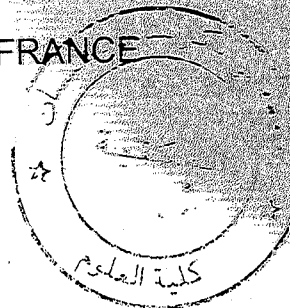


Doc/530-1-04/09

UNIVERSITE ABOU-BAKR
BELKAID
TLEMEN, ALGERIE

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNOLOGIES
LILLE, FRANCE



Thèse en cotutelle présentée par

Mr. Rachid HADJI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

Option : POLYMERES

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES RESEAUX DE
POLYMERES CONTENANT DES CRISTAUX
LIQUIDES**

Soutenu le 06 décembre 2008

M ^r . MECHERNENE Lahcène	PR UABB Tlemcen, Algérie	Président
M ^{me} BENHARRATS Nassira	PR USTO Oran, Algérie	Examinatrice
M ^{elle} RATHGEBER Silke	Docteur habilité Univ. Mayence, Allemagne	Examinatrice
M ^r . GUENET Jean-Michel	DR CNRS Strasbourg, France	Examinateur
M ^{elle} NEGADI AMINA	PR UABB Tlemcen, Algérie	Directeur de thèse
M ^r . MASCHKE Ulrich	DR CNRS USTL LILLE France	Directeur de thèse

Remerciements

Inscrit le	20 JAN. 2009
Date de	
Code	34 9 6

Ce travail a été réalisé en cotutelle entre le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire à l'Université de Sciences et Technologies de LILLE (France) et le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules à l'Université Abou-Bakr BELKAID de TLEMCEM (Algérie). Une grande partie de ce travail a été effectuée dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut de Recherche sur les Polymères MAX-PLANCK (Max-Planck Institut für Polymerforschung) « MPIP » à MAYENCE (Allemagne).

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Ulrich MASCHKE, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a fait confiance en acceptant de diriger ce travail. Il m'a témoigné son soutien et son aide inconditionnelle durant mon stage de DEA et ma thèse.

Mes remerciements iront aussi à Mademoiselle Amina NEGADI, Professeur à l'Université Abou-Bakr BELKAID de Tlemcen, qui m'a fait confiance en acceptant la responsabilité officielle d'encadrer cette thèse. Un merci particulier pour son investissement en temps dans la correction de ce manuscrit.

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur Hans-Jürgen BUTT pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche « Physique des Polymères » à MPIP, et m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions.

Je remercie très sincèrement Melle Silke RTHGEBER, Docteur habilité de l'Université de Mayence en Allemagne, pour l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à ce travail en acceptant d'être rapporteur de cette thèse.

Je tiens à remercier très sincèrement Madame Nassira BENHARATS, Professeur à l'Université USTO d'Oran en Algérie, qui a aimablement accepté de juger ce travail en tant que rapporteur.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Lahcène MECHERNENE, Professeur à l'Université Abou-Bakr BELKAID de Tlemcen en Algérie, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail.

Que Monsieur Jean-Michel GUENET, Directeur de Recherche CNRS-HDR au CNRS, ICS, Strasbourg en France, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour avoir consacré de son temps et de ses compétences, en tant qu'examineur, à juger minutieusement ce mémoire et participer au jury.

Je tiens également à remercier certains techniciens de MPIP, plus particulièrement Maren MÜLLER, Andreas HANAWALD, Andreas BEST, Petra RÄDER et Christine HERMAN.

Un remerciement supplémentaire à Madame Chantal DURANT pour le financement de six mois qui m'a été octroyé (bourse European Science Foundation (ESF), Programme STIPOMAT : Experimental and Theoretical Design of Stimuli-Responsive Polymer Materials) ainsi que Madame Dr. Beate SCHIEWE qui m'a donné la possibilité de participer au programme de International Max-Planck Research School for Polymer Material Science.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Frédéric CAZAUX, Maître de Conférences au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire à l'USTL pour la confiance qu'il m'a accordée lors de l'enseignement que j'ai effectué à l'Ecole National Supérieur de Chimie de Lille (ENSCL). Je tiens à remercier également Monsieur Louis DECLEIR, Ingénieur d'Etudes-Administrateur Réseaux au bâtiment M5 à l'USTL pour m'avoir fait travailler en tant que Moniteur Informatique.

Une grande chance que j'ai eue de travailler dans les trois groupes de recherche, Algérien, Français et Allemand. Je tiens à remercier mes colocataires de Bureau au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Rachid, Hassiba et Djamila pour leur présence amicale et l'ambiance très chaleureuse. Je leur souhaite à tous réussite et bonheur.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des membres de Laboratoire Chimie Macromoléculaire, Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules et MPIP pour leur soutien, leurs conseils et leur sympathie. Je pense notamment à Karine, Nadine, Laurent, Stéphanie, Stéphane, Nicolas, Thomas, Karmena, Sébastien^(1,2,3), Eby, Ling, Jin-jun, Mena, Hubert, Masaya, Ramone, Boumedienne,...

Je ne voudrais pas oublier le soutien de tous mes amis Fouad, Zoheir, Noredine, Amine, Fethi, Oussama, Abdelkader, Kuidar, et tous mes amis maghrébins de Lille qui, ont partagé avec moi des moments conviviaux et inoubliables.

Merci tout particulièrement à mes parents, mes frères et sœurs pour leur soutien financier et moral, leurs encouragements durant toute cette période.

En fin, je ne peux pas oublier de remercier Dieu, le Grand Puissant, pour pouvoir m'avoir laissé en vie jusque-là.

Remerciements

Sommaire 1
Introduction générale 5

Chapitre I : Concepts généraux

I.1. Les élastomères et les polyacrylates 8
I.2. Les réseaux polymères 10
I.3. Les gels chimiques 12
I.4. Les cristaux liquides 12
 I.4.1. Définition 12
 I.4.2. Les deux catégories de cristaux liquides 13
I.5. Système monomère-cristal liquide 16
 I.5.1. Transition de phases 16
 I.5.2. La séparation de phases ou démixtion 17
Références 19

Chapitre II :

**Bibliographie sur la dynamique des polymères :
Mécanismes des relaxations diélectrique et mécanique**

II.1 Rappel sur les polymères linéaires 22
 II.1.1 Introduction aux polymères 22
 II.1.2 Modèles pour la dynamique des chaînes 25
II.2. Analyse dynamique par spectroscopie diélectrique 29
 II.2.1. Bases de physique pour la polarisation diélectrique 29
 II.2.1.1. Polarisation sous champ statique 29
 II.2.1.2. Type de polarisation 30
 II.2.1.3. Polarisation dipolaire en fonction du temps 31
 II.2.1.4. Réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel 33
 II.2.1.5. Conduction électrique dans le domaine fréquentiel 34
 II.2.2. Relaxation dipolaire dans les polymères 35

Sommaire

II.2.2.1. Modèles de relaxation	35
II.2.2.1.1. Relaxation de Debye et conduction	35
II.2.2.1.2. Distribution des temps de relaxation et sa description empirique	36
II.2.2.2. Dépendance en température de la relaxation dipolaire	37
II.2.2.2.1. Comportement d'Arrhenius.....	38
II.2.2.2.2. Comportement VFT	38
II.2.3. Relaxations multiples dans les polymères	39
II.2.3.1. Dynamique de relaxation dans un polymère amorphe	39
II.2.3.1.1. Relaxation α du polymère amorphe.....	42
II.2.3.1.2. Relaxation β du polymère amorphe.....	42
II.2.3.1.3. Processus de relaxation ($\alpha\beta$).....	43
II.2.3.2. Relaxation dans un polymère amorphe comportant des zones cristallines	44
II.2.3.3. Dépendance d'autres paramètres sur les processus de relaxation dans les polymères	44
II.3. Analyse mécanique dynamique.....	45
II.3.1. Expression des modules.....	46
II.3.2. Allure des courbes des modules complexes.....	46
II.3.3. Superposition temps/température	48
II.4. Notion d'enchevêtrements.....	50
II.4.1 Estimation de M_e	51
II.4.2. Prévisions théoriques.....	52
Références	54

Chapitre III :

Méthodes de caractérisation

III. 1. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	58
III. 1.1 Introduction	58
III.1.2 Principe.....	58
III.2. Analyse enthalpique différentielle (AED)	61

Sommaire

III.2.1 Introduction	61
III.2.2 Principe et appareillage de la DSC (ou AED)	62
III.3. La microscopie optique.....	64
III.3.1 Introduction	64
III.3.2. Détermination de la température de transition	64
III.4. Analyse par spectroscopie diélectrique	65
III.4.1. Introduction	65
III.4.2. Principe.....	66
III.4.3. Mode opératoire.....	68
III.5. Analyse mécanique dynamique.....	68
III.5.1. Généralités	68
III.5.2. Principe.....	68
III.5.3. Mode opératoire.....	70
Références	72

Chapitre IV :

Synthèse et caractérisation des systèmes polymère à base de siloxane/cristal liquide

IV.1. Rappel sur les systèmes à base de siloxane	74
IV.2. Description des constituants de départ	76
IV.3. Polymérisation radicalaire induite par rayonnement UV.....	79
IV.3.1. Dispositifs expérimentaux et source UV utilisés lors de l'étude.....	79
IV.3.1.1. Rayonnement UV dynamique	79
IV.3.1.2. Rayonnement UV statique	80
V.4. Caractérisation par IRTF	81
IV.5. Caractérisation calorimétrique.....	83
IV.6. Caractérisation par microscopie optique	87
IV.7. Caractérisation par spectroscopie diélectrique.....	88
IV.8. Caractérisation par analyse mécanique dynamique.....	92
Références	95

Chapitre V :

Caractérisation des réseaux polymères contenant des cristaux liquides

V.1 Matériaux	97
V.2. Suivi de la polymérisation par spectroscopie infrarouge	99
V.3. Caractérisation de PnBA par GPC	103
V.4. Caractérisation par analyse enthalpique différentiel.....	104
V.5. Caractérisation par spectroscopie diélectrique.....	110
V.5.1. Analyse diélectrique des cristaux liquides	110
V.5.2. Analyse diélectrique de PnBA	113
V.6. Analyse mécanique dynamique	117
V.7. Temps de relaxation.....	123
V.7.1. Résultats spectroscopie diélectrique	123
V.7.2. Résultats de l'analyse mécanique dynamique.....	131
V.8. Etude dynamique des réseaux PnBA gonflé dans le 5CB.....	135
Références	139
VI. Conclusions générales et perspectives	142
Références bibliographiques	149

Introduction Générale

Cette étude s'inscrit dans la continuité des recherches effectuées sur la synthèse et la caractérisation des matériaux composites polymère/cristal liquide au sein du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire à l'Université de Lille1 en collaboration avec le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules à l'Université de Tlemcen en Algérie. Une partie des travaux a été effectuée à l'Institut Max-Planck de recherche sur les polymères à Mayence en Allemagne.

Les élastomères cristaux liquides constituent une nouvelle classe de matériaux qui combinent les propriétés élastiques des caoutchoucs et les propriétés optique des cristaux liquides [Brand et.al (2006)]. Ils sont obtenus en reliant chimiquement des chaînes des polymères cristaux liquides au moyen d'un agent de réticulation. L'introduction de ces liaisons empêche l'écoulement des chaînes lorsque celles-ci sont soumises à une déformation mécanique et confère ainsi aux composés réticulés un caractère élastique. Les groupes mésogènes peuvent être macroscopiquement désorientés ou orientés dans la phase cristal liquide et former ainsi des élastomères poly-domaines ou mono-domaines. Ces derniers ont la propriété remarquable de changer la forme, par effet thermique, à la transition nématique-isotrope. Cette propriété peut conduire à de nombreuses applications potentielles, en particulier dans le domaine des actionneurs mécaniques ou « muscles artificiels ».

En pratique les élastomères mono-domaines sont obtenus par l'action d'un champ d'orientation du directeur. En conséquence, ils ne présentent pas d'élasticité molle idéale, mais une élasticité semi-molle. D'autres questions portent sur la séparation des échelles de temps associées à la relaxation du directeur et à la relaxation du réseau, ou encore sur l'application du principe de superposition temps-température.

Depuis le début de XX^{ème} siècle, des efforts considérables ont été effectués pour mettre au point des techniques de caractérisation de toutes sortes de mobilité au sein des matériaux polymères en général. En effet la variation des propriétés électriques des polymères sont la réponse, à l'échelle macroscopique, des mouvements intervenant à l'échelle moléculaire, impliquant toute ou une partie de la molécule.

Dans l'étude d'un matériau isolant une analyse des propriétés diélectriques, en particulier celle de la mobilité moléculaire induite par phénomènes de relaxation, peut s'avérer un instrument intéressant pour apprécier l'état du matériau et quantifier son évolution sous l'influence de contrainte électrique et/ou de vieillissement.

Pour caractériser les phénomènes de relaxations diélectriques une technique d'investigation s'impose : l'Analyse par Spectroscopie Diélectrique. D'une manière complémentaire, l'Analyse Mécanique Dynamique fournit des informations intéressantes à la compréhension des phénomènes de relaxation dans les polymères.

Le problème de la transition vitreuse est selon le prix Nobel de Physique P.W. Anderson « le problème le plus profond et le plus intéressant en physique de l'état condensé ». A première vue pourtant, il est difficile de penser que des matériaux aussi courants que les élastomères puissent encore constituer un « mystère » de la physique. Il n'empêche que la compréhension quantitative des élastomères et plus particulièrement de la transition vitreuse défie les physiciens.

Ce mémoire comporte cinq parties

Le premier chapitre est tout d'abord consacré à la présentation de l'état de connaissance sur les polymères en général, les cristaux liquides et les réseaux polymères contenant des molécules à bas poids moléculaires.

Dans **le deuxième chapitre** nous allons présenter différentes bases théoriques et modèles sur la dynamique des polymères qui seront utiles par la suite

dans la description des résultats obtenus par spectroscopie diélectrique et analyse dynamique mécanique.

La description des techniques expérimentales choisies est présentée dans le **troisième chapitre** avec un rappel de principe de fonctionnement de chacune d'elles ainsi que le mode opératoire d'analyse mis en place.

Le quatrième chapitre sera consacré à la synthèse et caractérisation d'un système modèle de polymère linéaire à base de siloxane. Dans ce but, nous allons utiliser les techniques présentés dans le troisième chapitre. Les informations recueillies dans cette étude nous permettrons ainsi de choisir les bonnes conditions de synthèse et caractérisation des réseaux polymère contenant des cristaux liquide qui sera le but du **cinquième chapitre**. La caractérisation des différents réseaux polymères contenant différents types et quantités du cristal liquide par différentes méthodes d'analyse ainsi que la discussion des résultats expérimentaux font l'objet de cette partie.

Enfin, pour conclure notre travail nous présentons une **conclusion générale** ou nous soulignons les points essentiels dégagés par notre étude et dressons quelques perspectives qui pourraient servir de point de départ d'autres sujets de recherches sur ce thème.

Références

H. R. Brand, P. & Martinoty, P. Selected macroscopic properties of liquid crystalline elastomers. *Soft Matter*. **2**, 182-186 (2006).

Chapitre I :

Concepts Généraux

Dans ce chapitre, nous présentons des concepts généraux sur les matériaux qui seront utilisés dans notre travail. Nous allons donner des définitions des élastomères et les acrylates, les réseaux polymères et les gels ainsi que les cristaux liquides. Les méthodes d'élaboration des systèmes mixte polymère/cristal liquide sont ensuite décrites.

I.1. Les élastomères et les polyacrylates

Un élastomère est un polymère élastique. Il supporte de très grandes déformations ($>> 100\%$) totalement réversibles. La plupart des élastomères sont des polymères organiques. Les élastomères Silicones se distinguent par leur nature minérale et non pas organique. Les élastomères les plus fréquents sont le caoutchouc naturel collecté dans les plantations d'hévéas et son équivalent synthétique. Les composés élastomères comme les pneumatiques sont souvent un mélange de caoutchouc naturel et de caoutchouc synthétique. Le caoutchouc (naturel) est resté longtemps le seul élastomère connu. Le terme de caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère. Les élastomères contiennent de 50 à 60 % de polymères. Le reste est composé de charges, agents de vulcanisation, accélérateurs, produits retardant le vieillissement et d'autres additifs qui permettent

de modifier la matière première, afin de répondre aux exigences d'une application définie.

Ce qui rend les élastomères spéciaux, c'est leur capacité de collisions élastiques tels le rebondissement et l'étirement élastique, qui leur permet de reprendre leur forme initiale après étirement. Cette caractéristique spéciale est acquise par l'enchevêtrement de longues chaînes polymériques.

Au contraire, un polymère rigide qui serait déformé de 100% gardera de façon permanente une déformation importante : il sera qualifié de « plastique ».

Cette distinction entre les élastomères et les autres polymères correspond au comportement que l'on observe à température ambiante. En effet, le comportement des polymères dépend de la température et de la vitesse de sollicitation.

- Les élastomères sont incompressibles (ou très peu compressibles) ce qui équivaut à un coefficient de Poisson de 0,5. Comme exemple d'application, citons les joints d'étanchéité.
- De par leur grande déformabilité, les élastomères induisent une décélération progressive. Ils sont utilisés dans l'amortissement des chocs au niveau des talons dans les chaussures de footing.
- Les grandes déformations des élastomères sont réversibles avec un rebond important, à titre d'exemple les balles de pelote basque

D'un point de vue microstructural, un élastomère est constitué de longues chaînes moléculaires rassemblées, au repos, en « pelotes ». Ces chaînes sont reliées entre elles par des points de réticulation, des enchevêtrements ou encore des liaisons polaires avec des charges minérales. Elles forment un réseau. Les propriétés mécaniques des élastomères dépendent en premier lieu de la longueur des chaînes entre les nœuds du réseau. Plus cette longueur est faible (réseau dense) plus l'élastomère est raide.

- Quelques exemples des élastomères courants :

Les Fluoroélastomères (Viton, Kalrez,...), le Latex, le Néoprène Les Polyacryliques, le Polybutadiène , les polyéthers bloc amides sobutylène le Polyisoprène, Le

Polyuréthane, le Santoprène TPE pour l'injection plastique du type PP-EPDM (alliage polypropylène/terpolymère EPDM). Distribué par plusieurs fabricants dont la marque Santoprene, les Silicones, et le Styrène Butadiène Rubber.

Dans le présent travail nous sommes intéressés aux polyacrylates. Les polyacryliques ont pour formule générale $(\text{CH}_2\text{CHCOOR})_n$ où R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle) et sont à la base d'un grand nombre d'élastomères. Ils sont thermoplastiques et imperméables à l'eau. Leurs utilisations principales sont:

- ✓ les matériaux de structure moulés
- ✓ les adhésifs
- ✓ les fibres textiles.

On leur incorpore des adjuvants (noir de carbone, pigments blancs) pour les utiliser dans les applications suivantes:

- ✓ revêtements de papiers
- ✓ finition de cuirs
- ✓ fibres textiles
- ✓ adhésifs

I.2. Les réseaux polymères

La structure des réseaux de polymères réels n'est jamais parfaite. Une des principales raisons est que la réticulation des chaînes peut introduire et/ou de fixer des imperfections structurelles (extrémité de chaînes pendantes, boucles ou enchevêtrements) dans la structure du réseau. Le type et le degré d'imperfections dépendent notamment de la façon dont le réseau a été formé. La formation d'un réseau peut en effet être réalisée de plusieurs manières:

Polymérisation réticulante [1-3] (copolymérisation radicalaire ou ionique d'un monomère monofonctionnel et d'un agent réticulant multi fonctionnel, polycondensation ou polyaddition). Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour amorcer ce genre de synthèse comme l'amorçage thermique ou photochimique ;

Réticulation de chaînes de polymères linéaires [4-6]. Cette seconde technique peut consister à réticuler de façon covalente des chaînes de polymères préexistantes à l'aide d'un agent de réticulation (par exemple le soufre pour la vulcanisation) ou alors à faire réagir entre elles des chaînes de polymères possédant des extrémités réactives.

Le nombre et la position des différents points de réticulation sur les chaînes de polymères influencent l'architecture et les propriétés du polymère [7,8], comme nous l'avons schématiquement représentée sur la figure (I.1).

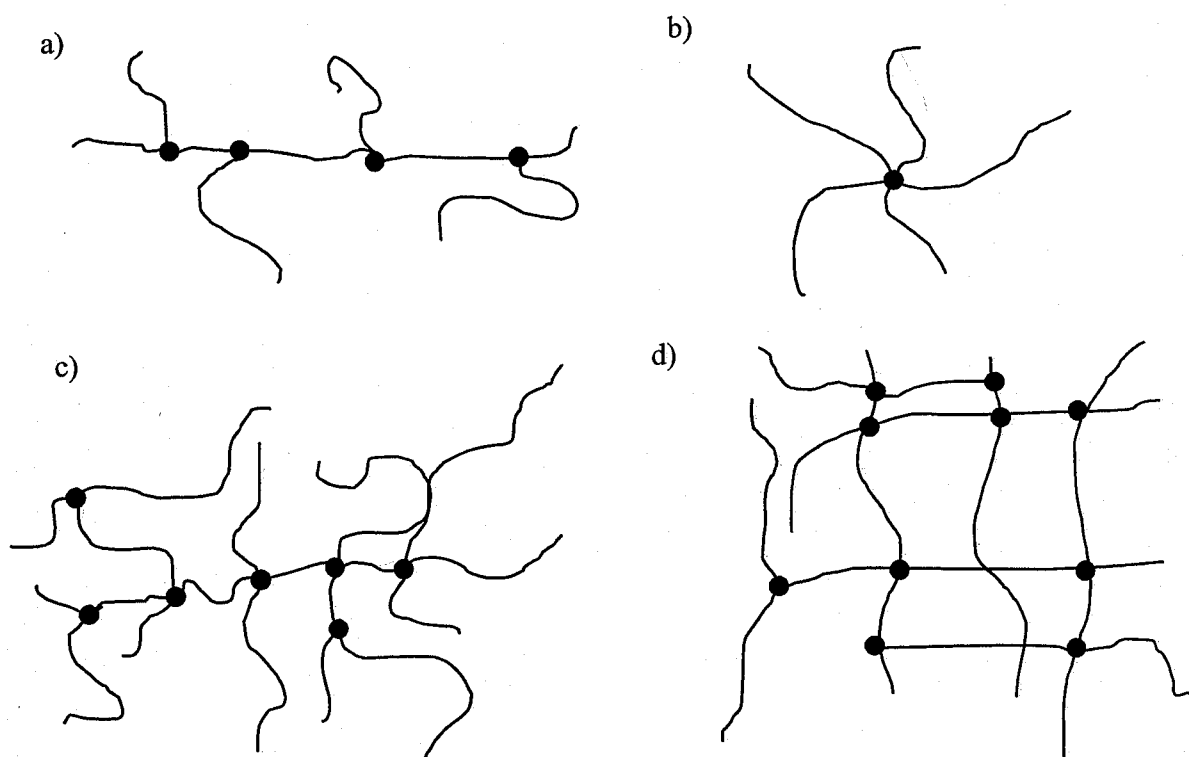


Figure I.1 : Différentes architectures des molécules branchées : a) polymère en peigne, b) polymère en étoile, c) polymère réticulé et/ou branché d'une façon arbitraire, d) réseau tridimensionnel.

o. lecho

I.3. Les gels chimiques

Les gels chimiques sont constitués d'un réseau de polymère gonflé par un liquide [9-11]. L'élasticité et la capacité à retenir une grande quantité de liquide fait de ces systèmes polymères une classe unique de matériaux. Le gonflement des réseaux de polymères réticulés en présence d'un solvant est un phénomène d'une grande importance théorique [12-14] et pratique [15-20] ayant par exemple des applications dans les transferts de masse, les séparations par membrane, l'extraction organique ou le domaine bio médical. Récemment il a même été démontré que les processus de gonflement jouaient un rôle important dans certains processus physiologiques comme la contraction musculaire et l'excitation neuronale. Dans le domaine des polymères, le gonflement des réseaux est une méthode standard pour déterminer la densité de réticulation des réseaux et est parfois utilisée pour déterminer le paramètre d'interaction de Flory polymère-solvant [21,22].

I.4. Les cristaux liquides

I.4.1. Définition

L'état de la matière appelé cristal- liquide ou état mésomorphe possède des propriétés intermédiaires entre celles d'un liquide et d'un cristal.

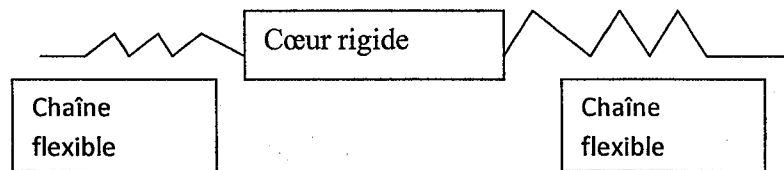
Découverts il y a plus d'un siècle, les cristaux liquides ont présenté longtemps un intérêt purement académique. Mais à la suite de longs travaux et de la mise en étude de nouveaux effets d'une importance technologique considérable, l'étude de ces corps connaît dans les années soixante-dix, un développement rapide.

Au niveau de leur configuration, les molécules d'un cristal- liquide se présentent le plus souvent comme des bâtonnets de quelques nanomètres de longueur et quelques dixièmes de nanomètres de section. Plus rarement, certains sont des disques ou des pyramides.

Au niveau de leur structure chimique, la plupart des cristaux liquides sont constitués de molécules organiques, c'est-à-dire à base de carbone, qui comportent au moins deux parties différentes par leur structure (rigide et flexible), leurs

propriétés (hydrophile et hydrophobe), l'alternance des groupements associés (un groupe hydrocarboné et un autre fluocarboné).

Forme d'une molécule de cristal liquide



Un cristal liquide est donc un état étrange de la matière, appelé comme : phase liquide trouble ou fluide laiteux, optiquement anisotrope, et possédant les propriétés d'un liquide (fluidité, formation de gouttelettes, coalescence des gouttes par contact, etc....) et celles d'un cristal solide. C'est ainsi que le cristal liquide ne peut être inclus dans la classification habituelle distinguant trois états : liquide, solide cristallin et gaz, mais il peut faire partie de la grande famille de la matière molle.

En 1905, Lehmann parvient à convaincre que l'état cristal-liquide est un état de la matière à part entière. En effet, il met en évidence des discontinuités dans les transitions de phases.

Cet état intermédiaire entre l'ordre total d'un cristal solide et le désordre d'un liquide est appelé alors : **mésophases**.

1.4.2. Les deux catégories des cristaux liquides

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

✓ *Les cristaux liquides thermotropes*

La majorité des cristaux liquides sont thermotropes, c'est-dire que la phase cristal liquide est atteinte en augmentant et/ou en diminuant la température. Ces cristaux liquides peuvent être séparés en deux types, soit les cristaux liquides énantiotropes et les cristaux liquides monotropes. Les cristaux liquides

énantiotropiques peuvent atteindre la 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 existe 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 formés de plusieurs cycles aromatiques adjacents. Les mésophases thermotropes sont causées par les forces de dispersion anisotropes entre les molécules.

✓ Les cristaux liquides lyotropes

Les cristaux liquides lyotropes, atteignent leur phase cristal liquide par interactions avec un solvant (et non par variation de température). Les mésogènes lyotropes sont amphiphiles, 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 de 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.

En se reposant sur des critères d'ordre et de symétrie dans les arrangements moléculaires, Friedel a établi, en 1902, une classification des cristaux liquides en trois familles :

- Phase nématique,
- Phase cholestérique,
- Phase smectique.

A ce jour les cristaux liquides utilisés peuvent présenter isolement plusieurs phases ; phase nématique (notée : N), smectique A (S_A) et C (S_C) de molécules achirales, cholestérique (N^*) et smectique C torsadée (S_C^*) de molécules chirales.

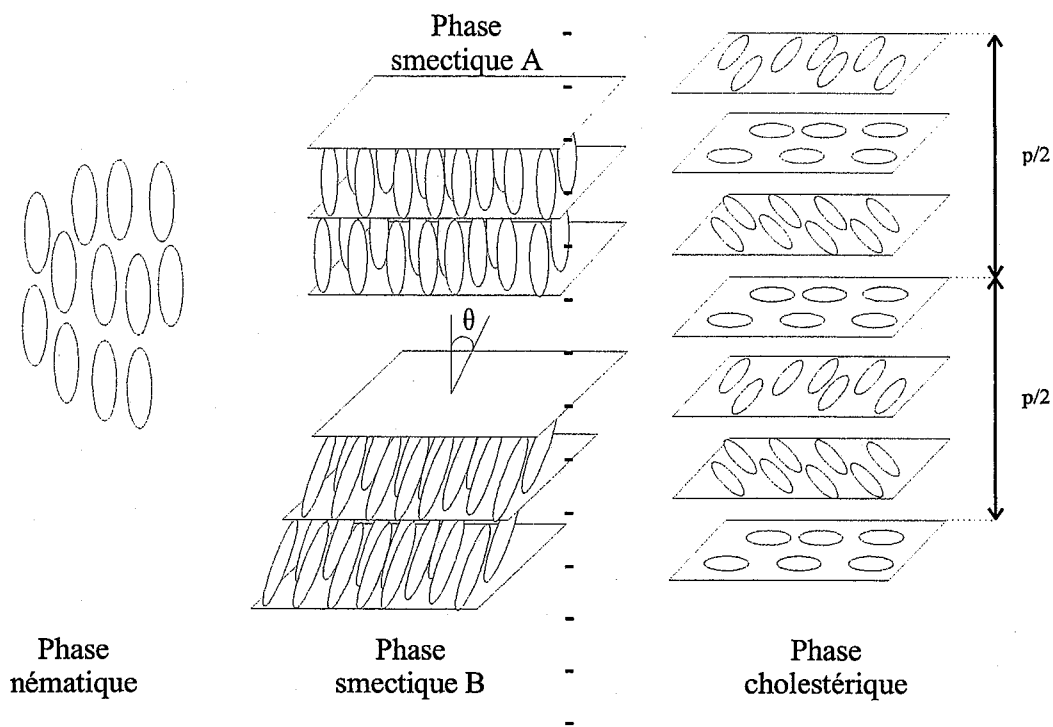
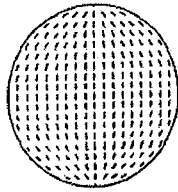


Figure I.2 : Structure des différentes mésophases.

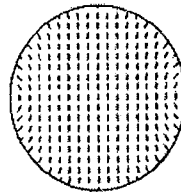
Dans l'état nématique, les molécules ont une orientation à peu près unidirectionnelle, c'est un ordre orientationnel. Dans l'état smectique, les molécules se placent sur des couches parallèles avec une orientation moyenne de leur axe moléculaire parallèle ou incliné d'un certain angle θ par rapport à la normale aux couches. Dans ce cas, l'ordre est plus poussé, il est à la fois orientationnel et directionnel. L'état cholestérique résulte de l'empilement de plans parallèles équidistants à l'intérieur desquels les molécules s'orientent toutes parallèlement les unes par rapport aux autres. Les molécules définissent alors une structure hélicoïdale caractérisée par le pas de l'hélice. Ces structures sont illustrées dans la figure (I.2).

Les centres de gravité des molécules sont repartis aléatoirement dans l'espace. Les molécules peuvent tourner librement autour de leur grand axe moléculaire, elles sont en moyenne parallèles entre elles suivant une direction qui est conventionnellement décrite par un vecteur unité n appelé directeur, qui avec l'agitation thermique fluctue dans le temps et dans l'espace autour d'une direction moyenne.

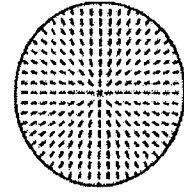
L'arrangement des molécules dans les gouttelettes peut être varié, il dépend de l'orientation prise par le directeur n .



Structure bipolaire



Structure axiale



Structure radiale

L'originalité des cristaux liquides tient au fait qu'il est très facile d'agir sur leur structure, par des effets physiques extérieurs. A cette propriété, s'ajoute la capacité à transmettre la lumière polarisée et de changer son orientation.

I.5. Système monomère-cristal liquide

Le mélange de deux composés de bas poids moléculaire peut conduire à un système, qui est soit homogène, soit hétérogène. Dans le second cas, il y aura une séparation de phases appelée également démixtion, est observée et qui rencontrée également dans la réalisation des composites polymères cristaux liquides. Cela se traduit par l'existence d'une phase macromoléculaire continue dans laquelle le cristal liquide est dispersé sous forme de gouttelettes. Actuellement pour les PDLC seule la phase nématique est exploitée, néanmoins, il a été reporté récemment l'utilisation de cholestérique [23] et de smectique C ferroélectrique S_C [23,24].

I.5.1. Transition de phases

Pour les cristaux liquides de bas poids moléculaire, la fusion (la transformation du cristal en mésophase) et la clarification (la transformation de la mésophase en liquide) sont toujours des transitions du premier ordre. Pour les corps purs, elles sont caractérisées, sous pression constante P_T par leur température de transition T_T pour lesquelles apparaissent des variations d'entropie molaire ΔS et de volume molaire ΔV et une discontinuité des coefficients thermodynamiques de phase.

Après trempe, un polymère non réticulé est susceptible de présenter au cours du chauffage une transition vitreuse, correspondant au passage du solide vitreux vers le liquide surrefroidi qui peut cristalliser conduisant à la fusion du polymère à plus haute température. La dispersion des masses moléculaires entraîne un étalement des transformations en température.

Dans l'hypothèse d'une démixtion parfaite et d'une grande stabilité thermique du matériau obtenu, le comportement de phases des composites polymères cristaux liquides est quasi indépendant pour les différents constituants [25]. A basse température, il est alors possible d'observer, après une trempe, deux transitions vitreuses attribuables respectivement au polymère et au cristal liquide ségrégué. A température intermédiaire, les transitions entre mésophases peuvent être observées jusqu'à la clarification du système à haute température.

1.5.2. La séparation de phases ou démixtion

Tout procédé conduisant à une séparation de phases consiste, en premier lieu, à préparer un mélange homogène composé d'une part de cristal liquide de bas poids moléculaire et d'autre part d'un prépolymère ou d'un polymère [26,27]. La seconde étape consiste à induire un processus de démixtion qui conduira à ségréguer le cristal liquide en microgouttelettes, soit par polymérisation PIPS (Polymerization Induced Phase Separation), soit par variation de température TIPS (Thermally Induced Phase Separation), soit par évaporation d'un solvant SIPS (Solvent Induced Phase Separation). Dans notre travail étude nous avons utilisé la technique PIPS.

✓ Polymerization Induced Phase Separation (PIPS)

Nous partons d'un mélange homogène de cristal-liquide et de pré-polymère (monomère ou oligomère), ensuite nous faisons une polymérisation de façon soit thermique (polymérisation radicalaire, polycondensation), soit photochimique (sous rayonnement UV ou lumière visible avec un photoamorceur) ou par bombardement électronique (EB).

✓ Polymérisation par rayonnement UV

Ces deux dernières méthodes permettent d'induire une polymérisation par voie radicalaire. Malgré leurs utilisations quelque peu indifférenciées, les rayonnements UV et EB sont de natures différentes : le rayonnement UV appartient aux rayonnements dits « électromagnétiques », alors que les électrons accélérés appartiennent aux rayonnements dits particuliers.

Quant à la polymérisation, la réaction principale induite par les deux types de rayonnement dans le matériau est la polymérisation réticulante. Cette polymérisation se fait généralement en trois étapes :

➤ **L'amorçage :**

Pour le rayonnement UV, nous avons besoin d'un photoamorceur qui va absorber le photon d'énergie $h\nu$ et produira des radicaux qui vont induire la polymérisation radicalaire.

Le mécanisme de décomposition du photomorceur 2-hydrométhyl-phenyl-propane-1-one (Darocur 1173), que nous l'avons utilisé dans notre travail est représenté sur la figure (I.3)

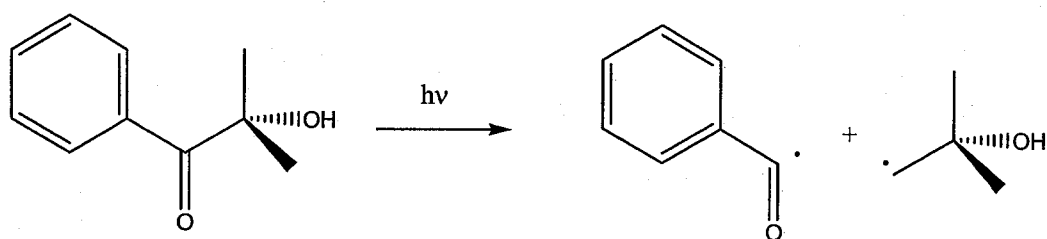


Figure I.3 : Mécanisme de la décomposition du photoamorceur 2-hydrométhyl-phenyl-propane-1-one (darocur 1173) sous irradiation UV.

➤ **La propagation :**

Avec les radicaux formés, il se crée l'addition successive d'un très grand nombre de monomères pour obtenir des macro-radicaux.

➤ **La terminaison :**

Elle se fait soit par recombinaison, soit par dismutation des radicaux.



Initiation

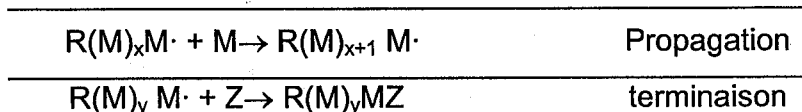


Schéma de la polymérisation radicalaire

Dans le cas d'un monomère de type acrylate l'addition du radical va se produire grâce à l'ouverture de la double liaison C=C.

Références

- [1] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 12, 1547-1555 (1995).
- [2] U. Maschke et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1100-1104 (2001).
- [3] C. Serbutoviez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. J. Touwslager, *Macromolecules*, **29**, 7690-7698 (1996).
- [4] S. Candau, J. Bastide, M. Delsanti, *Adv. Polymer Sci.*, **44**, 27-71 (1982).
- [5] M. Zrinyi, F. Horkay, *Macromolecules*, **22**, 394-400 (1989).
- [6] M. A. Lorente and J.E. Mark *J. Chem. Phys.*, **71**, 682-689 (1979).
- [7] *The physics of rubber elasticity*, L.R. Treloar, Clarendon Press, Oxford (1949).
- [8] *Structure and properties of rubber like networks*, B. Erman and J. Mark, Oxford University Press (1997).
- [9] *Experiments in Polymer Science*, E. Collins and F. Billmeyer, John Wiley & Sons, New York (1980).
- [10] *Experimental methods in Polymer Science*, J.F. Rabek, John Wiley & Sons, New York (1980).
- [11] R.A. Orwoll, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 451 (1976).

- [12] H. M. J. Boots, J. G. Kloosterboer, C. Serbutoviez, F. J. Touwslager, *Macromolecules*, **29**, 7683 (1996).
- [13] M. Warner, X.-J. Wang, *Macromolecules*, **25**, 445 (1992).
- [14] B. Erman, P. Flory, *Macromolecules*, **15**, 806-811 (1982).
- [15] E. A. Foegeging et al., *Food Hydrocoll.*, **8**, 125-134 (1994).
- [16] F. Horkay et al., *Biomacromolecules*, **1**, 84-90 (2000).
- [17] H. Goto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2516-2523 (2003).
- [18] Y. Takeoka et al., *Langmuir*, **18**, 5977-5980 (2002).
- [19] C. Calvo, A. Salvador, *Food Hydrocoll.*, **14**, 439-443 (2000).
- [20] S. Adkins, M. Burmeister, *Analytical Biochemistry*, **240**, 17-23 (1996).
- [21] M. Gottlieb, *Physical Properties of Polymers*, Chapitre 27, 403-414 (1993).
- [22] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1965).
- [23] D.SL. PARMAR, J.J.SINGH, *Liq. Cryst.*, **14** (2), 361 (1993).
- [24] M.PRACELLA, B. BRESCI, C. NICOLARDI, *Liq. Cryst.*, (3), 881 (1993).
- [25] G. W. SMITH, N.A. VAZ, *Liq. Cryst.*, 3, 543 (1988).
- [26] J.W. DOANE, *Liquid Crystals Applications and uses*, ED. B. Bahadur, 361 (1990)
- [27] J.L. WEST, *Liquid Crystalline Polymers*, ED. A. Weiss, C.K. ober, Washington, 475 (1990).

Chapitre II :

Bibliographie sur la dynamique des polymères :

Mécanismes des relaxations diélectrique et mécanique

Dans ce chapitre, nous allons réaliser une étude bibliographique sur la dynamique des polymères. Deux grandes méthodes d'études dynamiques dans le domaine des polymères seront présentées et qui vont être utilisés dans une grande partie de notre travail. La première est l'étude dynamique en utilisant la spectroscopie diélectrique, tandis que la deuxième à l'aide de l'analyse mécanique dynamique.

Nous allons présenter les bases théoriques décrivant les propriétés dynamiques des chaînes de polymères linéaires et qui seront nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux que nous développerons dans les chapitres IV et V. Ces propriétés physiques sont relatives aux *mécanismes de relaxation diélectrique* et mécanique dans les polymères par la suite appliqués à des réseaux polymère tridimensionnels.

Concernant les mécanismes de relaxation, nous développons les explications relatives aux phénomènes qui apparaissent dans les fréquences inférieures à quelques MHz qui correspondent à la limite supérieure de travail pour notre étude. Après avoir rappelé les généralités sur la polarisation diélectrique et les différents mécanismes de relaxation dipolaire en relation avec leurs modèles empiriques dans les matériaux, nous décrivons les relaxations principales α et β observées dans les polymères.

II.1. Rappel sur les polymères linéaires

II.1.1 Introduction aux polymères

Les polymères sont des molécules géantes constituées d'un enchaînement de N monomères. Ce rappel traite des homopolymères (tous les monomères sont identiques) flexibles (par opposition aux polymères bâtons) linéaires (par opposition aux polymères branchés ou en étoile) à l'état fondu.

Ces chaînes, comportant un grand nombre de monomères (N , appelé degré de polymérisation, est généralement supérieur au millier) et étant flexibles, ont accès à un grand nombre de conformations. Il est donc possible de traiter le polymère comme un objet statistique.

La chaîne gaussienne :

une chaîne seule idéale peut être représentée comme une succession de N_{US} unités statistiques, chacune de longueur a , pouvant pointer dans toutes les directions, indépendamment les unes des autres [1].

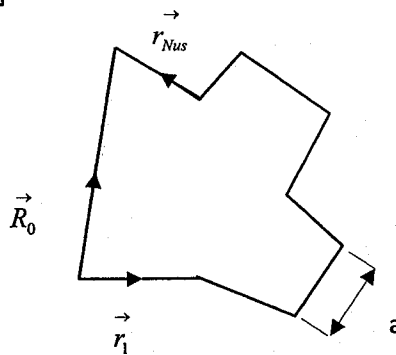


Figure II.1 : Représentation de la chaîne gaussienne.

On définit le vecteur bout-à-bout :

$$\vec{R}_0 = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (II.1)$$

où \vec{r}_i désigne le segment dans l'espace occupé par la $i^{\text{ème}}$ unité statistique.

La valeur moyenne de \vec{R}_0 est nulle, la chaîne pouvant prendre toutes les configurations. La grandeur pertinente est la valeur quadratique moyenne de \vec{R}_0 qui s'écrit :

$$\left\langle \vec{R}_0^2 \right\rangle = N_{us} a^2 \quad (II.2)$$

La probabilité $\Phi(R_0, N)$ qu'une chaîne de N_{us} unités ait une longueur bout-à-bout de $\|\vec{R}_0\|$ est gaussienne :

$$\Phi(R_0, N_{us}) = \left(\frac{3}{2\pi N_{us} a^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R_0^2}{2Na^2} \right) \quad (II.3)$$

La chaîne gaussienne ne décrit pas la structure locale du polymère (celle-ci n'apparaît qu'au travers de la longueur de l'unité statistique a), mais décrit correctement ses propriétés à grande échelle.

On définit le rayon de giration de la chaîne, R_g , comme la racine de la distance carrée moyenne entre toutes les paires de segments de la chaîne :

$$R_g^2 = \frac{1}{2N_{us}^2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \left\langle \left(\vec{r}_n - \vec{r}_m \right)^2 \right\rangle \quad (II.4)$$

Pour la chaîne gaussienne:

$$R_g^2 = \frac{1}{6} N_{us} a^2 = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{6} \quad (II.5)$$

De manière assez étonnante, ce modèle de chaîne idéale s'applique au fondu de polymère. Cela signifie que le fait que la chaîne ne puisse pas se traverser, ni traverser d'autres chaînes est déjà pris en compte dans la taille de l'unité statistique. Le concept d'écrantage des interactions intra-chaînes par les interactions inter-chaînes qui autorise une conformation gaussienne dans le fondu a été introduite par Flory[2] et vérifiée expérimentalement par Cotton et coll.[3].

La chaîne vermiforme [4] (" worm-like chain ") :

Généralement, pour tout polymère, la succession des monomères ne se fait pas de manière aléatoire : des effets internes (comme les angles de valence) ou

l'environnement de la chaîne interdisent certaines configurations. Le modèle de chaîne gaussienne s'est affranchi de ce problème en raisonnant en terme d'unités statistiques qui s'articulent librement. Cependant, on peut mieux rendre compte de la perte progressive de degrés de liberté en introduisant une rigidité locale : on décrit donc la chaîne, comme étant gaussienne à grande échelle et évoluant continûment vers un bâton à mesure que l'on descend jusqu'à la longueur de persistance, l_p . En d'autres termes, la longueur de persistance, l_p , est la distance sur laquelle se perd la mémoire de l'orientation des monomères. La chaîne est donc en fait une courbe continue dans l'espace, où l'on peut définir en chaque point d'abscisse curviligne s , une tangente unitaire (voir (II.2)).

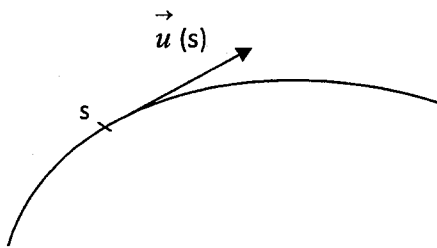


Figure II.2 : La chaîne vermiforme.

Cela conduit à une longueur bout-à-bout telle que :

$$\left\langle \vec{R}_0^2 \right\rangle = 2l_p L \left[1 + \frac{l_p}{L} \left(e^{-L/l_p} - 1 \right) \right] \quad (II.6)$$

où L est la longueur de contour, $L = N_{us}a = Nb$.

Lorsque L est grand ou que l_p est petit,

$$\left\langle R_0^2 \right\rangle \rightarrow 2l_p L \quad (II.7)$$

En identifiant les équations (II.2) et (II.7), nous trouvons :

$$a = 2l_p \quad (II.8)$$

Cela veut dire que la longueur de l'unité statistique vaut deux fois la longueur de persistance.

Remarquons que la relation I.6 peut donc se réécrire comme : $R_g^2 = (b l_p / 3)N$ (II.9)

II.1.2 Modèles pour la dynamique des chaînes

La mise en forme des matières plastiques se fait par écoulement forcé du matériau fondu. Le comportement des polymères sous contrainte étant donc un problème industriel important. La recherche dans ce domaine s'est rapidement développée depuis les années 1940. De nombreuses études expérimentales ont montré que les fondus adoptent deux types de comportement suivant la longueur de leurs chaînes. Par exemple, la viscosité à gradient de cisaillement nul, η_0 , varie de manière très différente avec la masse, suivant que la chaîne soit plus petite ou plus grande qu'une valeur critique, M_c :

$$\begin{array}{ll} M < M_c & \eta_0 \sim M \\ M > M_c & \eta_0 \sim M^{3,4} \end{array}$$

Parmi les modèles qui se proposent de décrire ces comportements, deux grandes théories sont le plus souvent utilisées : le modèle de Rouse et le modèle de reptation.

Le modèle de Rouse

Le modèle de Rouse [5] décrit à l'origine une chaîne en solution mais peut être étendu à une chaîne au milieu d'autres chaînes. Ce modèle considère la chaîne comme une succession de N ressorts harmoniques reliant $N+1$ billes. Chaque ressort est une sous-chaîne assez longue pour être gaussienne. La force s'exerçant sur chaque sous-chaîne est composée de :

- ✓ une force d'élasticité, résultante des réactions des deux ressorts adjacents
- ✓ une force de frottement visqueux ; une des prédictions du modèle est l'additivité des coefficients de frictions (si ζ_0 est le coefficient de friction monomérique, alors le coefficient de friction global de la chaîne est $\zeta = N \zeta_0$),
- ✓ une force aléatoire.

On néglige toute autre force, comme en particulier, celle qui est associée à l'effet hydrodynamique de rétrocourant (" back-flow " ; cette force est due aux mouvements

des autres monomères et se propage par l'intermédiaire du milieu). Cette hypothèse est valable dans le fondu à cause de l'écrantage par les autres chaînes [2].

Il en résulte une force sur chaque sous-chaîne dont la direction moyenne est perpendiculaire à la chaîne : les fluctuations de position sont donc latérales.

La résolution de l'équation conduit à N modes coopératifs ayant chacun un temps de relaxation τ_p :

$$\tau_p = \frac{\zeta_0 a^2}{3\pi^2 k_B T} \times \frac{N^2}{p^2} \quad p \in \{1, N\} \quad (\text{II.10})$$

où - T est la température
 - k_B est la constante de Boltzmann.

Le plus long mode interne ($p = 1$) correspond au mouvement du vecteur bout-à-bout avec un temps :

$$\tau_{Rouse} = \tau_1 = \frac{\zeta_0 a^2}{3\pi^2 k_B T} \times N^2 \quad (\text{II.11})$$

$$\tau_{Rouse} \sim N^2 \quad (\text{II.12})$$

τ_{Rouse} est donc le temps plus long du système : c'est le temps mis par la chaîne pour se déplacer d'un rayon de giration, c'est aussi le temps de renouvellement de la conformation de la chaîne (le mode $P=0$ correspond à la diffusion translationnelle aléatoire de la chaîne dans son ensemble).

Le modèle de reptation :

Ce modèle a été proposé en 1971 par de Gennes [6] pour des polymères au repos et a été étendu à la dynamique des chaînes après déformation par Doi et Edwards[7]. Rappelons que le modèle de Rouse suppose que la chaîne est libre et que les monomères peuvent se traverser. En fait, la chaîne se trouve au milieu d'autres chaînes. Du point de vue statique, l'effet de ces autres chaînes est effacé, la chaîne présentant ainsi une conformation gaussienne. Cela n'est plus vrai du point de vue dynamique, il faut maintenant tenir compte du fait que les monomères ne peuvent pas se traverser.

Le modèle de reptation prend en compte cet effet en considérant que les fluctuations de position en direction latérale à la chaîne soient limitées. Pour simuler cette

limitation, le modèle considère que la chaîne est enfermée dans un tube de diamètre constant, formé par les autres chaînes (voir Figure (II. 3)). Le diamètre de ce tube est la " distance moyenne entre enchevêtrements ".



Figure I.3 : Chaîne enfermée dans un tube formé par les chaînes environnantes.

La chaîne se déplace dans le tube par un mouvement de navette dans un sens et dans l'autre. Quand un bout de la chaîne atteint une extrémité du tube, elle peut choisir un chemin au hasard, créant ainsi une nouvelle portion de tube (voir Figure II.4).

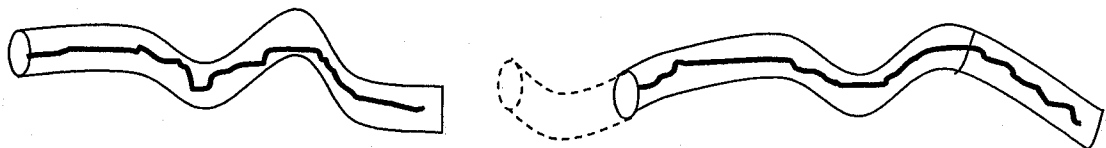


Figure II.4 : Mouvement de navette de la chaîne le long du tube.

Les extrémités du tube initial disparaissent progressivement au fur et à mesure que la chaîne s'en dégage pour créer un nouveau tube. On définit la fonction mémoire, $\mu(t)$, qui décrit ce qui reste du tube initial (voir Figure (II.5)) :

$$N_{\text{initial}}(t) = N \mu(t) \quad (\text{II.13a})$$

$$N_{\text{nouveau}}(t) = N (1-\mu(t)) \quad (\text{II.13b})$$

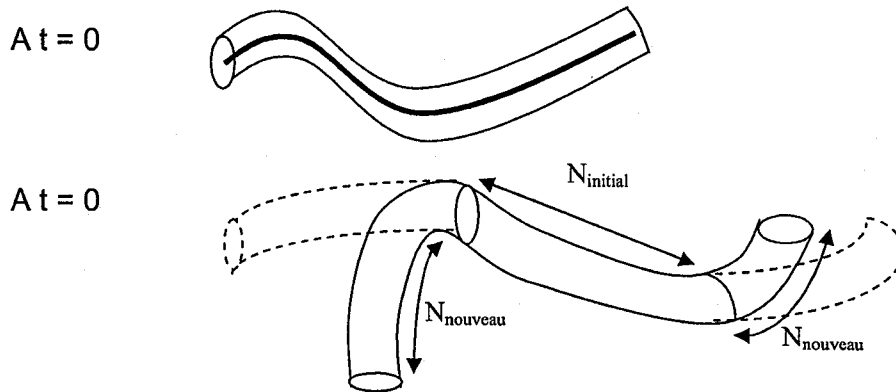


Figure II.5 : Création d'un nouveau tube.

Cette fonction mémoire vaut :

$$\mu(t) = \sum_{p=1, \text{imp}}^N \frac{8}{\pi^2 p^2} e^{-p^2 t / T_{dis}} \quad (\text{II.14})$$

T_{dis} est appelé temps de désengagement de la chaîne hors du tube et vaut :

$$T_{dis} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\zeta_0 N^3 b^4}{k_B T \Lambda_e^2} \quad (\text{II.15})$$

où Λ_e est le diamètre du tube.

$$T_{dis} \sim N^3 \quad (\text{I.16})$$

Pertinence des deux modèles :

On considère généralement que le modèle de Rouse décrit bien les polymères de faibles masses : dans ce cas en effet, les chaînes ne sont gênées par leurs voisines qu'à travers le coefficient de friction.

Pour des chaînes plus grandes, susceptibles d'être contraintes par les enchevêtrements avec leurs voisines, Doï et Edwards considèrent que le modèle de Rouse est toujours valable aux temps courts (durant lesquels la chaîne n'a pas le temps d'atteindre ses voisines). Pour les temps plus longs, c'est le modèle de reptation qui doit être considéré. Le cross-over entre ces deux régimes se fait pour $t = \tau_e$ (temps d'équilibrage) qui est le temps nécessaire pour qu'une unité de la chaîne

atteigne le diamètre du tube (τ_e varie comme le carré de la distance entre deux enchevêtrements).

II.2. Analyse dynamique par spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique est une technique très efficace pour analyser les structures et les comportements électriques dans des matériaux diélectriques comme les céramiques, les polymères non-conducteurs, les liquides... Elle permet d'observer la relaxation des dipôles, des molécules, des macromolécules dans le matériau. Ces processus de relaxation sont complexes et la compréhension de l'origine physique des mécanismes de relaxation est indispensable. Nous présentons ci-après les notions qui nous paraissent être les plus importantes.

II.2.1. Bases de physique pour la polarisation diélectrique

II.2.1.1. Polarisation sous champ statique

Si nous soumettons une charge à l'action d'un champ électrique, la force qui apparaît sur cette charge est :

$$F=qE \quad (\text{II.17})$$

La force (F) tend à déplacer la charge électrique dans la direction du champ. Si la charge est libre, elle se déplace dans la direction du champ. Si la charge est contrainte, la force déplace la charge produisant un moment dipolaire que nous appelons la polarisation diélectrique P :

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \vec{E} = N_0 \alpha \vec{E} \quad (\text{II.18})$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide qui vaut $8.854 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹, ϵ est la permittivité relative (ou constante diélectrique) du matériau, N_0 est le nombre de dipôles par unité volumique, α est la polarisabilité de la charge électrique.

Le terme $\epsilon_0 \epsilon E$ dans l'équation (II.18) est appelé déplacement électrique D dans le matériau. L'équation (II.18) devient alors :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{II.19})$$

Cette équation montre que le déplacement électrique naît de la contribution géométrique ($\epsilon_0 E$) et de la contribution de la polarisation du matériau (P).

II.2.1.2. Type de polarisation

Dans les isolants, la polarisation diélectrique est observée dans les éléments contenant des charges électriques comme les électrons, les atomes, les molécules, macromolécules et les charges aux interfaces et créées par les défauts dans le matériau hétérogène. Plusieurs types de polarisation peuvent être identifiés suivant la polarisabilité α de chaque élément :

- *Polarisation électronique :*

Le champ électrique provoque un léger déplacement des nuages électroniques vis-à-vis du noyau des atomes. Le temps d'établissement de cette polarisation est très court ($\sim 10^{-15}$ s) et s'accompagne d'une émission de lumière.

- *Polarisation atomique :*

Elle correspond au déplacement d'atomes ou de groupes d'atome dans la molécule sous l'influence d'un champ électrique externe. Ce phénomène atteint également rapidement l'équilibre ($\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ s).

- *Polarisation d'orientation :*

Cette polarisation décrit l'orientation des éléments qui possèdent un moment dipolaire permanent. Les dipôles ont tendance à s'orienter suivant le sens du champ appliqué. Le temps d'établissement, beaucoup plus important que dans le cas des deux polarisations précédentes, varie dans une large gamme de temps ($10^{-9} - 10^3$ s) selon le type de dipôles.

- *Polarisation interfaciale :*

Elle apparaît dans les matériaux hétérogènes avec des temps de relaxation plus longs que la polarisation d'orientation [8,9]. Elle provient de l'accumulation des charges aux interfaces entre les différentes phases constituant les matériaux lorsque ces différentes phases ont des permittivités et des conductivités différentes.



Quand on applique un champ électrique au matériau, ces polarisations vont apparaître successivement selon le temps d'établissement.

Les polarisations électronique et atomique ne sont pratiquement pas affectées par la température tandis que la polarisation d'orientation et la polarisation interfaciale dépendent de la température mais également de paramètres comme l'humidité (en particulier pour les composites) [10].

Dans ce travail, nous étudions les propriétés diélectriques dans la gamme de fréquence $10^{-1} - 10^7$ Hz. Par conséquent, les polarisations électronique et atomique sont des phénomènes instantanés qui auront déjà eu lieu et dont l'influence n'apparaîtra pas dans la gamme de fréquence utilisée pour notre étude. Par contre, les polarisations d'orientation et interfaciale peuvent jouer un rôle très important pour l'analyse du comportement électrique préalable de notre matériau. Dans les parties suivantes, nous analysons plus en détail ces polarisations.

II.2.1.3. Polarisation dipolaire en fonction du temps

Le passage de l'état non polarisé en absence de champ électrique à un état polarisé à l'équilibre lors de l'application d'un champ électrique n'est pas un phénomène instantané. En effet, un certain retard à l'établissement de la polarisation se manifeste à cause de l'inertie du mouvement des dipôles. Dans le domaine temporel, le diélectrique est normalement excité par un champ statique, et la réponse est mesurée pendant et/ou après l'excitation de tension (figure (II.6)).

Dans ce mécanisme de relaxation, P_{∞} correspond à la polarisation électrique aux temps infiniment courts (*i.e.* aux fréquences infinies) et P_s correspond à la polarisation aux temps infiniment longs (*i.e.* aux fréquences nulles). On obtient donc :

$$P_r(t) = (P_s - P_{\infty})[1 - \varphi(t - t_0)] \quad (\text{II.20})$$

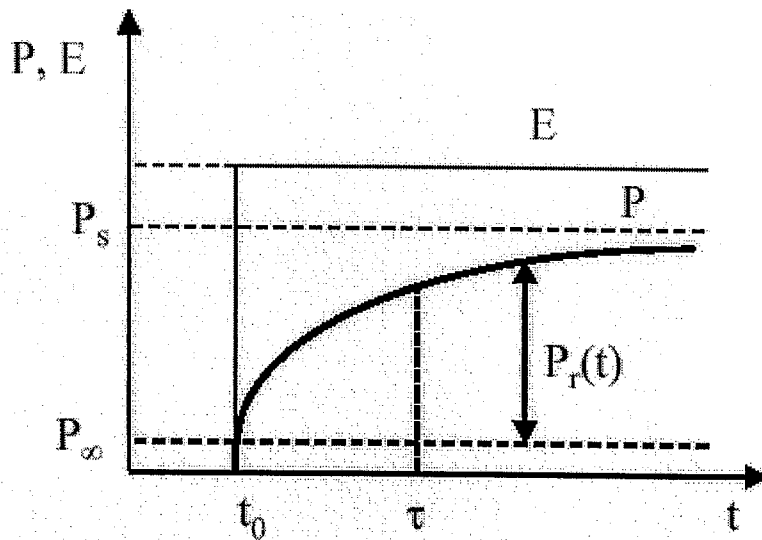


Figure II.6 : Polarisation en fonction du temps sous champ statique

avec $\varphi(t)$ qui est définie comme suit :

$$\varphi(t) = \begin{cases} \varphi(0) = 1 \\ \varphi(\infty) = 0 \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

En prenant l'équation (II.18), on obtient donc :

$$P_s = \varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)E \text{ et } P_\infty = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E \quad (\text{II.22})$$

où ε_s et ε_∞ sont respectivement la permittivité statique et la permittivité à haute fréquence. La polarisation peut donc s'écrire comme suit :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E + \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)[1 - \varphi(t - t_0)]E \quad (\text{II.23})$$

Quand un champ électrique plus complexe est considéré, et en considérant le système comme linéaire, le principe de superposition de Boltzmann s'applique [9,11].

En supposant qu'au temps t_0 le champ est augmenté de dE et que cet incrément de champ cause un incrément de polarisation après le temps t_0 , l'équation (II.23) devient :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1) \int_0^{E(t)} dE + \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^{E(t)} [1 - \varphi(t - t_0)] dE \quad (\text{II.24})$$

Après avoir effectué une intégration par parties, nous obtenons :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E(t) + \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_{-\infty}^t \frac{d\varphi(t - t_0)}{dt} E(t_0) dt_0 \quad (\text{II.25})$$

On peut alors introduire la fonction de réponse diélectrique, $f(t)$, que l'on définit comme inversement proportionnelle à la fonction $d\varphi(t-t_0)/dt$:

$$f(t-t_0) = -(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{d\varphi(t-t_0)}{dt} \quad (II.26)$$

où le facteur $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ est appelé la force de relaxation $\Delta\varepsilon$. L'expression finale pour la polarisation s'écrit donc :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-t_0)E(t_0)dt_0 \quad (II.27)$$

Le déplacement diélectrique donné par l'équation (II.19) devient alors :

$$D(t) = \varepsilon_0\varepsilon_\infty E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-t_0)E(t_0)dt_0 \quad (II.28)$$

II.2.1.4. Réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel

Dans le domaine fréquentiel, l'expression (II.28) du déplacement diélectrique $D(t)$ soumis à un champ sinusoïdal (ou à une distribution de champs sinusoïdaux) $E = E_0 e^{i\omega t}$ s'écrit :

$$D(t) = \varepsilon_0\varepsilon_\infty E_0 e^{i\omega t} + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-t_0)E_0 e^{i\omega t} dt_0 \quad (II.29)$$

Par substitution $t - t_0 = \nu$, nous avons $t_0 = t - \nu$ et $dt_0 = d\nu$, donc :

$$\begin{aligned} D(t) &= \varepsilon_0\varepsilon_\infty E_0 e^{i\omega t} + \varepsilon_0 E_0 \int_0^\infty f(\nu) E_0 e^{i\omega(t-\nu)} d\nu \\ &= \varepsilon_0 \left[\varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(\nu) E_0 e^{i\omega\nu} d\nu \right] E_0 e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (II.30)$$

La permittivité du matériau devient une fonction complexe de la fréquence :

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(\nu) e^{i\omega\nu} d\nu = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(\nu) [\cos(\omega\nu) - i \sin(\omega\nu)] d\nu \\ \varepsilon(\omega) &= \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(\nu) \cos(\omega\nu) d\nu - i \int_0^\infty f(\nu) \sin(\omega\nu) d\nu \end{aligned} \quad (II.31)$$

La permittivité réelle, $\varepsilon'(\omega)$, correspond à la polarisabilité des dipôles qui est proportionnelle à l'énergie stockée dans le matériau, et la permittivité imaginaire,

$\varepsilon''(\omega)$, montre les pertes électriques par polarisation dans le matériau. Si l'une ou l'autre des fonctions $f(t)$ ou $\varepsilon(\omega)$ est connue, l'autre peut être calculée en utilisant la transformation de Fourier.

II.2.1.5. Conduction électrique dans le domaine fréquentiel

Quand le champ électrique est appliqué sur le diélectrique, un courant apparaît dans le matériau. Ce courant représente les pertes au cours de la polarisation. Ce courant se traduit par non seulement la polarisation mais également par la conduction à travers les défauts du diélectrique.

L'équation de Maxwell définit le courant total qui traverse le diélectrique [9]:

$$I(t) = \sigma_0 E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} = \sigma_0 E(t) + \varepsilon_0 [\varepsilon_\infty \delta(t) + f(t)] E(t) \quad (\text{II.32})$$

Ainsi le courant total $I(t)$ est la somme du courant instantané dû à la composante capacitive, $\varepsilon_0 \varepsilon_\infty \delta(t)$, du courant dû à la polarisation dipolaire $f(t)$, et du courant dû à la conductivité σ_0 du matériau. En utilisant la transformée de Fourier, nous obtenons la réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel :

$$I(\omega) = \sigma_0 E(\omega) + i\omega D(\omega) \quad (\text{II.33})$$

En tenant compte des équations (II.14) et (II.15), nous obtenons :

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \left\{ \sigma_0 + i\omega \varepsilon_0 [\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)] \right\} \\ &= \left\{ \sigma_0 + \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) \right\} E(\omega) \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

On peut observer que la partie réelle, correspondant à la permittivité réelle, ne contribue pas aux pertes. Ces dernières sont la contribution de la conduction DC et de la permittivité imaginaire.

Notons que dans les semi-conducteurs et les isolants, la conduction est réalisée quand il existe des défauts et des impuretés dans le matériau. Différents mécanismes de conduction sont possibles :

La conduction intrinsèque due aux charges présentes dans la bande de conduction, la conduction extrinsèque due aux impuretés ionisées et la conduction par saut.

II.2.2. Relaxation dipolaire dans les polymères

Dans cette partie, nous analysons en détail la relaxation diélectrique des dipôles dans les polymères dans le domaine fréquentiel. Les processus de relaxation dus au mouvement des groupes de dipôles comme les molécules ou les segments des chaînes, apparaissent dans le spectre de $\varepsilon''(\omega)$. En outre, aux plus basses fréquences, une augmentation des pertes est observée quand la fréquence diminue en raison de l'apparition du phénomène de conduction.

II.2.2.1. Modèles de relaxation

II.2.2.1.1. Relaxation de Debye et conduction

La relaxation dipolaire simple, découverte par Debye [12], est un processus qui existe pour des structures à l'état purement visqueux sans force d'interaction entre les dipôles. Dans cette relaxation, la fonction de passage $\varphi(t)$ diminue suivant une loi exponentielle avec un temps de relaxation simple τ_D [12] :

$$\varphi(t - t_0) = e^{-\frac{t-t_0}{\tau_0}} \quad (\text{II.35})$$

Et la fonction de réponse diélectrique est exprimée comme suit :

$$f(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau_D} e^{-\frac{t}{\tau_D}} \quad (\text{II.36})$$

On pose $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$. La constante de temps τ_D représente le temps de relaxation de Debye ou temps de relaxation simple. Après application de la transformée de Fourier de la fonction de réponse présentée par l'équation (II.36), on obtient la permittivité diélectrique complexe ε , en fonction de la fréquence angulaire ω :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} \quad (\text{II.37})$$

$$\text{avec : } \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad (\text{II.38})$$

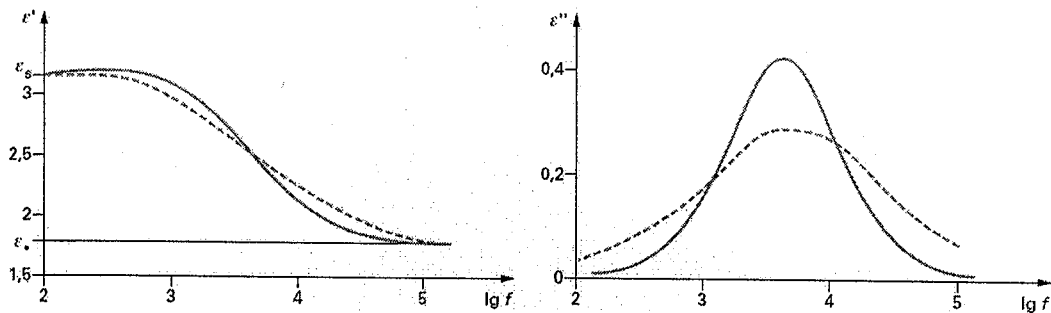


Figure 11.7 : Exemple de réponse diélectrique en fonction de la fréquence : a) la permittivité relative ϵ' , b) l'indice de perte ϵ'' . Mécanisme de relaxation Debye (ligne solide) et distribution des temps de relaxation (ligne pointillée).

Cette équation peut être étendue en prenant en compte le terme de conductivité qui intervient sur les pertes aux basses fréquences :

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma}{\epsilon_0\omega} \quad (11.39)$$

11.2.2.1.2. Distribution des temps de relaxation et sa description empirique

En général, la relaxation de Debye est observée seulement dans quelques solutions diluées ou matériaux ferroélectriques dont l'interaction entre dipôles dans le système condensé joue un rôle important. La relaxation ϵ'' mesurée étant plus large et asymétrique par rapport à celle de Debye (puisqu'elle contient plusieurs relaxations simples) est déterminée par l'intégration de la fonction de distribution $G(t)$ [8, 9] :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{if} + \int_0^\infty \frac{\epsilon_s - \epsilon_{if}}{1 + (i\omega\tau)} G(\tau) d(\tau) \quad (11.40)$$

Il existe plusieurs méthodes proposées pour obtenir la fonction de distribution $G(t)$ [13,14] mais le problème n'est pas bien résolu. Pour cette raison, les formules empiriques obtenues dans le domaine fréquentiel se basent sur une relaxation de

type 'non-Debye' qui ont été développées par Cole, Davidson, Havriliak et Negami [15-17] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{hf} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{hf}}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (II.41)$$

α et β sont les paramètres dépendant de la forme de la réponse :

- ✓ Si $\alpha = \beta = 1$, nous retrouvons la réponse de Debye.
- ✓ $\alpha = 1$ et $0 < \beta < 1$ sont représentatifs de la réponse diélectrique dans les liquides et les solutions de polymère [16]. Ce modèle a été proposé par Davidson et Cole.
- ✓ Pour $0 < \alpha < 1$ et $\beta = 1$, on a la réponse de Cole – Cole pour les solides amorphes et certains polymères [15].
- ✓ $0 < \alpha < 1$ et $0 < \beta < 1$ correspond à la réponse de Havriliak – Negami [17] et en général constitue la meilleure description pour représenter le comportement des polymères [18].

Par ailleurs, aux fréquences les plus basses, la conductivité σ_{dc} , entraîne une forte augmentation des pertes bien visible dans la partie imaginaire de $\varepsilon^*(\omega)$. On rajoute donc le terme de conductivité à l'équation (II.41) ce qui donne :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{hf} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{hf}}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} + \frac{\sigma_{dc}}{i\varepsilon_0\omega} = \varepsilon'(\omega) - i[\varepsilon''(\omega) + \sigma / \omega\varepsilon_0] \quad (II.42)$$

Le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle de l'expression (II.41) correspond au facteur de dissipation $\tan \delta$. Il s'exprime donc par :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega) + \sigma_{dc} / \omega\varepsilon_0}{\varepsilon'(\omega)} \quad (II.43)$$

Cette quantité est utilisée dans la qualification des propriétés diélectriques des isolants.

II.2.2.2. Dépendance en température de la relaxation dipolaire

Le temps de relaxation, τ , correspondant aux moments dipolaires est fonction de la température. On observe généralement que τ varie dans une échelle semi-logarithmique en fonction de l'inverse de la température suivant deux types de comportement : un comportement d'Arrhenius pour tous les diélectriques [19] et un

comportement de type Vogel – Fulcher – Tammann (VFT) pour la relaxation α dans les polymères amorphes [14]. Nous décrivons succinctement ces deux comportements ci-après.

II.1.2.2.1. Comportement d'Arrhenius

Ce comportement a été interprété à partir de la théorie des bandes ou celle d'Eyring [20]. Pour la théorie de bandes, les forces d'interaction entre une molécule et ses voisines peuvent être représentées par une courbe d'énergie potentielle. L'apport au système d'une fluctuation thermique suffisante permet à la molécule de franchir la barrière de potentiel pour occuper une autre position d'équilibre [12,8]. La théorie d'Eyring envisage la rotation des dipôles comme une réaction chimique et l'état d'équilibre de la réaction est considéré comme l'état dans lequel le dipôle a une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel. Le temps de relaxation est finalement déterminé par :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (II.45)$$

où : E_a est l'énergie d'activation, k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 8.61 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$) et τ_0 est une constante ou une fonction qui varie lentement avec la température [21] et correspond à un temps caractéristique.

II.1.2.2.2. Comportement de type Vogel – Fulcher – Tammann (VFT) :

Ce type de comportement a été observé sur un grand nombre de grandeurs physiques essentiellement dans une gamme de températures supérieure à la température de transition vitreuse T_g à cause du changement de volume libre dans le matériau. La théorie de volume libre est une théorie [22] qui considère V_f comme étant la différence entre le volume spécifique V et le volume V_0 occupé par la molécule compte tenu de son agitation thermique. On a donc :

$V_f = V - V_0$. La fraction du volume libre $f = V_f / V$ est donnée par :

$$f = \alpha_f (T - T_\infty) \text{ pour } T \geq T_{VFT} \quad \text{et} \quad f = 0 \text{ pour } T \leq T_{VFT} \quad (II.45)$$

où α_f est le coefficient de dilatation thermique et T_{VFT} est la température au-dessous de laquelle aucun réarrangement moléculaire ne peut s'effectuer. Le temps de relaxation correspondant est inversement proportionnel à une exponentielle, ce qui donne la relation de VFT [14]:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B(T-T_v)}} \quad (II.46)$$

Ce comportement a été aussi étudié par une autre théorie proposée par Adam et Gibbs [23]. Cette théorie est fondée sur la définition de régions de réarrangements coopératifs (*Cooperative Rearranging Region, CRR*) dans lesquelles les entités mobiles peuvent relaxer seulement si toutes ces entités relaxent simultanément. D'autres théories plus ou moins récentes ont contribué à l'extension de la théorie d'Adam et Gibbs par la prise en compte de l'influence de la pression [24].

II.2.3. Relaxations multiples dans les polymères

Dans un polymère, on trouve des petites molécules (CH₃, F, OH, etc...), des molécules plus grosses, des chaînes plus ou moins longues, des terminaisons de chaînes, des squelettes macromoléculaire [25] Chaque entité a un moment dipolaire et des interactions sont également possibles entre ces entités. Comme les mouvements moléculaires dans un polymère dense sont contrôlés par une variété de temps de relaxation, différentes parties du moment dipolaire net peuvent être orientées par différents processus de relaxation. En outre, les relaxations multiples observées peuvent être corrélées avec les structures moléculaires par lesquelles on classifie les différents types de polymères d'un point de vue morphologique : amorphe, semi-cristallin et cristallin. Nous présentons dans la suite de ce paragraphe les différents types de relaxation que l'on rencontre dans les polymères amorphes et ceux comportant des phases semi – cristallines.

II.2.3.1. Dynamique de relaxation dans un polymère amorphe

Dans un polymère amorphe, la polarisation P observable d'un point de vue macroscopique est relative à la densité de N dipôles permanents répartis dans un

volume V [26]. Pour les molécules de faible poids moléculaire, le moment d'un dipôle moléculaire peut être représenté par un vecteur rigide simple [12]. La situation est différente pour les longues chaînes. Dans ce cas ; selon Stockmayer [26] il y a trois façons différentes de représenter ces vecteurs dipolaires en relation avec la chaîne principale. Trois exemples de ces trois représentations sont présentés sur la figure (II.8). Les polymères comportant des vecteurs dipolaires parallèles à la chaîne principale sont référencés sous le 'type A'. Le cas opposé correspond aux polymères de 'type B' où le moment dipolaire est rigidement attaché perpendiculairement au squelette de la chaîne principale. Ce type de polymère est relativement rare. Concernant les polymères de 'type C', le vecteur dipolaire principal est orienté de façon plus ou moins flexible latéralement à la chaîne principale ;

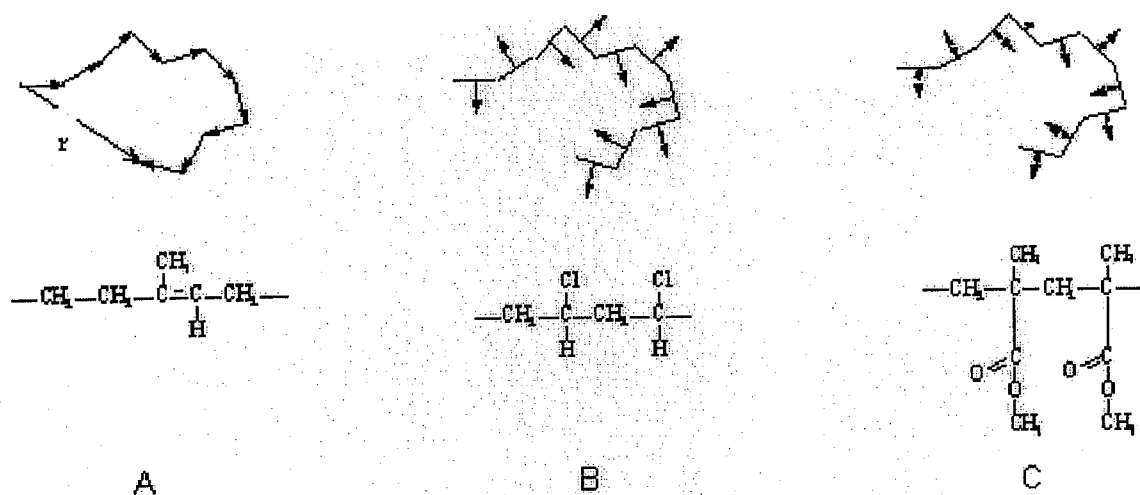


Figure II.8 : Représentation des chaînes avec une composante dipolaire orientée parallèlement à la chaîne principale (Type A, exemple: cis-1,4- polyisoprene), orientée perpendiculairement à la chaîne principale (Type B, exemple: poly(vinyl chloride), orientée de façon plus ou moins flexibles par rapport à la chaîne principale (Type C, exemple : poly(methyl methacrylate) [26,14].

La fluctuation du moment dipolaire (imagé par le vecteur que nous avons décrit précédemment) est la résultante de plusieurs processus de relaxation. Ces mécanismes de relaxation pourront se produire suivant des mouvements de chaîne

localisés dans des monomères ou des fluctuations de chaînes courtes [26]. Dans ce cas, ces processus de relaxation fluctuent sur des distances largement inférieures au nanomètre. Sur des distances de l'ordre du nanomètre, on rencontre le mouvement des chaînes principales qui va être responsable de l'identification de la transition vitreuse. Sur des distances encore plus importantes de l'ordre de la dizaine de nanomètres, le mouvement de la molécule dans son intégralité est identifié. Les mécanismes se produisant sur les échelles les plus courtes correspondront logiquement à des temps de relaxation plus courts (et donc à des fréquences plus grandes). La figure (II.9) résume ces différentes relaxations en lien avec les longueurs d'échelle.

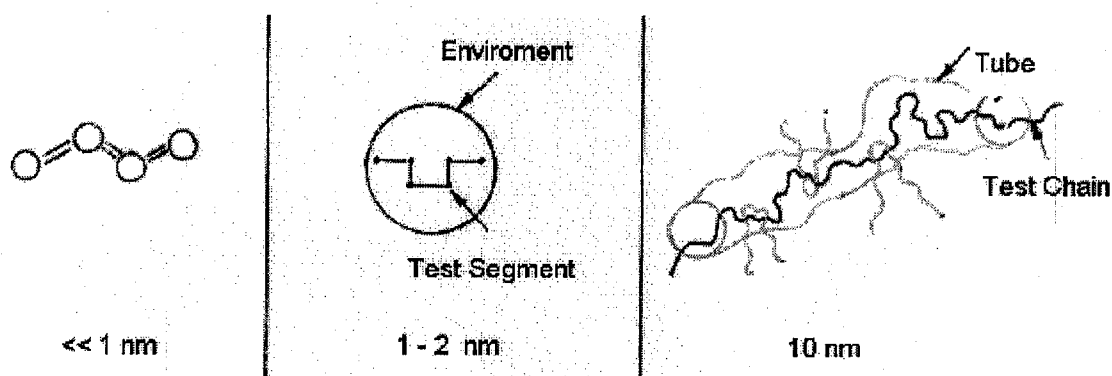


Figure II.9 : Processus de relaxation en lien avec la longueur d'échelle dans les polymères [26].

Ainsi, le spectre diélectrique d'un polymère amorphe montre généralement un comportement fait de relaxations multiples où chaque processus pourra éventuellement être identifié dans la réponse de ϵ' et ϵ'' . La plupart des polymères amorphes montrent une relaxation principale α et une seconde relaxation β située dans des gammes de fréquence plus hautes (à température donnée) ou à des températures plus basses (à fréquence donnée) que la relaxation α . Nous décrivons ci-après ces relaxations.

II.2.3.1.1. Relaxation α du polymère amorphe

La relaxation α , due aux mouvements micro browniens des longs segments de chaînes, est liée à la transition vitreuse du système. Pour cette raison, ce processus de relaxation est également appelé '*la transition vitreuse dynamique*' [14].

Le pic de relaxation α observé sur ϵ'' est plus large que celui prévu par Debye mais reste en général d'une assez faible largeur et asymétrique. Les différentes fonctions dues à comme Cole-Cole, Cole – Davidson et Fuoss – Kirwood peuvent décrire ce pic de relaxation mais la meilleure représentation reste celle de Havriliak – Negami. On peut observer que la force de relaxation $\Delta\epsilon$ augmente avec la diminution de la température surtout autour de T_v . Par ailleurs, la dépendance en température des temps de relaxation montre généralement une courbure dans le diagramme d'Arrhenius qui est le signe d'un comportement de type VFT [26,14].

II.2.3.1.2. Relaxation β du polymère amorphe

Il est communément accepté que la relaxation diélectrique β des polymères amorphes résulte de fluctuations rotationnelles du vecteur représentatif du moment dipolaire [26,14]. Les mécanismes physiques associés à ce type de relaxation restent encore aujourd'hui non clairement établis. Heijboer est le premier à avoir proposé un recensement des différents processus responsables de cette relaxation [27]. Selon lui, les fluctuations de parties localisées de la chaîne principale ou des fluctuations rotationnelles d'une partie ou de l'ensemble des chaînes latérales seraient la cause de cette relaxation. De leur côté, Goldstein et Johari ont suggéré que la relaxation β était une caractéristique spécifique de l'état amorphe des matériaux et qu'à ce titre on pouvait rencontrer cette relaxation dans des matériaux autres que des polymères [28]. Des discussions sur de possibles corrélations entre la relaxation β et la transition vitreuse dynamique ont également été proposées [14].

La dépendance en température des temps de relaxation associés à la relaxation β suit un comportement de type Arrhenius [28]. L'amplitude de ce pic sur le facteur de perte (ϵ'') est faible, souvent symétrique et très large (largeur à mi-hauteur étalée sur 3 à 6 décades) [14].

II.2.3.1.3. Processus de 'relaxation' ($\alpha\beta$)

La figure (II.5) illustre le comportement typique d'une relaxation α ainsi qu'une relaxation secondaire β . Nous pouvons identifier facilement le comportement linéaire dans le diagramme d'Arrhenius de la relaxation β , et le comportement non-linéaire associé à la relaxation α . Par ailleurs, lorsque la température augmente au dessus de T_v , les deux processus convergent pour constituer ce qu'on appelle le processus ($\alpha\beta$). Bien que le phénomène de convergence des modes β et α soit un phénomène largement observé, l'analyse physique des relaxations dans cette zone de convergence reste assez obscure. Généralement, au moins trois types de scénario sont envisagés [29] (figure (II.10)) :

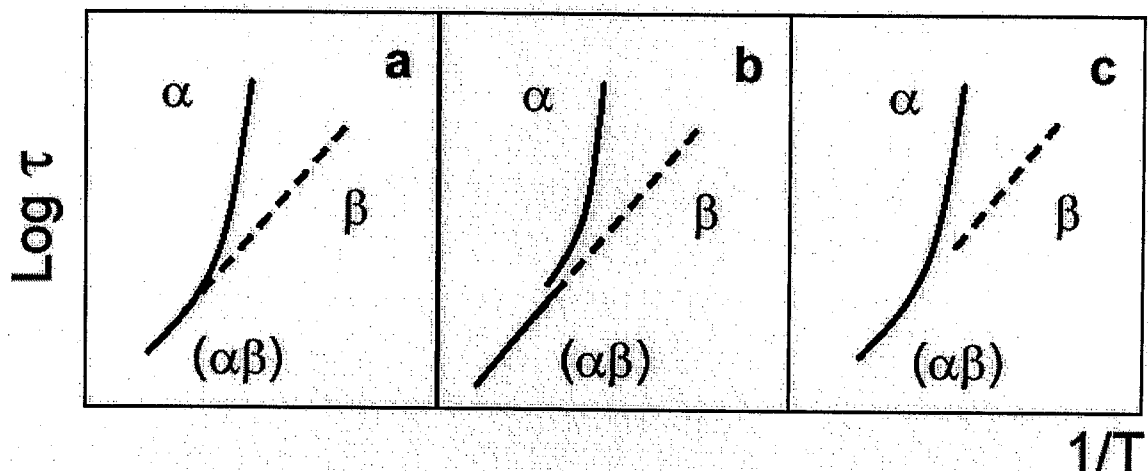


Figure II.10 : Trois scénarios envisagés pour la combinaison des processus $\alpha\beta$

- ✓ Dans la figure (II.10.a), une réunification des modes β et α ne forme alors qu'un seul mode ($\alpha\beta$). Goldstein et Johari ont suggéré que la relaxation α et β ont la même énergie d'activation aux températures proches de T_v [28].
- ✓ La figure (II.10.b) montre qu'il y a disparition du mode α avant qu'il n'atteigne la trace continue formée par les modes β et ($\alpha\beta$). Ce phénomène a été observé dans les polymères comportant des chaînes latérales en 'volume' [14].

- ✓ La figure(II.10.c) montre qu'il y a disparition du mode β avant qu'il n'atteigne la trace continue formée par les modes α et $(\alpha\beta)$. Ce phénomène a été observé dans les phases amorphes pour quelques polymères semi cristallins [14].

II.2.3.2. Relaxation dans un polymère amorphe comportant des zones cristallines

Sous l'influence de certaines actions physiques (typiquement la température), des zones ordonnées, suivant un réseau périodique, pourront apparaître au sein du polymère. Dans ces zones dites cristallines les chaînes resteront parallèles les unes par rapport aux autres, et entre elles s'établira un réseau d'interactions transversales qui maintiendra la solidité de la structure. Du fait de l'existence des enchevêtrements entre les chaînes qui se conservent dans le solide pendant la formation des zones cristallines, la régularité du parallélisme des chaînes se trouve limitée à des portions restreintes des longueurs de celles-ci.

Selon la nature des polymères et les conditions de cristallisation, les matériaux obtenus présentent tous les états intermédiaires entre l'état amorphe et l'état cristallin. La cristallisation peut conduire aux superstructures de type sphérolitique ou lamellaire [30].

Les sphérolites occupent la quasi-totalité du volume du polymère solide et celui-ci n'étant que partiellement cristallin, il en découle que c'est à l'intérieur des fibrilles, au sein de la structure interne des sphérolites, que se trouvent mêlées les unes aux autres zones cristallines et zones amorphes. Le développement des zones cristallines conduit à une structure lamellaire comparable à celle observée pour les empilements de monocristaux.

II.2.3.3. Dépendance d'autres paramètres sur les processus de relaxation dans les polymères

La température n'est pas le seul paramètre qui influe sur les processus de relaxation. La taille et la morphologie des chaînes polymères [14], la porosité [31], la présence de charges de renfort (existence de relaxations interfaciales) [32], les

temps de cuisson ou de post-recuits [33], l'eau, l'humidité [34], etc., sont autant de paramètres (liste non exhaustive) qui peuvent intervenir dans les mécanismes de relaxation.

Influence de la fréquence

L'apparition des pertes diélectriques en général peut être expliquée comme suit : aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas. Aux fréquences très élevées, le champ alterne trop vite pour que la polarisation puisse augmenter et il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique - aucune énergie n'est perdue dans le milieu [35]. Mais quelques parts entre ces deux extrêmes, la polarisation commence à prendre du retard par rapport au champ électrique d'où dissipation de l'énergie. Le facteur de pertes atteint une valeur maximale

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} = \frac{1}{\omega_m} \quad (\text{II.47})$$

La permittivité et la polarisation de relaxation dépendent du temps ; on distingue deux états pour chacune de ses caractéristiques. Dans un champ statique ($\omega \rightarrow 0$), la permittivité diélectrique vaut ϵ_s , et dans les fréquences optiques ($\omega \rightarrow \omega_{opt}$), elle vaut ϵ_∞ . L'équation typique décrivant ce modèle simple de relaxation diélectrique est l'équation de dispersion de Debye.

II.3. Analyse mécanique dynamique

L'étude des systèmes sous déformation s'appelle la rhéologie. La technique de base est la mesure des forces mécaniques. Rapidement, pour comprendre ce qui suit, nous rappelons les deux types d'expériences de cisaillement le plus souvent utilisées :

- Dans une expérience de relaxation, une déformation γ_0 est imposée brutalement au matériau puis est maintenue constante. On peut alors écrire la contrainte subie par l'échantillon, $\sigma(t)$, comme :

$$\sigma(t) = \gamma_0 \cdot G(t) \quad (\text{II.48})$$

où $G(t)$ est le module de relaxation.

- Dans les techniques d'excitation oscillatoire, la déformation est sinusoïdale de fréquence angulaire ω (rad/s) :

$$\gamma^*(\omega) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (II.49)$$

La contrainte subie par l'échantillon peut s'écrire :

$$\sigma^*(\omega) = \gamma_0 \cdot G^*(\omega) \quad (II.50)$$

où $G^*(\omega)$ est le module complexe, avec une partie réelle et une partie imaginaire :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad (II.51)$$

G' est le module de conservation et G'' , le module de pertes.

II.3.1. Expression des modules

Les modules ont des expressions différentes dans les deux modèles théoriques (Rouse et reptation).

✓ *Le modèle de Rouse* conduit à :

$$G(t) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \exp\left(-\frac{2tp^2}{\tau_{Rouse}}\right) \quad (II.52)$$

$$G'(\omega) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \tau_{Rouse}^2 / p^4}{1 + \omega^2 \tau_{Rouse}^2 / p^4} \quad (II.53)$$

$$G''(\omega) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega \tau_{Rouse} / p^2}{1 + \omega^2 \tau_{Rouse}^2 / p^4} \quad (II.54)$$

✓ *Le modèle de reptation* conduit à :

$$G(t) = G_N^0 \sum_{p \text{ impair}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp(-p^2 t / T_{dis}) \quad (II.55)$$

où G_N^0 est la valeur du module au cross-over avec le modèle de Rouse.

II.3.2. Allure des courbes des modules complexes

✓ *Cas des chaînes courtes* :

Le modèle de Rouse est applicable à tout le domaine de fréquences. L'expression des modules peut se simplifier suivant que l'on considère des fréquences grandes ou petites devant $1/\tau_{Rouse}$.

Aux basses fréquences, c'est-à-dire pour des temps plus longs que les temps caractéristiques de tous les modes ($t \gg \tau_{Rouse}$), on retrouve le comportement caractéristique de tout système non réticulé dans la zone terminale :

$$G' \sim \omega^2 \quad (II.56)$$

$$G'' \sim \omega \quad (II.57)$$

Nous pouvons calculer la viscosité à fréquence nulle:

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} = \frac{\rho RT}{M} \tau_{Rouse} \sum_{p=1}^N \frac{1}{p^2} \cong \frac{\rho RT}{M} \tau_{Rouse} \frac{\pi^2}{12} \sim M \quad (II.58)$$

(L'expression $\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) \cdot dt$ conduit évidemment au même résultat).

Il est également possible d'accéder à l'expression de la complaisance d'équilibre :

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} = \frac{1}{\eta_0^2} \int_0^{\infty} fG(t) dt = \frac{2}{5} \frac{M}{\rho RT} \sim M \quad (II.59)$$

Aux temps courts ou hautes fréquences :

$$G'(\omega) = G''(\omega) = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{\rho RT \eta_0}{M} \right)^{1/2} \omega^{1/2} \quad (II.60)$$

C'est la zone de transition où les mouvements se produisent à l'échelle de quelques monomères.

✓ *Cas des chaînes longues :*

Aux temps très courts ou aux très hautes fréquences, le modèle de Rouse s'applique toujours. Pour $t < \tau_e$, cela conduit à :

$$G'(\omega) = G''(\omega) = G_N^0 \left(\frac{\pi}{2} \tau_e \right)^{1/2} \omega^{1/2} \quad (I.61)$$

Ensuite, il faut utiliser le modèle de reptation. Aux temps longs, si $t > T_{dis}$, on retrouve la zone terminale (Eq.II.56 et II.57), avec :

$$\eta_0 = \frac{\pi^2}{12} G_N^0 T_{dis} \sim M^3 \quad (II.62)$$

$$J_e^0 = \frac{6}{5 G_N^0} \sim M^0 \quad (II.63)$$

Dans le modèle de reptation, la contribution en $1/p^2$ des modes $p \gg 1$ décroît très vite (1/9, 1/25, 1/49). Tout se passe donc comme si, entre τ_e et T_{dis} , il y avait une

zone de temps sans processus de relaxation ; le module de perte chute (puisqu'il n'y a rien à dissiper) et le module de conservation reste constant : c'est le plateau caoutchoutique, dont la hauteur,

G_N^0 , est une mesure de la distance entre enchevêtrements.

L'allure schématique des courbes de module est donnée dans la Figure (II.11).

Remarquons que : le modèle de reptation décrit bien le fait expérimental que η_0 varie, avec la masse moléculaire, de la même manière que le temps plus long du système, T_{dis} . Cependant, la variation prédite est en M^3 alors qu'expérimentalement la loi de puissance obtenue est en $M^{3,4}$. Ce désaccord a amené certains auteurs à affiner ce modèle par l'étude de mécanismes moléculaires complémentaires au mécanisme de reptation, tels les mécanismes de fluctuations de longueur du tube [36], de renouvellement du tube [37] et de relaxation du tube [38]. A notre connaissance, aucun ne fait encore l'unanimité.

II.3.3. Superposition temps/température

Pour obtenir des courbes telles que celles de la Figure (II.11) qui englobent tous les régimes de relaxation, il faut pouvoir couvrir une gamme de fréquences très large (de l'ordre de 10 décades). Cela est impossible avec un même appareil. Dans la pratique, il est possible d'utiliser une superposition temps/température, souvent vérifiée pour les polymères. Dans ce cas, ce qui se passe à la fréquence ω_1 à la température T_1 , se passe à la fréquence ω_2 à la température T_2 telle que :

$$\omega_1 a_{T_1/T_0} = \omega_2 a_{T_2/T_0} \quad (II.64)$$

Il est donc possible de tracer des courbes maîtresses pour un polymère à la température de référence T_0 . Les coefficients a_{T/T_0} sont les facteurs de décalage, identiques pour les différentes fonctions $G'(\omega)$, $G''(\omega)$... Ils sont obtenus expérimentalement en faisant coïncider, par translation sur l'axe logarithmique des fréquences, les courbes obtenues à des températures différentes. Ces facteurs de décalage peuvent avoir deux types de dépendance en température, correspondant à deux mécanismes régissant l'écoulement :

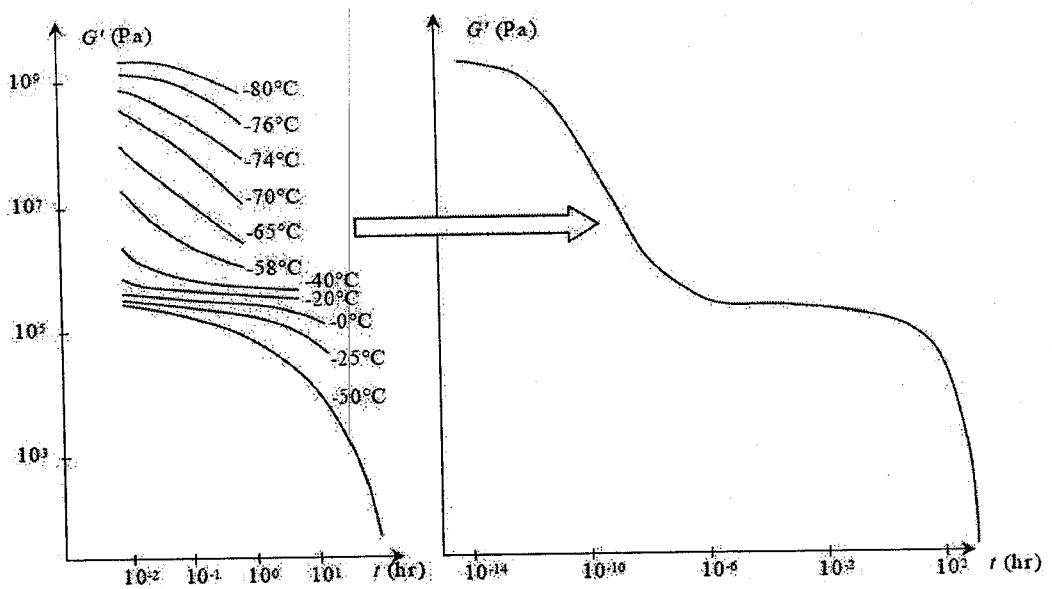


Figure II.11 : Construction d'une courbe maîtresse en utilisant le principe temps-température.

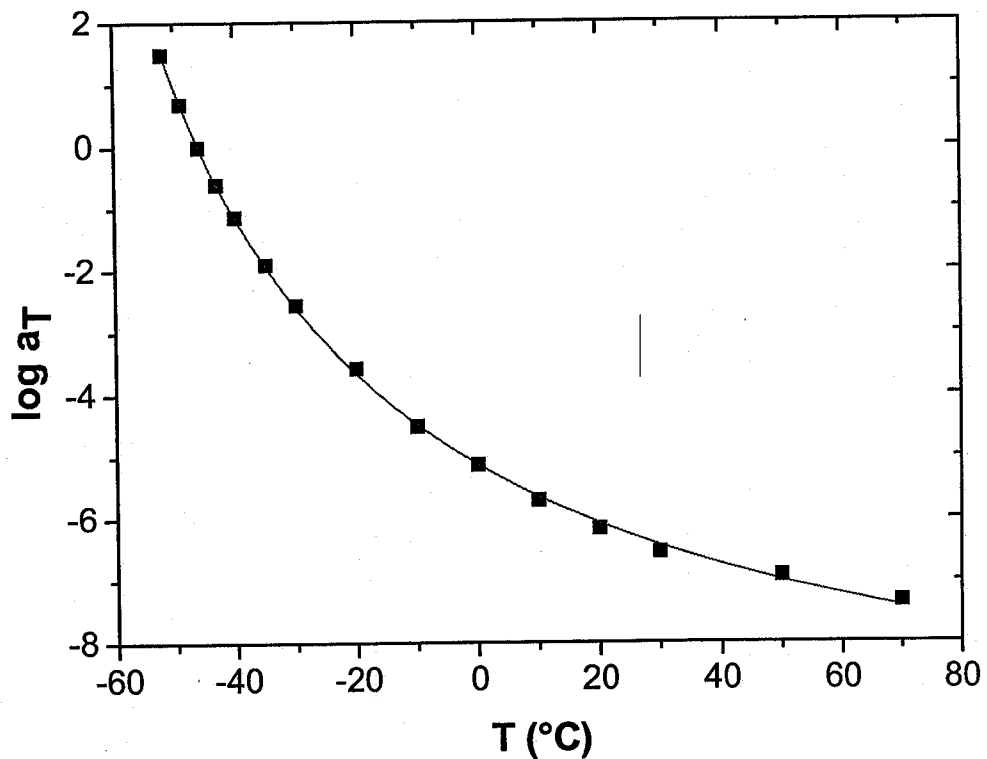


Figure II.12 : Ajustement des coefficients de glissement a_T obtenus expérimentalement par la loi WLF.

i. une variation de type activation thermique (le mouvement élémentaire est contrôlé par une barrière de potentiel qui sépare une position d'équilibre d'une autre). Dans ce cas, la dépendance en température des facteurs de décalage suit une loi d'Arrhénius :

$$a_{T/T_0} \sim \exp(\Delta H_a/RT) \quad (\text{II.65})$$

où ΔH_a est l'énergie d'activation d'écoulement.

ii. une variation de type transition vitreuse (WLF) :

Williams, Landel et Ferrey [39] ont proposé un modèle pour cette équivalence temps-température. Ils ont montré que le facteur de glissement peut s'écrire sous la forme :

$$\log a_{T/T_0} = \frac{-C_1^0(T-T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \quad (\text{II.66})$$

Cette équation est appelé l'équation WLF, du nom de ses auteurs. C_1^0 et C_2^0 dépendent du matériau et du choix de la température de référence. Ces deux grandeurs viscoélastiques peuvent être déterminées à partir des valeurs mesurées des coefficients de glissement a_{T/T_0} .

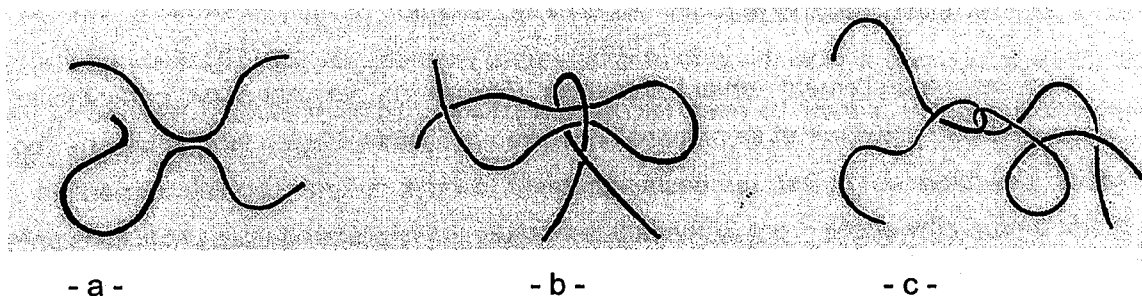
La détermination graphique de C_1^0 et C_2^0 se fait aisément. La figure (II.12) montre un exemple d'ajustement des coefficients de glissement obtenus expérimentalement par la loi WLF. On peut ainsi prévoir le comportement rhéologique d'un polymère sur une gamme de température et de fréquence extrêmement large, à partir d'une série de mesures réalisées dans une zone beaucoup plus restreinte.

On peut prédire cette variation par des théories de volume libre (un monomère ne peut se déplacer que lorsque les monomères voisins lui ont fait de la place) qui restent phénoménologiques.

Pour beaucoup de polymères, il a été constaté que, pour des températures de T_g à $T_g+100^\circ\text{C}$, la seconde expression (" volume libre ") interprète bien les variations expérimentales de a_{T/T_0} .

II.4. Notion d'enchevêtrements

Le phénomène d'enchevêtrement existe sans ambiguïté : expérimentalement, pour les polymères de grandes masses moléculaires, il y a clairement deux ensembles de temps de relaxation de part et d'autre du plateau caoutchoutique. Outre les deux régimes de viscosité, cela est très visible sur les spectres de relaxation $H(\tau)$ où apparaissent deux maxima [40].



- a -

- b -

- c -

Figure II.13 : Hypothèses envisagées pour représenter un enchevêtrement.

Cependant, la nature même de ces enchevêtrements n'est pas comprise. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées (voir Figure (II.13)), comme une adhérence ponctuelle (a) ou des nœuds plus (b) ou moins difficile à défaire (c).

II.4.1 Estimation de M_e

Il est néanmoins possible de quantifier les enchevêtrements. Le paramètre le plus important, c'est la masse moléculaire moyenne du segment de chaîne séparant deux enchevêtrements (on dit plus rapidement la masse entre enchevêtrement). La notation consacrée est M_e , N_e désignant le nombre de monomères correspondant. Par exemple, pour le polystyrène, $M_e = 18\ 000$.

Une première méthode possible est de raisonner par analogie avec les réseaux [41] (dans lesquels les chaînes sont liées entre elles de manière covalente) en écrivant que la hauteur du plateau caoutchoutique G_N^0 est liée à M_e par :

$$G_N^0 = \frac{4 \rho RT}{5 M_e} \quad (\text{II.67})$$

Il est également possible de déterminer la masse moléculaire critique, M_c , à partir de la viscosité. Nous avons vu, en effet, que celle-ci subit un cross-over entre les régimes non-enchevêtré ($\eta_0 \sim M$) et enchevêtré ($\eta_0 \sim M^{3,4}$). M_e est alors obtenue par :

$$M_c \approx 2M_e \quad (II.68)$$

Les données dynamiques sur un seul échantillon de masse $M > M_c$ permettent aussi de remonter à M_c . En effet, dans la zone sans temps de relaxation, la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta = G''/G'$) passe par un minimum ($\tan \delta_m$) puisque les pertes deviennent minimales. Ce minimum est d'autant plus profond que M est grand :

$$\tan \delta_m = 1,04 \left(\frac{M_c}{M} \right)^{0,8} \quad (II.69)$$

Si l'échantillon est polymoléculaire, M doit être remplacé par M_n , la masse moyenne en nombre, et un facteur multiplicatif de 0,75 doit être introduit. Cependant, si des chaînes de masse moléculaire inférieure à M_c sont présentes dans l'échantillon, alors la valeur de M_c calculée par cette méthode est un peu sous-estimée.

II.4.2. Prévisions théoriques

Il est naturellement tentant d'essayer d'établir un lien entre les caractéristiques moléculaires du polymère et sa propension à être enchevêtré. Cependant, le fait que l'on ne sache pas bien ce qu'est un enchevêtrement conduit à une certaine dispersion des prédictions. Colby et coll. [42] ont cependant remarqué que la plupart de ces prédictions entrent dans le même cadre [43] : elles reviennent à considérer que le module est une fonction universelle de la combinaison de :

- ✓ la concentration en monomères, c
- ✓ la longueur du monomère, b
- ✓ la longueur de persistance, l_p

Cette fonction est assimilable à une loi de puissance, avec un exposant α :

$$G = \frac{kT}{l_p^3} g(c.b.l_p^2) = \frac{kT}{l_p^3} (c.b.l_p^2)^\alpha \quad (II.70)$$

C'est la valeur de cet exposant qui varie légèrement suivant les modèles.

Prenons, par exemple, le modèle de Lin [44] qui correspond au cas où $\alpha = 3$. Il suggère qu'un enchevêtrement est obtenu quand un volume égal à Λ_e^3 (Λ_e est le diamètre du tube) contient un nombre donné, x_e , de segments de chaîne de N_e monomères. x_e doit être constant pour tous les polymères si les contraintes ne sont

que topologiques. Les résultats de la littérature conduisent, dans la plupart des cas, à $x_e = 18$ et Lin obtient ainsi :

$$N_e = 200 \frac{2l_p}{b} \left(\frac{d}{2l_p} \right)^4 \quad (II.71)$$

où b est la longueur du monomère et d le diamètre de l'unité statistique de longueur $2l_p$.

Donc la propension d'une chaîne à s'enchevêtrer serait uniquement fixée par l'aspect (d / l_p) de son unité statistique avec une dépendance très forte (puissance 4).

Il semble qu'il soit équivalent d'adopter le point de vue de Fetters et coll. [45] (toujours $\alpha = 3$). Cette fois, un enchevêtrement est obtenu quand une autre chaîne se trouve incluse dans le volume occupé par une première chaîne. M_e est donc la masse moléculaire minimale qui réalise cette condition. Cela conduit à :

$$M_e = \frac{4}{A^2 \rho^2 N_a^2 \left(\frac{\langle R_g^2 \rangle}{M} \right)^3} \quad (II.72)$$

où

A est une constante de l'ordre de l'unité, reliant le volume occupé par la chaîne à R_g^3 ,

N_a est le nombre d'Avogadro,

$\langle R_g^2 \rangle / M$ est constant pour un polymère gaussien.

Il semble néanmoins qu'il ne soit pas possible de départager ces conclusions de celles d'autres modèles [46,47] qui considèrent d'autres critères et conduisent à $\alpha = 2$ ou $\alpha = 7/3$. En fait, la fonction g reste à établir.

Références

- [1] W. J. Orr, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 12 (1947).
- [2] P. Flory, *J. Chem. Phys.*, **17**, 303 (1949).
- [3] J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Janninck, R. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux, , *Macromolecules*, **7**, 863 (1974).
- [4] O. Kratky, G. Porod, *Recl. Trav. Chim.*, **68**, 1106 (1949).
- [5] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1212 (1953).
- [6] P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
- [7] M. Doï, S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 1689-1802-1818 (1978); **75**, 38 (1979).
- [8] H. Fröhlich, *Theory of dielectrics; dielectric constant and dielectric loss, second edition*, Oxford Science Publications, (1958).
- [9] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, London: Chelsea Dielectric, (1983).
- [10] H. T. Pham, O. Lesaint and P. Gonon, *Anisotropy of the dielectric properties of laminated epoxy insulation subjected to water absorption*, 2004 Annual Report on Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), October 17-20, (2004), Colorado, USA
- [11] J. R. Macdonald (ed.), *Impedance Spectroscopy* (New York: Wiley) (1987).
- [12] P. Debye, *Polar Molecules* (New York: Dover) (1929).
- [13] G. Williams and D. K. Thomas, *Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials*, Novocontrol, (1998).
- [14] P. Runt and J. John, *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, Washington: American Chemical Society, (1997).
- [15] K. S. Cole and R. H. Cole, *Journal of Chemical Physics*, **9**, 341–351 (1941).
- [16] D. W. Davidson and R. H. Cole, *Journal of Chemical Physics*, **19**, 1484–1490 (1951).
- [17] S. Havriliak and S. Negami., *Journal of Polymer Science: Part C*, **14**, 99–117 (1966).
- [18] A. R. Blythe, *Electrical properties of polymers*, (Cambridge University Press, (1979).

- [19] N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, J.Wiley, London, (1967).
- [20] N. Zouzou, *Etude de la mobilité moléculaire du PEN destinée à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, (2002).
- [21] R. M. Hill and L. A. Dissado, *J. Phys. C: Solid State Phys*, **15**, 5171–5193 (1982).
- [22] I. M. Ward, *Mechanical properties of solid polymers*, J. Wiley, London, (1971).
- [23] G. Adam, J. H. Gibbs, *The Journal of Chemical Physics*, **43**, 1, 139 (1965).
- [24] S. Casalini, S. Capaccioli, M. Lucchessi, P. A. Rolla, S. Corezzi, *Physical Review E*, **63**, 031207.1-031207.6 (2001).
- [25] M. Wübbenhorst, B. J. B. Folmer, J. van Turnhout, R.P. Sijbesma, and E. W. Meijer, *Complex Dynamics of Hydrogen Bonded Self-assembling Polymers*, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **8**, 365-372 (2001).
- [26] Schönhals A., *Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems*, Novocontrol, (1998).
- [27] J. Heijboer, Secondary loss peaks in glassy amorphous polymers. *In Meier DJ (ed) Molecular Basis of Transitions and Relaxations*. Gordon and Breach Science Publishers, New York, 75-102(1978).
- [28] G.P. Johari, M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2372 (1970).
- [29] F. Game, A. Schunhals, M. Beincr, K. Schrater and E. Donth, *J. Non-Cvst. Solids*, **6**, 6941 (1994).
- [30] A. D. Jenkins, (editor), *Polymer science (library)*, Elsevier, Amsterdam, (1972).
- [31] A. Schönhals, H. Goering, Ch. Schick, B. Frick and R. Zorn, *The European Physical Journal E*, **12**, 173-178 (2003).
- [32] E. Tuncer, S.M. Gubanski, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **12**, 8, 1873-1897 (2000).
- [33] J. Mijovic and B. D. Fitz, *Dielectric Spectroscopy of Reactive Polymers*, Novocontrol, (1998)
- [34] H. T. Pham, O. Lesaint and P. Gonon, *Anisotropy of the dielectric properties of laminated epoxy insulation subjected to water absorption*, 2004 Annual Report on

Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), October 17-20, Colorado, USA (2004).

[35] Chelkowski, *Fizyka*, PWN, Warszawa (1993).

[36] M. Doř, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **21**, 667 (1980).

[37] M. Daoud, P. G. de Gennes, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **17**, 1971 (1979).

[38] J. L. Viovy, *J. Physique*, **46**, 847 (1985).

[39] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).

[40] P. J. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley, New York (1980)

[41] L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Third edition, Clarendon Press, Oxford

[42] R.H. Colby, M. Rubinstein, J.L. Viovy, *Macromolecules*, **25**, 996 (1992).

[43] W.W. Graessley, S.F. Edwards, *Polymer*, **22**, 1329 (1981).

[44] Y.-H. Lin, *Macromolecules*, **20**, 3080 (1987).

[45] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, A. Zirkel, *Macromolecules*, **27**, 4639 (1994).

[46] S.F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.*, **92**, 9 (1967).

[47] R.H. Colby, M. Rubinstein, *Macromolecules*, **23**, 2753 (1990).

Chapitre III :

Méthodes de caractérisation

Dans cette étude nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation couramment employées dans l'étude des composites polymère/molécule à bas poids moléculaire, visant à caractériser les matériaux tant de point de vue physico-chimique que électrique et mécanique. Nous estimons important de rappeler le principe de chacune d'elles ainsi que le mode opératoire d'analyse pris en compte.

✓ L'Analyse par spectroscopie infrarouge, nous permettra de suivre la conversion du système précurseur avec la dose UV appliquée et de choisir les bonnes conditions pour l'élaboration du composite.

✓ L'étude par analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC) nous apporte des informations sur la température de transition vitreuse du polymère et sur les différentes températures de transition correspondantes aux cristaux liquide utilisés.

✓ Une analyse par microscopie optique nous permettra de tracer des diagrammes de phases des systèmes étudiés et de nous renseigner sur la morphologie de leurs films.

✓ Pour caractériser les phénomènes de relaxations diélectriques, une technique électrique d'investigation s'impose : L'analyse par spectroscopie diélectrique

✓ Enfin, d'une manière complémentaire l'analyse mécanique dynamique fournit des informations intéressantes à la compréhension des phénomènes de relaxation dans les polymères.

III. 1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

III. 1.1 Introduction

L'Analyse par spectroscopie infrarouge d'absorption est très pratiquée au sein de notre Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université de Lille¹. En effet, plusieurs thèses ont été faites dans le domaine des matériaux composites dites PDLC [1-5].

La Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle a été largement utilisée pour la caractérisation des polymères [6-11]. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface.

Une cinétique de polymérisation suivie par la spectroscopie infrarouge permettant la détermination du temps nécessaire à une polymérisation totale (taux de polymérisation $\cong 100\%$) a été faite dans le cadre de ce travail.

III.1.2 Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, ceci dépendra également de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une

géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure (III.1) décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

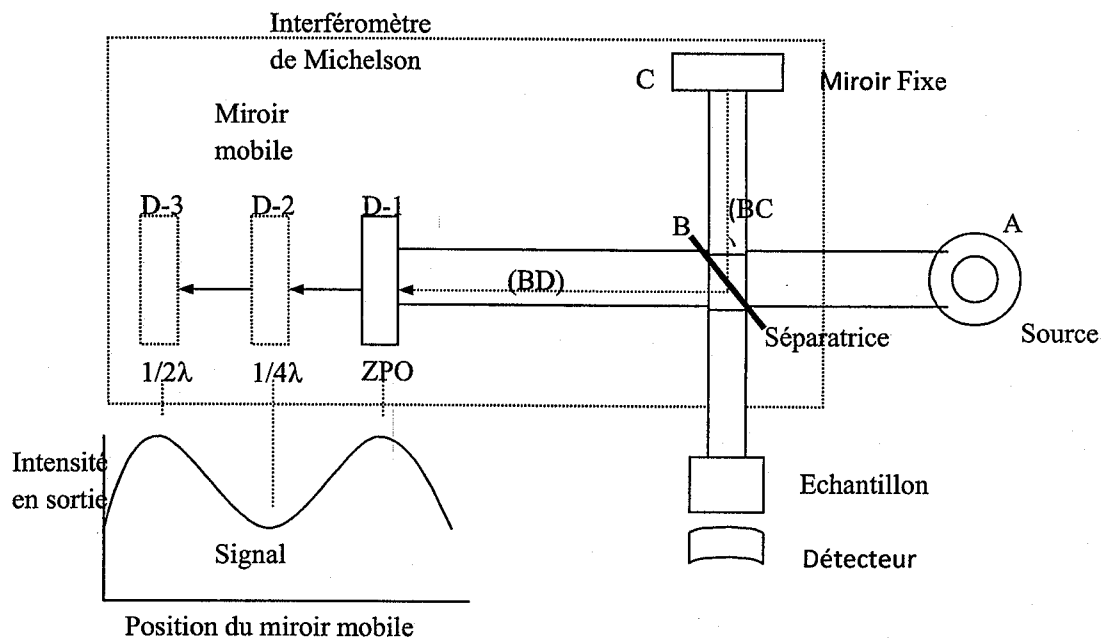


Figure III.1 : Spectromètre à Transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence

différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure (III1)), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée Transformée de Fourier. Ce spectre IR suit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I_t) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \text{III.1}$$

Où A est l'absorbance, I_0 l'intensité incidente, I_t l'intensité transmise par l'échantillon, ϵ le coefficient d'extinction molaire (l/mol/cm), l la longueur du trajet optique correspondant et c la concentration en espèces absorbantes (mol/l). Cette loi est valable en général pour des valeurs d'absorbance comprises entre 0.2 et 1.5. Par conséquent les mesures sont réalisées sur des faibles épaisseurs.

D'après cette loi, l'absorbance A d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la conséquence molaire de cette espèce. Sa disparition lorsqu'on applique une dose D peut être évaluée par le taux de conversion :

$$\text{conversion (\%)} = 100 \times \left(1 - \frac{A_\lambda^{(D)}}{A_\lambda^{(D=0)}} \right) \quad \text{(III.2)}$$

Au cours de la polymérisation, l'épaisseur de l'échantillon peut varier. Dans le cas d'analyse très précise, il est nécessaire de normaliser les absorbances de l'expression (III.2) à l'aide d'une bande d'absorption invariant vis-à-vis de la réaction à une longueur d'onde λ_0 . Le taux de conversion corrigé devient :

$$\text{conversion (\%)} = 100 \times \left[1 - \frac{(A_\lambda / A_{\lambda_0})^D}{(A_\lambda / A_{\lambda_0})^{(D=0)}} \right] \quad (\text{III.3})$$

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- ✓ *Informations qualitatives* : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- ✓ *Informations quantitatives* : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue, il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et la proportion ou l'épaisseur.

III.2. Analyse calorifique différentielle (AED ou DSC)

III.2.1 Introduction

L'analyse enthalpique différentielle (AED) est une technique courante qui permet de déterminer la température de la transition vitreuse du composite et de détecter les transitions de phases du cristal liquide. L'enthalpie de changement d'état doit être suffisamment élevée pour être décelée en AED. Elle se traduit sur le thermogramme obtenu par un pic endothermique ou exothermique dont l'aire correspond à l'énergie de la transition de phases. La température de transition vitreuse se traduit par un décrochage de la ligne de base correspondant à un saut de la capacité calorifique du matériau.

L'AED permet également d'estimer le pourcentage de cristallinité [12] dans un polymère semi-cristallin et est particulièrement utilisée dans les composites PDLC pour quantifier la fraction massique du cristal liquide ségrégué [13,14] entre le polymère et le cristal liquide.

III.2.2 Principe et appareillage de la DSC (ou AED)

Le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un témoin. On impose un programme de rampe de température contrôlée et adaptée. Cette technique est particulièrement utilisée pour les polymères puisque tous les changements de phase se traduisent par des changements énergétiques.

Dans notre étude, nous avons utilisé deux types de calorimètres différents. Le premier disponible au LCM à Lille est un calorimètre PYRIS Diamond DSC (Differential Scanning Calorimeter) (Perkin Elmer Instruments). Il est constitué d'un four à l'intérieur duquel se trouvent deux enceintes identiques sous lesquelles sont placés deux dispositifs qui mesurent le flux de chaleur de l'échantillon à analyser et le témoin (figure (III.2)). Il est en général piloté par un ordinateur et équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide. Le deuxième calorimètre utilisé au MPIP (Mayence) est un calorimètre de type METTLER DSC 30. La plage de température de fonctionnement de cet appareil est comprise entre -170°C et $+625^{\circ}\text{C}$.

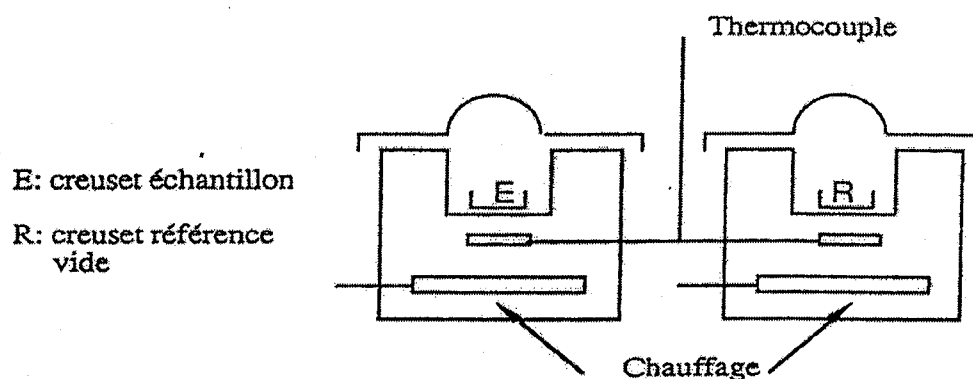


Figure III.2 : Dispositif de la DSC.

Nous avons appliqués différents cycles de température. Dans la figure (III.3), nous montrons les deux types de cycles appliqués au LCM (résultats du chapitre 4) et au MPIP (résultats du chapitre 5).

Le premier cycle est appliqué sur le système DMS-U21/5CB, des rampes de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour le chauffage et le refroidissement ont été utilisées sur la plage de température de -72°C à 120°C . Le programme débute par un refroidissement de l'échantillon de la température ambiante à -72°C suivi par trois cycles de chauffage et de refroidissement identique. La caractérisation des transitions observées a été réalisée à partir des données enregistrées lors du premier chauffage. Les bornes de températures inférieures et supérieures appliquées dans le deuxième cycle est de -100°C et $+150^{\circ}\text{C}$.

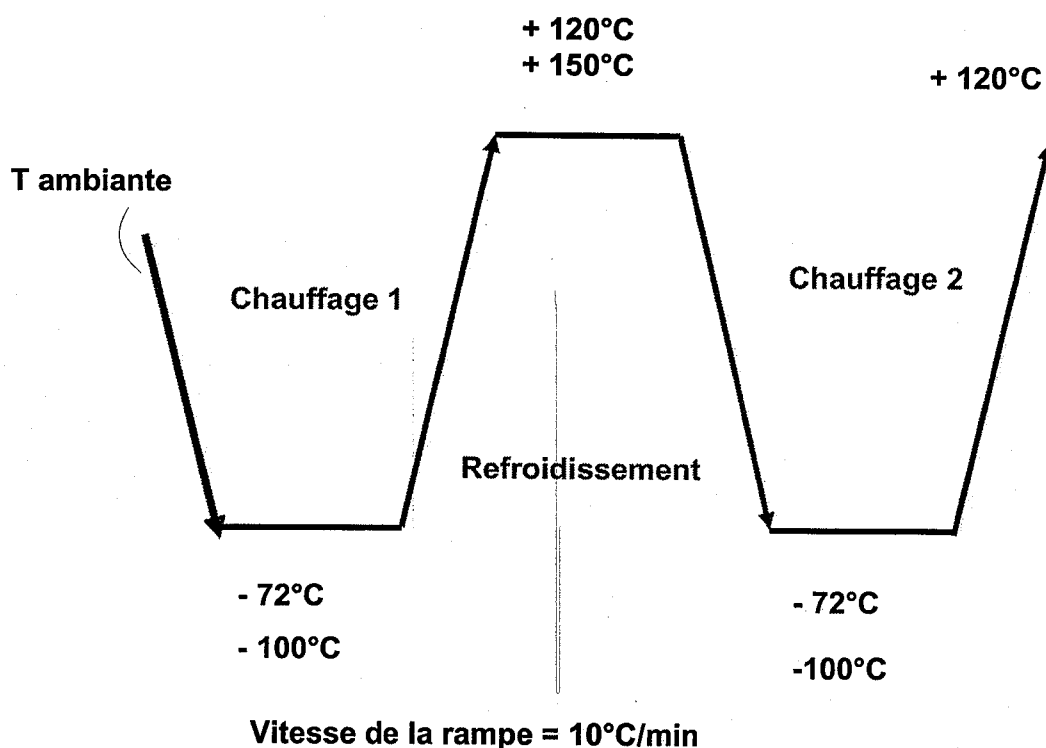


Figure III.3: Cycle de température appliqué en DSC

Les températures du premier ordre sont prises au sommet du pic afin d'être sûr que les transformations associées soient terminées. L'air de ce pic correspondant à l'énergie de transition. La température de transition vitreuse est définie à mi-hauteur

du saut de capacité calorifique visible sur le thermogramme. La transition vitreuse n'étant pas une transformation d'équilibre, les aspects cinétiques sont à prendre en compte (vitesse de refroidissement et de chauffe).

III.3. La microscopie optique

III.3.1 Introduction

La microscopie optique est une technique courante qui permet de renseigner sur la morphologie de matériaux. Suivant l'appareillage utilisé, la taille limite au-dessous de laquelle une structure est encore observable, est de l'ordre du micron. Pour des dimensions d'objets inférieures à cette taille, on a généralement recours à la microscopie électronique.

En opérant en lumière polarisée, la microscopie optique, appelée MOP, permet de distinguer les domaines mésomorphes par rapport aux structures isotropes [15]. Cette technique est très souvent utilisée dans la littérature, pour étudier la morphologie et les transitions de phases (exemple passage de l'état nématique à l'état isotrope) pour les polymères et les cristaux liquides.

III.3.2. Détermination de la température de transition

Les expériences sont réalisées à l'aide d'un montage classique, dessiné sur la figure (III.4). Les échantillons sont placés dans une platine de chauffage et de refroidissement dont la température est contrôlée par un programmeur de température. Les échantillons sont observés avec un microscope à lumière polarisée équipé éventuellement d'un système vidéo pour la prise de photos. Dans le cas où l'on craindrait une oxydation de l'échantillon, une atmosphère inerte dans la platine est possible par le passage d'un faible courant d'azote [16].

En général, les températures de transition d'un matériau sont déterminées en chauffant l'échantillon jusqu'à l'observation d'un changement de la structure, considéré comme la transition. La rampe de température appliquée est choisie en

fonction du type de matériau étudié et de la cinétique de son équilibre thermodynamique.

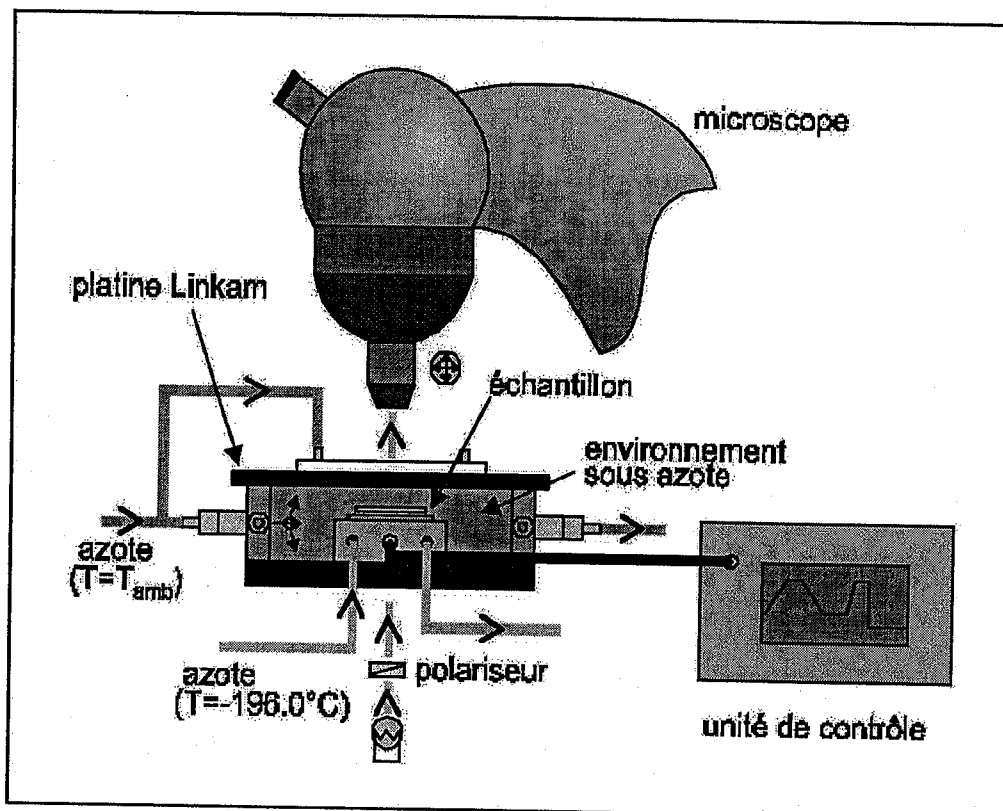


Figure III.4 : Dispositif de mesure pour l'analyse thermo-microscopique.

III.4. Analyse par spectroscopie diélectrique

III.4.1. Introduction

L'analyse par spectroscopie diélectrique est la technique la plus utilisée pour caractériser les propriétés diélectriques des polymères. Elle est un outil idéal pour la mesure de la dynamique des molécules et le transport des charges électriques dans les polymères. En effet, dans sa forme moderne la technique couvre une gamme de

fréquence très étalée, entre 10^{-6} et 10^{12} Hz [17]. Pour couvrir cette gamme de mesures, différents types de mesures doivent être combinés (figure (III.5)).

Nous allons nous intéresser par la suite uniquement à la mesure basée sur l'analyse de la réponse fréquentielle.

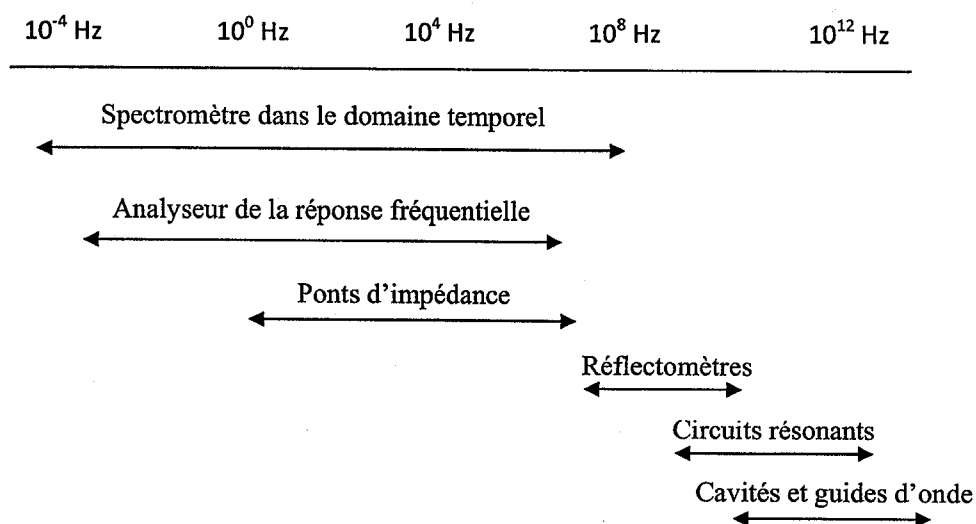


Figure III.5 : Résumé des techniques de mesures diélectrique.

III.4.2. Principe

Dans une mesure par spectroscopie diélectrique, le stimulus est une contrainte électrique périodique de très faible amplitude. Du fait de cette très faible amplitude, la technique en question peut être assimilée à une véritable sonde de mobilité moléculaire. Un échantillon soumis à une tension alternative sinusoïdale $u(t)$ de pulsation ω induit un courant $i(t)$. Etant donné que le matériau est un diélectrique réel un déphasage ($\theta \neq \pi/2$) entre ces deux grandeurs est enregistré. Le courant mesuré est alors séparé en une composante capacitive et une composante conductive. Ce qui nous permettra de déterminer l'impédance complexe, d'en déduire les variations de polarisation, et donc les composantes réelle (ϵ') et

imaginaire (ϵ'') de la permittivité diélectrique complexe, ainsi que le facteur de dissipation diélectrique (ou tangente de l'angle de pertes) $\tan \delta$.

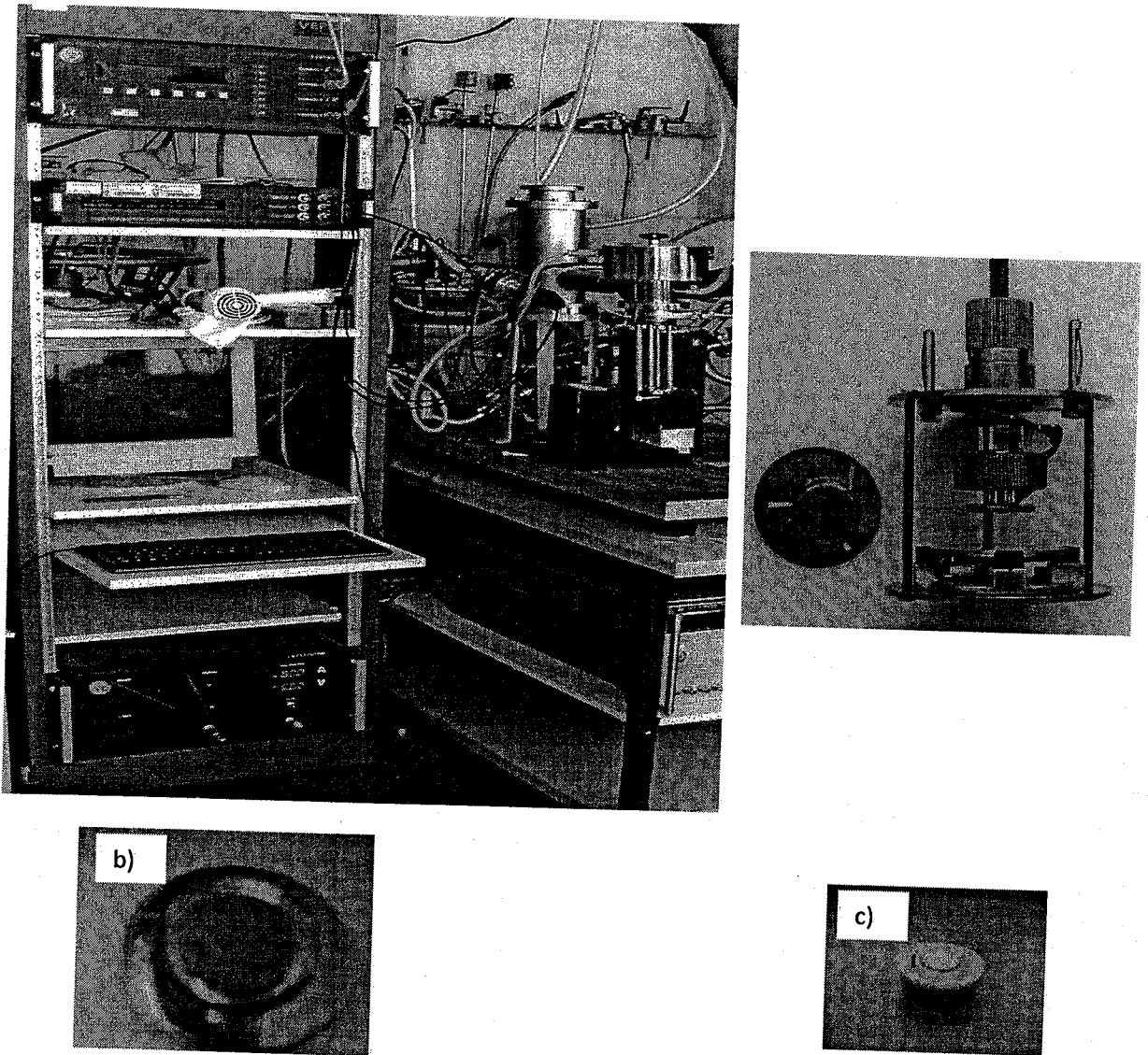


Figure III.6 : Dispositif de mesures diélectriques. b) une pastille entre deux électrodes
c) cellule de mesure pour les échantillons liquides

III.4.3. Mode opératoire

Les mesures diélectriques ont été effectuées en utilisant un système de Novocontrol composé d'un analyseur de fréquence de réponse « alpha » et un contrôleur de température « Quarto ». L'échantillon qui a une forme de disque avec une épaisseur d'environ 1 millimètre est mis entre deux électrodes de cuivre avec un diamètre de 30 mm pour l'électrode au dessous et 20 mm pour l'électrode supérieure et placé à l'intérieur d'une cellule d'échantillon à température contrôlée. Pour les cristaux liquides nous avons utilisé une cellule spéciale liquide (figure (III.6.c)).

Le cycle de température utilisé pour tous les échantillons est de refroidir à partir de la température ambiante jusqu'à -100°C puis un échauffement jusqu'à 80°C prenant une mesure chaque 5°C dans la gamme de fréquence 10^{-1} Hz à 10^{-7} Hz. La température est commandée à l'aide d'un cryostat de gaz d'azote avec une stabilité de température inférieure à 0.1°C . Le voltage AC appliquée au condensateur est égal à 1.5 V.

III.5. Analyse mécanique dynamique

III.5.1. Généralités

L'analyse mécanique des matériaux polymères est très utile dans le domaine des matériaux polymères [18-20] pour déterminer les différentes fréquences de relaxation des chaînes principales ou latérales.

Dans le cas des polymères réticulés, cette étude va nous servir à déterminer le module des réseaux et le nombre d'unités de répétition entre chaque point de réticulation. Le principe de fonctionnement d'un rhéomètre est représenté sur la figure (III.7).

III.5.2. Principe

Les échantillons sont soumis à une contrainte sinusoïdale (σ^*) aussi de très faible amplitude. La déformation résultante (γ^*) est également sinusoïdale mais

présente un déplacement (δ) avec la contrainte. Le déphasage δ entre contrainte et déformation caractérise précisément l'importance du caractère visqueux du matériau. Sa valeur est comprise entre 0 et $\pi/2$: pour un matériau purement élastique $\delta=0$, et $\delta= \pi/2$ lorsque le matériau est purement visqueux.

En admettant que la loi de Hook s'applique aux matériaux viscoélastiques (équation II.50), le module de conservation G' caractérise la fraction d'énergie accumulée sous forme élastique et par conséquent restituable. En revanche, le module de perte G'' caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus à la composante visqueuse du matériau.

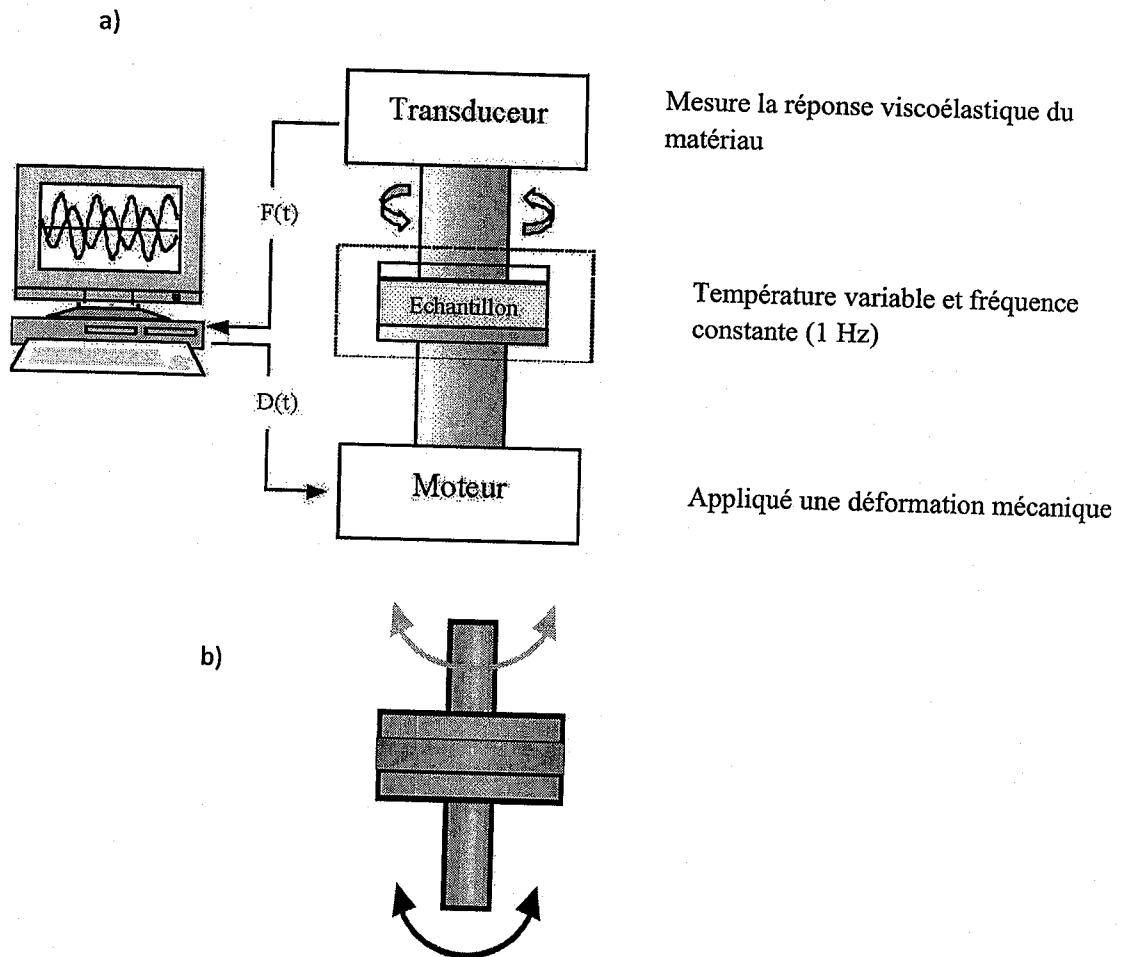


Figure III.7 : a) Principe de fonctionnement du rhéomètre RMS 800 (Rheometrics) utilisé pour la caractérisation mécanique dynamique des réseaux de polymères. b) Géométrie plan/plan utilisée.

L'apparition d'une mobilité moléculaire dans le matériau (dépendant de la fréquence de sollicitation et de la température) se manifeste par un phénomène d'absorption qualifié de relaxation mécanique. Le stockage d'énergie s'accompagne d'une augmentation du déphasage entre contrainte et déformation, ceci se traduit par la présence d'un maximum sur la signature en fonction de la température du facteur d'amortissement $\tan\delta$.

III.5.3. Mode opératoire

Les mesures rhéologiques ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre mécanique « ARES » de « Rheometrics Scientific ». Les pastilles ayant une épaisseur d'environ 1 millimètre ont été placées entre les plats parallèles (diamètre 6 millimètres).

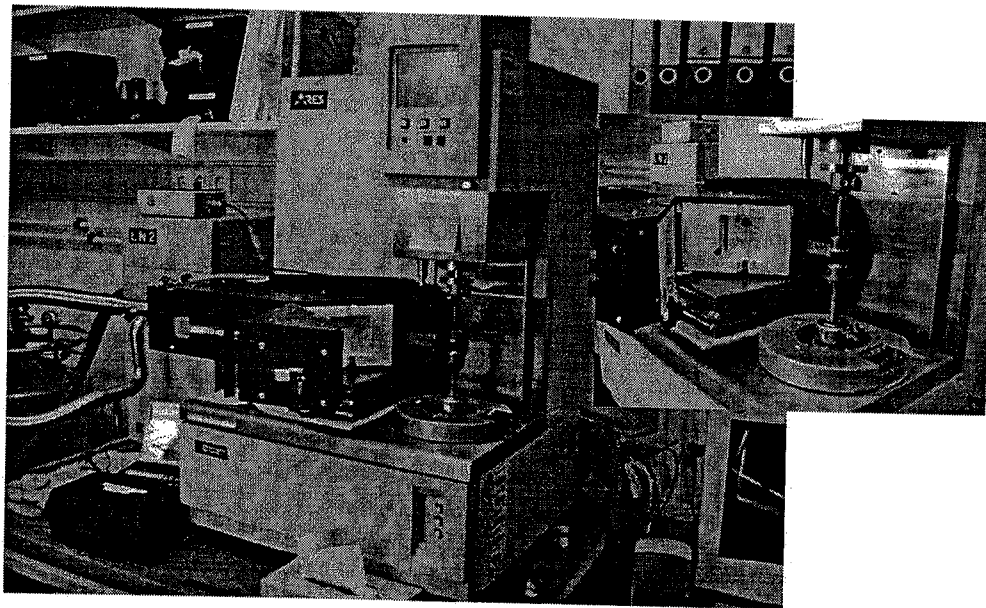


Figure III.8 : Dispositif de mesure rhéomètre mécanique dynamique RMS 800 (Rheometrics).

La pastille est placée sur le plateau inférieur à température ambiante. On applique ensuite entre les deux plateaux une légère pression pour assurer une bonne adhérence de la pastille sur le plateau et éviter le glissement durant la mesure. Ces mesures doivent être réalisées dans le domaine linéaire. Il est donc nécessaire de déterminer la zone de viscoélasticité linéaire pour l'échantillon, dans la gamme de fréquence de température concernée. L'essai de linéarité consiste à mesurer le module élastique du matériau durant un balayage en déformation à fréquence et à température constante. On utilise généralement la fréquence la plus élevée de la gamme d'intérêt (c'est-à-dire la fréquence pour laquelle la zone linéaire est la plus restreinte) et le test est mené à diverses températures. Nous avons réalisé l'ensemble des mesures à la limite supérieure de la zone de linéarité : ceci en effet permet de maximiser le signal mesuré (déformation imposée plus grande).

Une déformation de cisaillement a été appliquée sous des conditions de l'amplitude de déformation contrôlée, toujours restant dans la gamme de la réponse viscoélastique linéaire du matériel. Les modules de stockage G' et de perte G'' ont été mesurés pour la gamme de fréquence de 10^{-1} à 10^2 rad/s à différentes températures sous atmosphère inerte. Ces expériences nous ont permis, en utilisant le principe de superposition temps/température décrit dans le paragraphe (II.3.3), de construire les courbes maîtresses pour le module d'élasticité G' , le module de perte G'' et le facteur de perte $\tan(\delta)$ à une température de référence -49°C .

Références

- [1] N. Gogibus, Thèse doctorat, Université de Lille1, (2002).
- [2] R. Vendamme, Thèse doctorat, Univesité de Lille 1, (2004).
- [3] L. Benkhaled, Thèse doctorat, Université de Lille 1, (2004).
- [4] S. Kara-Slimane, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen Algérie (2005).
- [5] L. Bedjaoui, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen Algérie (2006).
- [6] M. Abbate et al., *J. Mater. Sci.*, **35**, 999-1008 (2000).
- [7] J. L. Koenig, Spectroscopy of polymers, ACS Professional reference Book, Washington DC (1992).
- [8] D. Campbell, J. R. White, Polymer characterization Physical Techniques, Chapman and Hall, London (1989).
- [9] W. Bentley, J. L. Koenig, *Appl. Spectroscopy*, **51**, 1453-1459 (1997).
- [10] R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, *Macromolecules*, **32**, 8989-8995 (1999).
- [11] R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, *Adv. Polym. Sci.*, **163**, 137-191 (2003).
- [12] C. M. Roland, C. A. Aronson, *Polymer Bulletin*, **45**, 439-445 (2000).
- [13] V. Allouchery, F. Roussel, J-M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **329**, 227-237 (1999).
- [14] G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **196**, 89-102 (1991)
- [15] T. Bouchaour et al., *Liquid Crystals*, **27**, 3, 413-420 (2000).
- [16] E. Collins and F. Billmeyer, *Experiments in Polymer Science*, John Wiley & Sons, New York (1980).
- [17] J. P. Runt, J. Fitzgerald, "dielectric spectroscopy of polymeric materials", *American Chemical Society*, Washington-DC, (1997).
- [18] T. Pakula, R. Zentel, *Makromol. Chem.*, **192**, 2401-2410 (1991).
- [19] K. M. Lee, C. D. Han, *Macromolecules*, **36**, 8796-8810 (2003).
- [20] J.E. Mark *J. Chem. Phys.*, **68**, 2010 (1978).

Chapitre IV :

Synthèse et caractérisation des systèmes polymère à base de siloxane/cristal liquide

Dans ce Chapitre, nous allons élaborer un composite à base de siloxane par rayonnement UV. Nous allons étudier les caractéristiques chimiques et morphologiques d'un monomère de type acrylate à base de siloxane, produit commercialisé sous l'appellation DMS-U21. Les propriétés particulières des PDMS ont fait l'objet de nombreuses études.

Dans un premier temps, une analyse spectroscopique infrarouge a été effectuée permettant de suivre la conversion du système précurseur par rapport à la dose appliquée. Dans un second temps, une analyse enthalpique différentielle a été utilisée pour nous informer sur l'évolution de la température de transition vitreuse de la matrice et sur la température nématique-isotrope. L'analyse par microscopie optique nous permettra de tracer les diagrammes de phases de notre système par le suivi des températures de transition et de nous renseigner sur sa morphologie.

Nous présentons le comportement du PDMS linéaires et la relation avec la transition vitreuse du PDMS ainsi que la capacité pour ce matériau à se cristalliser lorsqu'on le refroidit en dessous d'un certain seuil de température. Enfin nous utilisons également la spectroscopie diélectrique et l'analyse mécanique dynamique pour étudier les phénomènes de relaxation.

IV.1. Rappel sur les systèmes à base de siloxane :

Nous rappelons l'étymologie du mot silicone à travers sa liaison spécifique Si-O. Les silicones (ou polyorganosiloxane) ont une structure chimique basée sur alternance d'atomes de silicium et d'oxygène. C'est la présence de silicium et par l'existence de la liaison Si-O que les silicones se distinguent des autres polymères organiques. Cette liaison est à l'origine de leur nom : silicones, contraction de silicon ketones, par analogies avec les cétones. Les liaisons covalentes que le silicium crée avec l'oxygène pour former le squelette des macromolécules sont exceptionnellement stables. Ceci conduit pour les polydiméthylsiloxanes (PDMS) à des propriétés de résistance à haute température, de fortes tenues aux rayons UV, IR et à de nombreuses agressions extérieures, combinées à un remarquable pouvoir d'étalement. Leur point faible réside dans leurs propriétés mécaniques moins bonnes que celles des polymères organiques [1].

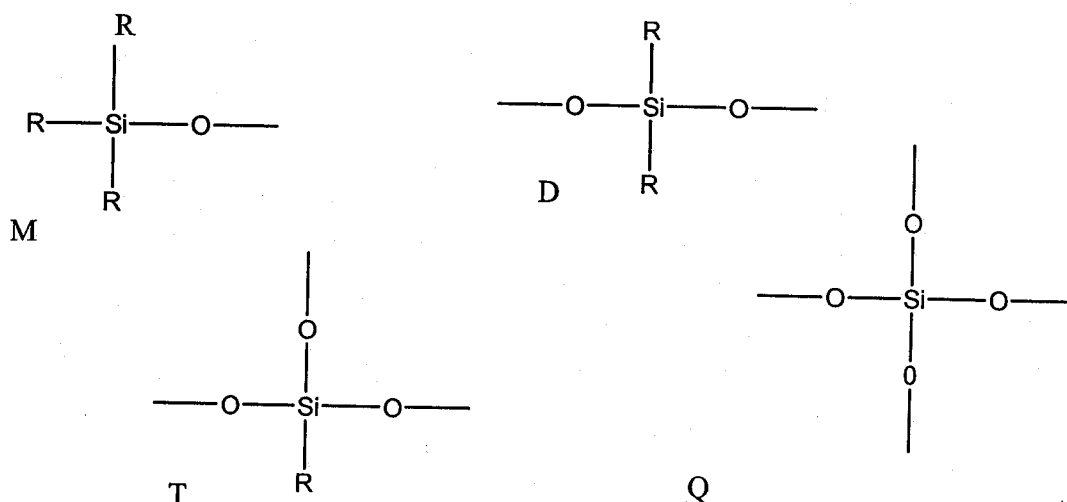


Figure IV.1 : Les différents motifs siloxaniques

La chimie des silicones permet de faire la distinction entre quatre type de motifs siloxaniques référencés M, D, T, Q (figure (IV.1)). Les motifs monofonctionnels, représentés par le symbole M, agissent comme limiteurs dans les chaînes linéaires ou comme groupements fonctionnels dans les résines ; les motifs

difonctionnels, de symbole D, constituent le squelette des chaînes linéaires de masse moléculaire assez élevée ou des composés cycliques ; les motifs trifonctionnels, de symbole T, permettent d'obtenir des réseaux tridimensionnels.

En fin, les motifs tétrafonctionnels, représentés par le symbole Q, conduisent à des réseaux tridimensionnels encore plus rigides du fait de leur structure analogue à celle des silicates [1].

Le PDMS est le plus courant des polyorganosiloxanes et le polymère principal dans la formation de l'élastomère silicone utilisé dans l'isolation électrique.

La flexibilité et la mobilité de la chaîne PDMS entraînent [1,2] :

- ✓ Une faible évolution des propriétés physiques comme la viscosité avec la température,
- ✓ Une solubilité et une perméabilité aux gaz relativement élevées (en particulier à la vapeur d'eau).

D'autre part, la présence des groupements apolaires et hydrophobes confère à la chaîne PDMS des caractéristiques spécifiques :

- ✓ de faibles interactions intermoléculaires et donc une faible énergie cohésive,
- ✓ une bonne tenue thermique,
- ✓ une excellente hydrophobicité grâce à une faible tension de surface.

Le thermogramme généralement obtenu en calorimétrie différentielle sur un PDMS permet d'identifier clairement [3]

- ✓ Une transition vitreuse de l'ordre de -123°C
- ✓ Un pic exothermique autour de -90°C attribué au début de la cristallisation du PDMS.
- ✓ Un pic endothermique autour de -46°C associés à la fusion des deux formes cristallines qui sont apparues pendant la phase

La faible valeur de la T_g s'explique par une chaîne flexible et mobile de Si-O-Si avec les groupes méthyle (CH_3) apolaires [4].

Ce thermogramme montre également que, pour des températures supérieures à -46°C , le PDMS est un polymère amorphe.

Suivant l'histoire thermique subie par le PDMS lorsqu'on le refroidit, il peut se cristalliser facilement. Adachi [5] a montré que, partant de la température ambiante, lorsqu'on refroidit un PDMS de poids moléculaire très élevé ($8,3 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$) jusqu'à

100 K avec un taux de 50 K min^{-1} , le matériau reste en état amorphe. La même expérience réalisée avec un taux de 20 K min^{-1} a permis de mettre en évidence la formation de cristallites vers 200K. Un recuit réalisé à une température légèrement supérieure à la température de cristallisation a montré que le PDMS était cristallisé au maximum.

IV.2. Description des constituants de départ

Au cours de cette étude, nous allons utiliser le cristal liquide, 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle appelé 5CB. La structure chimique du 5CB est représentée sur la figure (IV.2.a). Il est utilisé de préférences pour des études fondamentales. Il est nématique à température ambiante et sa transition de phase nématique-isotrope est égale à $36,2^\circ\text{C}$. L'analyse AED dans les conditions normales (10°C/min , 10mg) montre une transition vitreuse à $-65,4^\circ\text{C}$ et un pic endothermique à $25,8^\circ\text{C}$ qui révèle la transition T_{CN} de l'état cristallin dans la phase nématique.

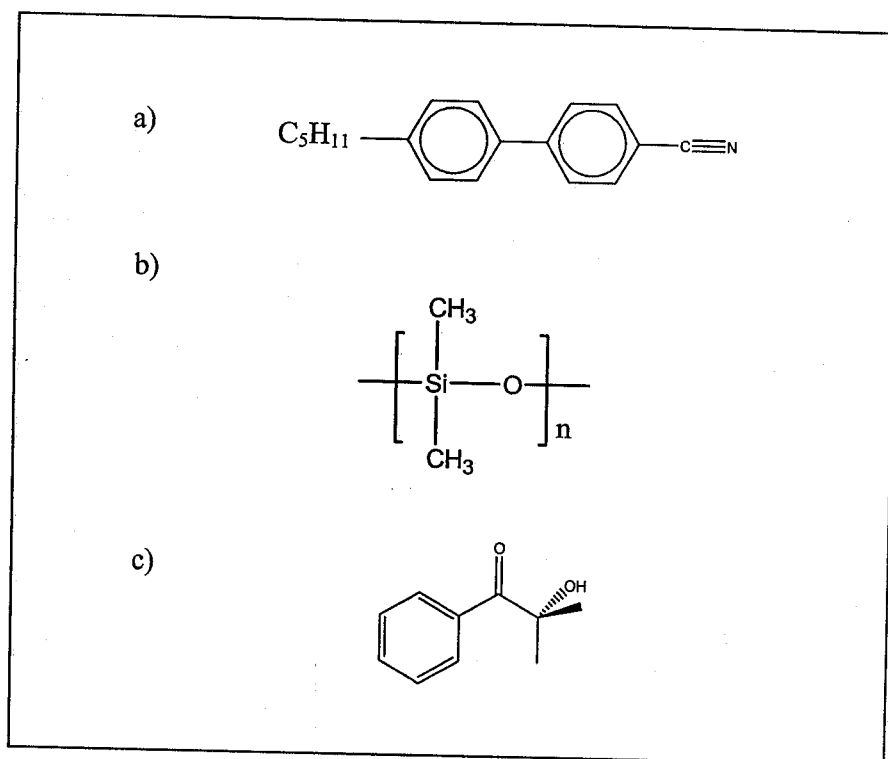


Figure IV.2 : Structure chimique a) de 5CB, b) de DMS-U21 et c) Darocur 1173 (2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propane-1-one).

De nombreuses études au sein de notre laboratoire, ont montré que le précurseur de la matrice pour l'élaboration de composites PDLC doit satisfaire principalement aux critères suivantes :

- ✓ Avoir une faible viscosité et former une solution homogène avec le cristal liquide, de préférence à température ambiante afin de faciliter la préparation.
- ✓ Etre composée de plusieurs fonctions réactives suffisamment sensibles pour effectuer une polymérisation. En particulier, cette propriété est respectée pour le cas des acrylates polyfonctionnels.
- ✓ Etre caractérisée par une structure chimique simple pour favoriser un contrôle facile et une bonne connaissance du mécanisme de polymérisation.

Dans ce chapitre, le monomère qui a été choisi pour cette étude est l'oligomère commercial appelé Polydimethylsiloxane à terminaison acryloxy (DMS-U21) provient de la compagnie ABCR Karlsruhe (Allemagne), qui semble remplir les différentes conditions citées précédemment. La structure chimique de cette oligomère est représentée sur la figure (IV.2.b). Nous l'avons utilisé sans purification. Dans la polymérisation sous UV (statique et dynamique), nous avons choisi 2% en masse de Darocur 1173 par rapport à la partie polymérisable.

D'un point de vue pratique la pesée des composants sur la balance a été réalisée dans une « salle rouge » de très faible luminosité pour les risques de dégradation du photo-amorceur et des fonctions acryliques. D'après avoir été pesés, les différents composants ont été mis dans un pilulier enrobé de papier aluminium pour le protéger de la lumière. Les piluliers ont été placés sur un agitateur mécanique pendant 12 heures afin d'obtenir une solution parfaitement homogène avant la polymérisation. Nous avons prélevé une quantité de 1g du mélange à l'aide d'une pipette pasteur et la verser dans le moule de téflon. On place l'ensemble dans la chambre de polymérisation étanche. On effectue un balayage d'azote de 5 minutes pour évacuer tout l'oxygène résiduel présent dans la chambre réactionnelle. Une fois cette opération effectuée, on place la chambre sous la lampe UV où se produira les réactions radicalaires de polymérisation et de réticulation. Ces réactions seront produites suite à l'adsorption d'un photon par le photo-amorceur Darocur 1173.

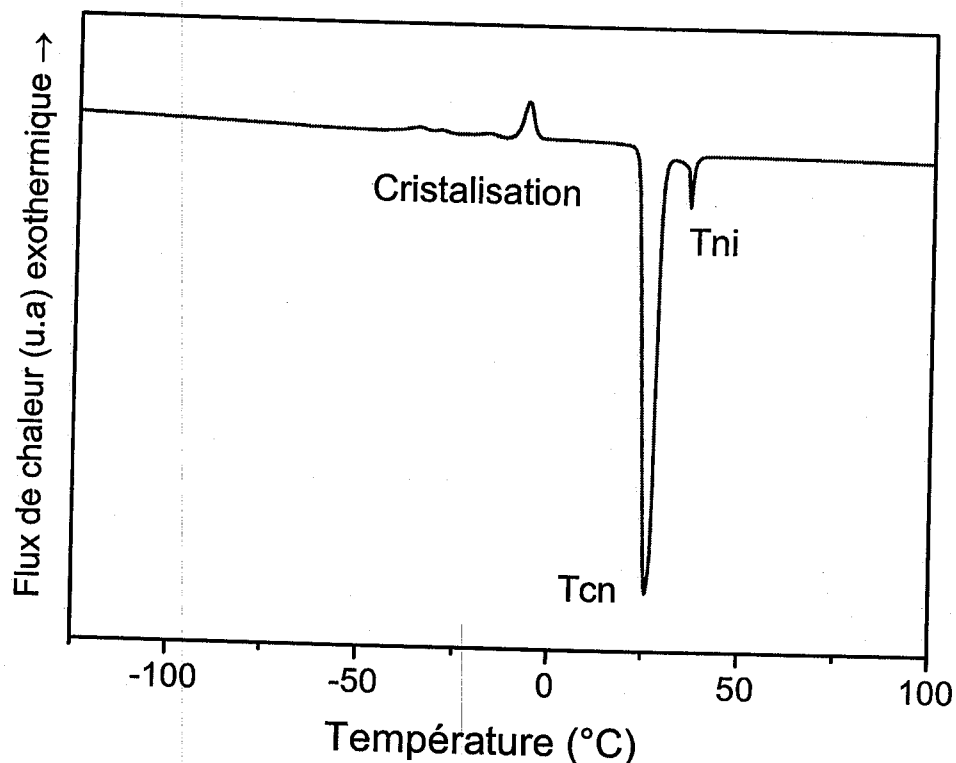


Figure IV.3 : Thermogramme du cristal liquide 5CB

Le temps nécessaire de polymérisation a été fixé suite à une étude par spectroscopie infrarouge qui sera décrite dans le paragraphe (V.2). Une fois la polymérisation terminée, l'échantillon qui était un liquide au départ s'est solidifié et est devenu élastomère (jaune transparent). Ce solide est extrait de la chambre de polymérisation puis du moule de téflon. Les pastilles obtenues ont une épaisseur de 1 millimètre et diamètre 27 millimètres figure (IV.6.C). Dans les différentes techniques que nous avons utilisées pour la caractérisation de ce matériau final, nous avons utilisé les pastilles sans modification. Nous avons découpé la pièce de la pastille avec les dimensions convenable avec la technique de caractérisation.

IV.3. Polymérisation radicalaire induite par rayonnement UV

Les films PDLC sont préparés par la méthode de séparation de phases induite par polymérisation sous rayonnement UV.

La méthode UV permet d'induire une polymérisation par voie radicalaire. Le rayonnement UV appartient aux rayonnements dits « électromagnétiques ».

IV.3.1. Dispositifs expérimentaux et source UV utilisés lors de l'étude

IV.3.1.1. Rayonnement UV dynamique

Il s'agit du Minicure MC4-300 de Primarc UV Technology. Le schéma de l'appareil est présenté sur la figure (IV.4). Pour ce dispositif d'irradiation, l'échantillon est placé sous le rayonnement considéré par un système de convoyeur par tapis roulant ou l'on peut faire varier la dose appliquée. Il est constitué d'une lampe à mercure. Un échauffement intensif d'électrode induit l'évaporation du mercure. Après quelques minutes, un arc s'établit et le tube émet le rayonnement UV. Il permet des mesures de doses comprises entre 0 et 5 000mW/cm².

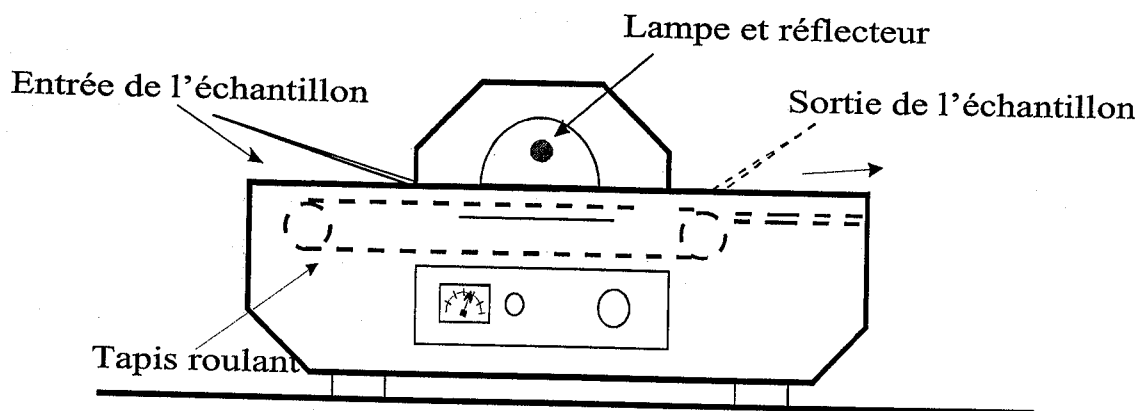


Figure IV.4 : Dispositif d'irradiation pour le rayonnement ultraviolet (Minicure MC4-300 de Primarc UV Technology)

IV.3.1.2. Rayonnement UV Statique

Le dispositif expérimental que nous allons utiliser dans la suite de ce chapitre pour la polymérisation des réseaux de polymères est constitué de deux éléments principaux. Le premier de ces éléments, représenté sur la figure (IV.5.a) est la chambre de polymérisation, ou chambre réactionnelle. Cette chambre est en fait constituée d'un boîtier en plastique recouvert d'une plaque de verre. La polymérisation radicalaire étant sensible à la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel, il est nécessaire d'inerté cette chambre par un flux d'azote. Deux trous ont donc été percés à cet effet et permettent, par l'intermédiaire de tuyaux en téflon, une circulation régulière d'azote au sein de la chambre.

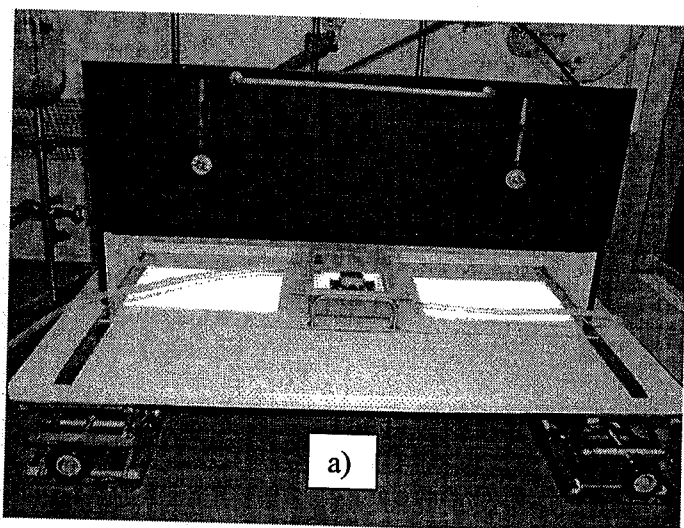
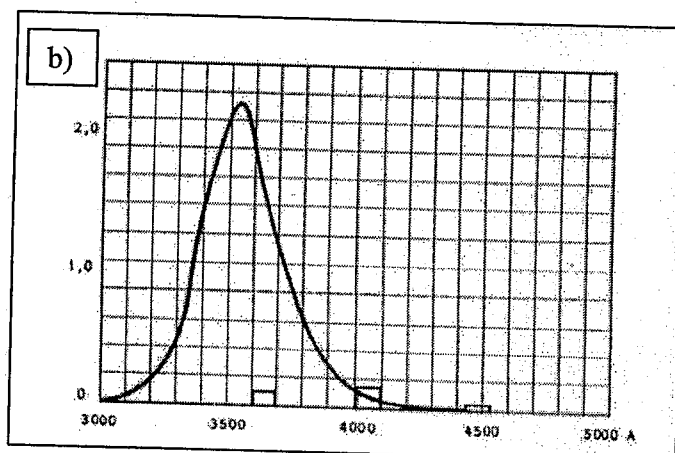


Figure IV.5 :
a) Dispositif expérimental utilisé pour la polymérisation induite par le rayonnement UV ; dispositif complet avec les deux lampes UV.



b) Spectre UV caractéristique de la lampe « Philips TL08 ».

Le porte-échantillon est un moule démontable composé de deux plaques de téflon, l'une pleine (plaque inférieure) et l'autre percée d'un trou de diamètre 27mm (plaque supérieure), assemblées l'une sur l'autre par l'intermédiaire de clips en métal et formant ainsi une sorte de moule (récipient) en téflon (figures (IV.6.a) et (IV.6.b)).

La source lumineuse utilisé dans ce chapitre est composé de deux lampes UV statiques de type « Philips TL08 » d'une longueur d'onde $\lambda=365$ nm et une intensité $I_0=1,5$ mW/cm². Le spectre UV caractéristique des lampes utilisées est donné dans la figure (IV.4.b). Ces deux lampes ont été placées côte à côte dans une structure en bois.

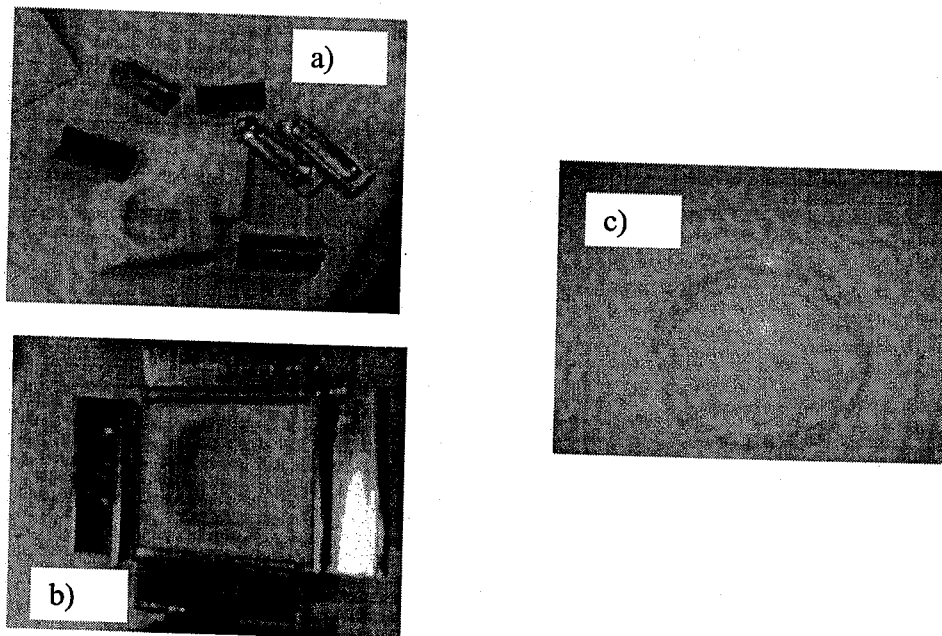


Figure IV.6 : Photographie de porte échantillon moule de téflon non assemblé a) et assemblé b), c) photographie d'un échantillon après polymérisation.

IV.4. Caractérisation par IRTF

La figure (IV.7) représente le suivi cinétique de la polymérisation du mélange DMS-U21/2 % Darocur1173 sous rayonnement UV en fonction de la dose cumulée d'irradiation appliquée. Les résultats montrés dans cette figure sont réalisées avec

un incrément de 6 mJ/cm^2 . Nous avons pu balayer la gamme de doses de 6 à 72 mJ/cm^2 .

Nous constatons que pour les premiers passages sous le rayonnement UV, le taux de conversion augmente progressivement. Au-delà de 40 mJ/cm^2 , nous avons atteint un plateau à environ 98% de conversion quelque soit la dose.

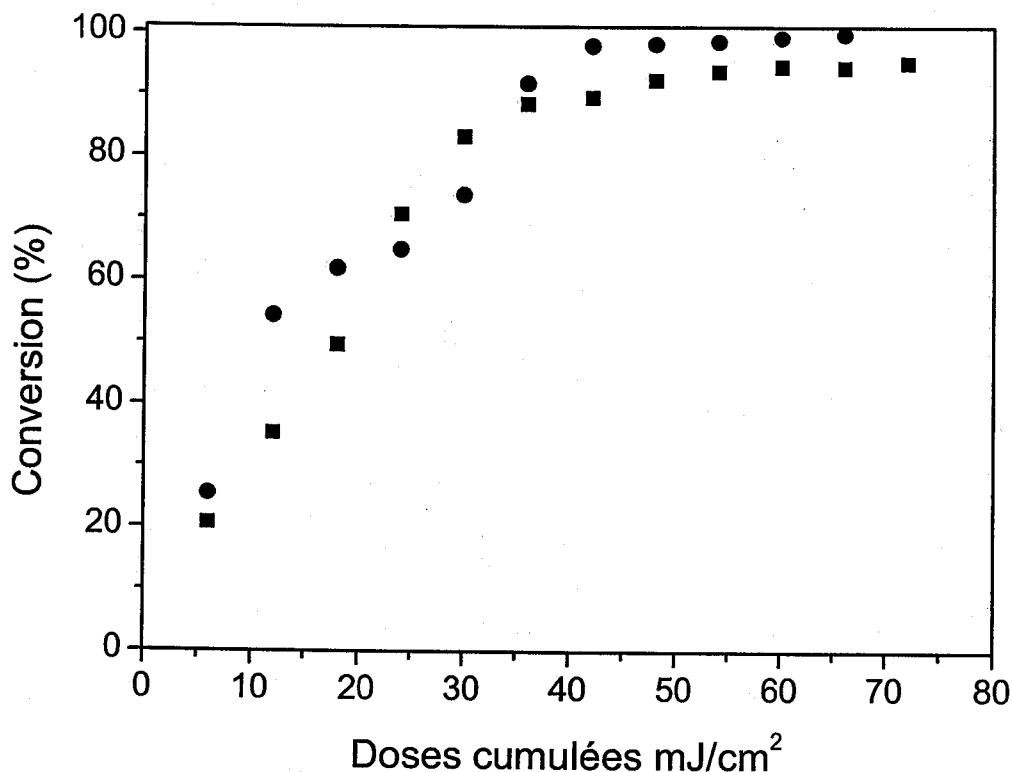


Figure IV.7 : Conversion en doubles liaisons du PDMS en fonction de la dose d'irradiation UV cumulée (incrément de dose appliquée 6 mJ/cm^2).

Dans la deuxième figure (IV.8), un autre incrément de dose a été utilisé (dose 12 mJ/cm^2). Les résultats ont été obtenus à l'aide de quatre échantillons préparés indépendamment afin de confirmer les données. Nous remarquons qu'à cet incrément de dose, une période d'induction a eu lieu, et ensuite la polymérisation se déroule normalement, jusqu'à environ 98% de conversion.

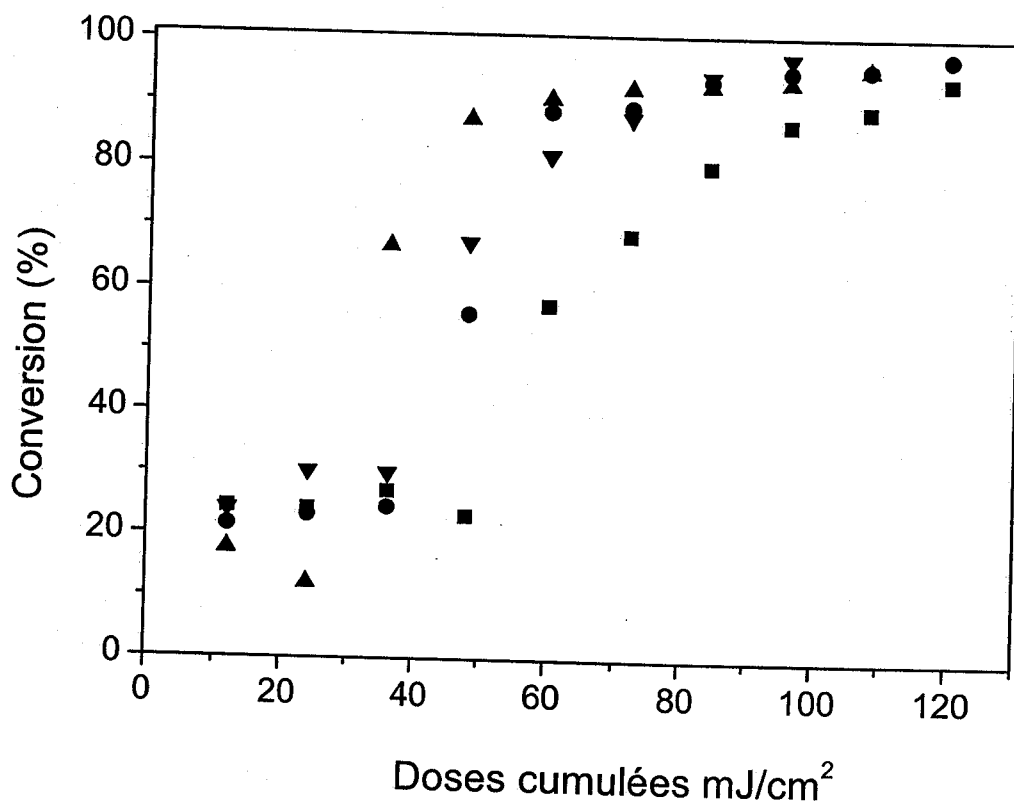


Figure IV.8 : Conversion en doubles liaisons du PDMS en fonction de la dose d'irradiation UV cumulée (incrément de dose appliquée 12 mJ/cm²).

IV.5. Caractérisation calorimétrique

La figure (IV.9) représente la variation de la température de transition nématique-isotrope (T_{NI}) en fonction de la teneur en 5CB. Nous constatons deux régions différentes : une zone nématique+isotrope (N+I) en dessous des points expérimentaux et une zone isotrope (I) au dessus de ces points. La zone N+I correspond à la présence des domaines de cristal liquide en phase nématique entourés par le monomère qui représente la phase isotrope. Au-dessus des points expérimentaux, le monomère et le cristal liquide sont complètement miscibles et forment une seule phase isotrope. Nous remarquons une diminution de

T_{NI} en ajoutant du monomère. Des valeurs plateaux sont obtenues entre 30 et 80 % de 5CB.

L'allure de la courbe dépend du monomère, de par sa structure chimique et de sa masse moléculaire.

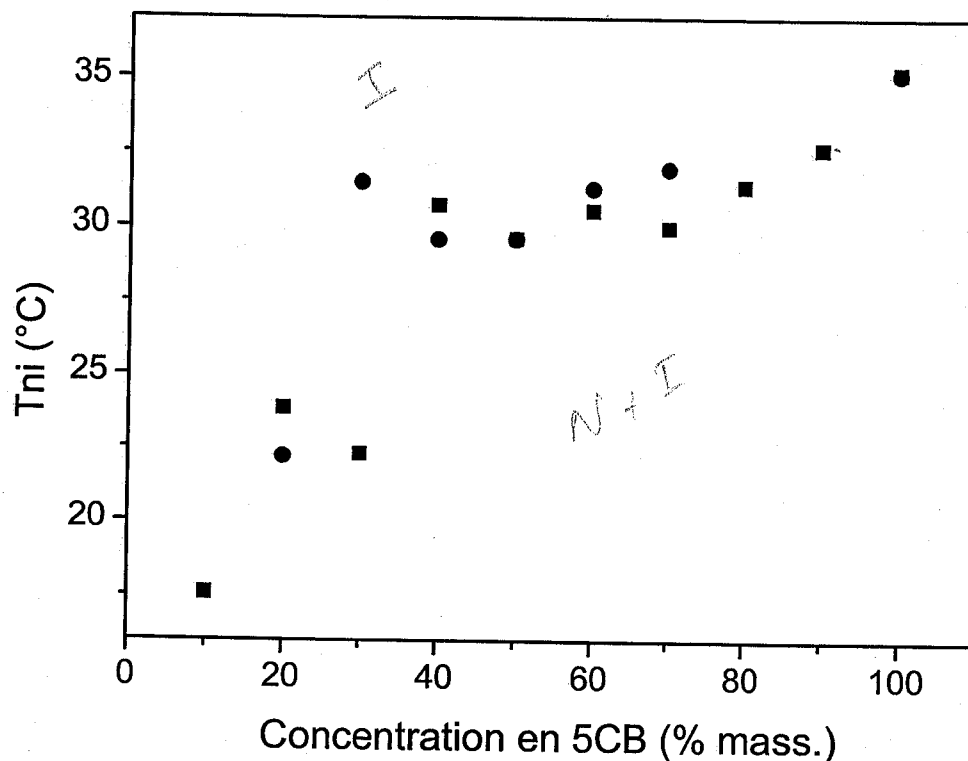


Figure IV.9 : Evolution de la température de transition T_{NI} du cristal liquide dans le système DMS-U21 / 5CB. Les losanges correspondent au premier échantillon et les carrés au deuxième échantillon.

En effet, la différence des structures entre le monomère et le cristal liquide entraîne une augmentation des interactions. Le même phénomène est observé si les chaînes sont assez longues.

Nous remarquons également que pour les faibles concentrations 0 %-20 % de cristal liquide, celui-ci est complètement dissout à la température ambiante ce qui explique la chute de la T_{NI} .

La figure (IV.10) représente la variation de la température de fusion en fonction de la teneur en 5CB. Nous avons une forte augmentation de la température de fusion pour une faible variation de la concentration en cristal liquide essentiellement entre 10% et 20%. Au delà, la température de fusion reste constante et donne lieu à un plateau. Nous pouvons remarquer que cette courbe et la courbe précédente ont la même allure et que par une translation de l'axe des ordonnées, elles seront superposables. Nous avons donc une variation de T_f en fonction de la composition du système.

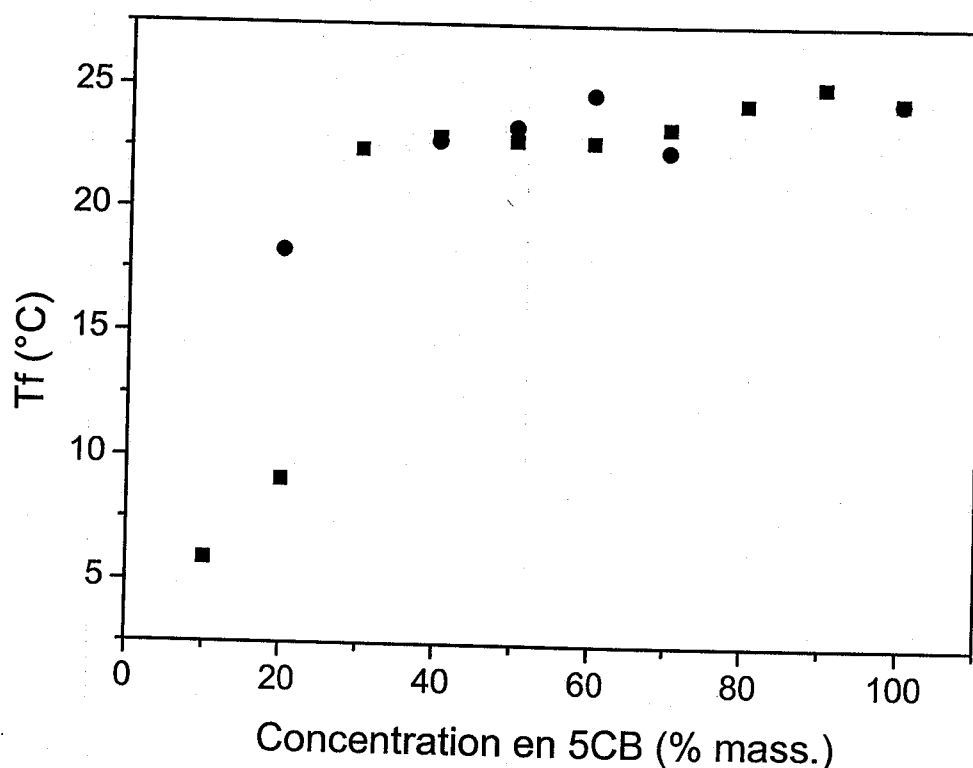


Figure IV.10 : Evolution de la température de transition T_f du cristal liquide dans le système DMS-U21 / 5CB.

Le graphe (IV.11) nous montre l'évolution de température de la transition vitreuse T_g en fonction la concentration en 5CB. On s'aperçoit que l'évolution de la T_g semble linéaire en faisant varier la composition en cristal liquide, ceci jusqu'à une concentration de 80% en 5CB. Au-delà on obtient une légère augmentation de T_g .

Autrement dit, toutes ces transitions vitreuses sont à environ un degré en dessous de la T_g du cristal liquide pur. ($T_g = -67^\circ\text{C}$)

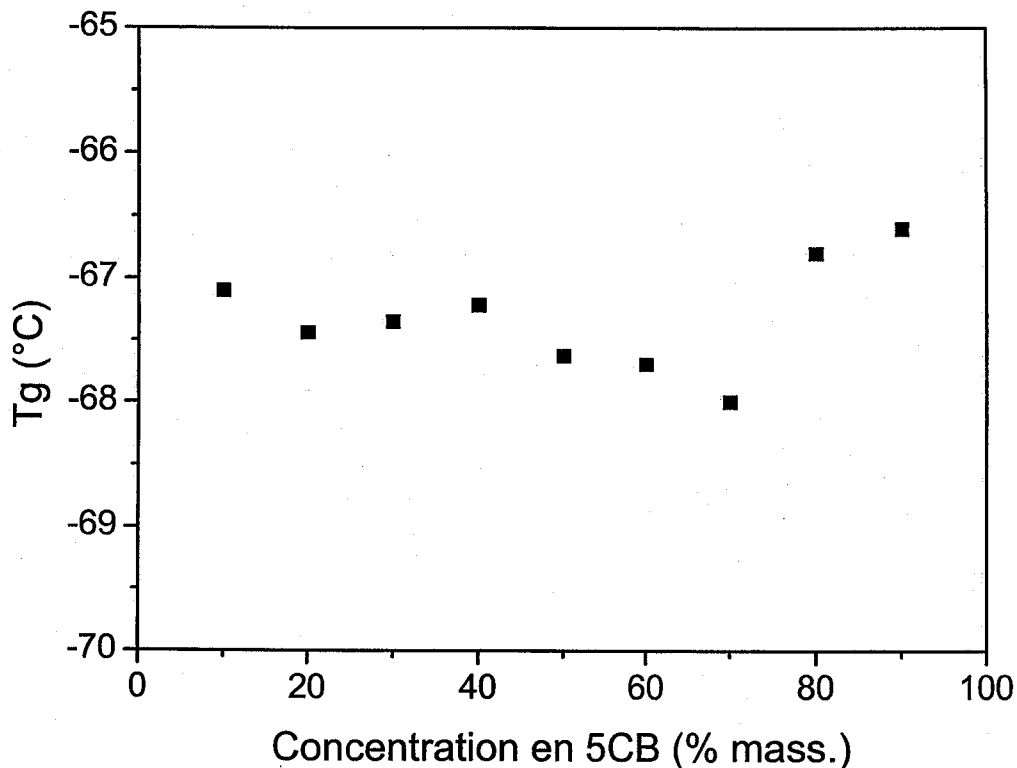


Figure IV.11 : Evolution de la température de transition vitreuse T_g du cristal liquide dans le système DMS-U21 / 5CB.

Sur la figure (IV.12) nous avons tracé la variation de l'enthalpie ΔH_{ni} en J/g, déterminée à la température de transition nématique-isotrope de la phase cristal liquide, en fonction de la concentration en 5CB. Une augmentation quasi-linéaire de ΔH_{ni} a été trouvée en augmentant la concentration du cristal liquide, en accord avec la littérature.

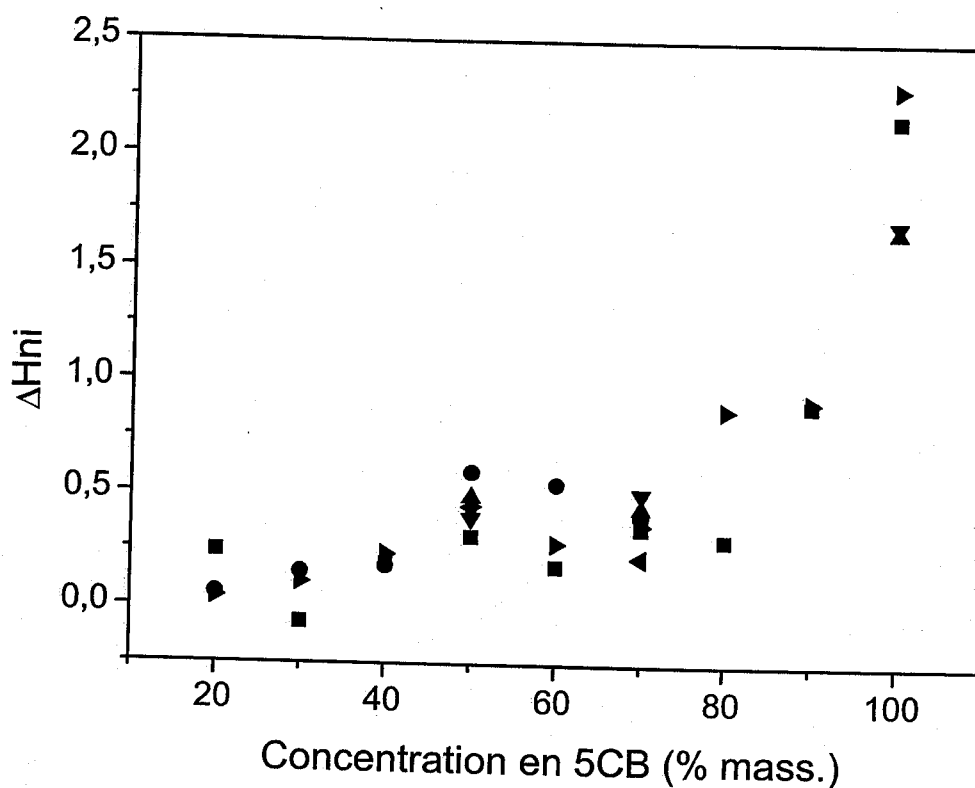


Figure IV.12 : Variation de ΔH_{ni} en fonction de la concentration en 5CB dans le système DMS-U21 / 5CB. Les symboles représentent les résultats différents échantillons.

IV.6. Caractérisation par microscopie optique

Afin de comparer, les résultats de la variation de la T_{NI} en fonction de la teneur en cristal liquide obtenus par DSC, nous avons tracé le diagramme de phase sur la figure (IV.13).

La première des choses à savoir, c'est que l'étude par la DSC et MOP sont complémentaires. En effet, les caractérisations par DSC semblent moins sensibles à certains événements qui ont été observés en optique. Ceci s'explique par le fait que la DSC est sensible aux changements énergétiques, alors qu'avec la MOP, on observe en plus les transitions qui ont lieu sans changement d'énergie.

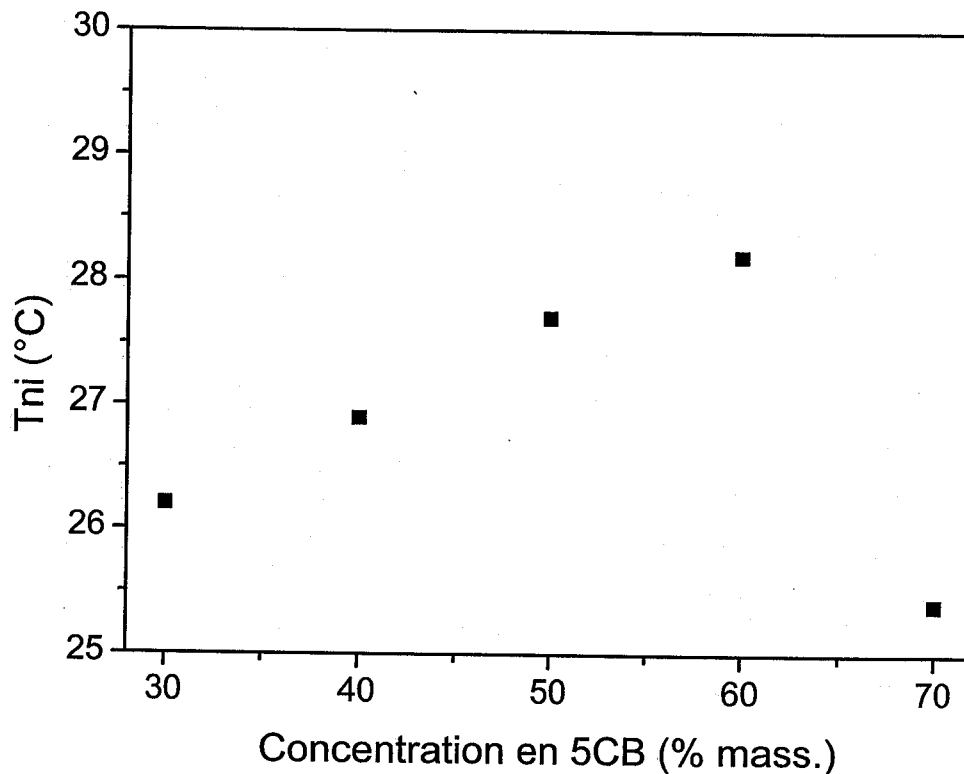


Figure IV.13 : Evolution de la température de transition T_{Ni} du cristal liquide dans le système DMS-U21 / 5CB (MOP).

Nous remarquons que l'augmentation de la T_{Ni} mesurée par la DSC est nettement plus faible que celle observée en MOP suivant la concentration en cristal liquide. L'allure des courbes des températures de transition nématique-isotrope obtenues en MOP et en DSC est différente. Nous constatons qu'à 70% de 5CB, la température de passage dans la zone isotrope est proche de la température ambiante.

On en déduit que le système 70% 5CB/DMS-U21 serait le mieux adapté à la préparation de film PDLC.

IV.7. Caractérisation par spectroscopie diélectrique

Etudes des propriétés dynamiques du PDMS polymérisé sous irradiation UV statique, utilisant la spectroscopie diélectrique et l'analyse mécanique dynamique. Le

diagramme DSC du PDMS montre une très faible température de transition vitreuse T_g vers -105°C figure (IV.14).

Pour les mesures diélectriques, nous avons refroidi l'échantillon à partir de la température ambiante jusqu'à -140°C puis chauffé jusqu'à 80°C prenant des mesures chaque 5°C .

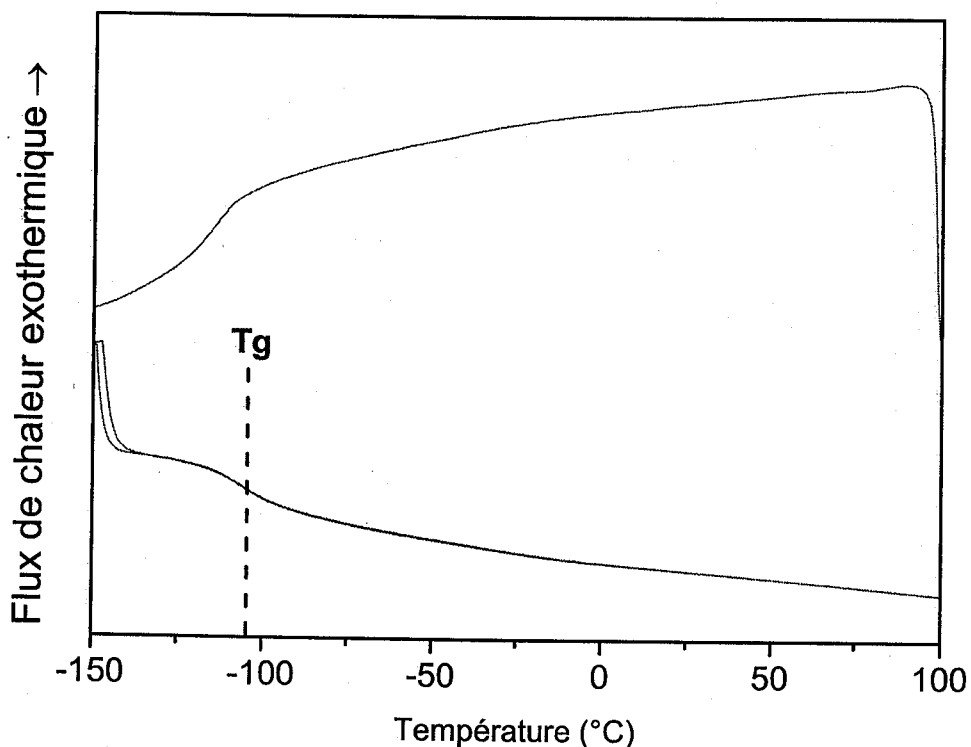


Figure IV.14 : Thermogramme du PDMS.

Nous avons reporté sur la figure (IV.15) la réponse diélectrique du PDMS dans l'intervalle de température de -110°C à 80°C avec un pas de 10°C sur une plage de fréquence allant de 0.1 Hz à 10^6 Hz .

Concernant la permittivité réelle ϵ' , nous avons trouvé une valeur pratiquement constante sur toute la gamme de fréquence pour chaque température. Cette valeur varie de 3,7 à 5,6 dans la gamme de température de -110°C à -20°C . À des températures supérieures à -25°C , la permittivité réelle présente une

augmentation d'une pente croissante avec la température d'une valeur allant jusqu'à 25 à température 80°C dans la gamme de faibles fréquence (inférieures à 10 Hz). La permittivité réelle reste toujours constante sur tout le reste de la gamme de fréquence (de 10 à 10⁶ Hz) pour chaque température.

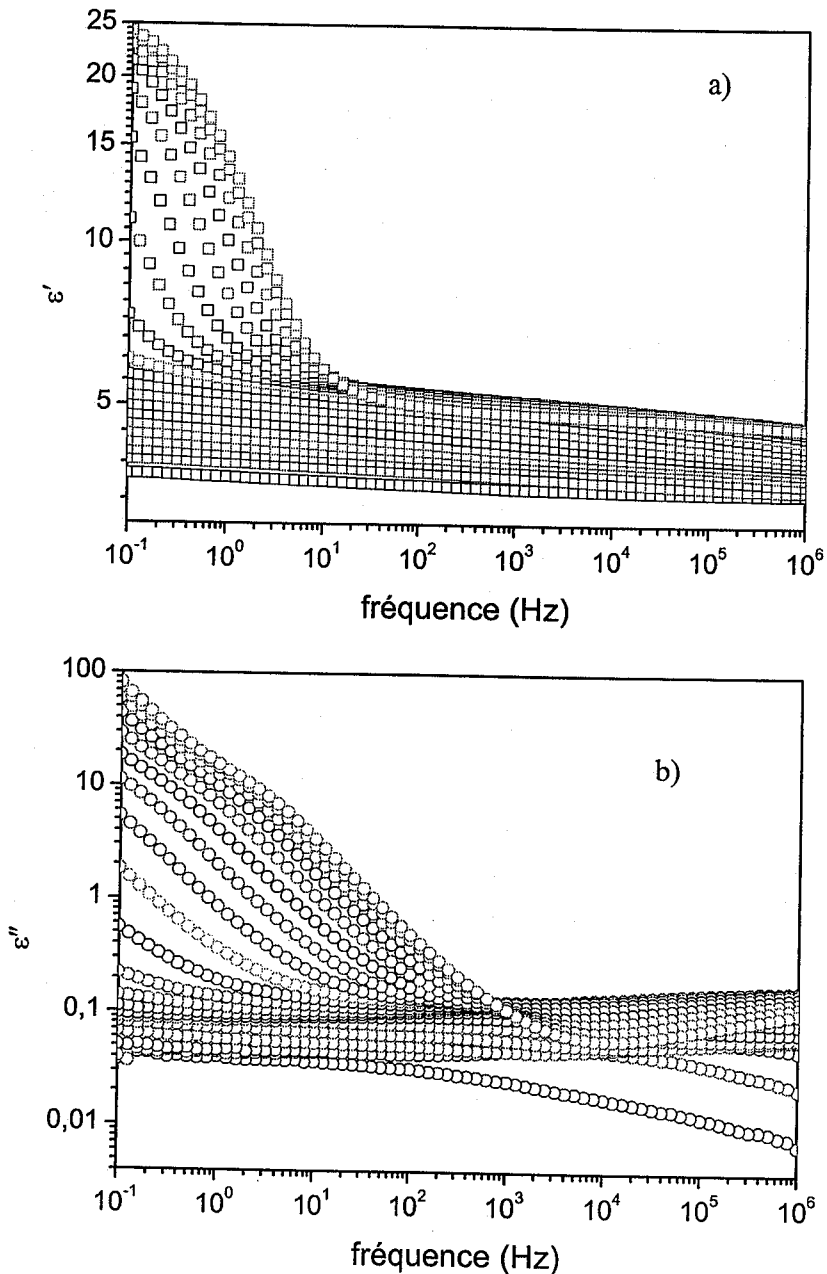


Figure IV.15 : Variation de la permittivité réelle ϵ' a) et de facteur de perte de la permittivité ϵ'' b) du PDMS en fonction de la fréquence pour différentes températures de -110°C à 80°C avec un pas de 10°C.

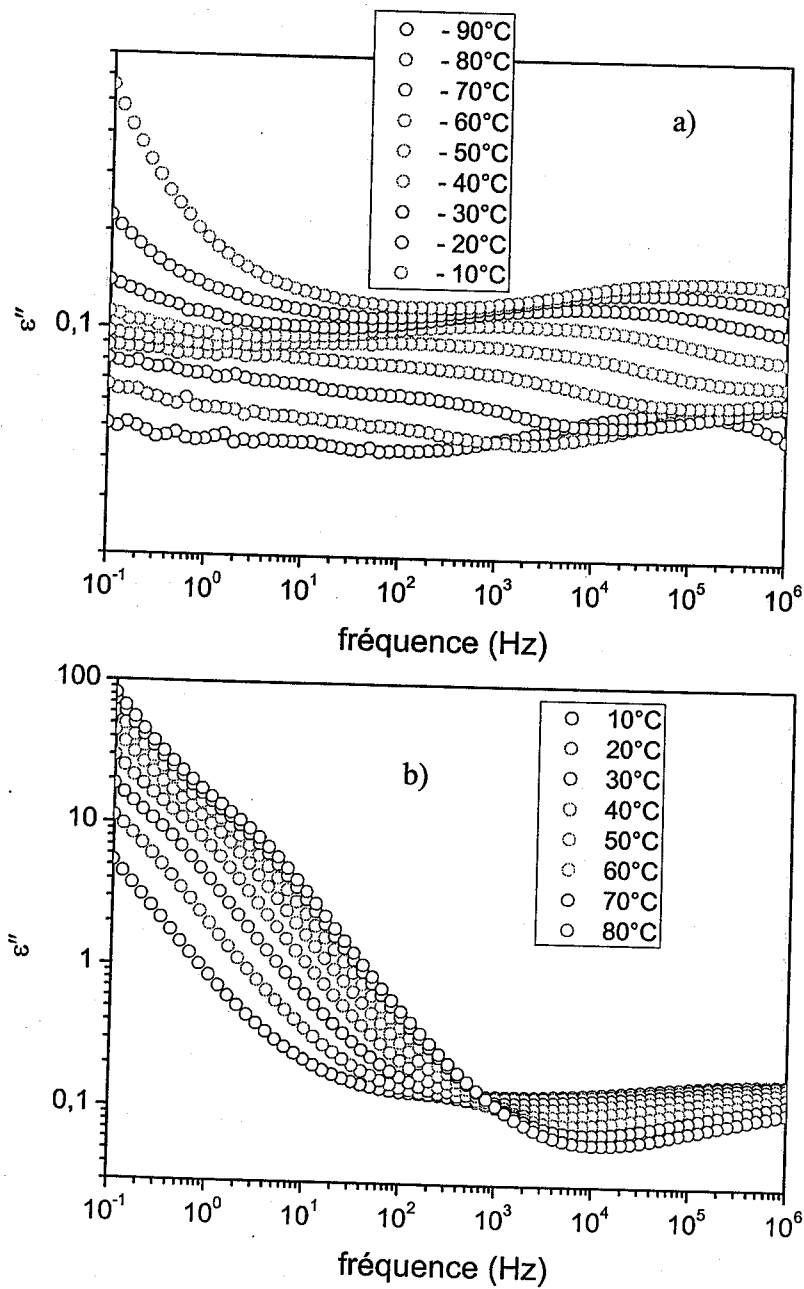


Figure IV.16 : Variation de facteur de perte de la permittivité ϵ'' du PDMS en fonction de la fréquence dans l'intervalle de température de -90°C à -10°C a) et de 10°C à 80°C b).

Concernant l'évolution des pertes ϵ'' , elles peuvent être discutées en 2 zones :

- Aux faibles températures dans l'intervalle de -100°C à -10°C , la variation du facteur de perte ϵ'' en fonction de la fréquence présente un large pic à la fréquence 10^2 Hz qui se déplace vers les hautes fréquences augmentant la température. Ce pic peut être attribué au processus de relaxation α puisque nous sommes près de la température de transition vitreuse T_g .
- Aux températures supérieures à 10°C , nous pouvons distinguer deux zones de fréquences. La fréquence limite entre ces deux zones est de 10^3 Hz où il y a un sort de nœud qui se forme entre les différentes courbes.

Aux faibles fréquences, les pertes augmentent fortement avec la diminution de la fréquence. Dans ces basses fréquences nous avons la contribution de la conductivité-dc ou l'évolution suit une loi de puissance avec un facteur de puissance proche de 1, en plus d'un processus lent qui suit aussi une loi de puissance mais avec un facteur de puissance plus faible.

A des hautes fréquences nous avons la continuité du shift et disparition du pic correspondant au processus α .

Nous allons par la suite dans le chapitre V utiliser le monomère DMS-U21 comme agent réticulant dans la synthèse des réseaux polymère avec différentes architectures.

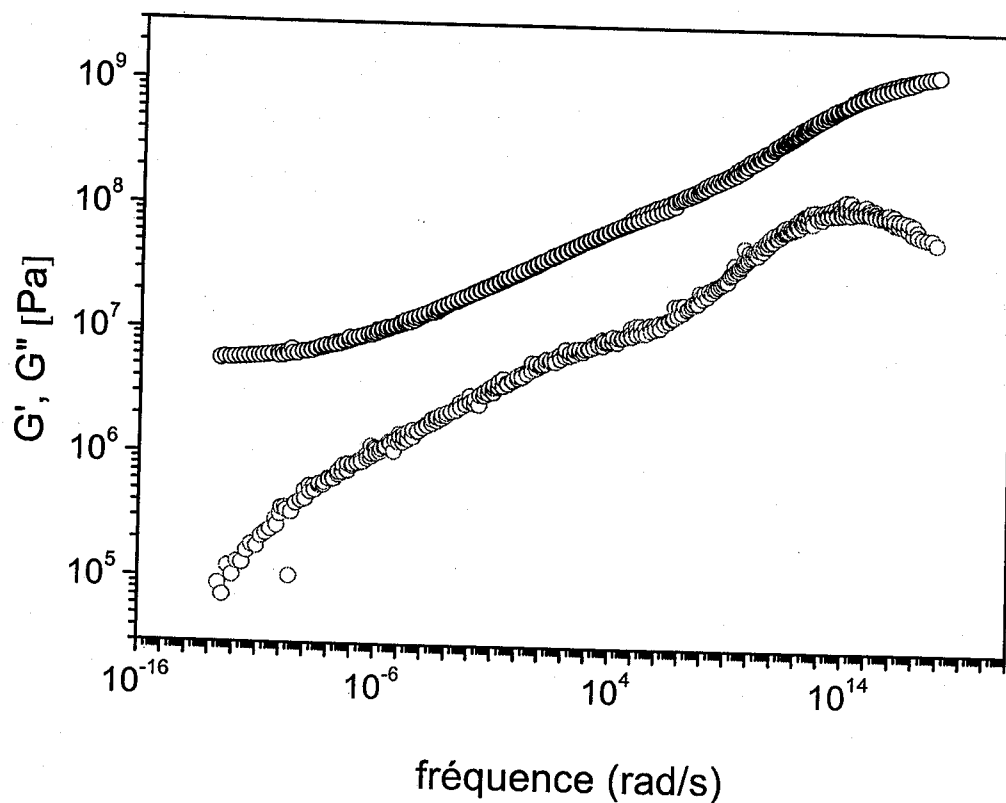
IV.8. Caractérisation par analyse mécanique dynamique

Nous avons utilisé la technique expérimentale décrite dans le chapitre précédent pour étudier les phénomènes de relaxation qui peuvent intervenir dans le PDMS et de les comparer avec les résultats de spectroscopie diélectrique.

Les modules élastiques et de pertes sont proportionnels à l'énergie respectivement stockée ou dissipée à chaque cycle par unité de volume. La valeur mesurée est donc directement reliée au volume de l'éprouvette qui n'est pas parfaitement bien connu. De plus, la dilatation de l'éprouvette entraîne une variation systématique du module entre chaque expérience, et les courbes G' et G'' sont donc systématiquement décalées verticalement. La construction d'une courbe maîtresse de module demande donc l'application d'un glissement horizontal d'une part, puis d'un glissement vertical

pour corriger les effets de dilatation. En revanche cette dépendance en volume disparaît dans les variations de $\tan\delta$ qui est simplement égal au rapport des énergies stockées et dissipées.

En conséquence les courbes de maîtresse ont été construites de la manière suivante : les coefficients de glissement horizontaux a_{T/T_0} sont déterminés par construction de la courbe maîtresse $\tan\delta$. Ces coefficients de glissement horizontaux sont appliqués aux courbes G' et G'' . Nous avons ensuite mesuré avec précision la valeur absolue des modules pour plusieurs températures données. Finalement, nous avons ajusté les courbes maîtresses sur ces mesures, à l'aide de glissements verticaux.



Courbe IV.17 : La courbe maîtresse de G' (en Pa) et G'' (en Pa) pour le PDMS.

Sur la figure (IV.17) qui constitue la courbe maîtresse de PDMS-U21, nous représentons la variation du module G' (en Pa) et du module de perte G'' (en Pa) en

fonction de la fréquence. L'intervalle de température utilisé est compris entre -114°C et 30°C . Nous avons choisi -56°C comme une température de référence.

Le fait que la T_g du PDMS soit très basse, est synonyme de très faible coefficient de frottement monomère et donc, faible résistance mécanique aux grandes déformations.

La variation du module de perte peut être discutée selon trois zones. Aux hautes fréquences, vers 10^{14} rad/s, nous avons un pic de relaxation qui est généralement dans la littérature liée au processus de relaxation α , aux faibles fréquences les chaînes linéaires du PDMS se glissent et nous avons la zone d'écoulement, entre ces deux zones notre polymère ne présente pas un plateau caoutchoutique, mais nous remarquons un petit pic qui peut être dû aux relaxations des branchement ou bien des monomères restants sans polymérisation. Ce qui est en accord avec les résultats de spectroscopie diélectrique où nous avons repéré deux processus de relaxation le processus α et un processus lent.

Références :

- [1] L. Caretet, J. M. Pouchol, Silicones, dans : traité plastiques et composites : Techniques de l'ingénieur, A3475, 1-18 (2001).
- [2] P. R. Dvonic, R. W. Lenz, Polysiloxanes, in : High temperature siloxane elastomers, Basel : Huthing & Wepf. 25-83 (1990).
- [3] S. J. Clarson, K. Dodgson and J. A. Semlyen, *Polymer*, 26, 930-934 (1985).
- [4] J. N. Paquien, Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2003).
- [5] H. Adachi, K. Adachi, Y. Ishida and T. Kotaka, *Polymer Physics Edition*, 17, 851-857 (1978).

Chapitre V :

Caractérisation des réseaux polymères contenant des cristaux liquides

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse et la caractérisation du système Poly (n-Butyl Acrylate) linéaire (sans l'utilisation d'un agent réticulant) et le PnBA réticulé. Dans le cas des réseaux PnBA, nous avons utilisé différents agents réticulants afin de varier l'architecture et la structure des réseaux PnBA obtenus et par conséquent leurs capacités de rétention des solvants. Par la suite, nous allons synthétiser des réseaux PnBA contenant un solvant anisotrope « cristal liquide ». Cette synthèse sera effectuée par deux méthodes, la première consiste à incorporer un cristal liquide dans le mélange initial et de polymériser sous rayonnement UV l'ensemble, tandis que la seconde consiste à gonfler les réseaux polymères (après polymérisation) dans un cristal liquide.

Par ailleurs, nous étudions la dynamique du PnBA linéaire, du PnBA réticulé, et du PnBA réticulé contenant un cristal liquide. Nous allons discuter l'effet de la température, l'architecture du réseau PnBA, le type et de la quantité de cristal liquide à l'intérieur du réseau PnBA sur les différents processus de relaxation qui peuvent se produire dans nos systèmes. Les techniques de caractérisation que nous allons employer ici sont, la spectroscopie diélectrique et l'analyse mécanique dynamique, nous allons déterminer la température de transitions vitreuse et la comparer avec celle trouvée par la DSC.

V.1. Matériaux

Au cours de ce travail, nous avons utilisé des monomères acryliques de fonctionnalités différentes afin de synthétiser des polymères linéaires et des réseaux polymères avec différentes architectures.

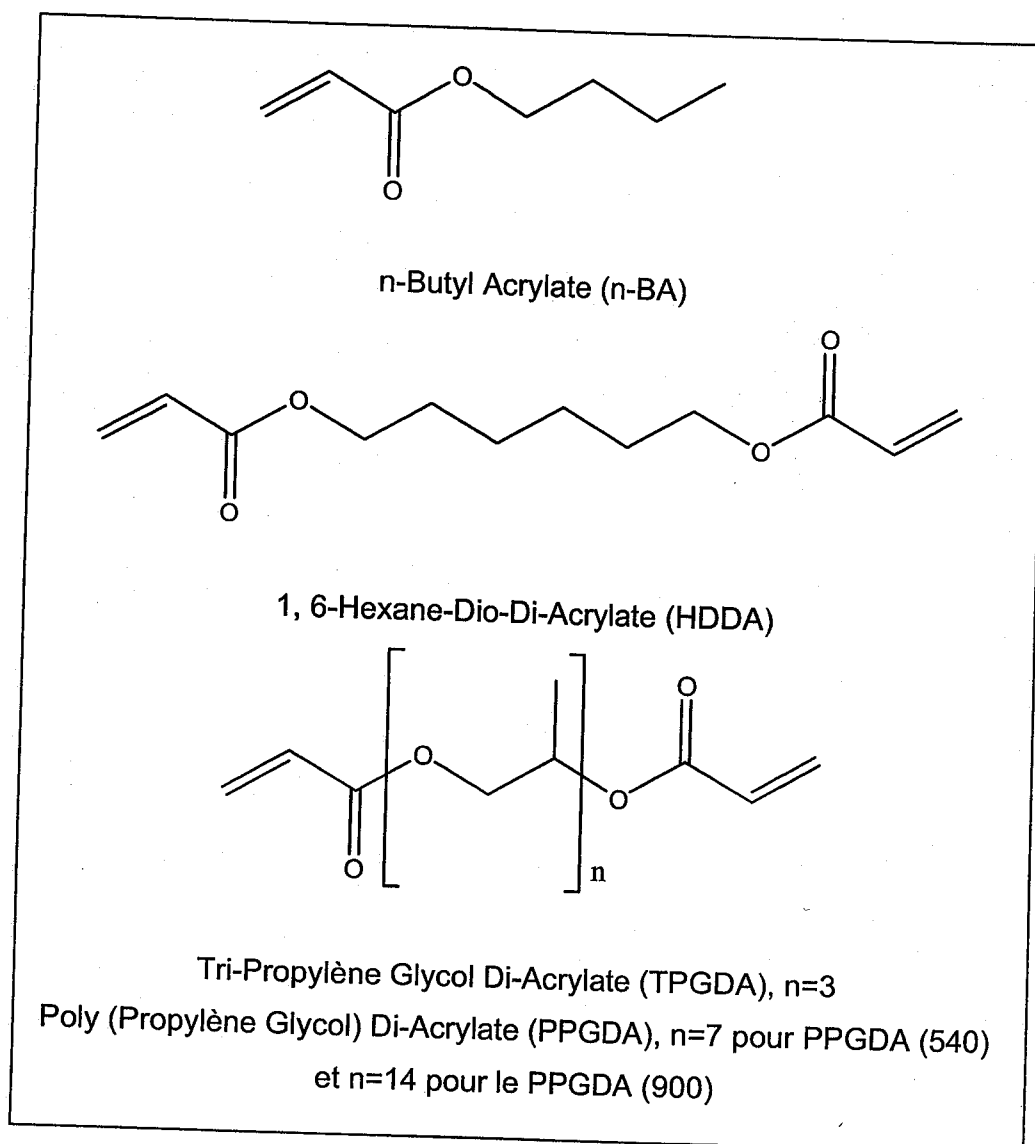


Figure V.1 : Formules chimiques des monomères utilisés, n-BA, HDDA, TPGDA, et PPGDA

Nous avons choisi comme monomère monofonctionnel le n-Butyl Acrylate (n-BA) et comme agent réticulant nous avons utilisé différents di-fonctionnels :

- Hexane-Diol Di-Acrylate (HDDA),
- le Tri-Propylène Glycol Di-Acrylate (TPGDA) obtenu par Gray Valley (France),
- le poly (Propylène Glycol) Di-Acrylate (PPGDA) deux masses moléculaire différentes ont été utilisées 540 et 900 g/mol.

Le photo-amorceur utilisé est le 2-hydroxy-2-méthyle-1-phényle-propane-1-one (Darocur 1173), sa fraction massique est maintenue constante (0,5 % en masse).

Tous les monomères ont été utilisés sans purification. Sur la figure (V.1), nous avons représenté la structure chimique des monomères. La structure du photo-amorceur est présentée dans le paragraphe (VI.2) (figure (VI.2.c)).

Nous avons utilisé différentes quantités de l'agent réticulant, dans le but de préparer plusieurs réseaux possédant différents degrés de réticulation. La fraction massique du photo-amorceur a été maintenue constante.

Nous allons également utiliser deux types de cristaux liquides. Le cristal liquide 5CB décrit dans le paragraphe (VI.2) (figure (VI.2.a)). C'est un des constituants du deuxième cristal liquide commercial E7 fourni par Merck KG Darmstadt (Allemagne). Ce cristal liquide est largement utilisé dans l'élaboration des composites polymères/cristaux liquides. Il est caractérisé par une biréfringence élevée ($\Delta n=0.22$; $\lambda=632.8$ nm, $T=25^\circ\text{C}$) et reste en phase nématique entre -20°C et 59.5°C , ce qui permet de l'utiliser dans une large gamme de température. Au-dessus de 60°C , le mélange devient isotrope.

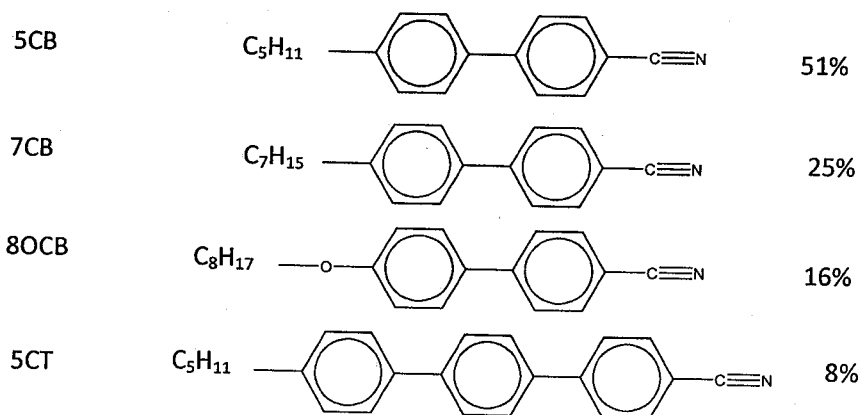


Figure V.2 : Composition du mélange nématique E7.

Sur la figure (V.3) nous représentons le thermogramme du E7. L'Analyse calorimétrique AED montre deux événements thermiques importants, une transition vitreuse à -63.4°C et une transition nématique-isotrope à 59.5°C . La structure chimique et la composition massique de chaque constituant dans le mélange E7 est présenté sur la figure (V.2).

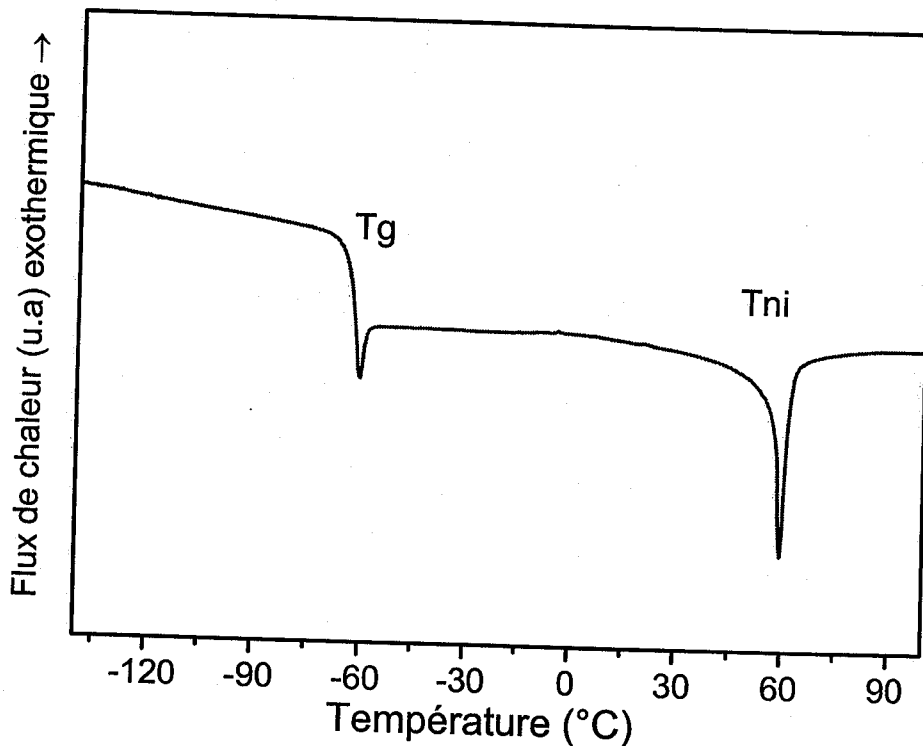


Figure V.3 : Thermogramme du cristal liquide E7.

Etant donné que les constituants du mélange précurseur sont liquides à température ambiante, nous avons choisi de réaliser la synthèse en masse, c'est-à-dire sans l'ajout de solvants. Les différentes étapes de la synthèse sont décrites dans le paragraphe (IV.2).

V.2. Suivi de la polymérisation par spectroscopie infrarouge

Les cellules à analyser sont préparées suivant l'état physique du matériau à analyser à température ambiante. Pour les matériaux liquides à température

ambiante, on utilise souvent deux faces NaCl transparentes en infrarouge. Le matériau est mis en sandwich entre deux faces.

Afin d'éviter le problème d'évaporation du mélange entre le temps de préparation et de la mesure en infrarouge, nous avons préféré fermer la cellule à l'aide d'un film Polyéthylène téréphtalate (PET) d'une épaisseur 0.013 mm. Pour la suite des synthèses, l'irradiation se fera directement sur le mélange précurseur et par conséquent, la feuille PET ne sera pas utilisée. Il est donc utile de connaître l'effet de la feuille PET sur la dose UV reçue par le mélange. Ainsi, dans la figure (V.4), nous présentons la variation de la dose UV à l'aide d'un dosimètre, une fois sans PET et une autre fois en mettant une feuille PET sur le détecteur du dosimètre, nous avons répété deux fois chaque mesure.

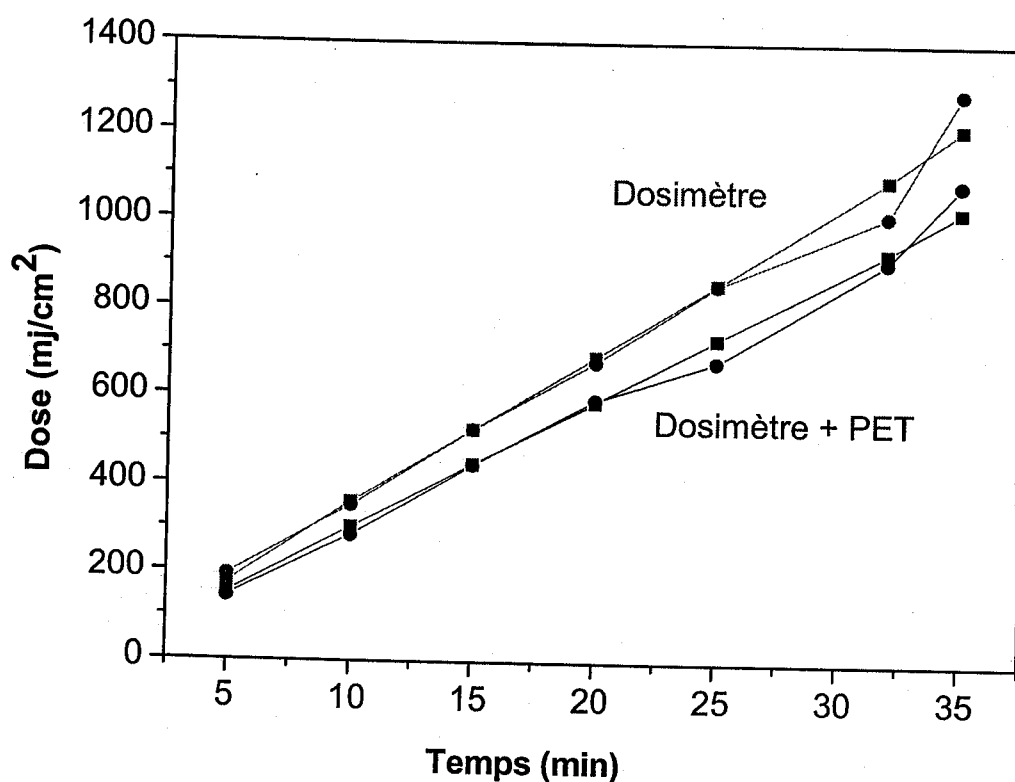


Figure V.4 : Variation de la dose UV en fonction de temps (avec et sans feuille Polyéthylène téréphtalate (PET) d'une épaisseur 0,013mm).

Notons qu'il est possible de suivre par spectroscopie infrarouge la disparition des bandes d'absorption de la double liaison acrylique à 810 et à 1637 cm^{-1} . Dans ce travail, nous avons choisi de suivre la bande d'absorption à 810 cm^{-1} . Sur la figure (V.5) est représenté un agrandissement de la zone entre 795 et 825 cm^{-1} , nous remarquons la diminution de la bande caractéristique des acrylates, située à 810 cm^{-1} , correspondant aux doubles liaisons acryliques présentes dans le monomère.

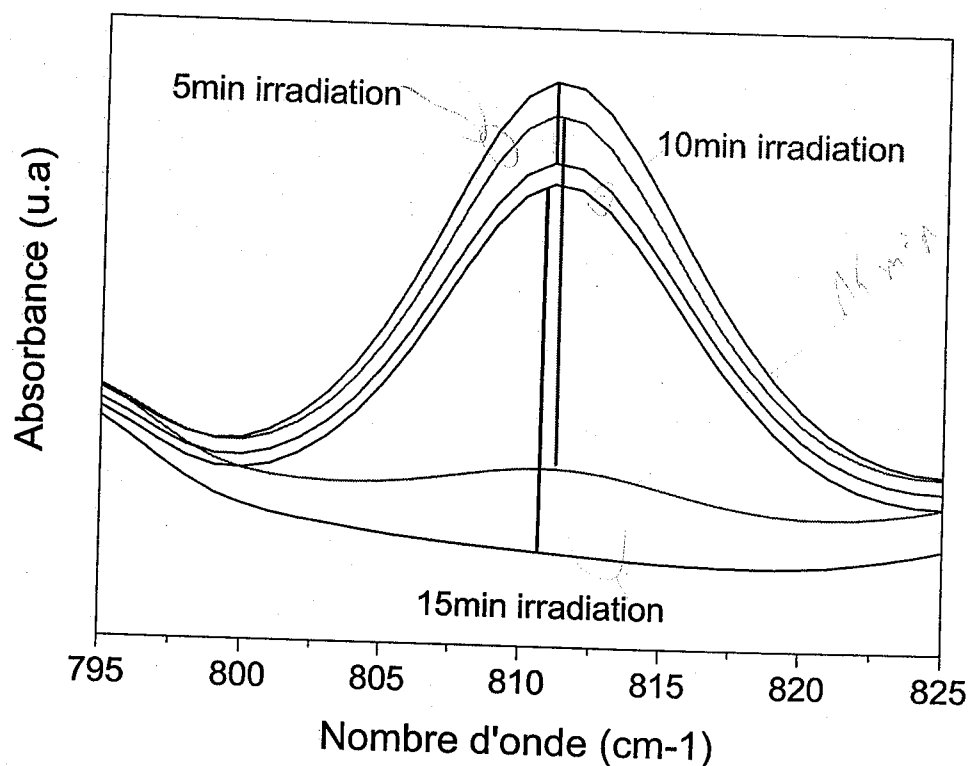
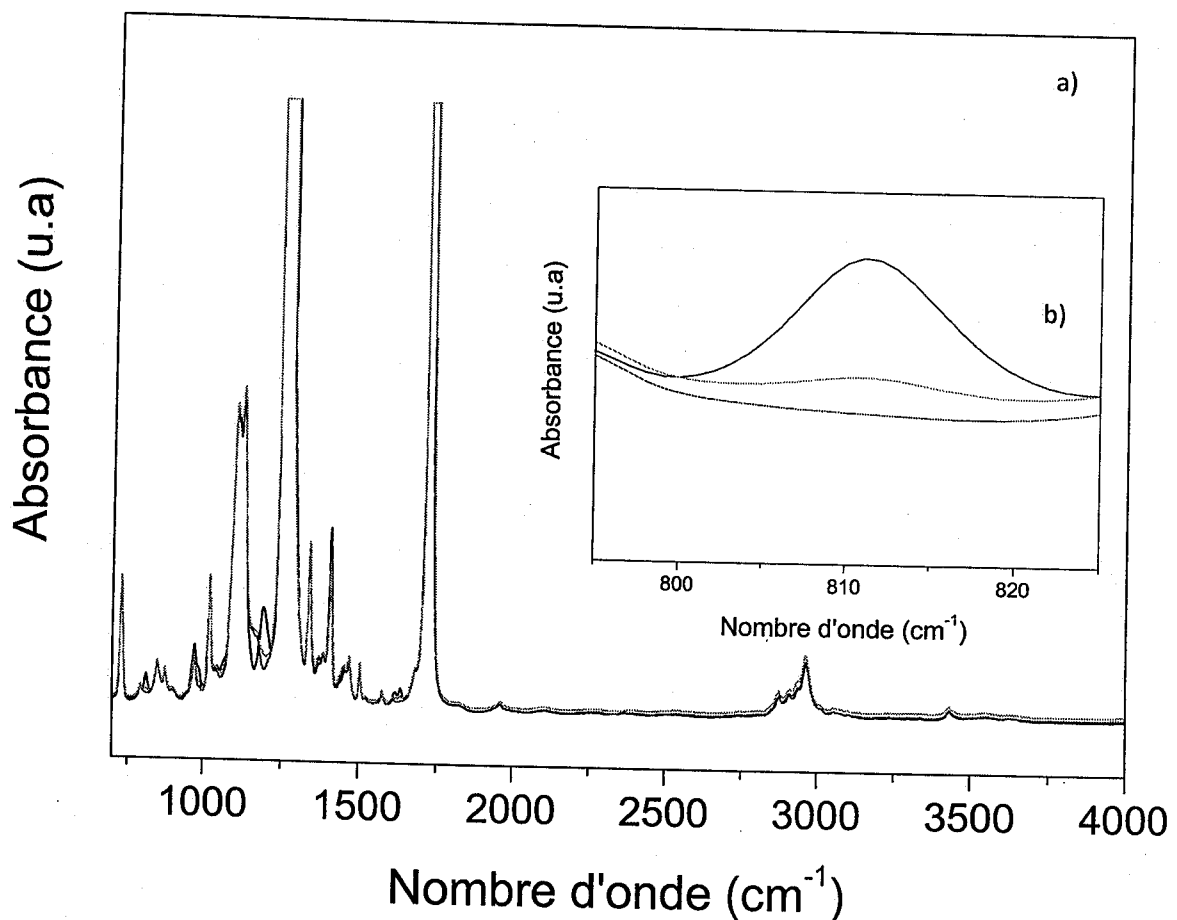


Figure V.5 : Agrandissement de la bande à 810 cm^{-1} de trois échantillons de PnBA avant et après irradiation avec différents temps d'irradiation (5, 10 et 15 minutes).

Nous avons préparé trois échantillons, chaque couleur sur la figure (V.5) représente un échantillon avant et après polymérisation, nous avons exposé les trois échantillons sous irradiation UV pendant trois différents temps, 5, 10 et 15 minutes,

pour chaque cas nous avons enregistré le spectre infrarouge avant polymérisation, et une analyse infrarouge après la polymérisation. Un temps d'irradiation plus long i.e. une dose UV plus importante, avec augmentation de la dose, implique une consommation croissante de ces doubles liaisons par la polymérisation.

La combinaison des deux résultats présentés sur les deux figures (V.4) et (V.5), nous permet de décider de prendre le temps d'irradiation 15 minutes comme un temps d'irradiation dans tous nos expériences avec le PnBA.



V.3. Caractérisation de PnBA par GPC

La GPC est une technique très puissante de caractérisation de la distribution de la masse moléculaire des polymères ainsi que leurs polydispersités et est utilisée aussi bien dans l'industrie des matières plastiques que dans les laboratoires de recherche.

Les développements les plus récents concernent l'utilisation de détecteurs de masse (viscosimètre, diffusion de la lumière) couplés au détecteur de concentration habituel. La présence de ces détecteurs permet des analyses des données GPC beaucoup plus précises et puissantes comme la distribution des ramifications longues. Cette amélioration a été rendue possible par la formidable expansion de la micro-informatique et les appareils de GPC sont, à l'heure actuelle, généralement équipés d'une station informatique à laquelle les détecteurs sont reliés et qui permet, à l'aide de logiciels appropriés, l'acquisition et un traitement mathématique très élaboré des données GPC.

Nous avons pu dissoudre que le PnBA linéaire dans le tétrahydrofurane (THF). Le détecteur est un réfractomètre différentiel, donc la différence d'indice de réfraction entre le polystyrène (utilisé comme étalon) et le PnBA peut générer des erreurs.

Dans la figure (V.7), nous avons présenté le diagramme GPC de chromatographie par perméation de gel « GPC » du PnBA polymérisé pendant 15 minutes sous l'irradiation UV-Statique. Deux pics sont clairement définissables, le pic 15 minutes correspond au PnBA. Ce que nous permis de déduire la masse molaire en poids de PnBA est égale à 1072836 g/mol. Par conséquent, nous travaillerons avec des longues chaînes et un milieu polydisperse puisque le nombre de polydispersité est égal à 1,86. Le solvant est identifié par le pic à 30 minutes.

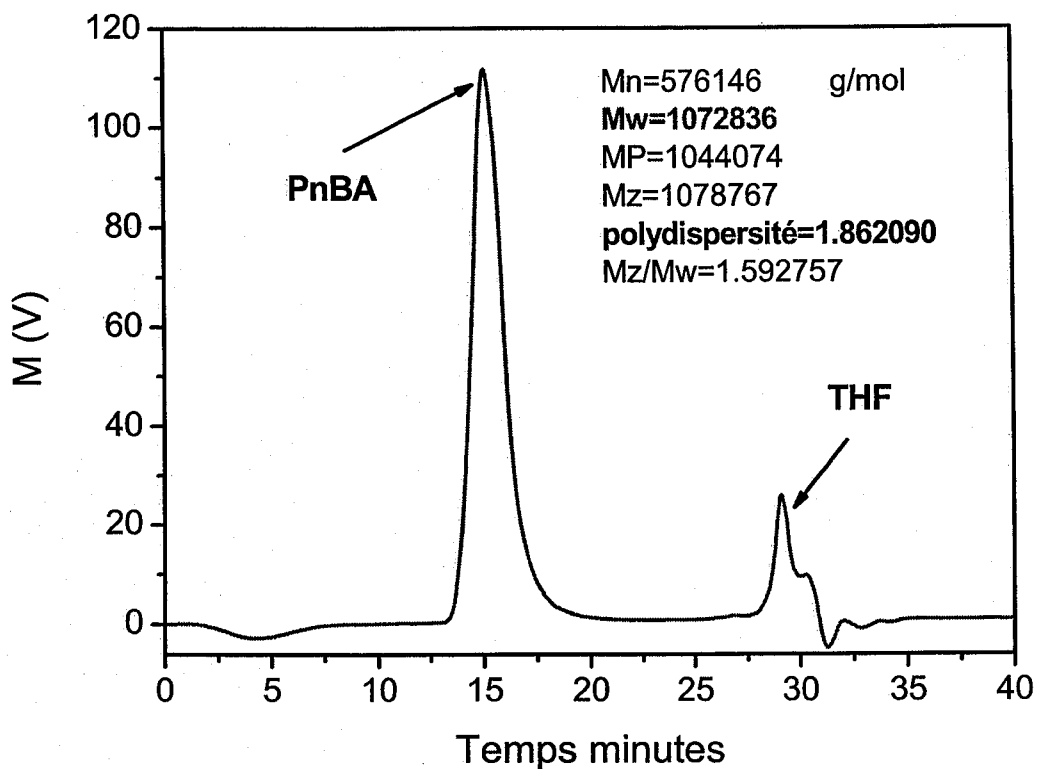


Figure V.7 : Diagramme GPC de PnBA linéaire obtenu par polymérisation radicalaire (15 minutes d'irradiation sous UV statique).

V. 4. Caractérisation par analyse enthalpique différentiel

De façon générale, l'analyse enthalpique différentielle fournit des informations sur les transitions de phases. En plus de la détection des transitions pour les cristaux liquides, elle détermine les températures de transition vitreuse (T_g). Une attention particulière a été apportée à la détermination de la T_g des réseaux PnBA avec les différentes architectures utilisant différentes quantités d'agents réticulants HDDA, TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900, ainsi que la quantité de cristal liquide à l'intérieur du réseau PnBA.

Sur la figure (V.8), nous avons présenté les thermogrammes du PnBA linéaire et réticulé avec 0,1, 0,5 et 1% HDDA. Les thermogrammes des réseaux PnBA (0,1% HDDA et 1% HDDA) contenant 5% et 20% du cristal liquide 5CB et E7 sont également reportés sur les figures (V.9) et (V.10).

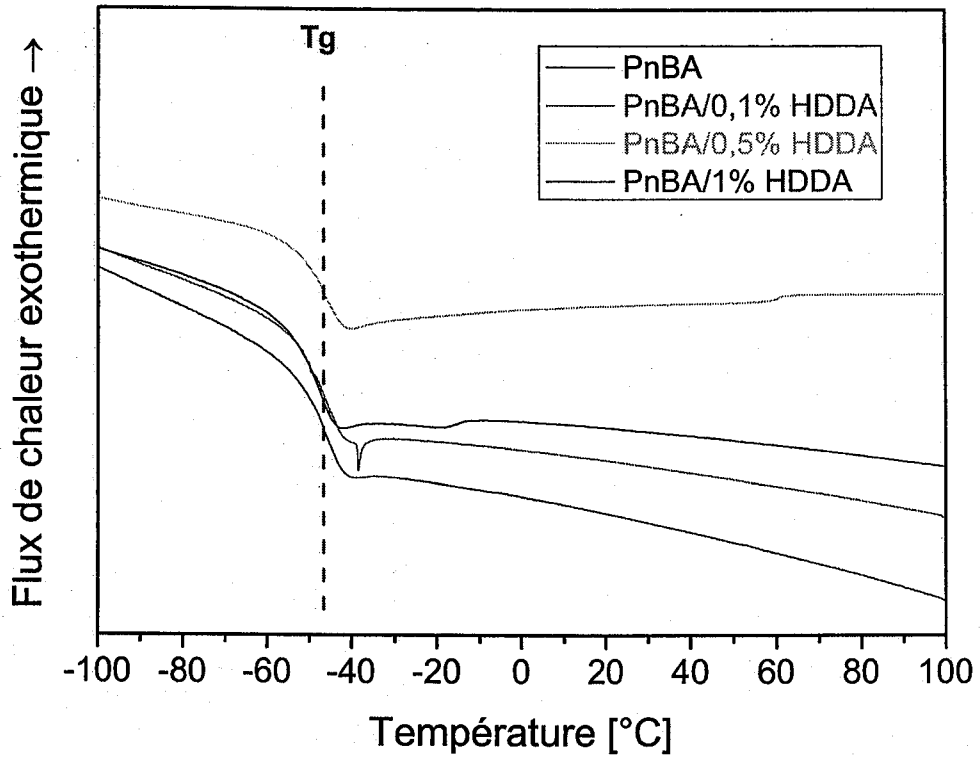


Figure V.8 : Thermogrammes des différents réseaux PnBA réticulés avec 0,1, 0,5 et 1% de HDDA.

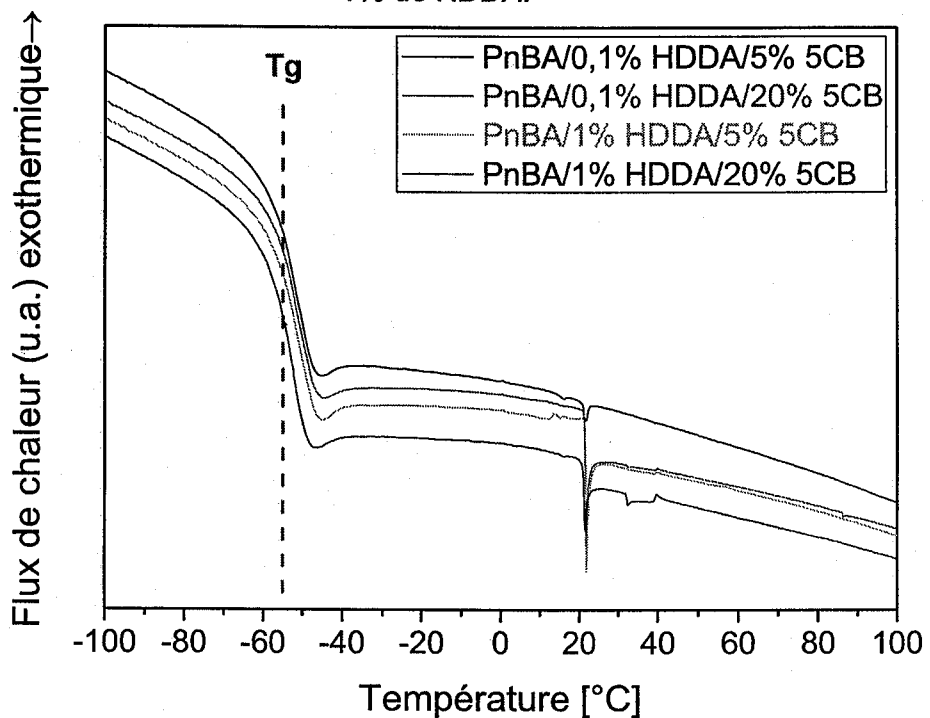


Fig. V.9 : Thermogrammes des différents réseaux PnBA réticulés avec 0,1 et 1% de HDDA et contenant 5 et 20% du cristal liquide 5CB.

Le PnBA linéaire et réticulé présente une seule température de transition (transition vitreuse T_g) qui semble très similaire, tandis que les réseaux PnBA contenant un cristal liquide 5CB ou E7 présentent une température de transition supplémentaire aux alentours de 20°C . L'origine de cette transition est probablement dû au cristal liquide mais sa position est presque indépendante de la quantité de cristal liquide. Ceci n'est possible qu'avec la vitesse de rampe utilisés ($10^\circ\text{C}/\text{min}$). Nous ne pouvons pas avoir l'effet de la quantité de cristal liquide sur cette transition. Cet effet de cristal liquide est un effet indirect, les transitions que nous avons repérées ne peuvent pas être affectées à une transition correspondante au cristal liquide, mais c'est un effet sur la mobilité segmental et/ou des branchements HDDA attaché sur un seul côté sur le réseau PnBA.

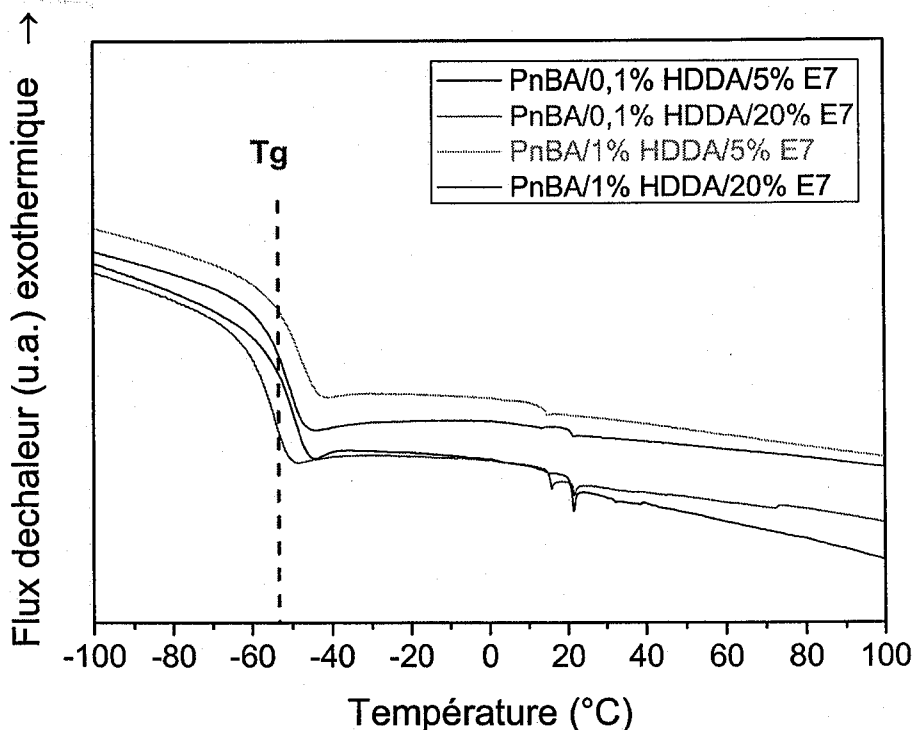


Fig. V.10 : Thermogrammes des différents réseaux PnBA réticulés avec 0,1 et 1% de HDDA et contenant 5 et 20% de cristal liquide E7.

Nous avons tracé sur la figure (V.11) la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la densité de réticulation des réseaux PnBA sans et contenant le 5CB. Les valeurs de la T_g ont été déterminées sur la seconde rampe en montée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

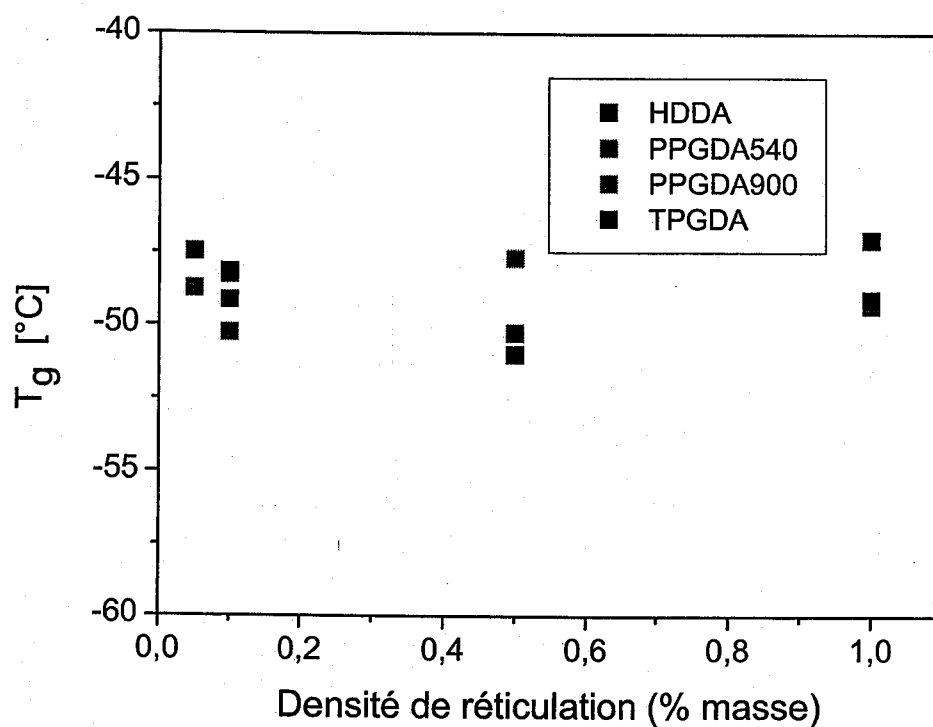


Figure V.11 : Variation de la température de transition vitreuse des réseaux PnBA réticulés avec HDDDA, TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900 en fonction de la densité de réticulation.

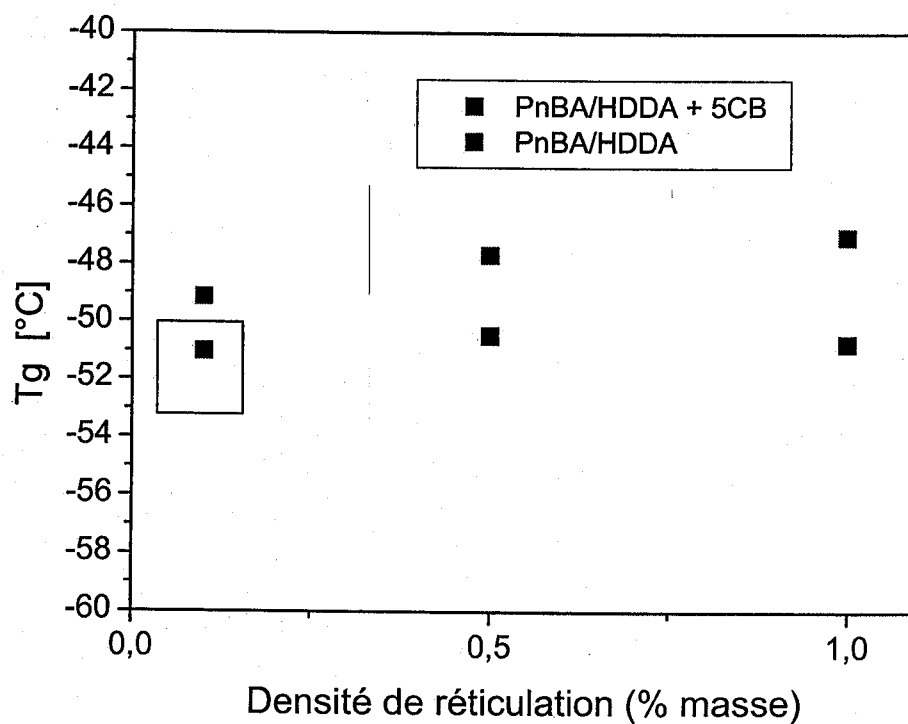


Figure V.12 : Variation de la température de transition vitreuse des réseaux PnBA/HDDDA et PnBA/HDDDA/5CB en fonction de la densité de réticulation.

Sur la figure (V.12) nous avons représenté la variation de la température de transition vitreuse (T_g) des réseaux PnBA/HDDA sec et contenant une quantité du cristal liquide 5CB.

L'augmentation de la température de transition vitreuse d'une matrice polymère suite à l'augmentation de la réticulation est un phénomène qui a déjà été observé dans la littérature [1,2]. Cet effet n'est pas surprenant et peut s'expliquer en termes de mobilité interne du système. En effet, la présence de point de réticulation entre les chaînes de polymères réduit la mobilité globale du système. Le mouvement brownien d'un point de réticulation est diminué à cause des diverses forces élastiques qu'exercent sur ce point les polymères qui y sont reliés.

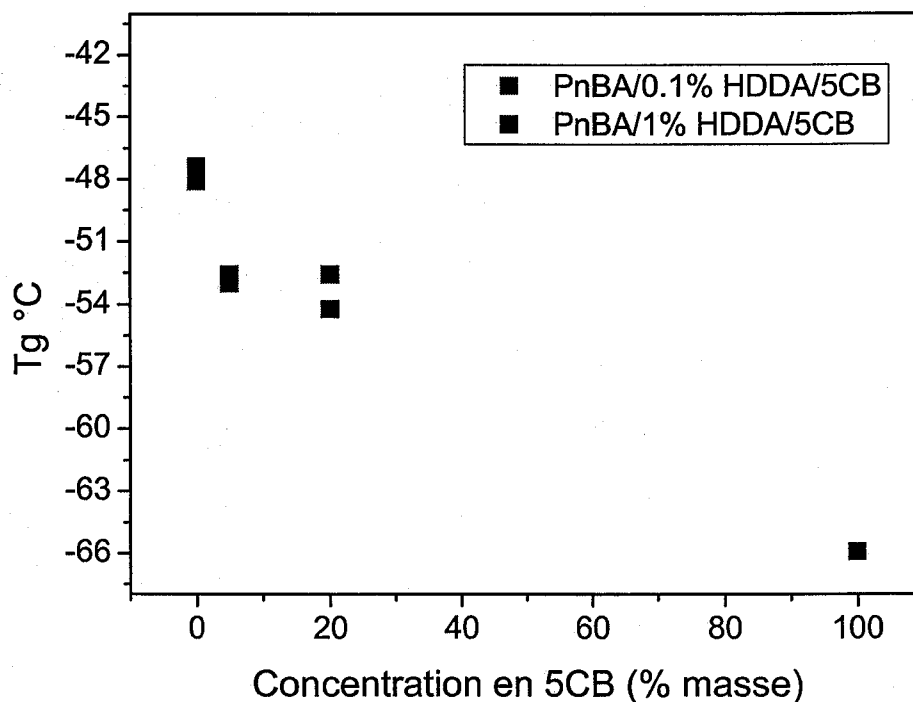


Figure V.13 : Variation de la température de transition vitreuse de réseau PnBA/HDDA/5CB en fonction de la quantité du cristal liquide 5CB.

L'effet du cristal liquide ajouté dans les réseaux PnBA est représenté par une augmentation de la température de transition vitreuse. Cette augmentation est connue dans la physico-chimie des polymères par l'effet plastifiant, donc le 5CB joue

un rôle plastifiant dans les réseaux PnBA. Pour visualiser cet effet, nous avons tracé l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la quantité du cristal liquide 5CB (figure (V.13)) et E7 (figure (V.14)) des réseaux PnBA/HDDA.

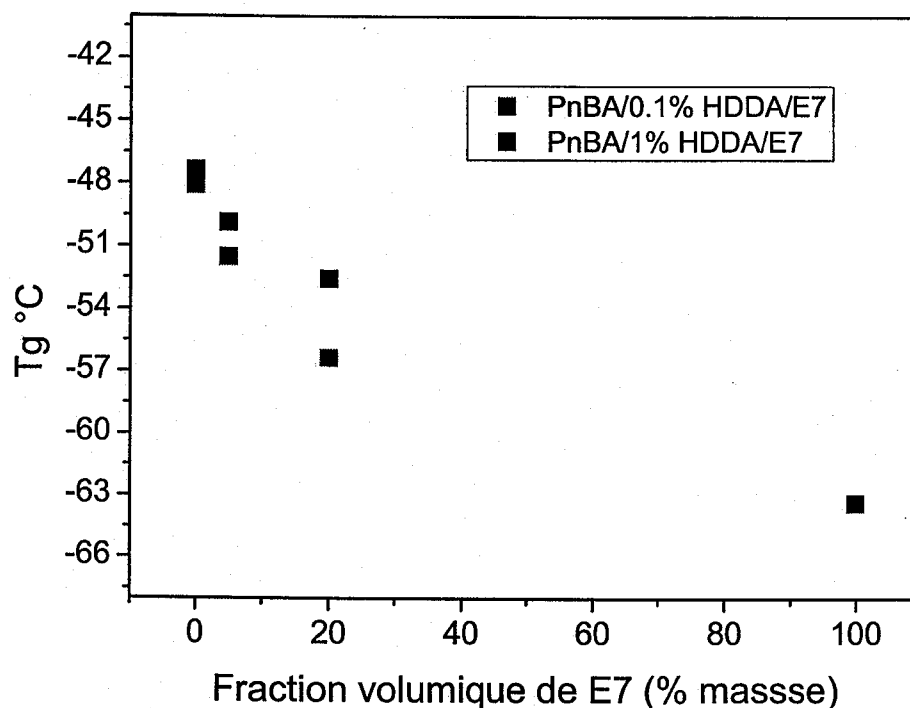


Figure V.14 : Variation de la température de transition vitreuse des réseaux PnBA/HDDA/5CB en fonction de la quantité du cristal liquide E7

Il apparaît clairement qu'au faibles densités de réticulation, la température de transition vitreuse des réseaux PnBA/HDDA est quasi-constante, par contre l'ajout du cristal liquide fait apparaître l'effet de la densité de réticulation sur la température de transition vitreuse des réseaux PnBA contenant la même quantité et le type de cristal liquide. Cet effet devient plus important en augmentant la quantité du cristal liquide.

La température de transition vitreuse de PnBA/HDDA diminue avec l'augmentation de la quantité du cristal liquide que ce soit pour les systèmes PnBA/5CB ou bien PnBA/E7.

V.5. Caractérisation par spectroscopie diélectrique

V.5.1. Analyse diélectrique des cristaux liquides

La dynamique des molécules à bas poids moléculaire dispersées dans des matrices polymères a été étudiée par la spectroscopie diélectrique [3-11], l'analyse mécanique [10,11], RMN [9,10,12,13], la diffusion de la lumière [10], la dépolarisation fluorescence [14], la technique de résonance de spin électronique (RSE) [15], et des méthodes thermiques [9, 16].

Deux principaux modes de relaxation de dipôle sont possibles dans la phase cristalline liquide. Le premier est associé à la rotation des molécules autour de leurs axes courts, le deuxième se produit quand les molécules tournent autour de leurs axes longs.

Dans la phase nématique les deux processus de relaxation sont bien séparés, tandis que dans la phase isotrope ils constituent un large spectre des temps de relaxation. Un tel comportement est dû à l'existence d'un ordre d'orientation à longue portée des molécules dans la phase nématique, qui disparaît au-dessus de la température de transition nématique-isotrope. Les rotations moléculaires autour des axes courts sont fortement gênées par le potentiel nématique, qui cause avec un grand moment d'inertie, un processus de relaxation relativement lent observé à des faibles fréquences (mégahertz fréquences). Les rotations autour de l'axe long ne sont pas influencées par le potentiel nématique et le processus de relaxation correspondant se produit à des fréquences élevées (gigahertz fréquences) [22].

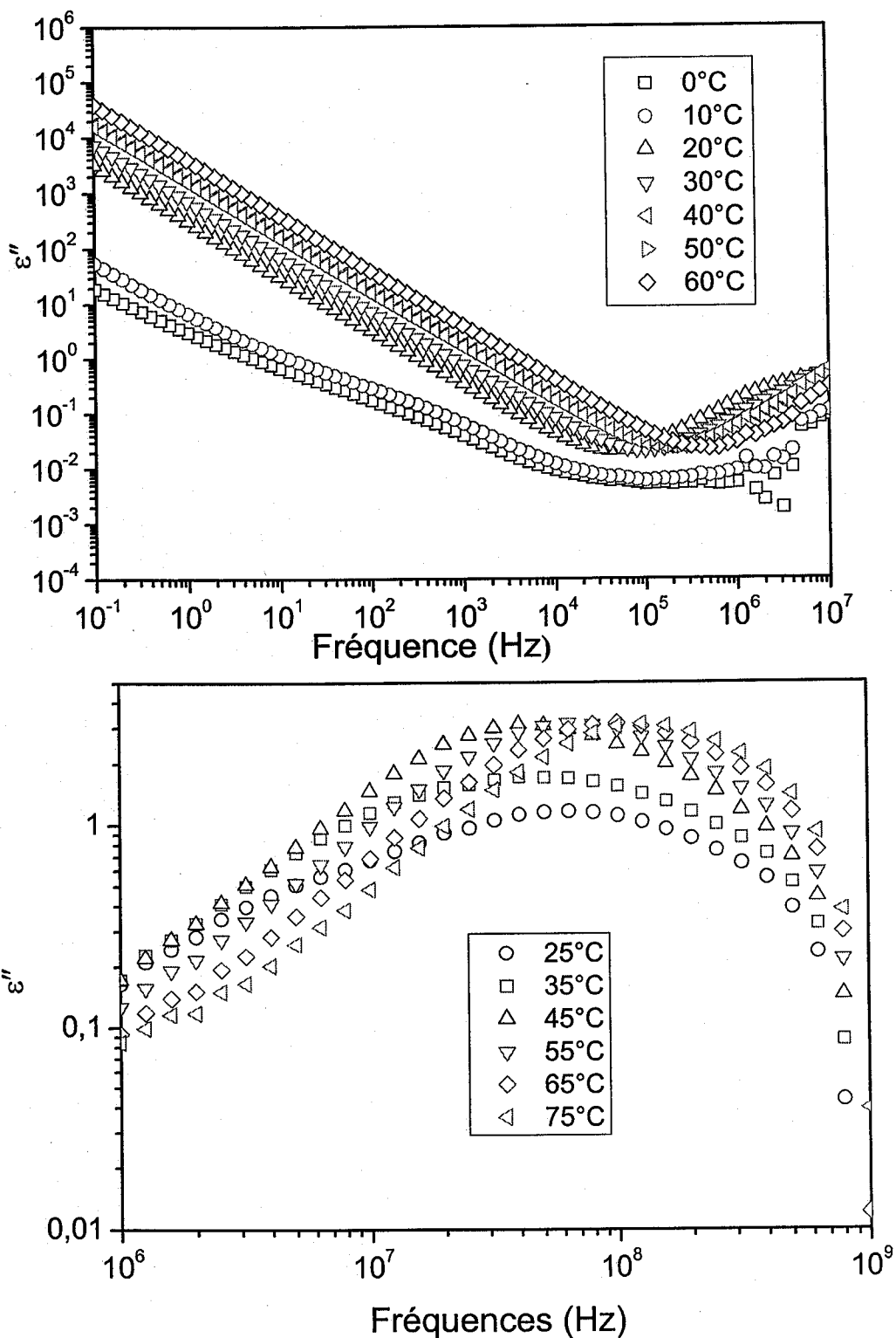


Figure V.15 : Variation du facteur de pertes ϵ'' de la permittivité du cristal liquide 5CB.

Sur la figure (V.16) nous représentons le spectre diélectrique du cristal liquide nématique E7 pure, nous avons pu confirmer des travaux récents sur la dynamique du E7 à l'aide de la spectroscopie diélectrique [27-25]. Nous remarquons la coexistence de trois processus dans cette gamme de températures où le E7 est dans sa phase nématique.

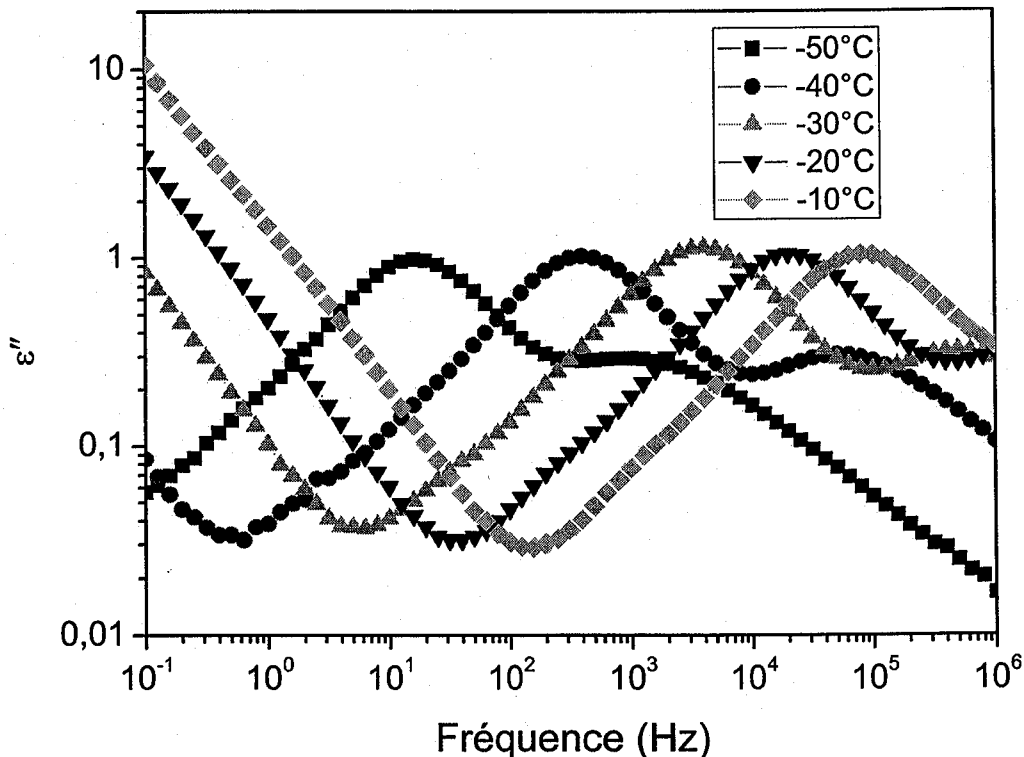


Figure V.16 : Variation du facteur de pertes ϵ'' de la permittivité du cristal liquide E7.

L'origine du premier processus primaire de relaxation est la rotation de 180° des molécules (5CB, 7CB, 8OCB), autour de leurs axes moléculaires courts. Ce processus est diélectriquement actif, principalement dû au moment dipolaire permanent fort (5 debye), fourni par le groupe cyano parallèle au axe moléculaire long. Le second processus, peu visible à des faibles fréquences correspond très probablement aussi à la rotation de 180° de l'axe moléculaire de la molécule 5CT. Zeller [25] a étudié le comportement collectif et singulier dans le mélange 5CB/5CT. Il a trouvé deux processus de relaxation pour un alignement parallèle. La fréquence la plus élevée a été attribuée au composé binucléaire 5CB, et le processus lent au

composé trinuécléaire 5CT. Puisque le E7 contient 51% de 5CB et que 8% de 5CT, le pic le plus important est attribué au CCB et le pic aux faibles fréquences au 5CT.

Le troisième pic présenté à des fréquences élevées sera assigné comme le processus α . En accord avec Zhong [27] le pic α est pensé d'être couplé à peu de modes avec des composants de moment dipolaire longitudinal et transversal avec une contribution majeure étant de la rotation des moments dipolaires transversaux autour de leurs axes longues. Ce processus est relié aux propriétés viscoélastiques du E7. En plus, tous les spectres de relaxation

Nous allons par la suite utiliser le modèle de Havriliak-Negami pour l'ajustement des deux processus les plus importants séparément. Aux faibles fréquences et température élevée, la variation de ϵ'' suit une dépendance $1/f$. Il s'avère que le processus de conductivité-DC dû à la présence des charges mobiles a été aussi observé.

V.5.2. Analyse diélectrique du PnBA

La spectroscopie diélectrique microondes a été utilisée bien avant pour caractériser le PnBA et de suivre sa cinétique de polymérisation par voie radicalaire [28,29], une étude spectroscopique comparative entre le PnBA et le poly (n-butyle méthacrylate) (PnBMA) plus récente a été faite par Adachi et ces collaborateurs [30,31]. Verbin et ces collaborateurs [32] ont pu prouver les résultats obtenus par diffusion de la lumière brownien concernant la présence de deux processus de relaxation dans le système PnBA utilisant la spectroscopie diélectrique dans la gamme de fréquence entre 100 Hz à 3 GHz et dans l'intervalle de température de -19°C à 86°C.

Nous avons déterminé la partie imaginaire et réelle de la permittivité complexe ainsi que le $\tan(\delta)$ du système PnBA dans l'intervalle de fréquence entre 10^{-1} et 10^7 Hz. Nous n'avons pas pris en considération les points entre 10^6 et 10^7 qui sont souvent endommagés par des artefacts de la machine. Les échantillons ont été refroidis jusqu'à la température -100°C suivi d'un échauffement jusqu'à 80°C avec un incrément de 5°C . Pour une meilleure compréhension nous avons partagé l'intervalle de température en trois zones.

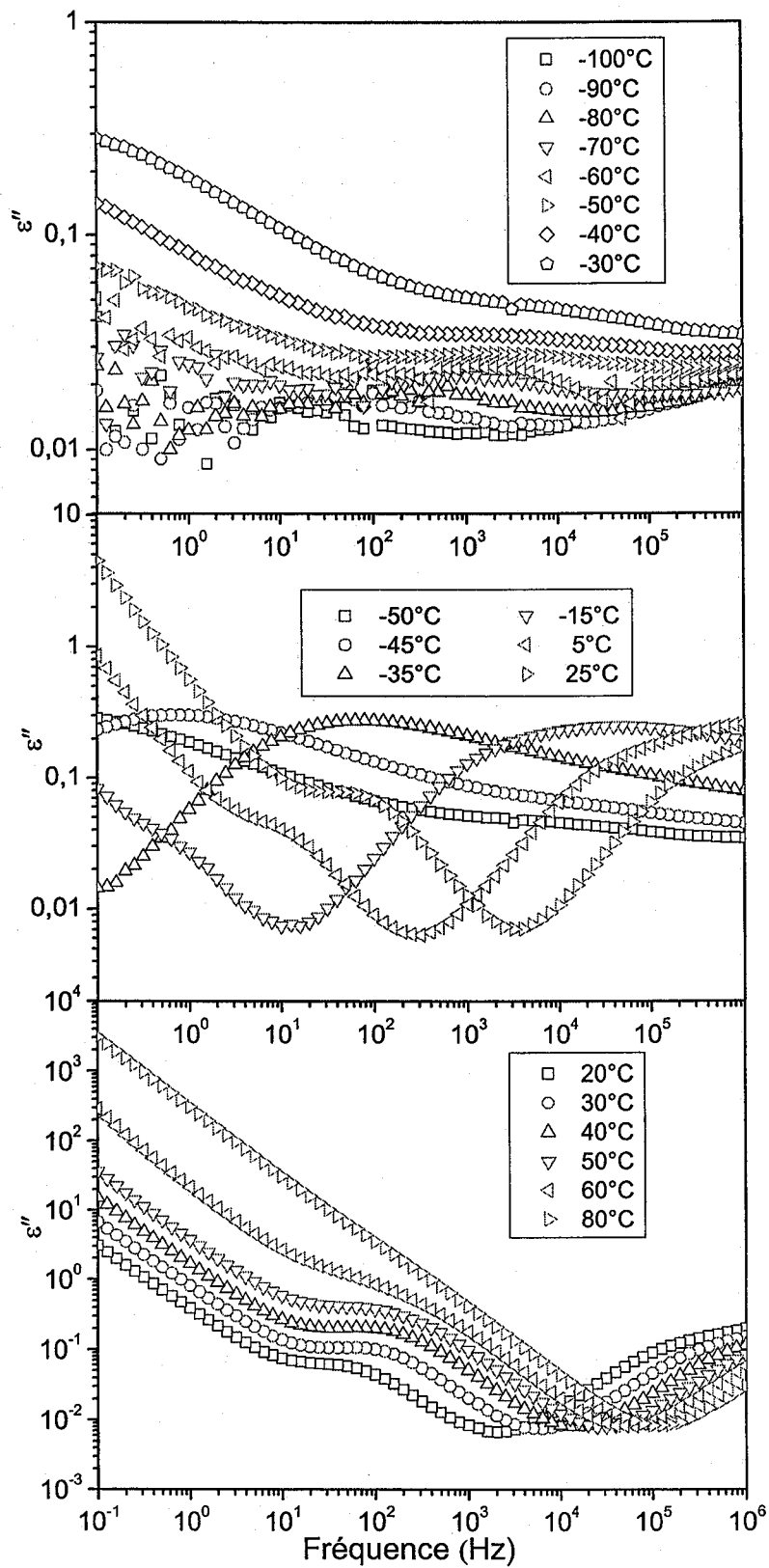


Figure V.17 : Variation de facteur de pertes ϵ'' de la permittivité du PnBA.

Dans la figure (V.17) nous avons représenté les courbes des trois zones, la variation de la partie imaginaire de la permittivité complexe ϵ'' du PnBA linéaire, aux faibles températures dans la gamme de -100°C à -30°C , aux hautes températures entre 20°C et 80°C et dans une zone intermédiaire entre -50°C et 25°C .

- Zone 1, aux faibles températures la variation du facteur de pertes ϵ'' en fonction de la fréquence montre un processus de relaxation à des fréquences entre 10^2 Hz et 10^4 Hz, qui reste presque dans la même fréquence mais se déplace parallèlement horizontalement vers des valeurs supérieures de ϵ''
- Zone, 2 dans la gamme de températures entre -50°C et 25°C , nous avons trois processus, un processus lent aux faibles fréquences qui se déplace vers les hautes fréquences augmentant la température, le processus α qui est accompagné avec un autre processus pas très claire, et qui se déplace lui aussi vers les hautes fréquences en chauffant. L'amplitude du processus α reste constante en fonction de la température. A des températures élevées l'effet de la conductivité-dc devient important avec la disparition du processus α et le déplacement du processus lent au centre de la gamme de fréquences.
- Zone 3, aux températures élevées supérieurs à 20°C , sur toute la gamme de fréquences nous distinguons trois régions, aux faibles fréquences inférieurs à 10 Hz, les pertes augmentent fortement avec la diminution de la fréquence, entre la fréquence 10^1 Hz et 10^4 Hz, l'évolution suit une loi en puissance, aux hautes fréquences les pertes augmente avec l'augmentation de fréquence.

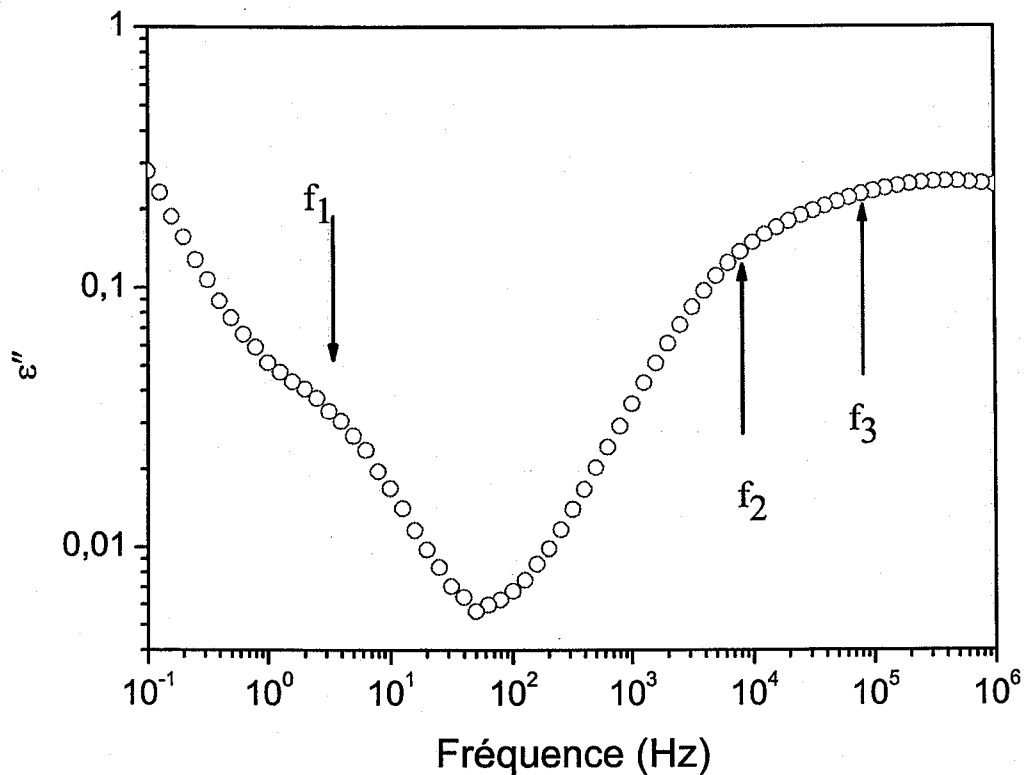


Figure V.18 : Courbe représentative de la variation du facteur de pertes ϵ'' de la permittivité de PnBA à une température -5°C (Les trois processus importants).

Sur la figure (V.18), nous montrons une courbe représentative de la variation du facteur de pertes ϵ'' du PnBA en fonction de la fréquence à une température -5°C . Ce que nous avons noté sur la figure par f_1 , f_2 et f_3 , ce sont les trois processus présents sur toute la gamme de fréquence d'analyse de PnBA. Par la suite nous allons donner plus attention aux deux processus f_1 et f_3 appelés dans cette thèse le processus lent et le processus α , puisque le processus f_2 est trop faible et attaché au processus f_3 .

V.6. Analyse mécanique dynamique

Le rhéogramme d'un polymère est extrêmement riche en information. Il permet non seulement de connaître les propriétés mécaniques du polymère dans la gamme de fréquence sondée, mais également de déterminer ses caractéristiques structurales, en utilisant des modèles moléculaires reliant les propriétés mécaniques macroscopiques aux paramètres moléculaires tels que la masse entre enchevêtrement ou le coefficient de frottement monomère. Ces modèles permettent également la détermination de temps caractéristiques de la dynamique des chaînes avec par exemple la mesure de temps de reptation.

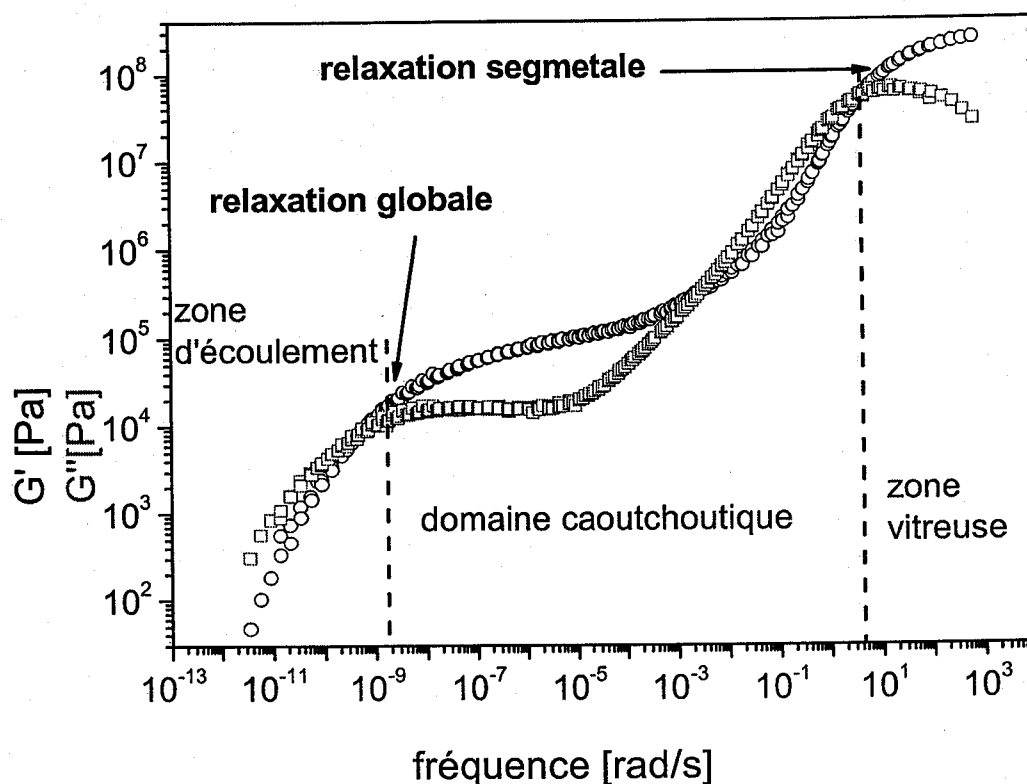


Figure V.19 : Courbe de maîtresse de PnBA, variation de G' (en Pa) and G'' (en Pa) en fonction de la fréquence.

Les figures (V.19) et (V.20) représentent les courbes maîtresses à la température de référence $T_{\text{réf}} = -46^\circ\text{C}$ du module d'élasticité G' , du module de perte G''

et du facteur de perte $\tan(\delta)$ respectivement obtenues expérimentalement. Cette courbe se subdivise en trois domaines, les variations des fonctions rhéologiques et les fréquences de transition entre ces trois domaines, les variations des fonctions rhéologiques et les fréquences de transition entre ces différents domaines étant directement reliées aux caractéristiques structurales du matériau.

Le premier domaine, pour les hautes fréquences correspond à un vitreux du matériau. Il se caractérise par des modules très élevés (de l'ordre de 10^8 Pa) et correspond à des temps de relaxation très courts, associés aux mouvements intramoléculaires des segments de chaînes. Le comportement du polymère dans cette zone est indépendant de la masse moléculaire.

Lorsque l'on diminue la fréquence de sollicitation, on observe une zone de transition, avec une chute du module élastique (typiquement trois ordre de grandeur) suivi d'un nouveau plateau.

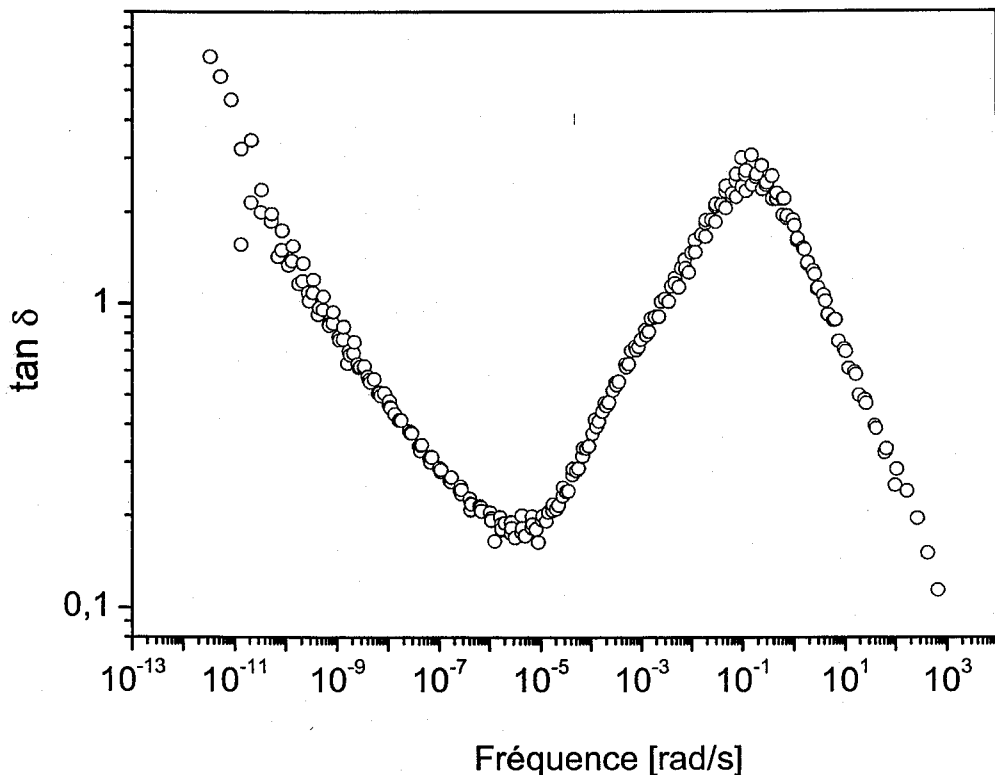


Figure V.20 : Variation de $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence.

Les temps de relaxation associés à cette zone de transition entre le domaine vitreux et le plateau caoutchoutique sont associés à des mouvements locaux de la chaîne polymère. Cette transition dépend des caractéristiques structurales du polymère à l'échelle locale, c'est-à-dire à l'échelle de monomère, et en particulier du coefficient de frottement monomère. Une modification de la théorie de Rouse [33] faite par Mooney [34] permet de modéliser les variations de G' et G'' dans cette zone de transition dans le cas de polymère réticulés. A ces fréquences de sollicitations, les points d'enchevêtrement sont assimilables à des points de réticulations.

La transition de domaine vitreux vers le domaine caoutchoutique est donc essentiellement pilotée par le coefficient de frottement monomère et la masse entre enchevêtrements.

La mesure de la pulsation caractéristique de cette transition et de la masse entre enchevêtrements permet ainsi la détermination de ce coefficient de frottement.

Le second domaine de fréquence correspond à un état caoutchoutique et est caractéristique des polymères enchevêtrés. En effet pour ces fréquences de sollicitation, les points d'enchevêtrement sont assimilables à des points de réticulations physiques et le matériau se comporte comme un réseau, on observe un like-palataux (avec une faible pente) pour le module élastique G' et le module de perte G'' passe par un minimum.

On peut faire une analogie directe avec la théorie de l'élasticité caoutchouteuse, qui décrit un système réticulé : la valeur du module au plateau est directement reliée à la densité de points de réticulation, c'est-à-dire, dans le cas de PnBA linéaire (sans agent réticulant), à la densité d'enchevêtrement.

La mesure de module de plateau G_0^N permet ainsi, d'une part, de connaître précisément le comportement viscoélastique linéaire du polymère dans ce domaine de fréquence et, d'autre part, de déterminer la valeur de la masse moyenne entre enchevêtrements.

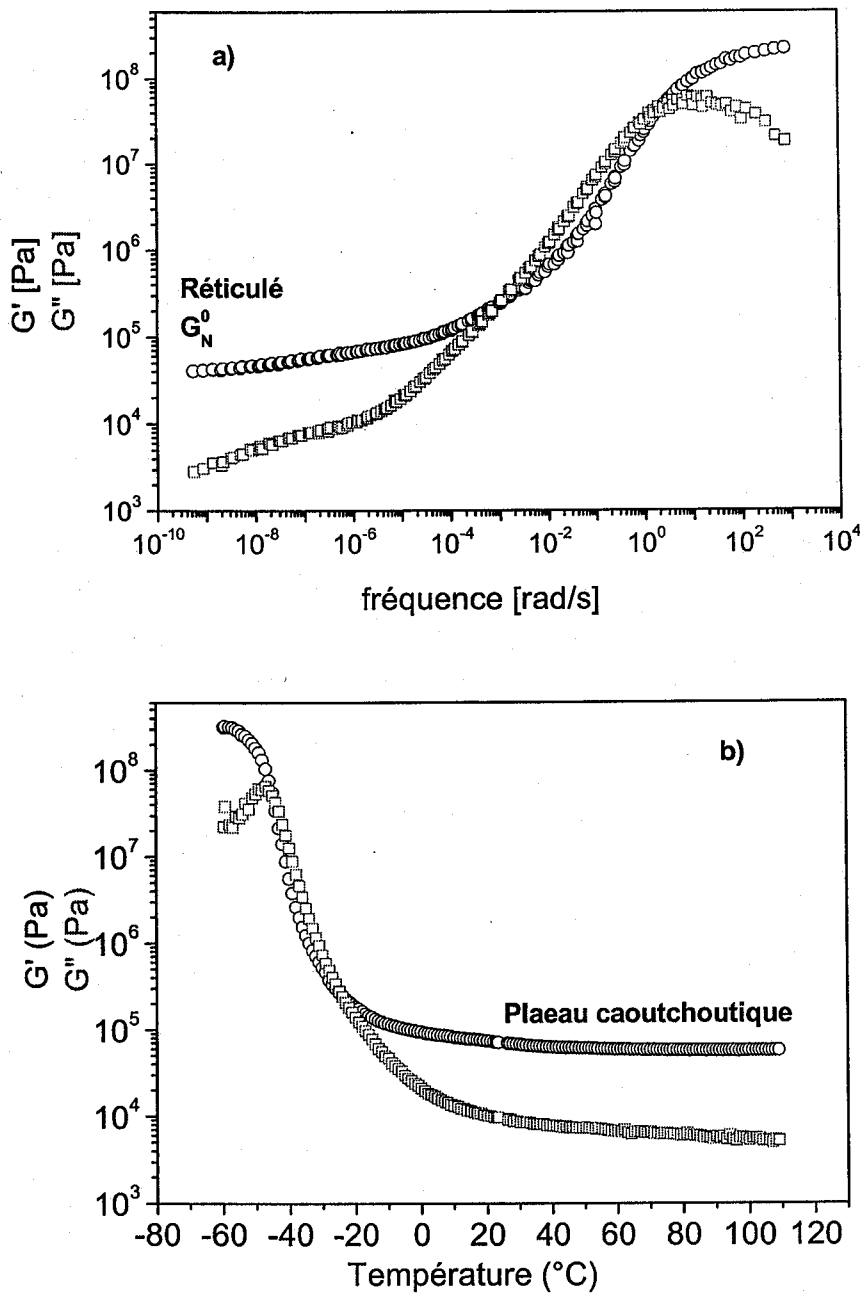


Figure V.21. a) Courbe de maîtrise de PnBA.0,1 % HDDA, variation de G' (en Pa) et G'' (en Pa) en fonction de la fréquence.

(Température de référence -46 $^{\circ}\text{C}$). b) Variation de G' (en Pa) et G'' (en Pa) en fonction de la de Température de PnBA/0,1% HDDA.

Le matériau garde un comportement caoutchoutique tant que le temps caractéristique de sollicitation reste inférieur au temps caractéristique de désenchevêtrement. Dans le cas contraire, les enchevêtrements ne peuvent plus être considérés comme des points de réticulation physique, leur durée de vie étant plus courte que le cycle de sollicitation, et le polymère aura un comportement fluide, caractérisé par une importante chute des modules avec la fréquence et un G'' plus élevé que G' . Ce temps de désenchevêtrement, dans le cas des polymères linéaires, qui est le temps terminal de relaxation est aussi appelé temps de reptation.

Le temps terminal de relaxation varie théoriquement avec le cube de la masse moléculaire. Graessley [35] a suggéré que l'exposant 3 n'était exact que pour les polymères de très forte masse.

On va par la suite discuter l'influence de la masse sur cette transition. En règle générale, on considère que la fréquence correspondant à la transition du régime caoutchoutique au régime visqueux est la fréquence pour laquelle $G' = G''$. Pour des fréquences plus élevées, G' est important que G'' et le matériau a un comportement plutôt élastique, alors que pour des fréquences plus basses, G'' est plus élevé et le comportement mécanique du polymère sera plutôt visqueux. Le temps de reptation est mesuré en prenant l'inverse de cette fréquence.

A très basses fréquences de sollicitations, on a un comportement analogue à celui d'un liquide. Les propriétés mécaniques du polymère dans ce domaine sont régies par la théorie des fluides newtoniens.

Sur la figure (V.21), nous montrons une courbe maîtresse exemple d'un réseau PnBA (PnBA/0,1% HDDA). Nous avons utilisé les deux méthodes de principe d'équivalence temps-température, la variation de G' et G'' à température constante en fonction de la fréquence (temps) et la variation de G' et G'' en fonction la température à temps constant. Les deux courbes montrent un seul processus de relaxation qui est la relaxation segmental et disparition de la zone d'écoulement.

Le module de plateau dépend de la densité de réticulation ainsi que de la nature et la quantité du cristal liquide. Sur la figure (V.22), nous avons montré la variation du module G' et G'' en fonction de la température pour le système PnBA/1% HDDA sec et contenant 5 et 20 % de cristal liquide E7.

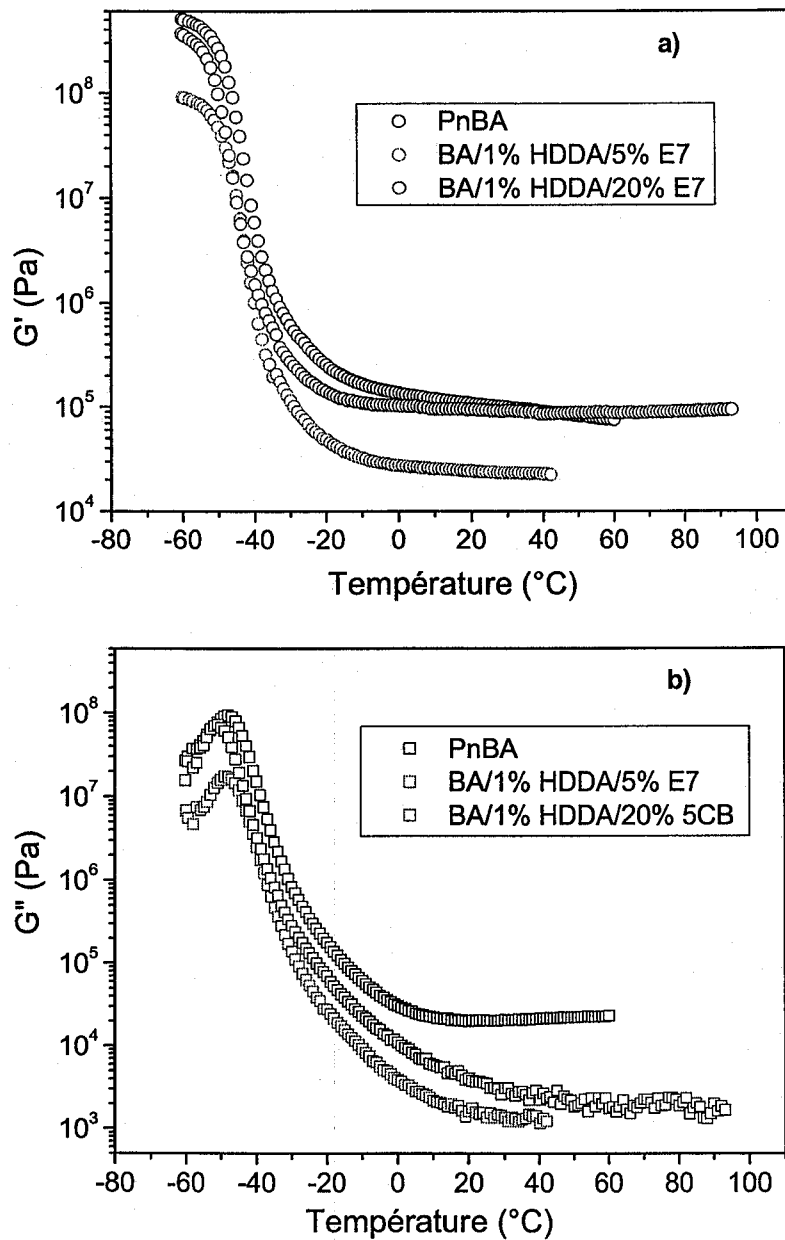


Figure V.22. a) variation du module G' (en Pa) en fonction de la température de PnBA/1% HDDA, PnBA/1% HDDA/5% E7 et PnBA/1% HDDA/20% E7. b) Variation du module G'' (en Pa) en fonction de la de Température de PnBA/1% HDDA, PnBA/1% HDDA/5% E7 et PnBA/1% HDDA/20% E7.

V.7. Temps de relaxation

V.7.1. Résultats de la spectroscopie diélectrique

Nous avons utilisé le modèle de Havriliak-Negami [36] avec l'équation (II.42) décrite dans le paragraphe (II.2.2.1.2) pour l'analyse quantitative des spectres de spectroscopie diélectrique. Ce modèle nous a permis d'obtenir une très bonne représentation des valeurs expérimentales.

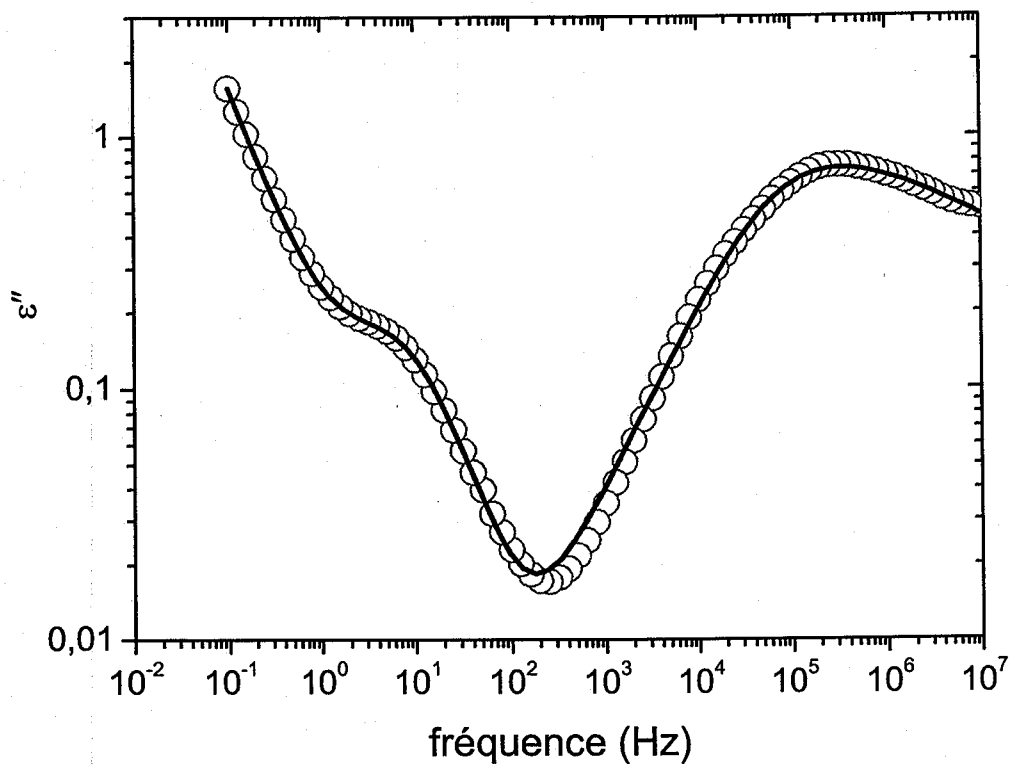


Figure V.23 : Courbe représentative de l'ajustement de la variation du facteur de pertes ϵ'' en fonction de la fréquence. Courbe en points représente les résultats expérimentaux, courbe en trait continu représente l'ajustement de Havriliak-Negami (PnBA, Température 0°C).

Sur la figure (V.23), nous avons montré un exemple de l'application du modèle de Havriliak-Negami sur la variation du facteur de pertes ϵ'' en fonction de la fréquence pour le PnBA à température 0°C . Nous avons trouvé un bon ajustement

des résultats expérimentaux, néanmoins dans certain cas ce n'été pas évident et puisque les temps de relaxation correspondent aux deux processus peuvent être influencés par les erreurs sur les autres paramètres de Havriliak-Negami, nous allons par la suite appliquer le modèle de Havriliak-Negami sur chaque processus séparément.

	Processus lent	Processus α
Amp0	0.1811	
Δ Amp0	0.00616	
Expo	0.93181	
Δ Expo	0.0146	
Amp	0.31134	4.28406
Δ Amp	0.02149	0.05479
A	0.76331	0.75769
Δ A	0.07212	0.00856
B	1.70755	0.26572
Δ B	0.45757	0.0104
τ	0.0173	2.2027E-6
$\Delta\tau$	0.00684	9.3981E-8

Tableau V.1 : Paramètres d'ajustement de Havriliak-Negami correspondent à la figure (V.23).

Sur le tableau (V.1), nous donnons les paramètres d'ajustement de Havriliak-Negami obtenu pour le PnBA à température 0°C, en rouge les temps de relaxation correspondent au processus lent et le processus α . Dans la suite de notre exploitation des résultats diélectrique, nous allons donner plus d'importance au temps de relaxations et sa dépendance en fonction de densité de réticulation et la nature et la quantité du cristal liquide utilisé.

La variation de temps de relaxation correspondant au processus α de PnBA/0,1% HDDA sec et contenant 5 et 20% de 5CB, en fonction de l'inverse de la température est présenté sur la figure (V.24).

Le mécanisme observé sur toute la plage de fréquence et de température a été attribué à des chaînes PnBA. Ce mécanisme de dépendance du temps de relaxation en fonction de la température obéit à une loi de Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) [37] (II.46). Les paramètres des ajustements sont donnés dans le tableau (V.1).

Sur la figure (V.24), nous constatons qu'une quantité de 5% de 5CB ajoutée dans le réseau PnBA 0,1% réticulé est suffisante pour accélérer le processus de relaxation α . Ce processus devient plus rapide dans le réseau PnBA/0,1% HDDA contenant une quantité plus élevée du 5CB, mais nous remarquons que la différence de relaxation dans un système sec et des systèmes contenant différentes quantités de cristal liquide, n'est pas relative à cette quantité ajoutée.

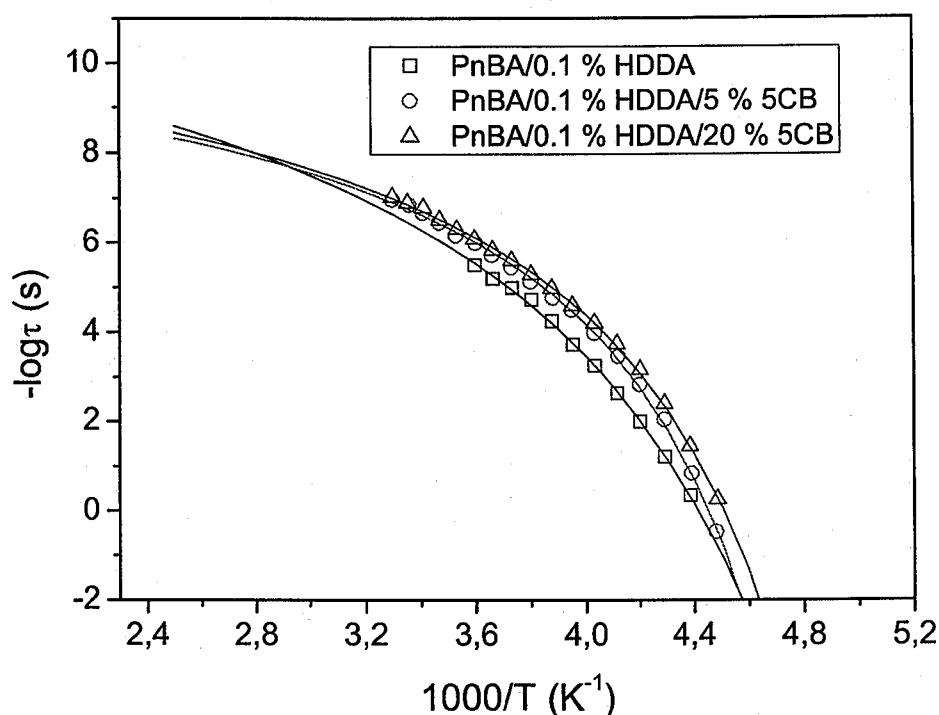


Figure V.24 : Variation de temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, les symboles ouverts correspondent aux résultats expérimentaux de la spectroscopie diélectrique, les traits pleins correspondent à l'ajustement VFT du système PnBA/0,1% HDDA/5CB.

Dans la plage de température où nous avons exploité les processus de relaxation α , nous remarquons que au milieu (vers température -23°C) la mobilité des chaînes PnBA elle est plus influencé par le cristal liquide.

L'extrapolation des courbes à un temps de relaxation égal à 100 secondes est une méthode de détermination de la température de transition vitreuse des polymères [38-43]. Elle nous permet de calculer la température de transition vitreuse de PnBA sans cristal liquide et contenant différents quantités de cristal liquide. Cette méthode a été largement utilisée.

	$\text{Log}\tau_0$ (s)	D_T	T_0 (K)	T_g (K)	C_{2T_g} (K)
PnBA/0.1% HDDA	14.56582	3.3723	5.74503 174.063495	4.57551562 218.554603	44.491108
PnBA/0.1% HDDA/5% 5CB	11.90195	1.88224	5.28903 189.070586	4.57292731 218.678307	29.607721
PnBA/0.1% HDDA/20% 5CB	12.32276	2.09255	5.43025 184.153584	4.63689246 215.661676	31.508092

Tableau V.2 : Paramètres d'ajustements VFT des systèmes PnBA/0.1 % HDDA sans Crystal liquide, contenant 5 et 20 % de cristal liquide 5CB correspondent au processus α .

Avec :

τ_0 est le temps de relaxation à une température infinie,

D_T est un paramètre sans dimension,

T_0 est la température de transition vitreuse idéale au-dessous de la T_g ($T_0 = T_g - C_{2T_g}$).

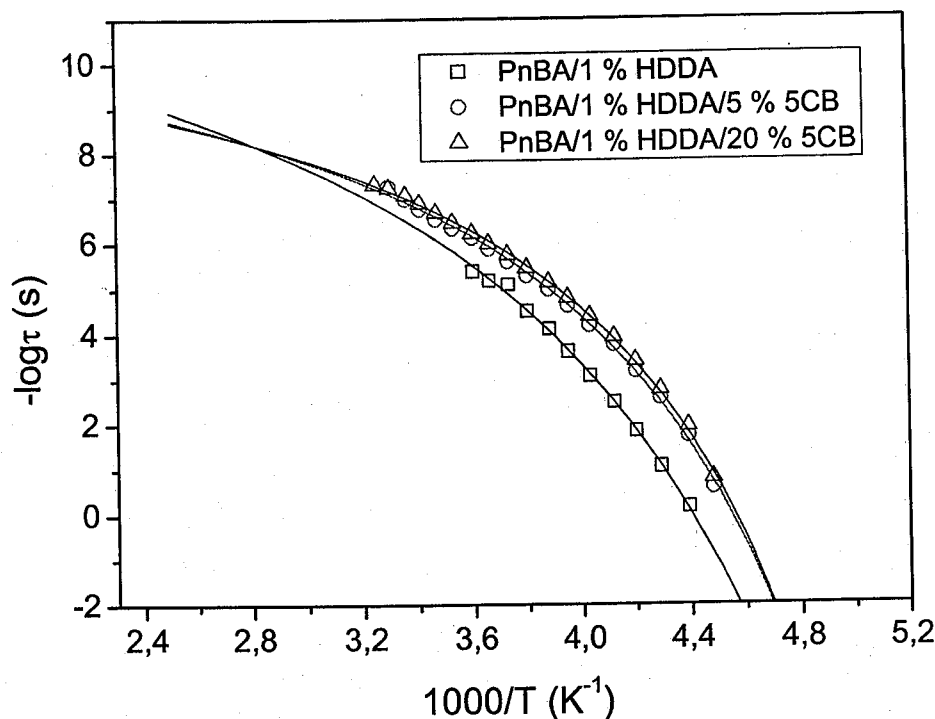


Figure V.25 : Variation de temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, les symboles représentent les résultats expérimentaux de la spectroscopie diélectrique, les traits pleins correspondent à l'ajustement VFT du système PnBA/1% HDDA/5CB.

	Log τ_0 (s)	D_T	T_0 (K)	T_g (K)	C_{2Tg} (K)
PnBA/1% HDDA	16.24912	4.25099	5.96201 167.728669	4.57320633 218.664965	50.936296
PnBA/1% HDDA/5% 5CB	13.59932	2.73255	5.68877 175.784924	4,69226192 213.116833	37.331909
PnBA/1% HDDA/20% 5CB	13.06542	2.42082	5.59613 178.69492	4.6969036 212.906222	34.211302

Tableau V.3 : Paramètres d'ajustements VFT des systèmes PnBA/1 % HDDA sans 5CB, contenant 5 et 20 % de cristal liquide 5CB correspondent au processus α .

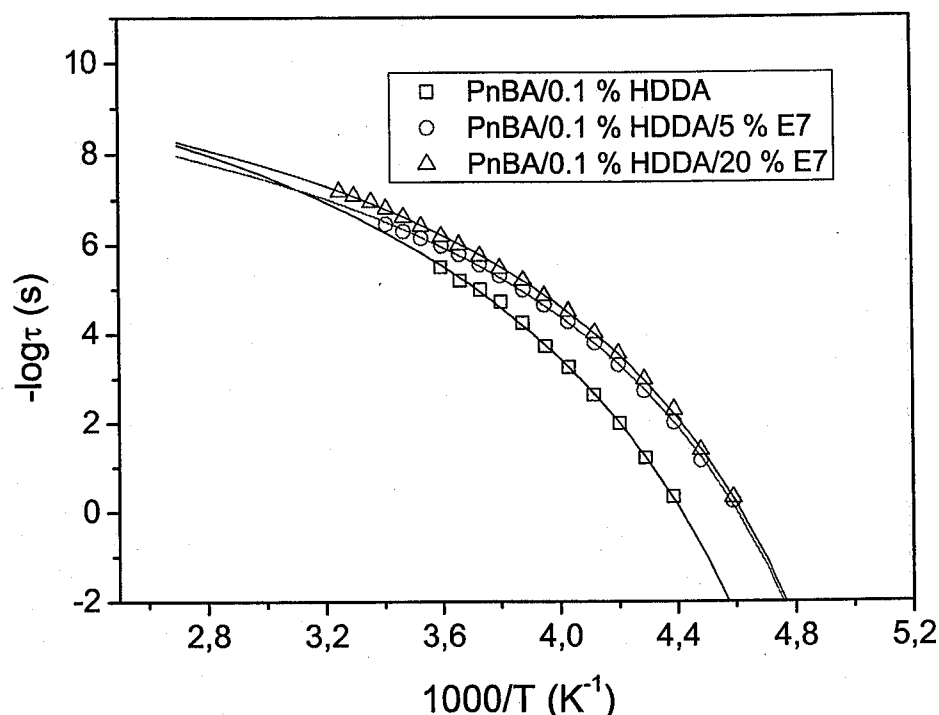


Figure V.26 : Variation de temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, les symboles représentent les résultats expérimentaux de la spectroscopie diélectrique, les traits continus correspondent à l'ajustement VFT du système PnBA/0,1% HDDA/E7.

	LogT ₀ (s)	D _T	T ₀ (K)	T _g (K)	C _{2Tg} (K)
PnBA/0.1% HDDA	14.56582	3.37231	5.74503	4.57551215	44.491274
			174.063495	218.554769	
PnBA/0.1% HDDA/5% E7	12.74411	2.53778	5.74907	4.7595308	36.163567
			173.941177	210.104744	
PnBA/0.1% HDDA/20% E7	13.13894	2.59029	5.75308	4.76872141	35.87988
			173.819936	209.699816	

Tableau V.4 : Paramètres d'ajustements VFT des systèmes PnBA/0,1 % HDDA sans E7, contenant 5 et 20 % de cristal liquide 5CB correspondant au processus α .

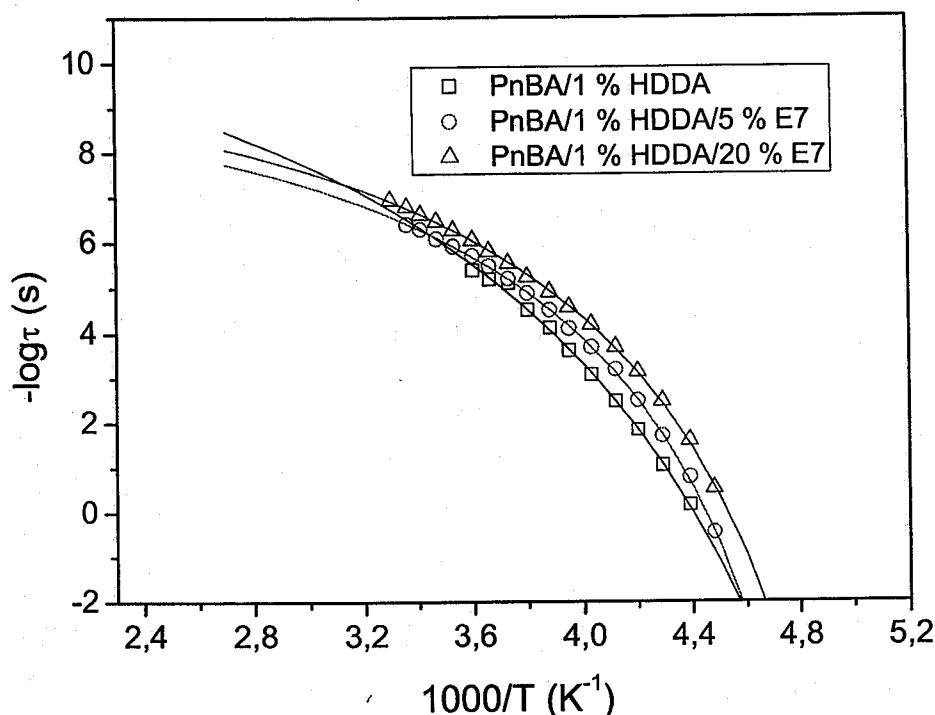


Figure V.27 : Variation de temps de relaxation en fonction de la température, les symboles correspondent aux résultats expérimentaux de la spectroscopie diélectrique, les traits continus correspondent à l'ajustement VFT du système PnBA/1% HDDA/E7I.

	LogT ₀ (s)	D _T	T ₀ (K)	T _g (K)	C _{2Tg} (K)
PnBA/1% HDDA	16.24912	4.25099	5.96201 167.728669	4.57320633 218.664965	50.936296
PnBA/1% HDDA/5% E7	11.78959	2.00615	5.36098 186.533059	4.58104891 218.290619	31.75756
PnBA/1% HDDA/20% E7	12.40089	2.20291	5.50817 181.5485	4.6655899 214.335487	32.786987

Tableau V.5 : Paramètres d'ajustements VFT des systèmes PnBA/1 % HDDA sans E7, contenant 5 et 20 % de cristal liquide E7 correspondent au processus α.

Sur tous les systèmes représentés sur les figures (V.24, V.25, V.26 et V.27), nous avons montré la variation du temps de relaxation correspondant au processus α . Nous avons constaté que la densité de réticulation n'a quasiment pas d'effet sur la mobilité segmentale des réseaux PnBA. Par contre l'ajout du cristal liquide 5CB ou E7, d'une quantité 5 ou 20% fait accélérer le processus α , ce qui est en accord avec les résultats de la DSC.

Sur la figure (V.28), nous représentons la variation de temps de relaxation des différents processus correspondant au PnBA (processus α et processus lent) ainsi que les processus correspondant au cristal liquide E7.

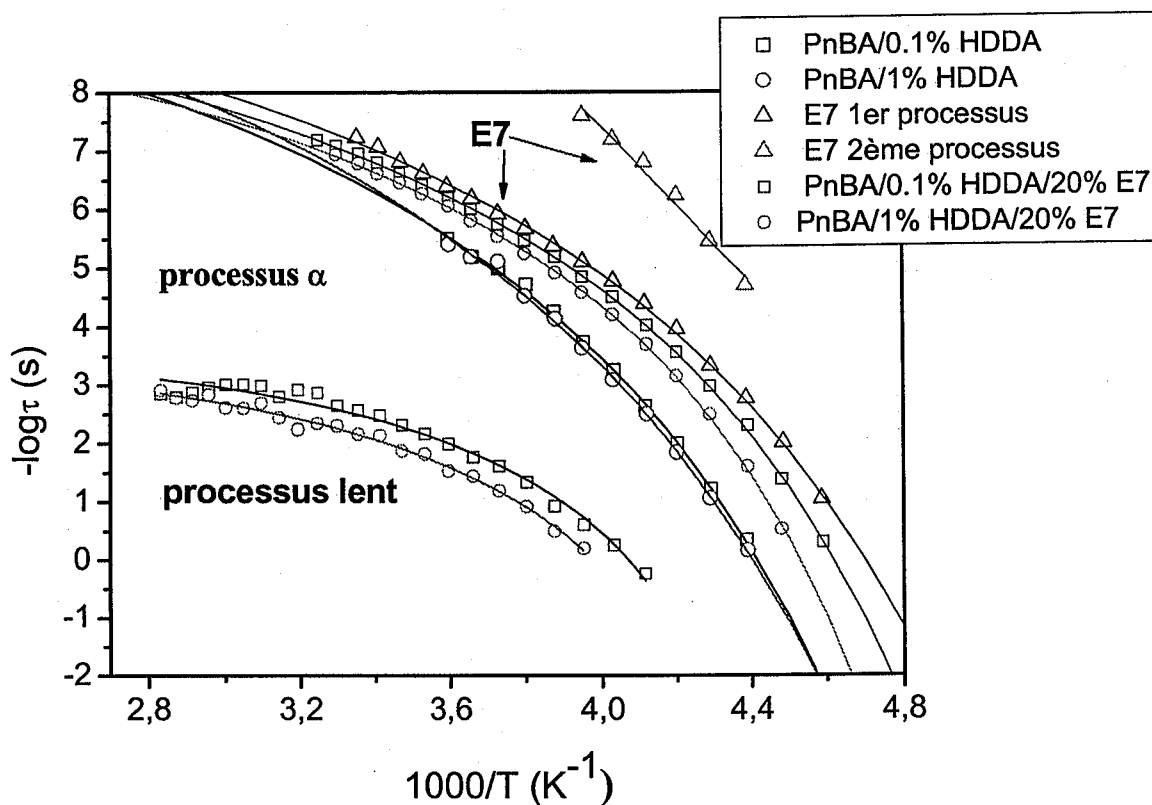


Figure V.28 : Variation de temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, les symboles correspondent aux résultats expérimentaux de la spectroscopie diélectrique, les traits continus correspondent à l'ajustement VFT.

V.7.2 Résultats de l'analyse mécanique dynamique

Les courbes maitresses des systèmes PnBA sec, PnBA/5CB et PnBA/E7, nous ont montré un seul processus de relaxation qui correspond à la transition vitreuse. De la même façon, nous avons présenté la variation de temps de relaxation obtenu par la technique de spectroscopie diélectrique, nous allons étudier l'effet de la densité de réticulation de réseau polymère ainsi que la quantité et le type de cristal liquide dans gel sur le temps de relaxation.

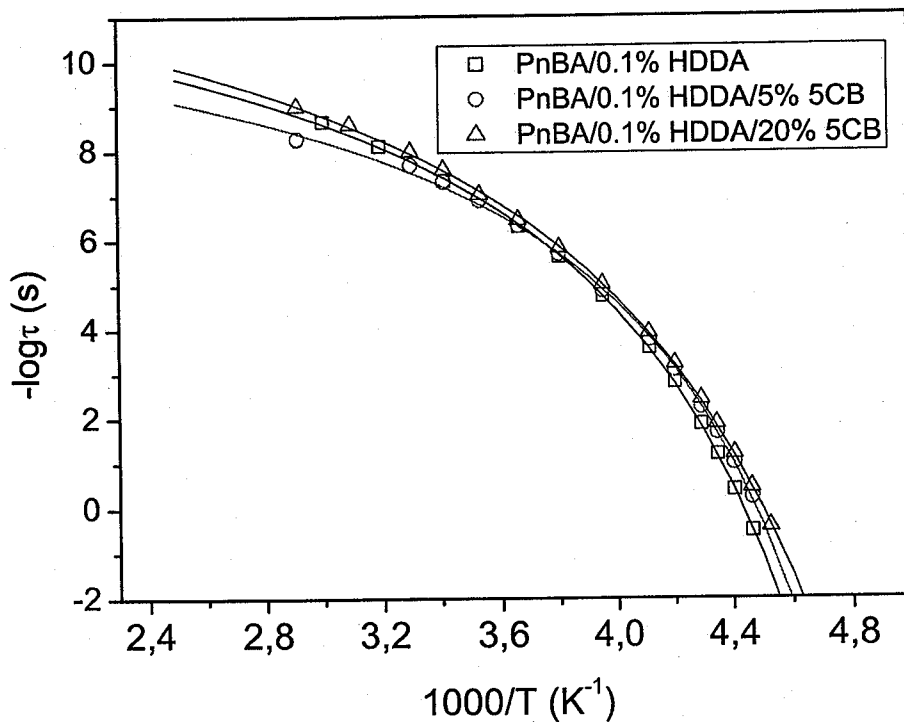


Figure V.29 :.Variation de temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, les symboles correspondent aux résultats expérimentaux d'analyse mécanique dynamique, les traits continus correspondent à l'ajustement VFT de système PnBA/0,1% HDDA/5CB.

	$\text{Log}\tau_0$ (s)	D_T	T_0 (K)	T_g (K)	C_{2Tg} (K)
PnBA/0.1% HDDA	14.56101	2.66029	5.42518 184.325681	4.55370223 219.601535	35.275854
PnBA/0.1% HDDA/5% 5CB	13.12263	2.15101	5.35391 186.779382	4.59238149 217.751945	30.972563
PnBA/0.1% HDDA/20% 5CB	15.54015	3.16146	5.64881 177.028436	4,63066096 215,951893	38.923457

Tableau V.7 : Paramètres d'ajustements VFT des systèmes PnBA/0.1 % HDDA sans 5CB, contenant 5 et 20 % de cristal liquide 5CB correspondant au processus α .

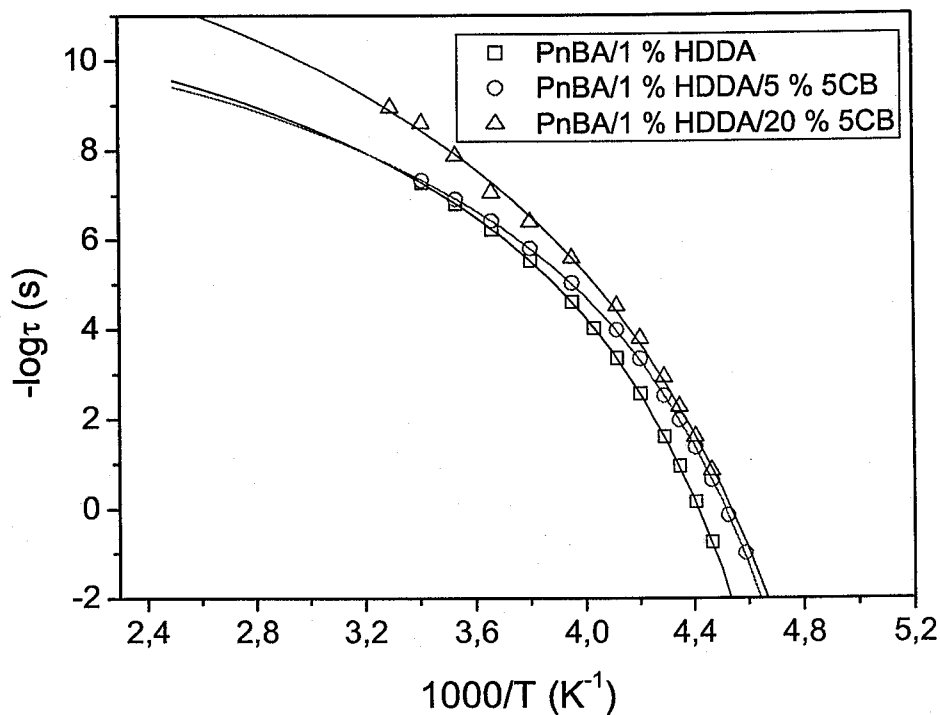


Figure V.30 : Variation de temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, les symboles correspondent aux résultats expérimentaux d'analyse mécanique dynamique, les traits continus correspondent à l'ajustement VFT du système PnBA/1% HDDA/5CB.

	LogT ₀ (s)	D _T	T ₀ (K)	T _g (K)	C _{2T_g} (K)
PnBA/1% HDDA	14.55508	2.6978	5.42056 184.482784	4.53723073 220.398754	35.91597
PnBA/1% HDDA/5% 5CB	14.33644	2.70813	5.56766 179.608669	4.64469593 215.299347	35.690678
PnBA/1% HDDA/20% 5CB	18.80176	4.38555	5.91647 169.019703	4.66912482 214.172899	45.153196

Tableau V.8 : Paramètres d'ajustement VFT des systèmes PnBA/1 % HDDA sans 5CB, contenant 5 et 20 % de cristal liquide 5CB correspondent au processus α .

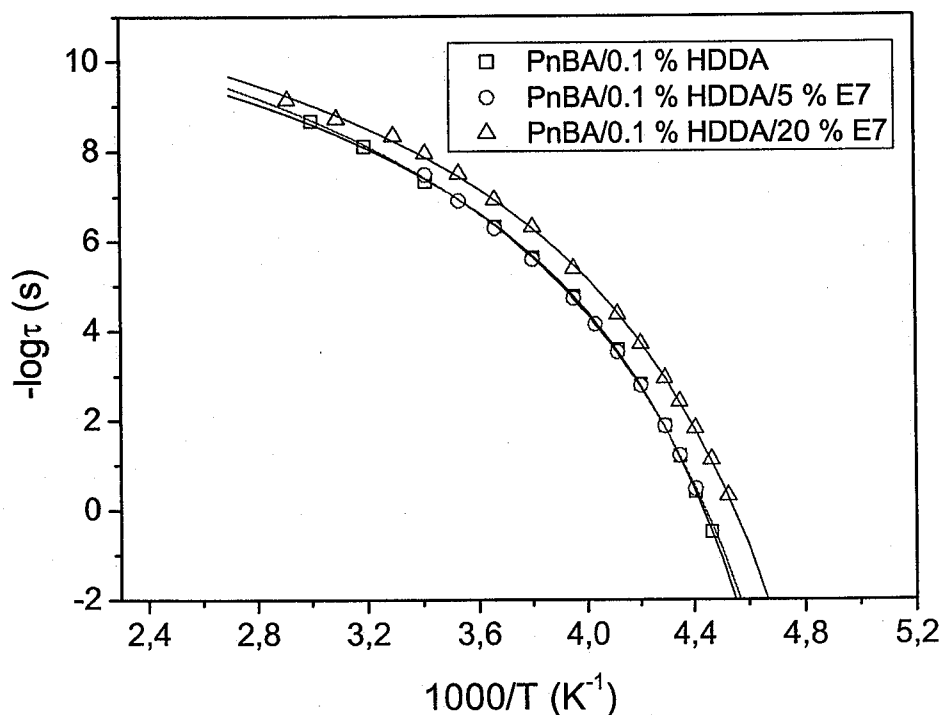


Figure V.31 : Variation de temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, les symboles représentent les résultats expérimentaux d'analyse mécanique dynamique, les traits continus correspondent à l'ajustement VFT du système PnBA/0,1% HDDA/E7.

	Log τ_0 (s)	D τ	T $_0$ (K)	T $_g$ (K)	C $_{2T_g}$ (K)
PnBA/0.1% HDDA	14.56101	2.66029	5.42518 184.325681	4.55370223 219.601535	35.275854
PnBA/0.1% HDDA/5% E7	15.4721	3.11903	5.56397 179.727784	4.57071851 218.783983	39.056199
PnBA/0.1% HDDA/20% E7	15.26624	2.9008	5.613 178.157848	4.6699927 214.133097	35.975249

Tableau V.9 : Paramètres d'ajustement VFT des systèmes PnBA/1 % HDDA sans E7, contenant 5 et 20 % de cristal liquide E7 correspondent au processus α .

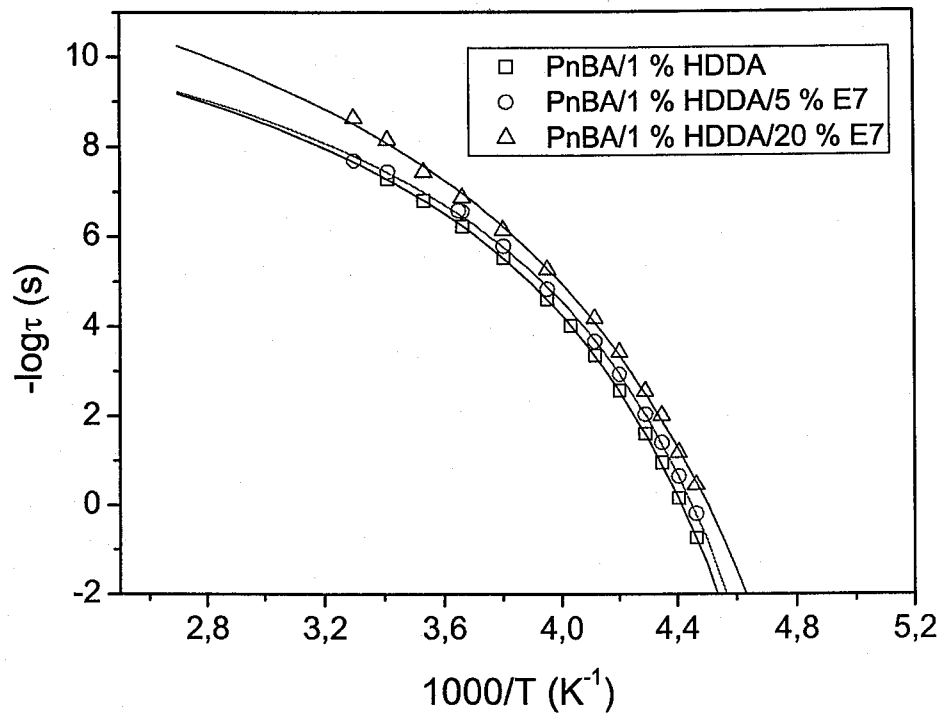


Figure V.32 : Variation de temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, les symboles correspondent aux résultats expérimentaux d'analyse mécanique dynamique, les traits continus correspondent à l'ajustement VFT du système PnBA/1% HDDA/E7.

	Log τ_0 (s)	D τ	T $_0$ (K)	T $_g$ (K)	C $_{2T_g}$ (K)
PnBA/1% HDDA	14.55508	2.6978	5.42056	4.53723073	35.91597
			184.482784	220.398754	
PnBA/1% HDDA/5% E7	14.26502	2.52105	5.40547	4.56763149	33.934058
			184.997789	218.931847	
PnBA/1% HDDA/20% E7	17.40569	3.80697	5.76357	4.6328842	42.344686
			173.503575	215.848261	

Tableau V.10 : Paramètres d'ajustements VFT des systèmes PnBA/1 % HDDA sans E7, contenant 5 et 20 % de cristal liquide E7 correspondent au processus α .

V.8. Etude dynamique des réseaux PnBA gonflé dans le 5CB

Les réseaux polymère isotropes gonflés dans les solvants isotropes ont fait l'objet de nombreuses études [44-46]. Dans les but de comparer les deux réseaux polymère contenant les même rapports en masse de monomères, d'agent réticulant ainsi que la même quantité en cristal liquide, le premier réseau polymère est préparé en irradiant le mélange n-BA/HDDA/Darocur1173, le second réseau consiste à faire un gonflement maîtrisé du premier réseau polymère à fin d'avoir un gel contenant 20% en cristal liquide.

Les pastilles de PnBA ont été mises dans un excès de cristal liquide 5CB. Dans un premier temps, nous avons fait des mesures régulières du poids du gel gonflé jusqu'à ce que le réseau PnBA absorbe une quantité de 20% de 5CB. Dans un second temps, nous avons laissé le gonflement du réseau PnBA dans le 5CB jusqu'à l'équilibre thermodynamique ce qui a pris un temps d'environ 12 heures.

Le taux de gonflement a été calculé par la formule suivante :

$$\text{taux de gonflement} = \frac{\text{poids de PnBA gonflé} - \text{poids de PnBA sec}}{\text{poids de PnBA sec}} \times 100$$

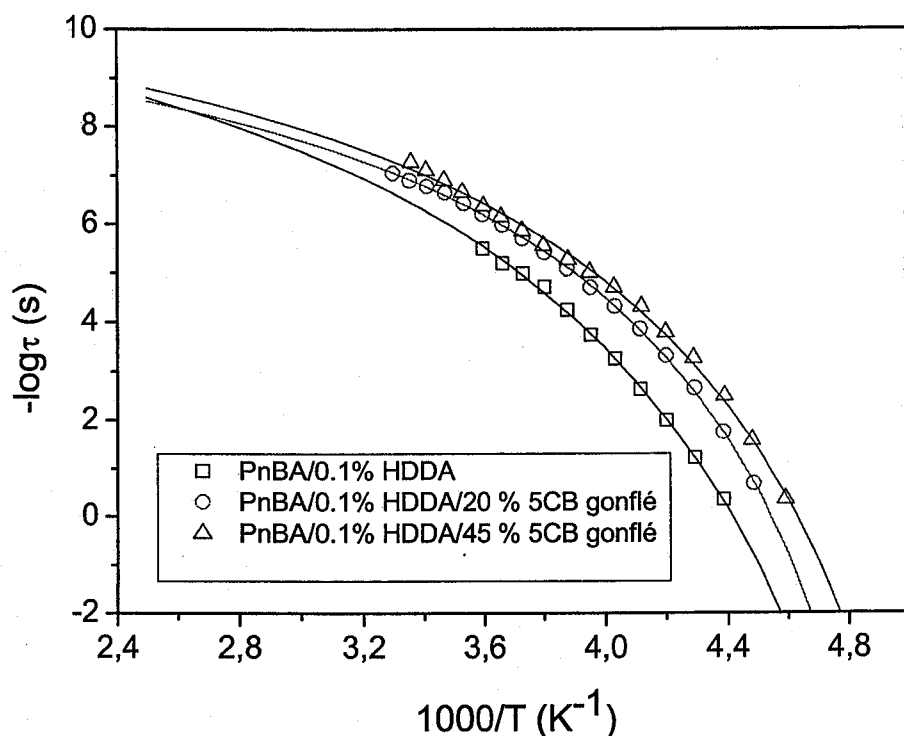


Figure V.33 : Variation de temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, les symboles correspondent aux résultats expérimentaux de la spectroscopie diélectrique, les traits continus correspondent à l'ajustement VFT du système PnBA/0,1% HDDA gonflé dans le 5CB.

Sur la figure (V.33), nous avons présenté la variation de temps de relaxation correspond au processus α en fonction de l'inverse de la température des systèmes PnBA/0,1% HDDA, PnBA/0,1% HDDA contenant 20% 5CB par gonflement et le PnBA/0,1% HDDA gonflé jusqu'au l'équilibre thermodynamique contenant 45% de 5CB. Cette variation suit la loi VFT dont les paramètres sont donnés dans le tableau (V.11), nous avons également calculé la température de transition vitreuse correspond à chaque réseaux PnBA.

	$\text{Log}\tau_0$ (s)	D_T	T_0 (K)	T_g (K)	C_{2T_g} (K)
PnBA/0.1% HDDA	14.5658	3.37229	5,74503 174.063495	4.57551801 218.554489	44.490994
PnBA/0.1% HDDA/20% 5CB	12.58207	2.21793	5.51473001 181.33254	4.67594001 213.860742	32.528202
PnBA/0.1% HDDA/45% 5CB	13.37809	2.58759	5.73905001 174.244866	4.77336901 209.495641	35.250775

Tableau V.11 : Paramètres d'ajustements VFT des systèmes PnBA/0,1 % HDDA gonflé dans le 5CB correspondent au processus α .

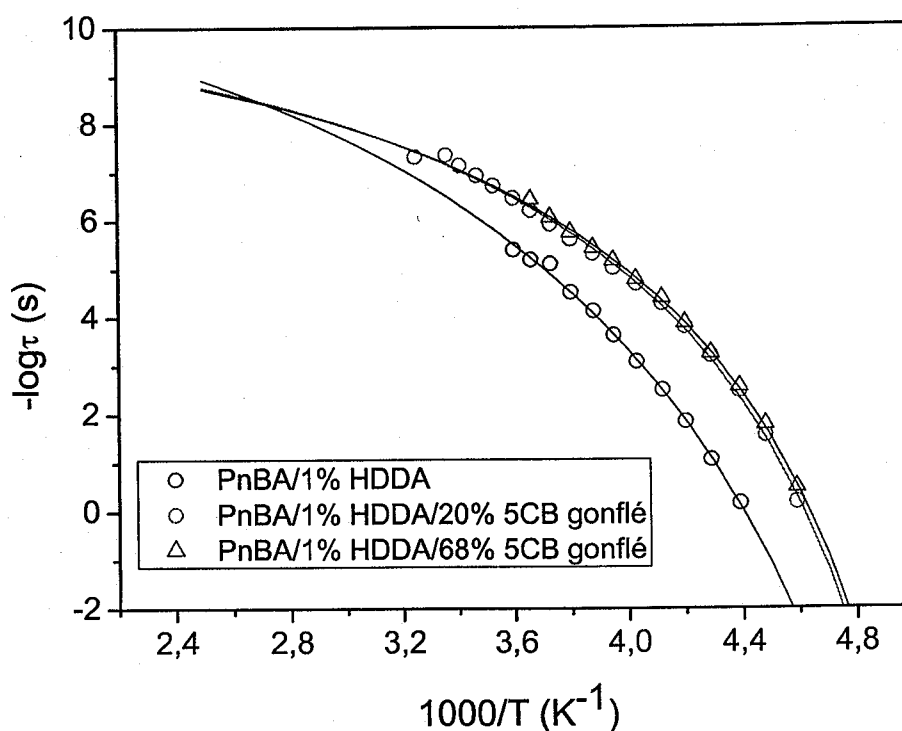


Figure V.34 : Variation de temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, les symboles correspondent aux résultats expérimentaux de la spectroscopie diélectrique, les traits continus correspondent à l'ajustement VFT du système PnBA/1% HDDA gonflé dans le 5CB.

	$\text{Log}\tau_0$ (s)	D_T	T_0 (K)	T_g (K)	C_{2T_g} (K)
PnBA/1% HDDA	16.24912	4.25099	5.96201 167.728669	4.57320633 218.664965	50.9362959
PnBA/1% HDDA/20% 5CB	13.05486	2.38604	5.64671 177.094273	4.75176472 210.44813	33.3538575
PnBA/1% HDDA/68% 5CB	12.85239	2.29373	5.64106 177.271648	4.76988246 209.648772	32.3771244

Tableau V.12 : Paramètres d'ajustements VFT des systèmes PnBA/1 % HDDA gonflé dans le 5CB correspondent au processus α .

Pour le système PnBA 1% réticulé, nous avons présenté sur la figure (V.34), la variation de temps de relaxation correspond au processus α en fonction de l'inverse de la température des systèmes PnBA/1% HDDA, PnBA/1% HDDA contenant 20% 5CB par gonflement et le PnBA/1% HDDA gonflé jusqu'à l'équilibre thermodynamique contenant 68% de 5CB. Sur le tableau (V.12), nous donnons les paramètres de la loi VFT utilisé dans l'ajustement de ces courbes ainsi que la température de transition vitreuse de chaque système.

Pour les différents réseaux PnBA, 0,1% et 1% réticulé, nous avons trouvé que le processus de relaxation α suit la loi VFT. Le processus de relaxation α est plus rapide en diminuant la quantité du 5CB. Nous avons calculé la température de transition vitreuse, elle diminue en augmentant la quantité du 5CB, ce qui est en accord avec les résultats diélectriques trouvés pour les systèmes PnBA contenant le 5CB synthétisés.

Références

- [1] R. Vera-Graziano, F. HERNEDZ-SANCHEZ, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1317-1327 (1995).
- [2] R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, U. Maschke, *Colloids and Surface A : Physicochem. Eng. Aspects*, **295**, 113-122 (2007).
- [3] K. Yoshizaki, O. Urakawa, and K. Adachi, *Macromolecules*, **36**, 2349 (2003).
- [4] A. K. Rizos, L. Petihakis, K. L. Ngai, J. H. Wu, and A. F. Yee, *Macromolecules*, **32**, 7921 (1999).
- [5] M. Mashimo, *J. Chem. Phys.*, **67**, 2651 (1977).
- [6] K. Adachi, I. Fujihara, and Y. Ishida, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 2155 (1975).
- [7] Th. Blochowicz, C. Karle, A. Kudlik, P. Medicj, I. Roggatz, M. Vogel, Ch. Tschirwitz, J. Wolber, J. Senker, and E. Rossler, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4032 (1999).
- [8] A. K. Rizos, R. M. Johnsen, W. Brown, and K. L. Ngai, *Macromolecules*, **28**, 5450 (1995).
- [9] R. Casalini, P. G. Santangelo, and C. M. Roland, *J. Chem. Phys.*, **117**, 4585 (2002).
- [10] B. J. Cauley, C. Cipriani, K. Ellis, A. K. Roy, A. A. Jones, P. T. Inglefield, B. J. McKinley, and R. P. Kambour, *Macromolecules*, **24**, 403 (1991).
- [11] G. C. Chung, J. A. Kornfield, and S. D. Smith, *Macromolecules*, **27**, 964 (1994).
- [12] A. A. Jones, P. T. Inglefield, Y. Liu, A. K. Roy, and B. J. Cauley, *J. Non-Cryst. Solids*, **131**, 556 (1991).
- [13] C. T. Thureau and M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1996 (2003).
- [14] J. Pilar and J. Labsky, *Macromolecules*, **36**, 913 (2003).
- [15] P. Bergquist, Y. Zhu, A. A. Jones, and P. T. Inglefield, *Macromolecules*, **32**, 7925 (1999).
- [16] H.-G. Kreul, S. Urban, A. Würfänger, *Physical Review A*, **45**, 12, 8624 (1992).
- [17] M.T. Viciosa, A. M. Nunes, A. Fernandes, P. L. Almeida, M.H. Godinho, M. D. Dionisio, *Liquid Crystals*, **29**, 3, 429-441 (2002).
- [18] M.C. Van Boxtel, M. Wübbenhorst, J. Van Turnhout, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broder, *Liquid Crystals*, **30**, 2, 235-249 (2003).

- [19] M. C. W. Van Boxtel, M. Wübbenhorst, J. Van Turnhout, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Liquid Crystals*, **31**, 9, 1207-1218 (2004).
- [20] M. Okutan, F. Yakuphanoglu, S. Eren san, O. Koysal, *Physica B*, **368**, 308-317 (2005).
- [21] A. R. E. Bras, M. Teresa Viciosa, C. M. Rodrigues, C. J. Dias, M. Dionisio, *Physical Review E*, **73**, 061709 (2006).
- [22] M. Okutan, F. Yakuphanoglu, O. Köysal, M. Durmuç, V. Ahsen, *Spectrochimica Acta Part A*, **67**, 531-535 (2007).
- [23] A.R. Bras, M. Dionisio, H. Huth, Ch. Scick, A. Schönhal, *Physical Review E*, **75**, 061708 (2007).
- [24] M. Mierzwa, M. Paluch, S. J. Rzoska, J. Ziolo, U. Maschke, *Soft Matter Exogenic Impacts*, 201-214 (2007).
- [25] H. R. Zeller, *Phys. Rev. A*, **23**, 1434 (1981).
- [26] Z. Z. Zhong, D. E. W. L. Gordon, K. J. Adamic, and R. B. Akins, *J. Polymer Sci. B*, **30**, 1443 (1992).
- [27] C. Carlini, M. Martinelli, P. A. Rolla, and E. Tombari, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **23**, 5 (1985)
- [28] C. Carlini, *J. Polym. Sci. : Part B : Polymer Physics*, **25**, 1253-1261 (1987).
- [29] T. Hayakawa, K. Adachi, *Polymer Journal*, **32**, 10, 845-848 (2000).
- [30] T. Hayakawa, K. Adachi, *Macromolecules*, **33**, 6840-6848 (2000).
- [31] D. Fioretto, A. Livi, P. A. Rolla, G. Socino, L. Verdini, *J. Phys.:Condens. Matter*, **6**, 5295-5302 (1994).
- [32] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953).
- [33] M. Mooney, *J. Polym. Sci.*, **34**, 599 (1959).
- [34] W. W. Graessley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 27 (1980).
- [35] S. Havrilač, S. Negami, *Polymer*, **8**, 161 (1967).
- [36] H. Vogel, *Z. Phys.*, **22**, 645 (1921) ; G.S. Fulsher, *J. Am. Ceram. Soc.* **8**, 339 (1925); G. Tammann and W. Hess, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **156**, 245 (1926).
- [37] M. Mierzwa, G. Floudas, M. Neidhöfer, R. Graf, H. W. Spiess, W. H. Meyer, and G. Wegner, *Journal of Chemical Physics*, **17**, 13, 6289 (2002).
- [38] M. Mierzwa, G. Floudas, A. Wewerka, *Physical Review E*, **64**, 031703 (2001).

- [39] K. Mpoukouvalas, N. Gomopoulos, G. Floudas, C. Herrmann, A. Hanewald, A. Best, *Polymer*, **47**, 7170-7177 (2006).
- [40] M. Mierzwa, G. Floudas, J. Dorgan, D. Knauss, J. Wegner, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307–310 296–303 (2002).
- [41] K. Mpoukouvalas and G. Floudas, *Physical Review E*, **68**, 031801 (2003).
- [42] A. Gitsas and G. Floudas, G. Wegner, *Physical Review E*, **69**, 041802 (2004).
- [43] G. Gee et al., *Polymer*, **5**, 343 (1965).
- [46] M. Gottlieb, R. Gaylord, *Macromolecules*, **17**, 2024-2030 (1984).
- [47] R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, U. Maschke, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **295**, 113–122 (2007).

VI. Conclusions générales et perspectives

Dans ce travail, nous avons étudié des propriétés dynamiques des systèmes mixtes polymère/cristal liquide. Nous avons commencé par une introduction générale. Dans un premier chapitre nous avons introduit des concepts généraux sur les élastomères, les cristaux liquides et les composites monomère-cristal liquide. Nous avons ensuite, dans le deuxième chapitre, présenté les bases théoriques de la dynamique des polymères, en particulier les mécanismes des relaxations diélectriques et mécaniques. Différents modèles théoriques couramment utilisés dans la physique des polymères, notamment la dynamique de relaxation ont été présentés. Nous avons noté le modèle de Rouse et le modèle de reptation en général ainsi que les modèles de relaxation comme le modèle de Debye et conduction, Arrhenius et Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). Nous avons présenté aussi les différents types de relaxation que l'on rencontre dans les polymères amorphes et ceux comportant des phases semi-cristallines.

Dans le troisième chapitre, nous avons donné une description détaillée des techniques de caractérisation utilisées lors de notre travail. Le principe de fonctionnement et le mode opératoire de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC), la microscopie optique à lumière polarisée, l'analyse spectroscopique diélectrique (ASD) et l'analyse mécanique dynamique (AMD) ont été décrits.

Nous avons tout d'abord, dans le quatrième chapitre, étudié un monomère à base de siloxane commercialisé sous le nom DMS-U21. Nous avons suivi la cinétique de polymérisation de ce monomère à l'aide de la spectroscopie infrarouge, on atteint un taux de conversion environ de 98% au-delà de la dose cumulée de 40 mJ/cm². La caractérisation calorimétrique et optique du système PDMS-U21/cristal liquide nématique, nous a permis d'établir des diagrammes de phases. Nous avons également étudié la réponse diélectrique du système PDMS/cristal liquide ainsi que son comportement mécanique par l'analyse spectroscopique diélectrique et l'analyse mécanique dynamique.

D'autre part ce travail, nous a aussi permis d'apporter une meilleure compréhension des couplages des trois techniques de caractérisation thermique, la

VI. Conclusions générales et perspectives

DSC, la spectroscopie diélectrique et l'analyse dynamique mécanique des élastomères.

Dans le cinquième chapitre, nous avons présenté la synthèse des réseaux poly(*n*-butyle acrylate) avec différents types d'agents réticulants et différentes quantités afin de varier la densité de réticulation et l'architecture des réseaux obtenus ainsi que leur capacité de rétention d'un solvant, le solvant utilisé dans notre travail est un cristal liquide.

Nous avons par la suite utilisé les différentes méthodes de caractérisation physico-chimique décrites dans le troisième chapitre, la GPS, la spectroscopie infrarouge, l'analyse enthalpique différentielle, la spectroscopie diélectrique et l'analyse mécanique dynamique mécanique.

L'analyse GPC du PnBA obtenu nous a renseigné que le PnBA possède une masse molaire assez importante de l'ordre de 1072836 g/mol. A l'aide de la spectroscopie infrarouge nous avons pu estimer le taux de conversion des doubles liaisons des doubles liaisons et ainsi l'avancement de la réaction de polymérisation.

Nous avons confirmé l'existence des différents processus de relaxation dans les cristaux liquide utilisés. Dans le cas du cristal liquide 5CB, nous avons fait appel à la spectroscopie diélectrique à haute fréquence (10^6 à 10^9 Hz) pour pouvoir repérer les processus de relaxation qui se déplace vers des hautes fréquences en augmentant la température. Pour le cristal liquide E7, trois processus ont été détectés, le premier processus primaire dû à la rotation 180° des molécules (5CB, 7CB, 8OCB), autour de leurs axes moléculaires courts. Le second processus, peu visible à des faibles fréquences correspond très probablement à la rotation 180° de l'axe moléculaire du 5CT. Le troisième processus présent à des fréquences élevées, est assigné comme processus α .

Dans le cas du PnBA, nous avons fait des mesures diélectriques sur une large gamme de température, nous avons traité nos résultats en terme de la variation du facteur de perte ϵ'' en fonction de la fréquence et pour différentes zones de température, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la zone intermédiaire (de -50°C à $+25^\circ\text{C}$). Sur cette dernière zone nous avons trouvé la coexistence de trois processus dont un est nettement remarquable pour tous les

VI. Conclusions générales et perspectives

systèmes PnBA linéaires et réticulés et qui représente le processus α . L'analyse quantitative des spectres diélectriques a été faite à l'aide du modèle de Havriliak-Negami. Ce modèle nous permis d'obtenir une très bonne représentation des valeurs expérimentales.

Le processus de relaxation α de PnBA, nous l'avons analysé utilisant le principe de superposition temps/température de l'analyse mécanique dynamique.

L'exploitation des résultats obtenus par l'analyse diélectrique et l'analyse mécanique dynamique, nous a permis de déterminer les temps de relaxation. Nous avons étudié la variation de temps de relaxation des différents processus, en fonction de la température, la densité de réticulation de PnBA, la nature et la quantité du cristal liquide. Ainsi il était possible de déterminer la température de transition vitreuse dans le cas de processus α .

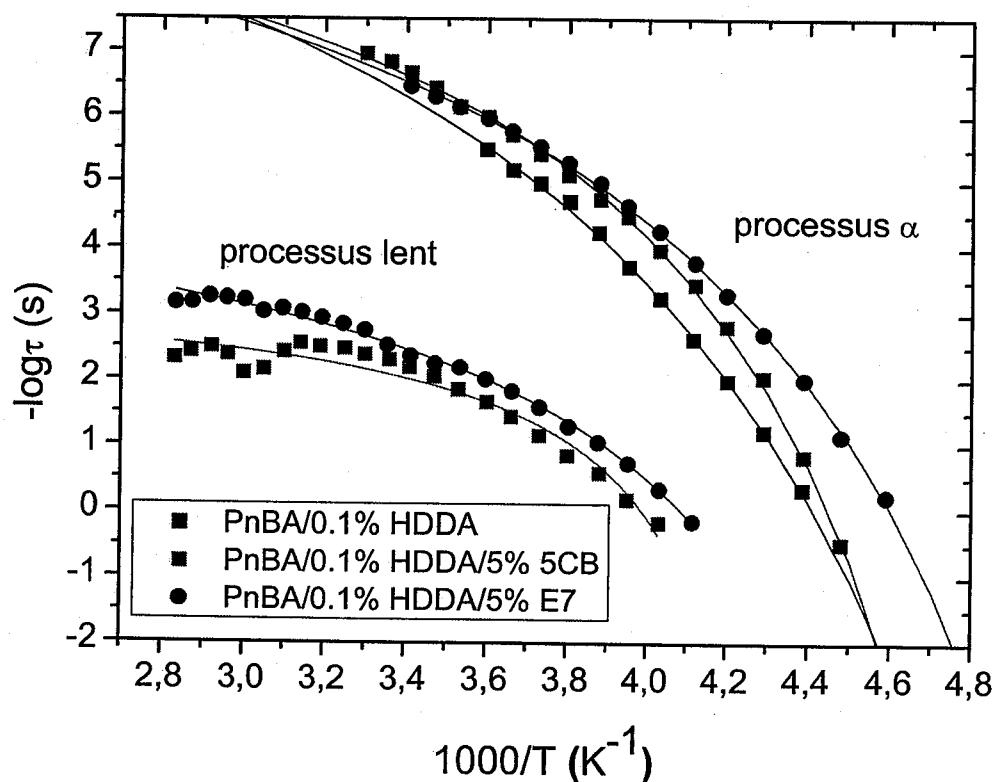


Figure VI.1 : Variation de temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, les symboles correspondent aux résultats expérimentaux de la spectroscopie diélectrique, les traits continus correspondent à l'ajustement VFT.

VI. Conclusions générales et perspectives

Sur la figure (VI.1), nous montrons l'effet de la nature de la densité de réticulation ainsi que la nature du cristal liquide sur les deux processus, le processus α et le processus lent. Les processus deviennent plus rapides en rajoutant un cristal liquide aux systèmes PnBA, cette rapidité est plus importante dans les réseaux PnBA contenant le cristal liquide E7 que ceux qui contiennent le 5CB.

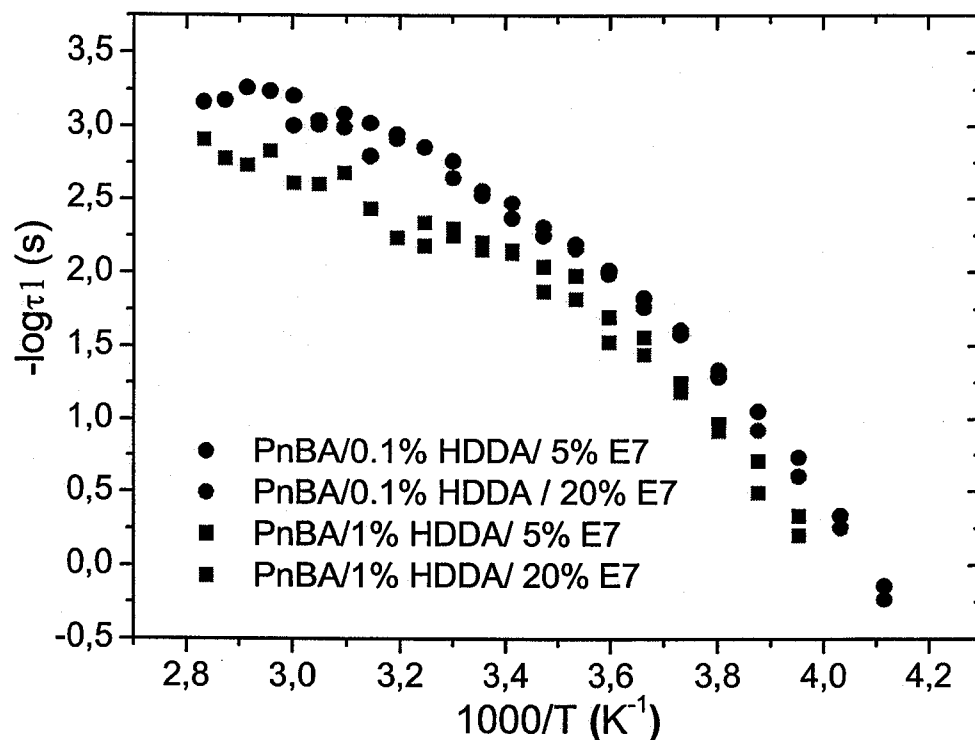


Figure VI.1 : Variation de temps de relaxation obtenu par la spectroscopie diélectrique correspond au processus lent en fonction de l'inverse de la température, PnBA/0,1% HDDA (cercle), PnBA/1% HDDA (carré), PnBA/5% E7 (noire) et PnBA/20% E7 (rouge)

Dans tous nos systèmes PnBA/E7, nous avons le processus lent aux faibles fréquences, l'effet de la densité de réticulation et la quantité du cristal liquide E7 est montré sur la figure (VI.2). Ce processus est plus lent dans système plus réticulé, sa dépendance de la quantité de cristal liquide est pas très claire dans nos systèmes.

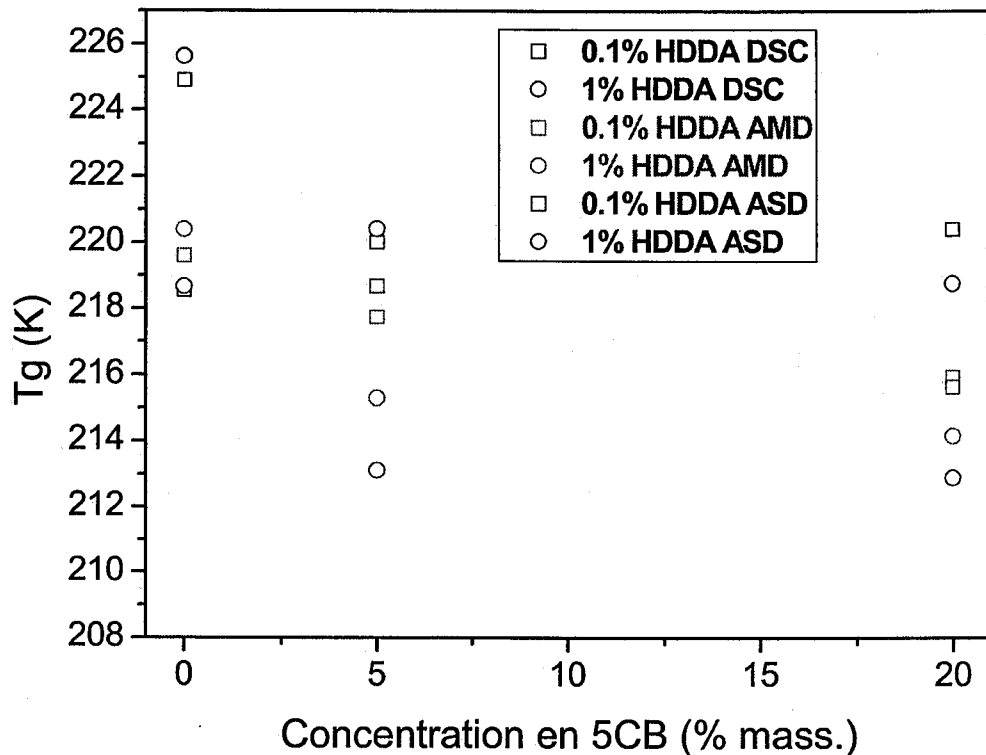


Figure VI.3 : Evolution de la température de transition vitreuse du système PnBA réticulé 0,1 (carré) et 1% (cercle) en fonction de la concentration du cristal liquide 5CB déterminé par la DSC (noire), l'analyse mécanique dynamique (ADM) (rouge) et l'analyse par spectroscopie diélectrique (ASD) (bleu).

Le faible écart entre les temps de relaxation de processus α des réseaux PnBA est dû au fait que déjà le PnBA linéaire à une masse molaire importante d'une côté et les faibles quantités ajoutées des agents réticulants. L'ajout du cristal liquide dans le système PnBA rend l'écart entre les temps de relaxation plus important, le processus de relaxation α devient plus rapide en augmentant la quantité de cristal liquide. Ce qui nous a confirmé les résultats de la DSC concernant la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la densité de réticulation dans le cas d'un système PnBA sans cristal liquide et dans le cas du système PnBA/cristal liquide.

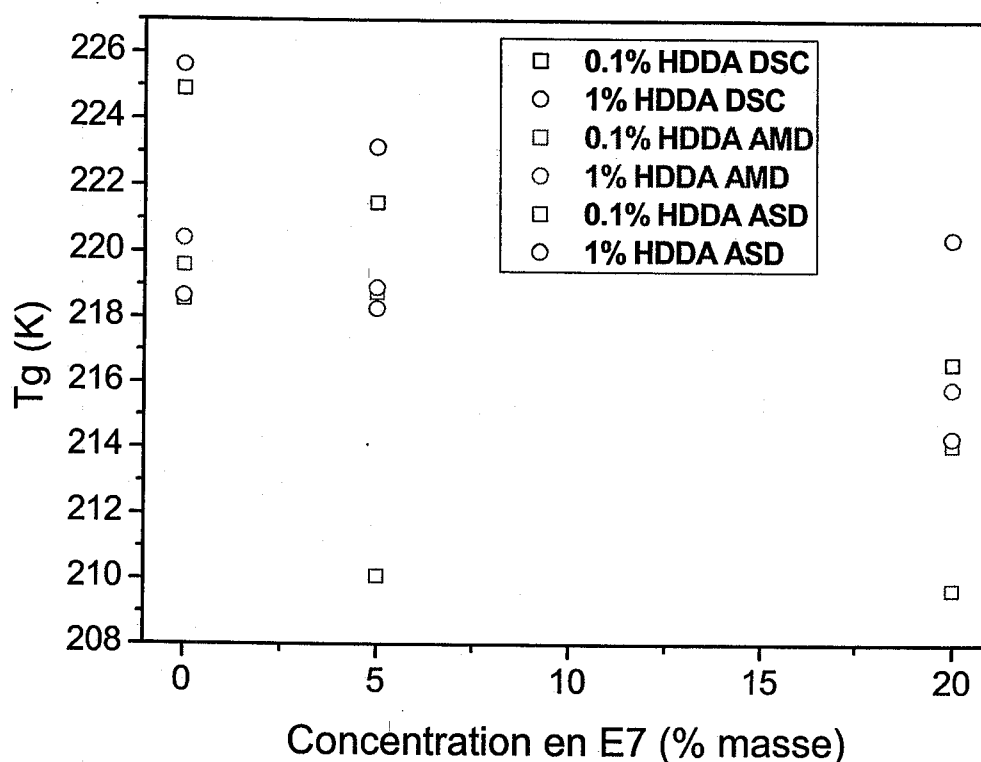


Figure VI.4 : Evolution de la température de transition vitreuse du système PnBA réticulé 0,1 (carré) et 1% (cercle) en fonction de la concentration du cristal liquide E7 déterminé par la DSC (noire), l'analyse mécanique dynamique (ADM) (rouge) et l'analyse par spectroscopie diélectrique (ASD) (bleu).

Sur la figure (VI.3), nous avons représenté la variation de la température de transition vitreuse obtenue avec les trois méthodes de caractérisation thermodynamique, la DSC, l'analyse mécanique dynamique (AMD) et l'analyse par spectroscopie diélectrique (ASD) du système PnBA en fonction de la densité de réticulation ainsi que la concentration en cristal liquide 5CB.

Nous avons également représenté sur la figure (VI.4) pour le système PnBA/E7, la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration en agent réticulant et du cristal liquide E7. Les résultats des trois méthodes, la DSC, l'analyse mécanique dynamique et la spectroscopie diélectrique ont été reportés sur cette figure.

Nous avons trouvé un bon accord entre les résultats trouvés utilisant les différentes méthodes de caractérisation.

VI. Conclusions générales et perspectives

Les résultats trouvés par la spectroscopie diélectrique et l'analyse mécanique dynamique des réseaux PnBA sont riches en paramètres importants dans la compréhension des différents phénomènes de relaxation relatifs aux polymères aussi bien aux cristaux liquides en fonction de la température, la densité de réticulation, la nature et la quantité du cristal liquide.

Cependant, dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à une gamme de températures et aux certains paramètres tel que le temps de relaxation et la température de transition vitreuse (T_g). Nous planifions de continuer l'exploitation des résultats obtenus.

Après les bons résultats trouvés pour les systèmes contenant des faibles quantités en cristal liquide ($\leq 20\%$), nous avons intérêt à travailler avec des réseaux polymères contenant une quantité supérieure recommandés pour des applications électro-optiques tout en maîtrisant l'épaisseur des films élaborés. Sur le plan de la synthèse, nous envisagerons la synthèse des réseaux polyacrylates aux groupements latéraux cristaux liquides.

La caractérisation des réseaux polymères gonflés dans un cristal liquide par l'analyse mécanique dynamique fait partie aussi de notre cahier des charges dans un avenir proche.

Une autre méthode a été largement employée dans la littérature pour étudier les phénomènes de relaxation des polymères, afin de déterminer les relaxations locales, nous prévoyons dans l'avenir d'utiliser la spectroscopie RMN. Une étude par diffraction des rayons X pourra nous renseigner sur les propriétés de nos réseaux polymères ainsi que les cristaux liquides.

Introduction générale

H. R. Brand, P. & Martinoty, P. Selected macroscopic properties of liquid crystalline elastomers. *Soft Matter*, **2**, 182-186 (2006).

Chapitre I : Concepts généraux

- [1] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 12, 1547-1555 (1995).
- [2] U. Maschke et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1100-1104 (2001).
- [3] C. Serbutoviez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. J. Touwslager, *Macromolecules*, **29**, 7690-7698 (1996).
- [4] S. Candau, J. Bastide, M. Delsanti, *Adv. Polymer Sci.*, **44**, 27-71 (1982).
- [5] M. Zrinyi, F. Horkay, *Macromolecules*, **22**, 394-400 (1989).
- [6] M. A. Lorente and J.E. Mark *J. Chem. Phys.*, **71**, 682-689 (1979).
- [7] *The physics of rubber elasticity*, L.R. Treloar, Clarendon Press, Oxford (1949).
- [8] *Structure and properties of rubber like networks*, B. Erman and J. Mark, Oxford University Press (1997).
- [9] *Experiments in Polymer Science*, E. Collins and F. Billmeyer, John Wiley & Sons, New York (1980).
- [10] *Experimental methods in Polymer Science*, J.F. Rabek, John Wiley & Sons, New York (1980).
- [11] R.A. Orwoll, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 451 (1976).
- [12] H. M. J. Boots, J. G. Kloosterboer, C. Serbutoviez, F. J. Touwslager, *Macromolecules*, **29**, 7683 (1996).
- [13] M. Warner, X.-J. Wang, *Macromolecules*, **25**, 445 (1992).
- [14] B. Erman, P. Flory, *Macromolecules*, **15**, 806-811 (1982).
- [15] E. A. Foegeging et al., *Food Hydrocoll.*, **8**, 125-134 (1994).
- [16] F. Horkay et al., *Biomacromolecules*, **1**, 84-90 (2000).
- [17] H. Goto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2516-2523 (2003).
- [18] Y. Takeoka et al., *Langmuir*, **18**, 5977-5980 (2002).
- [19] C. Calvo, A. Salvador, *Food Hydrocoll.*, **14**, 439-443 (2000).
- [20] S. Adkins, M. Burmeister, *Analytical Biochemistry*, **240**, 17-23 (1996).

- [21] M. Gottlieb, *Physical Properties of Polymers*, Chapitre 27, 403-414 (1993).
- [22] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1965).
- [23] D.SL. PARMAR, J.J.SINGH, *Liq. Cryst.*, **14** (2), 361 (1993).
- [24] M.PRACELLA, B. BRESCI, C. NICOLARDI, *Liq. Cryst.*, (3), 881 (1993).
- [25] G. W. SMITH, N.A. VAZ, *Liq. Cryst.*, **3**, 543 (1988).
- [26] J.W. DOANE, *Liquid Crystals Applications and uses*, ED. B. Bahadur, 361 (1990)
- [27] J.L. WEST, *Liquid Crystalline Polymers*, ED. A. Weiss, C.K. ober, Washington, 475 (1990).

Chapitre II :

Bibliographie sur la dynamique des polymères : Mécanismes des relaxations diélectrique et mécanique

- [1] W. J. Orr, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 12 (1947).
- [2] P. Flory, *J. Chem. Phys.*, **17**, 303 (1949).
- [3] J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Janninck, R. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux, , *Macromolecules*, **7**, 863 (1974).
- [4] O. Kratky, G. Porod, *Recl. Trav. Chim.*, **68**, 1106 (1949).
- [5] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1212 (1953).
- [6] P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
- [7] M. Doï, S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 1689-1802-1818 (1978); **75**, 38 (1979).
- [8] H. Fröhlich, *Theory of dielectrics; dielectric constant and dielectric loss, second edition*, Oxford Science Publications, (1958).
- [9] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, London: Chelsea Dielectric, (1983).
- [10] H. T. Pham, O. Lesaint and P. Gonon, *Anisotropy of the dielectric properties of laminated epoxy insulation subjected to water absorption*, 2004 Annual Report on Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), October 17-20, (2004), Colorado, USA
- [11] J. R. Macdonald (ed.), *Impedance Spectroscopy* (New York: Wiley) (1987).

- [12] P. Debye, *Polar Molecules* (New York: Dover) (1929).
- [13] G. Williams and D. K. Thomas, *Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials*, Novocontrol, (1998).
- [14] P. Runt and J. John, *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, Washington: American Chemical Society, (1997).
- [15] K. S. Cole and R. H. Cole, *Journal of Chemical Physics*, **9**, 341–351 (1941).
- [16] D. W. Davidson and R. H. Cole, *Journal of Chemical Physics*, **19**, 1484–1490 (1951).
- [17] S. Havriliak and S. Negami., *Journal of Polymer Science: Part C*, **14**, 99–117 (1966).
- [18] A. R. Blythe, *Electrical properties of polymers*, (Cambridge University Press, (1979).
- [19] N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, J.Wiley, London, (1967).
- [20] N. Zouzou, *Etude de la mobilité moléculaire du PEN destine à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, (2002).
- [21] R. M. Hill and L. A. Dissado, *J. Phys. C: Solid State Phys*, **15**, 5171–5193 (1982).
- [22] I. M. Ward, *Mechanical properties of solid polymers*, J. Wiley, London, (1971).
- [23] G. Adam, J. H. Gibbs, *The Journal of Chemical Physics*, **43**, 1, 139 (1965).
- [24] S. Casalini, S. Capaccioli, M. Lucchessi, P. A. Rolla, S. Corezzi, *Physical Review E*, **63**, 031207.1-031207.6 (2001).
- [25] M. Wübbenhorst, B. J. B. Folmer, J. van Turnhout, R.P. Sijbesma, and E. W. Meijer, *Complex Dynamics of Hydrogen Bonded Self-assembling Polymers*, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **8**, 365-372 (2001).
- [26] Schönhals A., *Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems*, Novocontrol, (1998).
- [27] J. Heijboer, Secondary loss peaks in glassy amorphous polymers. In Meier DJ (ed) *Molecular Basis of Transitions and Relaxations*. Gordon and Breach Science Publishers, New York, 75-102(1978).
- [28] G.P. Johari, M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2372 (1970).

- [29] F. Game, A. Schunhals, M. Beincr, K. Schrater and E. Donth, *J. Non-Cvst. Solids*, **6**, 6941 (1994).
- [30] A. D. Jenkins, (editor), *Polymer science (library)*, Elsevier, Amsterdam, (1972).
- [31] A. Schönals, H. Goering, Ch. Schick, B. Frick and R. Zorn, *The European Physical Journal E*, **12**, 173-178 (2003).
- [32] E. Tuncer, S.M. Gubanski, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **12**, 8, 1873-1897 (2000).
- [33] J. Mijovic and B. D. Fitz, *Dielectric Spectroscopy of Reactive Polymers*, Novolcontrol, (1998)
- [34] H. T. Pham, O. Lesaint and P. Gonon, *Anisotropy of the dielectric properties of laminated epoxy insulation subjected to water absorption*, 2004 Annual Report on Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), October 17-20, Colorado, USA (2004).
- [35] Chelkowski, *Fizyka*, PWN, Warszawa (1993).
- [36] M. Doi, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **21**, 667 (1980).
- [37] M. Daoud, P. G. de Gennes, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **17**, 1971 (1979).
- [38] J. L. Viovy, *J. Physique*, **46**, 847 (1985).
- [39] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
- [40] P. J. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley, New York (1980)
- [41] L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Third edition, Clarendon Press, Oxford
- [42] R.H. Colby, M. Rubinstein, J.L. Viovy, *Macromolecules*, **25**, 996 (1992).
- [43] W.W. Graessley, S.F. Edwards, *Polymer*, **22**, 1329 (1981).
- [44] Y.-H. Lin, *Macromolecules*, **20**, 3080 (1987).
- [45] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, A. Zirkel, *Macromolecules*, **27**, 17, 4639 (1994).
- [46] S.F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.*, **92**, 9 (1967).
- [47] R.H. Colby, M. Rubinstein, *Macromolecules*, **23**, 2753 (1990).

Chapitre III : Méthodes de caractérisation

- [1] N. Gogibus, Thèse doctorat, Université de Lille1, (2002).

- [2] R. Vendamme, Thèse doctorat, Université de Lille 1, (2004).
- [3] L. Benkhaled, Thèse doctorat, Université de Lille 1, (2004).
- [4] S. Kara-Slimane, Thèse de Doctorat, Université de Tlemecn Algérie (2006).
- [5] L. Bedjaoui, Thèse de Doctorat, Université de Tlemecn Algérie (2006).
- [6] M. Abbate et al., *J. Mater. Sci.*, **35**, 999-1008 (2000).
- [7] J. L. Koenig, *Spectroscopy of polymers*, ACS Professional reference Book, Washington DC (1992).
- [8] D. Campbell, J. R. White, *Polymer characterization Physical Techniques*, Chapman and Hall, London (1989).
- [9] W. Bentley, J. L. Koenig, *Appl. Spectroscopy*, **51**, 1453-1459 (1997).
- [10] R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, *Macromolecules*, **32**, 8989-8995 (1999).
- [11] R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, *Adv. Polym. Sci.*, **163**, 137-191 (2003).
- [12] C. M. Roland, C. A. Aronson, *Polymer Bulletin*, **45**, 439-445 (2000).
- [13] V. Allouchery, F. Roussel, J-M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **329**, 227-237 (1999).
- [14] G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **196**, 89-102 (1991)
- [15] T. Bouchaour et al., *Liquid Crystals*, **27**, 3, 413-420 (2000).
- [16] E. Collins and F. Billmeyer, *Experiments in Polymer Science*, John Wiley & Sons, New York (1980).
- [17] J. P. Runt, J. Fitzgerald, "dielectric spectroscopy of polymeric materials", American Chemical Society, Washington-DC, (1997).
- [18] T. Pakula, R. Zentel, *Makromol. Chem.*, **192**, 2401-2410 (1991).
- [19] K. M. Lee, C. D. Han, *Macromolecules*, **36**, 8796-8810 (2003).
- [20] J.E. Mark *J. Chem. Phys.*, **68**, 2010 (1978).

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des systèmes polymère à base de siloxane/cristal liquide

- [1] L. Caretet, J. M. Pouchol, Silicones, dans : traité plastiques et composites : Techniques de l'ingénieur, A3475, 1-18 (2001).

- [2] P. R. Dvornic, R. W. Lenz, Polysiloxanes, in : High temperature siloxane elastomers, Basel : Huthing & Wepf. 25-83 (1990).
- [3] S. J. Clarson, K. Dodgson and J. A. Semlyen, *Polymer*, **26**, 930-934 (1985).
- [4] J. N. Paquien, Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2003).
- [5] H. Adachi, K. Adachi, Y. Ishida and T. Kotaka, *Polymer Physics Edition*, **17**, 851-857 (1978).

Chapitre V

Chapitre V :

Caractérisation des réseaux polymères contenant des cristaux liquides

- [1] R. Vera-Graziano, F. HERNEDZ-SANCHEZ, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1317-1327 (1995).
- [2] R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, U. Maschke, *Colloids and Surface A : Physicochem. Eng. Aspects*, **295**, 113-122 (2007).
- [3] K. Yoshizaki, O. Urakawa, and K. Adachi, *Macromolecules*, **36**, 2349 (2003).
- [4] A. K. Rizos, L. Petihakis, K. L. Ngai, J. H. Wu, and A. F. Yee, *Macromolecules*, **32**, 7921 (1999).
- [5] M. Mashimo, *J. Chem. Phys.*, **67**, 2651 (1977).
- [6] K. Adachi, I. Fujihara, and Y. Ishida, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 2155 (1975).
- [7] Th. Blochowicz, C. Karle, A. Kudlik, P. Medicj, I. Roggatz, M. Vogel, Ch. Tschirwitz, J. Wolber, J. Senker, and E. Rossler, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4032 (1999).
- [8] A. K. Rizos, R. M. Johnsen, W. Brown, and K. L. Ngai, *Macromolecules*, **28**, 5450 (1995).
- [9] R. Casalini, P. G. Santangelo, and C. M. Roland, *J. Chem. Phys.*, **117**, 4585 (2002).
- [10] B. J. Cauley, C. Cipriani, K. Ellis, A. K. Roy, A. A. Jones, P. T. Inglefield, B. J. McKinley, and R. P. Kambour, *Macromolecules*, **24**, 403 (1991).
- [11] G. C. Chung, J. A. Kornfield, and S. D. Smith, *Macromolecules*, **27**, 964 (1994).

- [12] A. A. Jones, P. T. Inglefield, Y. Liu, A. K. Roy, and B. J. Cauley, *J. Non-Cryst. Solids*, **131**, 556 (1991).
- [13] C. T. Thurau and M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1996 (2003).
- [14] J. Pilar and J. Labsky, *Macromolecules*, **36**, 913 (2003).
- [15] P. Bergquist, Y. Zhu, A. A. Jones, and P. T. Inglefield, *Macromolecules*, **32**, 7925 (1999).
- [16] H.-G. Kreul, S. Urban, A. Würfänger, *Physical Review A*, **45**, 12, 8624 (1992).
- [17] M.T. Viciosa, A. M. Nunes, A. Fernandes, P. L. Almeida, M.H. Godinho, M. D. Dionisio, *Liquid Crystals*, **29**, 3, 429-441 (2002).
- [18] M.C. Van Boxtel, M. Wübbenhorst, J. Van Turnhout, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broder, *Liquid Crystals*, **30**, 2, 235-249 (2003).
- [19] M. C. W. Van Boxtel, M. Wübbenhorst, J. Van Turnhout, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Liquid Crystals*, **31**, 9, 1207-1218 (2004).
- [20] M. Okutan, F. Yakuphanoglu, S. Eren san, O. Koysal, *Physica B*, **368**, 308-317 (2005).
- [21] A. R. E. Bras, M. Teresa Viciosa, C. M. Rodrigues, C. J. Dias, M. Dionsio, *Physical Rewieu E*, **73**, 061709 (2006).
- [22] M. Okutan, F. Yakuphanoglu, O. Köysal, M. Durmuç, V. Ahsen, *Spectrochimica Acta Part A*, **67**, 531-535 (2007).
- [23] A.R. Bras, M. Dionisio, H. Huth, Ch. Scick, A. Schönhals, *Physical Review E*, **75**, 061708 (2007).
- [24] M. Mierzwa, M. Paluch, S. J. Rzoska, J. Ziolo, U. Maschke, *Soft Matter Exogenic Impacts*, 201-214 (2007).
- [25] H. R. Zeller, *Phys. Rev. A*, **23**, 1434 (1981).
- [26] Z. Z. Zhong, D. E. W. L. Gordon, K. J. Adamic, and R. B. Akins, *J. Polymer Sci. B*, **30**, 1443 (1992).
- [27] C. Carlini, M. Martinelli, P. A. Rolla, and E. Tombari, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **23**, 5 (1985)
- [28] C. Carlini, *J. Polym. Sci. : Part B : Polymer Phisiscs*, **25**, 1253-1261 (1987).
- [29] T. Hayakawa, K. Adachi, *Polymer Journal*, **32**, 10, 845-848 (2000).
- [30] T. Hayakawa, K. Adachi, *Macromolecules*, **33**, 6840-6848 (2000).

- [31] D. Fioretto, A. Livi, P. A. Rolla, G. Socino, L. Verdini, *J. Phys.:Condens. Matter*, **6**, 5295-5302 (1994).
- [32] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953).
- [33] M. Mooney, *J. Polym. Sci.*, **34**, 599 (1959).
- [34] W. W. Graessley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 27 (1980).
- [35] S. Havirilak, S. Negami, *Polymer*, **8**, 161 (1967).
- [36] H. Vogel, *Z. Phys.*, **22**, 645 (1921) ; G.S. Fulsher, *J. Am. Ceram. Soc.* **8**, 339 (1925); G. Tammann and W. Hess, *Z. Anorg, Allg. Chem.* **156**, 245 (1926).
- [37] M. Mierzwa, G. Floudas, M. Neidhöfer, R. Graf, H. W. Spiess, W. H. Meyer, and G. Wegner, *Journal of Chemical Physics*, **17**, 13, 6289 (2002).
- [38] M. Mierzwa, G. Floudas, A. Wewerka, *Physical Review E*, **64**, 031703 (2001).
- [39] K. Mpoukouvalas, N. Gomopoulos, G. Floudas, C. Herrmann, A. Hanewald, A. Best, *Polymer*, **47**, 7170-7177 (2006).
- [40] M. Mierzwa, G. Floudas, J. Dorgan, D. Knauss, J. Wegner, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307–310 296–303 (2002).
- [41] K. Mpoukouvalas and G. Floudas, *Physical Review E*, **68**, 031801 (2003).
- [42] A. Gitsas and G. Floudas, G. Wegner, *Physical Review E*, **69**, 041802 (2004).
- [43] G. Gee et al., *Polymer*, **5**, 343 (1965).
- [46] M. Gottlieb, R. Gaylord, *Macromolecules*, **17**, 2024-2030 (1984).
- [47] R. Vendamme, T. Bouchaour ,T Pakula, U. Maschke, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **295**, 113–122 (2007).

Résumé :

Une étude détaillée des matériaux à base de polymères et cristaux liquides, préparés par le processus de séparation de phases induite par rayonnement ultraviolet, a été effectuée pour des mélanges comprenant un cristal liquide nématique de la famille des cyanobiphényles, un monomère acrylique et un photoinitiateur. Ces matériaux possèdent des caractéristiques électro-optiques intéressantes notamment dans le domaine des vitrages à température ambiante.

Une deuxième méthode de préparation consiste à élaborer un gel chimique de polymère-cristal liquide qui est constitué par un réseau de polymère gonflé dans un solvant de type cristal liquide. La synthèse, le gonflement et la structure de plusieurs gels de polymères (de type cristal liquide) ont fait l'objet d'une étude intensive. Ces gels sont potentiellement utiles dans divers domaines tels que les écrans d'affichage ou les muscles artificiels et constituent une nouvelle catégorie de gels intelligents.

L'influence de la méthode de préparation et de la composition des systèmes polymère/cristal liquide a été étudiée à l'aide de plusieurs techniques expérimentales et en particulier par spectroscopies infrarouge, diélectrique, mécanique, calorimétrie différentielle, et par microscopie optique à lumière polarisée.

Mots clés : Photo-polymérisation, Rayonnement UV, Réseaux de Polymères, Cristal Liquide, Spectroscopie Diélectrique, Rhéologie, Dynamique des Polymère, Relaxation.

Abstract:

A detailed study of materials based on polymers and liquid crystals, prepared by the process of phase separation by ultraviolet radiation, was made for mixtures including a nematic liquid crystal of the family of cyanobiphenyls, an acrylic monomer and a photoinitiator. These materials possess interesting electro-optical features particularly in the field of smart windows.

The second method of preparation of these materials consists in elaborating a chemical gel of polymer / liquid crystal which is established by a polymer network swollen in a solvent of liquid crystal type. The synthesis, the swelling and the structure of several polymer gels in liquid crystals were the object of an extensive study. These gels are potentially useful in several domains such as display screens or artificial muscles.

The influence of the method of preparation and the composition of the polymer / liquid crystal systems was studied by means of several experimental techniques and in particular by infrared, dielectric, and mechanical spectroscopies, differential scanning calorimetry, and by optical microscopy with polarized light.

Keywords: Photo-polymerization, UV-curing, Polymer Networks, Liquid Crystal, Dielectric Spectroscopy, Rheology, Dynamics of Polymers, Relaxation.

ملخص

دراسة معمقة لمواد ذات قاعدة بلمرات و كريستالات سائلة، محضرة بطريقة الفصل بين الأطوار محرضة بواسطة إشعاع فوق بنفسجي، أجريت لمخاطب محتوية على كريستال سائل نيماتيك من عائلة السيانوبيفينيلات و مونومير أكريليك و محفز ضوئي. هذه المواد لها خصائص كهروضوئية مهمة خاصة في مجال الزجاج ذو شفافية متحكم فيها.

طريقة ثانية لتحضير جال كيميائي بلمر- كريستال سائل الذي هو متكون من شبكة منبر مضخمة في مذيب من نوع كريستال سائل، تم التخليق و الهيكل لعدة جالات بلمرات في كريستال سائل كانوا الهدف لدراسة معمقة. هذه الجالات قد هيكلت و هيكلت في مختلف منها: الشاشات و العضلات الإصطناعية.

تأثير طريقة التحضير و تركيبة الجمل بلمرات/ كريستال سائل تمت دراستها بواسطة عدة تقنيات: مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مطيافية ميكانيكية، مطيافية كهربائية، و بواسطة المجهر الضوئي ذو الضوء مستقطب.

إشعاع فوق بنفسجي، بلمرات خطية و شبكية، كريستال سائل، مطيافية الميكترية، ريوولوجي، ديناميكية البوليمر، ريكس: