

**NOUVEAUX COMPOSITES DE CRISTAUX LIQUIDES/POLYMÈRES**

**par**

**Yanick Chénard**

**mémoire présenté au Département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)**

**FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

**Sherbrooke, Québec, Canada, septembre 2000**

III-1349



**National Library  
of Canada**

**Acquisitions and  
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

**Bibliothèque nationale  
du Canada**

**Acquisitions et  
services bibliographiques**

**395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

**The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.**

**The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.**

**L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.**

**L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.**

0-612-67700-1

**Canada**

## SOMMAIRE

Cette étude a comme objectifs de préparer et d'analyser de nouveaux composites formés de polymères et de cristaux liquides. Deux types de composites ont été étudiés, soit un système de cristaux liquides stabilisés par un réseau de polymère (CLSPs) et un système de cristaux liquides discotiques dispersés dans une matrice de polymère (CLDDPs).

Le but ultime concernant le premier système était de préparer des gels anisotropes de cristaux liquides. Pour ce faire, nous avons développé une nouvelle méthode pour préparer ces derniers. Cette méthode consiste à polymériser sous une lumière polarisée linéairement un monomère (acrylate-6) contenant des groupements azobenzènes. L'acrylate-6 est un diacrylate non-mésogénique portant des groupements azobenzènes qui a été synthétisé dans nos laboratoires. Les groupements azobenzènes ont la particularité de s'aligner lorsqu'ils sont soumis à une lumière polarisée linéairement. Ces groupements subissent une isomérisation *trans-cis*, photoinduite sous l'irradiation, qui est suivie d'une isomérisation thermique *cis-trans*. Chaque cycle *trans-cis-trans* induit un changement d'orientation du moment de transition et ainsi, après de nombreux cycles, les groupements azobenzènes ont tendance à s'aligner perpendiculairement à la polarisation de la lumière. Cet alignement du monomère peut induire une orientation des molécules du cristal liquide dans la même direction. Puis, en polymérisant le monomère orienté, un réseau anisotrope est formé et stabilise l'orientation du cristal liquide. Les cristaux liquides utilisés ont été le E7 et le BL006 qui sont des cristaux liquides nématiques. L'orientation de ces gels anisotropes a été vérifiée principalement par dichroïsme IR, mais aussi à l'aide d'un microscope polarisant, par dichroïsme UV et aussi à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). La stabilisation de l'orientation du cristal liquide par le réseau d'azobenzène a été confirmée en effectuant plusieurs cycles de chauffage dans l'état isotrope du cristal liquide suivi d'un refroidissement dans l'état nématique. On a constaté que l'orientation du cristal liquide se perdait lors du chauffage et qu'elle était retrouvée lors du refroidissement. Un des plus importants avantages de notre méthode de préparation de gels anisotropes est que, contrairement aux méthodes habituelles utilisant des effets de surface ou des champs magnétiques ou électriques pour aligner les

molécules, il nous est possible de polymériser notre monomère dans un milieu isotrope ( $T > T_{ni}$ ). De plus, cette méthode permet d'établir précisément la zone que l'on veut orienter, c'est-à-dire que l'on peut créer différents motifs sur les échantillons.

Le deuxième système étudié était composé d'un cristal liquide discotique synthétisé dans notre laboratoire, soit l'hexa-n-octanoate du rufigallol (RHO) et des trois matrices de polymères suivantes : le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polyméthacrylate d'éthyle (PEMA). L'étude consistait à préparer des films contenant 30 % (en masse) de RHO et 70 % soit de PS, de PMMA ou de PEMA. Les films étaient ensuite étirés à différentes températures et différents taux d'étirement  $\lambda$ . L'orientation moléculaire du RHO était ensuite vérifiée par dichroïsme IR. Il a été démontré que l'étirement des films pouvait induire une orientation du RHO lorsque ces étirements étaient réalisés dans la phase discotique D1 et la phase cristalline du RHO. On obtenait aucune orientation du RHO lorsque les étirements étaient faits à l'état isotrope du RHO et que l'on refroidissait le film à la température ambiante immédiatement après l'étirement. Par contre, si on laissait refroidir le film sous tension pendant un certain temps à une température où le RHO était dans sa phase D1, on pouvait obtenir une orientation de ce dernier. On a constaté que les colonnes de RHO s'alignaient dans le sens des étirements et les molécules de RHO à l'intérieur de ces colonnes s'orientaient de façon à ce que le petit axe du noyau aromatique du RHO soit orienté perpendiculairement à la direction de l'étirement et le grand axe soit orienté perpendiculairement à l'épaisseur du film.

## **REMERCIEMENTS**

**Je remercie tout d'abord mon directeur de recherche, le professeur Yue Zhao, pour ses nombreuses réponses à mes nombreuses questions durant mes travaux de recherche et la rédaction de ce mémoire.**

**Je remercie M. Pierre Magny qui nous a permis de faire des observations au microscope électronique à balayage.**

**Je remercie également le professeur Pierre D. Harvey qui nous a permis d'utiliser ses spectromètres UV.**

**Enfin, je remercie le CRSNG (Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada), le FCAR (Fond pour la formation des Chercheurs et l'Aide à la Recherche du Québec) et le CERSIM (Centre de Recherche en Sciences et Ingénierie des Macromolécules de l'Université Laval) pour leur support financier.**

## TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE .....	ii
REMERCIEMENTS .....	iv
TABLE DES MATIÈRES .....	v
LISTE DES TABLEAUX .....	ix
LISTE DES FIGURES .....	x
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 : COMPOSITES DE CRISTAUX LIQUIDES/POLYMÈRES .....	3
1.1 Introduction .....	3
1.1.1 Historique .....	3
1.1.2 Définition .....	4
1.1.3 Les deux catégories de cristaux liquides .....	4
1.1.3.1 Les cristaux liquides thermotropes .....	4
1.1.3.2 Les cristaux liquides lyotropes .....	5
1.1.4 Les phases du cristal liquide .....	6
1.1.4.1 La phase nématique .....	6
1.1.4.2 La phase smectique .....	6
1.1.4.3 La phase cholestérique .....	7
1.1.4.3.1 La texture planaire .....	7
1.1.4.3.2 La texture d’empreinte digitale .....	8
1.1.4.3.3 La texture conique focale .....	8
1.1.4.3.4 La texture homéotropique .....	8
1.1.4.4 La phase ferroélectrique .....	8
1.1.4.5 La phase discotique .....	10
1.1.5 Les différents composites cristaux liquides/polymères .....	11
1.1.5.1 Les polymères cristaux liquides (PCLs) .....	11
1.1.5.2 Les cristaux liquides dispersés dans les polymères (CLDPs) ...	11
1.1.5.2.1 Préparation des CLDPs .....	13
1.1.5.2.1.1 L’encapsulation .....	13

1.1.5.2.1.2 Séparation de phases .....	14
1.1.5.3 Les cristaux liquides stabilisés par les polymères (CLSPs) .....	15
1.1.6 Les perturbations externes sur les cristaux liquides .....	19
1.2 Orientation induite par un réseau stabilisant contenant des groupements azobenzènes .....	21
1.2.1 Les entités azobenzènes .....	21
1.2.2 Nouvelle stratégie d'orientation d'un cristal liquide .....	23
1.2.3 Résumé de l'étude précédente concernant l'acrylate-6 (monomère) .....	25
1.2.4 Synthèse d'un nouveau monomère .....	28
1.3 Les cristaux liquides dispersés dans les polymères (CLDPs) .....	28
1.3.1 Rappel sur les CLDPs .....	28
1.3.2 Résumé des études précédentes concernant les CLDPs .....	29
1.3.2.1 Orientation dans les films de CLDPs étirés .....	29
1.3.2.2 L'orientation des cristaux liquides dispersés dans une matrice de polymère .....	33
1.3.3 Les cristaux liquides discotiques dispersés dans les polymères .....	38
1.3.3.1 Rappel sur les cristaux liquides discotiques .....	38
1.3.3.2 Les cristaux liquides discotiques et les CLDPs .....	38
<b>CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES .....</b>	<b>39</b>
2.1 Gels anisotropes .....	39
2.1.1 Synthèse de monomères azo-diacrylate .....	39
2.1.1.1 Synthèse de l'acrylate-6 .....	40
2.1.1.2 Synthèse de l'acrylate-6b .....	43
2.1.2 Préparation des mélanges pour les gels anisotropes .....	47
2.1.3 Préparation des films avant la polymérisation .....	49
2.1.4 Irradiation et polymérisation des films .....	49
2.1.5 Caractérisation des gels anisotropes .....	51
2.1.6 Préparation des films pour le MEB .....	52
2.2 Cristaux liquides discotiques dispersés dans un polymère (CLDDPs) .....	53
2.2.1 Préparation des mélanges pour les CLDDPs .....	53

2.2.2 Préparation des films de CLDDPs .....	55
2.2.3 Étirement des films .....	56
2.2.4 Caractérisation des films étirés .....	57
<b>CHAPITRE 3 : CRISTAUX LIQUIDES NÉMATIQUES STABILISÉS PAR</b>	
<b>UN RÉSEAU DE POLYMÈRE CONTENANT DES</b>	
<b>GROUPEMENTS AZOBENZÈNES .....</b>	<b>58</b>
3.1 Introduction .....	58
3.2 Courbes de DSC .....	59
3.3 Détermination de l'orientation du BL006 après la polymérisation.....	62
3.4 Orientation du BL006 en fonction de la température de polymérisation .....	65
3.5 Comparaison de l'orientation d'un gel anisotrope polymérisé	
photochimiquement ou thermiquement .....	69
3.6 Influence de la concentration d'acrylate-6 sur l'orientation du BL006 .....	71
3.7 Stabilité des gels anisotropes .....	72
3.8 Préparation de gels anisotropes de cristaux liquides à partir de l'état isotrope .....	74
3.8.1 Caractérisation du réseau d'acrylate-6 par microscope électronique	
à balayage .....	77
3.8.2 Paramètre d'orientation du E7 en fonction de la température après la	
polymérisation .....	78
3.8.3 Influence de la concentration d'acrylate-6 .....	80
3.8.4 Influence de la température de polymérisation.....	82
3.8.5 Préparation de gels anisotropes à l'état isotrope avec le BL006 .....	84
3.8.6 Mesures de biréfringence .....	87
3.8.7 Influence de l'irradiation avant, pendant et après la polymérisation	
à l'état isotrope .....	88
3.8.8 Mécanisme de formation d'un gel anisotrope à partir d'un milieu	
isotrope .....	90



<b>CHAPITRE 4 : CRISTAUX LIQUIDES DISCOTIQUES ORIENTÉS ET DISPERSÉS</b>	
<b>DANS UNE MATRICE DE POLYMÈRE .....</b>	<b>92</b>
<b>4.1 Courbes de DSC .....</b>	<b>92</b>
<b>4.2 Morphologies résultant de la séparation de phases .....</b>	<b>94</b>
<b>4.3 Analyse des spectres IR après l'étirement des films .....</b>	<b>97</b>
<b>4.4 Mesures du paramètre d'orientation en fonction du taux d'étirement pour le</b> <b>système PS/RHO .....</b>	<b>101</b>
<b>4.5 Mesures du paramètre d'orientation en fonction du taux d'étirement pour les</b> <b>systèmes PEMA/RHO et PMMA/RHO .....</b>	<b>102</b>
<b>4.6 Paramètre d'orientation en fonction de la température d'étirement pour le</b> <b>PMMA/RHO .....</b>	<b>104</b>
<b>4.7 Étirements à l'état isotrope .....</b>	<b>105</b>
<b>4.8 Orientation des colonnes de RHO .....</b>	<b>107</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>110</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>112</b>

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b>1. Caractéristiques physiques des deux monomères synthétisés .....</b>	<b>47</b>
<b>2. Caractéristiques physiques du PS, du PMMA et du PEMA .....</b>	<b>55</b>
<b>3. Temps de demi-vie de plusieurs initiateurs thermiques (25).....</b>	<b>62</b>

## LISTE DES FIGURES

1. Cristal liquide thermotrope nématique (1).....	5
2. Illustration des mésophases smectique-A et smectique-C (1).....	7
3. Les différentes textures des cristaux liquides cholestériques (2).....	10
4. Cristaux liquides discotiques (ou cristaux liquides colonnaires) (1).....	10
5. Schéma démontrant le principe d'opération des CLDPs :(a) en mode normal et (b) avec un film étiré. À noter l'orientation aléatoire des gouttelettes en mode normal et sans champ appliqué ainsi que la diffraction qui en résulte. ....	13
6. Représentation d'un réseau de polymère dans une mer de cristaux liquides (CLSP) .....	16
7. Schéma illustrant les configurations des directeurs des cristaux liquides sans (a) et avec (b) un champs électrique dans une valve de lumière en mode normal (les lignes en gras représentent le réseau de polymère) (2) .....	18
8. Schéma illustrant les configurations des directeurs des cristaux liquides sans (a) et avec (b) un champs électrique dans une valve de lumière en mode inverse (les lignes en gras représentent le réseau de polymère) (2) .....	19
9. Schéma démontrant l'orientation des azobenzènes par une lumière polarisée linéairement (15) .....	22
10. Photos de microscope polarisant d'un mélange de E7/acrylate-6-90/10 : avant la polymérisation (A), 50 min après le début de la polymérisation (B), et 5 h après le début de la polymérisation (C) (8) .....	26
11. Absorbance de la bande à $2227\text{ cm}^{-1}$ due aux groupements nitriles du E7 en fonction de l'angle du polariseur IR par rapport à l'angle de la polarisation UV lors de la première irradiation pour un film de E7/acrylate-6-90/10 (8) .....	28
12. Courbes de DSC du 8CN et du mélange PCL/8CN - 70/30 (18) .....	31
13. Paramètre d'orientation du 8CN en fonction du taux d'étirement pour les films de CLDPs de PCL/8CN - 70/30 et de PCL/8CN - 90/10 (18) .....	32
14. Paramètre d'orientation du 8CN en fonction de la température d'étirement pour les films de CLDPs de PCL/8CN - 70/30 et de PCL/8CN - 90/10 (18) .....	33

15. Paramètre d'orientation du 8CN en fonction du taux d'étirement pour les films de CLDPs de (PCL-PVC)/8CN – 70/30. On peut remarquer l'influence de la grosseur des gouttelettes sur le paramètre d'orientation (18). .....	34
16. Courbes de DSC de films de CLDPs de PAA/8CB (19) .....	35
17. Photos de microscope polarisant de film de PAA/8CB – 70/30 prises selon différents taux d'étirement $\lambda$ (19) .....	36
18. Paramètre d'orientation du 8CB en fonction du taux d'étirement des films de PAA/8CB étirés à 130°C et refroidis à la température ambiante après l'étirement (19) ...	37
19. Illustration du comportement des molécules du cristal liquide lors de l'étirement d'une gouttelette bipolaire (19) .....	38
20. Première étape dans la synthèse de l'acrylate-6 .....	41
21. Deuxième étape dans la synthèse de l'acrylate-6 .....	41
22. Troisième étape dans la synthèse de l'acrylate-6.....	42
23. Quatrième et dernière étape dans la synthèse de l'acrylate-6 .....	42
24. Première étape dans la synthèse de l'acrylate-6b .....	43
25. Deuxième étape dans la synthèse de l'acrylate-6b .....	44
26. Troisième étape dans la synthèse de l'acrylate-6b .....	45
27. Quatrième étape dans la synthèse de l'acrylate-6b .....	45
28. Cinquième étape dans la synthèse de l'acrylate-6b .....	46
29. Sixième et dernière étape dans la synthèse de l'acrylate-6b .....	46
30. Structure chimique du RHO .....	53
31. Courbes de DSC en refroidissement et en chauffage montrant les différentes températures de transitions de phases du RHO. La vitesse de balayage est de 10°C/min (21). .....	54
32. Représentation en deux dimensions de l'agencement des colonnes pour les phases D1 et D2 du RHO. Les ellipses représentent des colonnes de RHO vues de haut (22). ....	55
33. Courbes de DSC en chauffage (10°C/min) du E7 pur et d'un mélange E7/acrylate-6 (80 :20) avant et après la polymérisation .....	60

<b>34. Courbes de DSC en chauffage (10°C/min) du BL006 pur et d'un mélange BL006/acrylate-6 (90 : 10) avant et après la polymérisation .....</b>	<b>61</b>
<b>35. Spectres IR polarisés pour un film de BL006/acrylate-6 – 90/10 polymérisé à 100°C, soit à l'état nématique. Les deux spectres ont été pris à la température ambiante après que le film fut chauffé dans son état isotrope. Les spectres sont polarisés parallèlement et perpendiculairement à la direction de polarisation de la lumière d'irradiation. ....</b>	<b>64</b>
<b>36. Dépendance angulaire de l'absorbance IR du groupement nitrile appartenant au BL006 d'un film de BL006/acrylate-6 – 90/10 polymérisé à l'état nématique. L'angle est celui entre la polarisation IR et la polarisation UV lors de la polymérisation. ....</b>	<b>65</b>
<b>37. Paramètre d'orientation du BL006 en fonction de la température pour le système BL006/réseau d'acrylate-6 – 90/10. Les points noirs sont des mesures prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des mesures prises lors du refroidissement. Les échantillons ont été polymérisés dans la phase nématique, soit à 80°C et 100°C, comme indiqué sur la figure. ....</b>	<b>67</b>
<b>38. Paramètre d'orientation du BL006 en fonction de la température pour le système BL006/réseau d'acrylate-6 – 90/10. Les points noirs sont des mesures prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des mesures prises lors du refroidissement. Les échantillons ont été photopolymérisés dans la phase nématique à 100°C. ....</b>	<b>70</b>
<b>39. Paramètre d'orientation du BL006 en fonction de la température pour le système BL006/réseau d'acrylate-6 – 95/5. Les points noirs sont des mesures prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des mesures prises lors du refroidissement. Les échantillons ont été polymérisés dans la phase nématique à 80°C. ....</b>	<b>72</b>
<b>40. Absorbance en IR du groupement nitrile du BL006 en fonction de l'angle du polariseur d'un film BL006/acrylate-6 – 90/10 polymérisé à 100°C. L'angle est celui que fait le polariseur IR avec le polariseur UV. À 0°, on a le sens de l'orientation initiale, et à 90° le sens de l'orientation s'il y avait eu une réorientation. La deuxième irradiation s'est faite à 90°C. ....</b>	<b>73</b>

41. Spectres IR polarisés d'un film de E7/acrylate-6 – 90/10 polymérisé à 120°C, soit à l'état isotrope. Les deux spectres ont été pris à la température ambiante après que le film fut chauffé dans son état isotrope et refroidi jusqu'à la température ambiante. Les spectres sont polarisés parallèlement et perpendiculairement à la direction de polarisation de la lumière d'irradiation. ....75
42. Spectres UV polarisés d'un film de E7/acrylate-6 – 90/10 polymérisé à 120°C, soit à l'état isotrope. Les deux spectres ont été pris à la température ambiante après la polymérisation et le refroidissement à la température ambiante sous irradiation. Les spectres sont polarisés perpendiculairement et parallèlement à la direction de polarisation de la lumière d'irradiation. ....76
43. Spectres UV polarisés d'un film de E7/acrylate-6 – 90/10 polymérisé à 120°C, soit à l'état isotrope. Les deux spectres ont été pris à la température ambiante après quelques cycles chauffage-refroidissement sans irradiation. Les spectres sont polarisés perpendiculairement et parallèlement à la direction de polarisation de la lumière d'irradiation. ....77
44. Photos de MEB d'un film de E7/réseau d'acrylate-6 – 90/10 polymérisé à 120°C, soit à l'état isotrope. Les photos (a) et (b) sont des photos de la région du film ayant été irradiée tandis que les photos (c) et (d) sont des photos de la région non-irradiée. Les grossissements de chaque photo sont indiqués au bas de celles-ci. ....79
45. Paramètre d'orientation du E7 en fonction de la température d'un film de E7/réseau d'acrylate-6 – 90/10 polymérisé sous irradiation polarisée à 120°C, soit à l'état isotrope. Les points noirs sont des données prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des données prises lors du refroidissement. ....80
46. Paramètre d'orientation du E7 en fonction de la température des films de E7/réseau d'acrylate-6 – 80/20 (cercles) et 70/30 (triangles) polymérisés sous irradiation polarisée à 120°C, soit à l'état isotrope. Les points noirs sont des données prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des données prises lors du refroidissement. ....82

47. Paramètre d'orientation du E7 en fonction de la température d'un film de E7/réseau d'acrylate-6 – 90/10 polymérisé sous irradiation polarisée à 90°C, soit à l'état isotrope. Les points noirs sont des données prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des données prises lors du refroidissement. ....83
48. Paramètre d'orientation du E7 en fonction de la température des films de E7/réseau d'acrylate-6 – 80/20 (cercles) et 70/30 (triangles) polymérisés sous irradiation polarisée à 90°C, soit à l'état isotrope. Les points noirs sont des données prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des données prises lors du refroidissement. ....84
49. Paramètre d'orientation du BL006 en fonction de la température des films de BL006/réseau d'acrylate-6 – 90/10 (cercles) et 80/20 (triangles) polymérisés sous irradiation polarisée à 120°C, soit à l'état isotrope. Les points noirs sont des données prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des données prises lors du refroidissement. ....85
50. Paramètre d'orientation du BL006 en fonction de la température des films de BL006/réseau d'acrylate-6 – 90/10 (cercles) et 80/20 (triangles) polymérisés sous irradiation polarisée à 150°C, soit à l'état isotrope. Les points noirs sont des données prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des données prises lors du refroidissement. ....86
51. Biréfringence en fonction de la température pour un film de BL006/acrylate-6 – 80/20 polymérisé à 120°C à l'intérieur d'une cellule électro-optique de 4  $\mu\text{m}$  avec des surfaces frottées. Le film a été soumis à un chauffage (points noirs) et à un refroidissement (points blancs) sans irradiation. ....88
52. Paramètre d'orientation en fonction de la température pour des films de E7/acrylate-6 – 90/10 préparés (a) avec l'application de l'irradiation seulement lors du refroidissement après la polymérisation à 120°C, et (b) avec l'application de l'irradiation avant et pendant la polymérisation à 120°C mais arrêtée après cette dernière. Les points noirs ont été pris lors du chauffage tandis que les points blancs ont été pris lors du refroidissement. ....89

53. Schéma représentant la formation d'un réseau anisotrope d'azobenzène dans la phase isotrope du cristal liquide et ses effets sur l'orientation de ce dernier dans la phase nématique .....	91
54. Courbes de DSC en chauffage (10°C/min) du RHO pur et des trois systèmes étudiés dans cette étude, soit PS/RHO, PMMA/RHO et PEMA/RHO. Les trois systèmes contiennent 30 % de RHO en masse. ....	93
55. Photos prises à l'aide d'un microscope optique en contraste de phases (à gauche) et avec des polariseurs croisés (à droite) des films de PS/RHO, PMMA/RHO et PEMA/RHO. Les photos en contraste de phases ont été prises dans la phase isotrope tandis que les photos avec polariseurs croisés ont été prises dans la phase D1. ....	96
56. Photo prise à l'aide d'un microscope optique avec des polariseurs croisés d'un film de PEMA/RHO. La photo a été prise à 100°C (phase D1) après que le film eut été chauffé à 140°C (phase isotrope). La photo a été prise 10 minutes après que la température de 100°C eut été atteinte. La vitesse de refroidissement fut d'environ 2°C/min. ....	97
57. Spectres IR polarisés pris à la température ambiante d'un film de PS/RHO avant qu'il soit étiré. Les spectres sont polarisés parallèlement et perpendiculairement au sens de l'étirement. ....	98
58. Spectres IR polarisés pris à la température ambiante d'un film de PS/RHO étiré à 100°C à $\lambda = 2.5$ . Les spectres sont polarisés parallèlement et perpendiculairement au sens de l'étirement. ....	100
59. Spectres IR polarisés pris à la température ambiante d'un film de PMMA/RHO étiré à 115°C à $\lambda = 2$ . Les spectres sont polarisés parallèlement et perpendiculairement au sens de l'étirement. ....	100
60. Paramètre d'orientation F mesuré à la température ambiante en fonction du taux d'étirement $\lambda$ pour le PS/RHO. Les films ont été étirés dans les trois phases du RHO, soit à 100°C (phase cristalline), à 115°C (phase D1) et à 135°C (phase isotrope). ....	101
61. Paramètre d'orientation F mesuré à la température ambiante en fonction du taux d'étirement $\lambda$ pour le PEMA/RHO. Les films ont été étirés à 80°C (phase cristalline). ..	103



<b>62. Paramètre d'orientation F mesuré à la température ambiante en fonction du taux d'étirement <math>\lambda</math> pour le PMMA/RHO. Les films ont été étirés à 115°C (phase D1) et à 135°C (phase isotrope). .....</b>	<b>104</b>
<b>63. Paramètre d'orientation F mesuré à la température ambiante en fonction de la température d'étirement pour des films de PMMA/RHO. Les films ont été étirés à un <math>\lambda = 2.5</math>. La ligne pointillée indique la température de transition <math>T_{D1-L}</math>. .....</b>	<b>105</b>
<b>64. Paramètre d'orientation F mesuré à la température ambiante en fonction du temps où le PMMA/RHO est retenu sous tension à 115°C (phase D1). Les films avaient préalablement été étirés à 135°C (phase isotrope) à un <math>\lambda = 3</math>. .....</b>	<b>107</b>
<b>65. Illustration des deux possibilités d'orientation des colonnes dans les films étirés. Ces deux possibilités proviennent de l'orientation perpendiculaire du petit axe du noyau aromatique du RHO. ....</b>	<b>109</b>

## **INTRODUCTION**

**Les composites de cristaux liquides et de polymères ont connu un essor important ces dernières années et les études sur ceux-ci se sont multipliées. L'intérêt croissant de ces matériaux est dû à leurs propriétés électro-optiques très intéressantes. Les applications avec les cristaux liquides se concentrent principalement dans les domaines reliés aux modulateurs optiques et à l'affichage électronique. Les matériaux composés de polymères et de cristaux liquides peuvent être séparés en deux catégories : ceux principalement composés de cristaux liquides et ceux principalement composés de polymères. La première catégorie est composée d'environ 90 % de cristal liquide stabilisé par un réseau de polymère (CLSP) tandis que la deuxième catégorie est composée d'environ 10 à 30 % de cristal liquide dispersé généralement sous forme de gouttelettes dans une matrice de polymère (CLDP).**

**Nos études discutées dans ce mémoire porteront sur ces deux types de composites. Ce mémoire sera séparé en quatre chapitres. Le premier chapitre traitera d'abord de la théorie nécessaire pour comprendre les trois chapitres suivants, puis il se terminera par un résumé des études précédentes effectuées dans notre laboratoire afin de mieux situer les études présentées dans ce mémoire dans l'ensemble de nos travaux. Le deuxième chapitre portera sur les méthodes expérimentales utilisées, c'est-à-dire sur les techniques qui furent employées pour les différentes manipulations et expériences effectuées. Le troisième chapitre présentera un système de CLSP et le quatrième chapitre traitera quant à lui d'un système de CLDP.**

**On a dit que le troisième chapitre concernait un système de CLSP. Le but de cette étude était de créer un gel anisotrope par une nouvelle méthode. Un gel anisotrope est un système où un réseau de polymère conserve l'orientation d'un cristal liquide. Ordinairement, les gels anisotropes sont obtenus en photopolymérisant un monomère dans une mer de cristal liquide orienté par des effets de surfaces ou encore à l'aide de champs électrique ou magnétique. Notre méthode consistera plutôt à polymériser thermiquement un monomère contenant un groupement azobenzène (groupement actif sous irradiation lumineuse) pendant que le mélange est exposé à une lumière UV polarisée linéairement. L'irradiation induit un alignement des**

monomères azobenzènes dû à une série d'isomérisations *trans-cis-trans*. Puis, en effectuant une polymérisation, les monomères azobenzènes orientés forment un réseau anisotrope. Cet alignement entraîne à son tour les molécules du cristal liquide à s'aligner dans la même direction. Les cristaux liquides utilisés sont des cristaux liquides nématiques, soit le E7 et le BL006. Le monomère utilisé sera appelé l'acrylate-6. Ce dernier fut synthétisé dans notre laboratoire (chapitre 2).

Le quatrième chapitre traite quant à lui d'un système de CLDP. Comme on l'a déjà mentionné, les CLDPs ont été, et sont encore, étudiés à cause de leurs nombreuses applications comme matériaux électro-optiques. La plupart des systèmes de CLDPs utilisent des cristaux liquides nématiques, cholestériques ou smectiques. À notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée avec un cristal liquide discotique. C'est ce qui explique notre intérêt pour ce système. Ainsi, le système de CLDP étudié sera composé de l'hexa-n-octanoate du rufigallol (RHO) qui est un cristal liquide discotique synthétisé dans notre laboratoire. Les matrices de polymère étudiées ont été le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polyméthacrylate d'éthyle (PEMA). Les buts de cette étude étaient de déterminer l'orientation des molécules et des colonnes de RHO induite par l'étirement mécanique des films, de déterminer les conditions menant à une orientation moléculaire uniforme et finalement de comprendre le rôle des effets d'ancrage sur l'orientation.

# **CHAPITRE 1**

## **COMPOSITES DE CRISTAUX LIQUIDES/POLYMÈRES**

### **1.1 Introduction**

Les études décrites dans ce mémoire portent sur la conception et la préparation de nouveaux matériaux basés sur les cristaux liquides et les polymères. Plus précisément, nous avons développé une nouvelle technique pour obtenir des gels anisotropes basés sur les cristaux liquides par l'utilisation d'un réseau de polymère portant des groupements actifs sous irradiation. Dans une autre étude, nous avons préparé un système de cristal liquide discotique orienté dans une matrice de polymère. La première partie de ce chapitre décrira les différents aspects qui touchent les composites cristaux liquides/polymère en commençant par une brève introduction aux cristaux liquides. La deuxième partie consistera à résumer les études précédemment réalisées dans notre laboratoire afin de mieux illustrer les intérêts des recherches accomplies dans ce projet de maîtrise.

#### **1.1.1 Historique**

L'étude des cristaux liquides a débuté il y a un peu plus d'un siècle, soit en 1888 lorsqu'un botaniste autrichien nommé Friedrich Reinitzer en fit la découverte. Comme c'est très souvent le cas, celle-ci fut faite tout à fait par hasard... Reinitzer étudiait le rôle du cholestérol dans les plantes et c'est en observant le comportement sous l'effet de la température d'une substance organique, soit le benzoate de cholestéryle, qu'il observa deux points de fusion. En fait, il constata qu'en chauffant son échantillon solide (phase solide), ce dernier se changeait tout d'abord en un liquide trouble (phase cristal liquide), puis s'il continuait d'élever la température le liquide trouble devenait transparent (phase liquide). En même temps où il fit cette découverte, un physicien allemand nommé Otto Lehmann étudiait le comportement de substances lors de leur cristallisation – ce dernier fut un des premiers scientifiques à utiliser un microscope polarisant muni d'une platine chauffante. Ainsi, Reinitzer fit part de sa découverte

à Lehmann, sachant qu'elle l'intéresserait beaucoup, et ce dernier fut donc un des premiers scientifiques à étudier ce qu'il appela lui-même les «cristaux liquides» (1).

### **1.1.2 Définition**

Mais, en fait, qu'est-ce qu'un cristal liquide? Tout d'abord, il faut comprendre que ce n'est pas toutes les molécules qui ont la capacité d'avoir une phase cristal liquide. Cette phase possède la fluidité de la phase liquide et un certain ordre orientationnel qui est propre à la phase solide. Autrement dit, une substance dans la phase cristal liquide est un solide où les molécules ont beaucoup de liberté translationnelle (à l'état solide cette liberté est très faible). L'orientation des cristaux liquides est due au fait que les molécules possèdent un dipôle et/ou un substituant polarisable. Cette orientation rend les cristaux liquides très anisotropes. Un matériau anisotrope est un matériau dont les propriétés dépendent de la direction dans laquelle elles sont mesurées. C'est cette caractéristique qui donne des propriétés optiques très intéressantes aux cristaux liquides. D'ailleurs, la très grande majorité des applications et de la recherche sur les cristaux liquides sont dans le domaine de l'optique (1).

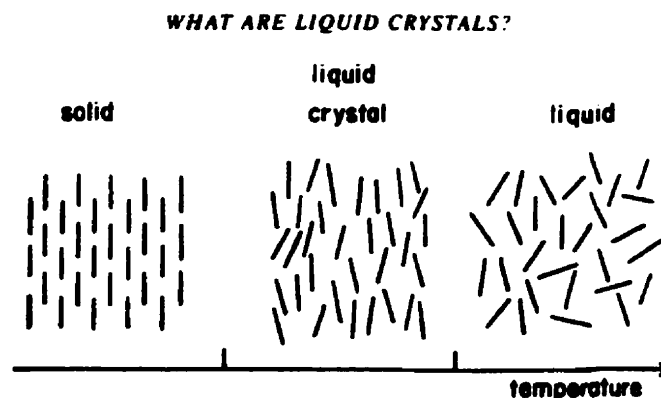
### **1.1.3 Les deux catégories de cristaux liquides**

Les cristaux liquides peuvent être classés en deux catégories : les cristaux liquides thermotropes et les cristaux liquides lyotropes.

#### **1.1.3.1 Les cristaux liquides thermotropes**

La majorité des cristaux liquides sont thermotropes, c'est-à-dire que la phase cristal liquide est atteinte en augmentant et/ou en diminuant la température (figure 1). Ces cristaux liquides peuvent être séparés en deux types, soit les cristaux liquides énantiotropiques et les cristaux liquides monotropiques. Les cristaux liquides énantiotropiques peuvent atteindre leur phase cristal liquide en augmentant ou en diminuant la température (les deux façons sont possibles) tandis que les cristaux liquides monotropiques peuvent atteindre la leur d'une seule façon, soit

en chauffant, soit en refroidissant, mais pas les deux. Chimiquement, il y a deux types de cristaux liquides thermotropes. Il y a d'abord ceux dont les molécules ont une forme de cylindres allongés et qui ont une géométrie anisotrope, et il y a ceux en forme de disque qui consiste en un corps aromatique (plusieurs cycles aromatiques adjacents). Les mésophases thermotropes sont causées par les forces de dispersion anisotropes entre les molécules.



**Figure 1. Cristal liquide thermotrope nématique (1)**

### 1.1.3.2 Les cristaux liquides lyotropes

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

#### **1.1.4 Les phases du cristal liquide**

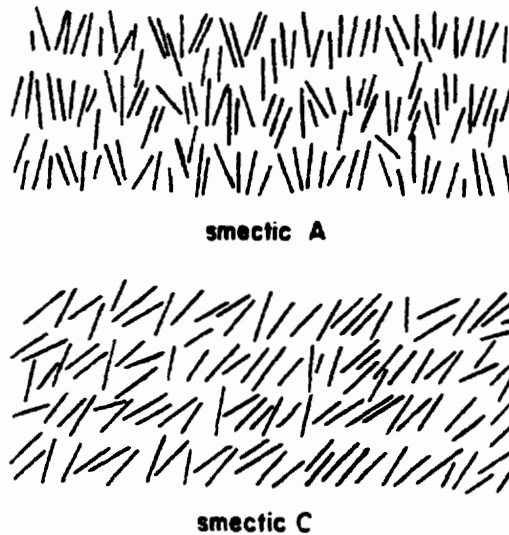
On a vu que outre les trois phases «ordinaires» – solide, liquide, gaz – il existe une autre phase moins connue, soit la phase cristal liquide. Or, cette phase peut se subdiviser en plusieurs autres phases ayant toutes des degrés d'ordre différent. Évidemment, toutes ces phases ne sont pas présentes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

##### **1.1.4.1 La phase nématique**

La première phase que l'on peut observer lorsqu'on part de la phase liquide et que l'on diminue la température est la phase nématique. Cette phase est la plus connue, la plus simple et aussi celle que l'on retrouve le plus souvent dans les cristaux liquides. Si certains cristaux liquides possèdent plus d'une phase cristal liquide, beaucoup en ont une seule, en l'occurrence la phase nématique. Les molécules de cette phase sont toutes alignées dans la même direction mais elles n'ont cependant pas d'ordre positionnel (figure 1).

##### **1.1.4.2 La phase smectique**

La phase smectique est semblable à la phase nématique en ce sens que dans les deux cas les molécules sont alignées suivant un même axe directionnel. Par contre, dans la phase smectique, il y a un certain niveau d'ordre translationnel qui est absent de la phase nématique. Les molécules tendent à former des plans ou des couches, ce qui crée un ordre positionnel (ou translationnel). Il existe une douzaine de variations de cette phase smectique. Sans toutes les mentionner et les décrire, disons que les deux plus connues sont la phase smectique-A et la phase smectique-C. Dans la mésophase smectique-A, l'axe directeur est perpendiculaire aux plans tandis que dans la mésophase smectique-C, il forme un angle avec les plans. Mentionnons qu'étant donné que l'ordre est augmenté, la phase smectique se rapproche plus de la phase solide que la phase nématique (figure 2).



**Figure 2. Illustration des mésophases smectique-A et smectique-C (1)**

#### **1.1.4.3 La phase cholestérique**

Les cristaux liquides cholestériques sont aussi appelés "nématiques chiraux" étant donné qu'ils sont composés de molécules nématiques ayant la particularité de posséder un centre chiral. Ce centre chiral produit des forces intermoléculaires qui alignent les molécules avec un léger angle entre elles. Ceci mène à la création d'une structure hélicoïdale : l'axe directeur tourne progressivement le long d'un axe perpendiculaire que l'on appelle l'axe hélicoïdale. Ces cristaux liquides comportent plusieurs textures (ou états) différentes (figure 3) (2).

##### **1.1.4.3.1 La texture planaire**

La première observée lorsqu'il n'y a pas de champs appliqué et lorsque le cristal liquide est placé entre deux plaques parallèles s'appelle la texture planaire. Dans cette texture, les axes des hélices des microdomaines sont perpendiculaires aux plaques.



#### **1.1.4.3.2 La texture d'empreinte digitale**

La deuxième texture est appelée la texture d'empreinte digitale. Celle-ci est observée lorsqu'on applique un faible champ. Ici, l'axe des hélices est parallèle au lieu d'être perpendiculaire aux plaques.

#### **1.1.4.3.3 La texture conique focale**

La texture d'empreinte digitale relève plus de la théorie que de la pratique et on la retrouve donc très rarement. Cette texture est très peu observée à cause de l'effet d'ancrage avec les surfaces, et on observe plutôt une phase intermédiaire entre les deux mentionnées précédemment. Cette phase, appelée conique focale, a des microdomaines orientés perpendiculairement et d'autres orientés parallèlement aux surfaces.

#### **1.1.4.3.4 La texture homéotropique**

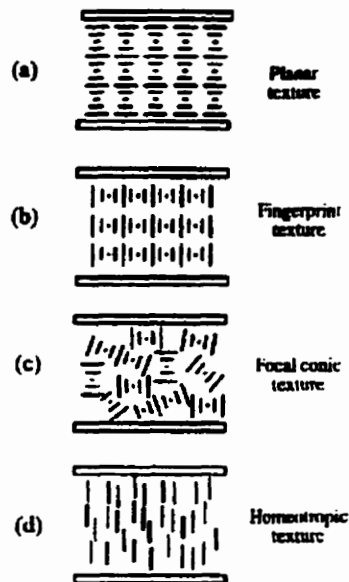
Lorsqu'on augmente l'intensité du champ et que l'on dépasse un point critique, on observe la dernière phase appelée la texture homéotropique. Dans cette phase, la structure hélicoïdale n'existe plus et l'axe directeur est perpendiculaire aux plaques.

#### **1.1.4.4 La phase ferroélectrique**

La structure, ou phase, ferroélectrique est un genre de combinaison entre les phases smectique-C et cholestérique. Comme dans la phase smectique, on retrouve un ordre translationnel et un ordre orientationnel entre les molécules du cristal liquide : les molécules forment des couches dans le plan x-y et celles-ci s'empilent dans le plan z. Dans chaque couche, le directeur (direction de l'orientation) est incliné par rapport à la normale du plan selon un angle  $\theta$ . L'aspect cholestérique provient du fait que les molécules sont chirales et que chaque couche voit l'inclinaison de son directeur être légèrement différente de la précédente et

de la suivante... Ce changement graduel dans la direction de l'inclinaison crée une structure hélicoïdale. La chiralité des molécules, outre la création d'une hélice, crée aussi une polarisation moléculaire spontanée. Le vecteur de polarisation est perpendiculaire aux molécules et ainsi chaque couche a un vecteur de polarisation. Notons que si on fait la somme des vecteurs après un tour complet de l'hélice, on arrive à une moyenne de zéro et on n'a donc pas de comportement ferroélectrique. Ainsi, pour observer un comportement ferroélectrique, on doit utiliser une cellule dont l'espace entre les deux surfaces est inférieur au pas de l'hélice du cristal liquide ferroélectrique (on doit empêcher la formation complète de l'hélice). Par ailleurs, notons aussi que la polarisation spontanée des molécules des cristaux liquides ferroélectriques est dépendante de la température. Lorsque la température dépasse une certaine valeur, soit  $T_{crit}$ , la polarisation spontanée du cristal liquide se perd. Un des gros avantages des cristaux liquides ferroélectriques est leur temps de réponse très court (beaucoup plus rapide – soit environ  $10 \mu s$  – que n'importe quels cristaux liquides ou composites cristal liquide). Ceci est dû au vecteur de polarisation spontanée de ces molécules. Ce temps de réponse très rapide permet de faire du coloriage par séquence pour l'affichage, par exemple. Cette technique consiste à créer une couleur par la succession rapide de trois couleurs primaires additives soit le rouge, le vert et le bleu. La succession des couleurs est faite de telle sorte que l'œil n'est pas assez rapide pour la voir et qu'il voit en fait une seule couleur. Lorsqu'on utilise des matériaux dont le temps de réponse est trop lent (les yeux pourraient voir la succession des couleurs), on doit diviser chaque pixel en trois (rouge, vert et bleu) ce qui nous donne un écran plus grand et moins bien défini.

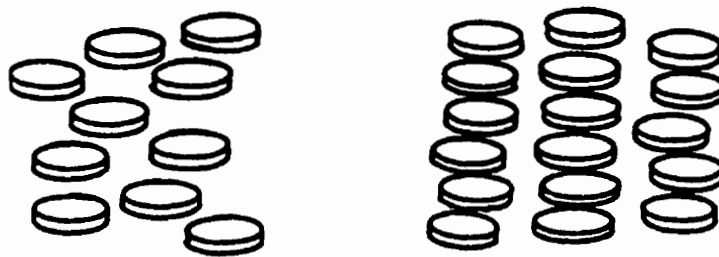
Un autre type de cristaux liquides a été découvert très récemment (vers la fin des années 1980), ce sont les cristaux liquides antiferroélectriques. Ces matériaux sont évidemment très semblables aux cristaux liquides ferroélectriques. Comme eux, ils sont chiraux et ont une polarisation spontanée. La différence est que dans les cristaux liquides antiferroélectriques le directeur est incliné dans des directions opposées d'une couche à une autre. Par conséquent, les vecteurs de polarisation alternent aussi entre chaque couche et la somme ou la moyenne des vecteurs de polarisation est zéro.



**Figure 3. Les différentes textures des cristaux liquides cholestériques (2)**

#### 1.1.4.5 La phase discotique

Les cristaux liquides discotiques sont aussi appelés cristaux liquides colonnaires. Comparativement aux autres cristaux liquides qui sont en forme de longs cylindres, ceux-ci ont plutôt l'aspect d'un disque. Ces molécules, dans leur phase discotique, s'empilent les unes par-dessus les autres pour ainsi former des colonnes de cristaux liquides (figure 4). Ces colonnes peuvent s'arranger de différentes façons pour former différentes phases discotiques.



**Figure 4. Cristaux liquides discotiques (ou cristaux liquides colonnaires) (1)**

## **1.1.5 Les différents composites cristaux liquides/polymères**

### **1.1.5.1 Les polymères cristaux liquides (PCLs)**

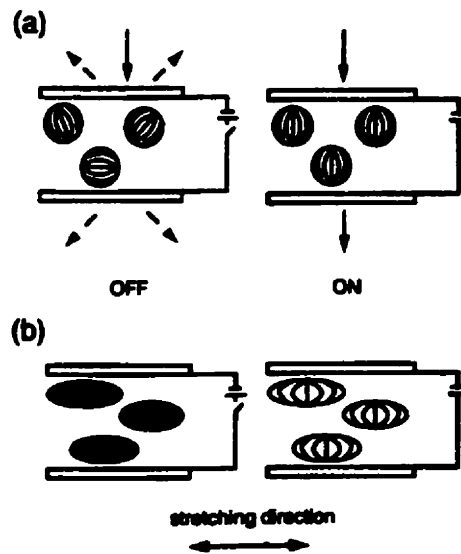
Ces matériaux combinent les propriétés des polymères et des cristaux liquides. Les groupements mésogènes qui donnent les caractéristiques des cristaux liquides peuvent être incorporés dans la chaîne principale du polymère ou encore dans les chaînes latérales. Peu importe où sont placés les groupements mésogènes, la chaîne principale ou le squelette ne doit pas être trop rigide : le manque de flexibilité de la chaîne rend souvent les comportements cristaux liquides difficiles à observer. Ainsi, le polymère ne doit pas posséder une transition vitreuse,  $T_g$ , trop élevée. D'un autre côté, elle ne doit pas être trop basse car lorsque la température dépasse la  $T_g$ , l'orientation préalablement obtenue s'efface. Notons qu'une façon d'induire une orientation pour les polymères cristaux liquides dont les mésogènes sont des groupements latéraux est d'étirer les films mécaniquement (3). On observe parfois un phénomène pour le moins intrigant. C'est que l'orientation produite peut être parallèle ou encore perpendiculaire à la direction de l'étirement (4). Une des applications de ces composites est dans le domaine des fibres à résistance élevée comme le Kevlar, par exemple. Ce type de matériau allie les propriétés très estimables de grande résistance et de légèreté. Les applications des PCLs dans les domaines de l'optique sont plus difficiles... C'est que leur temps de réaction aux champs électriques sont relativement lents, ce qui est un défaut très important dans le domaine de l'affichage.

### **1.1.5.2 Les cristaux liquides dispersés dans les polymères (CLDPs)**

Ce type de composite cristaux liquides/polymères est assez récent mais néanmoins très prometteur. Les applications sont encore une fois reliées principalement à l'affichage. Une autre application pratique et commercialisée est reliée aux fenêtres privées. C'est-à-dire que ces fenêtres peuvent être opaques ou transparentes selon les intentions de l'utilisateur et selon que l'on applique un champ électrique ou non.

Les CLDPs consistent en une matrice de polymère avec des gouttelettes de cristaux liquides ayant quelques microns de diamètre. L'opacité (ou la transparence) est reliée aux indices de réfraction du polymère et du cristal liquide : lorsque les deux concordent, il en résulte de la transparence. Les gouttelettes de cristaux liquides sont anisotropes et ont ainsi des indices de réfraction différents selon qu'on les mesure parallèlement (indice de réfraction extraordinaire,  $n_e$ ) ou perpendiculairement (indice de réfraction ordinaire,  $n_o$ ) à l'axe directeur (direction de l'orientation). Notons que généralement  $n_e$  est d'environ 1,7 tandis que  $n_o$  et  $n_p$ , ce dernier étant l'indice de réfraction du polymère, sont d'environ 1,5. La matrice de polymère est choisie généralement en vue d'avoir un indice de réfraction le plus près possible de  $n_o$ . Il peut être bon de mentionner que les indices de réfraction du cristal liquide ainsi que du polymère sont dépendants de la température : l'indice de réfraction ordinaire du cristal liquide,  $n_o$ , augmente avec la température tandis que celui du polymère,  $n_p$ , diminue lorsqu'on augmente la température. Par conséquent il est impossible d'avoir une concordance parfaite entre les deux indices dans un grand intervalle de température. Lorsqu'il n'y a pas de voltage appliqué, les gouttelettes sont orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres et il y a donc des différences d'indices de réfraction qui occasionnent de la diffraction : la cellule apparaît opaque (figure 5). En pratique, les gouttelettes ne sont jamais parfaitement sphériques et c'est ce qui explique leur orientation aléatoire. Les gouttelettes étant légèrement allongées, les molécules de cristal liquide s'orientent dans le sens du plus grand axe sous la configuration bipolaire. Dans ce cas, l'indice de réfraction dû au cristal liquide est appelé  $n_{eff}$  soit  $(n_e + n_o)/2$ . Lorsque la densité de gouttelettes est élevée dans le système de CLDP, l'environnement d'une gouttelette consiste en d'autres gouttelettes. Par contre, lorsqu'on applique un champ, l'axe directeur de chaque gouttelette s'aligne dans la même direction et ainsi l'indice de réfraction entre chaque gouttelette est le même et la cellule apparaît transparente (disparition de la diffraction). Notons que pour que le film de CLDP (environ 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) réagisse au champ, il doit être placé entre deux plaques de plastique, ou de verre, recouvertes d'un matériau conducteur appelé ITO (indium tin oxide) (6). Les films de CLDPs peuvent aussi servir comme polariseur. Ici, le cristal liquide doit par contre être préalablement orienté. Lorsque  $n_o$  est équivalent à  $n_p$ , les composants de la lumière perpendiculaires à l'axe directeur

passent à travers le film sans être affectés tandis que les autres sont fortement diffractés étant donné que les indices de réfraction ne concordent plus. Ainsi le film, en ne laissant passer que la lumière où les indices concordent, polarise la lumière incidente (5).



**Figure 5.** Schéma démontrant le principe d'opération des CLDPs : (a) en mode normal et (b) avec un film étiré. À noter l'orientation aléatoire des gouttelettes en mode normal et sans champ appliqué ainsi que la diffraction qui en résulte.

### 1.1.5.2.1 Préparation des CLDPs

La préparation des CLDPs peut s'effectuer selon deux manières : par encapsulation et par séparation de phases.

#### 1.1.5.2.1.1 L'encapsulation

L'encapsulation, aussi appelée émulsion, a le mérite d'être la première technique à avoir été utilisée pour fabriquer des CLDPs. Elle consiste à mélanger un cristal liquide avec un

polymère dissous dans l'eau. Puis, en laissant l'eau s'évaporer, les gouttelettes de cristal liquide restent prises dans la matrice de polymère dans laquelle elles sont insolubles (6).

#### **1.1.5.2.1.2 Séparation de phases**

La méthode par séparation de phases peut se faire de trois manières différentes. En fait, c'est la séparation de phases qui peut se faire de trois manières différentes (7).

La première consiste à induire la séparation de phases par polymérisation (SPIP). On doit d'abord faire une solution homogène entre le cristal liquide et un monomère, puis on initie une réaction de polymérisation. Au fur et à mesure que la réaction avance, les molécules de cristaux liquides commencent à se dissocier de la matrice de polymère en formation. Ainsi, les molécules commencent à se rassembler pour éventuellement former des gouttelettes de cristaux liquides. Deux facteurs principaux influencent la grosseur des gouttelettes et leur densité dans la matrice : les matériaux utilisés et leurs concentrations ainsi que la température lors de la polymérisation. La température influence le rendement de la polymérisation, la viscosité du polymère formé, la diffusion du cristal liquide dans la matrice de polymère et la solubilité du cristal liquide dans la matrice.

La deuxième méthode induit la séparation de phases thermiquement (SPIT). C'est qu'à une température suffisamment élevée, le cristal liquide peut être soluble dans la matrice de polymère fondu. Cependant, si l'on diminue la température progressivement jusqu'à la transition vitreuse du polymère,  $T_g$ , le cristal liquide va commencer à former des gouttelettes qui vont continuer de grossir jusqu'à ce que le polymère soit trop rigide ( $T \leq T_g$ ).

La troisième manière d'induire une séparation de phases est par l'évaporation d'un solvant qui a préalablement servi à solubiliser le cristal liquide et le polymère (SPIS). Au fur et à mesure qu'on laisse le solvant s'évaporer, les molécules du cristal liquide forment des gouttelettes qui vont continuer de grandir tant et aussi longtemps qu'il y aura évaporation du solvant. Ainsi, si

**l'évaporation est rapide, les gouttelettes n'auront pas beaucoup de temps pour grossir et elles seront petites. Par contre, si l'évaporation est très lente, les molécules du cristal liquide auront le temps de se rassembler pour former des gouttelettes relativement grosses.**

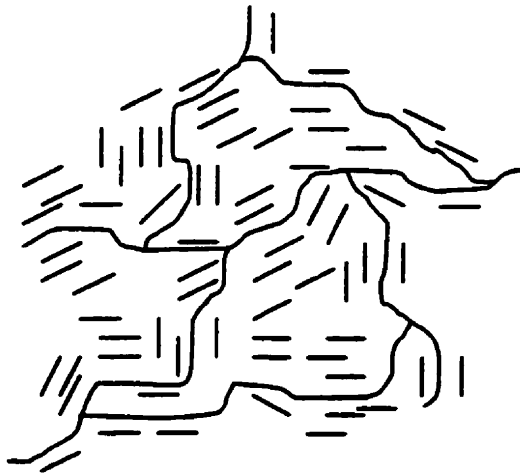
### **1.1.5.3 Les cristaux liquides stabilisés par les polymères (CLSPs)**

**Ces composites cristaux liquides/polymères sont semblables aux CLDPs. Une des grandes différences entre les CLSPs et les CLDPs réside dans le ratio polymère/cristal liquide. Les CLDPs ont un pourcentage en poids assez élevé de polymère (ex.70%) tandis que les CLSPs ont généralement 10% et moins de polymère. Dans les CLSPs, le polymère est sous forme de réseau et il «baigne» dans une mer de cristaux liquides (figure 6).**

**Si on se souvient des applications des CLDPs, on a dit que ces composites pouvaient être utilisés pour l'affichage. On se rappelle aussi que le système est transparent lorsqu'on applique un champ. Cette transparence est due aux indices de réfraction qui s'équivalent ( $n_o = n_p$ ). Or, ceci est vrai uniquement pour un faisceau de lumière perpendiculaire au film. Autrement dit, si l'on regarde à travers le film de façon oblique ce ne sera pas parfaitement transparent mais un peu trouble (l'indice de réfraction du cristal liquide n'est plus égal à  $n_o$ , mais plutôt quelque part entre  $n_o$  et  $n_e$ ). Pour faire face à cet inconvénient, certains ont pensé à utiliser un polymère cristal liquide. Ainsi, l'indice de réfraction du polymère varierait aussi avec l'angle et il serait maintenant possible de faire concorder les indices de réfraction selon n'importe quel angle. Cependant, pour que ces indices de réfraction s'équivalent, il faut qu'il y ait une certaine similitude entre le polymère cristal liquide et le cristal liquide. Or, s'il y a beaucoup de ressemblance entre ces deux derniers, il peut donc devenir difficile d'obtenir une bonne séparation de phases. On se rappelle que la séparation de phases est essentielle pour les CLDPs si l'on veut obtenir des gouttelettes de cristaux liquides (sans séparation de phases, les molécules du cristal liquide se disperseraient dans la matrice de polymère et auraient les mêmes caractéristiques que les plastifiants). Ainsi, le problème de concordance des indices de réfraction restait toujours sans réelle solution. Assez récemment, des chercheurs ont introduit un nouveau type de composite : dispersion d'une petite quantité de polymère dans du cristal**



liquide (CLSP). De cette façon, étant donné que le polymère est en minorité (moins de 10% en poids), il ne contribue plus vraiment aux indices de réfraction et le problème de concordance devient par conséquent négligeable.



**Figure 6. Représentation d'un réseau de polymère dans une mer de cristaux liquides (CLSP)**

La fabrication des CLSPs est semblable à celle des CLDPs fait par polymérisation (SPIP). On mélange le cristal liquide avec un monomère et une petite quantité d'initiateur (le cristal liquide joue le rôle de solvant), puis on amorce la polymérisation qui peut se faire thermiquement ou photochimiquement. Cependant, la polymérisation thermique étant beaucoup plus lente que la polymérisation photochimique, elle est moins encouragée et moins utilisée. C'est qu'étant lente elle peut laisser le temps au polymère de se regrouper et ainsi causer une séparation de phases non désirée dans les CLSPs. Or, pour ces composites, on recherche un réseau le plus petit possible, voire à l'échelle moléculaire, afin que le polymère ait le plus d'interaction possible avec le cristal liquide.

Les CLSPs permettent des choses qui sont impossibles à faire avec les CLDPs. Par exemple, en étendant le mélange non polymérisé (cristal liquide + polymère + initiateur) sur une surface alignée, ou encore en soumettant le film non polymérisé à un champ électrique, les molécules du cristal liquide vont toutes s'aligner dans la même direction et le réseau de polymère qui

sera formé sous ces mêmes conditions sera également orienté dans cette direction. Ensuite, une fois la réaction terminée, le réseau de polymère conservera l'orientation du cristal liquide (et ce, sans l'aide du champ électrique bien sûr!). Ainsi, le cristal liquide a orienté le polymère durant la polymérisation et le polymère oriente le cristal liquide à son tour une fois la réaction terminée (8).

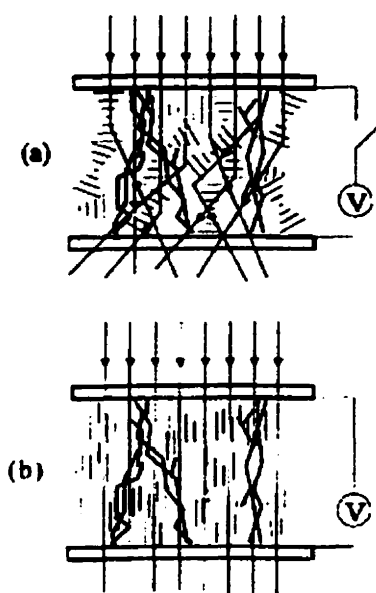
On peut également faire des choses très intéressantes avec les cristaux liquides cholestériques. Le réseau de polymère peut stabiliser la texture planaire et/ou la texture conique focale (possible lorsque le pas du cristal liquide cholestérique est situé dans la région comprise entre celle de l'ultraviolet et celle de l'infrarouge). L'application la plus saillante est l'affichage cholestérique bistable. Lorsque le pas du cristal liquide est dans la région de l'infrarouge, il est possible de faire des valves de lumière selon deux modes différents : le mode normal et le mode inverse. Dans le mode normal, la texture focale conique est stabilisée sans champ et le matériau est opaque. Lorsqu'on applique un champ électrique, le matériau adopte la texture homéotropique et il devient transparent (figure 7).

Dans le mode inverse, la texture planaire est stabilisée sans champ et le matériau est transparent étant donné que le pic de réflexion de la lumière visible est dans la région de l'infrarouge. Lorsqu'on applique le champ, le matériau adopte la texture focale conique et il devient opaque (figure 8).

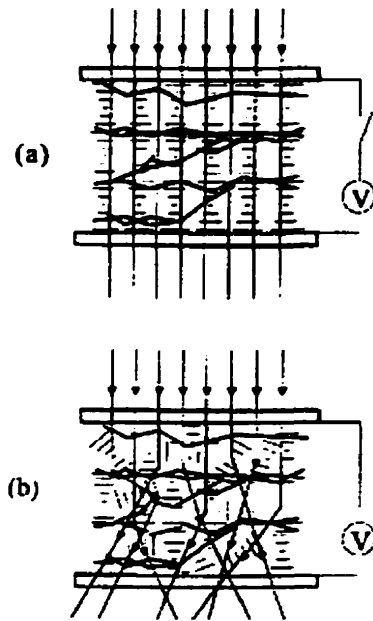
Dans le mode normal, la polymérisation est faite sous un champ électrique de sorte que le cristal liquide a la texture homéotropique. Ceci a pour conséquence d'orienter le réseau de polymère perpendiculairement aux surfaces de la cellule. Ainsi, à cause de la compétition créée entre l'alignement du polymère et les interactions intermoléculaires, on retrouve la texture focale conique lorsqu'il n'y a pas de champ.

Dans le mode inverse, la polymérisation est faite sans champ électrique et le cristal liquide étant dans la texture planaire tend à orienter le réseau de polymère parallèlement aux surfaces de la cellule. Lorsqu'on applique un champ suffisamment fort, le matériau adopte la texture

focale conique à cause de la compétition entre l'effet d'alignement induit par le champ électrique et celui des interactions intermoléculaires entre le réseau de polymère (ce dernier étant aligné parallèlement aux surfaces de la cellule donc perpendiculairement au champ électrique appliqué) et le cristal liquide cholestérique. Lorsqu'on enlève le champ électrique, le matériau relaxe et retrouve la structure planaire. Notons qu'il est possible d'observer la structure homéotropique en appliquant un très haut voltage. Cependant, ceci occasionne une déformation irréversible du réseau de polymère... Ainsi, lorsqu'on enlève le champ du matériau, celui-ci ne retrouve pas la texture planaire. Par conséquent, en mode inverse, le réseau de polymère doit être capable de résister aux applications de voltage sur une longue période de temps sans se détériorer (2).



**Figure 7. Schéma illustrant les configurations des directeurs des cristaux liquides sans (a) et avec (b) un champ électrique dans une valve de lumière en mode normal (les lignes en gras représentent le réseau de polymère) (2)**



**Figure 8. Schéma illustrant les configurations des directeurs des cristaux liquides sans (a) et avec (b) un champs électrique dans une valve de lumière en mode inverse (les lignes en gras représentent le réseau de polymère) (2)**

### 1.1.6 Les perturbations externes sur les cristaux liquides

Sans aucune perturbation, les cristaux liquides ne sont pas tellement intéressants. C'est que, même si les cristaux liquides sont orientés à l'intérieur de microdomaines (les domaines sont orientés de façon aléatoire), à l'échelle macroscopique (la somme des microdomaines) ils n'ont pas de véritable orientation. Comme il a été mentionné précédemment, les molécules de cristaux liquides ont un dipôle électrique qui peut être permanent ou induit. Ainsi, si on applique un champ électrique sur une cellule remplie de cristaux liquides, l'axe directeur des molécules s'orientera selon la direction du champ appliqué. Mentionnons que les mêmes effets peuvent être obtenus avec un champ magnétique. Par contre, dans ce cas, l'alignement peut parfois se faire perpendiculairement au champ. Notons qu'il est aussi possible d'orienter les cristaux liquides par contact avec des surfaces traitées. Par exemple, le traitement peut consister simplement à frotter une surface de polymère avec un morceau de tissu. Ceci crée un

**alignement partiel des chaînes du polymère qui provoque par croissance épitaxiale l'alignement des molécules du cristal liquide.**

**Beaucoup d'applications des cristaux liquides dans l'affichage utilisent les cristaux liquides nématiques. La plus commune, utilisée pour les montres digitales ou les calculatrices par exemple, utilise les cristaux liquides nématiques tordus. Le cristal liquide nématique est placé en sandwich entre deux surfaces de verre préalablement traitées afin d'aligner les molécules en contact avec ces surfaces. Ces deux surfaces sont placées à 90° l'une de l'autre et on a donc une torsion qui cause la formation du début d'une hélice (un quart d'une hélice). Notons que parfois on ajoute un peu de produit chiral qui uniformise la rotation de l'hélice. Par ce principe, on peut faire tourner une lumière polarisée (comme un polariseur). Si une lumière polarisée entre dans la cellule parallèlement à l'orientation des molécules, elle tournera progressivement avec celles-ci et sortira de la cellule avec une rotation de 90°.**

**Comme il a été mentionné plus tôt, la majorité des applications pour les cristaux liquides sont dans le domaine de l'optique. Ceci est dû à leur nature anisotrope qui les rend biréfringents. La biréfringence est le fait d'avoir deux indices de réfraction selon que l'on mesure l'indice parallèlement ou perpendiculairement à l'axe directeur. Lorsqu'on le mesure dans le sens de l'orientation des molécules du cristal liquide, on mesure l'indice de réfraction extraordinaire,  $n_e$ , tandis que lorsqu'on le mesure perpendiculairement, on mesure l'indice de réfraction ordinaire,  $n_o$ . Généralement,  $n_e$  est supérieur à  $n_o$ , où celui-ci est d'environ 1,5 (il faut se rappeler que  $n = c/v$  où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide, et  $v$  est la vitesse de la lumière dans le matériau en question...).**

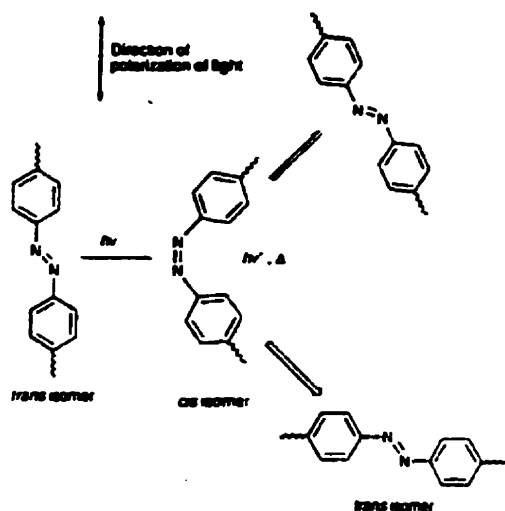
**L'application la plus commune des cristaux liquides est l'affichage (affiches publicitaires, montres digitales, écrans d'ordinateur). On peut aussi utiliser les cristaux liquides cholestériques comme indicateurs de température (thermomètres). Une application qui est encore très peu développée mais qui est une des plus prometteuses est l'imagerie optique. Brièvement, ceci consiste à placer une cellule de cristaux liquides entre deux couches**

conductrices. Ensuite, en appliquant de la lumière sur une photodiode, on crée un champ électrique dans le cristal liquide qui varie selon l'intensité de la lumière. Ce signal électrique est transmis par une électrode et on est donc capable d'enregistrer des images.

## **1.2 Orientation induite par un réseau stabilisant contenant des groupements azobenzènes**

### **1.2.1 Les entités azobenzènes**

Ces groupements sont à la base de l'étude sur les composites CLSPs qui a été faite et qui sera présentée dans ce mémoire. Les entités azobenzènes sont sensibles à la lumière et plus particulièrement aux irradiations de lumière ultraviolette. Lorsque les groupements azobenzènes sont soumis à une lumière UV polarisée linéairement, ils s'orientent perpendiculairement au vecteur électrique de cette lumière polarisée actinique (9,10,11,12). L'orientation est causée par une série d'isomérisations *trans-cis* suivie d'une série d'isomérisations *cis-trans*. L'irradiation produit une photoisomérisation *trans-cis* (au repos, l'isomère *trans* est stable tandis que l'isomère *cis* est instable). L'isomère *cis* étant instable, la photoisomérisation est suivie par une isomérisation thermique *cis-trans* (il peut être intéressant de noter que la photoisomérisation *trans-cis* s'effectue à l'échelle des picosecondes, tandis que l'isomérisation thermique *cis-trans* peut être décrite comme une cinétique de premier ordre (13)). Mentionnons que l'isomérisation *cis-trans* peut aussi se faire photochimiquement. Cependant, le moment de transition varie légèrement à chaque fois qu'on retrouve la conformation *trans*. Ainsi, après plusieurs cycles *trans-cis-trans*, le moment de transition finit par être perpendiculaire à la direction de polarisation (figure 9). C'est qu'à cette position les groupements azobenzènes sont à leur état le plus stable (ils ne réagissent plus aux irradiations, donc ne sont plus dérangés...). Autrement dit, seuls les azobenzènes étant perpendiculaires au vecteur électrique de la lumière polarisée sont inactifs. Il est bon de noter que pour que les isomérisations soient possibles, un volume d'environ  $0.25 \text{ nm}^3$  est nécessaire (plus le groupement azobenzène est gros, plus le volume libre nécessaire à l'isomérisation doit être grand, d'ailleurs le rendement de la photoisomérisation est influencé significativement par la grosseur des azobenzènes) (14).



**Figure 9. Schéma démontrant l'orientation des azobenzènes par une lumière polarisée linéairement (15)**

Il est ensuite possible d'effacer l'orientation en utilisant une lumière polarisée circulairement ou encore à l'aide d'une lumière non polarisée (9).

Notons qu'il n'y a pas seulement les CLSPs qui exploitent le potentiel énorme des azobenzènes. Les matériaux idéaux pour les domaines de l'électro-optique et de l'emmagasinage optique doivent posséder une grande biréfringence induite, un haut rendement de réversibilité (écrire, effacer, écrire, effacer,...), une grande stabilité à long terme et une grande sensibilité. Ces matériaux sont parfois appelés «matériaux intelligents». Le premier composite proposé fut suggéré en 1984. Il consistait en une matrice de polymère, soit le polyalcool de vinyle avec un colorant azobenzène (méthyle orange) dispersé dans la matrice. Le changement dans l'indice de réfraction (biréfringence) pour ce matériau était d'environ  $10^{-3}$  (16). Les polymères amorphes possédant des groupements azobenzènes et qui possèdent une  $T_g$  élevée démontrent aussi des changements de biréfringence sous l'action d'une lumière polarisée actinique. En général, plus la  $T_g$  est élevée, plus l'orientation est stable à la température ambiante. Cette biréfringence induite est stable et réversible mais elle n'est pas très élevée. La valeur maximum de biréfringence obtenue pour ce type de composite est de 0.08 (elle fut obtenue avec un polymère amorphe contenant des substituants électro-donneurs

et électro-accepteurs sur les groupements azobenzènes). Les PCLs avec des entités azobenzènes placées dans les chaînes latérales sont aussi des composites très étudiés dans le domaine des matériaux utilisés pour l'emmagasinage optique, surtout depuis que Wendorff a démontré en 1987 que les propriétés d'emmagasinage optique peuvent être réversibles (on peut écrire, lire, effacer et réécrire). Notons que l'irradiation oriente directement les groupements photoactifs, soit les mésogènes azobenzènes, tandis que les mésogènes cristaux liquides sont orientés indirectement par mouvement coopératif entre les mésogènes photoactifs et nonphotoactifs. On a longtemps pensé que l'orientation des mésogènes nonphotoactifs n'était possible que lorsqu'on était au-dessus de la  $T_g$  et dans la phase cristal liquide du polymère. On sait aujourd'hui qu'elle peut se faire aussi en dessous de la  $T_g$  du polymère. Ici, les orientations induites peuvent être effacées de la même façon que celle mentionnée précédemment (en utilisant de la lumière...), ou encore simplement en chauffant le polymère au-dessus de sa  $T_{ni}$  (température au-delà de laquelle le polymère passe de la phase cristal liquide nématique à la phase isotrope). Les PCLs démontrent généralement une biréfringence supérieure aux polymères amorphes contenant des azobenzènes (elle est d'environ  $10^{-2}$ ) mais leur rendement de réversibilité reste néanmoins pas très satisfaisant (17).

### **1.2.2 Nouvelle stratégie pour induire l'orientation d'un cristal liquide**

Généralement, l'orientation du cristal liquide dans les CLSPs est contrôlée et induite par des surfaces traitées ou par des champs externes (électriques et/ou magnétiques). Les cristaux liquides orientés qui sont stabilisés par un réseau de polymère peuvent être appelés «gels anisotropes». Ainsi, on obtient un réseau anisotrope en effectuant une polymérisation entre deux surfaces traitées où le cristal liquide est orienté.

Il est connu qu'il est possible d'induire une orientation au cristal liquide dans un mélange de cristal liquide et de molécules possédant des groupements azobenzènes. Il suffit d'irradier le système avec une lumière polarisée actinique et l'alignement perpendiculaire à la polarisation de la lumière des groupements azobenzènes crée une orientation des molécules du cristal liquide. Cependant, dans ces systèmes, on observe une relaxation des molécules (c'est-à-dire



une désorientation) dès que l'irradiation se termine. Il est également connu qu'il est possible d'induire une orientation à un polymère comportant des fonctions azobenzènes. Cependant, cette orientation est assez faible étant donné la rigidité du polymère. Par contre, ce système a le mérite de conserver l'orientation induite.

Notre laboratoire a mis au point une nouvelle méthode pour la préparation de CLSPs basée sur les deux phénomènes connus et expliqués précédemment. Elle consiste à orienter optiquement (et non par des effets de surface!) le cristal liquide par l'alignement de monomères azobenzènes et de polymériser ces monomères pendant qu'ils sont orientés. De cette façon, après la polymérisation, le réseau anisotrope formé conserve l'orientation du cristal liquide.

Dans cette étude, on utilisera l'irradiation UV pour orienter le cristal liquide. Il est important de savoir que le cristal liquide seul est totalement inerte face à l'irradiation... Or, on a vu précédemment que les azobenzènes sont affectés par l'irradiation et qu'ils se réorientent perpendiculairement à la direction de polarisation. Ainsi, le but est d'orienter le cristal liquide à l'aide de ces groupements azobenzènes. On a vu précédemment que cela est possible pour les polymères cristaux liquides contenant des groupements azobenzènes dans leurs chaînes latérales. D'ailleurs de nombreuses études le confirment. On sait même que d'après celles-ci, un pourcentage aussi faible que 5% de mésogènes azobenzènes comparativement au nombre total de mésogènes (mésogènes azobenzènes + mésogènes cristaux liquides) est suffisant pour orienter les mésogènes cristaux liquides.

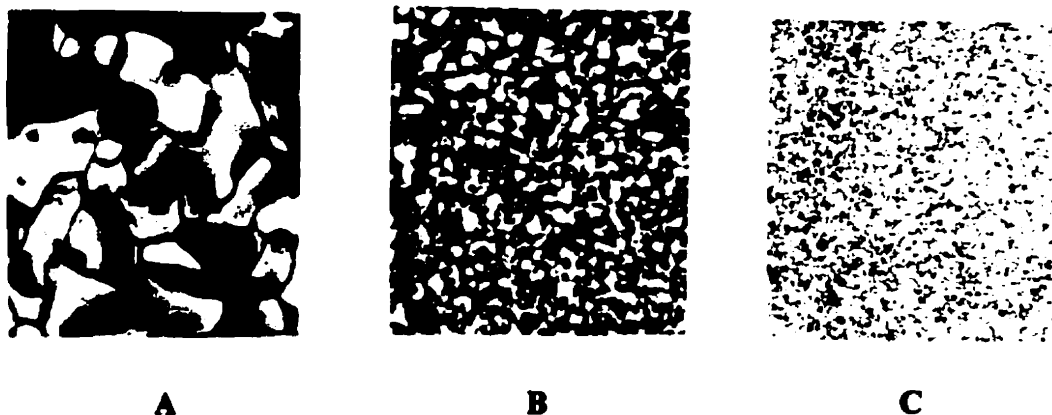
Notre méthode comporte de nombreux avantages sur les autres méthodes de fabrication de gels anisotropes. D'abord, l'utilisation d'une lumière actinique pour orienter le cristal liquide est beaucoup plus flexible que n'importe quelle autre méthode. Les azobenzènes s'orientent seulement là où il y a eu une irradiation polarisée... Ainsi, il est possible d'orienter de très petites zones à l'aide de lasers (très utile pour le domaine de l'emmagasinement optique), ce qui n'est pas possible avec la technique des surfaces traitées. De plus, l'orientation par irradiation permet d'orienter les cristaux liquides peu importe l'épaisseur du film (à condition que l'intensité de la lumière soit suffisante...). Notons que le temps requis pour obtenir un

maximum de biréfringence dépend de plusieurs facteurs comme la taille des molécules azobenzènes, l'épaisseur du film, la longueur d'onde de la lumière d'excitation et son intensité. Lorsqu'on utilise une surface alignée pour orienter un film contenant des cristaux liquides, le cristal liquide sera mieux orienté vers l'extérieur du film que vers le centre. Autrement dit, l'orientation diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface entre le film et la surface traitée (un film trop épais pourrait même ne démontrer aucune orientation vers le centre où il est très éloigné de la source d'orientation) ce qui n'est pas le cas avec la nouvelle approche proposée par notre laboratoire.

### **1.2.3 Résumé de l'étude précédente concernant l'acrylate-6 (monomère)**

Cette étude consista d'abord à synthétiser un monomère contenant des entités azobenzènes (synthèse de l'acrylate-6). Ensuite, en faisant une solution avec un cristal liquide agissant comme solvant (E7), le monomère et un initiateur (AIBN) y furent solubilisés. Puis, avec ce mélange, une polymérisation thermique a été faite ce qui résulta en un réseau homogène de polymère stabilisant le cristal liquide. Ensuite, le cristal liquide fut orienté par une irradiation UV polarisée linéairement. Cette orientation fut caractérisée par dichroïsme infrarouge. Comme il a déjà été mentionné plus tôt, les systèmes de CLSPs font généralement appel à la polymérisation photochimique. Ainsi, les premiers essais de polymérisation furent faits avec un photoinitiateur, soit la benzoïne méthyl éther qui absorbe à 326 nm. Or, l'acrylate-6 absorbe à 358 nm (ce qui n'est pas très éloigné de 326 nm...) et étant donné la valeur élevée du coefficient d'extinction et de la grande quantité de monomère comparativement à l'initiateur, ce dernier n'absorbe pas assez de photons et il n'est pas capable d'initier la réaction de polymérisation. Alors, pour cette raison, on laissa tomber la polymérisation induite photochimiquement et la polymérisation thermique fut donc nécessaire. Pour effectuer une polymérisation thermique, on doit évidemment utiliser un autre initiateur. Celui utilisé dans cette étude est l'azobis (isobutyronitrile), communément appelé l'AIBN. Ainsi, l'acrylate-6 et l'AIBN étaient solubilisés dans un cristal liquide nématique, soit le E7. Le E7 est un cristal liquide eutectique composé de quatre molécules cyanobiphényles contenant un groupe alkyle. La polymérisation était réalisée en augmentant suffisamment la température.

La première chose à observer après la polymérisation est le changement de texture des films. Ceci est très bien démontré sur la figure 10. Ces photos ont été prises avec un microscope optique sous polariseurs croisés. On peut d'abord voir (avant la polymérisation) la texture schlieren qui est typique des cristaux liquides nématiques. La deuxième photographie montre le film à un état intermédiaire où la polymérisation de l'acrylate-6 est entamée mais pas terminée; on peut voir un genre de réseau assez grossier. La dernière image montre la texture finale (polymérisation terminée) du réseau d'acrylate-6 stabilisant le E7. On peut remarquer que cette texture est très semblable à celle observée avec les polymères cristaux liquides nématiques à chaîne latérale. La fine texture, c'est-à-dire l'alternance entre les points noirs et les points plus ou moins biréfringents peut être reliée à la présence d'un réseau aléatoire de polymère. C'est que le réseau, étant orienté tout à fait aléatoirement, oriente à son tour les microdomaines de E7 dans n'importe quelle direction. Ainsi, lorsque deux microdomaines adjacents ont un axe directeur différent, on a la formation de défauts. Les défauts sont en fait la frontière entre les deux microdomaines.

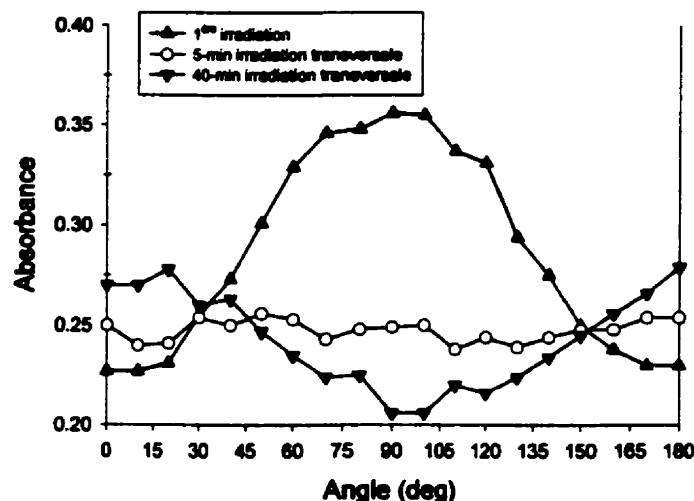


**Figure 10. Photos de microscope polarisant d'un mélange de E7/acrylate-6-90/10 : avant la polymérisation (A), 50 minutes après le début de la polymérisation (B), et 5 heures après le début de la polymérisation (C) (8)**

On se rappelle que le but premier de cette étude était d'induire une orientation au cristal liquide par le biais d'une irradiation UV. On sait que le E7 est inerte face à une irradiation UV... Il doit donc y avoir un lien entre cette irradiation et le cristal liquide. L'acrylate-6 et ses groupements azobenzènes servent justement à faire ce lien. Malheureusement, la trop faible quantité de groupements azobenzènes (20% maximum en poids) empêche de démontrer par dichroïsme IR que ceux-ci sont aussi orientés perpendiculairement à la polarisation UV. Il est intéressant de remarquer que même si les azobenzènes avaient une orientation préférentielle, le reste du réseau dont fait partie les azobenzènes n'était pas orienté (démonstré par IR).

D'après beaucoup d'études, on sait que le temps de réorientation des azobenzènes est dans le domaine des secondes, donc beaucoup plus rapide que le E7 (cristal liquide). Évidemment, sachant que le E7 s'oriente d'après l'orientation des groupements azobenzènes, le E7 ne peut pas s'orienter plus rapidement que les azobenzènes ! Cependant, il est bon de mentionner que l'orientation est plus rapide que lorsqu'on utilise les effets de surface pour l'alignement. Les molécules de cristal liquide immédiatement en contact avec les azobenzènes sont les premières à se réorienter. Puis, par mouvement coopératif, les autres molécules de cristaux liquides vont parvenir à s'orienter. Notons que plus on s'éloigne des azobenzènes, moins l'effet d'entraînement est grand : l'orientation est plus faible. Ainsi, lorsqu'on augmente la concentration de monomère, on diminue la distance entre les molécules de E7 et les groupements azobenzènes et donc l'effet d'alignement est plus fort.

Des expériences ont été faites pour démontrer la réversibilité et la stabilité des orientations. La réversibilité est démontrée sur la figure 11. On peut d'abord remarquer qu'après la première irradiation, le paramètre d'orientation atteint son maximum à  $90^\circ$  (angle entre la polarisation UV de l'irradiation et la polarisation IR de la mesure du dichroïsme). On peut ensuite irradier le film perpendiculairement à son orientation initiale. Après un certain temps la première orientation n'existera plus, puis, si on irradie suffisamment longtemps, le E7 sera réorienté à  $90^\circ$  de la première orientation (il faut se rappeler que l'orientation est perpendiculaire au sens de la polarisation UV) (8).



**Figure 11. Absorbance de la bande à  $2227\text{ cm}^{-1}$  due aux groupements nitriles du E7 en fonction de l'angle du polariseur IR par rapport à l'angle de la polarisation UV lors de la première irradiation pour un film de E7/acrylate-6-90/10 (8)**

#### 1.2.4 Synthèse d'un nouveau monomère

La suite du projet sur les systèmes de CLSPs était de synthétiser un autre monomère semblable à l'acrylate-6 et de mener par la suite une étude plus systématique et plus approfondie. Cette synthèse sera décrite en détail un peu plus loin (voir chapitre 2).

### 1.3 Les cristaux liquides dispersés dans les polymères (CLDPs)

#### 1.3.1 Rappel sur les CLDPs

Les CLDPs sont des matériaux électro-optiques qui ont été et qui sont toujours étudiés pour maintes applications (vannes à lumière, affichage, fenêtres privées, polariseurs, etc.). Les CLDPs comportent plusieurs avantages tels la facilité de fabrication, la facilité d'utilisation à

grande échelle, la stabilité, la vitesse de leur temps de réponse aux stimuli et le fait de ne pas avoir besoin de polariseur.

La majorité des systèmes de CLDPs contiennent un cristal liquide nématique qui est dispersé dans une matrice de polymère sous forme de gouttelettes sphériques de l'ordre du micron. Pour les applications dans le domaine de l'affichage, on recherche des gouttelettes d'un diamètre se situant entre 0,3 et 3  $\mu\text{m}$ , tandis que pour les utilisations dans le domaine de l'infrarouge, des gouttelettes supérieures à 25  $\mu\text{m}$  sont requises (7).

De nombreux paramètres influencent les propriétés électro-optiques comme, par exemple la concentration de cristal liquide et la grosseur des gouttelettes. Les molécules de cristaux liquides situées à l'intérieur des gouttelettes peuvent adopter différentes configurations tout dépendant de leurs propriétés élastiques, de la grandeur et de la forme des gouttelettes et de leur ancrage à l'interface gouttelette-polymère. Lorsque les molécules en contact avec la matrice de polymère s'orientent perpendiculairement à celle-ci, on fait face à une configuration radiale, tandis que lorsque les molécules s'orientent parallèlement, on retrouve la configuration bipolaire. Cette dernière configuration est celle observée la plupart du temps. À moins que le système ait été fabriqué par une polymérisation sous l'action d'un champ électrique ou magnétique, l'axe directeur de chacune des gouttelettes est tout à fait aléatoire (voir figure 5).

### **1.3.2 Résumé des études précédentes concernant les CLDPs**

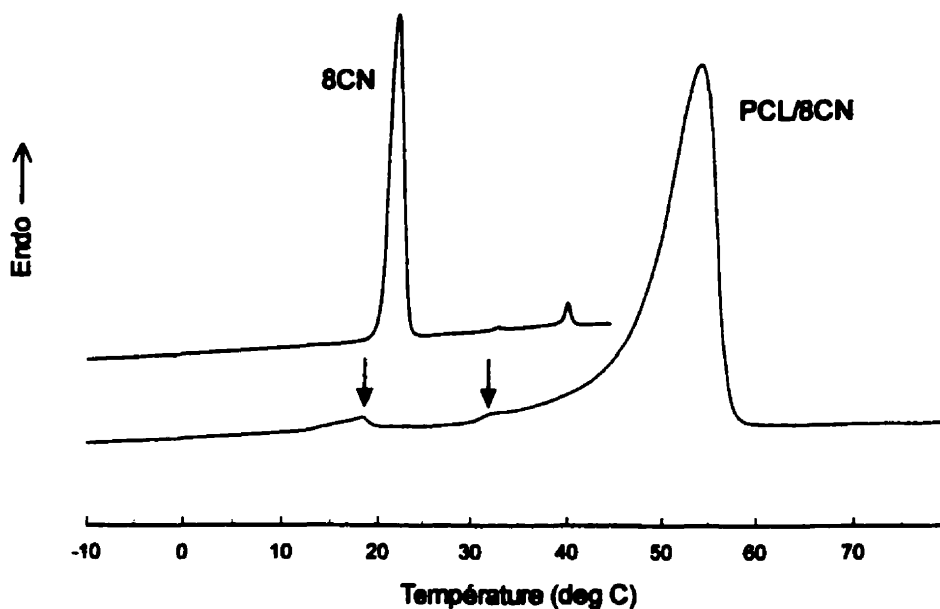
#### **1.3.2.1 Orientation dans les films de CLDPs étirés**

Le cristal liquide utilisé est le 4'-octyl-4-biphényl-carbonitrile (8CN). Ce cristal liquide est nématique. La transition cristal – cristal liquide est située à 24°C et la transition nématique – isotrope est à 40°C. Le choix de la matrice utilisée est très important et n'est pas aussi facile qu'on pourrait l'imaginer. Il faut se rappeler qu'il doit y avoir séparation de phases entre le

cristal liquide et le polymère, autrement dit, le cristal liquide ne doit pas se solubiliser dans la matrice. L'autre restriction est que l'on veut être capable d'étirer le film de CLDP à l'état cristal liquide. Ainsi, la matrice utilisée dans cette étude est le poly( $\epsilon$ -caprolactone), PCL, qui est un polymère semi-cristallin. La transition vitreuse du PCL étant très basse ( $-60^{\circ}\text{C}$ ), les films pouvaient facilement être étirés à la température ambiante et/ou à une température où le 8CN est à l'état nématique. Deux types de films seront étudiés ici, soit un avec 10% de 8CN et un autre avec 30% de 8CN.

Les films étaient étirés à l'aide d'un appareil fabriqué dans notre laboratoire. Les films étaient étirés selon différents taux d'étirement et selon différentes températures. L'orientation du 8CN a ensuite été mesurée par dichroïsme IR.

Le reste des caractérisations a été fait avec un DSC (differential scanning calorimeter) et un microscope polarisant. On sait qu'il doit y avoir séparation de phases entre le cristal liquide et la matrice de polymère. Lorsque la matrice est amorphe, il est possible de vérifier s'il y a séparation de phases en observant les films avec un microscope polarisant. Si on voit de la biréfringence due aux gouttelettes de cristal liquide, c'est la preuve que les molécules de cristal liquide ne se sont pas solubilisées dans la matrice de polymère comme le ferait un plastifiant. Malheureusement, il est impossible de faire ces observations avec le système étudié ici : le polymère utilisé comme matrice (poly( $\epsilon$ -caprolactone)) est un polymère semi-cristallin... Ainsi, la biréfringence due au PCL masque celle qui pourrait provenir du 8CN. L'autre moyen de vérifier la présence ou non de séparation de phases est de faire des mesures de DSC. Si on regarde la figure 12, et spécialement la courbe qui est reliée au mélange, on peut voir les deux pics de transition dus au cristal liquide, ce qui prouve qu'il y a séparation de phases. Il faut savoir et comprendre que si le 8CN s'était solubilisé dans le PCL, il n'aurait plus les caractéristiques des cristaux liquides et les transitions de phases ne seraient plus présentes. En comparant avec les transitions du 8CN pur, on constate que les températures ainsi que les enthalpies ont baissé. Ces baisses sont dues aux interactions interfaciales qui existent entre le cristal liquide et le polymère.



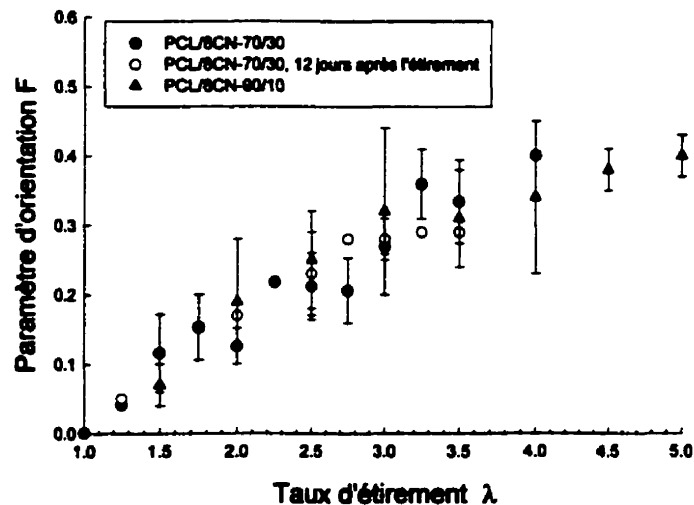
**Figure 12. Courbes de DSC du 8CN et du mélange PCL/8CN – 70/30 (18)**

Les premières séries de mesures furent reliées au taux d'étirement. Ces mesures ont été effectuées avec les deux types de films (10% et 30% de 8CN). La figure 13 montre bien les résultats obtenus. On peut voir que l'orientation du cristal liquide augmente constamment avec le taux d'étirement. On ne le voit pas sur le graphique, mais après des taux d'étirement de 7-8, le paramètre d'orientation n'augmente plus. L'orientation très semblable entre les films ayant 10% et 30% de 8CN montre que la solubilité du 8CN dans le PCL est faible.

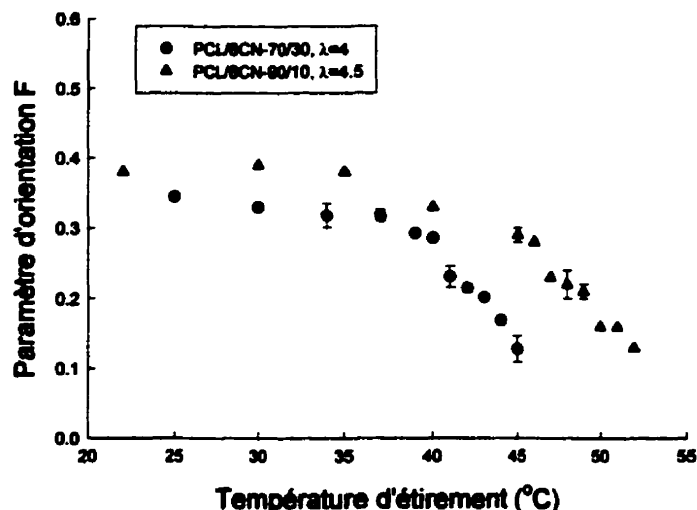
Le deuxième type de mesures consistait à vérifier l'influence de la température d'étirement sur l'orientation du cristal liquide. Sur le graphique de la figure 14, on peut voir qu'en-dessous de 40°C le paramètre d'orientation est peu influencé par la température d'étirement. Par contre, au-delà de cette température critique, l'orientation diminue rapidement avec l'augmentation de la température. On sait que la transition de l'état nématique à l'état isotrope du 8CN dans le PCL est à 32°C. C'est donc dire qu'un composite de CLDP n'a pas besoin d'être étiré dans la phase nématique du cristal liquide pour orienter ce dernier. Cette observation est très importante, surtout si l'on tient compte du fait que les polymères cristaux liquides nécessitent



absolument d'être étirés dans leur phase nématique pour qu'il en résulte une orientation des groupements mésogènes. On explique l'orientation du cristal liquide dans les CLDPs lorsque le système est étiré à une température où le cristal liquide est dans sa phase isotrope par le fait que ce dernier serait orienté par l'allongement des gouttelettes. Les molécules de 8CN s'orientent parallèlement à l'interface polymère/cristal liquide. Ainsi, lorsqu'on étire le film, les gouttelettes préalablement sphériques tendent à s'allonger. Lorsqu'on étire à une température où le 8CN est liquide ( $32^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$ ), l'orientation des molécules a lieu lorsque la température diminue et que le 8CN revient dans son état nématique (les molécules ne sont pas orientées durant l'étirement). La diminution de l'orientation au-dessus de  $40^{\circ}\text{C}$  est probablement due à l'augmentation de la miscibilité du 8CN dans la matrice de PCL (les molécules solubilisées ne s'orientent pas par l'étirement mécanique des films).



**Figure 13. Paramètre d'orientation du 8CN en fonction du taux d'étirement pour les films de CLDPs de PCL/8CN – 70/30 et de PCL/8CN – 90/10 (18)**



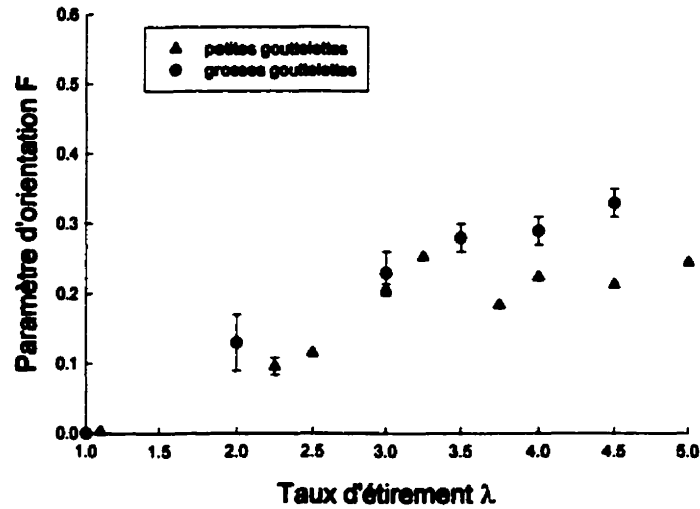
**Figure 14. Paramètre d'orientation du 8CN en fonction de la température d'étirement pour les films de CLDPs de PCL/8CN – 70/30 et de PCL/8CN – 90/10 (18)**

Enfin, des étirements ont aussi été faits avec une matrice amorphe (du PVC a été ajouté à la matrice de PCL). On peut voir d'après les résultats de la figure 15 (en comparant avec ceux de la figure 13), que la matrice a un effet sur l'orientation du 8CN : la matrice semi-cristalline du PCL induit une plus grande orientation que la matrice amorphe contenant du PVC. De plus, il semble que la grosseur des gouttelettes a une influence sur l'orientation du cristal liquide (18).

### 1.3.2.2 L'orientation des cristaux liquides dispersés dans une matrice de polymère

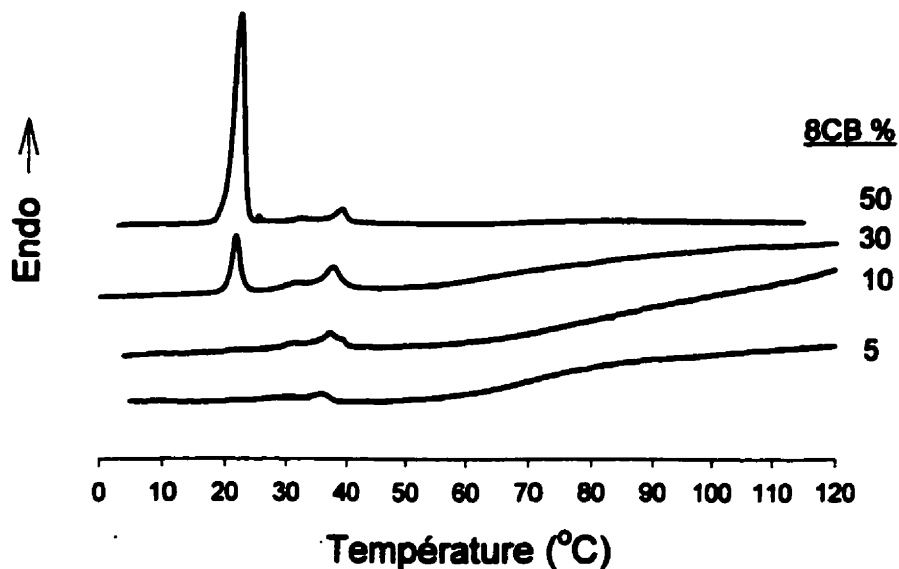
L'étude précédente a démontré, entre autres choses, qu'il était possible d'orienter un cristal liquide dans son état liquide en étirant des films de CLDPs. Ceci nous donne donc une variété beaucoup plus grande pour le choix des matrices servant à disperser le cristal liquide. Pour l'étude présente, le même cristal liquide fut utilisé, soit le 8CB (ou le 8CN). La matrice utilisée ici fut le poly(acrylic acid) (PAA) qui est une matrice amorphe ayant une  $T_g$  élevée (92°C). En observant les courbes de DSC sur la figure 16, on peut voir que la limite de solubilité du 8CB est très faible dans le PAA. La séparation de phases est observable par les

pics de cristal liquide qui sont encore visibles même dans un mélange comportant 5% seulement de 8CB. Par contre, le fait de voir la  $T_g$  du PAA descendre à 75-85°C prouve que quelques molécules de 8CB sont solubles dans la matrice et agissent comme plastifiant.



**Figure 15.** Paramètre d'orientation du 8CN en fonction du taux d'étirement pour les films de CLDPs de (PCL-PVC)/8CN – 70/30. On peut remarquer l'influence de la grosseur des gouttelettes sur le paramètre d'orientation (18).

Le microscope permet aussi de faire des observations très intéressantes. La figure 17 montre des films de PAA avec 30% de 8CB selon différents taux d'étirement. On peut remarquer qu'avant l'étirement, les gouttelettes sont sphériques et ont un diamètre d'environ 2  $\mu\text{m}$ . Puis, plus on étire les films, plus les gouttelettes s'allongent et forment de longs cylindres. En fait, il y a une coalescence des gouttelettes entre elles pour former ces longs cylindres. Notons aussi que, contrairement aux CLDPs avec le PCL comme matrice, le 8CB ne se solubilise point dans le PAA lorsqu'on chauffe à des températures de beaucoup supérieures à la  $T_g$  du PAA. Les films ont été chauffés jusqu'à 180°C sans qu'aucune solubilisation ne soit apparente (180°C est la température limite de la platine chauffante du microscope).

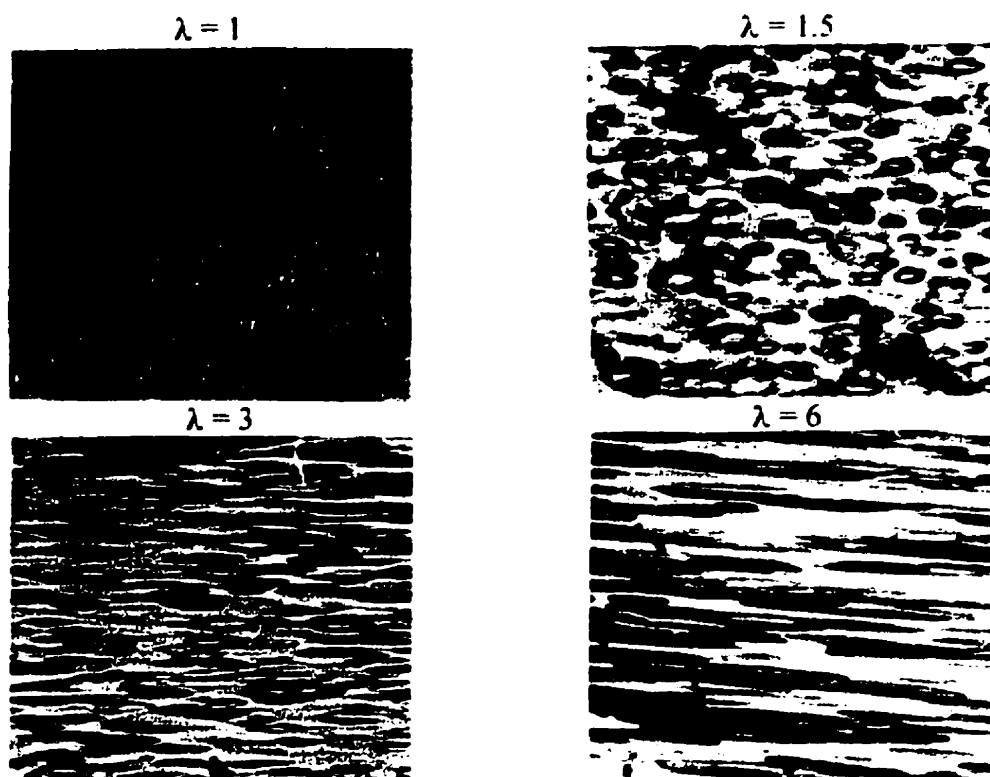


**Figure 16. Courbes de DSC de films de CLDPs de PAA/8CB (19)**

La figure 18 montre le paramètre d'orientation  $F$  mesuré par dichroïsme IR en fonction du taux d'étirement ( $\lambda$ ). On peut voir que l'orientation du 8CB est très élevée. Il est intéressant de remarquer que les films étirés à des  $\lambda$  de 5-6 (très longs cylindres) ne sont pas plus orientés que ceux avec des  $\lambda$  de 1,5 (gouttelettes légèrement allongées). L'orientation maximum est atteinte plus rapidement avec les films ayant 30% de 8CB qu'avec ceux en ayant 50%. De plus, le paramètre d'orientation est plus élevé pour les films comportant 30% de 8CB. Cette orientation plus faible et plus lente avec les mélanges comportant 50% de 8CB est probablement due à la morphologie de ces films. C'est que, contrairement au mélange 30%, les gouttelettes sphériques avant l'étirement ne sont pas bien définies...c'est-à-dire qu'il y a coalescence entre elles ce qui forme un genre de réseau. Ainsi, l'étirement est moins efficace pour allonger les gouttelettes dans la direction de l'étirement.

La figure 19 montre bien que lors de l'étirement (où  $T > T_{ni}$ ), les molécules de 8CB à l'intérieur des gouttelettes ne sont pas orientées. Tant et aussi longtemps que le 8CB ne sera

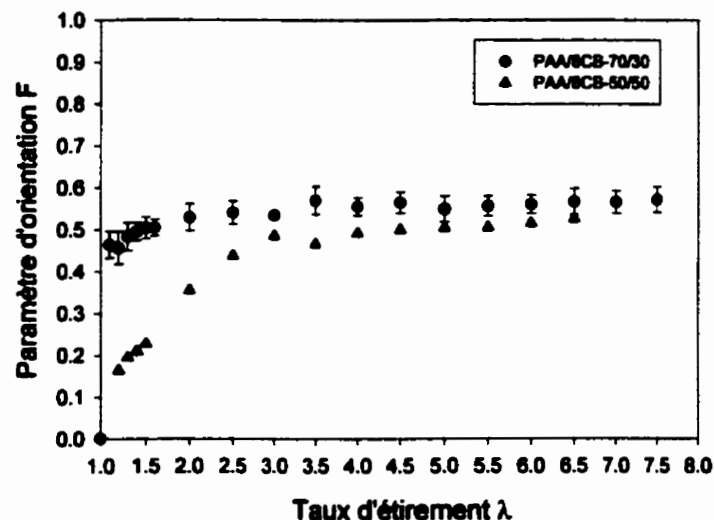
pas dans sa phase nématique (phase cristal liquide), aucune orientation n'est présente dans le film.



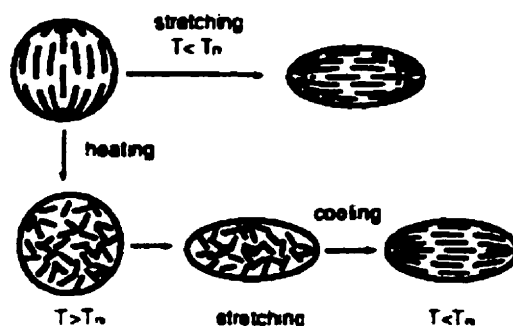
**Figure 17. Photos de microscope polarisant de film de PAA/8CB – 70/30 prises selon différents taux d'étirement  $\lambda$  (19)**

Si l'on compare les résultats de cette étude avec ceux obtenus de l'étude précédente avec le PCL, un fait très important en ressort : une orientation plus élevée du 8CB est obtenue lorsque les films sont étirés à des températures où le 8CB est à l'état liquide comparativement à lorsqu'il est à l'état nématique. Ce phénomène peut s'expliquer par les effets de mémoire dus à l'ancrage. À l'état cristal liquide, lorsque les gouttelettes sont déformées, l'ancrage parallèle à l'interface polymère/cristal liquide crée une augmentation de l'énergie libre élastique qui gêne la réorientation des molécules du cristal liquide. À l'état liquide, il n'existe aucun effet de mémoire car il n'y a pas d'ancrage, ce qui rend l'orientation du cristal liquide beaucoup plus facile (il n'y a aucune déformation due au champ directeur car ce dernier n'existe pas à

l'état liquide). Étant donné que l'interface parallèle au plus long axe (qui est dans le sens de l'étirement...) est plus long que l'interface perpendiculaire, sachant que les molécules du cristal liquide s'orientent parallèlement aux interfaces et sachant que les molécules des cristaux liquides s'orientent de façon coopérative, on peut facilement obtenir une orientation élevée dans le sens de l'étirement. Mentionnons également que l'orientation facilitée lors des étirements à des  $T > T_{ni}$  est peut-être due aussi au fait que les déformations de gouttelettes liquides sont plus faciles que les déformations de gouttelettes cristaux liquides à cause de la plus faible viscosité ou de la plus grande fluidité des liquides (19).



**Figure 18. Paramètre d'orientation du 8CB en fonction du taux d'étirement des films de PAA/8CB étirés à 130°C et refroidis à la température ambiante après l'étirement (19)**



**Figure 19. Illustration du comportement des molécules du cristal liquide lors de l'étirement d'une gouttelette bipolaire (19)**

### **1.3.3 Les cristaux liquides discotiques dispersés dans les polymères**

#### **1.3.3.1 Rappel sur les cristaux liquides discotiques**

Les cristaux liquides discotiques ont un aspect très différent de la majorité des autres types de cristaux liquides. Les autres ont en général la forme de longs cylindres tandis que ceux-ci ont plutôt l'aspect de disques. Ainsi, ces cristaux liquides tendent à s'orienter en formant des colonnes (empilement de molécules). Ces colonnes peuvent s'agencer de différentes façons pour créer différentes phases qui sont toutes reliées à la phase cristal liquide discotique.

#### **1.3.3.2 Les cristaux liquides discotiques et les CLDPs**

Ce qui est très important et intéressant dans ce système, c'est qu'à notre connaissance, aucune étude n'a été faite sur les CLDPs et les cristaux liquides discotiques. De plus, très peu d'études ont été réalisées sur l'orientation des molécules des cristaux liquides discotiques. C'est pourquoi l'étude de l'orientation des cristaux liquides discotiques dans un système de CLDP est doublement intéressante. De la même façon que pour les études précédentes, l'orientation fut induite par des étirements mécaniques. Cette étude sera vue plus en profondeur dans le chapitre 4.

## **CHAPITRE 2**

### **MÉTHODES EXPÉRIMENTALES**

**Ce chapitre sera séparé en deux parties principales. La première concernera les manipulations se rapportant au projet sur les gels anisotropes (section 2.1) et la deuxième concernera le projet sur les cristaux liquides discotiques dispersés dans une matrice de polymère (section 2.2).**

#### **2.1 Gels anisotropes**

**Cette première section sera elle-même séparée en 6 parties. Ces parties sont dans l'ordre : la synthèse de monomères azo-diacrylate, la préparation des mélanges, la préparation des films avant la polymérisation, l'irradiation et la polymérisation des films, la caractérisation des gels anisotropes, et finalement la préparation des films pour l'observation au microscope électronique (MEB).**

##### **2.1.1 Synthèse de monomères azo-diacrylate**

**Comme il a été mentionné plus tôt, le projet sur les gels anisotropes (composites de CLSPs) nécessite l'utilisation de monomères possédant des groupements azobenzènes. Ces monomères servent à créer des réseaux de polymères stabilisant un cristal liquide. Les groupements azobenzènes quant à eux servent à créer une orientation préférentielle du réseau stabilisateur pour par la suite induire une orientation au cristal liquide.**

**Ce type de monomères très spécifiques n'est pas disponible sur le marché, c'est ce qui explique pourquoi on a synthétisé nous-mêmes les monomères. Pour des raisons de commodité, le premier a été nommé " acrylate-6 " et le deuxième " acrylate-6b ".**



### **2.1.1.1 Synthèse de l'acrylate-6**

Le schéma présenté à la figure 20 représente la première étape de la synthèse de l'acrylate-6. On doit d'abord dissoudre 1.0 équivalent de phénol et 2.5 équivalents de NaOH dans de l'eau. Par exemple, 0.11 mol de phénol et 0.27 mol de NaOH peuvent être dissoutes dans environ 200 ml d'eau en les agitant dans un bain de glace.

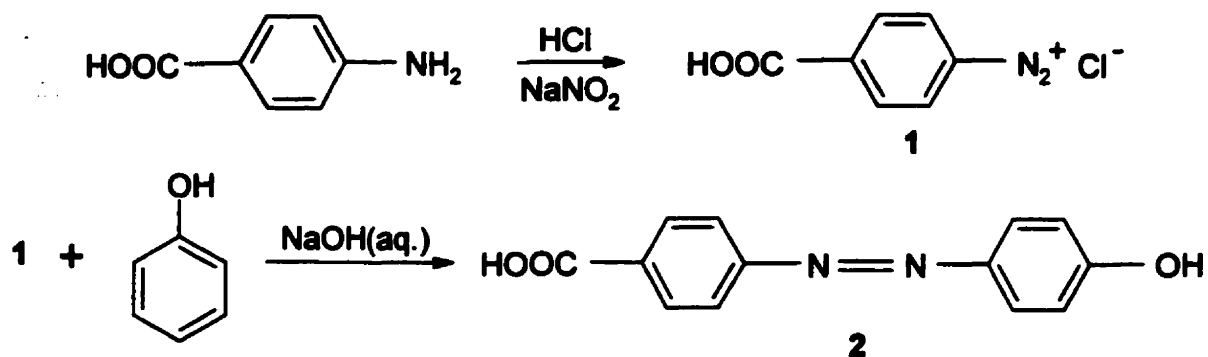
Pendant ce temps, le sel diazonium (intermédiaire 1) est formé en ajoutant 1.1 équ. de nitrite de sodium à une solution d'acide 4-aminobenzoïque (1 équ.) acidifiée avec de l'acide chlorhydrique. Par exemple, on peut agiter 0.11 mol d'acide 4-aminobenzoïque dans une solution diluée de HCl (~40 ml de HCl et ~75 ml d'eau). Puis, après quelques minutes, on ajoute tranquillement 0.12 mol de nitrite de sodium. Il est important de garder la température inférieure à 5°C afin d'éviter la décomposition du sel diazonium formé.

Ensuite, on ajoute lentement la solution phénolique à la solution contenant le sel diazonium (~2 heures). Il est important de maintenir la température inférieure à 5°C et de garder un pH basique (on doit ajouter du NaOH). Puis, on laisse agiter pendant environ 12 heures dans un bain de glace pour lentement revenir à la température ambiante.

À la fin de la réaction, on ajoute la quantité nécessaire de NaOH pour dissoudre le précipité formé afin de pouvoir laver le mélange 2 fois à l'éther. Ensuite, on récupère le produit final en le précipitant de la phase aqueuse en acidifiant celle-ci avec du HCl. Le produit est purifié en faisant une recristallisation dans l'éthanol. Notons qu'étant donné qu'aucune réaction n'a été optimisée, aucun rendement sera mentionné.

La deuxième étape est représentée dans le schéma 21. La réaction très simple consiste à ajouter 2 équ. de NaI à 1 équ. de 6-chlorohexanol. Le mélange est solubilisé dans l'acétone et on laisse refluer pendant environ 12 heures à la noirceur. Une fois la réaction terminée, on filtre le mélange afin d'éliminer le NaCl formé. Puis, on récupère notre produit en décantant

avec un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O et en évaporant ensuite le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le produit pur est obtenu en faisant une chromatographie "éclair" (communément appelé "flash"). L'éluant utilisé est un mélange acétate d'éthyle/hexane avec 60% d'acétate d'éthyle et 40% d'hexane.



**Figure 20. Première étape dans la synthèse de l'acrylate-6**



**Figure 21. Deuxième étape dans la synthèse de l'acrylate-6**

L'étape 3 consiste à assembler les deux produits préalablement synthétisés (figure 22). On doit d'abord dissoudre 1 équ. d'acide 4-(p-hydroxyphénylazo) benzoïque dans du diméthylformamide (on a une solution d'environ 0.3 M). À cette solution, on ajoute 2 équ. de NaOH préalablement dissous dans un peu d'eau, puis, on laisse agiter le mélange pendant 1 heure à une température de 5°C. On peut ensuite ajouter 2 équ. de 6-iodohexanol et laisser réagir pendant 2-3 jours. On peut suivre la réaction par des chromatographies sur couche mince (CCM), ou encore en prenant des spectres de masse. Lorsque la réaction est terminée, on peut récupérer le produit en ajoutant de l'eau et un peu de HCl au mélange : le produit précipite sous ces conditions... On lave ensuite le produit filtré et solubilisé dans du dichlorométhane avec une solution aqueuse de NaCl (2 fois). Après avoir évaporé le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, on peut purifier en faisant une chromatographie éclair avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et de l'acétate d'éthyle (50 : 50). La chromatographie peut être suivie d'une recristallisation dans le toluène et un peu d'acétone.

La dernière étape est une réaction d'estérification du diol synthétisé préalablement à partir du chlorure d'acryloyle (figure 23). Il suffit d'ajouter 4.0 équ. de triéthylamine à 1 équ. de diol préalablement dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre (concentration d'environ 0.1 M). Ensuite, on peut ajouter 4.1 équ. de chlorure d'acryloyle et laisser agiter dans des conditions anhydres (sous  $\text{N}_2$  (g)) pendant environ 3 jours. Lorsque la réaction est terminée, on lave la phase organique avec une solution aqueuse de  $\text{NaHCO}_3$  10% et de  $\text{NaCl}$  saturé (2 fois). On a purifié l'acrylate-6 en faisant d'abord une chromatographie éclair avec un mélange dichlorométhane/éther (90 :10). Notons qu'on a d'abord neutralisé la silice avec de la triéthylamine. Finalement, on termine la purification par une recristallisation de l'acrylate-6 dans l'hexane.

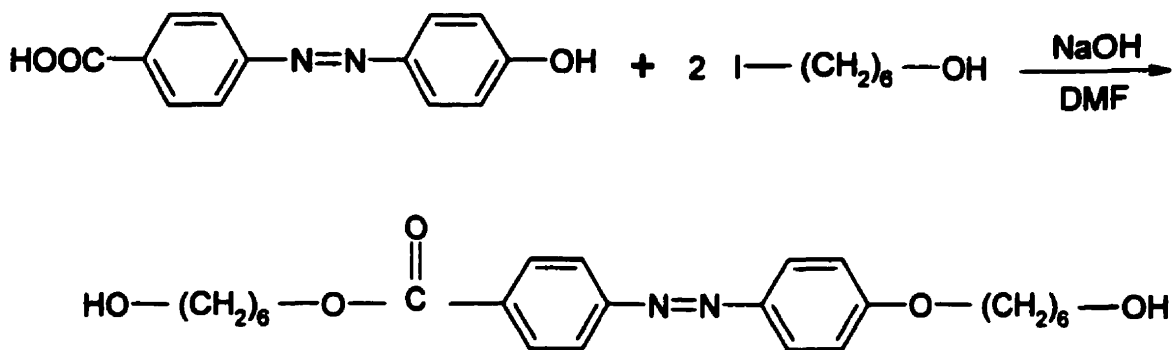


Figure 22. Troisième étape dans la synthèse de l'acrylate-6

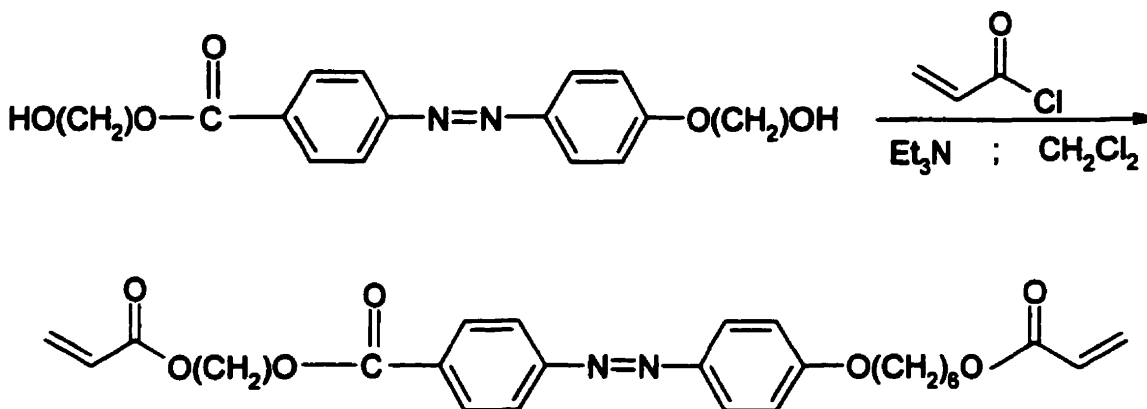


Figure 23. Quatrième et dernière étape dans la synthèse de l'acrylate-6

### 2.1.1.2 Synthèse de l'acrylate-6b

La première étape consiste en un couplage azobenzène (figure 24). On fait d'abord une solution avec 1 équ. d'acide p-nitrobenzoïque et un excès de NaOH (16 équ.) dissous dans l'eau (la concentration de l'acide est de 0.34 M). Il est à noter que l'acide n'est pas vraiment soluble dans l'eau. À cette solution, on ajoute une solution de glucose 3.7 M contenant environ 7 équ. de glucose. Ensuite, on laisse agiter la solution pendant 1 heure à 50°C (la solution préalablement jaune tourne progressivement au noir avec des cristaux orange insolubles en suspension). Ensuite, on fait buller de l'air dans le mélange pendant environ 12 heures (toute la nuit). Puis, on amène le pH du mélange à 6 avec de l'acide acétique et on filtre le précipité brun-orange. Finalement, on recristallise 2 fois dans une solution aqueuse de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

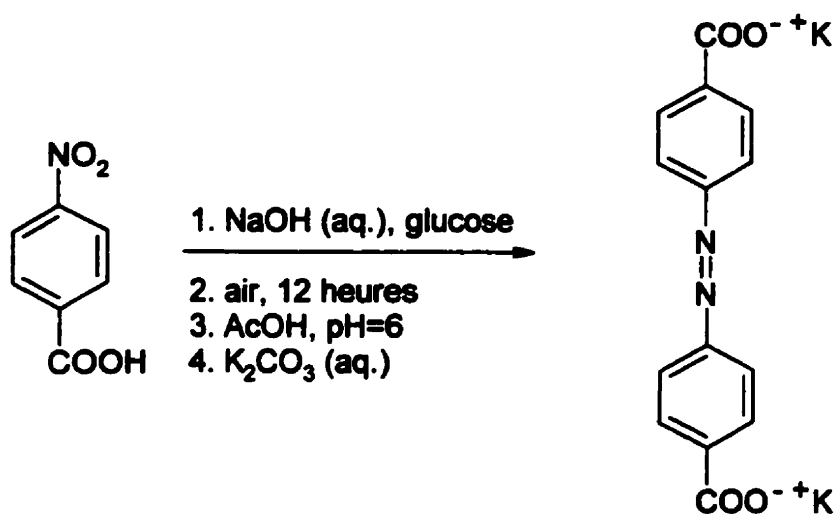
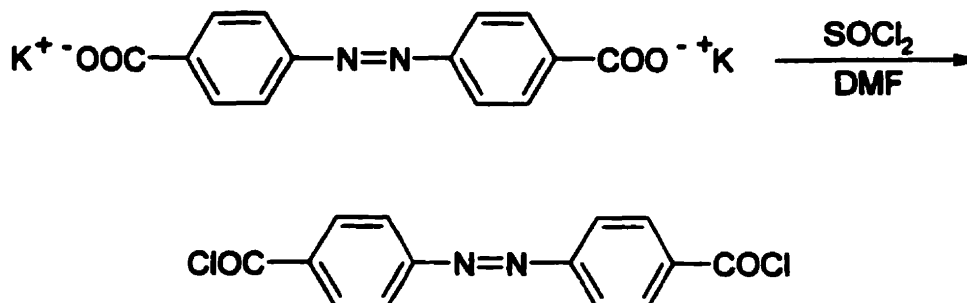


Figure 24. Première étape dans la synthèse de l'acrylate-6b

La deuxième étape est la transformation du diacide (ou de son sel) en chlorure d'acide (agent plus réactif) (figure 25). Ici, le chlorure de thionyle sert de réactif et de solvant et il est donc en excès, soit environ 60 équivalents. Le sel est agité dans le SOCl<sub>2</sub> (notons que le sel est insoluble et que le mélange est orange) et le mélange est chauffé à reflux (p. éb. du SOCl<sub>2</sub> = 79°C). Progressivement, le mélange va devenir rouge. Lorsque le reflux débute, on ajoute 2-3 gouttes de diméthylformamide qui servira de catalyseur. La majorité du SOCl<sub>2</sub> est éliminée par distillation. La réaction étant pratiquement instantanée, on peut commencer cette

distillation dès l'ajout du DMF. Finalement, le chlorure d'acide est purifié par recristallisation dans l'éther de pétrole. On obtient de cette façon un produit rouge en forme d'aiguilles.

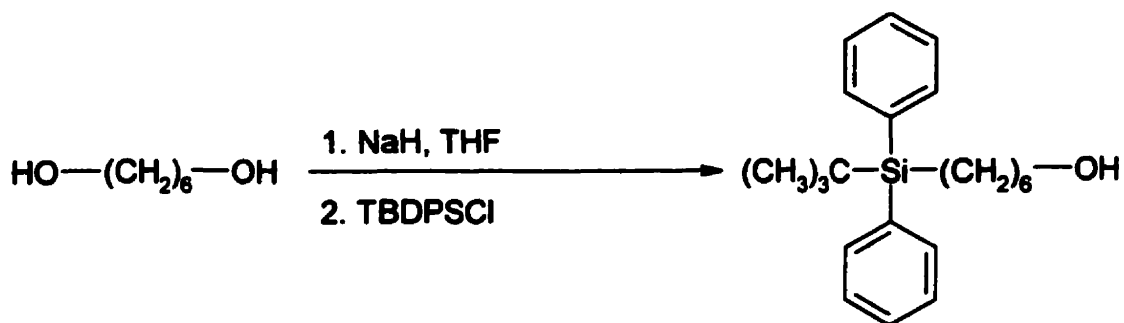


**Figure 25. Deuxième étape dans la synthèse de l'acrylate-6b**

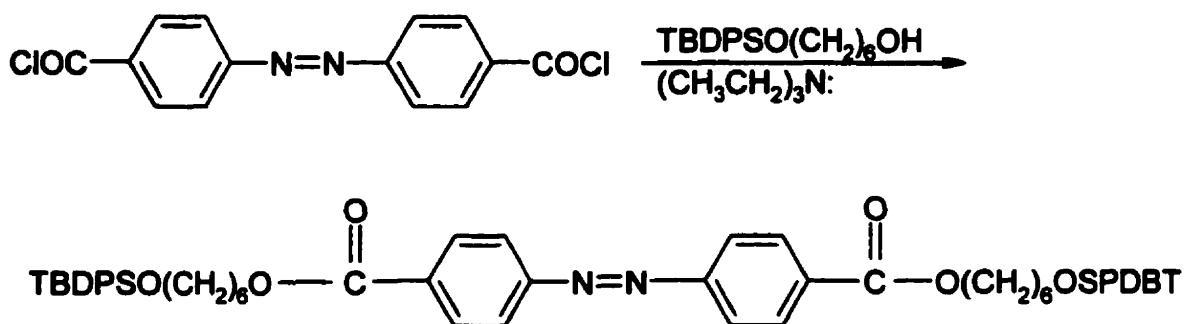
La troisième étape est une monoprotection d'un diol (figure 26). On dissout d'abord 2 équivalents de 1,6-hexanediol dans du THF anhydre (environ 0.6 M). On baisse la température à 0°C et on ajoute 1.1 équ. de NaH 60% (dispersé dans de l'huile minérale) en agitant sous N<sub>2</sub> (g). Après une dizaine de minutes, on augmente la température à la température de la pièce (t.p.) et on laisse réagir pendant environ 2 heures. On peut par la suite ajouter 1 équ. de tert-butylchlorodiphénylsilane qui est le protecteur d'une fonction alcool et on laisse réagir avec agitation à t.p., toujours sous condition anhydre, pendant environ 3 heures. La réaction est ensuite arrêtée en ajoutant 3-4 pipettes d'une solution saturée de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. On récupère ensuite le produit en l'extrayant de la phase aqueuse avec de l'éther (2 extractions). La phase organique est ensuite lavée avec du NaCl (aq.) (2 fois), séchée avec du MgSO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et évaporée. Puis, le diol monoprotégé est purifié en faisant une chromatographie éclair en utilisant 20% d'acétate d'éthyle et 80% d'hexane.

La quatrième étape est une étape d'acylation (figure 27). On commence par dissoudre 2.5 équ. du diol monoprotégé dans du dichlorométhane (0.3 M). On ajoute ensuite 2.6 équ. de triéthylamine. Celle-ci sert de catalyseur, c'est-à-dire qu'elle augmente la réactivité du chlorure d'acide. Puis, on refroidit le mélange avec de la glace. Une fois le mélange refroidi, on peut ajouter 1 équ. du chlorure d'acide. On laisse lentement revenir à t.p.. La réaction prend

moins d'une heure à t.p.. Une fois la réaction terminée, on peut se débarrasser de la triéthylamine en lavant avec une solution aqueuse de NaCl. On évapore ensuite le solvant ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). On purifie le produit à l'aide d'une chromatographie éclair avec comme éluant un mélange hexane/acétate d'éthyle (80 : 20).



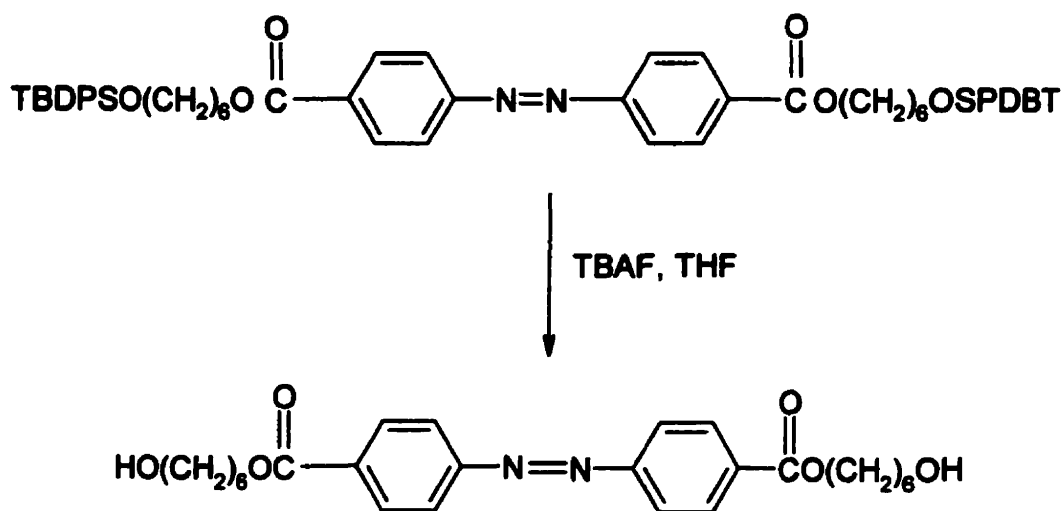
**Figure 26.** Troisième étape dans la synthèse de l'acrylate-6b



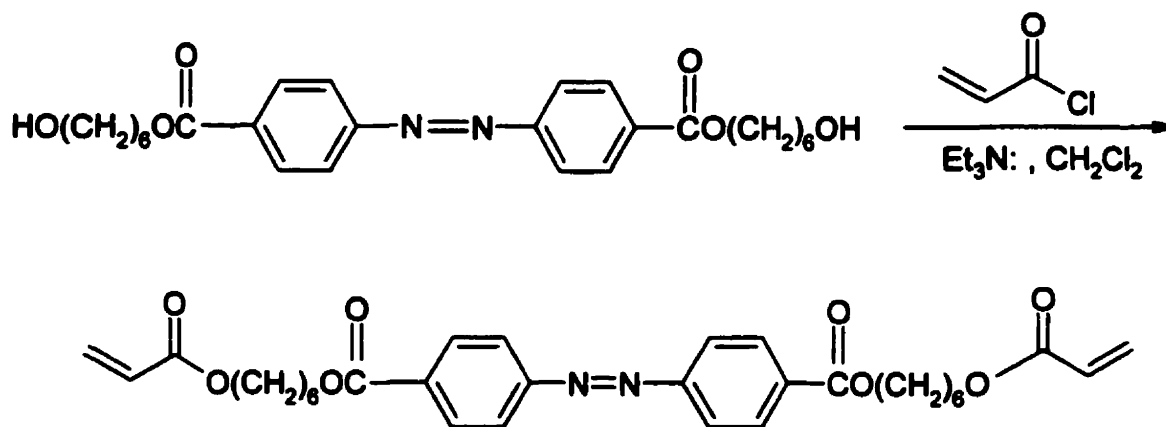
**Figure 27.** Quatrième étape dans la synthèse de l'acrylate-6b

L'étape suivante est la déprotection des fonctions alcools (figure 28). On dissout d'abord 1 équ. du diol protégé dans du THF anhydre (conc. de 0.03 M). On ajoute ensuite 4 équ. de fluorure de tétrabutylammonium (en solution 1.0 M dans du THF) et on laisse réagir pendant 1 heure à t.p. sous  $\text{N}_2$  (g). La réaction est arrêtée avec une solution de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$ ). On évapore ensuite le THF et on redissout le diol dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  afin de pouvoir le laver 2 fois avec une solution de NaCl (aq.). Le diol est ensuite purifié par une chromatographie éclair avec comme éluant un mélange de méthanol (20%) et de chloroforme (80%) avec un peu d'acide acétique.

La dernière étape est une estérification (figure 29). On commence par dissoudre 1 équ. du diol dans du dichlorométhane (conc. de 0.05 M). On ajoute 5 équ. de triéthylamine et on laisse agiter 4-5 minutes avant d'ajouter 5 équ. de chlorure d'acryloyle. Notons qu'après cet ajout, le mélange préalablement trouble est devenu une solution claire (rouge). On laisse réagir pendant 2-3 jours à t.p. sous N<sub>2</sub> (g). On lave ensuite 2 fois avec une solution de NaHCO<sub>3</sub> 10% et de NaCl (aq.). On sèche ensuite la phase organique avec du MgSO<sub>4</sub> anhydre. Puis, après avoir filtré le MgSO<sub>4</sub> et évaporé le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, on purifie en faisant une chromatographie éclair avec un mélange dichlorométhane/éther (90 : 10). On recristallise ensuite dans l'hexane.



**Figure 28.** Cinquième étape dans la synthèse de l'acrylate-6b



**Figure 29.** Sixième et dernière étape dans la synthèse de l'acrylate-6b

On peut remarquer que les deux monomères sont très semblables. Le premier, l'acrylate-6, possède une fonction éther et une fonction ester tandis que le second, l'acrylate-6b, possède deux fonctions ester (une fonction ester est venu remplacer une fonction éther) ce qui en fait une molécule symétrique. L'acrylate-6 est le monomère que nous avons utilisé dans les études concernant les CLSPs. L'acrylate-6b n'a pas encore été exploité jusqu'à maintenant et il sera utilisé dans des études ultérieures. Quelques caractéristiques physiques des deux monomères sont présentées dans le tableau 1.

**Tableau 1. Caractéristiques physiques des deux monomères synthétisés**

	$T_f$	$\Delta H_f$	$\lambda_{max}$
acrylate-6	54°C	73.42 J/g	358 nm
acrylate-6b	74°C	87.39 J/g	328 nm

$T_f$  = température de fusion

$\Delta H_f$  = enthalpie de fusion (ou chaleur de transition)

$\lambda_{max}$  = longueur d'onde de l'absorption

### 2.1.2 Préparation des mélanges pour les gels anisotropes

Avant de décrire en détail les expériences effectuées dans le projet concernant les gels anisotropes, il est bon de savoir comment ces derniers sont préparés. Il faut d'abord faire un mélange de trois composants, soit un monomère, un cristal liquide et un initiateur.

Les monomères utilisés sont ceux dont la synthèse a été décrite précédemment, c'est-à-dire l'acrylate-6 ou l'acrylate-6b. Comme il a été mentionné précédemment, l'acrylate-6b fut très peu étudié.

Les cristaux liquides utilisés sont le E7 (51% de n-pentylcyanobiphényle, 25% de n-heptylcyanobiphényle, 16% de n-octyloxycyanobiphényle et 8% de n-pentylcyanoterphényle) et le BL006 (composition non disponible). Ces deux cristaux liquides sont des mélanges eutectiques faits à partir de composés cyanobiphényles et les deux sont des cristaux liquides



nématiques (ils n'ont pas d'autre phase cristal liquide autre que nématique). La différence entre les deux se situe au niveau de leur température de transition nématique-isotrope, la  $T_{ni}$  : celle du E7 est d'environ 54°C tandis que celle du BL006 est d'environ 115°C.

Les initiateurs utilisés pour effectuer la polymérisation étaient choisis en fonction de celle-ci. Par exemple, cela pouvait être des initiateurs thermiques ou encore des photoinitiateurs, dépendant du type de polymérisation désiré. Les polymérisations induites photochimiquement ont été effectuées avec l'Irgacure 907 (2-méthyl-1-[4-(méthylthio)phényl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanone) qui a un maximum d'absorption à 320 nm. La plupart des polymérisations thermiques ont été initiées avec l'azobis(isobutyronitrile) communément appelé «AIBN». Quelques-unes ont été initiées avec le benzoyl peroxyde. Ce dernier possède des temps de demi-vie plus longs ce qui permet d'effectuer des polymérisations à des températures plus élevées.

Une fois que l'on a choisi le monomère, le cristal liquide ainsi que l'initiateur convenant à l'expérience qui sera effectuée, on est prêt à faire le mélange. Les mélanges sont faits dans des petites fioles de verre. Il suffit simplement de peser la quantité voulue de chacun des trois composants selon les proportions désirées. Par exemple, une expérience type comportera 3 mg d'un monomère, 27 mg de cristal liquide et 0.7 mg d'initiateur. Généralement, les mélanges contiennent environ 2.5% en masse d'initiateur, ce qui est amplement suffisant. Afin d'homogénéiser le mélange, les trois composants sont solubilisés dans une petite quantité de solvant (environ 1.5 ml de THF par exemple) que l'on laisse évaporer à l'air libre. Les mélanges sont principalement composés de cristal liquide de sorte qu'avant la polymérisation, le monomère (concentration de 5 à 30% en masse) et l'initiateur sont solubilisés dans ce dernier.

### **2.1.3 Préparation des films avant la polymérisation**

Les gels anisotropes sont préparés à l'aide du mélange de cristal liquide, de monomère et d'initiateur préparé précédemment (voir section précédente). À la température ambiante, le monomère ainsi que l'initiateur ne sont pas parfaitement solubles dans le cristal liquide (ceci est particulièrement vrai dans les cas où le cristal liquide est le BL006, ce dernier ayant une  $T_{ni}$  beaucoup plus élevée que le E7). Par conséquent, afin de solubiliser le monomère et l'initiateur et d'homogénéiser le mélange, celui-ci est chauffé à une température de 40-45°C pendant au moins 30 minutes. Notons qu'il est essentiel de ne pas chauffer le mélange à une température trop élevée sans quoi la polymérisation du monomère pourrait être amorcée, ce qui n'est pas souhaitable pour l'instant. Ensuite, on dépose une goutte du mélange avec une spatule sur une fenêtre de  $\text{CaF}_2$  (13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur) et on dépose une autre fenêtre de  $\text{CaF}_2$  par dessus la première en appliquant une légère pression pour permettre à la goutte de s'étendre et de former un film ayant approximativement la même surface que les fenêtres. Les films formés ont une épaisseur d'environ 5  $\mu\text{m}$ .

On utilise des fenêtres de  $\text{CaF}_2$  car ces dernières sont transparentes à la lumière visible (les films peuvent donc être observés au microscope polarisant), à la lumière ultraviolette (UV) (on peut donc irradier le film et orienter les azobenzènes, on peut aussi prendre des spectres UV) et aussi à la lumière infrarouge (IR) (on peut donc faire des spectres IR, principale façon d'analyser les films).

### **2.1.4 Irradiation et polymérisation des films**

Une fois que le mélange a été mis en sandwich entre deux fenêtres de  $\text{CaF}_2$ , il est maintenant possible d'irradier le film créé afin d'en faire un gel anisotrope.

Avant d'irradier ce film, on installe les fenêtres de  $\text{CaF}_2$  sur une platine chauffante isolée. La platine chauffante est munie d'une petite fenêtre en verre ce qui permet au film de pouvoir être

irradié. La platine chauffante est évidemment nécessaire si l'on veut effectuer une polymérisation thermique pendant l'irradiation. Elle peut aussi être nécessaire lors d'une photopolymérisation afin de choisir la phase (nématique, liquide...) dans laquelle on veut effectuer la polymérisation. Notons que, pour des raisons pratiques, la majorité des polymérisations a été initiée thermiquement plutôt que photochimiquement (l'équipement nécessaire, c'est-à-dire des lasers polarisés de forte intensité avec des longueurs d'onde bien spécifiques, n'était disponible qu'à l'Université Laval).

Lors des polymérisations thermiques, la platine chauffante est installée sur un montage fabriqué pour notre laboratoire afin que l'on puisse ensuite installer le tout dans un spectromètre UV. Le spectromètre est équipé d'une lampe au xénon de 450W, ce qui donne un faisceau d'une intensité d'environ  $2 \text{ mW/cm}^2$ . Le spectromètre est muni de monochromateurs ce qui permet de choisir la longueur d'onde à laquelle le film sera irradié. De plus, comme on irradie le film dans le but d'orienter les azobenzènes, les rayons UV doivent être polarisés linéairement. Ceci est effectué à l'aide d'un polariseur que l'on place devant la platine chauffante et donc devant le film.

La longueur d'onde à laquelle le film sera irradié dépend du maximum d'absorption du monomère choisi pour l'expérience. Ce maximum a été déterminé en prenant un spectre UV du monomère. Notons que cette longueur d'onde ne varie pas lors de la polymérisation du monomère (ceci a été vérifié de la même façon, c'est-à-dire en prenant un spectre UV d'un film polymérisé). L'acrylate-6 possède un maximum à 358 nm tandis que l'acrylate-6b possède un maximum à 328 nm.

Les temps d'irradiation ainsi que la température de polymérisation dépendent des composants du mélange et de l'expérience qui est désiré.

### **2.1.5 Caractérisation des gels anisotropes**

Une fois la polymérisation et/ou l'irradiation terminée, il nous faut déterminer s'il y a bel et bien eu création d'un gel anisotrope, c'est-à-dire s'il y a eu une orientation des mésogènes azobenzènes suivi d'une orientation du cristal liquide (voir section 1.2).

La majorité des caractérisations a été effectuée par dichroïsme infrarouge à l'aide de cette formule :

$$F = (3\langle \cos^2 \Theta \rangle - 1)/2 = (R - 1)/(R + 2)$$

où  $\Theta$  est l'angle entre le grand axe des molécules du cristal liquide et une référence. La référence choisie ici est la direction de l'orientation des azobenzènes, autrement dit la référence est perpendiculaire à la direction de polarisation UV ;  $R = A_{\parallel}/A_{\perp}$ , où  $A_{\parallel}$  et  $A_{\perp}$  sont les absorbances d'une bande infrarouge choisie avec le faisceau infrarouge polarisé parallèlement et perpendiculairement, respectivement, à la référence. Le paramètre d'ordre  $F$ , qui mesure l'orientation, peut être situé entre -0.5 et 1.0. Un  $F = -0.5$  démontre une orientation parfaitement perpendiculaire tandis qu'un  $F = 1.0$  démontre une orientation parfaitement parallèle. Lorsque  $F = 0$ , c'est qu'il n'y a aucune orientation macroscopique. Notons que le paramètre d'ordre peut être représenté par différents symboles tel  $S$ ,  $F$  ou encore  $P_2$ , qui sont tous équivalents l'un à l'autre.

Pour le projet concernant les gels anisotropes, beaucoup de spectres IR ont été pris en fonction de la température. Tous ces spectres ont été pris à l'intérieur d'une boîte chauffante thermostatique fabriquée à notre intention. Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FTIR Bomem MB-102, d'un polariseur IR et d'un détecteur DTGS.

Quelques spectres UV ont également servi à caractériser les gels anisotropes. Les spectres UV servent à déterminer l'orientation des azobenzènes et donc par le fait même de l'orientation du réseau de polymère formé. Ceci est impossible par dichroïsme IR étant donné que les bandes

reliées aux azobenzènes sont masquées par les bandes dues au cristal liquide qui est en beaucoup plus grande quantité. L'appareil utilisé fut un spectrophotomètre HP 8452A UV-visible.

On a aussi utilisé un calorimètre différentiel à balayage (DSC), soit un Perkin-Elmer DSC-7 et un microscope polarisant, soit un Leitz MP pour caractériser les échantillons. Notons que pour les analyses de DSC, les balayages ont tous été effectués à une vitesse de 10°C/min.

### **2.1.6 Préparation des films pour le MEB**

Les films à analyser au MEB doivent être préparés différemment des films servant pour les autres caractérisations.

Le mélange servant à faire les gels anisotropes est quant à lui préparé de la même manière, en fait on utilise le même mélange. La première différence dans la préparation survient lorsque l'on doit étendre le mélange sur une surface... Au lieu d'utiliser des fenêtres de CaF<sub>2</sub>, on utilise des lames de verre de 1 cm<sup>2</sup>. La raison de ce changement sera expliquée un peu plus loin.

La polymérisation du film se fait de la même façon telle que décrite dans la section 2.1.4. Après la polymérisation, le cristal liquide est extrait du réseau de polymère en laissant tremper les deux plaques de verre (le gel anisotrope se trouve entre les deux...) dans une solution d'hexane durant environ 12 heures. Ensuite, les deux plaques sont séparées en prenant soin d'abîmer le moins possible le réseau de polymère resté sur les plaques.

Un échantillon, pour être analysé au microscope électronique, doit être conducteur. S'il ne l'est pas, c'est effectivement le cas pour notre échantillon, ce dernier doit être métallisé. Ainsi, le réseau de polymère fut métallisé par un alliage d'or-palladium effectué par un recouvrement

par pulvérisation cathodique. C'est ce qui explique pourquoi on n'a pas utilisé des fenêtres de  $\text{CaF}_2$  (ces fenêtres sont très dispendieuses...).

Le microscope électronique utilisé est un JEOL JSC-840A.

## 2.2 Cristaux liquides discotiques dispersés dans un polymère (CLDDPs)

Cette deuxième section sera séparée en quatre parties, soit : la préparation des mélanges, la préparation des films, l'étirement des films, et finalement la caractérisation des films.

### 2.2.1 Préparation des mélanges pour les CLDDPs

Les mélanges sont tous constitués de deux composants, soit un cristal liquide discotique et un polymère.

Dans cette étude, le cristal liquide utilisé est l'hexa-n-octanoate du rufigalloïl que l'on appellera, pour des raisons de commodité, le RHO (figure 30). Ce dernier fut synthétisé dans notre laboratoire (20, 21, 22).

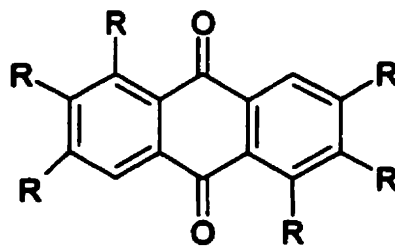
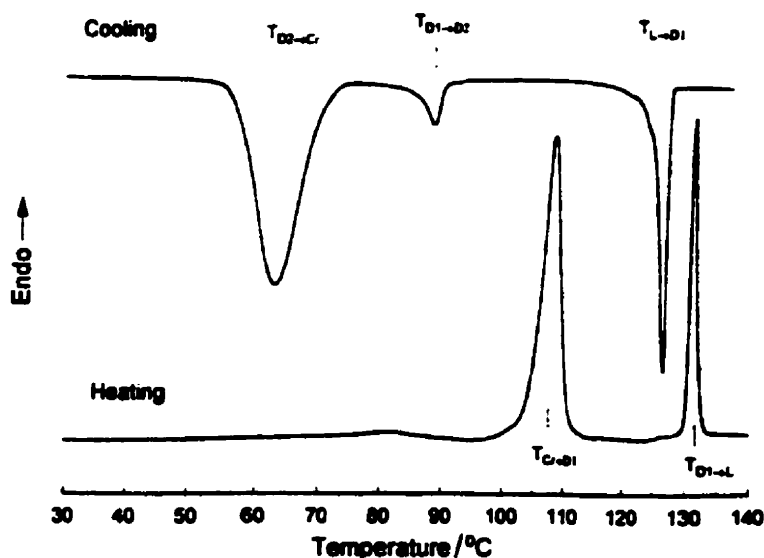


Figure 30. Structure chimique du RHO

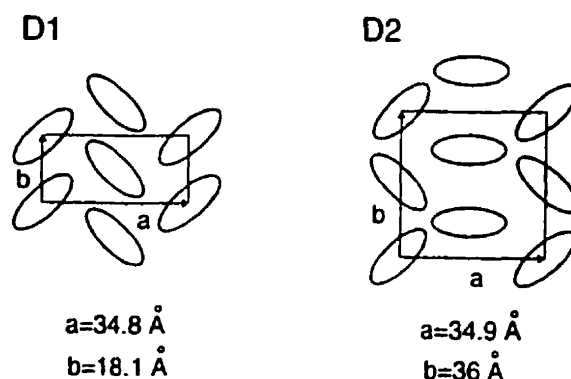
Le RHO démontre un polymorphisme assez important. On dénote jusqu'à 3 transitions de phases (donc 4 phases) comme on peut le voir sur la figure 31. On a une phase cristalline, deux phases discotiques, D1 et D2, et une phase liquide. Il est à noter que la phase discotique

D2 est monotropique, c'est-à-dire qu'elle est métastable et qu'elle existe seulement lors des refroidissements. Autrement dit, elle peut exister seulement si la phase énantiotrope D1 a été formée préalablement (D1 → D2). La différence entre ces deux phases est au niveau de l'agencement des colonnes entre elles. La figure 32 représente cet agencement des colonnes des phases D1 et D2.

Sachant que le polymère ne doit pas solubiliser le cristal liquide et qu'il doit donc y avoir séparation de phases entre les deux, plusieurs matrices de polymère furent essayées. Cette étude va se concentrer sur trois matrices différentes : le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polyméthacrylate d'éthyle (PEMA). Les caractéristiques de ces polymères sont inscrites dans le tableau 2.



**Figure 31. Courbes de DSC en refroidissement et en chauffage montrant les différentes températures de transitions de phases du RHO. La vitesse de balayage est de 10°C/min (21).**



**Figure 32.** Représentation en deux dimensions de l'agencement des colonnes pour les phases D1 et D2 du RHO. Les ellipses représentent des colonnes de RHO vues de haut (22).

**Tableau 2.** Caractéristiques physiques du PS, du PMMA et du PEMA

	$T_g$	$M_w$	$M_n$
PS	~ 100°C	280000 g/mol	inconnu
PMMA	~ 110°C	93300 g/mol	46400 g/mol
PEMA	~ 75°C	340000 g/mol	126000 g/mol

$M_w$  et  $M_n$  sont la masse en poids et la masse en nombre, respectivement

Par exemple, un mélange pourrait se faire de la manière suivante : on pèse 35 mg de RHO et 80 mg de PMMA dans une petite fiole de 4 ml que l'on dissout dans 1.92 ml de THF (solution de 6%). Ensuite, on laisse agiter cette solution à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 12 heures, ou le temps nécessaire pour que les composants soient bien solubilisés et que la solution soit bien homogénéisée.

### 2.2.2 Préparation des films de CLDDPs

Les films sont bien sûr faits à partir des mélanges préparés précédemment. Il suffit simplement d'étendre une partie du mélange sur une surface plane et d'attendre que le solvant s'évapore. Ainsi, le film liquide créé deviendra un film solide lorsque le solvant sera tout évaporé. Notons que l'épaisseur des films solides est déterminée par l'épaisseur des films liquides



évidemment, mais aussi par la concentration du mélange coulé : un mélange concentré à 7% donnera un film plus épais qu'un film concentré à 1% (en sous-entendant que l'on utilise à peu près la même quantité de mélange)...

Les films sont généralement coulés sur des lames de verre (lames de microscope). Or, les films ont parfois tendance à coller sur le verre ce qui fait qu'il est très difficile de les décoller sans les abîmer. Par conséquent, lorsque le solvant est presque entièrement évaporé (environ 3 ou 4 heures après le coulage), les films se décollent très facilement et on en profite donc pour transférer les films sur des plaques en téflon sur lesquelles ils n'adhèrent pas.

Ensuite, afin de s'assurer qu'il ne reste plus de solvant, on sèche les films dans un four à vide à une température d'environ 50°C pour une période de 2 jours (à noter que les films devaient être fixés à la plaque en téflon avec du ruban adhésif). Par expérience, on sait qu'il est inutile pour ces films d'élever la température au-dessus de 50°C. D'autant plus que ceux-ci avaient tendance à se détériorer lorsqu'ils étaient soumis à des températures élevées pendant un temps prolongé.

### **2.2.3 Étirement des films**

Les polymères utilisés comme matrice dans ces systèmes de CLDDPs ont tous une transition vitreuse,  $T_g$ , supérieure à la température ambiante ce qui veut dire que l'on doit nécessairement étirer les films à une température supérieure à la température de la pièce. Ainsi, les étirements auront tous lieu dans un four où on peut élever la température et la maintenir constante par la suite. Le four est en fait un ancien chromatographe à gaz (CPG) modifié pour les besoins de notre laboratoire. Quant aux étirements comme tel, ils sont effectués à l'aide d'un appareil conçu spécialement à cet effet pour notre laboratoire.

Voilà pour ce qui est de l'appareillage, maintenant voyons ce qui concerne la préparation des films pour les étirements. On doit d'abord couper les films de telle manière qu'ils possèdent

une largeur d'environ 0.7 cm et une longueur de 2.5 cm (l'épaisseur des films, quant à elle, varie entre 20 et 30  $\mu\text{m}$ ). Les films sont coupés avec une lame de rasoir. Une fois que le film à étirer est coupé, on inscrit des points de repère sur le film en espaçant des points d'une distance de 2 mm dans le sens de la longueur. Ensuite, on fixe le film entre les deux mâchoires du montage servant à étirer, puis, on place ce montage à l'intérieur du four. Avant d'étirer le film à la température désirée, on doit isotropiser ce dernier. L'isotropisation sert à homogénéiser le système et à ce que celui-ci atteigne son état d'équilibre. L'isotropisation se fait à une température où le cristal liquide, le RHO, est dans son état isotropique (phase liquide). Ainsi, l'isotropisation a été effectuée à 140°C pendant environ 10 minutes. Ensuite, on ajuste le four à la température voulue, on attend environ 10 minutes à cette température, et finalement on étire le film. Après l'étirement, le film est refroidi rapidement à la température ambiante en sortant le montage du four. La vitesse d'étirement a été estimée à environ 2 cm/min. L'agrandissement du film est mesuré en terme du taux d'étirement  $\lambda$ , qui est le rapport entre la distance entre deux points de repère après l'étirement et celle avant l'étirement.

#### **2.2.4 Caractérisation des films étirés**

Après l'étirement, les films sont analysés par dichroïsme IR avec un spectromètre IR et un polariseur (pour plus de détails sur les appareils voir section 2.1.5). Les paramètres d'orientation mesurés de cette façon ont été étudiés en fonction du taux d'étirement et aussi en fonction de la température d'étirement.

Les transitions de phases du RHO ont été déterminées à l'aide d'un DSC et d'un microscope polarisant muni d'une plaque chauffante Instec. Notons que la préparation des films pour le microscope est quelque peu différente. Au lieu de faire une solution d'environ 6%, on en fait une de 1% afin d'obtenir un film plus mince, nécessité oblige. De plus, les films sont évidemment laissés sur les lames de microscope en verre.

## **CHAPITRE 3**

### **CRISTAUX LIQUIDES NÉMATIQUES STABILISÉS PAR UN RÉSEAU DE POLYMÈRE CONTENANT DES GROUPEMENTS AZOBENZÈNES**

Ce chapitre traite des cristaux liquides orientés qui sont stabilisés par un réseau de polymère. Généralement, les gels anisotropes sont préparés par des alignements de surface ou encore par des champs électrique ou magnétique. Or, comme il a été mentionné dans les deux chapitres précédents, nous avons proposé une nouvelle méthode pour préparer ces gels anisotropes. Cette méthode sera expliquée plus en détail dans ce troisième chapitre. Les expériences et les caractérisations décrites dans ce chapitre ont été effectuées dans le but de développer une approche nouvelle et originale pour la préparation de gels anisotropes.

#### **3.1 Introduction**

Nos études sur les CLSPs ont commencé avec un cristal liquide nématique, soit le E7, et un monomère azobenzène, soit l'acrylate-6 (8). Rappelons que le système étudié dans cette première étude, bien qu'il démontra des propriétés électro-optiques très intéressantes, ne s'inscrit pas dans le domaine des gels anisotropes. Un gel anisotrope possède un réseau de polymère anisotrope, or la polymérisation de l'acrylate-6 était faite dans un milieu isotrope ce qui résultait en un réseau isotrope. D'ailleurs, c'est pour cette raison que l'orientation du E7 via l'alignement des groupements azobenzènes de l'acrylate-6 par une lumière polarisée n'était pas réversible lorsqu'on chauffait le système à une température où le E7 devenait isotrope ( $T > T_{ni}$ ).

Il est intéressant de noter que la différence de notre approche n'est pas seulement au niveau du moyen utilisé pour créer un environnement anisotrope avant et pendant la polymérisation... Généralement, le monomère qui est photopolymérisé est lui-même un cristal liquide tandis que nos monomères ne possèdent qu'une  $T_f$  et ne sont donc pas des cristaux liquides.

Toutes les études concernant les gels anisotropes mentionnent que la polymérisation doit être faite à une température où le cristal liquide est dans son (ou ses) état cristal liquide. D'ailleurs, c'est pour cette raison que la photopolymérisation est favorisée au dépend de la polymérisation thermique. Il faut comprendre que pour initier une polymérisation thermique il faut élever la température. Ainsi, cette élévation de la température peut faire en sorte que le cristal liquide passe à son état isotrope si la température de polymérisation est supérieure à la  $T_{ni}$  du cristal liquide. De plus, la photopolymérisation est plus rapide que la polymérisation thermique, ce qui peut être un avantage.

Ainsi, dans nos premières études sur les gels anisotropes, nous avons effectué les polymérisations à des températures où le cristal liquide était à son état cristal liquide (23). Toutefois, et c'est là une de nos plus importantes découvertes, on verra que l'on peut effectuer les polymérisations à des températures où le cristal liquide est isotrope (24).

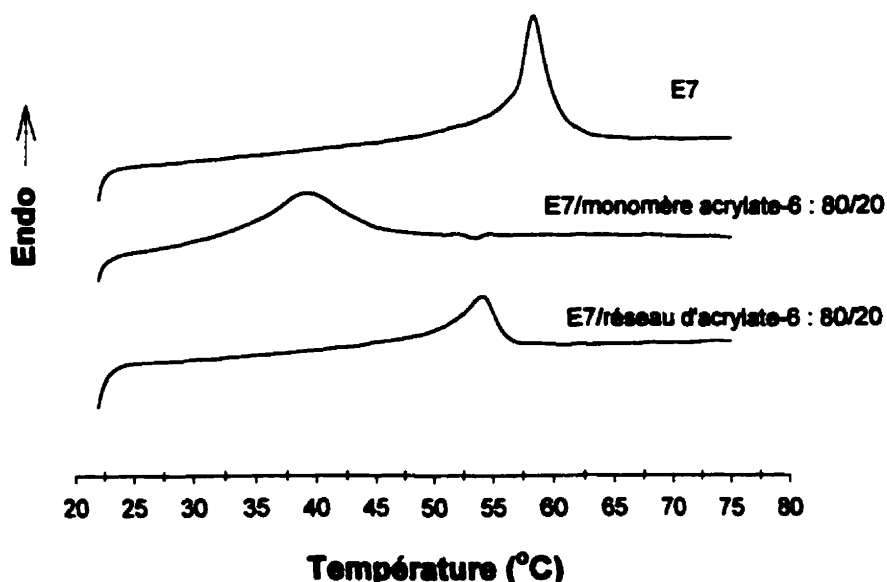
Cette étude commencera par l'analyse de courbes DSC afin de vérifier les températures de transition des différents mélanges. On démontrera par la suite que l'on est bel et bien capable d'induire une orientation au cristal liquide et ainsi que l'on est capable de faire des gels anisotropes. On essaiera ensuite de mieux comprendre le mécanisme d'orientation en faisant varier certains paramètres (température, proportion cristal liquide/monomère, etc.) (23).

### **3.2 Courbes de DSC**

Les figures 33 et 34 montrent les transitions du E7 et du BL006, respectivement. Chacune des figures possède une courbe du cristal liquide nématique pur, une courbe d'un mélange du cristal liquide, du monomère acrylate-6 et de l'initiateur thermique AIBN (avant la polymérisation), et finalement une courbe du même mélange mais cette fois avec l'acrylate-6 polymérisé en un réseau.

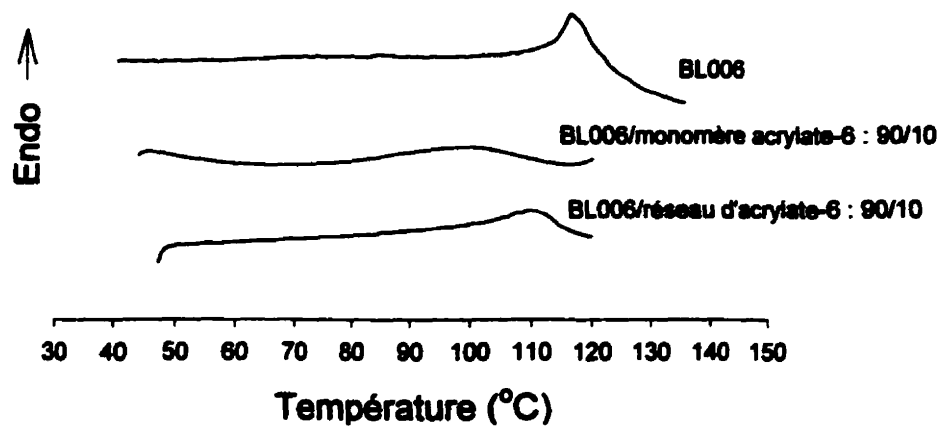
En observant attentivement la figure 33, on remarque que l'ajout de l'acrylate-6 au E7 fait diminuer considérablement la  $T_{ni}$  de ce dernier. Par contre, cette affirmation s'applique

particulièrement au mélange analysé avant la polymérisation du monomère acrylate-6. La  $T_{ni}$  du E7 est diminuée dans ce cas-ci d'environ 20°C tandis que pour le même mélange, après la polymérisation, elle est diminuée d'environ 4°C. Pour le mélange analysé avant la polymérisation, on remarque également que le pic de transition est très élargi. Ceci révèle que le monomère est bien solubilisé dans le E7 et qu'il y a de fortes interactions entre ces deux derniers. Si on regarde maintenant la courbe du mélange après la polymérisation, on remarque qu'en plus de se rapprocher de la  $T_{ni}$  du E7 pur (54°C comparativement à 58°C), le pic se rétrécit. Ce changement s'explique par le fait que les molécules du monomère solubilisées dans le E7 avant la polymérisation se sont regroupées ensemble pour former un réseau après la polymérisation. Autrement dit, un réseau ayant une structure ouverte tridimensionnelle est formé par l'interconnexion des microdomaines de polymère. Ainsi, les molécules du E7 sont moins affectées par celles de l'acrylate-6 étant donné qu'elles ont moins d'interactions ensemble. Autrement dit, les molécules de E7 après la polymérisation se comportent presque comme lorsqu'elles sont seules (E7 pur).



**Figure 33.** Courbes de DSC en chauffage (10°C/min) du E7 pur et d'un mélange E7/acrylate-6 (80 :20) avant et après la polymérisation

On peut faire les mêmes commentaires à propos de la figure 34. Encore une fois, on remarque une diminution de la  $T_{ni}$  du cristal liquide, soit le BL006 dans ce cas-ci. Cette diminution est plus importante avant la polymérisation (environ 15°C) qu'après celle-ci (environ 5°C).



**Figure 34. Courbes de DSC en chauffage (10°C/min) du BL006 pur et d'un mélange BL006/acrylate-6 (90 :10) avant et après la polymérisation**

Une différence importante apparaît entre les deux systèmes, la  $T_{ni}$ . Après la polymérisation, elle est de 54°C en ce qui a trait au système avec le E7 tandis qu'elle est de 110°C dans le cas du système avec le BL006. Il est à noter que les polymérisations effectuées dans une petite capsule de DSC sont différentes des polymérisations effectuées sous irradiation (où les molécules peuvent être alignées). Cependant, les résultats des températures de transition nématique à isotrope ne sont sûrement pas très différents.

On se rappelle que dans les travaux effectués sur les gels anisotropes, les polymérisations étaient faites à une température où le cristal liquide était dans son état cristal liquide (et non isotrope...). Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser le système avec le BL006 comme cristal liquide. Il faut savoir que pour des raisons d'équipement, nous devons initier les polymérisations thermiquement plutôt que photochimiquement. Ainsi, si nous voulions faire la

polymérisation dans l'état cristal liquide, nous ne pouvions utiliser le E7 car ce dernier possède une  $T_{ni}$  trop basse.

Le tableau 3 montre les différents temps de demi-vie à différentes températures de plusieurs initiateurs thermiques. On peut remarquer que l'azobis (isobutyronitrile), communément appelé l'AIBN, est un bon choix étant donné ses temps de demi-vie relativement courts à des températures inférieures à la  $T_{ni}$  du BL006. Ainsi, les polymérisations pourront être faites à des températures où le BL006 est dans son état nématique.

**Tableau 3. Temps de demi-vie de plusieurs initiateurs thermiques (25)**

Initiator	Half-Life at									
	50°C	60°C	70°C	85°C	100°C	115°C	130°C	145°C	155°C	175°C
Azobisisobutyronitrile	74 hr		4.8 hr		7.2 min					
Benzoyl peroxide			7.3 hr	1.4 hr	19.8 min					
Acetyl peroxide	158 hr		8.1 hr	1.1 hr						
Lauryl peroxide	47.7 hr	12.8 hr	3.5 hr	31 min						
<i>n</i> -Butyl peracetate				88 hr	12.5 hr	1.9 hr	18 min			
Cumyl peroxide						13 hr	1.7 hr	16.8 min		
<i>n</i> -Butyl peroxide					218 hr	34 hr	6.4 hr	1.38 hr		
<i>n</i> -Butyl hydroperoxide					338 hr				44.9 hr	4.81 hr

### 3.3 Détermination de l'orientation du BL006 après la polymérisation

En se basant sur les courbes de DSC montrées précédemment, nous avons choisi de polymériser les films sous une lumière polarisée aux températures suivantes : 80°C, 100°C (état nématique) et 120°C (état isotrope).

Tout d'abord, rappelons brièvement comment a été effectuée la polymérisation. Premièrement, un mélange de BL006, d'acrylate-6 et d'AIBN a été préparé. Ensuite, ce mélange a été chauffé à 45°C afin d'homogénéiser celui-ci. Puis, on a coulé un film entre deux pastilles de CaF<sub>2</sub>. Enfin, on a irradié le film pendant 30 minutes à la température ambiante (avant la polymérisation), puis on a élevé la température à la température de polymérisation choisie (80, 100 ou 120°C) toujours sous irradiation. On a gardé cette température le temps nécessaire pour

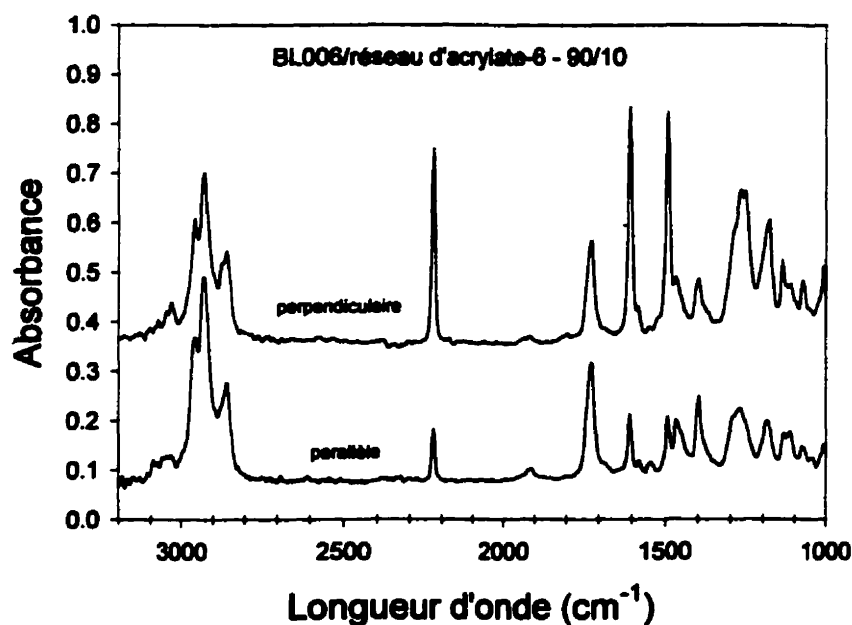
compléter la polymérisation, c'est-à-dire environ 4 heures à 80°C et 30 minutes à 120°C. Une fois la polymérisation terminée, on a arrêté l'irradiation et on a laissé l'échantillon revenir lentement à la température ambiante (durée d'environ 1h 30min.).

Une fois que le film a été polymérisé selon les conditions mentionnées précédemment, nous voulions savoir si l'on avait bien réussi à fabriquer un gel anisotrope. Rappelons-nous que les gels anisotropes ont une orientation uniforme permanente du cristal liquide dans sa phase cristal liquide. C'est-à-dire qu'ils peuvent perdre leur orientation lorsque chauffés dans leur phase liquide mais qu'ils se réorienteront d'eux-mêmes (sans aide extérieure) lorsqu'ils reviendront dans leur phase cristal liquide. Ainsi, après la polymérisation, nous devons chauffer les films, sans irradiation, à une température supérieure à la  $T_{ni}$ . Par exemple, si l'on prend un film BL006/acrylate-6 – 90/10 (composé de 90% de BL006 et de 10% d'acrylate-6) qui a été polymérisé sous irradiation, on peut le chauffer à 140°C et mesurer ensuite s'il y a de l'orientation par dichroïsme IR. Le BL006 possède une fonction nitrile ( $-CN$ ) qui est très intéressante dans ce système de CLSP. C'est que l'acrylate-6 ne contient pas de fonction nitrile et le BL006 est donc le seul à en avoir. De plus, cette fonction a une bande IR qui absorbe à  $2227\text{ cm}^{-1}$ , là où absolument rien d'autre n'absorbe (ainsi les autres bandes ne modifient pas l'intensité de l'absorbance de cette bande).

La figure 35 montre deux spectres IR polarisés parallèlement et perpendiculairement à la direction de polarisation de la lumière d'irradiation d'un film BL006/acrylate-6 – 90/10 après que ce dernier fut traité thermiquement (élévation à 140°C). On peut voir que la bande nitrile à  $2227\text{ cm}^{-1}$  montre un fort dichroïsme. Ce dichroïsme résulte de l'orientation uniforme des molécules de BL006. L'absorbance maximum observée perpendiculairement à la direction de la polarisation de l'irradiation UV nous dit que les molécules du BL006 sont orientées dans cette direction comme nous l'avions prévu (voir sections 1.2.1 et 1.2.2). Les bandes phényles situées à  $1605$  et  $1493\text{ cm}^{-1}$  sont aussi fortement orientées perpendiculairement. Notons par contre que cette fois ces bandes peuvent provenir autant du BL006 que du réseau acrylate-6. Le reste du spectre montre encore du dichroïsme, même si cela est moins prononcé. Par

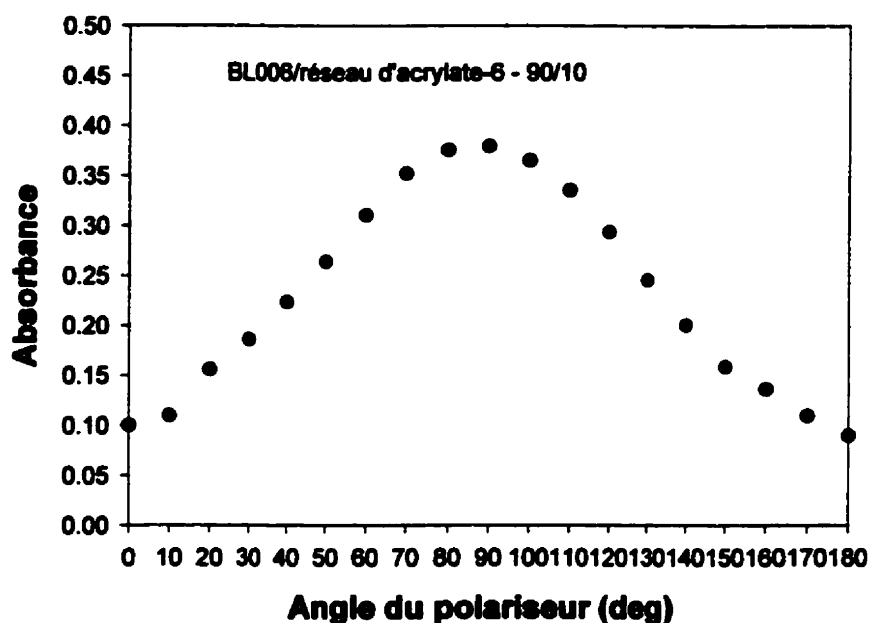


exemple, les bandes situées entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ , qui sont assignées aux  $\text{CH}_2$  et aux  $\text{CH}_3$  appartenant autant au BL006 qu'au réseau d'acrylate-6, montrent un dichroïsme laissant supposer une orientation dans le même sens que les groupements nitriles et phényles. On peut aussi observer les bandes à 1725  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}$ ) et celles autour de 1250  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ) reliées à la fonction ester de l'acrylate-6. Ces bandes suggèrent une fois de plus que le réseau d'acrylate-6 est orienté perpendiculairement au sens de la direction de polarisation de l'irradiation. Notons que les bandes à 1725 et 1250  $\text{cm}^{-1}$  ont un dichroïsme perpendiculaire, l'une par rapport à l'autre, ce qui est tout ce qu'il y a de plus normal... Malheureusement, les fonctions azobenzènes qui sont responsables de l'orientation et qui sont uniques à l'acrylate-6 ne peuvent pas être analysées par dichroïsme IR parce qu'elles sont masquées par les autres bandes.



**Figure 35.** Spectres IR polarisés pour un film de BL006/acrylate-6 - 90/10 polymérisé à 100°C, soit à l'état nématique. Les deux spectres ont été pris à la température ambiante après que le film fut chauffé dans son état isotrope. Les spectres sont polarisés parallèlement et perpendiculairement à la direction de polarisation de la lumière d'irradiation.

La figure 36 décrit l'absorbance de la bande nitrile à  $2227\text{ cm}^{-1}$  en fonction de l'angle du polariseur IR par rapport à l'angle de la direction de polarisation de l'irradiation UV lors de la polymérisation. Il est évident d'après ce graphique que le BL006 est orienté perpendiculairement à la polarisation UV de l'irradiation, ce qui est très compréhensible lorsque l'on sait que les entités azobenzènes s'orientent dans une direction normale à la polarisation UV.



**Figure 36.** Dépendance angulaire de l'absorbance IR du groupement nitrile appartenant au BL006 d'un film de BL006/acrylate-6 – 90/10 polymérisé à l'état nématique. L'angle est celui entre la polarisation IR et la polarisation UV lors de la polymérisation.

### 3.4 Orientation du BL006 en fonction de la température de polymérisation

La première expérience effectuée fut de vérifier l'influence de la température de polymérisation. Maintenant que l'on savait qu'il était possible d'obtenir des gels anisotropes par la méthode décrite jusqu'ici, nous voulions en savoir un peu plus sur le comportement du BL006 lorsqu'on variait la température de polymérisation.

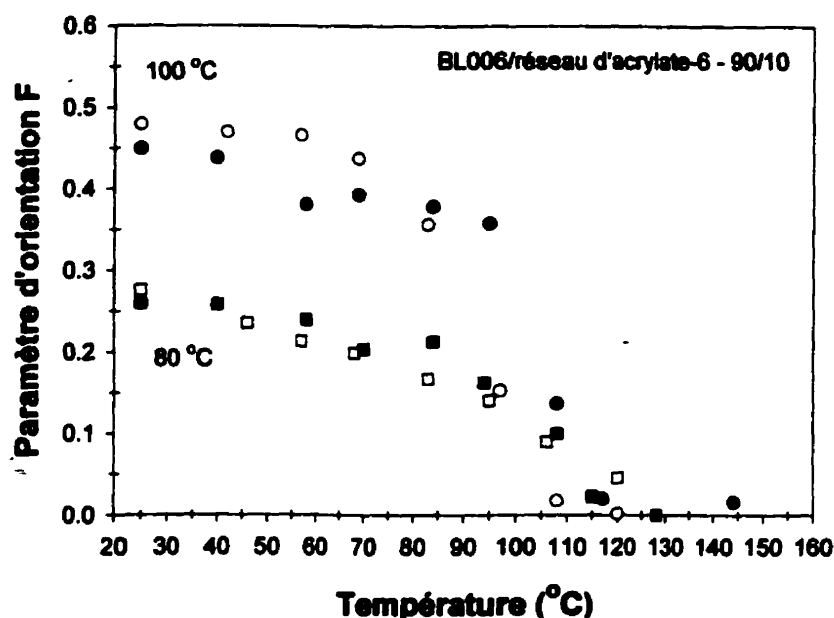
Pour analyser le comportement du BL006, nous avons placé le film dans une boîte chauffante et nous avons fait des analyses de dichroïsme IR à différentes températures afin de vérifier l'orientation du cristal liquide.

Plus précisément, l'analyse s'est faite comme suit : en partant de la température ambiante, on a augmenté graduellement la température, c'est-à-dire qu'on l'augmentait plus rapidement au début, puis, plus on se rapprochait de la  $T_{ni}$  du cristal liquide, plus on l'augmentait lentement. De plus, à chaque fois qu'on prenait des spectres IR à une température donnée, on laissait stabiliser le système 7-8 minutes à cette température afin de s'assurer que l'on avait un équilibre thermique.

La figure 37 illustre les résultats obtenus de l'expérience décrite précédemment à partir de films de BL006/acrylate-6 – 90/10. On peut remarquer que le paramètre d'orientation diminue très légèrement avec la température jusqu'à 110°C. Par contre, au-delà de cette température, le paramètre d'orientation tombe dramatiquement à 0 (autrement dit l'orientation disparaît). Or, on se rappelle que d'après les courbes de DSC, la  $T_{ni}$  du BL006 après la polymérisation de l'acrylate-6 était justement de 110°C... Il est donc tout à fait normal qu'à l'état liquide le BL006 perde son orientation. Toutefois, on constate également que l'orientation du BL006 revient lorsqu'on refroidit le film au-dessous de 110°C. Notons d'ailleurs que plusieurs cycles chauffage-refroidissement ne changent rien à l'orientation du cristal liquide.

La légère baisse de l'orientation du BL006 lorsqu'on augmente la température – en restant toutefois dans la phase nématique – est attribuable simplement à l'augmentation des fluctuations thermiques. Dans l'état isotrope, l'orientation du cristal liquide disparaît comme prévue. La récupération de l'orientation du BL006 lorsque ce dernier revient dans son état nématique prouve la formation d'un gel anisotrope durant la polymérisation thermique sous irradiation. Le retour de l'orientation indique qu'à des températures supérieures à la  $T_{ni}$  du BL006, le réseau anisotrope d'acrylate-6 reste stable, voire inchangé. L'orientation du réseau permet donc la réorientation du BL006 par un effet de mémoire.

Regardons maintenant l'effet de la température de polymérisation. On peut constater en regardant la figure 37 qu'il y a une grande différence d'orientation entre les films polymérisés à 80°C et ceux polymérisés à 100°C. Ces derniers ont un paramètre d'orientation F maximum beaucoup plus élevé, soit  $\sim 0.45$  comparativement à  $\sim 0.25$ . Par contre, il est intéressant de noter que les deux types de films perdent malgré tout leur orientation à la même température, soit à 110°C. Des polymérisations à 120°C, où le BL006 est dans son état isotrope, ont aussi été réalisées, mais aucune orientation du cristal liquide n'a été observée (paramètre d'orientation  $F \sim 0$ ), et c'est pourquoi ces données ne sont pas illustrées sur la figure 37.



**Figure 37.** Paramètre d'orientation du BL006 en fonction de la température pour le système BL006/réseau d'acrylate-6 - 90/10. Les points noirs sont des mesures prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des mesures prises lors du refroidissement. Les échantillons ont été polymérisés dans la phase nématique, soit à 80°C et 100°C, comme indiqué sur la figure.

Il est clair d'après les résultats obtenus que la température de polymérisation à une grande importance dans la préparation des gels anisotropes. D'abord, comme dans les autres études faites sur les gels anisotropes, il semble nécessaire d'effectuer la polymérisation dans un milieu orienté (donc dans l'état nématique...). C'est que, durant la polymérisation, les monomères azobenzènes sont alignés par l'irradiation ce qui cause l'orientation du cristal liquide et crée par conséquent un milieu anisotrope. Ainsi, le réseau d'acrylate-6 étant formé dans un environnement anisotrope tend à s'orienter dans le même sens que l'environnement autour de lui. De la même façon, lorsque la polymérisation est terminée, le cristal liquide garde son orientation due à son interaction avec le réseau anisotrope qui l'entoure. Lorsqu'on effectue la polymérisation à une température supérieure à la  $T_{ni}$  du cristal liquide, le monomère azobenzène peut toujours être aligné par l'irradiation malgré qu'il baigne dans un milieu isotrope. Par contre, lorsque l'irradiation cesse après la polymérisation, les fonctions azobenzènes ne restent pas alignées étant donné que l'acrylate-6 est dans un environnement complètement désordonné. Ainsi, le réseau formé devient isotrope et ne peut donc pas induire d'orientation au cristal liquide.

Quant à la différence d'orientation du BL006 entre les échantillons polymérisés à 80 et 100°C (état nématique), elle peut être expliquée par la vitesse de la polymérisation. La vitesse d'une polymérisation thermique dépend de la vitesse de production de radicaux primaires provenant de l'initiateur (AIBN), qui elle dépend de la température (tableau 3). Il faut comprendre que plus la polymérisation est lente, plus il y aura une ségrégation importante entre le réseau d'acrylate-6 et le BL006. Inversement, plus la vitesse de polymérisation est rapide, plus le réseau sera bien dispersé dans le cristal liquide. Ainsi, le réseau étant plus dispersé, il y a plus d'interactions entre le BL006 et l'acrylate-6, et ce dernier peut donc mieux stabiliser l'orientation du cristal liquide. La différence d'orientation peut aussi être expliquée par l'homogénéité et la viscosité du mélange avant et pendant la polymérisation. Si les molécules d'acrylate-6 sont moins bien dispersées dans le mélange à 80°C qu'à 100°C, le réseau formé sera nécessairement réparti moins uniformément et l'interaction entre le réseau et le cristal

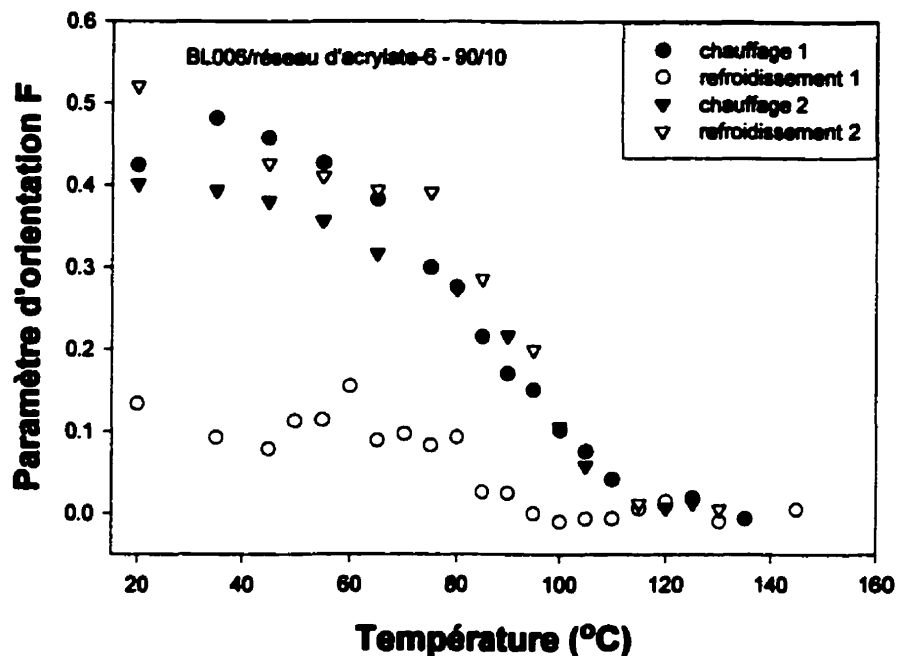
liquide sera par conséquent moins bonne. La viscosité plus faible à 100°C permet sûrement au réseau de mieux s'orienter : les forces de friction s'opposant à l'orientation diminuent...

### **3.5 Comparaison de l'orientation d'un gel anisotrope polymérisé photochimiquement ou thermiquement**

La grande différence entre les polymérisations initiées photochimiquement et celles initiées thermiquement est la vitesse. Les photopolymérisations sont beaucoup plus rapides que les polymérisations thermiques. La plupart des polymérisations ont été initiées thermiquement étant donné que les lasers nécessaires pour effectuer des photopolymérisations nous étaient difficilement accessibles. Malgré tout, quelques expériences ont été réalisées en effectuant des photopolymérisations. Ces expériences ont été réalisées dans le laboratoire du professeur Tigran V. Galstian au Centre d'optiques, photoniques et lasers de l'Université Laval.

Les photopolymérisations ont été initiées avec un initiateur appelé Irgacure 907 (2-méthyl-1-[4-(méthylthio)phényl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanone). Celui-ci a son maximum d'absorption à 320 nm. La photopolymérisation ainsi que l'irradiation ont été effectuées à l'aide de deux lasers. L'irradiation a été réalisée avec un laser émettant une lumière UV de 532 nm polarisée à l'aide d'un polariseur UV. Cette longueur d'onde est assez éloignée de 358 nm (maximum d'absorption des azobenzènes de l'acrylate-6) mais considérant la très grande intensité du laser, ceci est sans conséquence pour notre expérience. Notons que ce laser ne devait pas avoir une longueur d'onde trop près de 320 nm sans quoi la polymérisation aurait pu être initiée. La polymérisation a quant à elle été initiée à l'aide d'un laser émettant une longueur d'onde de 350 nm. Le film a d'abord été irradié pendant environ 5 minutes avec le laser émettant à 532 nm, puis il fut polymérisé à l'aide du laser émettant à 350 nm préalablement caché (l'acrylate-6 et le BL006 devait être orientés avant d'effectuer la polymérisation).

La figure 38 montre le paramètre d'orientation d'un film BL006/réseau d'acrylate-6 – 90/10 (même système que la figure 37) en fonction de la température. La première chose que l'on peut remarquer c'est que lors du premier refroidissement l'orientation du BL006 a diminué considérablement. Il faut savoir que le film n'était pas entièrement irradié... Ainsi, l'analyse lors du premier chauffage et du premier refroidissement a été réalisée sur une zone non irradiée (ou très peu). C'est-à-dire que la zone analysée n'a probablement pas été très bien polymérisée et c'est pour cette raison que l'orientation ne revient pas à son maximum (l'interaction nécessaire entre le réseau et le cristal liquide était déficiente) lors du refroidissement jusqu'à l'ambiante. La deuxième analyse a été effectuée sur une zone bien irradiée et on peut voir maintenant que l'orientation revient.



**Figure 38.** Paramètre d'orientation du BL006 en fonction de la température pour le système BL006/réseau d'acrylate-6 – 90/10. Les points noirs sont des mesures prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des mesures prises lors du refroidissement. Les échantillons ont été photopolymérisés dans la phase nématique à 100°C.

On peut remarquer que l'orientation est similaire au système polymérisé thermiquement à 100°C (figure 37) et on peut donc dire que notre méthode de préparation de gels anisotropes semble indifférente à la façon utilisée pour polymériser l'acrylate-6. Il aurait pu être intéressant de comparer la photopolymérisation et la polymérisation thermique à 80°C pour savoir si la vitesse de la polymérisation joue vraiment un rôle (l'utilisation d'un autre initiateur que l'AIBN aurait pu également être très intéressant), mais malheureusement ceci n'a pu être fait.

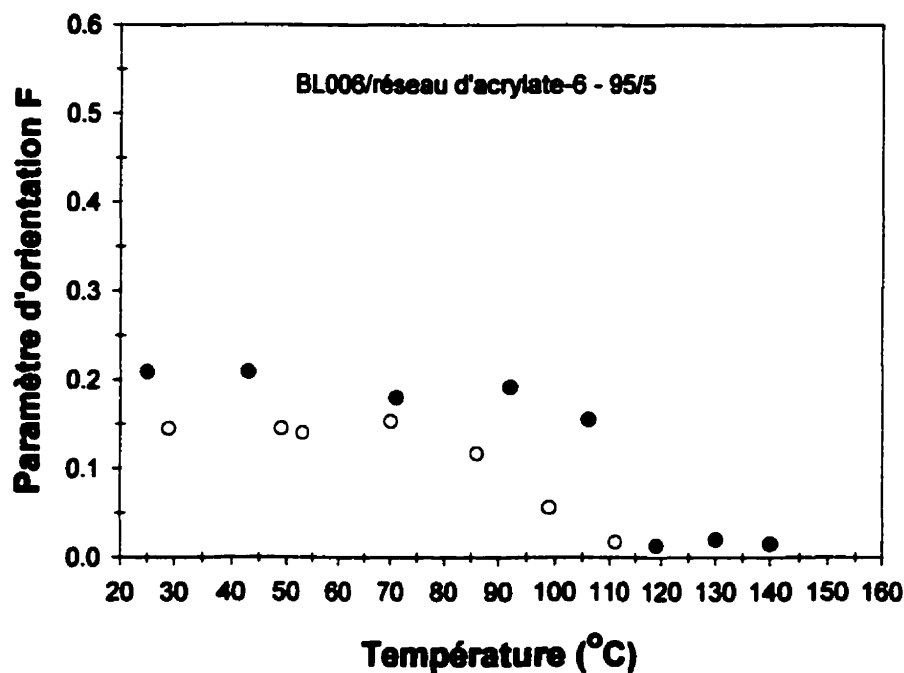
### **3.6 Influence de la concentration d'acrylate-6 sur l'orientation du BL006**

Jusqu'à maintenant, un seul système a été étudié, soit le BL006/acrylate-6 – 90/10 qui possède 10 % en masse du monomère acrylate-6. Ici, nous avons voulu déterminer l'importance de la concentration de l'acrylate-6 en changeant celle-ci. Nous avons d'abord voulu augmenter la concentration à 20 % : notre idée était que si l'on augmentait la concentration de monomère azobenzène, nous pensions pouvoir améliorer l'interaction entre le réseau et le cristal liquide et par le fait même obtenir une meilleure orientation du système. Cependant, les résultats obtenus avec ce système ne furent pas ceux escomptés... Ceci est probablement dû à une séparation de phases entre l'acrylate-6 et le BL006. Avec 20 % en masse d'acrylate-6, la  $T_{ni}$  du BL006 descendait à 80°C. Ainsi, pour effectuer une polymérisation avec le BL006 à l'état nématique, la polymérisation devait être effectuée à une température inférieure à 80°C. Or, à une telle température, l'acrylate-6 n'était pas bien solubilisé dans le BL006 (séparation de phases) et les essais pour produire des gels anisotropes avec ce système furent sans bons résultats. C'est-à-dire qu'aucune orientation du cristal liquide n'a été obtenue.

Nous avons donc changé la concentration de monomère en la diminuant. La figure 39 montre les résultats obtenus avec le système BL006/réseau d'acrylate-6 – 95/5. On peut voir que même avec seulement 5 % d'acrylate-6, il est possible de produire des gels anisotropes. L'orientation obtenue du BL006 est inférieure à celle obtenue avec 10 %. De plus, l'orientation n'a pas été complètement retrouvée après que le film eut été chauffé à une



température supérieure à la  $T_{ni}$  du BL006. Cette orientation plus faible est probablement due au simple fait qu'en diminuant la concentration d'acrylate-6, l'interaction entre le réseau et le cristal liquide est moins bonne. Autrement dit, certaines molécules de BL006 sont tellement loin du réseau que ce dernier n'est pas capable de communiquer son anisotropie à celles-ci.

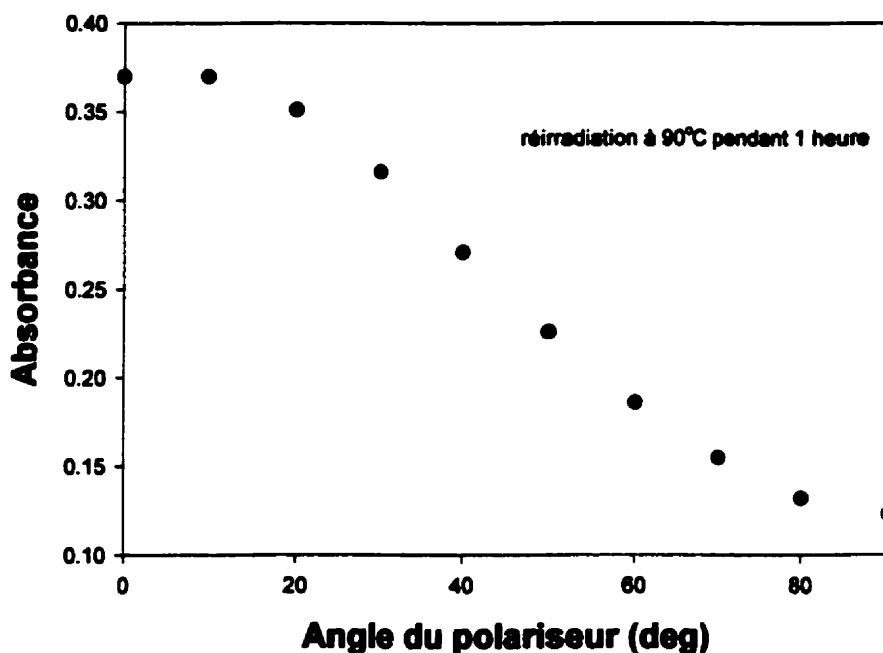


**Figure 39.** Paramètre d'orientation du BL006 en fonction de la température pour le système BL006/réseau d'acrylate-6 – 95/5. Les points noirs sont des mesures prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des mesures prises lors du refroidissement. Les échantillons ont été polymérisés dans la phase nématique à 80°C.

### 3.7 Stabilité des gels anisotropes

Pour être utilisés dans des applications futures, les gels anisotropes produits doivent être stables avec le temps : nos gels n'ont démontré aucune diminution de leur orientation à la température ambiante. Une expérience très intéressante a été effectuée afin de tester la stabilité

de l'orientation de nos gels : nous avons réirradié un échantillon déjà polymérisé sous irradiation (donc déjà orienté...), mais cette fois en tournant l'échantillon de 90° par rapport à la première irradiation (il faut se rappeler que la lumière d'irradiation est polarisée linéairement...). La figure 40 montre les résultats de cette expérience. On peut voir que l'orientation du BL006 n'a absolument pas changée. Non seulement elle n'a pas changé de direction, mais elle n'a pas diminué non plus, ce qui prouve que le gel est stable. Pendant la réirradiation, il se peut qu'il y ait eu des changements d'orientation des entités azobenzènes et des molécules de BL006 avoisinantes. Mais, aussitôt l'irradiation terminée, les azobenzènes ainsi que le BL006 ont repris leur orientation initiale déterminée par le réseau anisotrope d'acrylate-6.



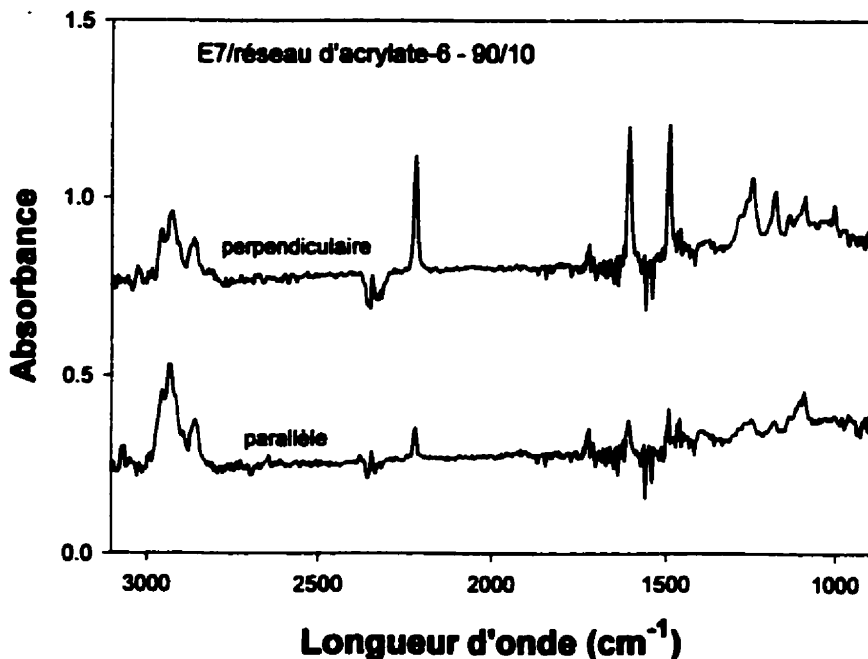
**Figure 40.** Absorbance en IR du groupement nitrile du BL006 en fonction de l'angle du polariseur d'un film BL006/acrylate-6 – 90/10 polymérisé à 100°C. L'angle est celui que fait le polariseur IR avec le polariseur UV. À 0°, on a le sens de l'orientation initiale, et à 90° le sens de l'orientation s'il y avait eu une réorientation. La deuxième irradiation s'est faite à 90°C.

### **3.8 Préparation de gels anisotropes de cristaux liquides à partir de l'état isotrope**

Nous avons dit précédemment qu'il n'était pas possible d'obtenir un réseau anisotrope à partir d'un milieu isotrope. Ceci semblait effectivement le cas considérant le type d'expérience que nous avons fait. Mais regardons ceci plus en détail. On sait que les azobenzènes s'orientent perpendiculairement à la direction de polarisation de l'irradiation UV suite à une série d'isomérisations *trans-cis-trans*, et ce peu importe la phase dans laquelle est effectuée l'irradiation. D'autre part, dans les expériences précédentes, on arrêtait l'irradiation aussitôt que la polymérisation était terminée. Ainsi, lors des polymérisations dans l'état isotrope, les azobenzènes étaient orientés tant et aussi longtemps que l'irradiation était présente. Par contre, dès que celle-ci cessait, étant dans un milieu complètement isotrope, le réseau d'acrylate-6 (contenant les azobenzènes) se réarrangeait et devenait donc isotrope comme l'environnement l'entourant.

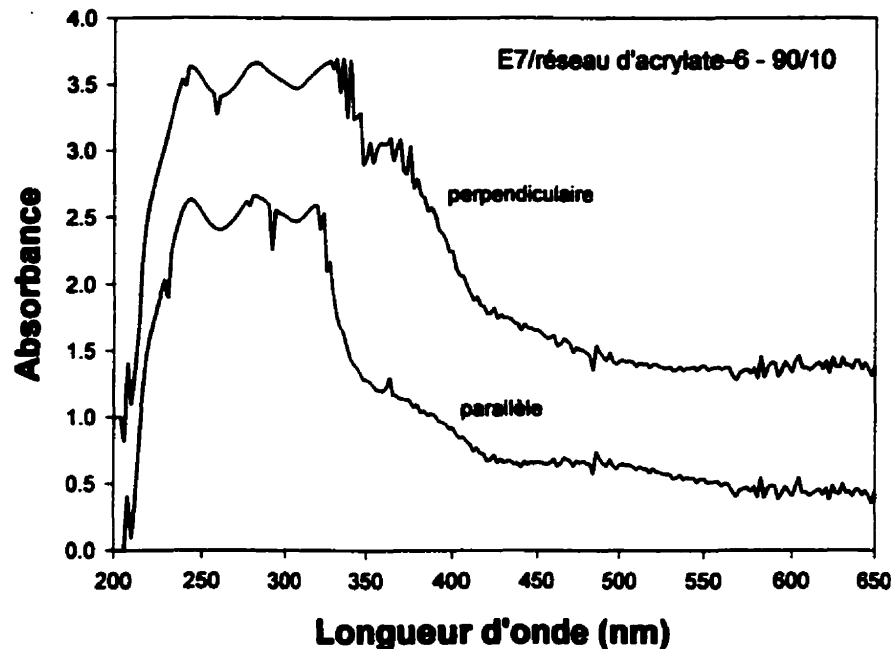
Nous avons donc pensé à un autre moyen pour fabriquer des gels anisotropes à partir d'un état isotrope. En fait, la méthode de fabrication reste essentiellement la même à la différence près que l'exposition à la lumière polarisée n'est pas arrêtée immédiatement après la polymérisation mais plutôt après que la température eut diminué sous la  $T_{ni}$  du cristal liquide utilisé. Cette modification aura des conséquences majeures comme on le verra...

La figure 41 montre des spectres IR polarisés d'un film de E7/acrylate-6 – 90/10 polymérisé à 120°C. Cette température est environ 70°C au-dessus de la  $T_{ni}$  du E7 et celui-ci est donc largement dans son état isotrope. Néanmoins, on peut remarquer sur les spectres un fort dichroïsme, ce qui veut dire que le E7 est orienté. Or, cette orientation ne peut qu'être due à la présence d'un réseau d'acrylate-6 anisotrope (orienté). La bande nitrile à 2227  $\text{cm}^{-1}$  (qui est due uniquement au E7) et les bandes phényles à 1605 et 1493  $\text{cm}^{-1}$  (qui sont dues au E7 et à l'acrylate-6) démontrent que l'orientation du cristal liquide E7 est perpendiculaire à la direction de la polarisation de l'irradiation.



**Figure 41. Spectres IR polarisés d'un film de E7/acrylate-6 – 90/10 polymérisé à 120°C, soit à l'état isotrope. Les deux spectres ont été pris à la température ambiante après que le film fut chauffé dans son état isotrope et refroidi jusqu'à la température ambiante. Les spectres sont polarisés parallèlement et perpendiculairement à la direction de polarisation de la lumière d'irradiation.**

On a déjà dit qu'il n'était pas possible de vérifier l'orientation du réseau par dichroïsme IR (bandes cachées...). Par contre, il est possible de le faire par des spectres UV. Les figures 42 et 43 montrent des spectres UV polarisés pris à la température ambiante. La figure 42 montre des spectres pris après la polymérisation et le refroidissement sous irradiation. Comme prévu, la bande à 360 nm qui est reliée à la fonction azobenzène de l'acrylate-6 montre un fort dichroïsme ( $F \sim 0.35$ ) qui démontre que les azobenzènes sont orientés perpendiculairement à la direction de la polarisation de l'irradiation UV.

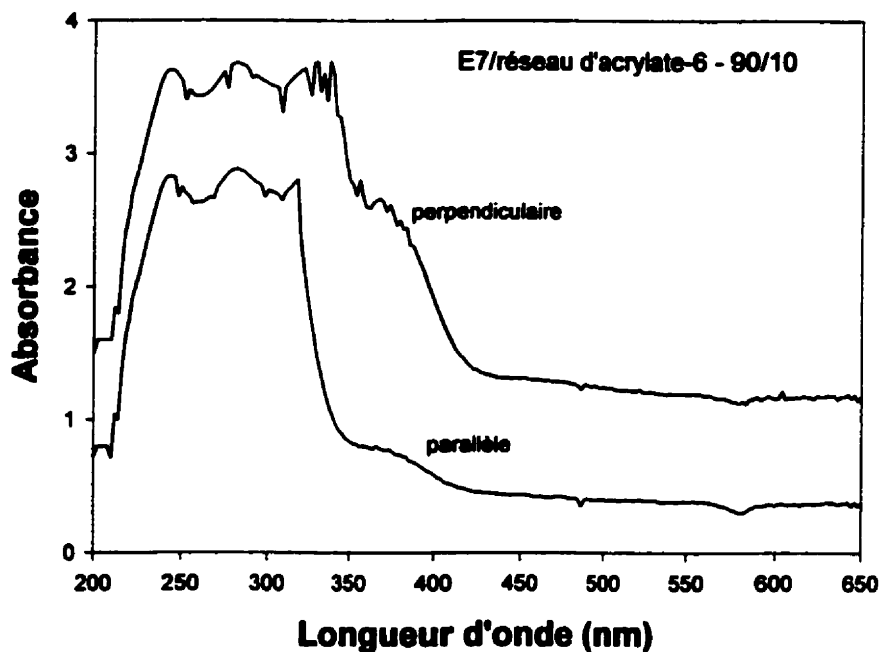


**Figure 42. Spectres UV polarisés d'un film de E7/acrylate-6 – 90/10 polymérisé à 120°C, soit à l'état isotrope. Les deux spectres ont été pris à la température ambiante après la polymérisation et le refroidissement à la température ambiante sous irradiation. Les spectres sont polarisés perpendiculairement et parallèlement à la direction de polarisation de la lumière d'irradiation.**

La figure 43 montre des spectres pris après quelques cycles chauffage-refroidissement sans irradiation. On peut voir que malgré l'augmentation de la température au-dessus de la  $T_{ni}$  du E7, le réseau reste orienté : les fonctions azobenzènes démontrent encore un fort dichroïsme ( $F \sim 0.45$ ). C'est d'ailleurs cette stabilité de l'orientation du réseau qui fait que le cristal liquide se réoriente toujours lorsqu'il passe de l'état isotrope à l'état cristal liquide.

Il est à noter que la différence de  $F$  avant et après les cycles de chauffage-refroidissement (0.35 et 0.45, respectivement) n'est pas vraiment représentative. C'est que ces spectres UV étaient très difficiles à prendre et la précision des paramètres d'orientation mesurés n'était qu'approximative. Par contre, l'allure générale des spectres, c'est-à-dire le sens du dichroïsme

et donc de l'orientation, est parfaitement fiable et par conséquent ces spectres doivent être considérés comme une preuve importante quant à la caractérisation de l'orientation de nos gels anisotropes.



**Figure 43.** Spectres UV polarisés d'un film de E7/acrylate-6 – 90/10 polymérisé à 120°C, soit à l'état isotrope. Les deux spectres ont été pris à la température ambiante après quelques cycles chauffage-refroidissement sans irradiation. Les spectres sont polarisés perpendiculairement et parallèlement à la direction de polarisation de la lumière d'irradiation.

### 3.8.1 Caractérisation du réseau d'acrylate-6 par microscope électronique à balayage

Les spectres IR et UV permettaient bien d'imaginer le réseau orienté, mais quoi de mieux qu'un microscope pour l'observer réellement ! La préparation du gel anisotrope pour cette expérience a été décrite en détail dans le chapitre 2. Brièvement, disons qu'un mince film d'un

mélange de E7/acrylate-6 – 90/10 a été mis entre deux plaques de verre, qu'une partie de ce film a été exposé à une lumière polarisée durant la polymérisation et que le E7 a été extrait en immergeant les deux plaques de verre dans une solution d'hexane. Puis, les deux plaques ont été séparées l'une de l'autre pour être ensuite métallisées afin de pouvoir être observées au MEB.

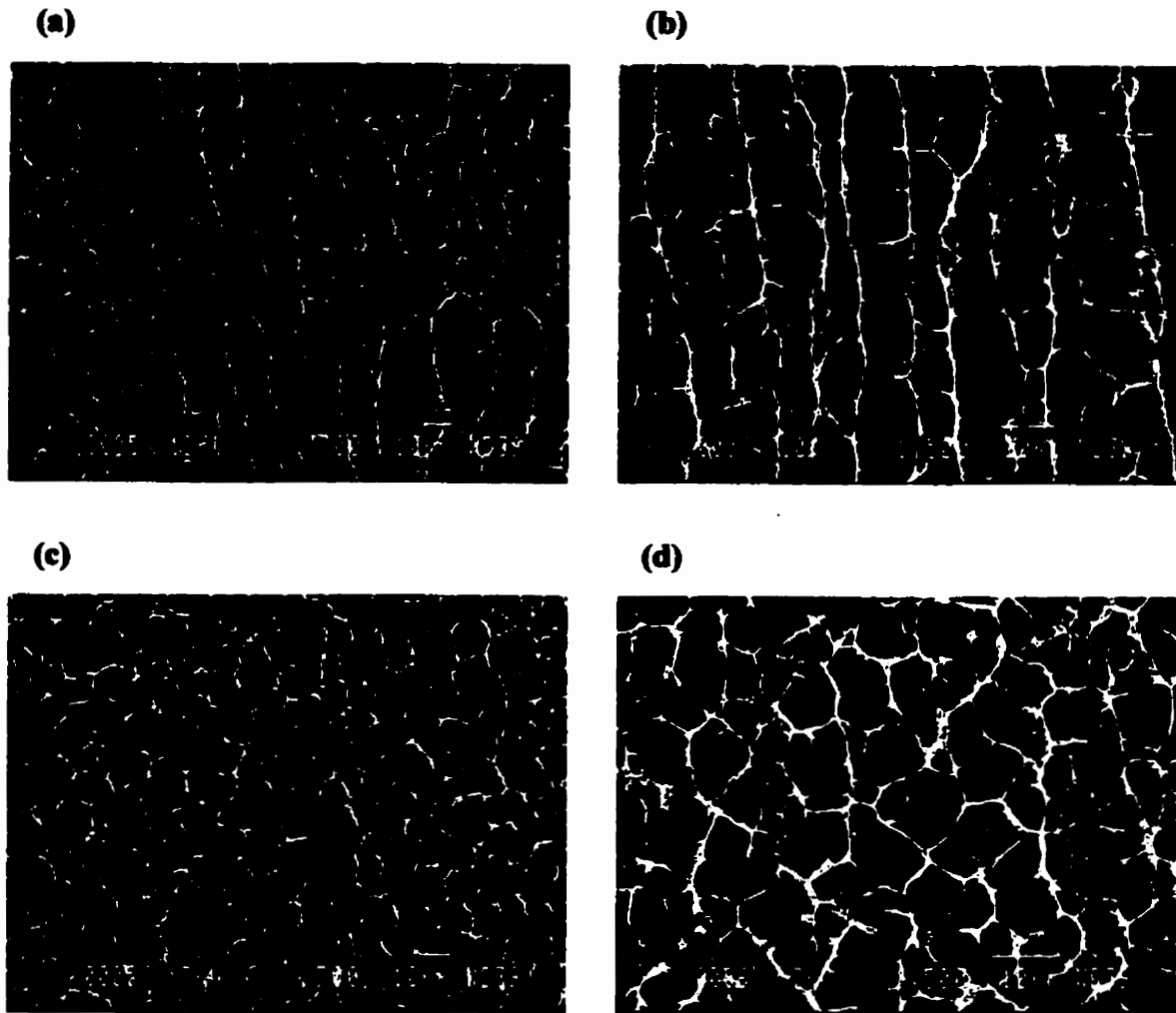
La figure 44 montre des photos de MEB de régions irradiées et de régions non-irradiées à différents grossissements. L'observation de ces photos rend évidente la présence d'un réseau anisotrope. Les photos (a) et (b) sont des grossissements d'environ 700 et 1500 fois d'une partie du film ayant été irradié, respectivement, tandis que les photos (c) et (d) sont des grossissements d'environ 700 et 1500 fois d'une partie du film non irradié, respectivement. Notons que pour avoir une idée précise de la dimension du réseau, on doit se fier à l'échelle inscrite directement sur les photos plutôt qu'au grossissement mentionné.

### **3.8.2 Paramètre d'orientation du E7 en fonction de la température après la polymérisation**

La figure 45 montre les changements du paramètre d'orientation  $F$  du E7 lors de deux cycles chauffage-refroidissement en l'absence d'irradiation polarisée. Le graphique démontre que le gel anisotrope se comporte exactement comme les gels polymérisés à l'état cristal liquide. Comme ces films, l'orientation du E7 diminue légèrement avec l'augmentation de la température jusqu'à ce qu'on atteigne la  $T_{ni}$  où là, l'orientation disparaît dramatiquement. Puis, l'orientation revient complètement lorsque le E7 revient dans son état nématique, soit environ à 50°C.

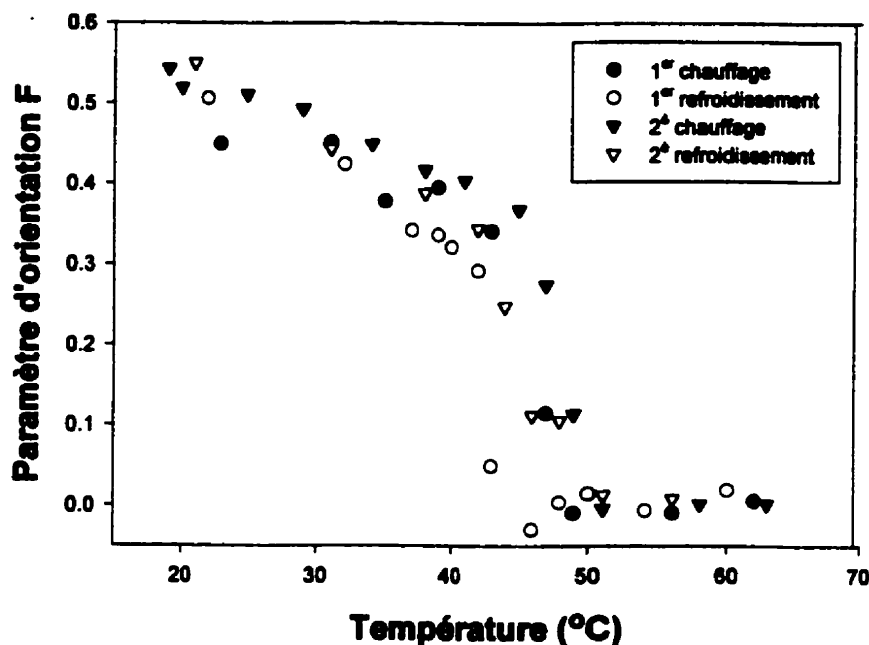
Il est à noter que lors des premiers essais de préparation de gels anisotropes, les films étaient irradiés pendant 30 minutes avant d'effectuer la polymérisation. Or, dans la dernière expérience cette irradiation préalable n'a pas été faite et on a obtenu d'aussi bons résultats.

Ainsi, on peut donc dire que cette irradiation préalable était inutile. Les azobenzènes s'orientent donc suffisamment rapidement pour éliminer cette étape.



**Figure 44.** Photos de MEB d'un film de E7/réseau d'acrylate-6 - 90/10 polymérisé à 120°C, soit à l'état isotrope. Les photos (a) et (b) sont des photos de la région du film ayant été irradiée tandis que les photos (c) et (d) sont des photos de la région non-irradiée. Les grossissements de chaque photo sont indiqués au bas de celles-ci.





**Figure 45.** Paramètre d'orientation du E7 en fonction de la température d'un film de E7/réseau d'acrylate-6 – 90/10 polymérisé sous irradiation polarisée à 120°C, soit à l'état isotrope. Les points noirs sont des données prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des données prises lors du refroidissement.

### 3.8.3 Influence de la concentration d'acrylate-6

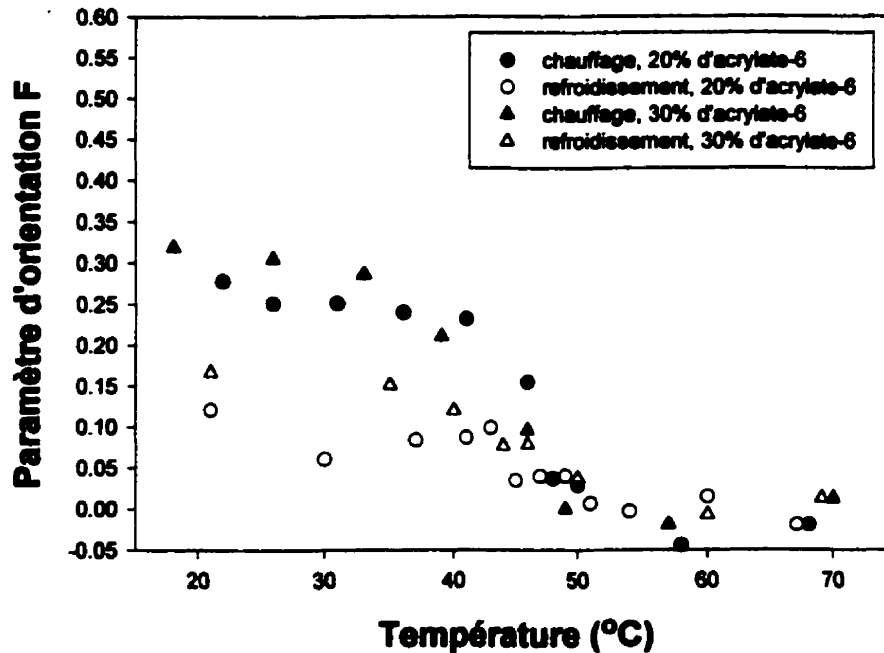
La figure 45 montrait les paramètres d'orientation obtenus avec 10 % d'acrylate-6. La figure 46 montre les résultats obtenus pour le même type de mélange, soit E7/acrylate-6/AIBN, polymérisé dans les mêmes conditions (sous irradiation à 120°C), mais avec des concentrations de monomère différentes, soit avec 20 et 30 % d'acrylate-6. La figure 46 montre le paramètre d'orientation F en fonction de la température durant un cycle chauffage-refroidissement. Dans les deux cas, c'est-à-dire avec 20 et 30 % d'acrylate-6, on obtient une orientation plus faible qu'avec 10 % d'acrylate-6. De plus, l'orientation n'est pas totalement retrouvée après le premier chauffage comparativement au film E7/acrylate-6 – 90/10. Cette

récupération partielle de l'orientation du cristal liquide lorsqu'on chauffe le film à une température supérieure à la  $T_{ni}$  indique qu'il y a des changements qui se font dans le réseau. Par contre, l'orientation résultante est entièrement retrouvée après les cycles chauffage-refroidissement subséquents. Les données concernant ces cycles ne sont pas montrées sur le graphique pour des raisons de clarté.

Ces observations peuvent être expliquées d'abord par un manque possible d'intensité de la lampe UV irradiant les films. Il faut comprendre que si la concentration d'acrylate-6 augmente, le nombre de molécules d'azobenzènes à aligner augmente par le fait même. Ainsi, si seulement une partie des molécules d'acrylate-6 est orientée, nécessairement le réseau formé sera moins anisotrope et il orientera donc moins bien les molécules du cristal liquide.

La diminution de l'orientation et la récupération partielle de celle-ci après le premier chauffage peuvent également être dues à la baisse de la miscibilité entre le cristal liquide et le monomère lorsqu'on augmente la concentration de ce dernier. La diminution de la miscibilité peut occasionner une séparation de phases plus importante pendant et après la polymérisation. Rappelons-nous qu'une séparation de phases mène à des interactions moins bonnes entre le réseau et le cristal liquide...

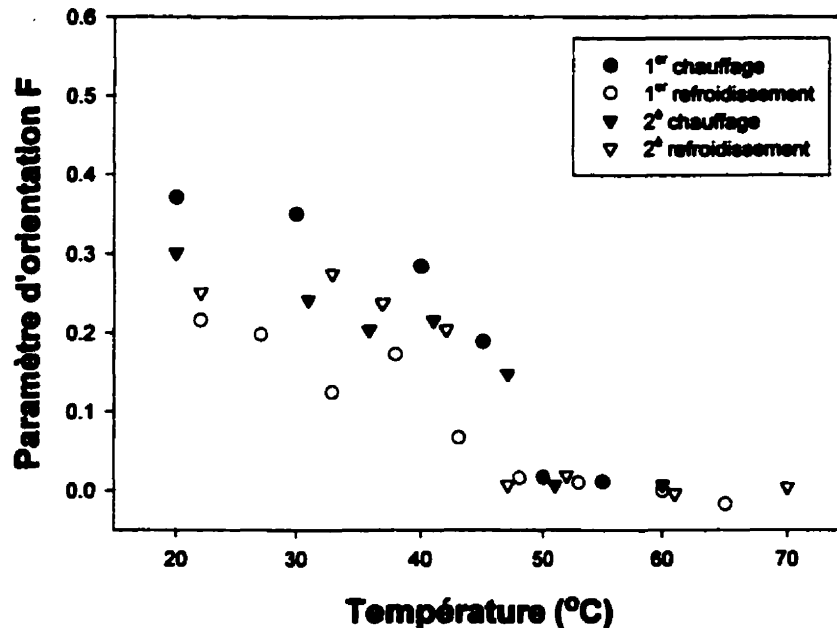
Les paramètres d'orientation maximum (données du premier chauffage) obtenus après le refroidissement suivant la polymérisation peuvent être expliqués par le raisonnement qui suit. Tenant compte du fait qu'à 120°C la polymérisation est assez rapide et que l'irradiation manque quelque peu d'intensité, lorsque la polymérisation de l'acrylate-6 est complétée (et que le réseau est formé) les azobenzènes de celui-ci ne sont sûrement pas tous alignés... Néanmoins, rien n'empêche les azobenzènes non orientés de s'orienter après la polymérisation ! L'orientation de ces azobenzènes orientés après la polymérisation n'est cependant pas récupérable. En fait, cet alignement est identique à ce que l'on faisait dans les premières études sur les CLSPs où l'on irradiait le film à la température ambiante après que la polymérisation eut été effectuée (8).



**Figure 46.** Paramètre d'orientation du E7 en fonction de la température des films de E7/réseau d'acrylate-6 – 80/20 (cercles) et 70/30 (triangles) polymérisés sous irradiation polarisée à 120°C, soit à l'état isotrope. Les points noirs sont des données prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des données prises lors du refroidissement.

### 3.8.4 Influence de la température de polymérisation

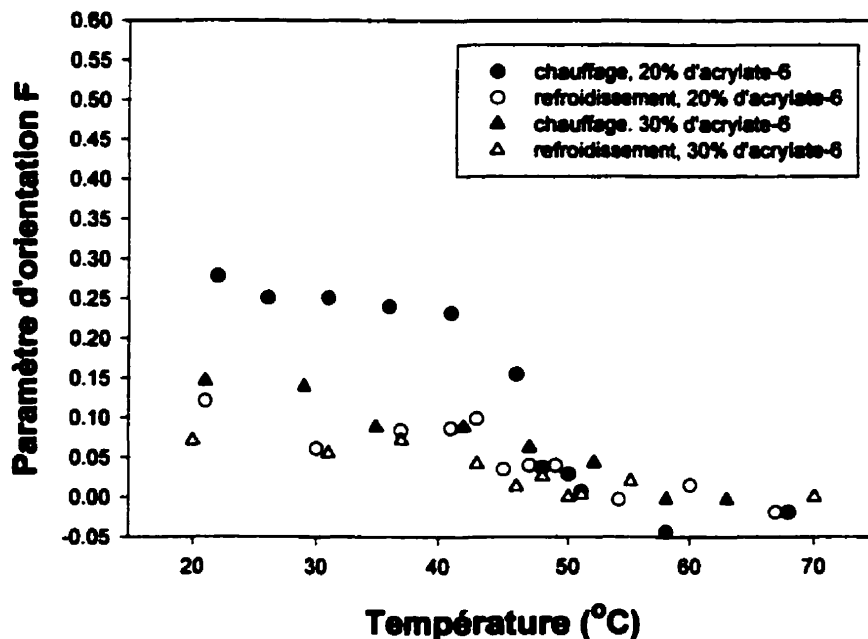
En plus d'avoir été polymérisés à 120°C (figure 45 et 46), les mélanges de E7/acrylate-6 ont aussi été polymérisés à 90°C. La figure 47 montre les résultats obtenus pour le E7/acrylate-6 – 90/10 tandis que la figure 48 montre ceux obtenus pour le E7/acrylate-6 – 80/20 et le E7/acrylate-6 – 70/30. Comme pour les gels préparés à 120°C, les meilleurs résultats ont été obtenus avec seulement 10 % d'acrylate-6. Les moins bons résultats ont été obtenus avec 30 % de monomère, ce qui est un peu différent des résultats obtenus pour les gels préparés à 120°C où il n'y avait aucune différence notable entre le E7/acrylate-6 – 80/20 et le E7/acrylate-6 – 70/30.



**Figure 47. Paramètre d'orientation du E7 en fonction de la température d'un film de E7/réseau d'acrylate-6 – 90/10 polymérisé sous irradiation polarisée à 90°C, soit à l'état isotrope. Les points noirs sont des données prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des données prises lors du refroidissement.**

Si l'on compare les résultats obtenus des polymérisations effectuées à 90°C avec ceux obtenus des polymérisations à 120°C, on s'aperçoit rapidement que l'on obtient de meilleurs orientations avec les polymérisations effectuées à 120°C. Pour essayer de comprendre ceci, il faut se demander ce qu'il y a de différent entre les deux températures de polymérisation. D'abord, à 90 et 120°C, on se trouve largement au-dessus de la  $T_{ni}$  du E7, soit 40 et 70°C de plus, respectivement. Ainsi, le comportement comme tel du E7 est certainement très semblable dans un cas comme dans l'autre étant largement dans son état isotrope. Attardons-nous donc plutôt à la polymérisation. Celle-ci est initiée thermiquement par l'AIBN. Or, celui-ci engendre des polymérisations beaucoup plus rapides à 120°C qu'à 90°C. On a vu précédemment que des polymérisations plus rapides menaient à une meilleure dispersion du

réseau tandis que des polymérisations plus lentes menaient à une séparation de phases plus importante entre le réseau d'acrylate-6 et le E7 ce qui crée une moins bonne interaction entre le réseau et le cristal liquide.



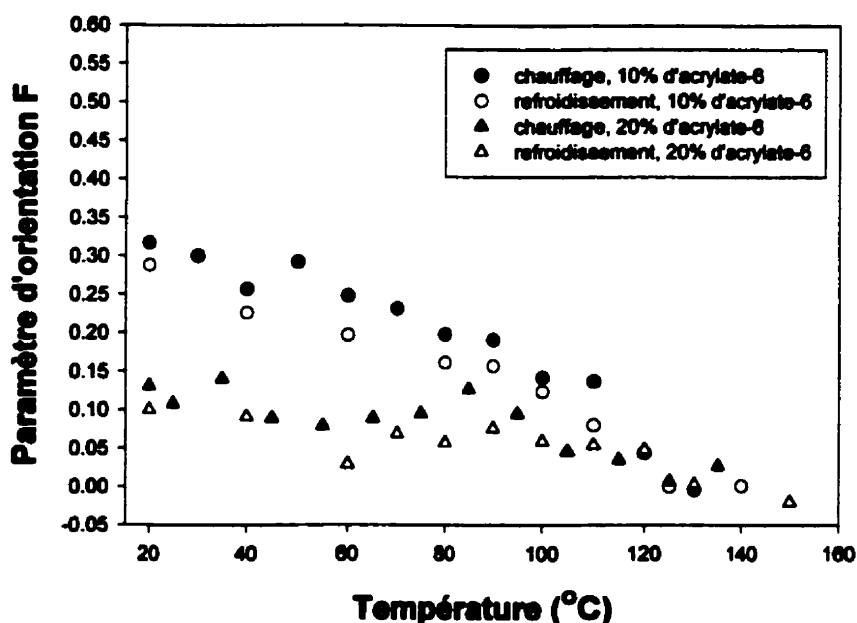
**Figure 48.** Paramètre d'orientation du E7 en fonction de la température des films de E7/réseau d'acrylate-6 – 80/20 (cercles) et 70/30 (triangles) polymérisés sous irradiation polarisée à 90°C, soit à l'état isotrope. Les points noirs sont des données prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des données prises lors du refroidissement.

### 3.8.5 Préparation de gels anisotropes à l'état isotrope avec le BL006

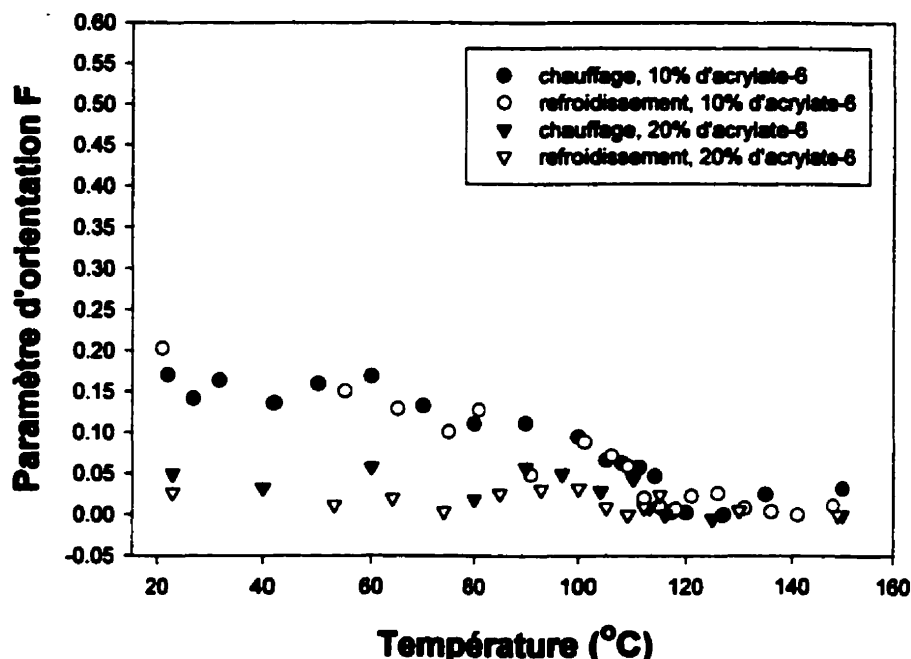
Jusqu'à maintenant les polymérisations effectuées à l'état isotrope ont toutes été réalisées avec le E7 comme cristal liquide. Ici, on a changé le E7 pour le BL006. La différence importante entre ces deux cristaux liquides nématiques est au niveau de leur  $T_{ni}$ , laquelle est beaucoup

plus élevée dans le cas du BL006. Pour ce système BL006/acrylate-6, deux concentrations d'acrylate-6 seront étudiées, soit 10 % et 20 %. Mentionnons que des essais furent faits avec 30 %, mais aucun bon résultat n'a été obtenu. C'est-à-dire qu'il n'a pas été possible de fabriquer des gels anisotropes sous ces conditions. Deux températures de polymérisation ont été étudiées, soit 120 et 150°C.

Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 49 et 50. La figure 49 montre les résultats des polymérisations effectuées à 120°C tandis que la figure 50 montre ceux obtenus des polymérisations effectuées à 150°C. Dans les deux cas, on peut remarquer qu'encore une fois les plus grandes orientations ont été obtenues avec 10 % d'acrylate-6. On peut remarquer également que les orientations sont récupérées après le refroidissement (et ce, peu importe le nombre de cycles chauffage-refroidissement).



**Figure 49. Paramètre d'orientation du BL006 en fonction de la température des films de BL006/réseau d'acrylate-6 – 90/10 (cercles) et 80/20 (triangles) polymérisés sous irradiation polarisée à 120°C, soit à l'état isotrope. Les points noirs sont des données prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des données prises lors du refroidissement.**



**Figure 50. Paramètre d'orientation du BL006 en fonction de la température des films de BL006/réseau d'acrylate-6 – 90/10 (cercles) et 80/20 (triangles) polymérisés sous irradiation polarisée à 150°C, soit à l'état isotrope. Les points noirs sont des données prises lors du chauffage tandis que les points blancs sont des données prises lors du refroidissement.**

Si l'on compare les orientations obtenues avec le BL006 à celles obtenues avec le E7, on s'aperçoit qu'elles sont très inférieures et ce, malgré le fait que les polymérisations sont faites à des températures plus près de la  $T_{ni}$  du cristal liquide dans le cas du BL006. Ainsi, étant plus près de la phase nématique du cristal liquide, on se trouve à être dans un milieu nécessairement plus visqueux. Or, la viscosité peut nuire à l'alignement des azobenzènes et du réseau pendant l'irradiation ce qui a comme conséquence de diminuer l'orientation du cristal liquide dans la phase nématique. Notons que les polymérisations effectuées à 150°C ont été réalisées avec un autre initiateur que l'AIBN, soit le peroxyde de benzoyle afin d'obtenir des vitesses de polymérisation semblables. Il faut comprendre que l'augmentation de la température n'était pas instantanée et ainsi, en utilisant l'AIBN, le temps que la température passe de 120 à 150°C, la polymérisation aurait déjà été complétée... La différence

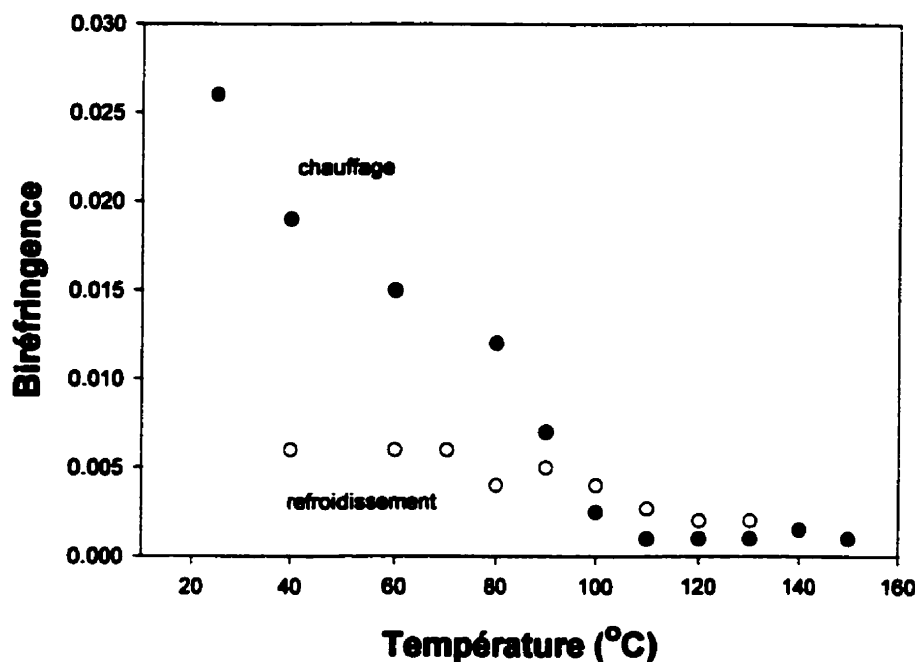
d'orientation entre les deux températures de polymérisation est donc peut-être due au changement d'initiateur. Probablement que la polymérisation était déjà terminée avant que l'on atteigne les deux températures données, ainsi il est permis de croire que celle effectuée à 150°C avec le peroxyde de benzoyle (ce dernier possède des temps de demi-vie plus élevés que l'AIBN...) a été plus lente que celle à 120°C. Or, on a déjà dit que des polymérisations plus lentes engendraient des séparations de phases plus importantes ce qui est néfaste pour les interactions entre le réseau et le cristal liquide.

### **3.8.6 Mesures de biréfringence**

Les échantillons préparés entre des fenêtres de CaF<sub>2</sub> ne sont pas homogènes et ceci cause la diffusion de la lumière. Cela rend malheureusement impossible la détermination de la biréfringence de ces échantillons en utilisant un compensateur. Cependant, il est possible de le faire pour des échantillons préparés dans des cellules électro-optiques (commandées de Displaytech). Ces cellules produisent des films de 4 µm d'épaisseur. De plus, les surfaces de ces cellules ont été frottées pour aligner le cristal liquide par des effets de surface. Dans l'expérience qui suit nous avons rempli la cellule d'un mélange de BL006/acrylate-6 – 80/20 en utilisant l'AIBN comme initiateur. On a ensuite appliqué l'irradiation UV polarisée à 45° par rapport au sens du frottement des surfaces, on a augmenté la température à 120°C pour effectuer la polymérisation, puis on a laissé le système revenir à la température ambiante toujours sous l'irradiation. Le film fut d'abord observé avec un microscope optique sous des polariseurs croisés. On a pu de cette façon constater que le film était orienté par le réseau anisotrope formé plutôt que par les effets de surface étant donné que l'on obtenait l'extinction de la biréfringence à 45° par rapport à la direction de frottement (donc dans le sens de la polarisation de l'irradiation). Si le BL006 avait été orienté par les effets de surface, on aurait observé la biréfringence maximum à 45° au lieu de son extinction. La figure 51 montre la biréfringence de ce film en fonction de la température lors d'un cycle chauffage-refroidissement sans irradiation. Lors du chauffage, on constate que la biréfringence diminue progressivement. Par contre, même à des températures supérieures 110°C (état isotrope) il y a



toujours une biréfringence résiduelle provenant sans doute du réseau anisotrope. Lors du refroidissement, on constate que la biréfringence a diminuée énormément. Probablement que dans la phase isotrope, le réseau s'est désorienté quelque peu et que lors du refroidissement il y a eu une compétition entre l'anisotropie résultante du réseau et les effets de surface. C'est pour cette raison que l'orientation du BL006 a diminué beaucoup.

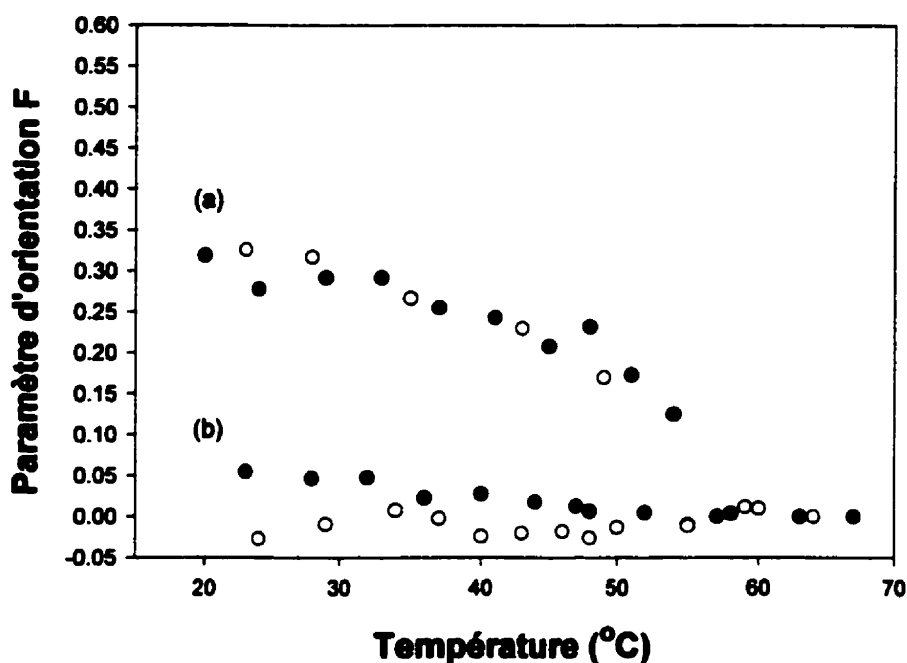


**Figure 51. Biréfringence en fonction de la température pour un film de BL006/acrylate-6 – 80/20 polymérisé à 120°C à l'intérieur d'une cellule électro-optique de 4 µm avec des surfaces frottées. Le film a été soumis à un chauffage (points noirs) et à un refroidissement (points blancs) sans irradiation.**

### 3.8.7 Influence de l'irradiation avant, pendant et après la polymérisation à l'état isotrope

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'orientation et le rôle de l'irradiation, deux nouvelles expériences ont été tentées avec le E7. La première a été de faire la polymérisation sans irradiation. L'irradiation n'a été appliquée que lorsque la polymérisation fut complétée,

c'est-à-dire lors du refroidissement ( $120^{\circ}\text{C} \rightarrow$  température ambiante). La deuxième expérience a en fait déjà été effectuée avec le BL006 (23). Elle consiste à appliquer l'irradiation avant et pendant la polymérisation, puis à arrêter celle-ci dès que la polymérisation est terminée. La figure 52 montre les résultats de ces deux expériences. Celles-ci ont été faites avec des films de E7/acrylate-6 – 90/10 et la figure montre le paramètre d'orientation du E7 en fonction de la température lors de cycles de chauffage-refroidissement.



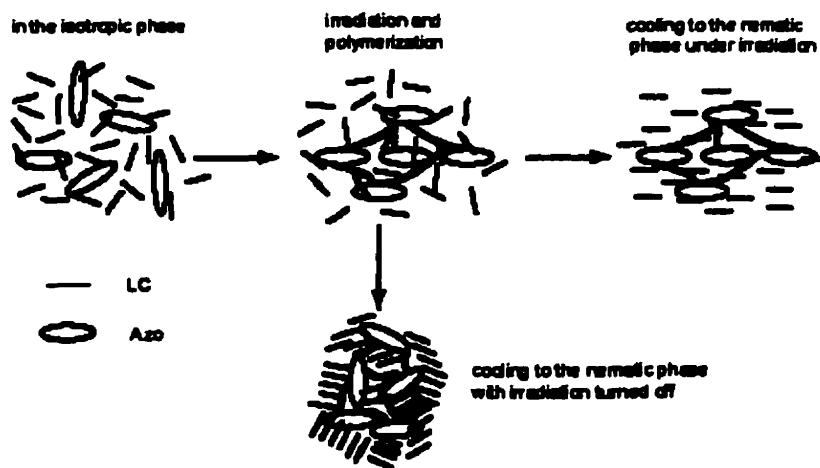
**Figure 52.** Paramètre d'orientation en fonction de la température pour des films de E7/acrylate-6 – 90/10 préparés (a) avec l'application de l'irradiation seulement lors du refroidissement après la polymérisation à  $120^{\circ}\text{C}$ , et (b) avec l'application de l'irradiation avant et pendant la polymérisation à  $120^{\circ}\text{C}$  mais arrêtée après cette dernière. Les points noirs ont été pris lors du chauffage tandis que les points blancs ont été pris lors du refroidissement.

Il semble tout d'abord évident que la présence de l'irradiation est plus importante pendant le refroidissement que pendant la polymérisation, puisque dans la deuxième expérience (arrêt de l'irradiation après la polymérisation) seulement une très faible orientation est perceptible au début du chauffage sans irradiation, et en plus celle-ci n'est même pas récupérée lors du refroidissement. Ceci veut dire que le réseau préalablement orienté par l'irradiation polarisée, aussitôt après l'arrêt de l'irradiation suivant la polymérisation dans l'état isotrope, se réarrange en un réseau isotrope avant la transition de phases de liquide à nématique, induisant ainsi aucune orientation au cristal liquide dans ses phases cristal liquide. La première expérience (irradiation lors du refroidissement suivant la polymérisation à l'état isotrope) démontre que même si le réseau formé est complètement isotrope, ses entités azobenzènes peuvent par la suite se réorienter à l'aide d'une irradiation subséquente à la polymérisation et ainsi induire un alignement du cristal liquide lorsque la température descendra sous sa  $T_{ni}$ . Notons qu'il est très important d'appliquer l'irradiation avant de passer à l'état nématique sans quoi l'orientation ne sera pas réversible (8). Si l'on compare les orientations de cette expérience à celles obtenues lorsque l'irradiation est présente tout au long de l'expérience (figure 45), on remarque qu'elles sont moins élevées. Ainsi, la formation d'un réseau anisotrope induisant l'orientation du cristal liquide est plus efficace lorsqu'on applique l'irradiation avant et pendant la polymérisation en plus de l'appliquer pendant le refroidissement suivant la polymérisation.

### **3.8.8 Mécanisme de formation d'un gel anisotrope à partir d'un milieu isotrope**

Tout est basé sur le monomère acrylate-6 et plus précisément sur sa fonction azobenzène. Il est bien connu que lorsque les molécules azobenzènes sont exposées à une lumière polarisée linéairement, celles-ci tendent à s'aligner perpendiculairement à la direction de la polarisation. Cet alignement est le résultat d'une répétition de cycles de photoisomérisations *trans-cis* et d'isomérisations thermiques *cis-trans*. Cet alignement des azobenzènes survient peu importe la phase dans laquelle se trouve le monomère, même dans la phase isotrope. La différence des irradiations faites dans la phase isotrope comparées à celles faites dans les phases cristal liquide est qu'aucune orientation ne peut être induite aux molécules du cristal liquide dans la phase liquide. Néanmoins, même si les molécules de cristal liquide sont désordonnées, les

molécules azobenzènes restent orientées et donc, si l'on polymérise celles-ci, elles formeront un réseau anisotrope. L'obtention d'un gel anisotrope n'est toutefois pas encore garantie. Si l'on arrête l'irradiation après la polymérisation et avant le refroidissement, le réseau préalablement anisotrope va se réarranger puisqu'il est entouré d'un milieu isotrope et on va se retrouver avec un réseau isotrope et plein de microdomaines de cristal liquide tous orientés différemment les uns des autres. Ainsi, aucune orientation macroscopique n'est formée et on ne peut créer des gels anisotropes de cette façon. Par contre, si l'on arrête l'orientation seulement après le refroidissement suivant la polymérisation, l'anisotropie du réseau est conservée et ce dernier peut donc induire une orientation au cristal liquide dès que celui-ci sera dans sa phase cristal liquide. En fait, l'irradiation n'a pas besoin d'être conservée jusqu'à l'atteinte de la température ambiante, elle peut être arrêtée une fois que l'on est à des températures où le cristal liquide est dans sa phase cristal liquide. Ce mécanisme est expliqué schématiquement sur la figure 53.



**Figure 53.** Schéma représentant la formation d'un réseau anisotrope d'azobenzène dans la phase isotrope du cristal liquide et ses effets sur l'orientation de ce dernier dans la phase nématique

## **CHAPITRE 4**

### **CRISTAUX LIQUIDES DISCOTIQUES ORIENTÉS ET DISPERSÉS DANS UNE MATRICE DE POLYMÈRE**

Les cristaux liquides dispersés dans une matrice de polymère (CLDPs) sont des composites qui ont été énormément étudiés, principalement comme matériaux électro-optiques. La plupart de ces études utilisent des cristaux liquides nématiques, smectiques ou encore cholestériques. À notre connaissance, très peu d'études sur CLDPs, s'il y en a, ont été réalisées avec des cristaux liquides discotiques, d'où l'intérêt de cette étude.

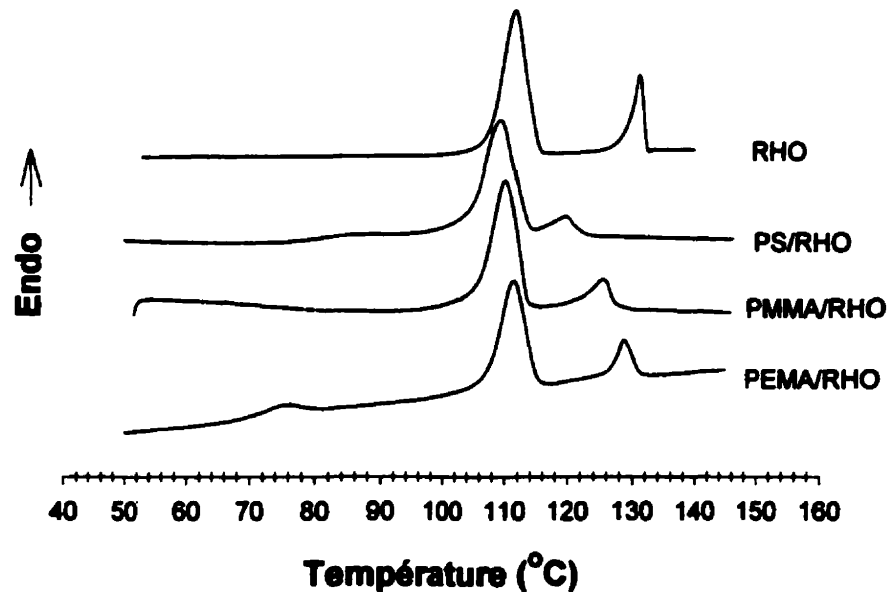
Les CLDPs sont caractérisés par une séparation de phases entre la matrice de polymère et le cristal liquide. Cette séparation de phases se fait sous la forme de gouttelettes de cristaux liquides dispersées dans la matrice de polymère. Sachant que les cristaux liquides discotiques tendent à s'orienter en formant des colonnes, il sera très intéressant d'étudier la séparation de phases de ces cristaux liquides dans un système de CLDPs. Concernant l'orientation, on s'attardera d'abord à savoir comment les molécules et/ou colonnes s'orientent-elles par l'étirement mécanique des films, aux conditions nécessaires pour obtenir une orientation moléculaire uniforme, et ensuite au rôle des effets d'ancrage comparativement aux systèmes contenant des cristaux liquides nématiques (26).

Le cristal liquide étudié est l'hexa-n-octanoate de rufigallol (RHO). Trois matrices de polymère ont été utilisées, soit le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polyméthacrylate d'éthyle (PEMA). L'orientation moléculaire du RHO dans les films de CLDDPs étirés a été caractérisée par dichroïsme infrarouge.

#### **4.1 Courbes de DSC**

La figure 54 montre les courbes de DSC des trois systèmes étudiés ainsi que celle du RHO afin de les comparer. Les courbes présentées ont été enregistrées en mode chauffage à une

vitesse de 10°C/min. Notons que les trois systèmes contiennent tous 30 % de RHO (toutes les expériences de cette étude ont d'ailleurs été réalisées avec 30 % de RHO) et les matrices de polymère sont le PS, le PMMA et le PEMA.



**Figure 54.** Courbes de DSC en chauffage (10°C/min) du RHO pur et des trois systèmes étudiés dans cette étude, soit PS/RHO, PMMA/RHO et PEMA/RHO. Les trois systèmes contiennent 30 % de RHO en masse.

Dans l'ensemble, les courbes des trois systèmes démontrent peu de changement comparativement à celle du RHO pur quant aux températures de transition. Ceci indique qu'il existe une forte séparation de phases entre les matrices de polymère et le cristal liquide discotique ou, autrement dit, que la solubilité du RHO est très faible dans ces matrices. Le premier pic sur les courbes est dû à la température de transition de la phase cristalline à la phase D1 (phase discotique) et le deuxième est dû à la température de transition de la phase D1 à la phase isotrope (phase liquide). La première transition, soit  $T_{Cr-D1}$ , n'est presque pas affectée par la présence des trois matrices. Par contre, la deuxième transition, soit  $T_{D1-L}$ , est

plus affectée, surtout avec la matrice de PS où elle est diminuée de 10°C. Ceci a pour effet de rétrécir considérablement la plage de température où le RHO est dans son état discotique.

Les courbes de DSC permettent également de déterminer la  $T_g$  des polymères. Cette information est très importante étant donné qu'il est possible d'étirer les films seulement à des températures supérieures à la  $T_g$  de la matrice de polymère. Ainsi, le système de PS/RHO a une transition vitreuse d'environ 83°C et il peut donc être étiré dans les trois phases possibles du RHO (cristalline, D1 et isotrope). Le PEMA/RHO a une  $T_g$  d'environ 72°C et on pourrait donc penser qu'il était possible d'étirer les films dans les trois phases également... Cependant, il était possible de les étirer seulement à des températures où le RHO était dans son état cristallin. À des températures supérieures, les films ne résistaient pas et ils se brisaient. Afin de pouvoir bien comparer la matrice de polystyrène à une matrice de polyméthacrylate, nous avons choisi le PMMA qui a une  $T_g$  plus élevée que le PEMA en espérant que l'on puisse étirer les films à des températures où le RHO est dans ses phases D1 et isotrope. La  $T_g$  du PMMA/RHO est d'environ 105°C (le changement de pente dû à la  $T_g$  est chevauché par la transition  $T_{Cr-D1}$ ) et il a donc été possible d'étirer les films avec le RHO dans ses phases D1 et isotrope.

#### **4.2 Morphologies résultant de la séparation de phases**

Les trois systèmes montrent tous des séparations de phases différentes les unes des autres. La figure 55 présente des photos prises en contraste de phases et d'autres avec des polariseurs croisés à l'aide d'un microscope optique où l'on peut observer la morphologie des trois systèmes de CLDDPs.

Les photos en contraste de phases ont été prises à 140°C où le RHO est liquide. Dans chacun des systèmes on peut voir deux phases distinctes, ce qui nous dit que même à l'état isotrope le RHO ne se solubilise pas dans la matrice de polymère. Avec le PS, la séparation de phases est sous forme de gouttelettes sphériques de RHO dispersées dans la matrice de polymère, ce qui est très semblable à ce que l'on retrouve dans les CLDPs avec des cristaux liquides

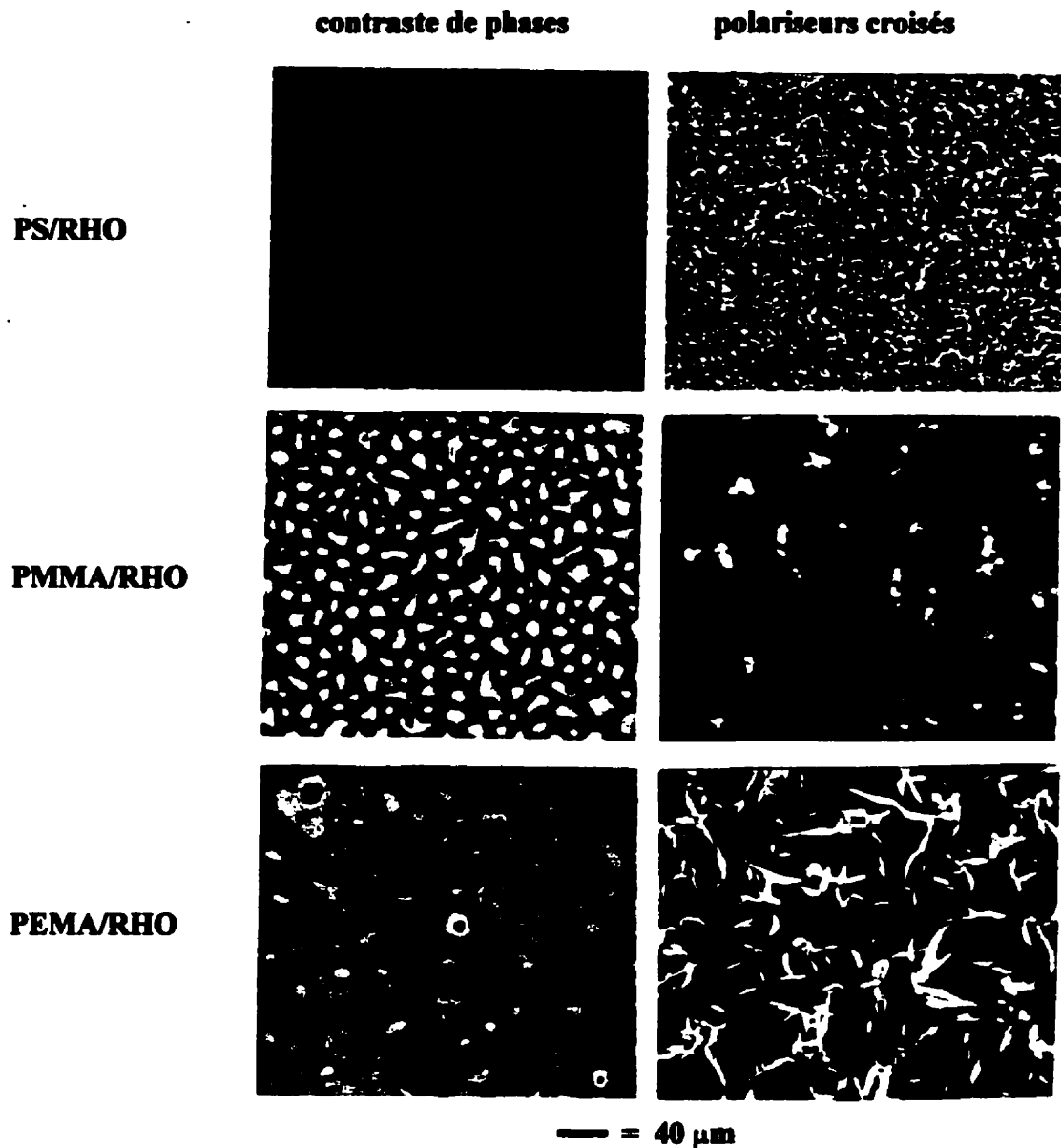
nématiques. Par contre, la séparation de phases avec le PEMA et le PMMA est très différente. Ici, on a plutôt affaire à des domaines irréguliers ce qui est souvent le cas lorsqu'on a affaire à deux phases continues. Notons que les domaines sont plus grands avec le PEMA qu'avec le PMMA.

Les photos avec polariseurs croisés ont été prises à 115°C où le RHO est dans sa phase D1. Lorsque les domaines de RHO sont suffisamment grands, il est possible d'observer des textures typiques aux cristaux liquides discotiques. Les grands domaines de RHO dans le PEMA/RHO permettent l'observation des textures typiques à la phase discotique.

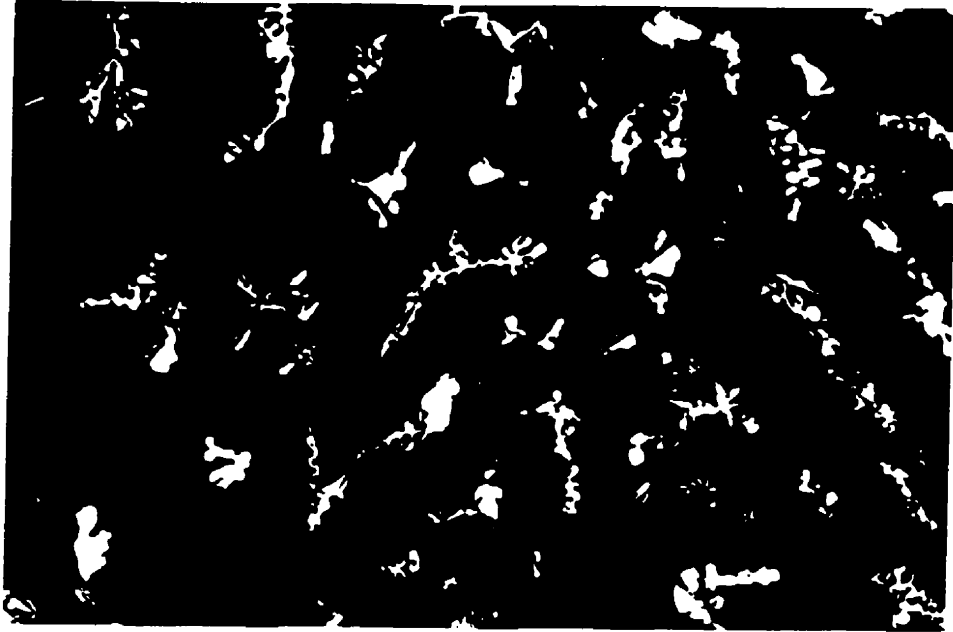
La figure 56 montre très bien ces types de textures de la phase discotique. La photo provient d'un film de PEMA/RHO refroidi de l'état isotrope (140°C) à l'état discotique D1. Ces textures prennent un certain temps à se développer et cette photo fut donc prise 10 minutes après un refroidissement d'environ 2°C/min. de 140°C à 100°C. Le PMMA/RHO le permet aussi, mais c'est beaucoup moins clair. Quant au PS/RHO où les gouttelettes sont très petites (comparativement aux domaines de RHO avec le PEMA et le PMMA), il est impossible d'observer les textures typiques de la phase discotique et on ne peut qu'observer des points (gouttelettes) biréfringents.

Les observations faites des micrographies sont tout à fait en accord avec les informations obtenues des courbes de DSC. Le confinement très important du RHO obtenu avec le PS explique bien les grandes différences des transitions de phases du RHO. Aussi, les domaines dus à la séparation de phases qui sont plus petits dans le cas du PMMA que dans le cas du PEMA amènent des interactions entre le RHO et la matrice plus importantes avec le PMMA qu'avec le PEMA, ce qui résulte à des effets plus grands sur la phase D1.





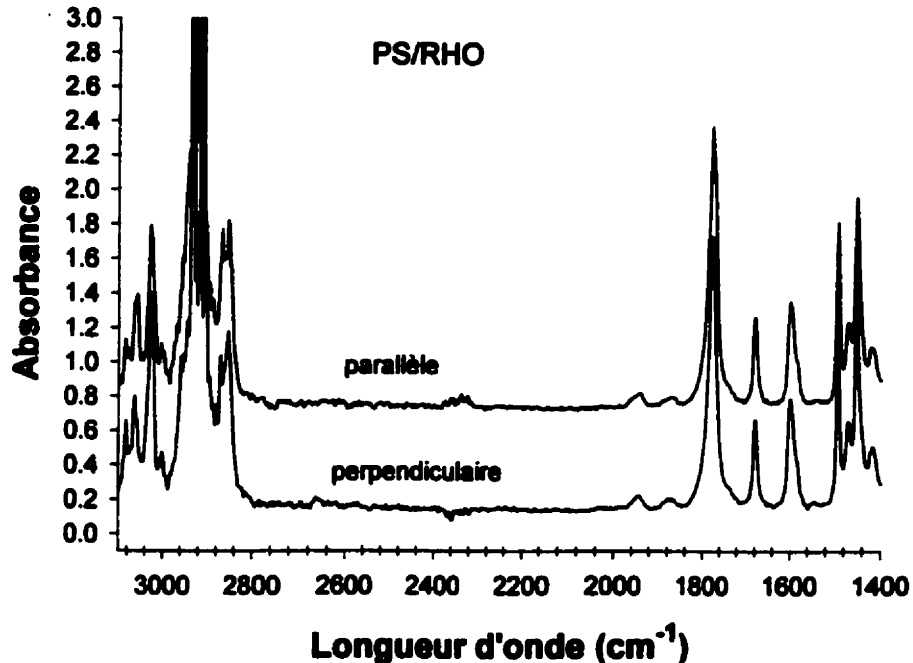
**Figure 55.** Photos prises à l'aide d'un microscope optique en contraste de phases (à gauche) et avec des polariseurs croisés (à droite) des films de PS/RHO, PMMA/RHO et PEMA/RHO. Les photos en contraste de phases ont été prises dans la phase isotrope tandis que les photos avec polariseurs croisés ont été prises dans la phase D1.



**Figure 56.** Photo prise à l'aide d'un microscope optique avec des polariseurs croisés d'un film de PEMA/RHO. La photo a été prise à 100°C (phase D1) après que le film eut été chauffé à 140°C (phase isotrope). La photo a été prise 10 minutes après que la température de 100°C eut été atteinte. La vitesse de refroidissement fut d'environ 2°C/min.

#### **4.3 Analyse des spectres IR après l'étirement des films**

La mesure de l'orientation du RHO après chaque expérience a été effectuée par dichroïsme IR. Ici, les spectres IR des différents systèmes seront étudiés afin de bien comprendre pourquoi telle bande a été utilisée plutôt qu'une autre dans les mesures de dichroïsme. Tout d'abord nous avons pris des spectres IR d'un film de PS/RHO non étiré. La figure 57 montre ces spectres. On voit tout de suite qu'il n'y a aucun dichroïsme IR et donc qu'il n'y a pas d'orientation présente dans le film avant son étirement.



**Figure 57.** Spectres IR polarisés pris à la température ambiante d'un film de PS/RHO avant qu'il soit étiré. Les spectres sont polarisés parallèlement et perpendiculairement au sens de l'étirement.

Ce film de PS/RHO a ensuite été étiré à 100°C (RHO est à l'état cristallin) à un taux d'étirement  $\lambda = 2.5$ . La figure 58 montre les spectres IR de ce film après son étirement. On peut très bien voir la présence de dichroïsme IR sur plusieurs bandes, ce qui indique que l'étirement du film a induit une certaine orientation. Prenons d'abord les bandes dans la région 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  qui sont reliées aux  $\text{CH}_2$  et aux  $\text{CH}_3$  et la bande à 1600  $\text{cm}^{-1}$  qui est reliée à la vibration d'étirement C – C aromatique. Ces bandes ne peuvent pas être utilisées pour mesurer l'orientation du RHO car elles sont chevauchées par des bandes dues au PS. Les chevauchements de ce genre en IR empêchent de faire des mesures quantitatives avec ces bandes. Prenons maintenant la bande à 1776  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est due aux 6 groupes C = O qui relient le noyau rigide aromatique et les chaînes alkyles mobiles du RHO (voir figure 30 pour la structure du RHO). Cette bande qui démontre un dichroïsme parallèle n'a pu être utilisée car l'angle de son moment de transition avec le reste de la molécule nous est inconnu. Il nous reste donc la bande à 1678  $\text{cm}^{-1}$  qui provient des deux groupements carbonyles situés

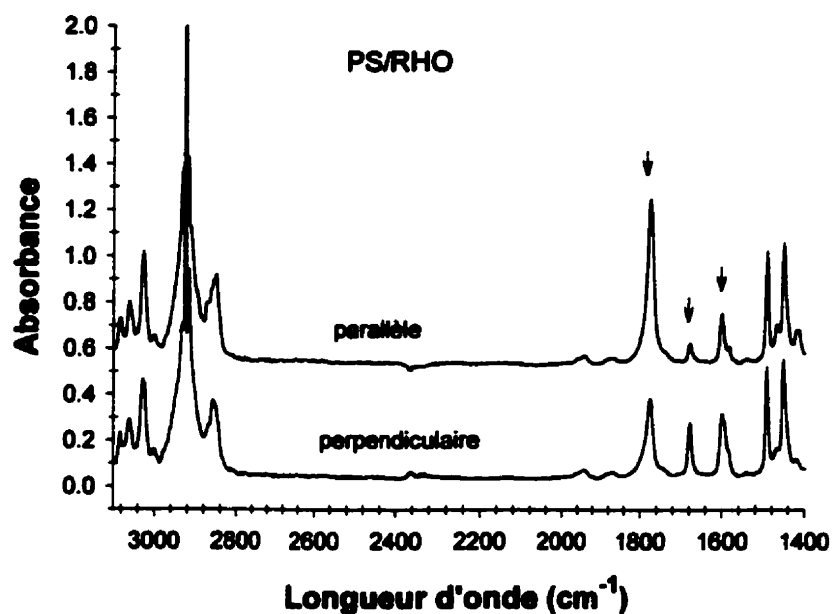
dans le centre du noyau aromatique du RHO. D'abord, première condition, on constate rapidement que la bande est très bien isolée (aucun chevauchement avec d'autres bandes). Ensuite, on connaît très bien le sens de la vibration de cette bande par rapport au noyau aromatique du RHO. On peut définir un grand axe et un petit axe sur ce noyau. Le grand axe passerait dans le milieu des trois cycles aromatiques tandis que le petit axe passerait seulement dans le cycle du centre, autrement dit il passerait en formant une ligne connectant les deux carbonyles. Ainsi, la mesure du dichroïsme de la bande à  $1678\text{ cm}^{-1}$  nous indique le sens du petit axe du RHO. La figure 58 montre un fort dichroïsme perpendiculaire ce qui signifie que le petit axe du RHO est aligné perpendiculairement au sens de l'étirement du film. Le paramètre d'orientation F a été déterminé par la formule suivante :

$$F = (A_{||}/A_{\perp} - 1)/(A_{||}/A_{\perp} + 2)$$

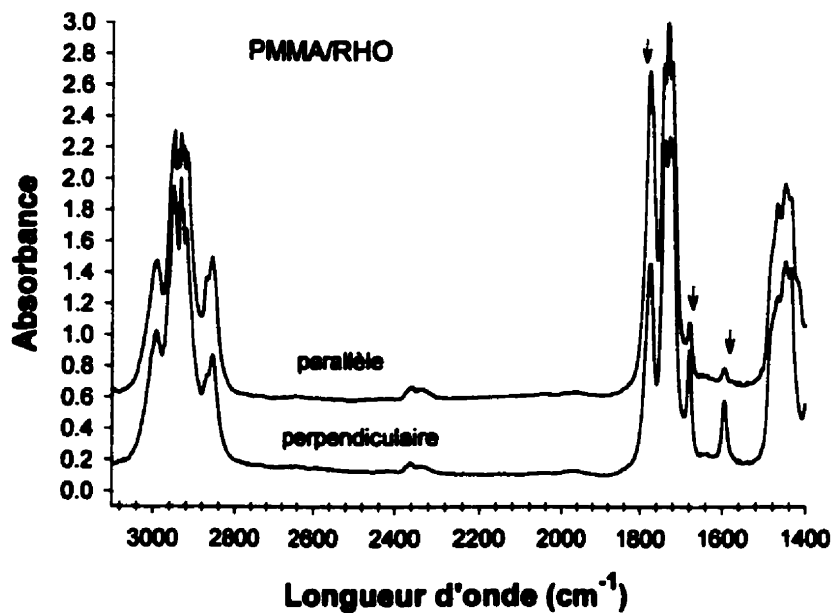
où  $A_{||}$  et  $A_{\perp}$  sont les absorbances de la bande sortant à  $1678\text{ cm}^{-1}$  des spectres polarisés parallèlement et perpendiculairement, respectivement.

L'analyse des films de PMMA/RHO et PEMA/RHO est un peu différente. Mentionnons tout d'abord qu'on n'a pas montré d'exemple de spectres pour le PEMA/RHO étant donné que ceux-ci sont à toute fin pratique identiques à ceux du PMMA/RHO. Comme on peut le voir sur la figure 59, la fonction carbonyle du PMMA cause une forte absorbance à  $1730\text{ cm}^{-1}$  qui vient chevaucher les bandes carbonyles du RHO à  $1776$  et  $1678\text{ cm}^{-1}$ . Par contre, la bande phényle à  $1594\text{ cm}^{-1}$  qui était tantôt chevauchée par des bandes du PS est maintenant très bien isolée et elle peut donc servir à mesurer l'orientation du RHO. Notons que le moment de transition de cette bande est aussi parallèle au petit axe du noyau aromatique du RHO. Ainsi, la même formule a été utilisée pour calculer le paramètre d'orientation F.

La figure 59 montre encore une fois un fort dichroïsme perpendiculaire avec les bandes  $1594$  et  $1678\text{ cm}^{-1}$  indiquant ainsi une orientation perpendiculaire du petit axe par rapport au sens de l'étirement des films.



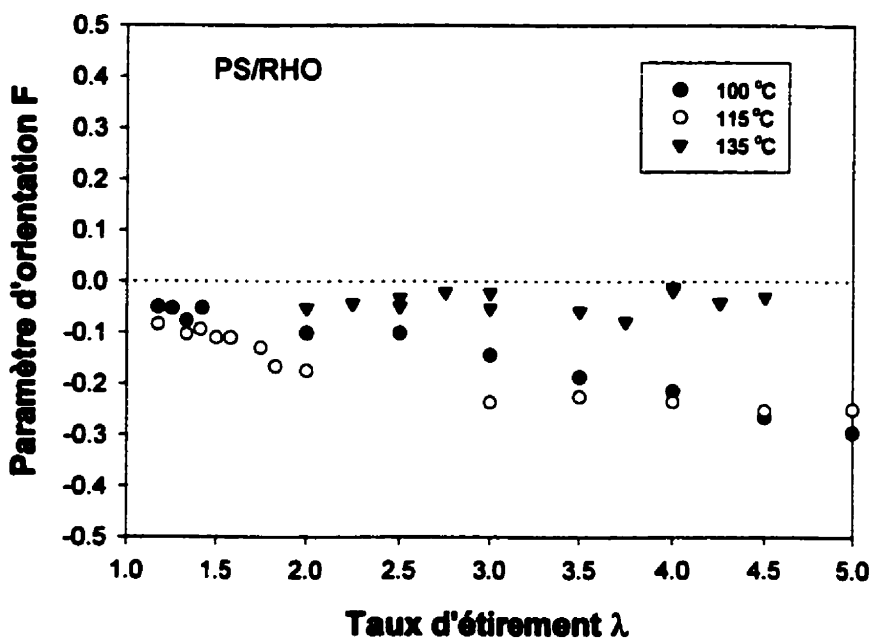
**Figure 58.** Spectres IR polarisés pris à la température ambiante d'un film de PS/RHO étiré à 100°C à  $\lambda = 2.5$ . Les spectres sont polarisés parallèlement et perpendiculairement au sens de l'étirement.



**Figure 59.** Spectres IR polarisés pris à la température ambiante d'un film de PMMA/RHO étiré à 115°C à  $\lambda = 2$ . Les spectres sont polarisés parallèlement et perpendiculairement au sens de l'étirement.

#### 4.4 Mesures du paramètre d'orientation en fonction du taux d'étirement pour le système PS/RHO

Le PS ayant une  $T_g$  de 83°C, les films de PS/RHO ont pu être étirés dans les trois phases du RHO. La figure 60 montre les résultats du paramètre d'orientation F en fonction du taux d'étirement pour les trois températures d'étirement choisies, soit 100°C (phase cristalline), 115°C (phase D1) et 135°C (phase isotrope).



**Figure 60.** Paramètre d'orientation F mesuré à la température ambiante en fonction du taux d'étirement  $\lambda$  pour le PS/RHO. Les films ont été étirés dans les trois phases du RHO, soit à 100°C (phase cristalline), à 115°C (phase D1) et à 135°C (phase isotrope).

Les résultats montrent qu'il y a une orientation du petit axe du RHO qui est perpendiculaire à la direction de l'étirement (le F est négatif) pour les étirements faits à 100 et 115°C tandis que pour ceux effectués à 135°C, où le RHO est à l'état liquide, aucune orientation notable n'est présente. Aussi, si on compare les résultats des étirements faits à 100 et 115°C, on remarque

que l'orientation maximum est obtenue avec des plus petits taux d'étirement dans le cas des étirements faits dans la phase discotique D1 (phase cristal liquide du RHO) comparativement à ceux faits dans la phase cristalline. Les étirements faits dans cette phase montrent un paramètre d'orientation qui augmente progressivement (de façon pratiquement linéaire) pour atteindre finalement son maximum à un taux d'étirement  $\lambda$  de 5 (déformation de 400 %...). L'orientation maximum est la même dans les deux cas.

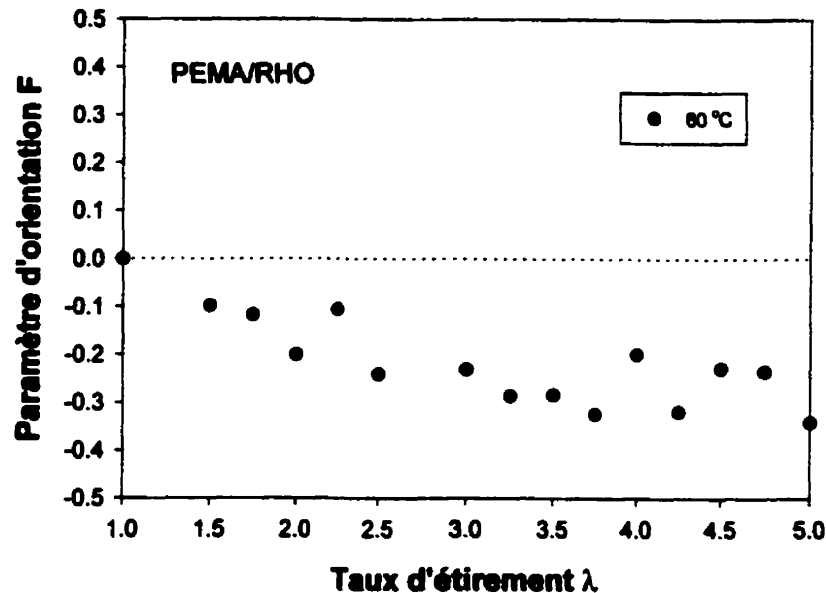
#### **4.5 Mesures du paramètre d'orientation en fonction du taux d'étirement pour les systèmes PEMA/RHO et PMMA/RHO**

Comme on l'a déjà mentionné, on a voulu comparer les données obtenues avec le PS avec une autre matrice. La matrice choisie a été le PEMA. Malheureusement, à cause de la  $T_g$  trop basse, il a été impossible d'étirer les films de PEMA/RHO dans les trois phases comme avec le PS. On a donc dû utiliser une matrice très semblable au PEMA, soit le PMMA, pour compléter les données. La figure 61 montre les paramètres d'orientation obtenus en fonction des taux d'étirement pour le PEMA/RHO. Les étirements ont été réalisés à 80°C, donc dans la phase cristalline du RHO.

Comme les étirements dans la phase cristalline avec le PS, le paramètre d'orientation augmente de façon à peu près linéaire avec le taux d'étirement. De plus, on obtient un paramètre d'orientation très semblable à celui obtenu avec le PS.

Cette orientation du RHO, obtenue alors que l'on étire les films à une température où le RHO est dans son état cristallin, est quelque peu surprenante. C'est qu'à l'état cristallin, on s'attend à ce que le RHO perde toute sa fluidité caractéristique de l'état cristal liquide. Cette fluidité est due aux chaînes alkyles du RHO. Ordinairement, à l'état cristallin, ces chaînes alkyles sont rigides et ordonnées. Or, les résultats obtenus laissent sous-entendre que dans ces systèmes de CLDDPs, elles possèdent encore un peu de mobilité et elles peuvent donc induire une orientation au RHO, même à l'état cristallin. La mobilité des chaînes alkyles est perceptible

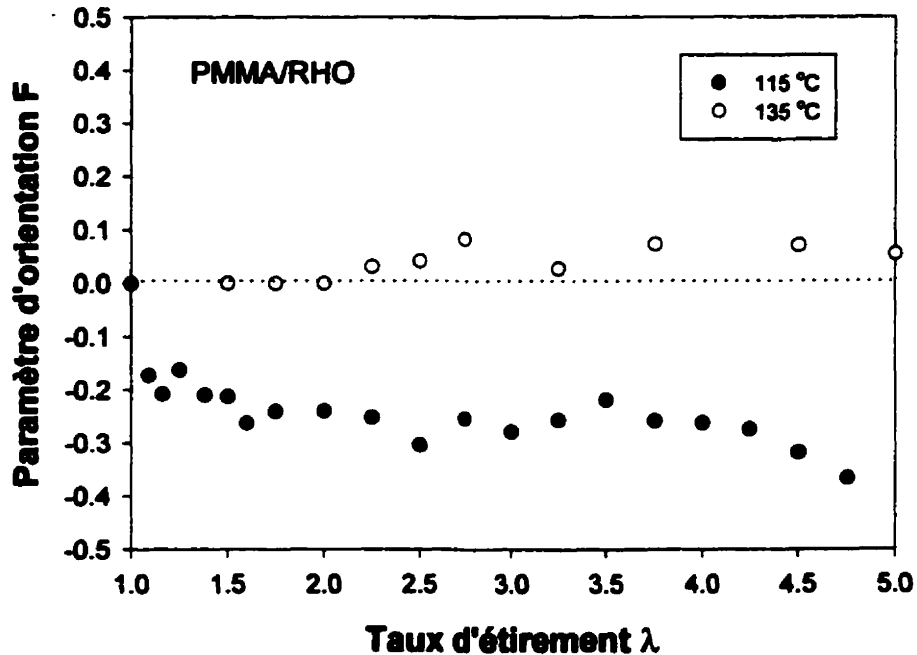
dans les spectres IR par l'absence d'orientation de celles-ci : les bandes dans la région 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  ne montrent aucun dichroïsme. Ces bandes proviennent essentiellement des chaînes alkyles du RHO (une molécule de RHO contient 32 groupements  $\text{CH}_2$  et 6 groupements  $\text{CH}_3$ ).



**Figure 61.** Paramètre d'orientation F mesuré à la température ambiante en fonction du taux d'étirement  $\lambda$  pour le PEMA/RHO. Les films ont été étirés à 80°C (phase cristalline).

Si le PEMA/RHO ne pouvait être étiré que dans la phase cristalline du RHO, le PMMA/RHO peut quant à lui n'être étiré que dans les phases D1 et isotrope du RHO. La figure 62 montre les résultats des étirements dans ces deux phases pour cette matrice. Comme avec le PS, on peut voir qu'il n'y a aucune orientation significative pour les étirements faits dans la phase liquide du RHO. Et, comme avec le PS, on peut constater que l'on obtient des orientations assez élevées à de très petits taux d'étirement en étirant les films dans la phase discotique D1 du RHO.

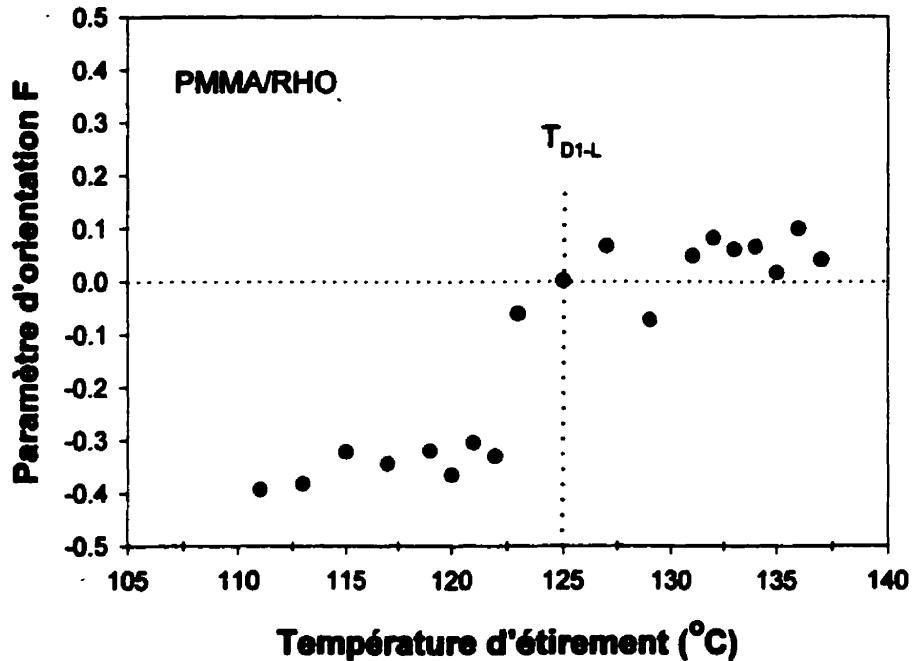




**Figure 62.** Paramètre d'orientation  $F$  mesuré à la température ambiante en fonction du taux d'étirement  $\lambda$  pour le PMMA/RHO. Les films ont été étirés à 115°C (phase D1) et à 135°C (phase isotrope).

#### 4.6 Paramètre d'orientation en fonction de la température d'étirement pour le PMMA/RHO

Jusqu'à maintenant, les deux matrices (PS et polyméthacrylate) ont été étirées à trois températures différentes, soit une température pour chaque phase du RHO. Ici, nous avons voulu étudier plus en profondeur l'influence de la température d'étirement en la faisant varier à l'intérieur même d'une phase. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la figure 63. L'expérience a été réalisée avec le PMMA/RHO et les films ont été étirés à un  $\lambda = 2.5$ . On peut voir que l'orientation est à peu près constante lorsque les étirements sont faits dans la phase D1 et que l'orientation disparaît lorsque les étirements sont faits à une température supérieure au-delà de la transition  $T_{D1-L}$ .



**Figure 63.** Paramètre d'orientation F mesuré à la température ambiante en fonction de la température d'étirement pour des films de PMMA/RHO. Les films ont été étirés à un  $\lambda = 2.5$ . La ligne pointillée indique la température de transition  $T_{DI-L}$ .

#### 4.7 Étirements à l'état isotrope

Tous les étirements faits jusqu'à maintenant dans l'état isotrope ont donné lieu à des orientations négligeables. Or, dans nos études précédentes sur les CLDPs avec des cristaux liquides nématiques, on a vu que l'on obtenait de meilleures orientations lorsqu'on étirait les films à des températures où le cristal liquide était à l'état isotrope, ce en raison des effets d'ancrage (19).

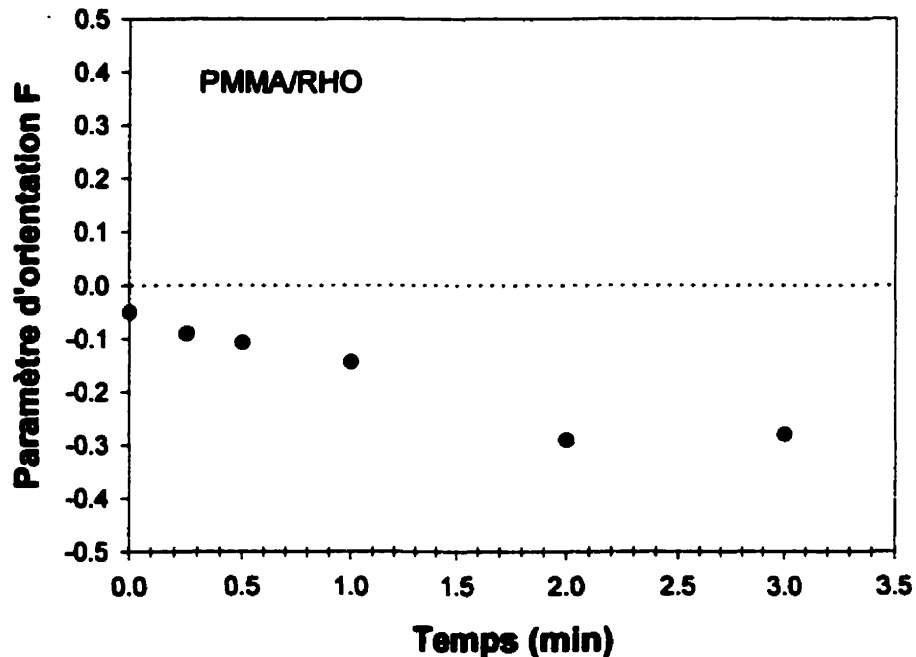
Cependant, il existe une grande différence entre l'étude présente et les études précédentes en ce qui concerne les températures de transition des cristaux liquides. Premièrement, il faut savoir que dans les deux cas lorsque l'étirement était terminé, on refroidissait le film

immédiatement à la température ambiante. Or, à la température ambiante les cristaux liquides nématiques des études antérieures étaient dans leur phase cristal liquide et ils pouvaient donc s'orienter selon les aspects des gouttelettes. Par contre, à la température ambiante le RHO est dans sa phase cristalline où la mobilité des molécules est largement réduite. Ainsi, si le refroidissement est trop rapide, les molécules de RHO n'ont pas le temps de s'orienter et l'orientation aléatoire de celles-ci provenant de l'état isotrope est conservée (les molécules complètement libres et désordonnées à l'état isotrope se sont figées lorsque la phase cristalline fut atteinte). Avec le RHO, les étirements à l'état isotrope étaient réalisés à 135°C. Avec le PMMA utilisé comme matrice, la phase D1 s'étend de 110 à 125°C. Ainsi, lors du refroidissement de 135°C à la température ambiante le RHO est probablement très peu longtemps dans sa phase D1, là où le RHO aurait pu s'orienter.

Afin de vérifier cette dernière affirmation, voici l'expérience qui a été réalisée. Nous avons d'abord étiré les films à 135°C, soit à l'état isotrope, à des taux d'étirement  $\lambda = 3$ . Puis, au lieu de les refroidir immédiatement à l'ambiante, on a diminué la température à 115°C (phase D1) où les films ont été maintenus pendant un certain temps avant d'être refroidis à la température de la pièce pour être analysés. La figure 64 montre les résultats de cette expérience faite avec le PMMA/RHO.

On peut constater que effectivement lorsque le RHO est suffisamment longtemps dans sa phase discotique D1, on peut mesurer des orientations aussi élevées que lorsque les étirements sont faits directement dans la phase D1 du RHO.

Notons que cette expérience de cinétique doit être regardée de manière plus qualitative que quantitative. C'est que ça prenait un certain temps pour faire passer la température de 135 à 115°C et ainsi les temps indiqués sont plus ou moins précis. Il est à noter que chaque point est une expérience différente faite avec un nouvel échantillon (d'ailleurs c'est aussi le cas pour tous les autres graphiques de cette étude).



**Figure 64.** Paramètre d'orientation  $F$  mesuré à la température ambiante en fonction du temps où le PMMA/RHO est retenu sous tension à  $115^{\circ}\text{C}$  (phase D1). Les films avaient préalablement été étirés à  $135^{\circ}\text{C}$  (phase isotrope) à un  $\lambda = 3$ .

#### 4.8 Orientation des colonnes de RHO

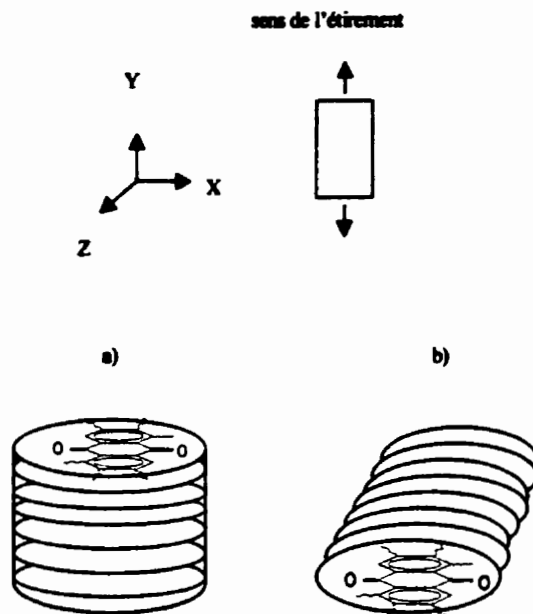
On sait d'après l'analyse des spectres IR que le petit axe du noyau aromatique est orienté perpendiculairement à la direction dans laquelle le film a été étiré, mais c'est là toute l'information que l'on a présentement sur l'orientation du RHO. Ainsi, nous avons voulu comprendre avec un peu plus de détails comment les colonnes de RHO s'orientaient et comment celui-ci s'orientait à l'intérieur de celles-ci.

Tout d'abord, on sait que les interactions entre le cristal liquide et la matrice de polymère ont un rôle essentiel en ce qui concerne l'orientation des molécules de cristal liquide. D'autre part,

on sait également que les cristaux liquides discotiques, lorsqu'ils sont confinés entre deux surfaces parallèles, peuvent adopter deux configurations différentes dépendant de leurs interactions avec la surface. La première configuration est celle où le plan du noyau aromatique est parallèle aux deux surfaces ("side-on"), et la deuxième est celle où le plan est perpendiculaire aux deux surfaces ("edge-on"). Lorsque l'on étire les films de CLDDPs, les domaines elliptiques et cylindriques de RHO alignent leur grand axe dans le sens de l'étirement, c'est-à-dire dans le sens de la déformation de la matrice de polymère. À l'intérieur de ces domaines, les colonnes de RHO peuvent s'orienter de deux façons différentes, soit dans le même sens ou perpendiculairement. Dans les deux façons, le petit axe du noyau aromatique des molécules de RHO est orienté perpendiculairement à la direction de l'étirement. Ces deux possibilités sont illustrées sur la figure 65.

À première vue, la première option semble plus logique et plus probable. Dans cette hypothèse, les colonnes sont alignées selon l'axe des y et les molécules de RHO dans le plan xz. Cette situation mène à une configuration "edge-on" pour toutes les molécules de RHO. Dans l'autre option, les colonnes sont alignées selon l'axe des z et les molécules de RHO dans le plan xy. Cette situation mène à des configurations "side-on" pour une partie de l'interface matrice-RHO et "edge-on" pour les autres parties, et ce pour les mêmes molécules de RHO. Ainsi, on aurait deux types d'interactions, ce qui serait très surprenant... Sachant qu'il existe toujours une interaction qui est plus favorable que les autres, celle-ci tend à être privilégiée au dépens des autres. C'est pourquoi on a toutes les raisons de croire que la première possibilité est la bonne.

Si on résume, on a donc de longues cavités elliptiques ou cylindriques de RHO orientées avec le grand axe dans le sens de l'étirement. À l'intérieur de ces domaines, on a plusieurs colonnes de RHO orientées dans le même sens. Et, ces colonnes sont formées de plusieurs molécules de RHO empilées les unes sur les autres avec le petit axe orienté perpendiculairement au sens de l'étirement et le grand axe orienté perpendiculairement à l'épaisseur du film.



**Figure 65. Illustration des deux possibilités d'orientation des colonnes dans les films étirés. Ces deux possibilités proviennent de l'orientation perpendiculaire du petit axe du noyau aromatique du RHO.**

## CONCLUSION

On a vu qu'il est possible de préparer des gels anisotropes en utilisant l'alignement optique de groupements azobenzènes. Lorsqu'un mélange de cristal liquide nématique (E7 ou BL006 par exemple) et d'un monomère contenant des groupements azobenzènes est exposé à une lumière UV polarisée linéairement, le monomère azobenzène s'aligne perpendiculairement à la direction de la polarisation de l'irradiation. On a d'abord vu que si la polymérisation est effectuée dans la phase nématique, on obtient un réseau anisotrope à la condition que l'irradiation soit présente durant la polymérisation. Puis, on a vu qu'il est également possible d'obtenir un réseau anisotrope en effectuant la polymérisation dans la phase isotrope à condition que l'irradiation soit présente durant le refroidissement et la transition de phases de liquide à nématique. Ce réseau anisotrope induit une orientation au cristal liquide lorsque ce dernier se trouve dans sa phase nématique. Cette orientation du cristal liquide se perd lorsque la température est élevée au-dessus de la  $T_{ni}$  du cristal liquide. Par contre, l'orientation est retrouvée lorsque le cristal liquide revient dans sa phase nématique. L'orientation de ces gels anisotropes est stable avec le temps et elle résiste aux réirradiations ainsi qu'aux cycles de chauffage-refroidissement. Un avantage de cette méthode de préparation de gels anisotropes, comparativement aux autres méthodes existantes, est que la polymérisation du monomère peut se faire dans un milieu isotrope et donc dans un intervalle de température plus grand. Un autre avantage de cette méthode est qu'il est possible de choisir les directions et les zones d'orientation des gels anisotropes pour ainsi créer différents motifs d'orientation, ce qui est la base du design de nouveaux matériaux optiques et électro-optiques.

D'autre part, on a vu qu'effectivement l'étirement mécanique de films de CLDDPs pouvait induire une orientation des colonnes et des molécules de RHO. Les colonnes s'orientent dans le même sens que l'étirement. Les molécules de RHO s'orientent quant à elles avec le petit axe de leur noyau aromatique aligné perpendiculairement à la direction de l'étirement et le grand axe aligné perpendiculairement à l'épaisseur du film. Cette orientation est possible lorsque les étirements sont effectués à des températures où le RHO est dans sa phase cristalline et discotique D1. Il est aussi possible d'induire une orientation au RHO en faisant

**l'étirement dans la phase isotrope du RHO à la condition de laisser le film dans sa phase discotique D1 un certain temps immédiatement après l'étirement. L'alignement des colonnes de RHO dans le même sens que le grand axe des domaines cylindriques de RHO est probablement dû à des phénomènes d'interactions et d'ancrage entre le RHO et la matrice de polymère (configuration "edge-on" favorisée au dépens de la configuration "side-on"). Des études plus poussées devront être effectuées pour mieux comprendre le rôle de l'ancrage sur l'alignement des colonnes de RHO. De plus, des études plus poussées devront également être faites pour comprendre pourquoi le petit axe s'oriente perpendiculairement à la direction de l'étirement et le grand axe perpendiculairement à l'épaisseur du film. Pourquoi n'obtenons-nous pas l'inverse ?**



## BIBLIOGRAPHIE

1. P. J. COLLINGS, *Liq. Cryst.*, 222 p., (1990)
2. D.-K. YANG, L.-C. CHIEN et Y. K. FUNG, *Liquid Crystals in Complex Geometries Formed by Polymers and Porous Networks*, Crawford, G. P. Zumer, S. Eds. Taylor & Francis, London, p.103, (1996)
3. Y. ZHAO et H. LEI, *Polymer*, **35**, 1419, (1994)
4. Y. ZHAO, P. ROCHE et G. YUAN, *Macromolecules*, **29**, 4619, (1996)
5. O. A. APHONIN, Y. V. PANINA, A. B. PRAVDIN et D. A. YAKOVLEV, *Liq. Cryst.*, **15**, 395, (1993)
6. L. BOUTEILLER et P. LE BARNY, *Liq. Cryst.*, **21**, 157, (1996)
7. J.L. WEST, *ACS Symp. Ser.*, **435**, 475, (1990)
8. L. CORVAZIER et Y. ZHAO, *Macromolecules*, **32**, 3195, (1999)
9. Y. WU, Y. DEMACHI, O. TSUTSUMI, A. KANAZAWA, T. SHIONO et T. IKEDA, *Macromolecules*, **31**, 349, (1998)
10. Y. WU, Y. DEMACHI, O. TSUTSUMI, A. KANAZAWA, T. SHIONO et T. IKEDA, *Macromolecules*, **31**, 1104, (1998)
11. Y. WU, Q. ZHANG, A. KANAZAWA, T. SHIONO, T. IKEDA et Y. NAGASE *Macromolecules*, **32**, 3951, (1999)
12. O.-K. SONG, C. H. WANG et M. A. PAULEY, *Macromolecules*, **30**, 6913, (1997)
13. Y. WU, Y. DEMACHI, O. TSUTSUMI, A. KANAZAWA, T. SHIONO et T. IKEDA, *Macromolecules*, **31**, 4457, (1998)
14. A. NATANSOHN, P. ROCHON, J. GOSELIN et S. XIE, *Macromolecules*, **25**, 2268, (1992)
15. N. K.VISWANATAN, D.Y. KIM, S. BIAN, J. WILLIAMS, W. LIU, L. LI, L. SAMUELSON, J.KUMAR et S. K. TRIPATHY, *J. Mater. Chem.*, **9**,1941, (1999)
16. T. TODAROV, L. NIKOLOVA et N. TOMOVA, *Appl. Opt.*, **23**, 4309, (1984)
17. A. NATANSOHN, P. ROCHON, M. PÉZOLET, P. AUDET, D. BROWN et S. TO, *Macromolecules*, **27**, 2580, (1994)

18. J. BRAZEAU, Y. CHÉNARD et Y. ZHAO, *Can. J. Chem.*, **76**, 1, (1998)
19. J. BRAZEAU, Y. CHÉNARD et Y. ZHAO, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **329**, 137, (1999)
20. J. BILLARD, J. C. DUBOIS, C. VAUCHER et A. M. LEVELUT, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **66**, 115, (1981)
21. Z. HE, Y. ZHAO, et A. CAILLÉ, *Liq. Cryst.*, **23**, 317, (1997)
22. L. CORVAZIER et Y. ZHAO, *Liq. Cryst.*, **27**, 137, (2000)
23. Y. ZHAO, Y. CHÉNARD et N. PAIEMENT, *Macromolecules*, **33**, 1049, (2000)
24. Y. ZHAO et Y. CHÉNARD, *Macromolecules*, **33**, 5891, (2000)
25. O. GEORGE, *Principles of polymerization*, 3<sup>e</sup> édition, John Wiley & Sons, États-Unis, 215, (1991)
26. Y. CHÉNARD, N. PAIEMENT et Y. ZHAO, *Liq. Cryst.*, **27**, 459, (2000)