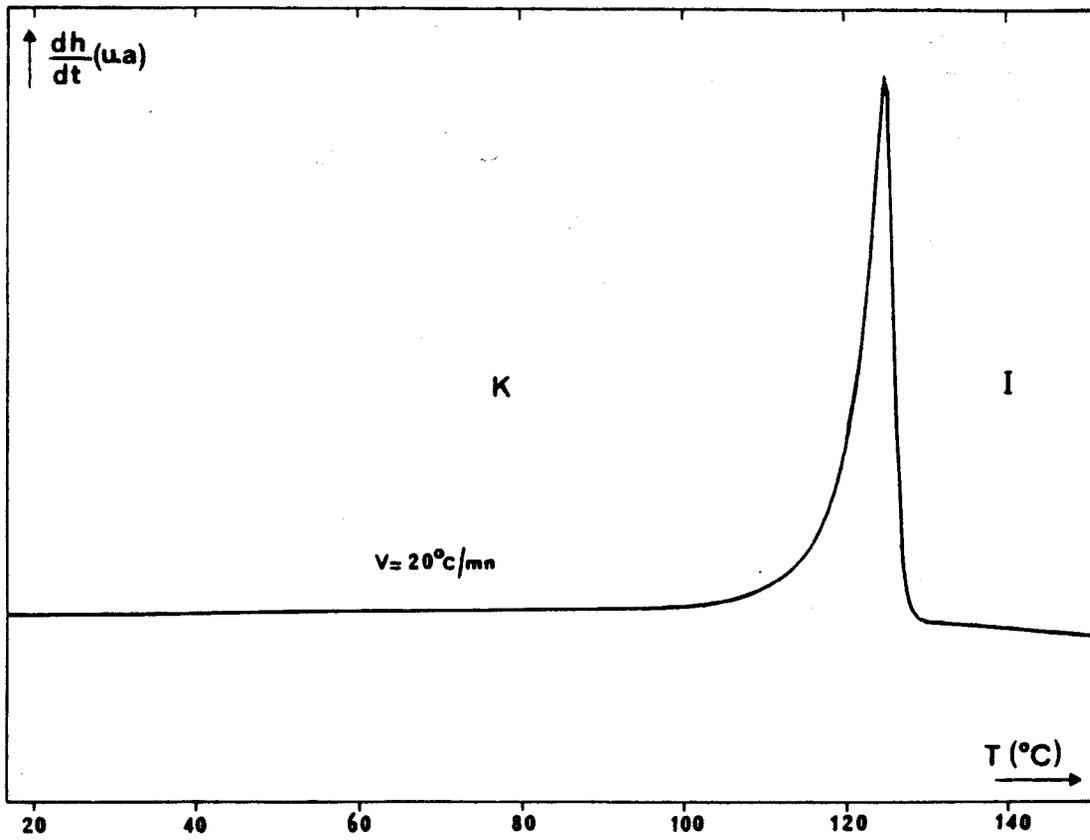


Figure 4.31. : Thermogramme de l'ester E(ACCA -VS).

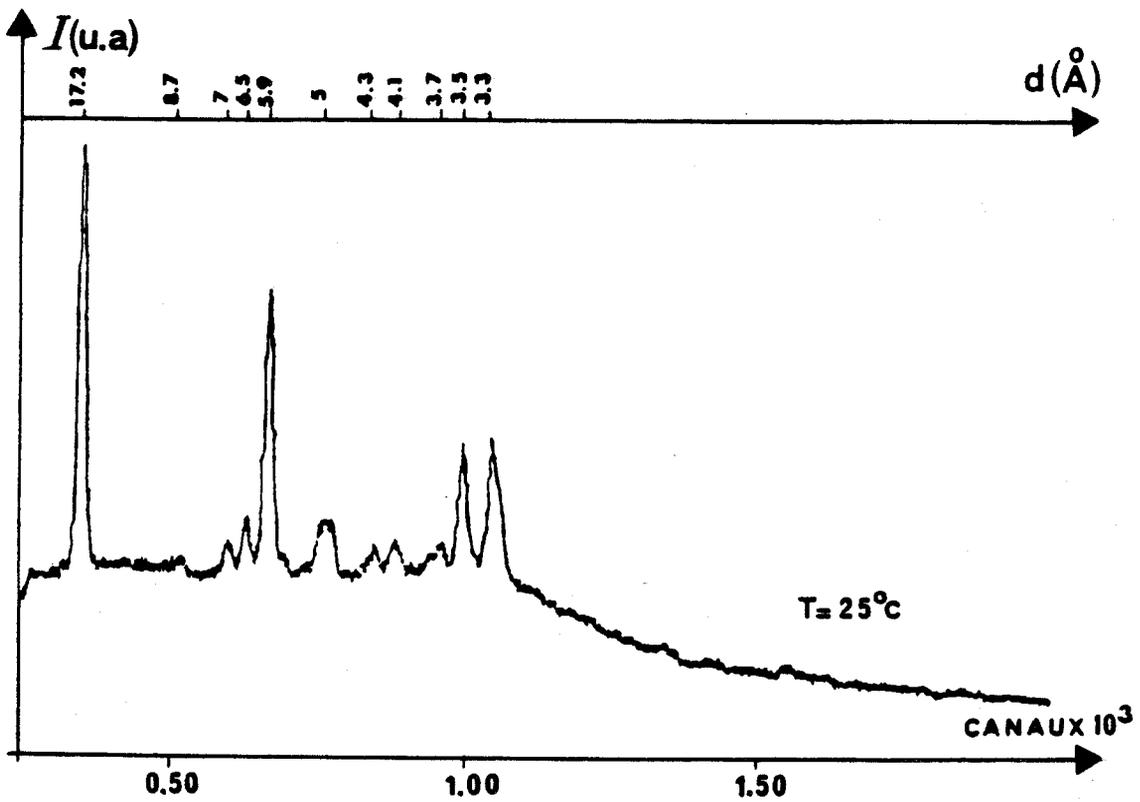


Figure 4.32. : Spectre de diffraction de la phase cristalline de l'ester E(ACCA -VS).

## 4.3.2. Trisiloxane ACCA - VS

### 4.3.2.1. Thermomicroscopie

Ce composé est liquide à l'ambiante. L'observation au microscope montre qu'il est optiquement isotrope à cette température. Une phase présentant de la biréfringence apparaît à  $T = -5^{\circ}\text{C}$  par refroidissement lent à partir de la température ambiante. En continuant le refroidissement jusqu'à  $T = -60^{\circ}\text{C}$ , plus aucun changement n'est observé. Au réchauffage, le composé passe à l'état isotrope à  $T = -2^{\circ}\text{C}$ . La texture observée avec ce composé est représentée sur la Figure 4.33.

### 4.3.2.2 Calorimétrie

Le chauffage du composé après trempe fait apparaître sur le thermogramme une transition vitreuse suivie d'un pic endothermique correspondant à la clarification. L'exemple illustré sur la Figure 4.34. correspond au chauffage à  $v = 40^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  après une trempe à une vitesse de l'ordre de  $200^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ . La température de transition vitreuse est obtenue à  $T = -70^{\circ}\text{C}$ . La clarification a lieu à  $T = -4^{\circ}\text{C}$ . La variation d'enthalpie de transition correspondante est de l'ordre de  $15 \text{ J/g}$ . Au refroidissement, le thermogramme indique une surfusion : la transition apparaît à  $T = -7^{\circ}\text{C}$ . Une fluctuation par rapport à la ligne de base est décelable vers  $-30^{\circ}\text{C}$  qui peut être interprétée comme un pic exothermique très étalé ou plus simplement comme une dérive de la ligne de base.

### 4.3.2.3. Diffraction des rayons X

Le spectre obtenu à température ambiante montre un anneau large et diffus caractéristique d'un ordre de type liquide (Figure 4.35.a.). La trempe à  $T = -150^{\circ}\text{C}$  de la phase liquide isotrope aboutit au spectre représenté sur la Figure 4.35.b. Celui ci présente un pic étroit aux petits angles à  $2\theta = 3,35^{\circ}$  ( $2\theta_c = 303$ ). Cette position angulaire est relié à une distance de l'ordre de  $26 \text{ \AA}$ . De même, au niveau de l'anneau liquide, sont observés des petits pics respectivement à  $2\theta = 9^{\circ}$ ,  $12^{\circ}$  et  $25^{\circ}$  ( $2\theta_c = 486$ ,  $584$  et  $1005$ ) qui correspondent à un ordre transverse. La position angulaire du maximum de cet anneau (pic situé à  $2\theta = 12^{\circ}$ ) peut être grossièrement reliée à la distance moyenne entre molécules de l'ordre de  $7 \text{ \AA}$ . Lors du chauffage de la phase trempée, le pic aux faibles angles reste relativement

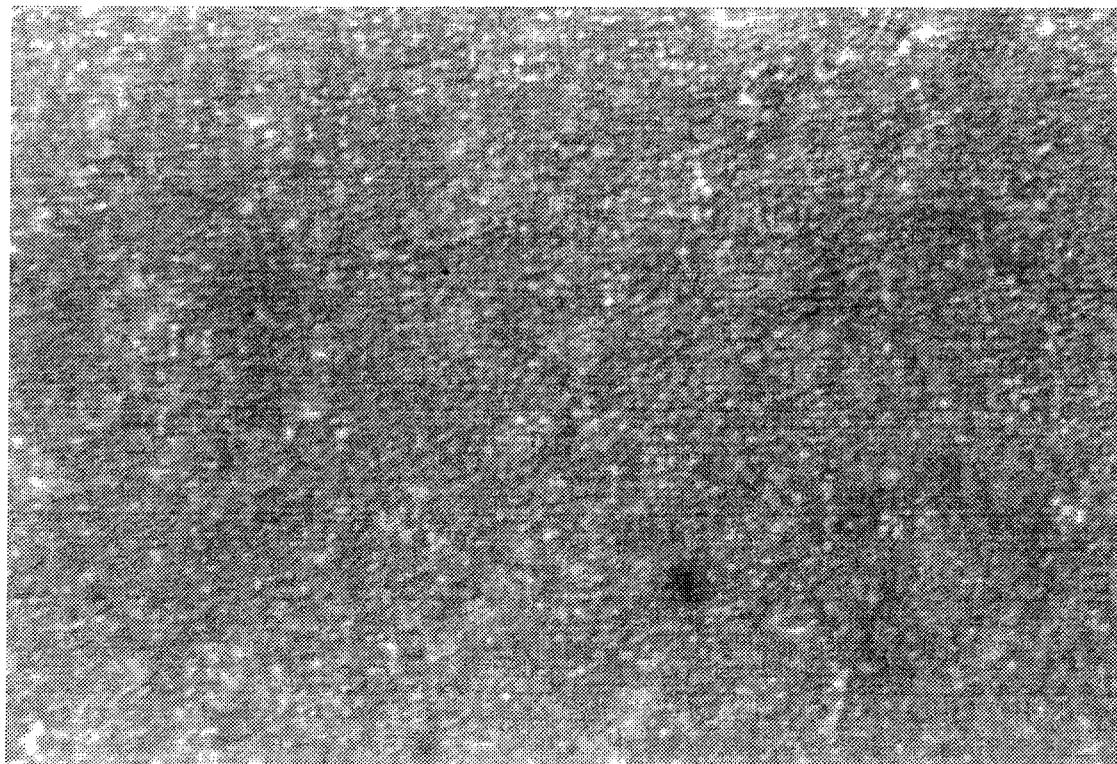


Figure 4.33. : Texture observée pour le trisiloxane ACCA -VS à  $T = -5^{\circ}\text{C}$ .

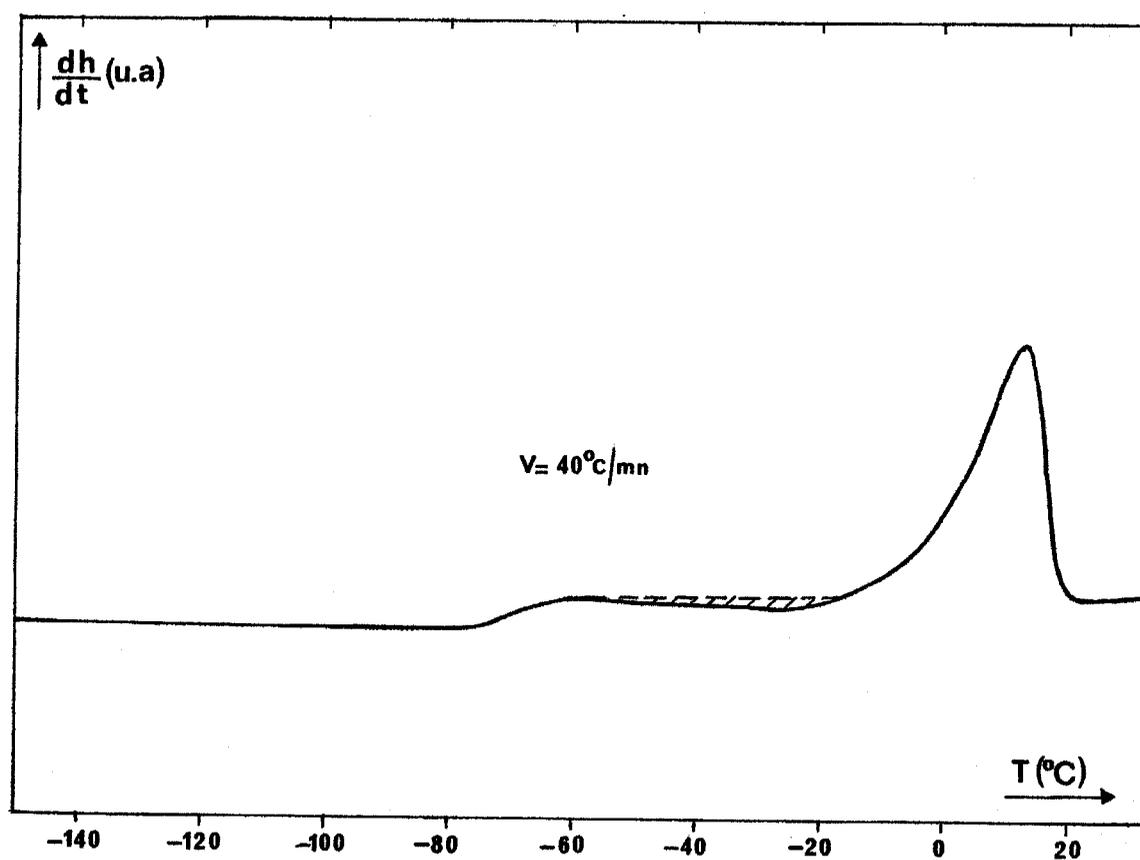


Figure 4.34. : Thermogramme du trisiloxane ACCA -VS obtenu par chauffage après trempé à  $-150^{\circ}\text{C}$ .

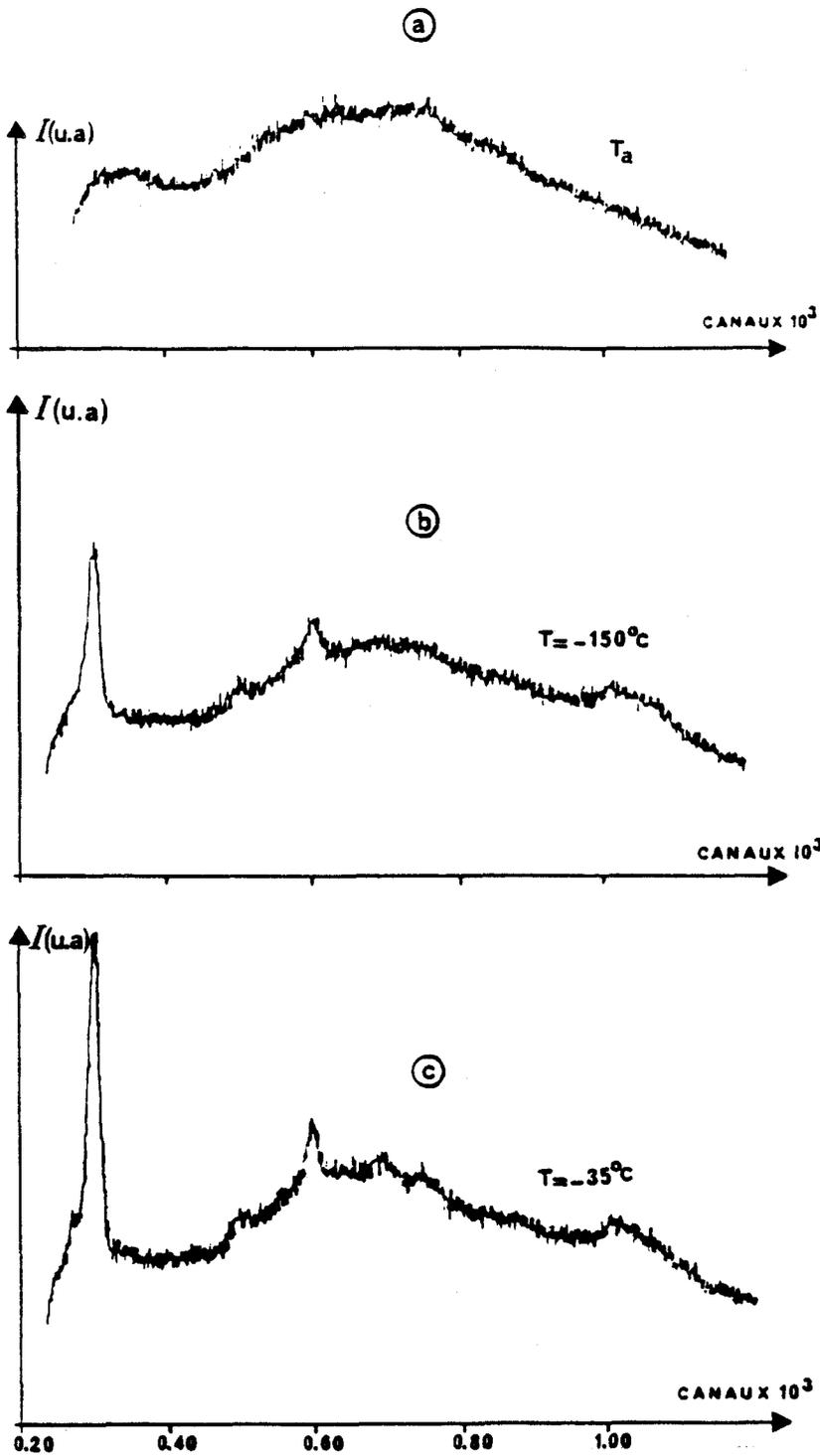


Figure 4.35. : Diagrammes de rayons X de trisiloxane ACCA -VS

a) Spectre de la phase liquide

b) Spectre de la phase trempée à partir de la température ambiante

c) Spectre obtenu au chauffage après trempé

constant jusqu'à  $T = -70^{\circ}\text{C}$ , température à laquelle il commence à augmenter ; devenant de plus en plus fin et intense, il atteint son maximum à  $T = -35^{\circ}\text{C}$  (Figure 4.35.c.). Sa croissance en intensité est liée à l'augmentation du pic à  $12^{\circ}$  et à une plus grande modulation de l'intensité de l'anneau liquide. Cependant, le même spectre (Figure 4.35.c.) peut être obtenu en faisant un recuit de quelques heures à  $T = -65^{\circ}\text{C}$ . En augmentant progressivement la température, le pic intense aux faibles angles commence à diminuer. Conjointement, les pics au niveau de l'anneau liquide disparaissent indiquant le début de la transition vers l'état isotrope. Le composé est complètement isotrope à  $T = 0^{\circ}\text{C}$ . Le refroidissement "lent" à partir de la phase liquide isotrope montre que la transition débute à  $T = -5^{\circ}\text{C}$  pour aboutir à une phase de spectre identique à celui représenté sur la Figure 4.35.c. Ces deux traitements thermiques semblent prouver qu'il n'existe que deux phases : une phase liquide isotrope et une phase plus ordonnée. Pour cette dernière phase, la présence d'un pic aux petits angles est la signature d'une répartition des molécules en couches suggérant un ordre de type smectique.

#### 4.3.2.4. Discussion

La texture observée par analyse thermomicroscopique est mal définie. Cependant, le composé présente de la biréfringence indiquant qu'il a une certaine organisation.

Le comportement obtenu par A.E.D. suggère deux possibilités :

- ou bien le faible exotherme (obtenu aux environs de  $-30^{\circ}\text{C}$ ) n'a pas de réalité physique. La séquence de phase est alors



où  $S_g$  et  $S$  sont respectivement les phases smectiques gelée et non gelée.

A  $T = -4^{\circ}\text{C}$ , l'endotherme caractérise la transition mésophase-isotrope et à  $T = -70^{\circ}\text{C}$ , la transition vitreuse correspond au passage mésophase gelée-mésophase.

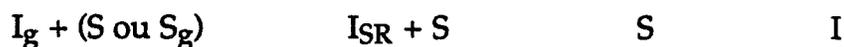
- ou bien ce pic exothermique, quoique difficilement mesurable, est la signature d'une organisation partielle. Dans ce cas, il serait possible de geler partiellement la phase isotrope. Au chauffage, le faible pic exothermique correspondrait à l'organisation de la phase liquide surrefroidie  $I_{SR}$  en phase smectique  $S$  et

n'impliquerait que la proportion de l'échantillon dont on aurait gelé la phase isotrope.

L'augmentation des pics observés en rayons X au dessus de  $T_G$  correspondrait à cette organisation qui augmenterait la teneur en mésophase de l'échantillon.

Rien ni en calorimétrie ni en rayons X n'indique que la trempe n'implique pas également la mésophase. La transition vitreuse peut ne concerner que l'isotrope gelé ( $I_g + S \rightarrow I_{SR} + S$ ) ou l'isotrope et la mésophase gelés ( $I_g + S_g \rightarrow I_{SR} + S$ ).

La séquence de phase serait alors



Après une trempe à  $-150^\circ\text{C}$ , le recuit au dessus de  $T_G$  à  $-65^\circ\text{C}$  aboutit à un spectre identique à celui représenté sur la Figure 4.35.c ; ce comportement indique une certaine organisation. Celle-ci n'ayant pas eu lieu à  $-35^\circ\text{C}$  montre que le phénomène d'organisation est un phénomène cinétique.

Le pic aux faibles angles obtenu à  $T = -35^\circ\text{C}$  a une finesse comparable à celle de la résolution de l'appareil, ce qui traduit un ordre à longue portée en couches smectiques. Les pics qui apparaissent à cette température au niveau de l'anneau liquide permettent de conclure que les molécules sont ordonnées dans les couches.

Les résultats obtenus par ces différentes techniques expérimentales montrent que le trisiloxane ACCA-VS présente des domaines organisés qui sont très certainement de type smectique. En comparaison avec le composé modèle dérivé de l'ACCA étudié précédemment, il est à noter que ce composé présente un accroissement de l'ordre à l'intérieur des couches qui se traduit par l'apparition de pics au niveau de l'anneau liquide.

La nature plus flexible de l'espaceur contenant un silicium pour le trisiloxane ACCA-VS doit à priori réduire la probabilité du groupement latéral à former une structure très ordonnée ; cependant, l'encombrement stérique dû aux groupements  $\text{CH}_3$  traduit un accroissement de la rigidité de cet espaceur et par conséquent permet l'obtention d'un ordre élevé.

### 4.3.3. Polysiloxane ACCA-VS

#### 4.3.3.1. Thermomicroscopie

A température ambiante, une coexistence de domaines biréfringents et isotropes est observée conformément à la Figure 4.36.a. Le chauffage de la préparation conduit à la fusion progressive de ces domaines qui s'étale sur une large plage de température. La Figure 4.36.b. montre la texture observée à  $T = 45^{\circ}\text{C}$ . Le composé est complètement isotrope à  $T = 70^{\circ}\text{C}$ . Le refroidissement "lent" à une vitesse de  $2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  indique une surfusion énorme caractéristique des polymères : les zones biréfringentes apparaissent à  $T = 10^{\circ}\text{C}$ . Toutefois, elles peuvent être obtenues à température ambiante après un recuit de quelques heures ; la texture observée montre alors que les domaines biréfringents sont plus petits et plus nombreux conformément à la Figure 4.36.c.

#### 4.3.3.2. Calorimétrie

##### 4.3.3.2.1. Thermogrammes

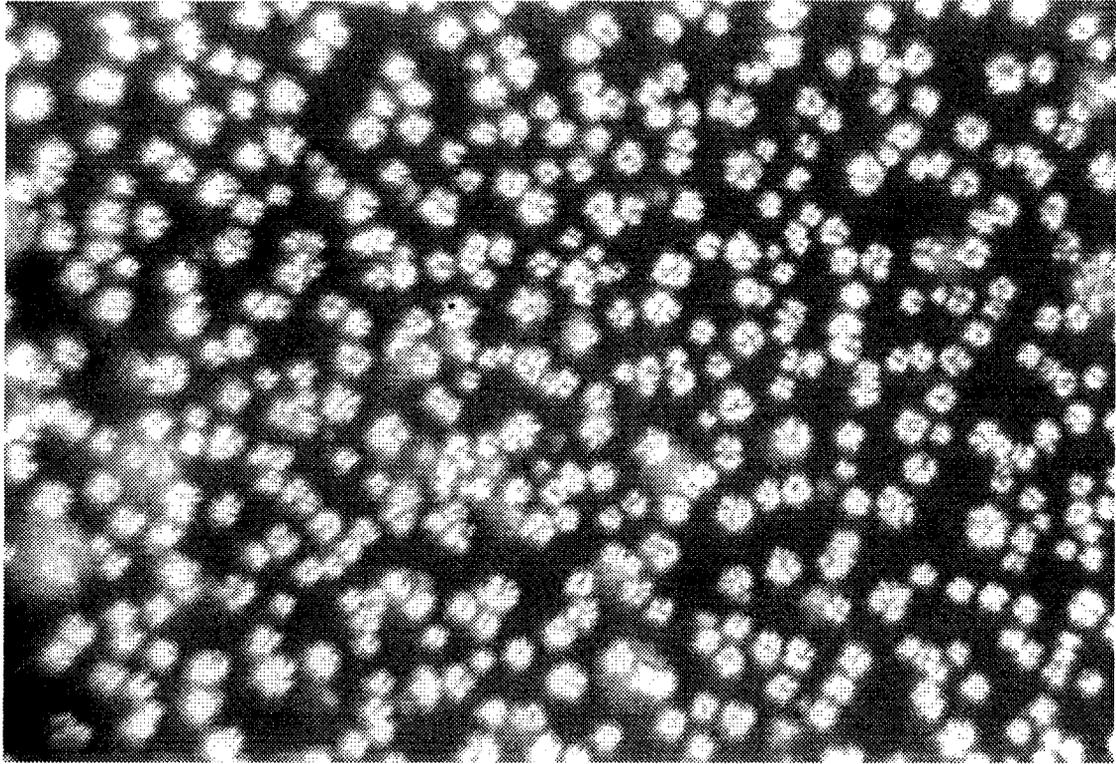
Au refroidissement à partir de la phase liquide à une vitesse  $v = 2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ , une transition de phase est obtenue (pic exothermique) à  $T = 10^{\circ}\text{C}$ . Le chauffage après ce refroidissement montre aussi une seule transition qui s'étale sur quelques degrés correspondant probablement à la clarification progressive des domaines observés précédemment au microscope optique.

Le chauffage du polymère à différentes vitesses après trempe indique deux transitions vitreuses suivies de la clarification qui a lieu en deux pics. Un exemple de thermogrammes obtenu au chauffage à  $v = 40^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  après trempe est illustré sur la Figure 4.37.

Les thermogrammes ont été exploités conformément à la méthode présentée pour les polymères  $P_q^3$  (cf paragraphe 4.2.6.1.2.2.). Les valeurs numériques

i) des grandeurs thermodynamiques donnant la distribution des différentes phases dans le copolymère ( $X_1, X_2, x_1, x_2, C_{c,p}^1, C_{c,p}^2, C_{G.L.}, y_1, y_2$ )

a



b

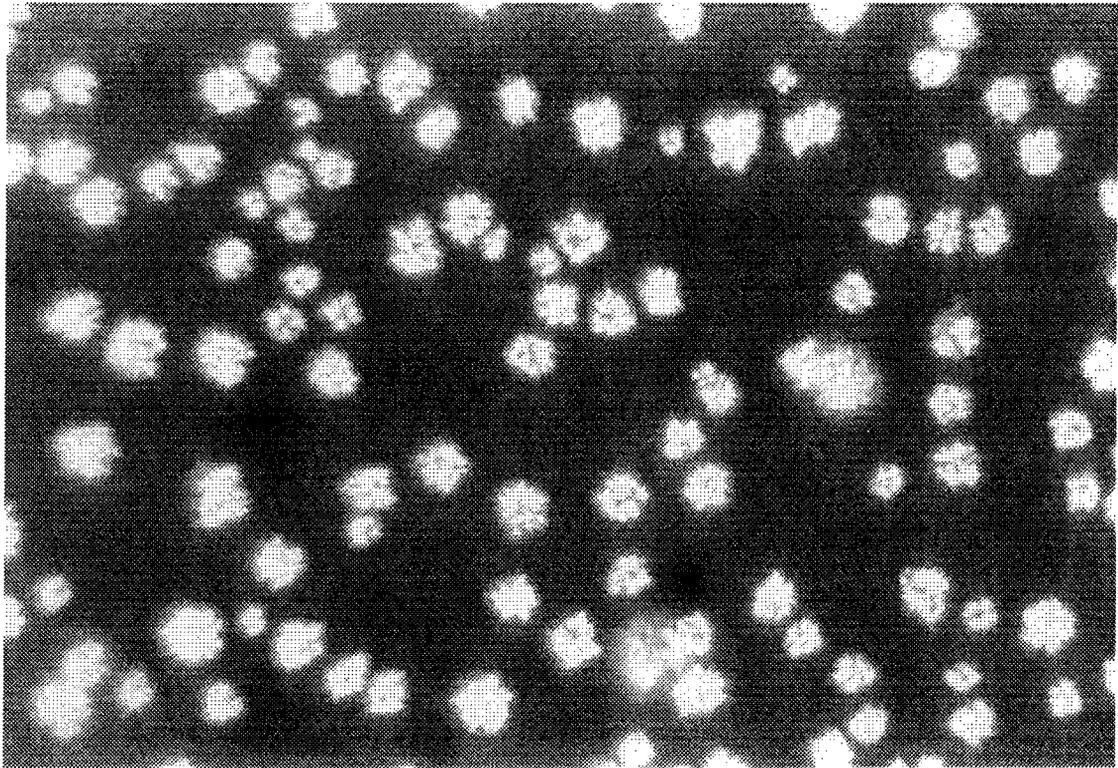


Figure 4.36. : Texture du polysiloxane ACCA -VS à  
a) Température ambiante  
b)  $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$  .

c

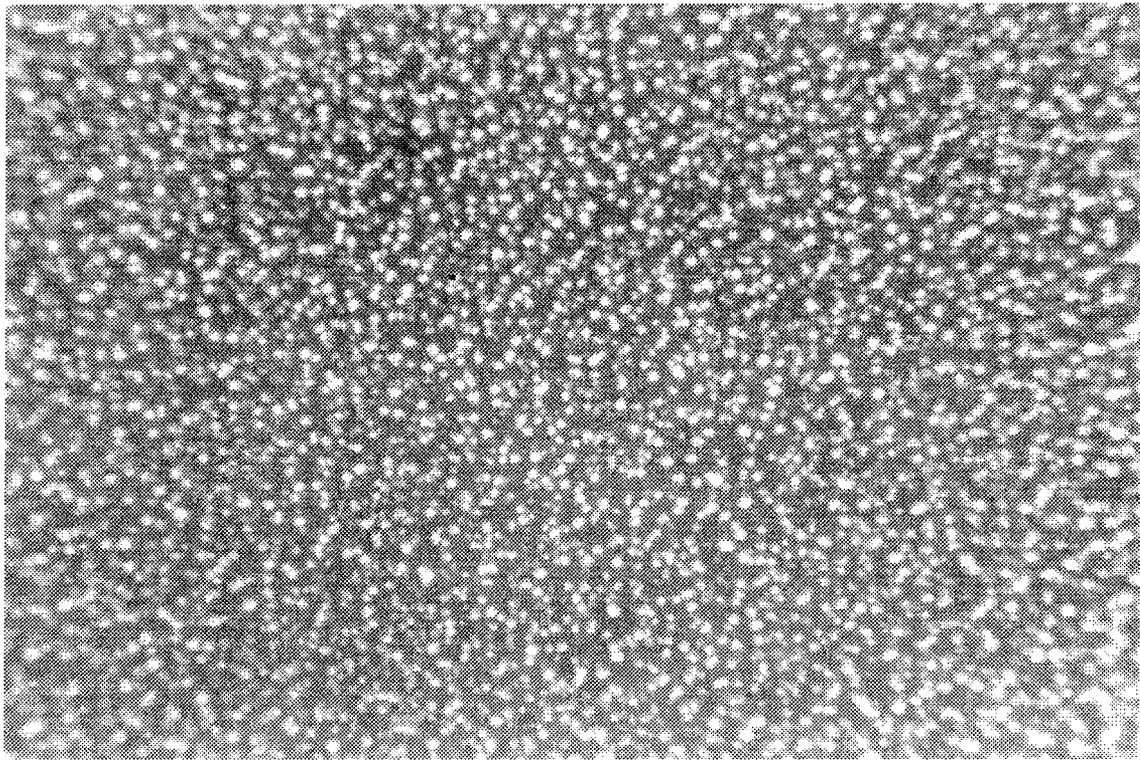


Figure 4.36. c. : Texture du polysiloxane ACCA -VS obtenue par refroidissement de la phase isotrope à  $T = 25^{\circ}\text{C}$  après recuit.

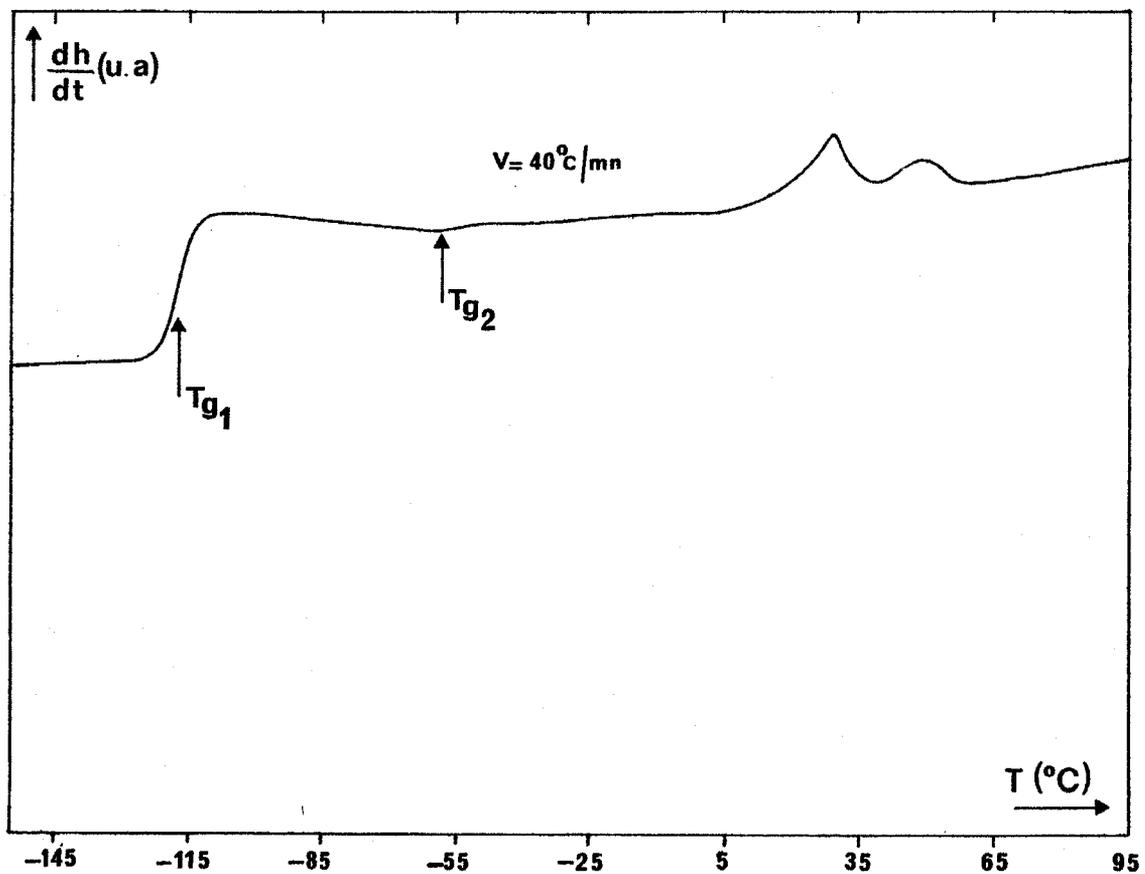


Figure 4.37. : Thermogramme obtenu au chauffage du polysiloxane ACCA -VS après trempe.

ii) des excès de chaleur spécifiques aux transitions vitreuses ( $\Delta C_{p1}$ ,  $\Delta C_{p2}$ ) et du saut de capacité calorifique spécifique des chaînes en microphase pure (sans groupements latéraux)  $\frac{\Delta C_{p1}}{X_1}$

iii) de la variation d'enthalpie de transition correspondant à la clarification  $\Delta H$  et de celle relative à la fusion des groupements latéraux  $\frac{\Delta H}{X_2}$

sont mentionnées dans le Tableau 4.8.

#### 4.3.3.2.2. Interprétation

L'interprétation des résultats est conforme à celle effectuée pour les polymères  $P_q^3$ . La première transition vitreuse est certainement relative aux mouvements de la chaîne principale. En effet, celle-ci est obtenue à  $T = -121^\circ\text{C}$ , température de transition vitreuse proche de celle obtenue avec le copolymère non greffé ( $T_G = -125^\circ\text{C}$ ). La seconde transition vitreuse ( $T_{G2} = -60^\circ\text{C}$ ) est due probablement aux mouvements des groupements latéraux associés avec une partie des chaînes principales. La Figure 4.38. représente schématiquement la distribution des deux espèces dans les deux microphases.

L'énergie de transition, de l'ordre de  $20\text{J/g}$ , est faible et est caractéristique de la fusion des domaines liquides cristallins, ce qui est l'image de la forte diminution des interactions entre groupements latéraux dans le copolysiloxane.

#### 4.3.3.3. Diffraction des rayons X

##### 4.3.3.3.1. Description des spectres

Le spectre de rayons X de la phase liquide isotrope obtenu à  $T = 70^\circ\text{C}$  et celui enregistré à température ambiante sont qualitativement analogues. Ils présentent un halo diffus dont la position du maximum est située à  $2\theta = 12^\circ$  ( $2\theta_c = 584$ ). Celle-ci est relié à une distance de l'ordre de  $7\text{\AA}$ .

En continuant le refroidissement, aucun changement dans l'allure des spectres n'est obtenu. De même, le chauffage de ce copolysiloxane ne montre pas de changement. Les spectres de diffraction obtenus lors du chauffage sont représentés sur la Figure 4.39.

Polymère	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	ΔC <sub>P1</sub> (J/g.°C)	$\frac{\Delta C_{P1}}{X_1}$ (J/g.°C)	ΔC <sub>P2</sub> (J/g.°C)	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	C <sub>CC.P.</sub> <sup>1</sup>	C <sub>CC.P.</sub> <sup>2</sup>	C <sub>GL.</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	ΔH (J/g)	$\frac{\Delta H}{X_2}$ (J/g)
Polysiloxane ACCA - VS	0,857	0,143	0,32	0,373	0,02	0,933	0,067	0,8	0,057	0,143	0,285	0,715	2,77	19,3

Tableau 4.8. : Valeurs numériques de grandeurs thermodynamiques donnant la distribution des chaînes principales et des groupements latéraux et caractéristiques des transitions vitreuses dans le polysiloxane ACCA - VS.

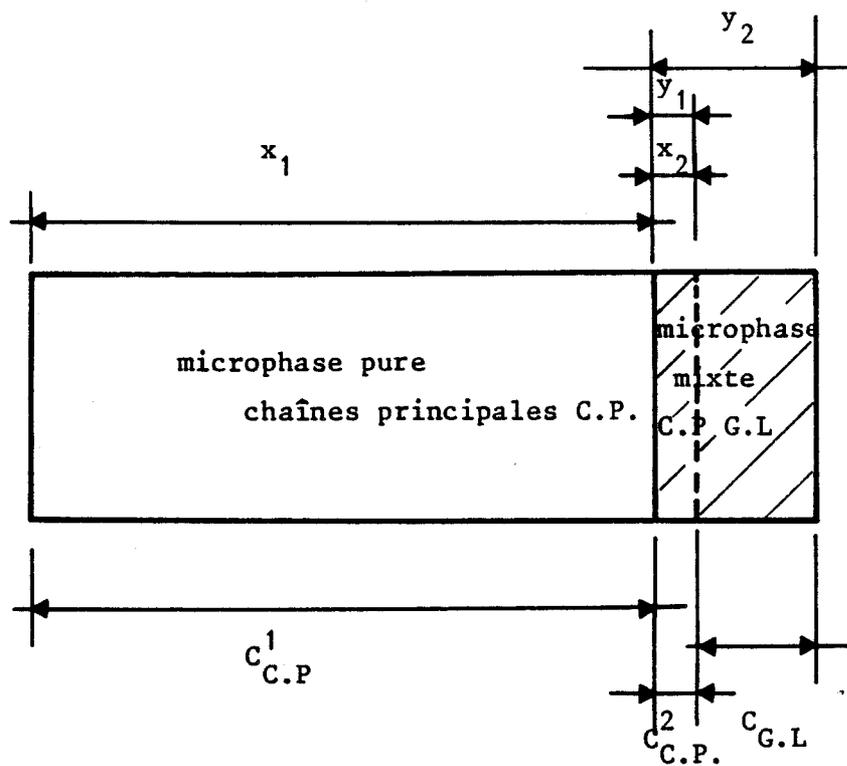


Figure 4.38. : Représentation schématique des espèces dans les deux phases  
 (C.P. : chaînes principales, G.L. : groupements latéraux)

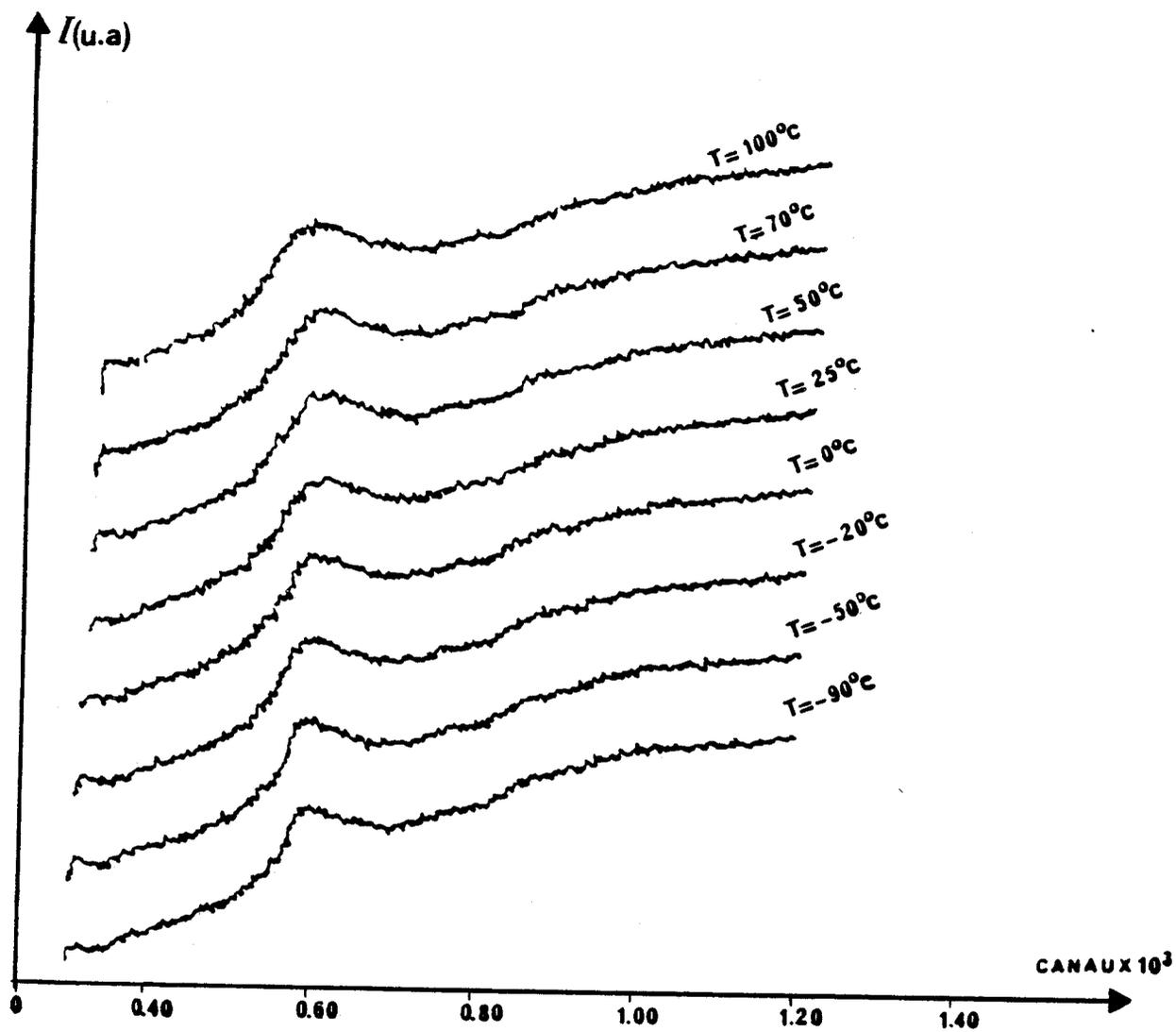


Figure 4.39. : Spectres de rayons X du polysiloxane ACCA -VS  
obtenus au chauffage

#### 4.3.3.2. Exploitation des spectres

Le halo diffus peut être traité par une lorentzienne  $L$ . L'affinement du spectre pour une température supérieure à 25°C et de celui obtenu à la température ambiante à partir de cette fonction fait apparaître une différence quantitative quant à la largeur de ce halo : cette largeur est supérieure pour les températures plus élevées à la température ambiante que pour les températures inférieures à l'ambiante. Les caractéristiques du halo en phase liquide à 70°C et à température ambiante sont résumées dans le Tableau 4.9.

Aucun pic révélateur de l'ordre longitudinal n'apparaît sur les spectres : il n'y a pas de répartition de molécules en couches. Cette remarque rappelle les résultats obtenus avec le polymère le moins fonctionnel de la série des polysiloxanes photosensibles  $P_q^3$  avec la disparition du pic aux petits angles qui variait avec la fonctionnalité. Le halo diffus aux grands angles correspond d'une part à la diffusion par les groupements latéraux (ce qui correspond à l'ordre transverse lorsqu'il y a des couches) et d'autre part à la diffusion par la chaîne principale polymère. La largeur de raie calculée indique qu'il n'y a pas d'ordre à longue portée.

#### 4.3.3.4. Discussion

L'étude du comportement thermotrope du copolysiloxane ACCA-VS montre qu'il présente une séparation de phases. Ce comportement à deux phases est déduit du thermogramme obtenu par A.E.D qui présente deux transitions vitreuses dont la première est due à la chaîne polymère et la seconde aux groupements latéraux. La proportion de la chaîne principale ségréguée dans la microphase pure étant très élevée (de l'ordre de 80%), la microphase mixte minoritaire est fortement perturbée et n'arrive pas à constituer des couches expliquant ainsi l'absence d'un ordre longitudinal. Le halo diffus aux grands angles obtenu par diffraction des rayons X correspond à la fois à la diffusion par les groupements latéraux et la chaîne principale. La structure des microdomaines formés par l'association des groupements latéraux avec une petite partie des chaînes et mis en évidence lors des études photochimiques n'est cependant pas élucidée. Malgré l'absence d'ordre élevé à l'échelle moléculaire et à l'échelle de la microphase, une certaine organisation grossière des microdomaines induit une biréfringence de forme [20] expliquant l'anisotropie optique de ce copolysiloxane.

a : Température T = 70°C

Type	$Q(\text{Å}^{-1})$	$\Delta Q(\text{Å}^{-1})$	$d(\text{Å})$	$L_R(\text{Å})$
L	0,865	0,31	7,22	32

b : Température ambiante

Type	$Q(\text{Å}^{-1})$	$\Delta Q(\text{Å}^{-1})$	$d(\text{Å})$	$L_R(\text{Å})$
L	0,815	0,146	7,2	68

Tableau 4.9. : *Caractéristiques du halo diffus du copolysiloxane ACCA - VS affiné*

*à l'aide d'une lorentzienne L à*

*a) T = 70°C*

*b) Température ambiante*

*Q : position du maximum*

*$\Delta Q$  : largeur à mi-hauteur*

*d : distance interréticulaire*

*$L_R$  : longueur de corrélation*

L'influence du taux de fonctionnalisation pourrait fournir des informations concernant l'arrangement entre les groupements latéraux dérivés de l'ester E (ACCA-VS) et permettre l'obtention de structures plus organisées. Cependant, la synthèse des polysiloxanes par hydrosilylation d'ester insaturé n'a pas permis d'atteindre des taux de modifications élevés en raison des réactions secondaires gênantes dues à la faible réactivité du groupe allylique [22].

#### 4.3.4. Conclusion

Le comportement des composés dérivés de l'ester photosensible portant une fonction silicée E (ACCA-VS) est semblable à celui des composés dérivés de l'ester photosensible E (ACCA). En effet :

- l'ester E (ACCA-VS) est cristallin
- en comparaison avec le composé modèle dérivé de l'ACCA, le trisiloxane ACCA-VS présente des domaines organisés de type smectique avec un accroissement de l'ordre à l'intérieur des couches.
- le comportement du polysiloxane ACCA-VS (qui est peu fonctionnalisé) est identique à celui du polysiloxane  $P_4^3$  (ACCA) le moins fonctionnel de la série des polymères  $P_q^3$  (ACCA).

#### 4.4. Conclusion

La caractérisation des polymères fonctionnalisés étudiés a été principalement réalisée par trois méthodes d'analyses i.e. analyse thermomicroscopique, enthalpique différentielle et thermodiffractométrie.

Le composé "test" présente deux mésophases smectiques. Une autre technique complémentaire (analyse thermobarométrique) a aussi été utilisée et a permis de mettre en évidence une mésophase gelée et la transition vitreuse associée.

L'étude de la réactivité photochimique de deux catégories de polysiloxanes photoréticulables à groupements rigides latéraux photosensibles dérivés de l'ACCA ou de l'ACCA-VS a montré qu'ils sont susceptibles de présenter des propriétés mésomorphes [21-23]. De plus, elle a suggéré l'existence de

microdomaines dans les polymères fonctionnalisés. La relation structure-réactivité de ces polymères a nécessité une étude thermophysique précise. Celle-ci a été d'abord réalisée pour les esters (groupements latéraux) ; en effet, dans le cas des polymères mésomorphes, les études des composés mésogènes de petites molécules servent de référence.

Les résultats des études des composés dérivés de l'ACCA montrent que :

- l'ester E (ACCA) est cristallin
- le trisiloxane ACCA (composé modèle) présente une mésophase stratifiée de type smectique.
- les polysiloxanes  $P_q^3$  fonctionnalisés à partir de l'ester E(ACCA) présentent un phénomène de séparation de phases : les groupements rigides latéraux s'associent avec une partie des chaînes principales et forment des microdomaines organisés indépendamment de l'autre partie des chaînes qui se trouve ségréguée. La répartition particulière des groupements latéraux photosensibles suggérée par l'examen de leur photoréactivité est confirmée par l'étude thermophysique : les microdomaines (mis en évidence lors des études photochimiques) s'ordonnent en microphases smectiques. Ceux-ci n'ont cependant que des corrélations de courte portée en raison du désordre chimique inhérent à la structure primaire des polymères fonctionnalisés.

Le comportement des composés synthétisés à partir de l'ester photosensible portant une fonction terminale silicée E(ACCA-VS) est semblable à celui des composés dont les groupements latéraux sont apparentés à l'ACCA :

- l'ester E(ACCA-VS) est cristallin.
- en comparaison avec le composé modèle dérivé de l'ACCA, le trisiloxane ACCA-VS présente des domaines organisés qui sont très certainement de nature smectique avec un accroissement de l'ordre à l'intérieur des couches.
- le comportement du polysiloxane fonctionnalisé à partir de l'ester photosensible E(ACCA-VS) est semblable à celui du polymère  $P_4^3$  (ACCA) le moins fonctionnel de la série  $P_q^3$  (ACCA). La structure des microdomaines n'a pu être élucidée pour ce composé.

## REFERENCES DU CHAPITRE 4

- [1] M. Mauzac, F. Hardouin, H. Richard, M.F. Achard,  
G. Sigaud, H. Gasparoux  
Eur. Polym. J., 22 (1986) 137
- [2] J.P. Parneix, R. Njeumo, C. Legrand, P. Le Barny  
and J.C. Dubois  
Liquid Crystals, 2 (1987) 167
- [3] R. Njeumo  
Thèse (1986 ) Lille
- [4] B. Wunderlich  
"Macromolecular Physics : crystal Nucleation and Growth",  
Academic press, New-York, 2 (1975)
- [5] J.M.G. Cowie, Z. Hag, I. J. Mc Ewen  
J. Polym. Sci ; Polym. Lett. Ed., 17 (1979) 771
- [6] J.M.G. Cowie, Z. Hag, I.J.Mc Ewen, J. Velickovic  
Polymer, 22 (1981) 327
- [7] T. Hashimoto, M. Schibayama, M. Fujimura, and H. Kawai  
"Block Copolymers", edited by D.J. Meier  
Harwood Academic publishers, Chur, London, New-York, (1979) 63-108
- [8] H. Ringsdorf, A. Schneller  
Br. Polym. J., 13 (1981) 43
- [9] V.V. Tsukruk, V.V. Schilov, Y.S. Lipatov, I.I. Konstantinov  
and Y.B. Americk  
Acta Polym., 31 (1982) 63
- [10] V.V. Schilov, V.V. Tsukruk, V.N. Bliznyuk, Y.S. Lipatov  
Polymer, 23 (1982) 484

- [11] H. Finkelmann, G. Rehage  
Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3 (1982) 859
- [12] R.C. Allen, G.L. Wilkes, I. Yilgor, D. Wu, J.E. Mc Grath  
Makromol. Chem., 187 (1986) 2909
- [13] C.S. Hsu, V. Percec  
Polym. Bull., 17 (1987) 91
- [14] C.S. Hsu, V. Percec  
Makromol. Chem., 188 (1987) 331
- [15] S. Westphal, S. Diele, A. Mädicke, F. Kuschel, U. Scheim,  
K. Rühlmann, B. Hisgen, H. Ringsdorf  
Makromol. Chem. Rapid. Commun., 9 (1988) 489
- [16] F. Kuschel, A. Mädicke, S. Diele, U. Utschick, B. Hisgen  
and H. Ringsdorf  
Polym. Bull., 23 (4) (1990) 373
- [17] Y.S. Lipatov, V.V. Tsukruk, V.V. Schilov, I.I. Konstantinov  
and Y.B. Americk  
Vysokomol. Soedin, Sci.B, 25 (1983) 820
- [18] B.K. Vainshtein  
Diffraction of X rayons by chain molecules  
Elsevier (1966)
- [19] A. Guinier  
Théorie et technique de la radiocristallographie
- [20] A. Skoulios  
Journal of Polymer Science : polym. Symposium  
58 (1977) 369
- [21] A. Hajaiej, X. Coqueret, A. Lablache-Combier, C. Loucheux  
Makromol. Chem., 190 (1989) 327

- [22] X. Coqueret, A. Hajaiej, A. Lablache-Combier, C. Loucheux, R. Mercier, L. Pouliquen and L. Randrianarisoa  
Pure and Appl. Chem., 62 (1990) 1603
- [23] X. Coqueret, A. El Achari, A. Hajaiej, A. Lablache-Combier, C. Loucheux, L. Randrianarisoa  
Makromol. Chem., 192 (1991) 1517

# CONCLUSION

*Nous recevons chaque matin un fait qui détruit l'idée de la veille. Mais nous arrivons à être des sisyphes heureux. Lorsque nous voyons dégringoler de la colline le rocher que nous avons eu tant de mal à pousser au sommet, nous n'avons pas le temps de nous désespérer. D'autres rochers nous attendent.*

*J. Daniel*

Deux méthodes différentes de synthèse de polysiloxanes à groupements rigides latéraux fonctionnels ont été développées au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire et ont conduit à des composés siliconés susceptibles d'être réticulés photochimiquement par dimérisation des groupements latéraux photosensibles. Le comportement photochimique de ces polymères avait été étudié précédemment par deux méthodes : une méthode type "photoresist" et une méthode cinétique par spectroscopie U.V. Les résultats obtenus montrent une conversion "quasi-idéale" des groupements photosensibles et une bonne réversibilité. Ils indiquent en particulier que la cinétique de photoréaction est peu sensible à l'effet de concentration moyenne en groupes réactifs. L'existence de microdomaines organisés contenant une forte concentration de groupements latéraux associés par interactions dipôlaires pourrait causer une répartition microhétérogène des sites réactifs. Afin d'acquérir une meilleure connaissance de ces composés, une caractérisation thermophysique permettant de confirmer et préciser le comportement photochimique en déterminant la structure de phase de ces polymères a été entreprise à partir des études dynamiques et structurales principalement réalisées par analyse thermomicroscopique, analyse enthalpique différentielle et analyse thermodiffractométrique.

L'étude des polymères siloxaniques pouvant présenter des phases partiellement organisées et leur caractérisation étant nouvelle au laboratoire, il a semblé préférable de se placer tout d'abord dans le cas d'un polysiloxane mésomorphe connu (composé "test") avant la caractérisation de nouveaux polysiloxanes plus complexes susceptibles de présenter des mésophases.

Les résultats obtenus avec le composé "test" montrent qu'il présente deux phases smectiques. Une autre technique complémentaire disponible au laboratoire (analyse thermobarométrique) a aussi été utilisée et a permis de mettre en évidence une transition vitreuse pour ce polymère non détectée par les méthodes d'analyses usuelles.

Deux types de composés photosensibles à groupements rigides latéraux, dérivés de l'acide cyano-cinnamylidène acétique (ACCA) ou du même acide portant une fonction vinylique terminale silicée (ACCA-VS), et fonctionnalisés par estérification de fonctions époxydes ou par hydrosilylation, ont été caractérisés. Compte-tenu de l'influence des paramètres moléculaires, l'étude thermophysique a été envisagée d'abord pour les petites molécules.

Les résultats obtenus avec les composés dérivés de l'ACCA montrent que l'ester E (ACCA) et les n-alkylesters (ACCA-Cn) sont cristallins alors que le trisiloxane correspondant "composé modèle" présente une mésophase stratifiée de type smectique. Les polymères  $P_q^3$  (ACCA) présentent une séparation de phases due principalement à la faible compatibilité entre les segments flexibles silicones de la chaîne principale et la nature rigide et polaire des groupements latéraux. Il y a coexistence d'une microphase pure constituée de chaînes principales et d'une microphase mixte formée par l'association des groupements latéraux et des chaînes. Ce comportement à deux phases est mis en évidence par A.E.D. avec l'apparition de deux transitions vitreuses sur les thermogrammes.

La répartition particulière des groupements latéraux photosensibles suggérée par l'examen de leur photoréactivité est confirmée par ces études thermophysiques. En effet, les groupements latéraux s'assemblent avec une partie des chaînes et forment des microdomaines. De plus, l'organisation de ces microdomaines a été précisée : les spectres de diffraction des rayons x montrent que les microphases mixtes sont de type smectique. Celles-ci n'ont cependant que des corrélations à courte portée en raison du désordre chimique inhérent à la structure primaire des polymères fonctionnalisés.

Les résultats obtenus sur ces polysiloxanes à groupements rigides latéraux dérivés de l'ACCA ont fait l'objet d'une communication par affiche au Vème Colloque d'Expression Française sur les Cristaux Liquides qui s'est tenu du 23 au 27 septembre 1991 à Strasbourg.

Le comportement des composés synthétisés à partir de l'ester photosensible portant une fonction vinylique terminale silicée E(ACCA-VS) est semblable à celui des composés dont les groupements latéraux sont apparentés à l'ACCA. En effet, l'ester E(ACCA-VS) est cristallin. En comparaison avec le composé modèle dérivé de l'ACCA, le trisiloxane ACCA-VS présente des domaines organisés qui sont très certainement de nature smectique avec un accroissement de l'ordre à l'intérieur des couches. Le comportement du copolysiloxane ACCA-VS est identique à celui du polysiloxane  $P_4^3$  (ACCA) le moins fonctionnel de la série des polymères  $P_q^3$ .

Les résultats obtenus sur ces composés à groupements rigides latéraux dérivés de l'ACCA-VS seront présentés sous forme de communication par

affiche lors des 23<sup>èmes</sup> journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique qui se tiendront du 11 au 13 mai 1992 à Compiègne.

L'étude thermophysique de ces copolymères a apporté bien plus qu'une confirmation et une précision du comportement photochimique. Elle montre que l'ordre structural du matériau est d'autant plus grand que la fonctionnalité est importante. Bien que d'un point de vue photochimique, l'augmentation de la proportion des motifs photosensibles latéraux ne permette pas la réticulation en profondeur, il est intéressant pour l'avenir de fonctionnaliser d'avantage ces polymères. L'augmentation du taux de fonctionnalisation pourra fournir des informations complémentaires concernant l'arrangement entre les groupements latéraux laissant espérer un comportement identique à celui des polymères mésomorphes habituels.

## **ANNEXE**

# **COMPLEMENT ET SYNTHÈSE SUR LES POLYMERES MESOMORPHES**

## ANNEXE

### COMPLEMENT ET SYNTHÈSE SUR LES POLYMERES MESOMORPHES

5.1. Polymères mésomorphes à chaînes principales.....	131
5.1.1. Synthèse.....	131
5.1.2. Structure moléculaire.....	131
5.1.3. Structure des phases.....	133
5.1.4. Influences de la structure chimique du polymère.....	134
5.1.4.1. Degré de polymérisation.....	134
5.1.4.2. Groupe mésogène et espaceur.....	134
5.1.5. Comportement sous l'effet d'un champ.....	135
5.1.6. Applications.....	136
5.2. Polymères mésomorphes à chaînes latérales.....	136
5.2.1. Synthèse.....	136
5.2.2. Caractères généraux de la structure moléculaire.....	137
5.2.2.1. Groupements mésogènes couplés à la chaîne.....	138
5.2.2.2. Groupements mésogènes découplés de la chaîne.....	138
5.2.3. Structure des phases.....	139
5.2.4. Conformation des polymères.....	141
5.2.4.1. Modèles théoriques.....	141
5.2.4.1.1. Phase Nématique.....	141
5.2.4.1.2. Phase Smectique.....	142
5.2.4.2. Modèles expérimentaux.....	144
5.2.5. Structure moléculaire et propriétés mésomorphes.....	145
5.2.5.1. Influence de la chaîne principale.....	145
5.2.5.2. Influence des chaînes latérales.....	147
5.2.6. Comportement sous l'effet d'un champ.....	150
5.2.7. Applications .....	150
5.3. Copolymères biphasiques.....	153
5.3.1. Phénomène de séparation de phases dans les copolymères .....	153
5.3.2. Paramètres affectant le comportement biphasique .....	153
5.3.2.1. Paramètres de solubilité.....	154

5.3.2.2. Influence de la structure moléculaire sur le comportement biphasique des polymères et sur l'obtention des mésophases dans ces polymères.....	154
5.3.2.2.1. Longueur de la chaîne principale.....	154
5.3.2.2.2. Nature de l'espaceur .....	154
5.3.2.2.3. Position des groupements mésogènes sur la chaîne.....	155

Références de l'annexe

Dans cette annexe, nous nous proposons de donner les caractéristiques essentielles des polymères mésomorphes. Nous limiterons notre exposé au cas des composés thermotropes linéaires ou porteurs de chaînes latérales contenant des mésogènes calamitiques. L'influence des paramètres affectant le comportement biphasique de certains copolysiloxanes présentant une séparation de phases est ensuite examinée.

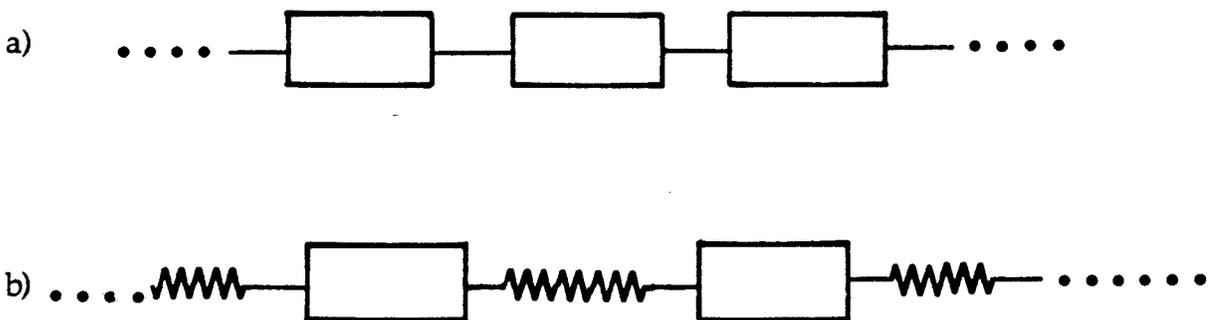
## 5.1. POLYMERES MESOMORPHES A CHAINES PRINCIPALES

### 5.1.1. Synthèse

Les deux groupes de polymères thermotropes les plus importants sont les polyazométhines et les polyesters [1-5]. Leur synthèse fait généralement appel à des réactions de polycondensation [6-16]

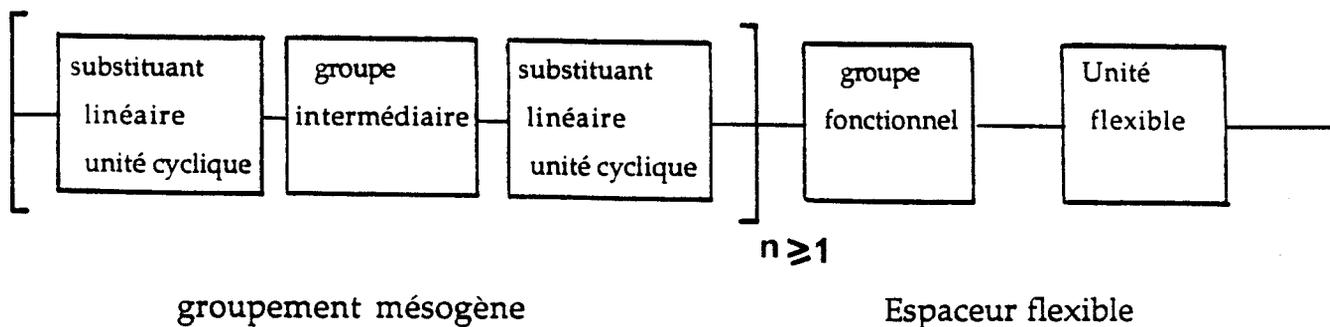
### 5.1.2. Structure moléculaire

Si les groupements mésogènes sont directement liés les uns aux autres (Figure 5.1.a.), on obtient généralement des polymères cristallins de point de fusion élevé. Pour obtenir des mésophases, il faut avoir recours à certains artifices entraînant la destabilisation du cristal, par exemple, en insérant des séquences paraffiniques flexibles dans la chaîne même du polymère (Figure 5.1.b.) [17-33]



*Figure 5.1 : Forme générale des structures moléculaires des polymères mésomorphes à chaînes principales*

Le Tableau 5.1. résume des exemples d'assemblages moléculaires conduisant à des polymères mésomorphes à chaînes principales.



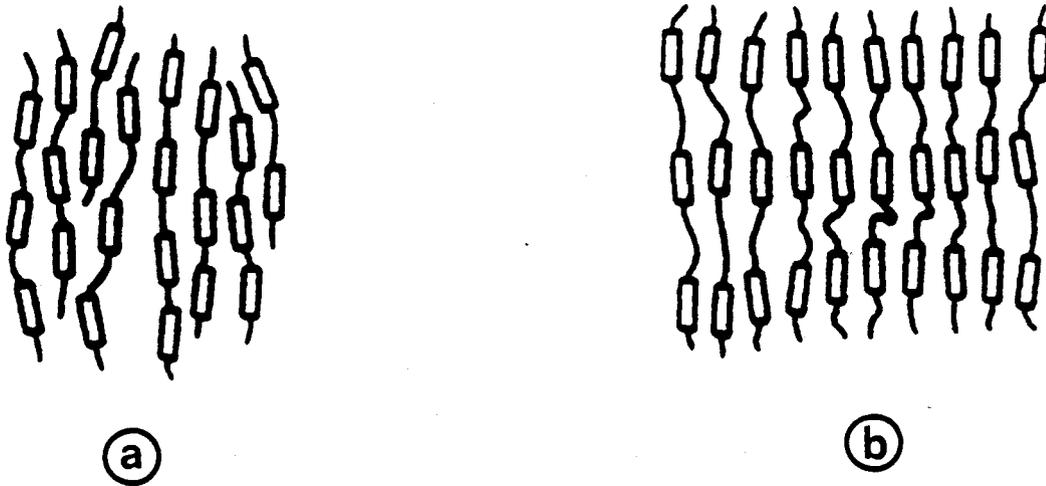
Substituant linéaire unité cyclique	groupe intermédiaire	groupe fonctionnel	Unité flexible
 $(1 \dots 3)$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$-\text{O}-$	$\left( \text{CH}_2 \right)_n$
	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}- \\   \qquad \qquad   \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{O}-\text{C}- \end{array}$
	$-\text{CH}=\text{C}-$ $\qquad \qquad  $ $\qquad \qquad \text{R}$	$\left( \text{CH}_2 \right)_n$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \left( \text{Si}-\text{O} \right) \\   \\ \text{R} \end{array}$
	$-\text{CH}=\text{N}-$		
	$-\text{N}=\text{N}-$		
	$\begin{array}{c} -\text{N}=\text{N}- \\   \\ \text{O} \end{array}$		

avec ( R = H, alkyl)

Tableau 5.1. : Exemples d'assemblages moléculaires conduisant à des polymères mésomorphes à chaînes principales

### 5.1.3. STRUCTURE DES PHASES

L'arrangement moléculaire dans les phases anisotropes nématique et smectique est représenté schématiquement sur la Figure 5.2.



*Figure 5.2 : Ordre structural dans les mésophases des polymères mésomorphes à chaînes principales*  
a) phase nématique  
b) phase smectique

Dans le cas de la phase nématique, les chaînes des polymères sont ordonnées parallèlement les unes aux autres, les motifs mésomorphes ayant leur centre de gravité disposés au hasard. En phase smectique, les centres de gravité des motifs mésomorphes sont répartis en couches parallèles. Leur arrangement et leur orientation par rapport aux couches permet de distinguer plusieurs mésophases smectiques.

L'état mésomorphe nématique est relativement peu ordonné dans la mesure où les unités répétitives du polymère ont uniquement un ordre d'orientation par opposition à l'état mésomorphe smectique où ces unités ont aussi bien un ordre d'orientation qu'un ordre de position.

## 5.1.4. Influences de la structure chimique du polymère

### 5.1.4.1. Degré de polymérisation

Les températures de transition d'un polymère thermotrope linéaire augmentent avec la masse moléculaire et atteignent un palier de saturation pour une valeur critique du degré de polymérisation [34]. Ainsi, le changement de phase s'effectue à température d'autant plus basse que les chaînes macromoléculaires sont courtes [35].

### 5.1.4.2. Groupe mésogène et espaceur

Il est possible de changer les propriétés mésomorphes (nature et domaine de stabilité thermique des mésophases) des polymères formés par enchaînement des parties rigides séparées par des chaînes flexibles (Figure 5.1.b.) en changeant la nature ou la longueur du groupe rigide mésogène ou la longueur de la chaîne flexible [36, 37]. Le remplacement d'un proton du groupement mésogène par un substituant approprié entraîne une diminution des températures de transition qui dépend principalement de l'encombrement stérique et de la polarité du substituant.

En outre, lorsque ce dernier est un groupement aliphatique, l'évolution des températures de transition peut varier suivant la parité du nombre d'atomes de carbone qu'il renferme.

Cet effet pair-impair implique que les propriétés thermodynamiques de ces polymères soient très sensibles à des modifications même faibles de structure moléculaire [1, 9, 38].

Pour un groupement mésogène donné, la longueur de l'espaceur flexible affecte à la fois la nature des mésophases et les températures de transition. Un

allongement des séquences flexibles se traduit généralement par les effets suivants :

- les températures de transition diminuent ; ceci reflète la polarité de moins en moins grande de l'unité de répétition et la flexibilité accrue des chaînes ;

- la variation des températures de transition n'est pas monotone ; elle dépend du nombre pair ou impair de liaisons entre les groupements mésogènes ;
- les phases nématiques tendent à disparaître au profit des phases smectiques.

### 5.1.5. Comportement sous l'effet d'un champ

L'orientation des cristaux liquides conventionnels peut être aisément modifiée sous l'action d'un champ magnétique ou électrique de faible intensité. Cette propriété a été mise à profit dans de nombreuses applications. Cette possibilité existe également pour les polymères mésomorphes thermotropes linéaires. Toutefois, certaines caractéristiques des polymères comme des viscosités élevées et des phénomènes d'enchevêtrement des chaînes rendent les techniques d'alignement moins efficaces.

En effet, à l'inverse des phases smectiques des mésogènes conventionnels et des polymères mésomorphes thermotropes à chaînes latérales (cf paragraphe 5.2.), les mésophases des polymères linéaires sont souvent difficiles à orienter, même dans des champs magnétiques de 10 à 16 Tesla. Des études récentes montrent que, pour ces polymères, les effets d'orientation dépendent non seulement de la structure moléculaire mais aussi de la masse molaire des échantillons [39]. En général, ces polymères sont orientés par écoulement. La Figure 5.3 illustre un exemple d'orientation d'un polyester mésomorphe en phase smectique [40] sous l'effet d'un champ magnétique.

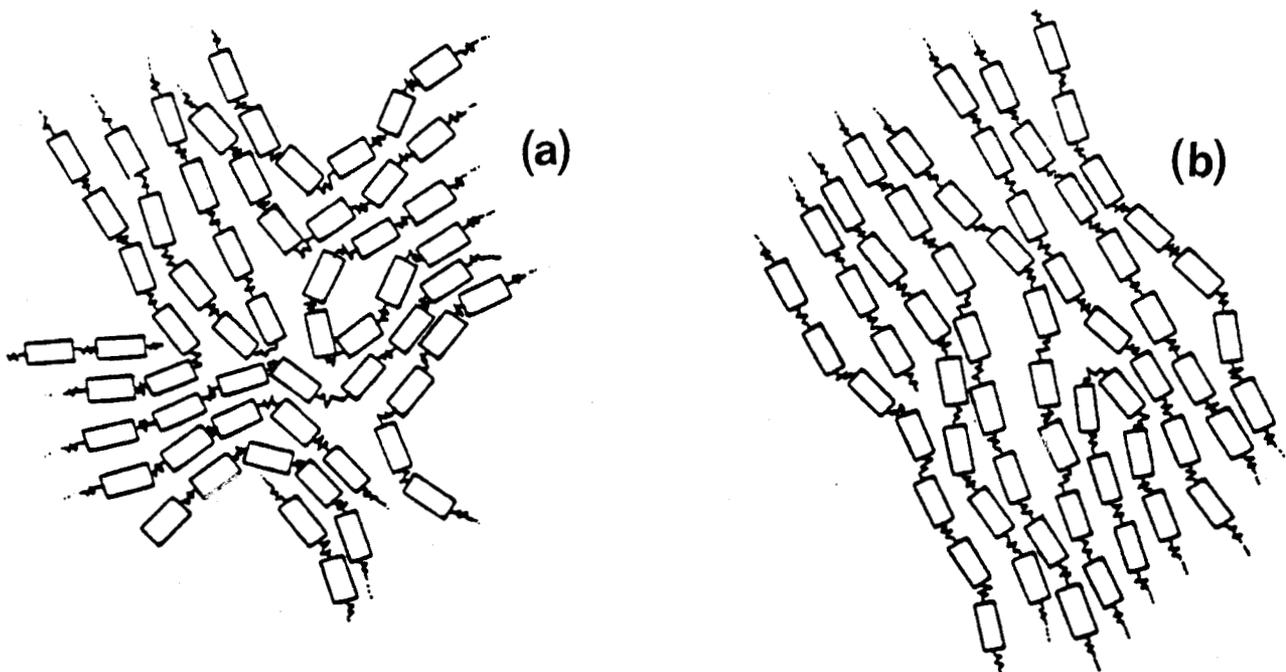


Figure 5.3.. : Structure proposée pour un polymère nématique

(a) non orienté

(b) orienté dans un champ magnétique

### 5.1.6. Applications

Actuellement, il semble que les propriétés de ces polymères sous champ électrique soient loin d'être compétitives avec celles des cristaux liquides classiques. Aussi, ne faut-il pas s'attendre à des applications pratiques d'affichage des polymères à chaînes principales. Cependant, ces polymères possèdent des propriétés mécaniques particulièrement élevées. Celles-ci sont largement utilisées dans le domaine des fibres optiques.

## 5.2. POLYMERES MESOMORPHES A CHAINES LATERALES

### 5.2.1. Synthèse

Les polymères mésomorphes à chaînes latérales peuvent être préparés par polymérisation (Figure 5.4.a.) ou modification chimique des polymères classiques (Figure 5.4.b.) :

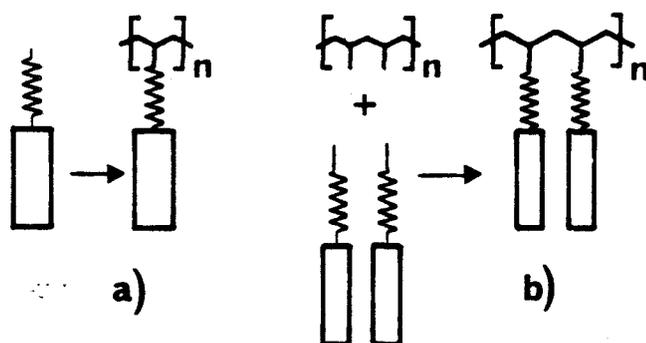


Figure 5.4 : Schéma de principe de la synthèse des polymères mésomorphes à chaînes latérales

La polymérisation est, de loin, le procédé le plus utilisé en raison de sa facilité de mise en oeuvre. Un grand nombre de polymères mésomorphes (polyacrylates, polyméthacrylates [41] et de polychloroacrylates [42]) a été synthétisé par cette méthode.

La seconde méthode de synthèse concerne les polymères réactifs qui peuvent être modifiés en polymères mésomorphes à chaînes latérales en utilisant des monomères mésogènes réactifs convenables [43-49]. Elle est surtout utilisée pour les polysiloxanes [50].

Une autre classe de polymères mésomorphes à substituants latéraux de type "Haltère" a également été préparée [51-53] (Figure 5.5.b).

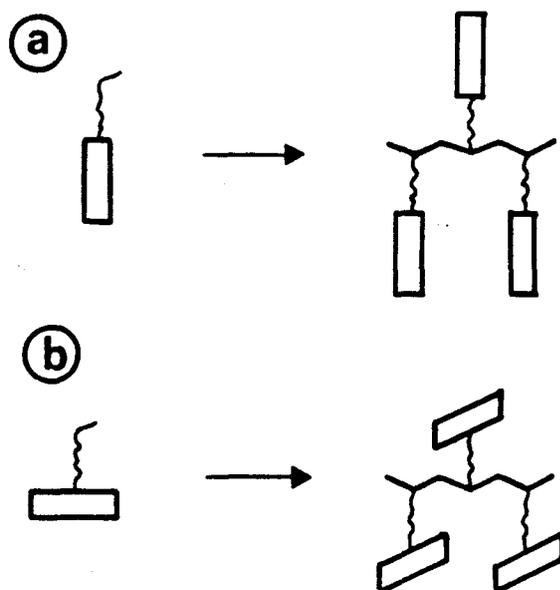


Figure 5.5 : Polymères mésomorphes à groupements mésogènes greffés :

a) conventionnellement (type "peigne")

b) transversalement (type "haltère")

Pour que d'une part, les polymères mésomorphes à chaînes latérales acquièrent une importance commerciale ou que d'autre part, des corrélations structure moléculaire-propriétés mésomorphes puissent être développées, il est impératif qu'une méthode reproductible pour leur synthèse soit disponible [49]. Cependant, les données de la littérature montrent que les polymères de structure identique présentent des températures de transition de phases différentes [54, 55].

### 5.2.2. Caractères généraux de la structure moléculaire :

Deux aspects doivent être pris en compte pour l'obtention d'un polymère mésomorphe à chaînes latérales. D'une part, la chaîne principale du polymère doit montrer une grande mobilité et une tendance statistique à une conformation de chaînes ; d'autre part, les groupements mésogènes doivent naturellement

tendre vers une orientation préférentielle. Les tendances sont conflictuelles et la prédominance d'une de ces tendances va dépendre de la structure moléculaire [56, 57].

Deux conditions extrêmement limites peuvent être considérées conformément à la Figure 5.6 : les groupements mésogènes sont directement couplés à la chaîne (Figure 5.6.a.) ou découplés de la chaîne par un espaceur (Figure 5.6.b.)

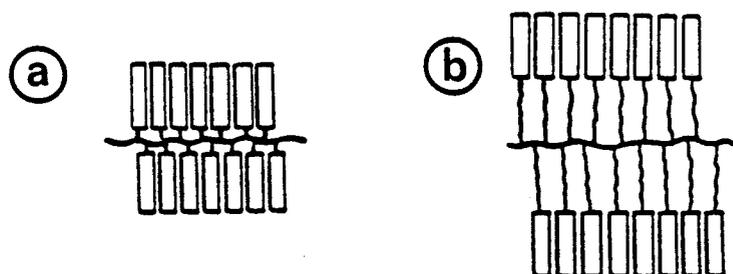


Figure 5.6 : Modèles de la structure moléculaire de polymères mésomorphes à groupements mésogènes latéraux  
a) directement couplés à la chaîne  
b) découplés de la chaîne par l'espaceur

#### 5.2.2.1. Groupements mésogènes couplés à la chaîne

La tendance statistique vers une conformation de chaînes gêne l'orientation anisotrope des groupements mésogènes latéraux, qui, par suite des liaisons covalentes qui les lient à la chaîne principale du polymère ont une mobilité considérablement réduite. Ainsi, dès que les groupements latéraux sont volumineux, l'encombrement stérique est suffisant pour les empêcher de s'aligner parallèlement les uns aux autres. Dans ces conditions, on observera uniquement l'apparition d'un polymère isotrope à l'état fondu [57].

#### 5.2.2.2. Groupements mésogènes découplés de la chaîne

Cette condition naturellement fictive, peut être approximativement obtenue à l'aide d'un espaceur flexible placé entre la chaîne principale du polymère et les groupements mésogènes latéraux ; un tel procédé permet la synthèse systématique des polymères mésomorphes [58-63]. En effet, les degrés de liberté supplémentaires procurés par l'espaceur permettent de découpler le mouvement de la chaîne latérale mésogène à partir de la chaîne principale. Dans

ces conditions, le mouvement de la chaîne principale n'affecte pas l'orientation anisotrope des groupements mésogènes et le polymère aura des propriétés mésomorphes. Nous présentons dans le Tableau 5.2. la structure générale de polymères mésomorphes, à chaînes latérales.

Malgré ce découplage, la chaîne principale se déforme [64] et exerce des contraintes sur l'organisation des groupements mésogènes. Ainsi, il existe un couplage partiel [12, 65] entre la chaîne et les greffons mésogènes. Ce couplage est observé aussi dans le cas des chaînes du type polysiloxane [45, 62, 66-72]. Nous étudierons dans le paragraphe 5.2.4. la conformation de ces polymères mésomorphes à chaînes latérales.

### 5.2.3. Structures des phases

La Figure 5.7. illustre l'arrangement moléculaire dans les phases nématique (N) et smectique (S) obtenu avec ce type de polymères.

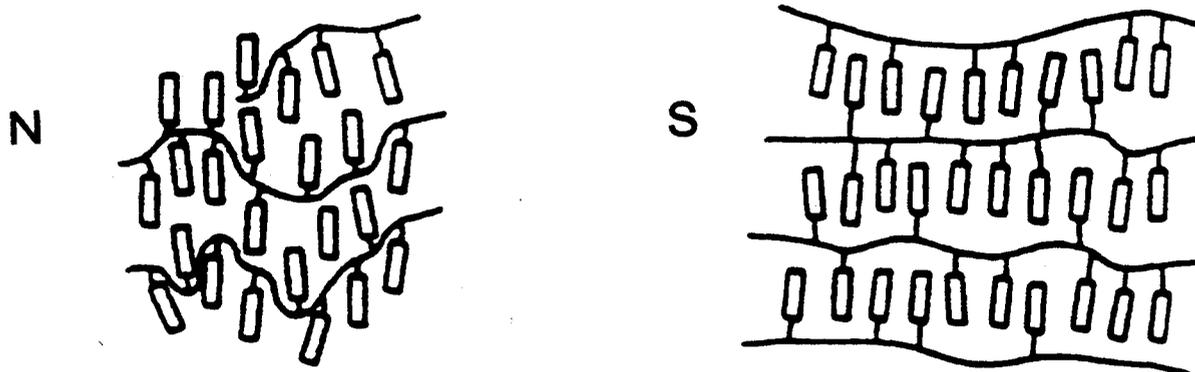


Figure 5.7. : *Ordre structural dans les mésophases des polymères mésomorphes à chaînes latérales (N : nématique, S : smectique)*

Dans l'état nématique, les groupements mésogènes sont en moyenne parallèles entre eux et les chaînes flexibles sont arrangées globalement d'une façon arbitraire [47, 73]. La mésophase smectique est la plus largement étudiée : en effet, la majorité des polymères obtenus se caractérisent par une structure en couches [8, 57, 58, 73]. L'arrangement des groupements mésogènes à l'intérieur des couches peut être localement désordonné ( $S_A, S_C$ ) [8, 48, 57, 58, 74-80] ou présenter un ordre de position à plus ou moins longue distance. Les smectiques plus ordonnés ( $S_E, S_H$ ) sont difficiles à distinguer des états semi-cristallins [81].

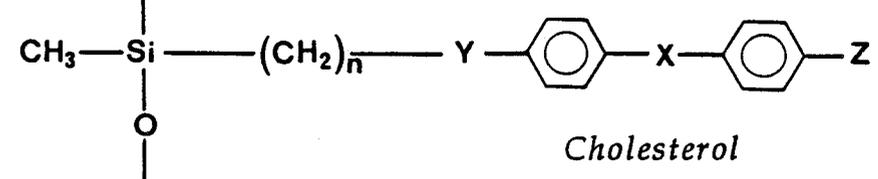
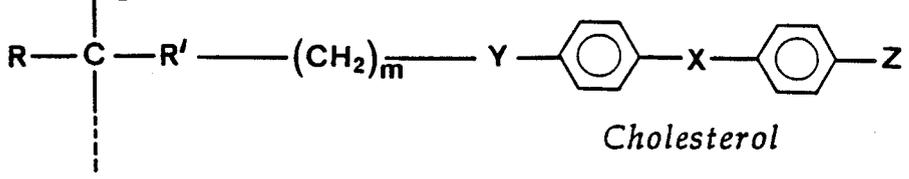
	<u>Chaîne principale</u>	<u>Espaceur flexible</u>	<u>Groupe ment mésogène</u>				
Cas des Polysiloxanes	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 - \text{Si} \\   \\ \text{O} \end{array}$	$-(\text{CH}_2)_n-$	 <p style="text-align: center;"><i>Cholesterol</i></p>				
Cas des polyacrylates et polyméthacrylates	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{R} - \text{C} - \text{R}' \\   \\ \text{---} \end{array}$	$-(\text{CH}_2)_m-$	 <p style="text-align: center;"><i>Cholesterol</i></p>				
	R	R'	n	m	Y	X	Z
avec	H  CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O} \\ \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{NH} \end{array}$	3.....6	1.....14	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O} \\ \text{O} \\    \\ \text{O}-\text{C}- \\ -\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\ \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O} \\ \text{O} \\    \\ \text{O}-\text{C}- \\ \text{O}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \\   \\ \text{O} \end{array}$	H  C <sub>p</sub> H <sub>2p+1</sub>  OC <sub>p</sub> H <sub>2p+1</sub> CN NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN

Tableau 5.2. : Structure moléculaire générale des polymères mésomorphes à chaînes latérales.

Dans la phase smectique, quand les groupements mésogènes sont polaires, ils peuvent former d'autres arrangements en monocouche, bicouche ou partiellement bicouche [81] conformément à la Figure 5.8.

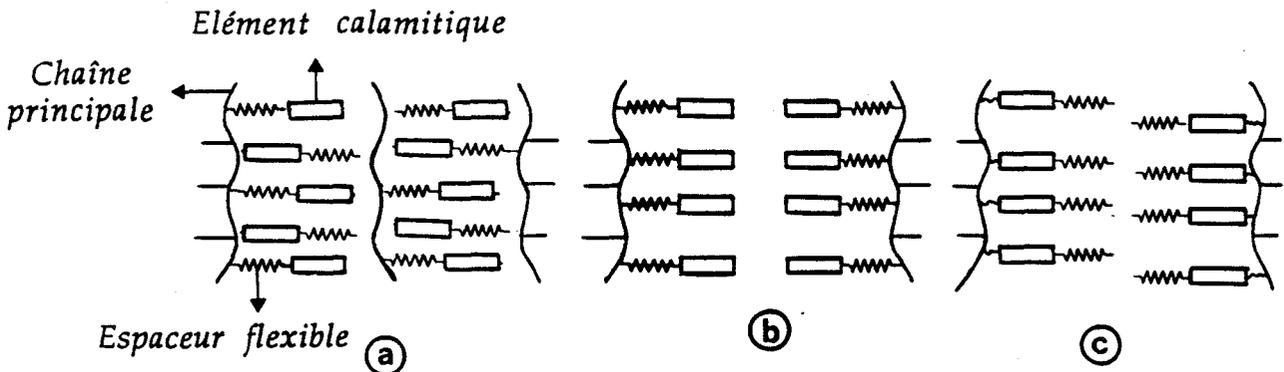


Figure 5.8 : Ordre structural Smectique A des polymères mésomorphes à chaînes latérales de type  
a) monocouche  
b) bicouche  
c) partiellement bicouche

## 5.2.4. Conformation des polymères

### 5.2.4.1. Modèles théoriques

#### 5.2.4.1.1. Phase Nématique

A la place des deux formes "prolate" et "oblate" proposées pour la phase nématique (Figure 5.9) par Wang et Warner [82, 83] dans le modèle à chaîne continue [84-86],

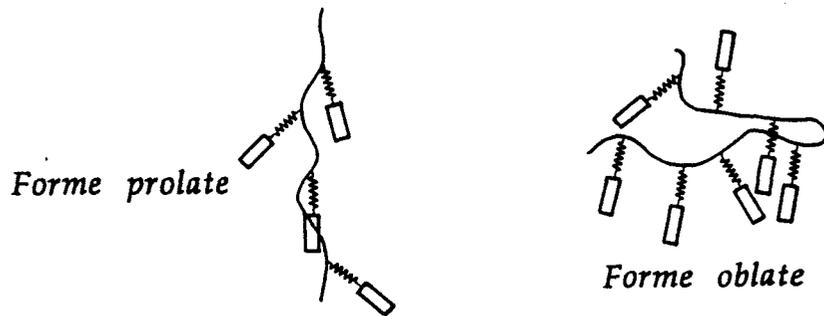


Figure 5.9 : Conformations des polymères en phase Nématique proposées par Wang

Vasilenko [87] suggère dans le modèle du réseau [88-90] trois conformations (Figure 5.10) dans lesquelles les mésogènes localement perpendiculaires à la chaîne, se séparent plus ou moins de la chaîne mais en aucun cas ne s'apparient avec la chaîne principale (comme le proposent Wang et Warner pour la forme "prolate").

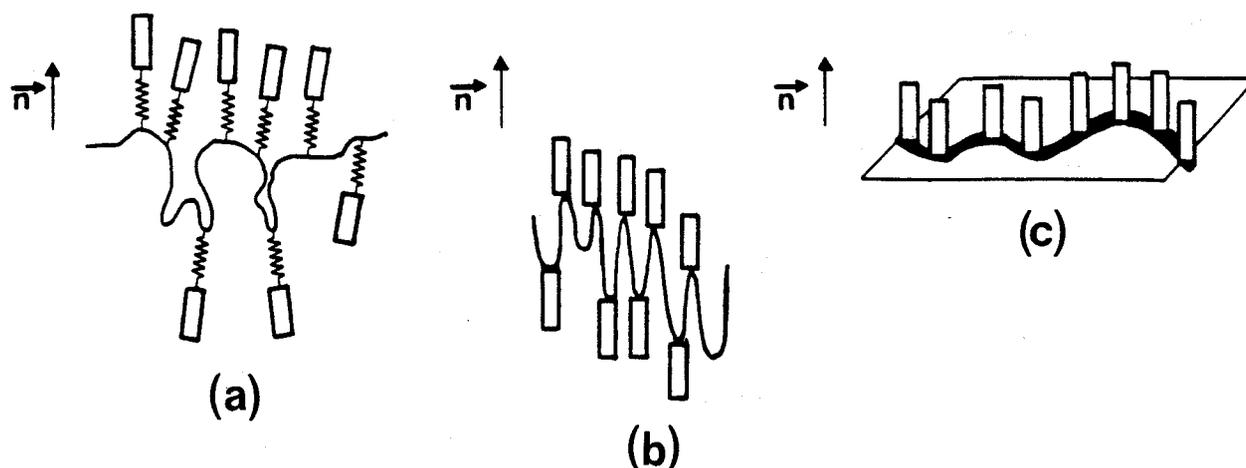


Figure 5.10 : Conformations des polymères en phase Nématique proposées par Vasilenko

Lorsqu'il y a peu de groupements mésogènes sur la chaîne (Figure 5.10.a.), la phase N est faiblement anisotrope et l'orientation de la chaîne principale est très faible ; cette phase correspond au cas où le mésogène est lié à la chaîne par l'intermédiaire d'un espaceur.

La seconde conformation (Figure 5.10.b.) apparaît lorsque le nombre de groupements mésogènes sur la chaîne est plus grand, ce qui correspond à une phase très anisotrope, dans laquelle les mésogènes et la chaîne sont très orientés. Dans le cas où les mésogènes se répètent très fréquemment sur la chaîne, apparaît une nouvelle phase (Figure 5.10.c.), dans laquelle la chaîne est maintenue dans un plan perpendiculaire au directeur  $\vec{n}$ . Les cas (b) et (c) sont prévus lorsque la chaîne est liée aux mésogènes par un espaceur très rigide ou très court.

#### 5.2.4.1.2. Phase Smectique

D'une façon générale, en phase smectique, les groupements mésogènes se trouvent en moyenne parallèles entre eux et plus ou moins perpendiculaires à la chaîne principale.

Des études structurales de quelques polysiloxanes mésomorphes à chaînes latérales en phase  $S_A$  [91] et en phase  $S_B$  [92] montrent que les chaînes principales des polymères sont confinées entre les couches que forment les groupements mésogènes (Figure 5.11).

En effet, lorsque les greffons mésogènes s'ordonnent, ils appliquent à la chaîne des forces susceptibles de la déformer. Ainsi, malgré l'espaceur, la chaîne principale du polymère n'est pas entièrement découplée de l'ordre des groupements mésogènes.

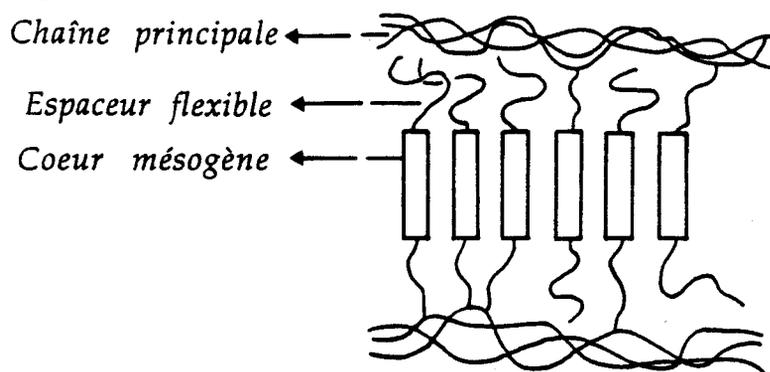


Figure 5.11 : Conformation du polymère mésomorphe à chaînes latérales en phase smectique

Les modèles exposés dans la littérature sont unanimes : en phase smectique, la chaîne se confine et se répartit sur différents niveaux entre les couches de sorte que le passage de la chaîne d'une couche de mésogènes à une autre est rare et peut être considéré comme un défaut [89, 93-95]. Il existe des défauts de deux origines différentes :

- des défauts thermodynamiques dont le nombre varie suivant une loi d'activation ;
- des défauts d'origine cinétique qui proviendraient d'un enchevêtrement des chaînes à travers les couches [96] suite à une diminution trop rapide de la température et à l'établissement simultané de la couche smectique (temps de relaxation trop différents entre les mouvements de la chaîne et ceux des mésogènes).

Une tentative de représentation de ces défauts a été faite par J. Rieger [97] (Figure 5.12).

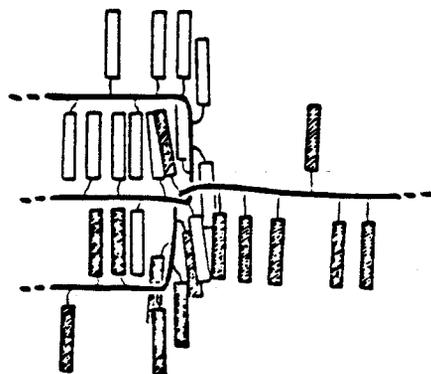


Figure 5.12 : Représentation d'un enchevêtrement de polymères mésomorphes en phase smectique.

Le nombre de ces défauts est indépendant de la température, mais leur formation dépend de l'histoire thermique (refroidissement de l'échantillon, alignements consécutifs). Selon J. Rieger, ces défauts d'enchevêtrements ne se forment qu'à la transition N-S<sub>A</sub>.

J. Rieger [93] envisage pour la phase smectique plusieurs types de conformation de la chaîne supposée confinée à deux dimensions partant de la chaîne libre idéale jusqu'à la chaîne totalement rigide (bâton), par l'intermédiaire de modèles à volume exclu plus ou moins compacts. La chaîne rigide semble être le modèle le plus adapté si l'on se réfère comme l'indique J. Rieger [97], aux études des rayons X aux petits angles [98] et de résonance magnétique nucléaire du deutérium qui montrent que les chaînes principales sont dans un état étiré.

#### 5.2.4.2. Modèles expérimentaux

Les premières déterminations de la conformation de la chaîne principale des polymères mésomorphes à chaînes latérales dans chacune des phases nématique et smectique ont eu lieu en 1985 [99, 100]. Elles montrent, d'après l'anisotropie du signal de diffusion obtenu à partir des expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (seule technique qui puisse donner la conformation des chaînes) que celle-ci est déformée, faiblement en phase nématique, profondément en phase smectique [100]. Une étude récente [64] montre qu'en phase nématique, la chaîne principale peut adopter deux types de conformations :

- soit en ellipsoïde allongé pour lequel la chaîne principale du polymère est en moyenne parallèle à la direction des mésogènes.
- soit en ellipsoïde aplati ; la chaîne principale du polymère est cette fois perpendiculaire à la direction des mésogènes. La seconde conformation provient en fait des fluctuations smectiques présentes dans la phase nématique lorsque celle-ci est suivie d'une phase smectique à basse température.

En phase smectique, la conformation est toujours celle d'un ellipsoïde aplati. Cette conformation globale correspond à une répartition périodique des chaînes polymères entre les strates de cristaux liquides.

Le type de phase smectique -S<sub>A1</sub> ou S<sub>Ad</sub>- a également une influence sur l'anisotropie du polymère, mieux encore à l'intérieur d'un même type de phase (S<sub>A1</sub> en l'occurrence). En effet, pour un même type de phase smectique (S<sub>A1</sub>), un

changement d'organisation moléculaire suffit à modifier l'anisotropie de la chaîne principale du polymère.

## 5.2.5. Structure moléculaire et propriétés mésomorphes

### 5.2.5.1. Influence de la chaîne principale

Les mouvements des chaînes latérales sont corrélés par l'intermédiaire de la chaîne principale, ce qui influe sur les interactions entre groupements mésogènes voisins. Il s'en suit que la flexibilité de la chaîne principale du polymère doit être plus ou moins reliée aux propriétés de la mésophase.

L'évolution des températures de transition vitreuse et des points de clarification montre que le domaine de stabilité thermique de la mésophase est déplacé vers les basses températures quand la flexibilité de la chaîne principale augmente (Tableau 5.3.).

Par ailleurs, la mobilité des segments de la chaîne principale et, par la même, la température de transition vitreuse dépendent, pour une large part, de l'encombrement stérique des chaînes latérales : l'accroissement de la température de transition vitreuse observé quand on passe du polysiloxane linéaire ( $T_G = 140$  K) au dérivé branché ( $T_G = 288$  K) traduit la rigidification de la chaîne principale par suite de l'encombrement stérique des chaînes latérales [101]. Ceci met clairement en évidence l'influence des groupes latéraux qui dénaturent fortement la souplesse de la chaîne principale initiale [64].

Enfin, lorsque la longueur de la chaîne principale (degré de polymérisation) augmente, la température de transition vitreuse tend vers une limite supérieure. On observe de la même façon un déplacement du domaine de stabilité thermique des mésophases vers les hautes températures. Cet effet doit être attribué à une gêne des mouvements de translation et de rotation des chaînes latérales. Dans le cas des polysiloxanes thermotropes, les transitions mésomorphes connaissent également cet effet de palier. Il a été montré [81] que la courbe des points de transition peut être définie à partir d'un nombre  $n$  d'unités  $-(Si-O)-$  à 10. Le palier dépend [102] :

- de la nature de la mésophase étudiée
- des autres éléments de la molécule (mésogène et espaceur).

POLYMERE	TRANSITIONS (K)	$\Delta T(K)$
$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{COO-R}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]$	G 369 N 394 I	25
$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{COO-R}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} \right]$	G 320 N 350 I	30
$\left[ \text{O} - \underset{\text{CH}_2\text{-R}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} \right]$	G 288 N 334 I	46

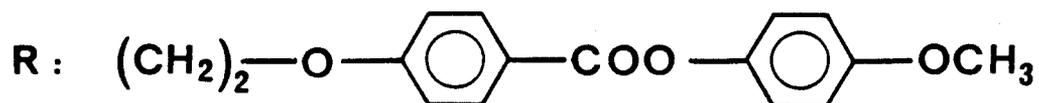


Tableau 5.3. : Influence de la flexibilité de la chaîne principale sur la stabilité thermique des mésophases

### 5.2.5.2. Influence des chaînes latérales

Dans le cas des polymères mésomorphes à chaînes latérales, la mobilité des groupements mésogènes est réduite par le fait qu'ils sont liés à la chaîne principale par des liaisons covalentes. La longueur des espaceurs flexibles régit en grande partie les mouvements d'une part de la chaîne principale et, d'autre part des groupements mésogènes, et par conséquent, le degré d'ordre orientationnel des chaînes latérales. Ainsi, la rotation des groupements mésogènes autour de leur axe principal est d'autant moins gênée que les segments qui les lient à la chaîne principale sont longs. Lorsque l'espaceur n'existe pas, les restrictions stériques en groupements latéraux défavorisent l'alignement de ces groupes conduisant à un effet de frustration (Figure 5.13).

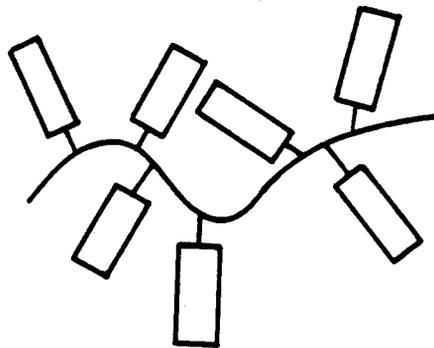


Figure 5.13 : *Alignement des groupements latéraux en absence d'espaceur*

La phase nématique n'est pas observée dans ce cas. Il faut généralement un espaceur de deux à six carbones et un groupe terminal court ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CN}$ ) pour conduire à la mise en évidence d'une phase nématique.

Une augmentation de la longueur des segments flexibles, qui lient les groupements mésogènes à la chaîne principale ou des groupements aliphatiques situés à l'extrémité libre des chaînes latérales conduit préférentiellement à des phases smectiques (Tableaux 5.4 et 5.5.). On pourrait penser que des groupements mésogènes chiraux permettraient d'obtenir des phases cholestériques ; en fait, les homopolymères préparés avec de tels monomères ne présentent que des phases

N <sub>0</sub>	Polymère	Transitions T (K)
1 2	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \cdots\text{CH}_2-\text{C}\cdots \\    \\  \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \\    \\  -(\text{CH}_2)_4-  \end{array}  $	G 361 N 580 I G 324 S 607 I
3 4	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \cdots\text{Si}-\text{O}\cdots \\    \\  (\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \\    \\  -(\text{CH}_2)_4-  \end{array}  $	G 288 N 334 I G 278 S 319 N 381 I
5 6	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \cdots\text{CH}_2-\text{C}\cdots \\    \\  \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \\    \\  -(\text{CH}_2)_6-\text{O}-  \end{array}  $	G - N 551 I G 333 S 398 N 535 I

Tableau 5.4. : Influence de la longueur des ponts flexibles sur la nature et la stabilité thermique des mésophases

N <sub>o</sub>	Polymère	Transitions T (K)
1 2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \dots\text{CH}_2-\text{C}\dots \\   \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \\ \text{---OC}_6\text{H}_{13} \end{array}$	<p>G 369 N 394 I G 410 S 451 I</p>
3 4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \dots\text{CH}_2-\text{C}\dots \\   \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \\ \text{---OC}_6\text{H}_{13} \end{array}$	<p>G 309 N 374 I G 300 S 374 I</p>
5 6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \dots\text{Si}-\text{O}\dots \\   \\ (\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \\ \text{---OC}_6\text{H}_{13} \end{array}$	<p>G 288 N 334 I G 288 S 385 I</p>

Tableau 5.5. : Influence de la longueur des groupements aliphatiques terminaux sur la nature et le domaine de stabilité thermique des mésophases

smectiques (Figure 5.14.a.). Des composés macromoléculaires conduisant par chauffage à des cholestériques ont été néanmoins préparés par copolymérisation. Il suffit en effet d'induire une distorsion suffisante de la structure smectique en utilisant des comonomères de longueur différente (Figure 5.14.b.) soit en prenant comme comonomères une substance chirale et un composé nématogène (Figure 5.15) [101].

Pour ces copolymères, dans l'état fondu à haute température, une phase cholestérique est observée dont les propriétés optiques sont semblables à celles des mésophases du même type de mésogènes conventionnels.

L'introduction des groupements centraux avec différents moments dipôlares peut aussi modifier le type et le domaine de stabilité thermique des mésophases en changeant la nature des interactions intermoléculaires.

#### 5.2.6. Comportement sous l'effet d'un champ

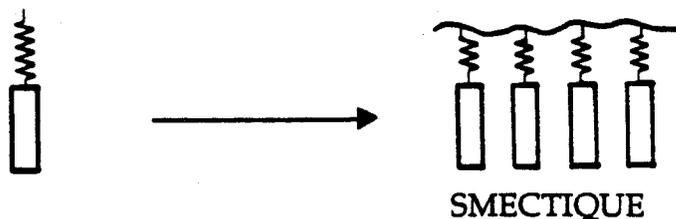
Dans le cas des polymères mésomorphes à groupements mésogènes latéraux, les greffons mésogènes du fait de leur aromaticité sont fortement diamagnétiques. Cette propriété a pour conséquence de rendre possible l'orientation de leur axe moléculaire en direction du champ magnétique appliqué afin de minimiser l'énergie d'interaction magnétique [103, 104]. Cette orientation n'a lieu qu'à des températures inférieures à la température de clarification, température pour laquelle le désordre thermique devient moins important. Par ailleurs, il est plus aisé d'orienter les échantillons en phase nématique qu'en phase smectique car la viscosité des milieux nématique est plus faible [8].

La paramètre d'ordre  $S$  des polymères mésomorphes à chaînes latérales est comparé au paramètre d'ordre correspondant des mésogènes de faible masse moléculaire par des mesures de biréfringence. Il a été montré [105-107] que la variation thermique de  $S$  est identique pour les monomères et les polymères.

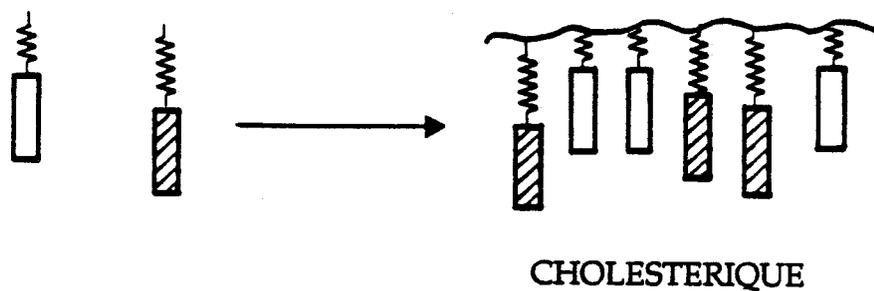
#### 5.2.7. Applications

Tant la texture macroscopique que le paramètre d'ordre des mésophases peuvent être "gelés" dans l'état vitreux, on peut par la suite obtenir des films ayant des propriétés optiques anisotropes (applications potentielles dans le

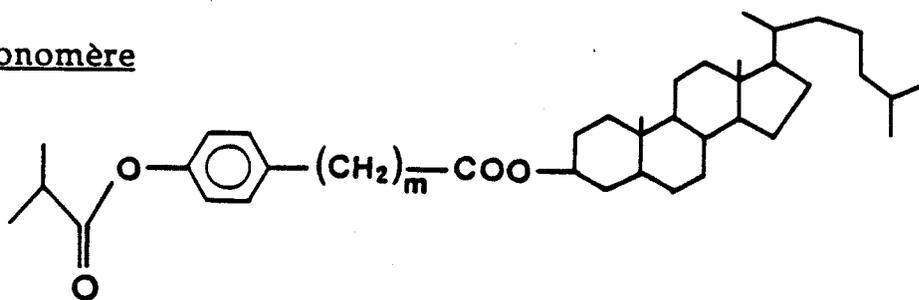
a) HOMOPOLYMERE :



b) COPOLYMERE :



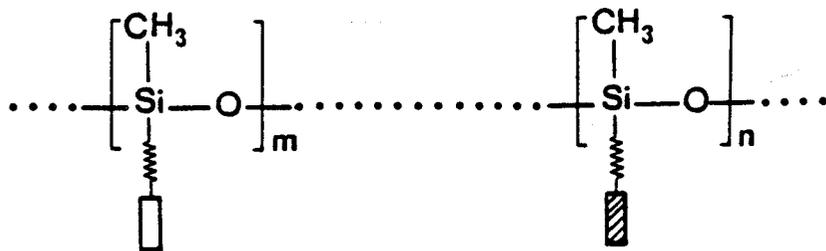
Monomère



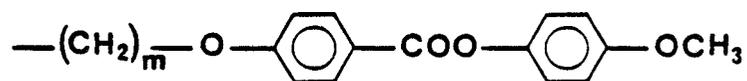
$m = 2, 6, 12$

Figure 5.14 : Influence des greffons mésogènes chiraux sur la nature de la mésophase

- a) les homopolymères conduisent à des phases smectiques
- b) les copolymères de longueur différente conduisent à des phases cholestériques.



~~~~~□ = NEMATOGENE



~~~~~▨ = CHIRAL

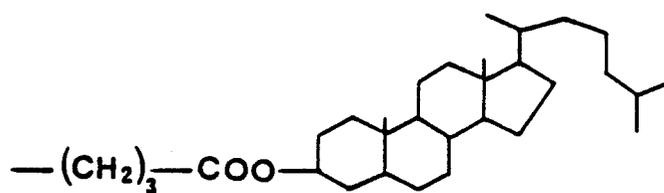


Figure 5.15 : Principe d'obtention des copolymères cholestériques à partir de greffons nématogènes et de greffons chiraux

domaine de l'optique non linéaire). De même, l'étude des phases cholestériques permet d'envisager la préparation de filtres, de réflecteurs.

Enfin, les valeurs de tension seuil et des temps nécessaires à l'orientation des mésophases placées dans un champ électrique étant du même ordre de grandeur que celles des cristaux liquides de bas poids moléculaire [8, 108-110], on peut penser que ces polymères pourront être utilisés dans les dispositifs de visualisation.

### 5.3. COPOLYMERES BIPHASIQUES

#### 5.3.1. Phénomène de séparation de phases dans les copolymères

La séparation de phases est un phénomène très connu dans les mélanges des polymères. En l'absence d'interactions favorables entre chaînes de nature chimique différente, la plupart des mélanges de polymères sont incompatibles, ceci se traduit par une démixtion totale des deux espèces. Dans le cas des systèmes présentant de fortes interactions favorables, la miscibilité est possible sur une plage de composition plus ou moins large selon les mélanges considérés. Alors que dans les mélanges de polymères, la séparation de phases peut être considérée comme une étape initiale du processus de démixtion par décomposition spinodale [111], la liaison chimique des différentes unités ou blocs composant certains polymères empêche la séparation de phases macroscopique habituelle. Une situation analogue est observée dans les mésophases lyotropes lamellaires de surfactants ou dans les couches lipidiques [112]. Une analogie entre les cristaux liquides lyotropes et les copolymères biphasiques peut être faite où la chaîne siloxane est considérée comme diluant et les groupements mésogènes comme soluté.

#### 5.3.2. Paramètres affectant le comportement biphasique

Les paramètres affectant le comportement biphasique des copolymères présentant un phénomène de séparation de phases sont décrits succinctement dans ce paragraphe ; ils sont étudiés en détail dans les références [112-116].

### 5.3.2.1. Paramètres de solubilité

Alors que les valeurs des paramètres de solubilité pour le groupement mésogène et la chaîne principale doivent être considérées dans le contexte d'autres paramètres physiques, c'est néanmoins une indication qui permet de savoir si une biphasé se formera. La différence entre les paramètres de solubilité doit être suffisamment grande pour supposer que le système ait une séparation de phases. En l'absence d'une différence suffisante pour les paramètres de solubilité, les groupements restent dissouts dans la matrice polymère.

### 5.3.2.2. Structure moléculaire

#### 5.3.2.2.1. Longueur de la chaîne principale

Dans le cas des polymères mésomorphes habituels, la concentration en groupements mésogènes conditionne l'existence d'une mésophase homogène. Pour des faibles concentrations en groupements mésogènes, certains copolymères peuvent présenter deux phases, l'une regroupant les chaînes et l'autre regroupant les greffons mésogènes. Ces derniers peuvent cristalliser ou former une structure mésomorphe. L'obtention des mésophases dépend de la concentration relative des mésogènes par rapport au poids moléculaire de la chaîne principale. Celle-ci agit comme diluant en réduisant la concentration des substances mésogènes. Il existe deux valeurs critiques du poids moléculaire de la chaîne principale entre lesquelles un comportement mésomorphe peut être obtenu. En dessous d'une certaine valeur, les groupements mésogènes peuvent cristalliser. Au-dessus d'une autre valeur critique le polymère présente une seule phase.

#### 5.3.2.2.2. Nature de l'espaceur

Dans le cas des polymères biphasiques, la nature de l'espaceur conditionne la possibilité pour les groupements mésogènes, de cristalliser ou former une structure mésomorphe. Certains résultats laissent supposer qu'un espaceur plus flexible réduit la probabilité des groupements mésogènes de cristalliser indépendamment de l'état de séparation de phases.

#### 5.3.2.2.3. Position des groupements mésogènes sur la chaîne

La structure moléculaire où les groupements mésogènes sont placés au bout des chaînes permet l'apparition d'une seconde phase plus facilement que lorsque les groupements mésogènes sont attachés comme des groupements latéraux.

Ces polymères linéaires présentent un comportement mésomorphe biphasique à des concentrations de mésogènes beaucoup plus faibles que celles obtenues pour les copolymères à chaînes latérales. De plus, il ne semble pas indispensable que l'espaceur soit long pour découpler les mouvements de la chaîne principale et des groupements mésogènes et conduire à des phénomènes de séparation de phases.

## REFERENCES DE L'ANNEXE

- [1] C. Ober, J.I. Jin and R.W. Lenz  
Polym. J., 14 (1982) 9
- [2] R.W. Lenz and K.A. Feichtinger  
Am. Chem. Soc. Polym. prepr., 20(1979) 78
- [3] C. Ober, R.W. Lenz, G. Galli and E. Chiellini  
Macromolecules, 16 (1983) 1034
- [4] R.W. Lenz, J.I. Jin and K.A. Feichtinger  
Polymer, 24 (1983) 327
- [5] R.W. Lenz  
J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed., 11 (1973) 2927  
Makromol. Chem. Rapid. Commun., 4 (1983) 49
- [6] W. J. Jackson  
Macromolecules, 16 (1983) 1027
- [7] A. Blumstein  
Macromolecules, 10 (1977) 872
- [8] H. Finkelmann, D. Naegle, H. Ringsdorf  
Makromol. Chem., 180 (1979) 803
- [9] J.I. Jin, S. Antoun, C. Ober., R.W. Lenz  
Br. Polym. J., 12 (1980) 132
- [10] R.W. Lenz, J.I. Jin  
Macromolecules 14, (1981) 1405
- [11] Y.B. Amerik, B.A. Krentsel  
J. Polym. Sci. part c, 16 (1967) 1383

- [12] H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff  
Makromol. chem., 179 (1978) 273
- [13] M. Droscher  
Makromol. Chem., 181 (1980) 789
- [14] M. Droscher  
J. Appl. Polym. Sci, Appl. Polym. Symp., 36 (1981) 21
- [15] W.J. Jackson  
Br. Polym. J., 12 (1980) 154
- [16] Y. Kimura, N. Sugihara, I. Taniguchi  
Macromolecules 16 (1983) 1023
- [17] "Mesomorphic order in polymers"  
in "ACS symposium series", edited by A. Blumstein  
ACS, Washington D.C., 74 (1978)
- [18] M. Baccareda, P.L. Magagnini, G. Pizzirani, P. Giust  
J. Polym. Sci, polym. Lett. 9(1971) 303
- [19] A. Roviello, A. Sirigu  
J. Polym. Sci, polym. Lett., 13 (1975) 455
- [20] A. Blumstein, K.N. Sivaramakrishnan, S.B. Clough,  
R.B. Blumstein  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Letters), 49 (1979) 255
- [21] A.C. Griffin, S.J. Havens  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett), 49 (1979) 239
- [22] V.P. Schibaev, N.A. Plate  
Vysokomol. Soedin, A 19 (1977) 923
- [23] S.M. Aharoni  
J. Polym. Sci, polym. Phys. Ed., 18 (1980) 1303

- [24] P.G. de Gennes  
C.R. Acad. Sci, (Paris), B 281 (1975) 101
- [25] V.P. Schibaev, Y.S. Freidzon, N.A. Plate  
USSR inventors certificate 525 (1975) 709
- [26] N.A. Plate  
Int. Symp. Makromol. Chem. Tashkant, 1 (1978) 55
- [27] Y.S. Freidzon, V.P. Schibaev, I.M. Agranavitch,  
N.A. Plate  
Vysokomol. Soedin, A 20 (1978) 2601
- [28] V.P. Schibaev, N.A. Plate, Y.S. Freidzon  
J. Polym. Sci, polym. Chem. Ed., 17 (1979) 1655
- [29] A. Roviello, A. Sirigu  
Eur. Polym. J., 15 (1979) 61, 423
- [30] A. Roviello, A. Sirigu  
Makromol. Chem., 180 (1979) 2543
- [31] A. Roviello, A. Sirigu  
Makromol. Chem., 181 (1980) 1799
- [32] C. Aguilera, H. Ringsdorf, A. Schneller, R. Zentel  
Polym. prepr., 3 (1980) 306
- [33] S. Antoun, R.W. Lenz, J.I. Jin  
J. Polym. Sci, polym. chem. Ed, 19 (1981) 1901
- [34] A. Blumstein, S. Vilasagar, S. Pourathnam, S.B. Clough,  
R.B. Blumstein, G. Maret  
J. Polym. Sci ; polym. Phys. Ed., 20 (1982) 877
- [35] C. Noël, F. Lauprêtre, C. Friedrich, B. Fayolle, L. Bosio  
Polymer, 25 (1984) 808

- [36] L. Strzelecki, D.V. Luyen  
Eur. Polym. J., 16 (1980) 299
- [37] D.V. Luyen, L. Strzelecki  
Eur. Polym. J., 16 (1980) 303
- [38] B.W. Jo, J.I. Jin and R.W. Lenz  
Eur. Polym. J., 18 (1982) 233
- [39] C. Noël  
Cours de formation continue- Université de Bordeaux
- [40] L. Liebert, L. Strzelecki, D.V. Luyen, A.M. Levelut  
Eur. Polym. J., 17 (1981) 71
- [41] V.P. Schibaev, S.G. Kostromin, N.A. Plate  
Eur. Polym. J., 18 (1982) 651
- [42] R. Zentel, H. Ringsdorf  
Makromol. Chem., 5 (1984) 393
- [43] V.P. Schibaev, V.M. Moiseenko, N.A. Plate  
Makromol. Chem., 181 (1980) 1381
- [44] V. P. Schibaev, N.A. Plate  
Makromol. Chem., 181 (1980) 1393
- [45] H. Finkelmann, G. Rehage  
Makromol. Chem., 1 (1980) 31
- [46] V.P. Schibaev, Y.S. Freidzon, N.A. Plate  
Vysokomol. Soedin., 20 (1978) 82
- [47] V.P. Schibaev, V.M. Moiseenko, Y.S. Freidzon, N.A. Plate  
Eur. Polym. J., 12 (1980) 277

- [48] N.A. Plate, V.P. Schibaev  
J. Polym. Sci ; Polym. Symp., 1 (1980) 67
- [49] G.W. Gray, D. Lacey, G. Nestor, M.S. White  
Makromol. Chem., 7 (1986) 71
- [50] N.A. Plate, V.P. Schibaev  
Makromol. Rev., 8 (1974) 117
- [51] W. Weissflog, D. Demus  
Cryst. Res and Technol, 19 (1984) 55
- [52] Qi-Feng Zhou, Hui-Min Li, Xin-De Feng  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 155 (1988) 73
- [53] P. Keller, F. Hardouin, M. Mauzac, M.F. Achard  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 155 (1988) 171
- [54] P.A. Gemmel, G.W. Gray, D. Lacey  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 122 (1985) 205
- [55] H. Ringsdorf, A. Schneller  
Makromol. Chem., 3 (1982) 557
- [56] K. Hans, P. Zugenmaier  
Liquid. Crystals., 8 (1990) 95
- [57] H. Finkelmann  
Liquid Crystals of one-and-two dimensional order  
Spring-Verlag, Berlin, (1980)
- [58] A. Blumstein, E.C. Hsu  
"Liquid crystalline order in polymers with mesogenic side groups", in  
Liquid Crystalline order in polymers (A. Blumstein, ed),  
Academic, New-York, (1978) 105

- [59] P.G. de Gennes  
the physics of Liquid crystals  
Ed. Oxford, (1975) 326
- [60] H. Finkelmann, M. Happ, M. Portugall, H. Ringsdorf  
Makromol. chem., 179 (1978) 2541
- [61] V.P. Schibaev, V.M. Moiseenko, Y.S. Freidzon, N.A. Plate  
Eur. Polym. J. 16 (1980) 2777
- [62] H. Finkelmann, G. Rehage  
Makromol. chem. 1, (1980) 733
- [63] H. Stevens, G. Rehage, H. Finkelmann  
Macromolecules, 17 (1984) 851
- [64] L. Noirez  
Thèse (1989) Orsay
- [65] H. Ringsdorf, M. Portugall, R. Zentel  
Makromol. chem., 183 (1982) 2311
- [66] H. Ringsdorf, A. Schneller  
Br. Polym. J., 13 (1981) 43
- [67] H. Finkelmann, H.J. Koch, G. Rehage  
Makromol. chem., 2 (1981) 317
- [68] H. Finkelmann, D. Day  
Makromol. Chem., 180 (1979) 2667
- [69] N.A. Plate, H. Kresse, K. Sauer, D. Demus  
Makromol. Chem., 2 (1981) 305
- [70] I.I. Konstantinov, A.A. Sitnov, V.S. Grebnera  
Y.B. Amerik  
Eur. Polym. J. 19 (1983) 327

- [71] J. Springer, F.W. Weigett  
Makromol. chem., 184 (1983) 2635
- [73] V.P. Schibaev  
Adv. Liq. Cryst. Res and Appl., 2 (1980) 828
- [74] G. Hardy, F. Cser and K. Nytrai  
Isr. J. Chem., 18 (1979) 233
- [75] K. Nytrai, F. Cser and G. Hardy  
Acta. Chim. Sci. Hung., 102 (1979) 361
- [76] F. Cser, K. Nytrai, E. Seyfried and G. Hardy  
Eur. Polym. J., 13 (1977) 679
- [77] J.H. Wendorff, H. Finkelmann and H. Ringsdorf  
Ann. Chem. Soc., polym. prep., 18 (1977) 12
- [78] S.B. Clough, A. Blumstein and A. de Vries  
Ann. Chem. Soc., polym. prepr., 18 (1977) 1
- [79] Y.S. Lipatov, V.V. Tsukruk, V.V. Schilov,  
I.I. Konstantinov and Y.B. Amerik  
Vysokomol. Soedin., Sci. B, 25 (1983) 820
- [80] V.V. Tsukruk, V.V. Schilov, Y.S. Lipatov,  
I.I. Konstantinov and Y.B. Amerik  
Acta. polym., 33 (1982) 63
- [81] M. Gordon, N.A. Plate  
"Advances in polymer Science"  
Vols 59 and 60/61, Spring-Verlag, Berlin (1984)
- [82] X.J. Wang, M. Warner  
J. Phys. A, Math. Gen., 20 (1987) 713

- [83] W. Renz, M. Warner  
Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 1268
- [84] N. Saito, K. Takahashi, Y. Yunoki  
J. Phys. Soc. Jpn, 22/1 (1967) 219
- [85] F. Jähnig  
J. Chem. Phys., 70 (1979) 3279
- [86] O. Kratky, G. Porod  
Rec. Trav. Chem., 68 (1949) 1106
- [87] S.V. Vasilenko, V.P. Schibaev, A.R. Khokhlov  
Makromol. Chem., 186 (1985) 1951
- [88] P.J. Flory  
J. Chem. Phys., 10 (1942) 51
- [89] P.J. Flory, W.R. Krigbaum  
Annual Review of physical chemistry, 2 (1951) 383
- [90] M.L. Huggins  
J. Phys. Chem., 46 (1942) 151
- [91] P. Davidson, A.M. Levelut, M.F. Achard, F. Hardouin  
Liquid crystals, 4 (1989) 561
- [92] P. Davidson, A.M. Levelut  
J. Phys. France, 50 (1989) 2415
- [93] J. Rieger  
J. Phys. France, 49 (1988) 1615
- [94] V.P. Schibaev  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 155 (1988) 189

- [95] P. Davidson, A.M. Levelut  
J. Phys. France, 49 (1988) 689
- [96] S. Lifson  
J. chem. phys., 43 (1951) 1591
- [97] J. Rieger  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 155 (1988) 253
- [98] P. Zugenmaier, J. Mügge  
Liquid crystalline polymers  
Ed L.L. chapoy (Londres) (1985)
- [99] P. Keller, B. Carvalho, J.P. Cotton, M. Lambert  
F. Moussa, G. Pepy  
J. Phys. Lett., 46 (1985) 1065
- [100] R.G. Kirste, H. G. Ohm  
Makromol. chem., 6 (1985) 179
- [101] S.K. Varshney  
Makromol. chem. phys., C26 (4) (1986) 551
- [102] H. Stevens, G. Rehage, H. Finkelmann  
Macromolecules, 17 (1984) 851
- [103] W. Garvish, M.G. Breeton, E.W. Fischer  
Polym. Bull., 4 (1981) 687
- [104] J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux,  
J. Higgins, G. Janninck, J. des Cloizeaux, R. Ober, C. Picot  
Macromolecules, 7 (1974) 683
- [105] H. Finkelmann, H. Bentack, G. Rehage  
Journal de chimie physique, 80 (1983) 163

- [106] H. Geib, B. Hisgen, U. Pischorn, H. Ringsdorf, H.W. Spiess  
J. Ann. Chem. Soc., 104 (1982) 917
- [107] G. Kothe, K-H Wabmer, E. Ohmes, M. Portugall,  
H. Ringsdorf  
Makromol. chem., 3 (1982) 281
- [108] H. Ringsdorf and R. Zentel  
Makromol. Chem., 183 (1982) 1245
- [109] R.V. Talroze, S.G. Kostromin, V.P. Schibaev, N.A. Plate,  
H. Kresse, K. Sauer, D. Demus  
Makromol. chem ; rapid. Commun., 2 (1981) 305
- [110] J.D. Margerum, L.J. Miller  
J. Colloid interface Sci., 58 (1977) 559
- [111] A. Nakai, T. Schiwaku, H. Hasegawa, T. Haschimoto  
Macromolecules, 19 (1986) 3008
- [112] R.C. Allen, G.L. Wilkes, I. Yilgor, D. Wu, J.E. Mc Grath  
Makromol. chem., 187 (1986) 2909
- [113] F. Kuschel, A. Mädicke, S. Diele, H. Utschick,  
B. Hisgen and R. Ringsdorf  
Polym. Bull., 23 (4) (1990) 373
- [114] C.S. Hsu, V. Percec  
Polym. Bull. (Berlin), 18 (1987) 91
- [115] S. Westphal, S. Diele, A. Mädicke, F. Kuschel, U. Scheim,  
K. Rühlmann, B. Hisgen, H. Ringsdorf  
Makromol. Chem. ; Rapid. Commun., 9 (1988) 489
- [116] C.S. Hsu, V. Percec  
Makromol. chem., 188 (1987) 331

## ABREVIATIONS ET SYMBOLES

|                   |  |
|-------------------|--|
| AC                | : acide cinnamique (page 22)   |
| ACCA              | : acide cyano-cinnamylidène acétique (page 22)   |
| AGE               | : allylglycidyléther (page 23)   |
| E(AC)             | : cinnamate d'allyloxy-3 hydroxy-3 hydroxy-2 propyle. (page 30)  |
| E (ACCA-VS)       | : Ester portant une fonction vinylique terminale silicée (page 33)   |
| $P_q^0$           | : polysiloxanes à fonction $Si-H$ (page 23)  |
| $P_q^1$           | : polysiloxanes $P_q^0$ fonctionnalisés par l'A.G.E. (page 23)   |
| $P_q^2$           | : polysiloxanes $P_q^1$ fonctionnalisés par réaction époxy-carboxy (page 23)   |
| $P_q^3$           | : polysiloxanes obtenus après acétylation des polymères $P_q^2$ (page 23)  |
| $\overline{DP}_n$ | : Degré de polymérisation  |
|                   | Les $\overline{DP}_n$ qui seront mentionnés dans l'exposé correspondent au nombre moyen des différents motifs - ( - Si - O - ) - constituant la chaîne polysiloxane. |
| $\tau$            | : Taux de fonctionnalisation   |
| D.O.              | : Densité optique  |
| A.T.M             | : Analyse Thermomicroscopique  |
| A.E.D             | : Analyse Enthalpique Différentielle   |
| A.T.B             | : Analyse Thermobarométrique   |
| CP                | : Chaîne principale  |
| G.L.              | : Groupement latéral   |
| S                 | : Smectique  |
| Sg                | : Smectique gelé   |
| $T_G$             | : Température de transition Vitreuse   |
| $T_c$             | : Température de clarification   |
| I                 | : Isotrope   |
| M                 | : Mésophase  |

N.B : Les numéros de page font référence aux formes développées des formules chimiques des composés.

# GLOSSAIRE

- Conformation : Structure d'une molécule correspondant à l'une des dispositions des atomes pouvant effectuer des rotations autour des liaisons chimiques simples. On peut dire que c'est la manière dont sont assemblées les différentes parties d'une molécule.
- Copolymère : Un copolymère est une macromolécule qui comporte dans sa chaîne des motifs de deux espèces chimiques différentes. Il est obtenu par copolymérisation. Selon les positions relatives des motifs, on distingue les copolymères statistiques, alternés, séquencés et greffés.
- Copolymères statistiques : C'est le cas où la répartition des motifs le long de la chaîne se fait au hasard.
- Degré de polymérisation : Le degré de polymérisation d'une macromolécule est le nombre de motifs de répétition qu'elle possède. C'est le nombre d'unités monomères par chaîne. Dans un échantillon donné, ce nombre est variable d'une chaîne à l'autre.
- Densité optique : Absorbance
- Dimérisation : Réaction conduisant à la formation d'un corps à partir de deux molécules de départ identiques.
- Espaceur : Ensemble de liaisons covalentes permettant de relier les chaînes entre elles.  
Les réactions de pontage permettent de passer des macromolécules linéaires à des macromolécules tridimensionnelles.

|  |  |
|--|--|
| <u>Estérification</u> :                | Action d'un acide carboxylique sur un alcool, qui aboutit à un ester. Estérifier → transformer en ester.   |
| <u>Homopolymère</u> :                  | Un homopolymère est une macromolécule qui ne possède qu'une seule sorte de motif de répétition dans sa chaîne. Il est formé par la répétition d'une seule unité de base.                                   |
| <u>Hydrosilylation d'une oléfine</u> : | Réaction qui consiste à ajouter Si-H sur R-CH = CH <sub>2</sub> (oléfine). Ça sert à fonctionnaliser les silicones.  |
| <u>Photochimie</u> :                   | Science des réactions chimiques produites par la lumière. C'est l'étude des réactions chimiques dans lesquelles l'énergie nécessaire à l'activation des molécules réagissantes est fournie par la lumière. |
| <u>Photodimérisation</u> :             | Utilisation de la photochimie pour avoir une réaction de dimérisation.   |
| <u>Photorésistant</u> :                | Se dit des corps dont la résistance électrique varie avec l'intensité de la lumière qui les frappe, et qui servent dans les cellules photorésistantes.   |
| <u>Photoréticulation</u> :             | Utilisation de la photochimie pour former un réseau.   |
| <u>Photosensibilité</u> :              | Variation de la composition chimique d'un corps sous l'action de radiations électromagnétiques   |
| <u>Réticulation</u> :                  | Formation d'un réseau  |
| <u>Taux de fonctionnalisation</u> :    | Fraction molaire d'unités de la chaîne principale portant une fonction donnée.   |

MOTS CLES :

- ‡ Polysiloxanes
- ‡ Cristaux liquides
- ‡ Photoréactivité
- ‡ Thermophysique
- ‡ Séparation de phases

## RESUME

Des études de réactivité photochimique de nouveaux polysiloxanes à groupements rigides latéraux photosensibles ont montré une conversion "quasi idéale" des groupements photosensibles et une bonne réversibilité, et indiqué en particulier que la cinétique de photoréaction est peu sensible à l'effet de concentration moyenne en groupements réactifs. Afin d'expliquer ce comportement, suggérant l'existence de microdomaines organisés, une caractérisation thermophysique réalisée principalement par analyse thermomicroscopique, analyse enthalpique différentielle et analyse thermodiffractométrique a été entreprise. Un composé connu présentant deux mésophases smectiques a été d'abord analysé et a servi de base pour la reconnaissance des phases et des transitions. Les résultats des études dynamiques et structurales menées à l'aide des différentes méthodes d'analyses sur les polymères photosensibles montrent que ces matériaux présentent une séparation de phases due principalement à la faible compatibilité entre les motifs flexibles des chaînes principales et les groupements latéraux de nature rigide et pôlaire. Ces derniers s'assemblent avec une partie des chaînes et s'ordonnent en microphases liquides cristallines indépendamment de l'autre partie des chaînes ségréguées. La répartition particulière des groupements photosensibles suggérée par l'examen de leur photoréactivité est confirmée et précisée par ces études thermophysiques. Les microdomaines organisés sont de type smectique. Ils ne présentent cependant que des corrélations de courte portée en raison du désordre chimique inhérent à la structure primaire des polymères fonctionnalisés. En outre, ces études ont montré que l'ordre structural du matériau est d'autant plus grand que la fonctionnalité est importante.

## ABSTRACT

Studies of the photochemical reactivity of new polysiloxanes containing dimerizable side groups have shown a near complete conversion of the pendant chromophores and a good reversibility of the [2+2] cycloaddition reaction. Moreover, these studies have pointed out that the photoreaction kinetics is not very sensitive to average concentration effects in photoreactive groups. In order to explain this behaviour that suggests the existence of organized microdomains, thermophysical characterization was undertaken by thermo optical analysis, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction experiments. First of all well-known component exhibiting two smectic mesophases was studied and then used as a reference for the identification of the phases and the transitions. Dynamic and structural studies performed with these different methods of analysis on the photosensitive polymers show that these materials display a phase separative mainly due to the poor compatibility between the silicone segments of the main chain and the rigid polar side groups. The pendant rigid groups mix with part of the main chain and organize themselves in liquid crystal microphases freely from the other part of the segregated chains. The thermophysical studies confirm the peculiar distribution of these photosensitive groups that was suggested by their reactivity studies. The organized microdomains are smectic. However, they exhibit only short-range correlations due to the chemical disorder inherent to the primary structure of the functionalized polymers. Moreover, these studies show that the structural arrangement of these materials is all the more important as the functionality is important.