



THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG I

Discipline : Physico-chimie des matériaux macromoléculaires

par

Miguel BISPO

Synthèse et caractérisation d'élastomères à chaînes principales. Propriétés mésomorphes et thermo-élastiques.

Soutenue publiquement le 30 Octobre 2006

Membres du jury

Directeur de Thèse, Dr. Daniel Guillon, DR1, IPCMS Strasbourg
Rapporteur Interne, Prof. Dr. René Muller, PR1, ECPM Strasbourg
Rapporteur Externe, Dr. Monique Mauzac, DR1, IMRCP Toulouse
Rapporteur Externe, Prof. Dr. Robert Deschenaux, Prof. IC Neuchâtel
Co-encadrant, Dr. Bertrand Donnio, CR1, IPCMS Strasbourg

Remerciements

Je n'aurais jamais pu réaliser cette thèse sans la contribution de plusieurs personnes que je tiens à remercier.

Je tiens tout d'abord à remercier Dr. Daniel Guillon, pour m'avoir invité à travailler dans son groupe, pour m'avoir accordé sa confiance, pour toutes ses suggestions et son soutien tout au long de cette thèse. Je le remercie aussi pour son organisation qui m'a évité le maximum de soucis administratifs.

Je tiens à remercier également Dr. Bertrand Donnio pour son soutien, son intérêt enthousiaste pour le sujet, ainsi que pour l'aide et pour les intéressantes discussions tout au long du déroulement de ce travail, me permettant de surmonter les nombreuses difficultés auxquelles nous avons dû faire face.

Je les remercie également pour leur contribution lors de la rédaction de ce manuscrit à travers leurs suggestions et corrections. L'immense patience avec laquelle ils m'ont dirigé m'a permis d'évoluer tant au niveau scientifique qu'au niveau humain. Merci Messieurs.

Tout au long de cette thèse, j'ai bénéficié d'un support technique exemplaire. Je remercie tout d'abord Mademoiselle Laurence Oswald, pour la façon remarquable dont elle a organisé et entretenu le laboratoire, ce qui m'a permis de travailler toujours dans les meilleures conditions et ainsi optimiser mon temps. Je remercie aussi Dr. Benoît Heinrich, pour son organisation et son expertise technique. Tout au long de cette thèse, j'ai eu la possibilité de profiter de ses conseils techniques et d'utiliser des instruments toujours optimisés et bien calibrés. Merci à vous deux pour votre aide indispensable.

Pendant le travail de synthèse, j'ai dû m'initier à la chimie du silicium. Je remercie Dr. Stéphane Méry pour ses conseils avisés et ses suggestions très utiles dans ce domaine, ce qui a grandement contribué à l'avancement de cette thèse.

Je remercie Prof. Heino Finkelmann pour m'avoir donné libre accès aux techniques de fabrication des films d'élastomères au sein de son groupe, à l'Université de Freiburg. Au cours des deux dernières années de mon travail, j'y ai effectué plusieurs séjours, où j'ai eu d'intéressantes discussions avec lui et ses étudiants, en particulier Messieurs Antoni Sanchez, Simon Krause et Holger Brand. Je les remercie tous pour leur extrême sympathie et pour m'avoir donné l'occasion de passer d'agréables séjours en Allemagne.

Je remercie les membres du jury, Dr. Monique Mauzac, Prof. Robert Deschenaux et Prof. René Muller, d'avoir accepté de juger ce travail. Merci aussi pour leurs commentaires et remarques.

Merci au Dr. Cyril Bourgogne, pour son soutien au niveau informatique, à Monsieur Nicolas Beyer pour son soutien au niveau technique, à Madame Agnès Bouet pour son aide au niveau administratif tout au long de mon séjour en France.

Je remercie Dr. Jean-Louis Gallani pour avoir fait une lecture critique de l'introduction de ma thèse.

J'associe à mes remerciements tous les collègues et chercheurs du GMO, avec qui j'ai travaillé pendant trois ans, pour leur soutien, encouragement et suggestions.

Ce travail de thèse a été financé grâce au réseau de recherche européen FULCE – Functional Liquid-Crystalline Elastomers. J'ai ainsi eu la possibilité de prendre contact avec d'autres groupes de recherche et d'autres étudiants, avec qui j'ai eu d'intéressantes discussions. A tous ceux qui ont participé à ce réseau, je les remercie pour leur sympathie et leur intérêt pour mon travail.

Merci à Assis, Ana et Bruno pour leur amitié et leur soutien lors de mon séjour à Strasbourg.

Un dernier mot pour les professeurs qui m'ont formé tout au long de ma scolarité, car je leur dois beaucoup.

Enfin, mes plus vifs remerciements vont à ma famille pour son soutien lors de mon séjour et pour mon éducation ; je leur dédie cette thèse.

1	INTRODUCTION.....	0
1.1	Elastomères et cristaux liquides	1
1.2	Les muscles artificiels	3
1.3	Les élastomères cristaux liquides	4
1.3.1	Brève introduction historique.....	4
1.3.2	Principales familles d'élastomères mésomorphes et méthodes de synthèse	5
1.3.3	Principales applications des élastomères cristaux liquides	9
1.4	Propriétés des élastomères cristaux liquides	13
1.4.1	Les phases mésomorphes dans un élastomère et leur relation avec les propriétés du matériau	13
1.4.2	Comportement élastique: considérations théoriques.....	15
1.4.3	Gonflement et anisotropie de gonflement	25
1.5	Synthèse des élastomères : réactions d' hydrosilylation. Discussion sur les conditions critiques pour obtenir une réticulation efficace	27
1.5.1	La réaction de polymérisation par étapes	27
1.5.2	La réaction d'hydrosilylation	29
1.6	Objectifs de la Thèse	30
2	SYNTHESE	34
2.1	Hydrosilylation: mécanisme catalytique et conditions réactionnelles	35
2.1.1	Les catalyseurs	35
2.1.2	Le cycle catalytique	36
2.1.3	Influence de la température.....	38
2.1.4	Réactions secondaires	38
2.1.5	Réactions alternatives	41
2.2	Synthèse des monomères	42
2.2.1	Monomères dioléfiniques.....	42
2.2.2	Monomères silylés	43
2.3	Synthèse des agents de réticulation	48
2.3.1	Agents de réticulation linéaires symétriques de connectivité d'ordre 4 ($\eta=4$), L4 et L4'	48
2.3.2	Agents de réticulation linéaires non-symétriques de connectivité triple ($\eta=3$), L3 et L3'	49
2.3.3	Agents de réticulation discotiques de connectivité d'ordre 3,4 et 6 ($\eta=3, 4$ et 6) (D3, D4 et D6).....	50
2.3.4	Agent de réticulation sphérique d'ordre quatre ($\eta=4$), S4	53
2.3.5	Préparation du monomère et de l'agent de réticulation éther oléfinique.....	53
2.4	Préparation des polymères	55
2.5	Préparation des élastomères	55
3	RESULTATS ET DISCUSSION.....	60
3.1	Préparation d'élastomères cristaux liquides à chaînes principales par hydrosilylation d'oléfines, avec un agent de réticulation souple (HD₅)	61
3.1.1	Monomères dioléfiniques: polymérisation et caractérisation des phases mésomorphes.....	61
3.1.2	Etude de l'influence du taux de réticulation sur les propriétés des élastomères préparés avec le monomère M1 et HD ₅	69
3.1.3	Etude des propriétés des élastomères en fonction du degré de méthylation du noyau aromatique central du mésogène	73

3.2	Préparation d'élastomères cristaux liquides à chaînes principales par hydrosilylation d'oléfines, et avec agents de réticulation rigides	78
3.2.1	Agents de réticulation rigides: caractérisation des phases mésomorphes	78
3.2.2	Synthèse d'élastomères avec agents de réticulation rigides	82
3.2.3	Etude de l'élongation thermique de l'élastomère en fonction de la multiplicité et de la géométrie de l'agent de réticulation	88
3.3	Limitations associées à la réaction d'hydrosilylation des oléfines. Une nouvelle approche	90
3.3.1	Volatilité du TMDS	91
3.3.2	Pureté des chaînes oléfiniques	94
3.3.3	Réactions secondaires associées à l'hydrosilylation d'oléfines	95
3.3.4	Une nouvelle approche dans l'hydrosilylation d'oléfines	98
3.4	Préparation des films d'élastomères cristaux liquides à chaînes principales avec agents de réticulation souples et rigides. Evaluation des propriétés thermo-élastiques	100
3.4.1	Préparation et caractérisation des films d'élastomères	100
3.4.2	Etudes thermo-élastiques	105
3.4.3	Détermination du module de Young pour l'élastomère M1 + D6 dans l'état isotrope	113
3.5	Caractérisation des mésophases par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS).....	115
3.5.1	Caractérisation par rayons X d'élastomères avec agents de réticulation souples	115
3.5.2	Caractérisation par rayons X d'élastomères avec agents de réticulation rigides	124
4	CONCLUSIONS	130
5	PARTIE EXPERIMENTALE	136
5.1	Spécifications des produits et équipements	137
5.1.1	Réactifs	137
5.1.2	Solvants	139
5.1.3	Préparation et stockage du catalyseur Pt(COD)Cl ₂	140
5.2	Techniques instrumentales.....	141
5.2.1	Chromatographie en couche mince (CCM) et en colonne	141
5.2.2	Analyse élémentaire	141
5.2.3	Résonance magnétique nucléaire (RMN)	141
5.2.4	Microscopie en lumière polarisée (POM)	141
5.2.5	Analyses thermogravimétriques (ATG)	142
5.2.6	Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	142
5.2.7	Chromatographie par exclusion stérique (SEC)	142
5.3	Synthèse des monomères	143
5.3.1	Monomères divinyliques	143
5.3.2	Monomères silylés	146
5.4	Synthèse des agents de réticulation	152
5.5	Monomères et agents de réticulation vinyliques	162
5.5.1	Monomère vinylique	162
5.5.2	Agent de réticulation vinylique	163
5.6	Préparation des polymères.....	165
5.7	Préparation des élastomères	166
5.7.1	Préparation des élastomères en masse	166
5.7.2	Préparation de films d'élastomères	169
5.8	Annexe	171

α	coefficient de gonflement
Cr	phase cristalline
Δq	anisotropie de gonflement
dn / dc	incrément d'indice
\overline{DP}_n	degré de polymérisation moyen en nombre
\overline{DP}_w	degré de polymérisation moyen en poids
E	module d'Young
F	énergie libre
G	module de cisaillement
I	phase isotrope
IP	indice de polydispersité
λ	rapport de l'étirement (strain)
L	longueur d'un film
\overline{M}_n	masse molaire moyenne en nombre
\overline{M}_w	masse molaire moyenne en poids
N	phase nématique
p. f.	point de fusion
q	degré de gonflement
q_m	degré de gonflement maximum
σ	contrainte associée à l'étirement (stress)
r	distance entre les deux bouts d'une chaîne
R	constante des gaz parfaits
ρ	densité du matériau
SmC	phase smectique C
T	température absolue
Tg	température de transition vitreuse
T_{NI}	température de transition nématique isotrope
u. a.	unités arbitraires
V	volume

1 Introduction

1.1 Elastomères et cristaux liquides

Il y a plusieurs exemples de matériaux caoutchouteux existant dans la nature, et il y a bien longtemps que leurs propriétés élastiques sont connues et exploitées par l'homme. L'énorme développement de l'industrie pétrolière au vingtième siècle, allié à une demande croissante de nouveaux matériaux (plus résistants, plus versatiles, moins lourds), ont permis la production massive de matériaux polymères à faible prix, qui font aujourd'hui partie de notre vie quotidienne. Certains de ces matériaux sont de simples polymères linéaires, tandis que d'autres sont des matériaux réticulés (Fig. 1.1). Les matériaux fortement réticulés sont des matériaux rigides utilisés essentiellement pour leur résistance mécanique. Les matériaux à faible taux de réticulation sont des matériaux élastiques, utilisés pour leur plus grande flexibilité (une meilleure résistance à des vibrations, meilleure capacité d'isolement du bruit, etc.). Ces matériaux polymères élastiques font partie de la famille des élastomères. Le réseau polymère a une entropie maximale dans son état non-déformé, et c'est pour cela qu'il résiste à la déformation (élasticité caoutchouteuse)¹.

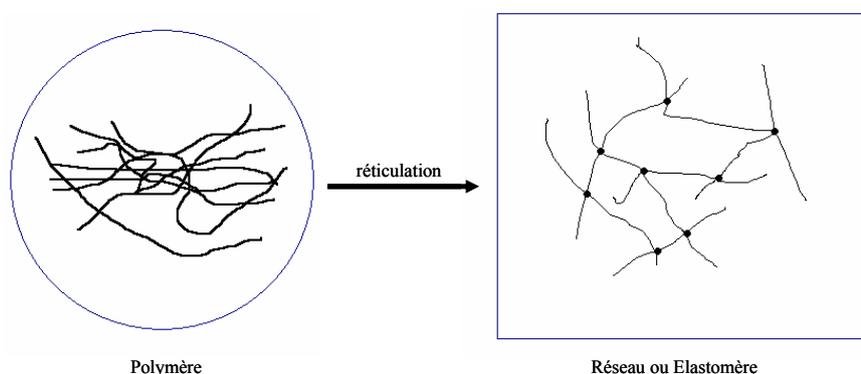


Fig. 1.1 – Représentation schématique de chaînes polymères et de réseaux (fortement réticulé) ou élastomères (faiblement réticulé).

Les cristaux liquides² sont des molécules qui présentent des phases intermédiaires entre la phase cristalline et la phase liquide isotrope. Ces phases sont appelées des mésophases, et les molécules qui les génèrent des mésogènes. L'existence de ces phases est due à la forme anisotrope (par exemple bâtonnet) des molécules et à leur constitution chimique. Des molécules qui alternent, dans leur constitution, une partie rigide avec une partie flexible sont

¹ Warner, M.; Terentjev, E., *Liquid Crystal Elastomers*, International Series of Monographs on Physics, n° 120, Oxford University Press, 2003.

² a) Collings, P.; Hird, M., *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor & Francis, 1997. b) Mitov, M. "Les cristaux liquides" Editeur Que sais-je?, 2000.

susceptibles de présenter ce comportement. Historiquement, l'existence de ces phases a été mise en évidence pour la première fois par Friedrich Reinitzer en 1888², en étudiant une molécule dérivée du cholestérol. Il a observé que cette molécule présentait deux points de fusion, et que lors de la première fusion le liquide était opaque, et qu'il ne devenait clair qu'au delà du deuxième point de fusion. Il a discuté ses constatations avec Otto Lehmann, qui a approfondi ses études, en utilisant un microscope optique équipé de polariseurs croisés, et a été le premier à introduire le terme de cristal liquide. En 1922, Georges Friedel³ propose une classification des phases des cristaux liquides en trois catégories: nématique, smectique et cholestérique (Fig. 1.2). La phase nématique est caractérisée par l'existence d'un ordre orientationnel, avec une orientation privilégiée des grands axes moléculaires. Dans la phase smectique, l'existence de l'ordre orientationnel est accompagnée d'un ordre positionnel, avec la superposition les unes sur les autres de couches moléculaires équidistantes. La phase cholestérique est une phase nématique chirale. Elle est appelée ainsi car elle correspond à la phase observée pour la première fois par Reinitzer dans le benzoate de cholestéryl. L'asymétrie de la molécule chirale force la rotation progressive du directeur, qui décrit une hélice. Le pas de cette hélice est variable en fonction de la température. Cette phase présente une propriété remarquable, à savoir la réflexion sélective de la lumière (la longueur d'onde de la lumière réfléchie dépend de l'angle d'observation).

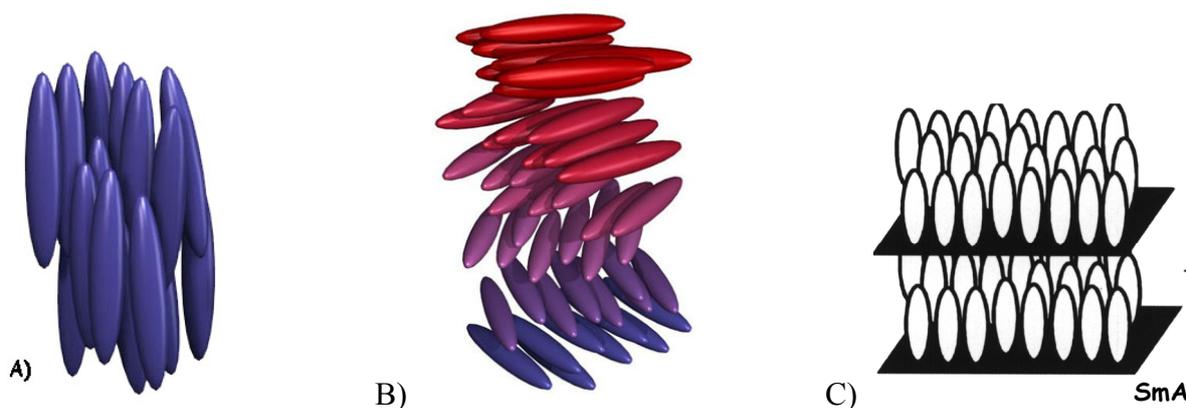


Fig. 1.2 – Schéma d'organisation moléculaire dans A) la phase nématique, B) la phase cholestérique, C) la phase smectique A.

³ Friedel, G. *Ann. Phys.* (1922) **18**, 273-475.

1.2 Les muscles artificiels

L'homme essaie depuis longtemps de développer des outils tendant à reproduire et à amplifier l'action mécanique de ses membres. Le métal a remplacé le bois dans beaucoup de matériaux, et la force animale a été substituée par la force hydraulique, pneumatique ou électrique. Aujourd'hui, à l'âge de la miniaturisation et de la recherche spatiale, il existe des difficultés à adapter les technologies actuelles au monde microscopique, et il faut développer de nouvelles approches pour construire des outils plus petits et moins lourds. De par la taille de plus en plus réduite de ces outils, se rapprochant de l'échelle moléculaire, la chimie joue un rôle très important dans leur conception et leur développement.

Parmi les matériaux le plus souvent étudiés, citons les céramiques piézo-électriques, les alliages à mémoire de forme et les polymères⁴. Les céramiques sont limitées par le fait d'avoir de très petites déformations. Les alliages à mémoire de forme sont limités par le fait que leurs propriétés se dégradent rapidement après plusieurs cycles. Ainsi, il semble que les matériaux polymères soient bien adaptés au développement de nouveaux dispositifs miniaturisés, étant donné leur déformation et résistance qui peuvent être très élevées, et leurs propriétés intactes après plusieurs cycles de fonctionnement.

Pendant les années 40, Kuhn⁵ a montré que les matériaux polymères réticulés (gels) peuvent fonctionner comme des muscles artificiels et soulever une charge quand ils sont gonflés par un solvant. La contraction/expansion du matériau (High Polymer Acid Network) est contrôlée par le pH du solvant, impliquant une variation des répulsions électrostatiques dans le réseau polymère. Comme la contraction/expansion du matériau est liée à la captation de solvant à l'intérieur du réseau polymère, la fonction actuatrice du matériau est limitée par la diffusion, induisant des cycles de fonctionnement relativement lents. Une autre limitation est liée à la grande taille du matériau en lui-même, pouvant engendrer des hétérogénéités de gonflement et donc des craquelures.

Les polymères conducteurs fonctionnent sur le même principe que les polymères en gel, mais les charges sont générées pour le courant électrique. Mais l'idéal serait d'avoir un matériau qui pourrait se passer de solvant pour fonctionner. C'est dans ce contexte que les réseaux polymères basés sur des monomères cristaux liquides ont suscité beaucoup d'intérêt. Ils sont sensibles à la température ou au champ électro-magnétique, n'ont pas besoin de solvant pour leur fonctionnement et sont des matériaux robustes.

⁴ Auroy, P., *Pour la Science* (2002), **294**, 88-93.

⁵ Kuhn, W., Hargilay, B., Katchalsky, A., Eisenberg, H., *Nature* (1950), **165**, 514-516.

En 1997, de Gennes a proposé théoriquement qu'un muscle artificiel semi-rapide⁶ pouvait être obtenu à partir de la structure striée d'un système dibloc de type RNR de morphologie lamellaire, consistant en une séquence alternée de bloc polymère nématique, N, et de caoutchouc, R (polymère réticulé et amorphe). Dans ce cas l'actuation serait obtenue à la transition nématique-isotrope (Fig 1.3)

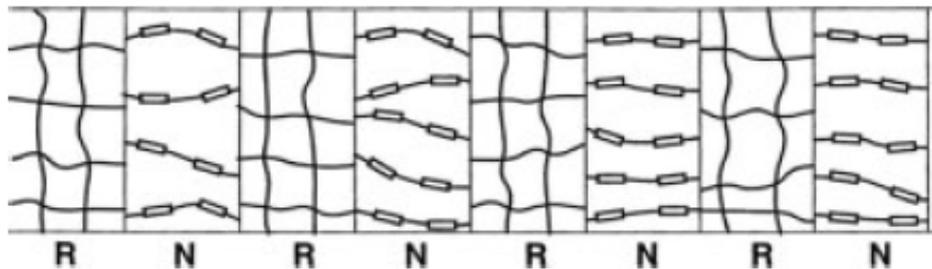


Fig. 1.3 – Structure schématique du copolymère tribloc pouvant servir à la fabrication d'un muscle artificiel.

1.3 Les élastomères cristaux liquides

1.3.1 Brève introduction historique

Le premier polymère mésomorphe synthétique est le poly(N-benzyl) glutamate, préparé par Elliot *et al.* en 1950⁷. En 1975, de Gennes publie son étude sur les polymères cristaux liquides réticulés⁸, où il évoque la possibilité de déformation du matériau sans contrainte, probablement la caractéristique la plus remarquable des élastomères cristaux liquides (LCEs). En 1981, Finkelmann *et al.*⁹ ont préparé le premier élastomère à chaînes latérales mésomorphe (SC-LCE : Side-Chain LCE) orienté puis, en 1991, Finkelmann *et al.*¹⁰ ont préparé le premier élastomère avec un alignement permanent basé sur un polysiloxane (LSCE : Liquid Single Crystal Elastomer). Le premier élastomère mésomorphe à chaînes latérales montrant une phase cholestérique a été synthétisé par Finkelmann *et al.*¹¹ en 2001.

Toutefois, la caractérisation et les applications possibles des élastomères cristaux liquides sont souvent limitées par des valeurs de températures de transition de phase trop élevées, incompatibles avec les dispositifs susceptibles d'être construits à partir de ces matériaux. Une

⁶ de Gennes, P.-G., *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIB* (1997) **324**, 343-348.

⁷ Elliot, A.; Ambrose, E., *Discuss Faraday Soc.* (1950), **9**, 246.

⁸ De Gennes, P.-G., *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. B*, (1975), **281**, 101-103.

⁹ Finkelmann, H.; Kock, H.; Rehage, G., *Makromol. Rapid Commun.* (1981), **2**, 317.

¹⁰ Kupfer, J.; Finkelmann, H., *Macromol. Chem., Rapid Commun.* (1991), **12**, 717-726.

¹¹ Kim, S.; Finkelmann, H., *Macromol. Rapid Commun.* (2001), **22**, 429-433.

étape importante pour surmonter cette limitation a été le travail de Percec *et al.*¹², qui ont préparé des polyéthers avec des groupements rigides connectés par des chaînes alkyles flexibles, qui permettent d'obtenir des polymères cristaux liquides à chaînes principales avec des températures de transition modérées. Par la suite, le premier élastomère cristaux liquides à chaîne principale (MC-LCE : Main-Chain LCE) a été synthétisé par Bergmann *et al.*¹³. Plus récemment, Donnio *et al.*¹⁴ ont développé une méthode de préparation de MC-LCEs en une seule étape aux multiples combinaisons monomère/agent de réticulation permettant la réalisation de toute une famille de matériaux et leur étude systématique. Cette méthode, très souple, a été choisie pour la synthèse des élastomères préparés dans ce travail de thèse.

1.3.2 Principales familles d'élastomères mésomorphes et méthodes de synthèse

L'originalité des élastomères cristaux liquides par rapport aux polymères et élastomères conventionnels est le changement de forme du matériau grâce à l'alignement des monomères mésogènes. Ce sont des matériaux qui combinent les propriétés élastiques des élastomères avec les propriétés anisotropes des cristaux liquides. En général, à faible taux de réticulation, l'élastomère conserve les propriétés mésomorphes du polymère avant réticulation (nature des phases et températures de transitions). Dans le cas particulier des LCEs thermotropes, la variation rapide du paramètre d'ordre du système en fonction de la température peut entraîner une variation réversible de la longueur de l'échantillon et de ses propriétés optiques. Cela laisse envisager des applications dans le domaine des actuateurs et des senseurs.⁶

Même si les polymères et les cristaux liquides sont étudiés depuis longtemps, ce n'est que récemment que les premiers polymères cristaux liquides ont été synthétisés. Cela a aussi ouvert la voie à la préparation de plusieurs familles d'élastomères cristaux liquides^{1,15,16,17}. Il y a deux grandes familles de LCEs selon la topologie d'insertion du mésogène dans l'élastomère: les élastomères à chaînes latérales (SC-LCE) et les élastomères à chaînes principales (MC-LCE) (Fig. 1.4).

¹² Percec, V.; Kawasumi, M., *Macromolecules* (1991), **24**, 6318-6324.

¹³ Bergmann, G.; Finkelmann, H.; Percec, V.; Zhao, M., *Macromol. Rapid Commun.* (1997), **18** (5), 353-360.

¹⁴ Donnio, B.; Wermter, H.; Finkelmann, H., *Macromolecules* (2000), **33**, 7724-7729.

¹⁵ Finkelmann, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1987), **26**, 816-824.

¹⁶ Mayer, S.; Zentel, R., *Curr. Op. Sol. State Mater. Sci.* (2002), **6**, 545-551.

¹⁷ Kelly, S., *J. Mater. Chem.* (1995), **5** (12), 2047-2061.

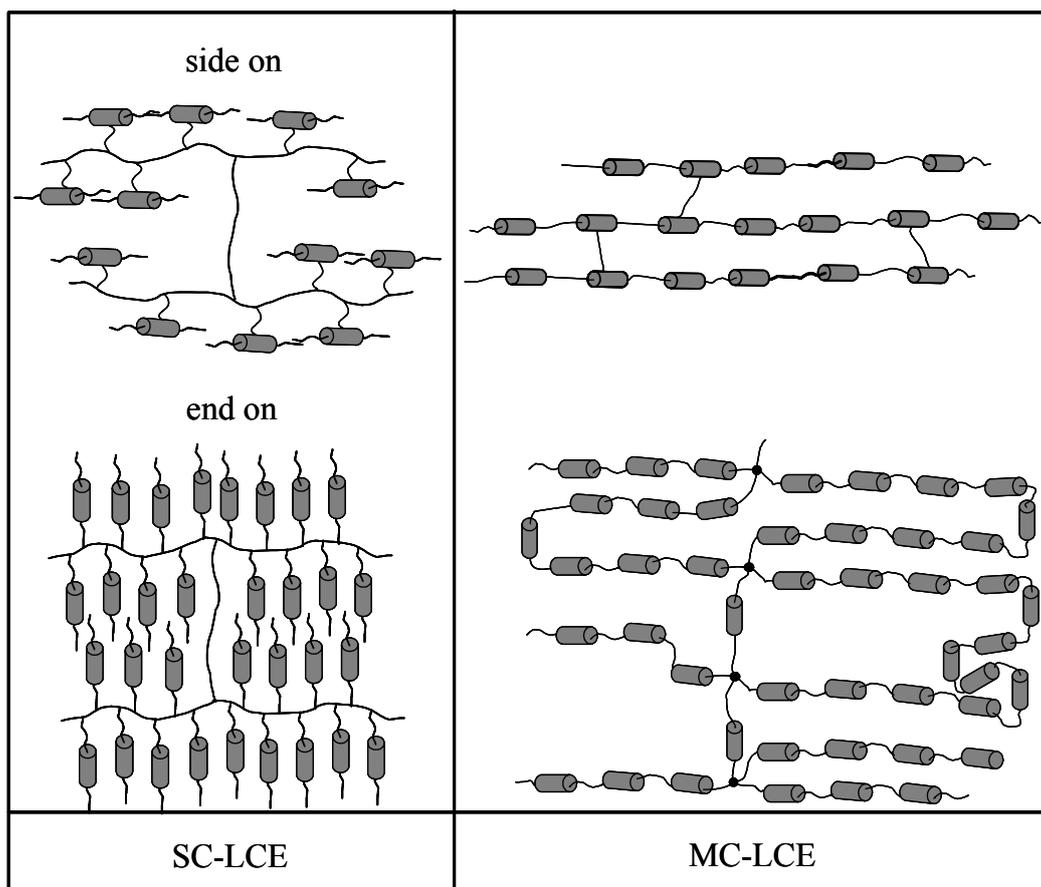


Fig. 1.4 – Représentation graphique des différents types d'élastomères cristaux liquides.

Dans le cas des SC-LCEs, l'élément anisotrope est greffé latéralement sur la chaîne du polymère, formant ainsi un polymère à chaînes latérales, les squelettes polymères pouvant être liés de façon covalente par un agent de réticulation bifonctionnalisé, anisotrope ou non. Le mésogène peut être attaché au polymère par un bout (end-on)^{18,19} ou par un côté (side-on ou polymère en haltère), conférant ainsi des propriétés différentes au polymère et à l'élastomère correspondant, les premiers stabilisant plus les phases smectiques alors que les seconds favorisent plutôt les phases nématiques. Des systèmes avec des groupes discotiques ont également été préparés²⁰. A la transition liquide isotrope-nématique, l'élongation des matériaux orientés (monodomains) est de l'ordre de 50%.

De nombreuses études ont été rapportées concernant des SC-LCEs nématiques qui montrent en particulier que l'orientation du directeur nématique dépend non seulement du groupe mésogène et de l'espaceur, mais aussi du type de l'agent de réticulation et de sa

¹⁸ Assfalg, N.; Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Phys.* (2001), **202**, 794-800.

¹⁹ Zubarev, E.; Kuptsov, S.; Yuranova, T.; Talroze, R.; Finkelmann, H., *Liq. Cryst.* (1999), **26** (10), 1531-1540.

²⁰ Disch, S., Finkelmann, H., Ringsdorf, H., Schuhmacher, P. *Macromolecules* (1995) **28**, 2924-2428.

concentration.²¹ D'autres SC-LCEs présentent une phase smectique A dont les propriétés élastiques et viscoélastiques ont été étudiées en fonction des paramètres moléculaires.^{22,23} Une méthode intéressante pour orienter ces élastomères smectiques et étudier leur réponse élastique macroscopique a été développée récemment²⁴ ; elle consiste à élaborer des bulles d'élastomères où les couches smectiques sont superposées parallèles les unes aux autres dans le plan du film et à mesurer la pression interne des bulles. Des SC-LCEs ioniques ont aussi été synthétisés, combinant ainsi les propriétés mécaniques des polymères ioniques et les propriétés d'orientation mécanique des élastomères cristaux liquides conventionnels.²⁵

Keller *et al.* ont préparé plusieurs polymères^{26,27} et élastomères^{28,29,30,31} side-on. Les élastomères side-on peuvent présenter un comportement similaire à celui des MC-LCEs. Leur grand avantage réside dans leur mode de préparation faisant intervenir des polymérisations conduisant à des matériaux avec des polydispersités très faibles, en tout cas inférieures à celle des matériaux préparés par polycondensation.³⁰ Ces élastomères side-on présentent des élongations de 35 à 40 % lors de la transition nématique-isotrope. Keller *et al.* ont testé d'autres possibilités pour activer les muscles artificiels. Ainsi, ils ont préparé des polymères²⁶ et des élastomères²⁹ contenant des mésogènes à base de groupement diazobenzène dont la transition de phase nématique-isotrope peut être actionnée par l'effet de la lumière. L'irradiation de l'échantillon avec de la lumière UV ($\lambda = 365$ nm) favorise la transition trans-cis, et des contractions jusqu'à 18 % ont été obtenues, à température constante.²⁹ Pour rendre plus rapides les transitions, et ainsi, la vitesse d'actuation, un de ces élastomères side-on a été dopé avec des nanotubes de carbone. Cela a permis de constater deux effets positifs: la réduction de la température de transition (T_{NI}) et la diminution de l'hystérésis.³¹ L'élongation maximale est similaire pour l'élastomère dopé et non dopé.

²¹ Greve, A., Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Phys.* (2001), **202**, 2926-2946.

²² a) Weilepp, J., Zanna, J.J., Assflag, N., Stein, P., Hilliou, L., Mauzac, M., Finkelmann, H., Brand, H.R., Martinoty, P., *Macromolecules* (1999) **32**, 4566-4574. b) Zana, J.J., Stein, P., Marty, J.D., Mauzac, M., Martinoty, P., *Macromolecules* (2002) **35**, 5459-5465.

²³ Nishikawa, E., Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Phys.* (1999), **200**, 312-322.

²⁴ Schüring H., Stannarius R., Tolksdorf C., Zentel, R., *Macromolecules* (2001), **34**, 3962-3972.

²⁵ Zhang, B.Y., Meng, F.B., Zang, B.L., Hu, J.S., *Macromolecules* (2003) **36**, 3320-3326.

²⁶ Li, M.; Auroy, P.; Keller, P., *Liq. Cryst.* (2000), **27** (11), 1497-1502.

²⁷ Li, M.; Keller, P.; Albouy, P., *Macromolecules* (2003), **36**, 2284-2292.

²⁸ Thomsen III, D.; Keller, P.; Naciri, J.; Pink, R.; Jeon, H.; Shenoy, D.; Ratna, B., *Macromolecules* (2001), **34**, 5868-5875.

²⁹ Li, M.; Keller, P.; Li, B.; Wang, X.; Brunet, M., *Adv. Mater.* (2003), **15**, 569-572.

³⁰ Li, M.; Keller, P.; Yang, J.; Albouy, P.-A., *Adv. Mater.* (2004), **16**, 1922-1925.

³¹ Naciri, J.; Srinivasan, A.; Jeon, H.; Nikolov, N.; Keller, P.; Ratna, B., *Macromolecules* (2003), **36**, 8499-8505.

Dans le cas des MC-LCEs, l'unité anisotrope est insérée dans la chaîne principale. Cela permet un couplage entre la chaîne principale et le groupe mésogène plus efficace que dans le cas des SC-LCEs. C'est ce couplage direct chaîne / mésogène qui laisse présager d'une élongation plus importante de l'échantillon en fonction de la température. Un premier travail réalisé par Zentel *et al.* avait montré qu'une faible réticulation d'un polymère mésomorphe à chaîne principale conduisait à un matériau présentant des phases smectiques et dont les propriétés élastiques relevaient d'une élasticité de type caoutchouteux.³² Plus tard, une transition polydomaine à monodomaine a été observée dans un MC-LCE smectique déformé par une tension mécanique uniaxiale.³³ Finkelmann *et al.* ont été les premiers à démontrer l'importance de ce couplage direct entre chaîne polymère et mésogène dans le cas d'un MC-LCE nématique monodomaine où une élongation de l'ordre de 400% a été mesurée à la transition liquide isotrope-nématique.¹³

Pour la préparation d'un MC-LCE il existe, d'une façon générale, trois méthodes possibles. La première méthode consiste en la préparation d'un polymère à chaîne principale suivie d'une réaction de réticulation des chaînes de polymère.¹³ Une seconde méthode consiste également en la préparation d'une chaîne polymère linéaire par polycondensation dont certains mésogènes de la chaîne contiennent des pendentifs polymérisables ; la réticulation se fait aussi dans une seconde étape.³⁴ La dernière méthode, développée plus récemment, consiste en un protocole en une étape¹⁴ (polymérisation et réticulation simultanées) en mélangeant un monomère anisotrope difonctionnel, un espaceur difonctionnel et un agent de réticulation multivalent (de connectivité ≥ 3).

Dans le but de moduler certaines propriétés, notamment élastiques, la combinaison des deux structures, haltères et chaînes principales, pour former des polymères mixtes³⁵ ou combinés³⁶, s'est avérée très intéressante, excepté le fait que la synthèse de ce type de "co-élastomères" est très difficile.

³² Zentel R. *et al.* *Coll. Polym. Sci.* (1990), **268**, 222-229.

³³ Ortiz, C.; Wagner, M., Bhargava, N., Ober, C. K., Kramer, E. J. *Macromolecules* (1998), **31**, 8531-8539.

³⁴ a) Di Maio, L., Iannelli, P., Pragliola, S., Roviello, A., Sirigu, A., *J. Polym. Sci. B : Polym. Phys.* (1998) **36**, 433-438. b) Caruso, U.; Hatfull, L.; Roviello, A.; Sirigu, A. *Polymer* (1999), **40**, 6753-6760. c) Acierno, D., Fresa, R., Iannelli, P., Vacca, P. *Polymer* (2000), **41**, 4179-4187.

³⁵ Wermter, H.; Finkelmann, H., *e-polymers*, (2001) n° 13.

³⁶ a) Zentel, R. *Angew. Chem. Adv. Mater.* (1989) **142**, 85-100. b) Zentel, R. *Topics in Physical Chemistry: Liquid Crystals*; Baumgärtel, H., Franck, E. U., Grünbein, W., Eds.; Stegemeyer, H. Guest Ed.; Springer: New York 1994; Vol. 3, Chap. 3, 103-141. c) Zentel, R.; Brehmer, M. *Acta Polymer.* (1996), **47**, 141-149 and references there-in.

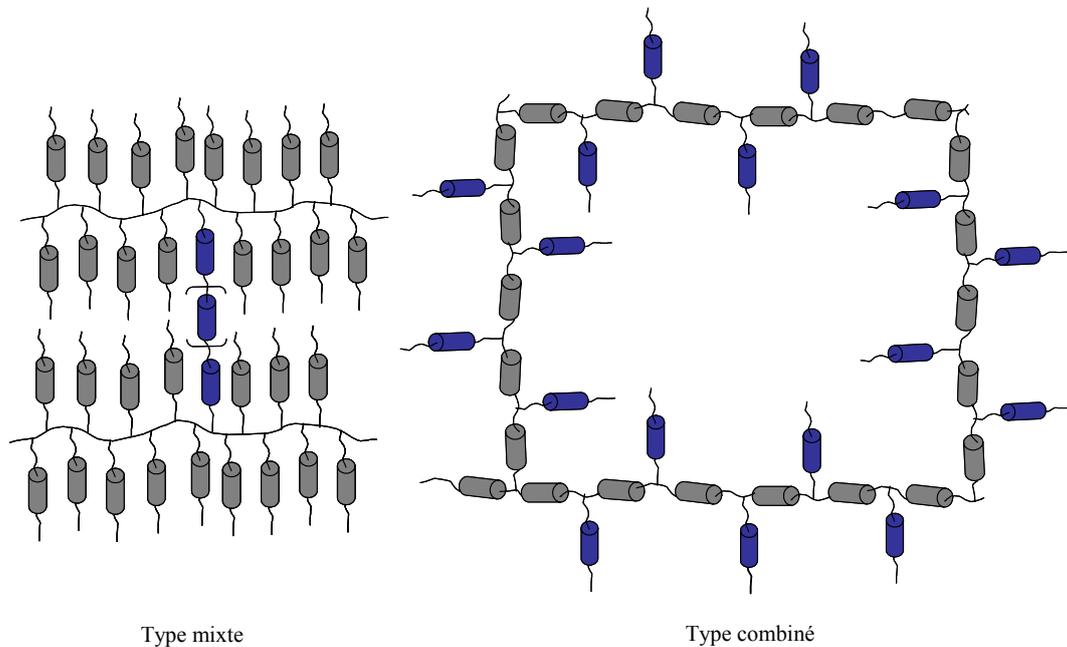


Fig. 1.5 – Représentation schématique d'élastomères cristaux liquides mixtes et/ou combinés

Un type différent de réseaux polymères différents des LCE thermotropes, sont les matériaux lyotropes (Liquid Single Crystal Hydrogels – LSCH)^{37,38,39}, dans la mesure où ils forment des mésophases en présence d'un solvant.

1.3.3 Principales applications des élastomères cristaux liquides

Les propriétés les plus intéressantes des élastomères cristaux liquides sont liées à leur comportement opto- et thermo-mécanique.

La variation des propriétés optiques en fonction de l'action mécanique exercée sur le matériau permet d'envisager des dispositifs opto-mécaniques. Un grand avantage réside dans le fait que les élastomères peuvent être transparents lorsqu'un monodomaine est obtenu. Les propriétés optiques, dues à l'anisotropie, sont très similaires à celles des cristaux liquides classiques, mais les temps de réponse sont plus lents.

La variation spontanée de la longueur de l'échantillon avec la température permet d'envisager la production de matériaux à mémoire de forme⁴⁰. Cela permettrait l'utilisation de ces matériaux dans des senseurs de température (on peut préparer un thermocouple caoutchouteux similaire à ses analogues métalliques, passible d'être utilisé dans les mêmes situations, mais

³⁷ Amigo-Melchior, A.; Finkelmann, H., *Polym. Adv. Technol.* (2002), **13**, 363-369.

³⁸ Weiss, F.; Finkelmann, H., *Macromolecules* (2004), **37**, 6587-6595.

³⁹ Kleinschmidt, F.; Hickl, M.; Saalwächter, K.; Schmidt, C.; Finkelmann, H., *Macromolecules* (2005), **28**, 9772-9782.

⁴⁰ Legge, C.; Davis, F.; Mitchell, G., *J. Phys. II France* (1991), **1**, 1253-1261.

d'une légèreté incomparable). On peut aussi penser à des actuateurs thermo-sensibles, passibles d'être utilisés comme valves, micro-pompes (microfluides)⁴¹, ou comme muscles artificiels capables de réaliser un travail cyclique.

Au contraire des élastomères thermotropes classiques qui présentent des mouvements d'élongation / contraction dans une direction privilégiée, les élastomères portant des mésogènes avec des groupements azobenzène, qui peuvent être activés par la lumière, présentent la possibilité de se courber d'un certain angle dans le sens de la lumière (si les mésogènes sont orientés parallèlement à la surface du film), ou dans le sens opposé (si les mésogènes sont orientés selon la perpendiculaire à la surface du film)⁴². Ces matériaux présentent des avantages sur les élastomères thermotropes classiques: ils rendent plus facile l'actuation précise et tridimensionnelle, et présentent des déformations inférieures à celles présentées par les matériaux thermotropes, ce qui peut contribuer à une durabilité supérieure.

Au delà de l'utilisation comme actuateurs mécaniques, les LCEs peuvent être utilisés comme senseurs, tout comme les polymères⁴³. La fonctionnalisation de ces matériaux, ainsi que la multiplicité de combinaisons possibles de monomères, permet la préparation de matériaux présentant des propriétés physico-chimiques différentes qui peuvent, par exemple, être sensibles à des agents chimiques et biologiques dans les gaz et liquides.

Par exemple, Otero et Cortés⁴⁴ ont mis au point un dispositif constitué de deux films de polymère conducteur (polypyrrole) enserrant un film flexible, le tout immergé dans une solution aqueuse de chlorate de lithium. Soumis à une différence de potentiel, le film de polypyrrole se gonfle d'un côté tandis qu'il se rétracte de l'autre, induisant une courbure à l'ensemble. Cette courbure change de sens lorsque le potentiel est inversé. Ce dispositif électrochimique et mécanique est aussi capable de déplacer des objets, agissant ainsi en muscle artificiel. Un autre mécanisme de propulsion a été décrit récemment, faisant appel à des composés de type azobenzène dissous dans un LCE.⁴⁵ La déformation résultant de l'illumination est très importante (plus de 60° de courbure) et est aussi très rapide.

Les possibilités ouvertes par la technique de microimpression (soft lithography), permettent l'utilisation de ces matériaux polymères comme microsenseurs / microactuateurs. Ainsi très récemment, ont été réalisés des microcylindres fonctionnels à base d'élastomères mésomorphes. Au passage de la phase nématique vers le liquide isotrope, chacun de ces

⁴¹ <http://en.wikipedia.org/wiki/Microfluidics>.

<http://faculty.washington.edu/yagerp/microfluidictutorial/basicconcepts.htm>

⁴² Kondo, M.; Yu, Y.; Ikeda, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), **45**, 1378-1382.

⁴³ Potyrailo, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), **45**, 702-723.

⁴⁴ Otero, T.; Cortés, M., *Adv. Mater.* (2003), **15** (3), 279-282.

⁴⁵ Camacho-Lopez M., Finkelmann, H., Palfy-Muhoray P., Shelley M; *Nature Mater.* (2004) **3**, 307-310.

microcylindres présente une contraction de l'ordre de 35% le long de son axe principal. Ce phénomène se produit de façon réversible et n'est pas affecté par le nombre de cycles de chauffage et de refroidissement en température.⁴⁶

Les élastomères mésomorphes à faible taux de réticulation se sont aussi révélés être de très bons matériaux dans la technologie de l'empreinte moléculaire. L'analyse de l'ordre cristal liquide montre un effet mémoire des structures mésomorphes établies en présence du "patron" (template) qui sont préservées même après avoir porté le matériau dans l'état isotrope. Le matériau garde la mémoire du patron en préservant la flexibilité de l'élastomère. De plus ce type de matériau montre une bonne sélectivité de la molécule "imprimée". Les matériaux ainsi synthétisés par la technique de l'empreinte moléculaire sont utilisés dans quatre domaines principaux d'applications, à savoir la séparation de molécules, la synthèse d'analogues d'anticorps, l'élaboration de capteurs et l'utilisation de catalyseurs.^{47,48,49,50}

Les LSCEs cholestériques dopés avec une substance fluorescente peuvent être utilisés comme dispositifs émettant dans un domaine de longueur d'onde très étroit ("mirrorless lasers")^{51,52,53}. La périodicité associée à l'hélice décrite par la structure cholestérique empêche la propagation de la lumière dans un intervalle de longueurs d'onde qui dépend du pas (longueur de l'hélice associée à une rotation de 360° du directeur). Ainsi, si on illumine un de ces élastomères avec une lumière dont la longueur d'onde est comprise dans l'intervalle de propagation prohibée, une forte réflexion est obtenue. Si une molécule fluorescente est introduite dans cet élastomère, avec une longueur d'onde d'émission comprise dans l'intervalle où il y a réflexion de lumière, on observe la suppression de l'émission de radiation dans cet intervalle, et une forte émission aux deux extrémités de l'intervalle. La lumière émise peut être quasi-monochromatique (laser). De plus, le pas de l'hélice pouvant varier sous l'action d'une tension mécanique, la longueur d'onde de la radiation émise par le laser peut également être modulée (tunable laser).

La piézoélectricité présentée par certains élastomères cristaux liquides permet d'envisager l'utilisation de ces matériaux comme capteurs car ils sont susceptibles de produire des

⁴⁶ Buguin, A.; Li, M.; Silberzan, P.; Ladoux, B.; Keller, P., *J. Am. Chem. Soc.* (2006), **128** (4), 1088-1089.

⁴⁷ Marty, J.D., Tizra, M., Mauzac, M., Rico-Lattes I., Lattes A., *Macromolecules* (1999) **32**, 8674-8677.

⁴⁸ Marty, J.D.; Mauzac, M.; Fournier, C.; Rico-Lattes, I.; Lattes, A., *Liq. Cryst.* (2002), **29** (4), 529-536.

⁴⁹ Marty, J.D.; Labadie, L.; Mauzac, M.; Fournier, C.; Rico-Lattes, I.; Lattes, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2004), **411**, 561-568.

⁵⁰ Marty, J.D., Mauzac, M., *Adv. Polym. Sci.* (2005) **172**, 1-36.

⁵¹ Finkelmann, H.; Kim, S.; Muñoz, A.; Palfy-Muhoray, P.; Taheri, B., *Adv. Mater.* (2001), **13** (14), 1069-1072.

⁵² Schmidtke, J.; Stille, W.; Finkelmann, H.; Kim, S., *Adv. Mater.* (2002), **14** (10), 746-749.

⁵³ Schmidtke, J.; Kniesel, S.; Finkelmann, H., *Macromolecules* (2005), **38**, 1357-1363.

distorsions élevées. Hiraoka *et al.*⁵⁴ ont testé la réponse électrique générée par l'application d'un cycle d'élongations / contractions sur un SC-LCE end-on contenant des mésogènes chiraux et présentant une phase smectique C chirale. Ils ont ainsi montré qu'un élastomère monodomaine de ce type présentait un effet mémoire de forme biaxe, avec une déformation réversible et spontanée au chauffage et au refroidissement lors des transitions de phase successives. De plus ils ont observé une déformation spontanée due à un cisaillement associé avec l'inclinaison des molécules dans le domaine de stabilité de la phase smectique.⁵⁵ De par aussi leur transparence et leur processabilité aisée pour être adsorbés sur des électrodes, ces élastomères ferroélectriques peuvent aussi être des matériaux intéressants pour élaborer des pyrodétecteurs.⁵⁶

En utilisant le même type d'élastomère, Lehmann *et al.*⁵⁷ on préparé un SC-LCE basé sur un polysiloxane, qui possède des mésogènes chiraux orientables par un champ électrique. Ces mésogènes sont alignés dans la direction perpendiculaire à la direction des lamelles lorsque le champ électrique est activé, ou sont inclinés par rapport aux plans smectiques en l'absence de champ. La variation de l'angle d'inclinaison des mésogènes se traduit macroscopiquement par une variation de l'épaisseur du film d'environ 4 %. Ainsi, une action mécanique peut être exercée par action du champ électrique, et par voie de conséquence ces élastomères peuvent être utilisés comme micro-, voire nanomachines pour des applications médicales par exemple. Cet effet est aussi visible dans des céramiques et cristaux piézoélectriques, mais avec des variations de dimension de l'ordre de 0,1 % seulement.

Il est bon de citer ici aussi un dernier type d'élastomères diélectriques comme les (poly(vinylidenedifluoride-trifluoroéthylènes) ou certains polyuréthanes.⁵⁸ Le dispositif correspondant utilisant ce type de matériau consiste en un film d'élastomère couvert par deux électrodes, une de chaque côté de l'élastomère. L'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes génère des forces électrostatiques, qui compriment l'élastomère dans la direction perpendiculaire à celle de la surface du film, générant ainsi des forces de traction qui peuvent soulever des charges.

D'autres exemples intéressants de dispositifs macromoléculaires capables de mouvement unidirectionnel et de fonctionner comme des moteurs moléculaires sont décrits dans la

⁵⁴ Hiraoka, K.; Stein, P.; Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Phys.* (2004), **205**, 48-54.

⁵⁵ Hiraoka, K.; Sagano, W.; Nose, T.; Finkelmann, H., *Macromolecules* (2005), **38**, 7352-7357.

⁵⁶ Zentel, R.; Brehmer, M., *Adv. Mater.* (1994) **6**, 598-599.

⁵⁷ Lehmann, W.; Skupin, H.; Tolksdorf, C.; Gebhard, E.; Zentel, R.; Krüger, P.; Lösche, M.; Kremer, F., *Nature* (2001), **410**, 447-450.

⁵⁸ Pelrine, R.; Kornbluh, R.; Kofod, G., *Adv. Mater.* (2000), **12** (16), 1223-1225.

littérature⁵⁹. Pour forcer le mouvement, on y utilise une activation chimique⁶⁰ ou photochimique par exemple⁶¹. Ces dispositifs présentent des applications potentielles intéressantes, mais ils souffrent d'une complexité d'utilisation supérieure à celle présentée par les actuateurs basés sur les LCEs.

1.4 Propriétés des élastomères cristaux liquides

1.4.1 Les phases mésomorphes dans un élastomère et leur relation avec les propriétés du matériau

Les propriétés optiques et mécaniques d'un élastomère peuvent changer significativement en fonction des phases mésomorphes. Pour un élastomère purement nématique, la réticulation dans l'état orienté permet d'obtenir un mono-domaine stable, c'est à dire un matériau transparent dans lequel tous les groupes mésogènes sont orientés dans la même direction. Au contraire, pour un matériau polydomaine réticulé dans un état non ordonné, l'alignement des mésogènes dans la phase nématique ne pourra plus se produire au niveau macroscopique. Comme il n'y a pas un ordre global dans le matériau, il sera opaque, même dans la phase nématique, et son étirement sera inférieur à ce qu'on peut obtenir avec un élastomère monodomaine nématique.

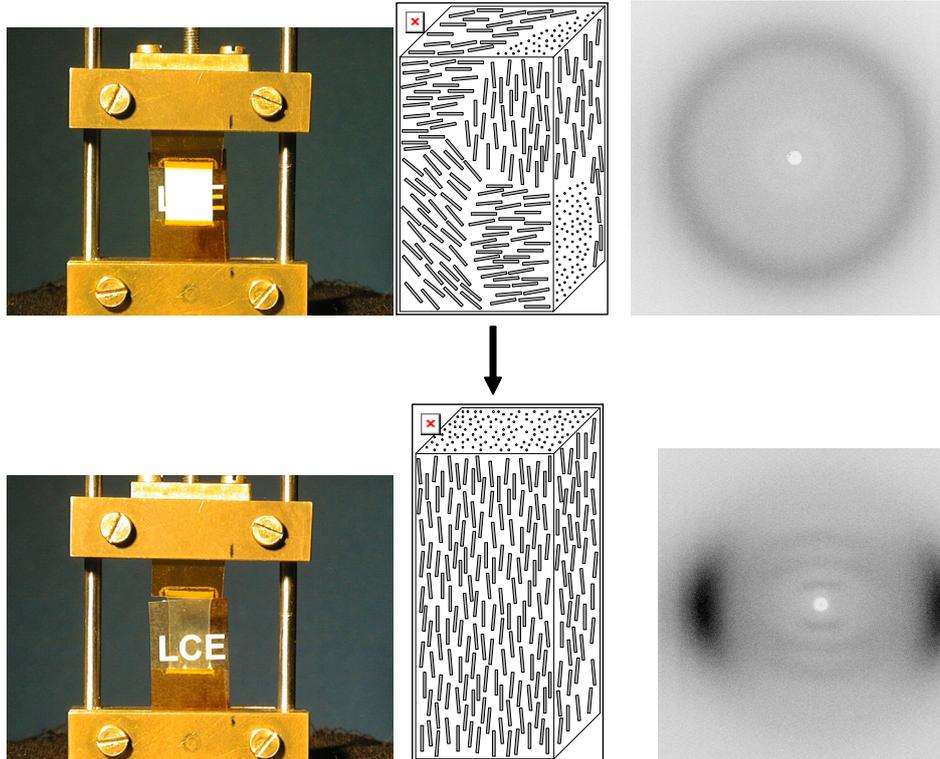
Dans le cas des monodomains, les mésogènes perdent leur orientation à l'état isotrope, avec une désorientation concomitante des chaînes (accroissement de l'entropie et diminution du rapport λ/λ_0). Le matériau devient opaque, par suite de la diffusion de la lumière dans toutes les directions. Ce comportement est représenté dans la Fig. 1.6.

⁵⁹ Davis, A., *Nature* (1999), **401**, 120-121.

⁶⁰ Kelly, T.; De Silva, H; Silva, R., *Nature* (1999), **401**, 150-152.

⁶¹ Koumura, N.; Zijlstra, R.; Van Delden, R.; Harada, N.; Feringa, B., *Nature* (1999), **401**, 152-155.

A)



B)

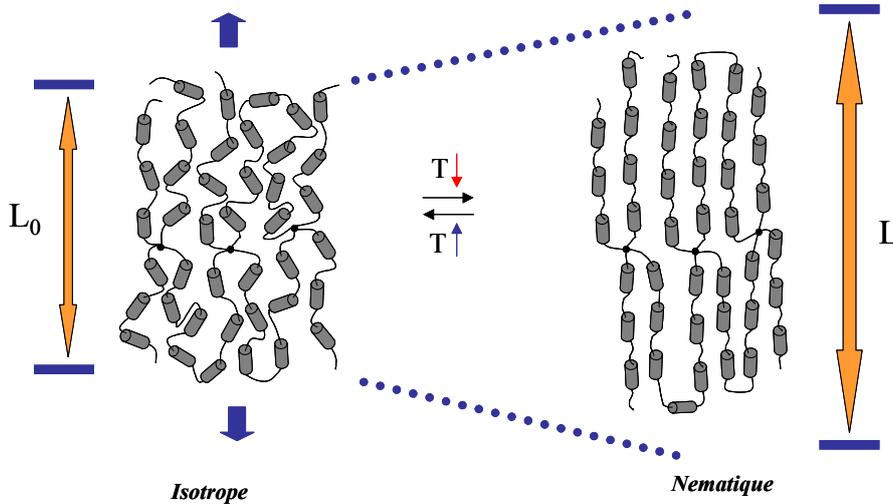


Fig. 1.6 – A) Transformation d'un polydomaine nématique en un monodomaine nématique par élongation de l'élastomère ; représentation de l'arrangement moléculaire et clichés de diffraction X correspondants. B) Transition de l'état isotrope vers l'état nématique (par réduction de la température) avec alignement des chaînes de polymère dû au couplage entre la chaîne et les mésogènes.

Un comportement élastique anisotrope des élastomères est observé dans la phase smectique. En effet, l'étirement du matériau dans une direction parallèle aux couches smectiques permet des élongations significatives, sans destruction de la structure lamellaire. Par contre, l'étirement du matériau dans la direction perpendiculaire aux couches est contrarié par une

rigidité très élevée, et la structure lamellaire est fortement perturbée, avec l'apparition d'une texture ondulée (structure en chevron).^{62,63}

1.4.2 Comportement élastique: considérations théoriques

1.4.2.1 Élasticité caoutchouteuse et thermodynamique statistique

Le comportement élastique des élastomères classiques peut être expliqué par la thermodynamique statistique, si on considère des chaînes infiniment longues.

Les matériaux caoutchouteux présentent un comportement élastique différent de la plupart des solides.⁶⁴ Au contraire des métaux qui résistent à la flexion et à l'étirement par une augmentation de l'énergie interne, due à la variation de position des atomes vis à vis de leur position d'équilibre dans le réseau⁶⁵, l'élasticité caoutchouteuse est accompagnée de la diminution de l'entropie au moment de l'étirement du matériau, due à la diminution du nombre de conformations possibles de la chaîne polymère. Il faut prendre en compte que les extensions obtenues pour les matériaux caoutchouteux (jusqu'à 500 – 1000 %)⁶⁶ sont considérablement supérieures à celles obtenues pour les métaux. Lors des élongations élevées, il existe une variation considérable de l'entropie du système. Il y a une seule conformation possible pour une chaîne complètement étirée. Mais il y a des millions d'états intermédiaires (conformations) possibles, équivalentes en énergie, pour une chaîne non étirée ou soumise à des petites élongations. Boltzmann a établi la relation entre l'entropie, S , et le nombre d'états possibles, suivant l'expression:

$$S = k \ln \Omega \quad (1.1)$$

où Ω est le nombre d'états possibles et k est la constante de Boltzmann. Si on maximise Ω , en maintenant constant le nombre de particules, l'énergie totale du système et le volume, on obtient l'état d'entropie maximale, qui est l'état d'équilibre du système⁶⁷. Ceci dit, il est clair que la contraction spontanée d'un matériau caoutchouteux après un étirement est privilégiée statistiquement ; en effet, plus il est étiré, plus le nombre de conformations possibles est réduit, et moins probable sera la possibilité pour le matériau de se maintenir dans cet état. Ce

⁶² Terentjev, E., *J. Phys.: Condens. Matter* (1999), **11**, 239-257.

⁶³ Read, D.; Duckett, R.; Sweeney, J.; McLeish, T., *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1999), **32**, 2087-2099.

⁶⁴ Treloar, L.R.G., *The physics of rubber elasticity* (2005) Oxford Clarendon Press.

⁶⁵ Gerthsen, C.; Kneser; Vogel, H., *Física (2a edição)*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1998.

⁶⁶ Ward, I. M., *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*, John Wiley & Sons, 1993.

⁶⁷ Alberty, R.; Silbey, R., *Physical chemistry (2nd edition)*, John Wiley & Sons, 1997.

comportement est contraire à celui présenté par un gaz mais peut être expliqué sur la base du même phénomène: la variation significative de l'entropie⁶⁸. La dilatation d'un matériau caoutchouteux est faite à volume constant, car la variation de longueur est compensée par la variation de l'aire de la section⁶⁹.

Cette analogie entre le comportement du gaz et d'un matériau caoutchouteux a inspiré les théoriciens pour la description des phénomènes d'élasticité caoutchouteuse en se basant sur la thermodynamique statistique.

On peut définir l'équation d'état pour une seule chaîne, en partant de l'équation pour l'énergie libre de Helmholtz, F :

$$F = U - TS \quad (1.2)$$

Par substitution de l'équation (1.1) dans l'équation précédente, on obtient:

$$F = U - kT \ln(\Omega(r, T)) \quad (1.3)$$

Dans ce cas, $\Omega(r, T)$ représente le nombre de conformations possibles pour une chaîne avec r la distance entre les deux bouts de chaîne, à la température T . La dérivée de cette expression par rapport à la distance r donne la force élastique⁷⁰:

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial r} \right)_{T, V} = -kT \left(\frac{\partial \ln \Omega(r, T)}{\partial r} \right)_{T, V} \quad (1.4)$$

Si on considère une distribution gaussienne pour la probabilité de trouver une distance entre les bouts de chaîne entre r et $r + dr$, on obtient:

$$f = \frac{3kTr}{\bar{r}_0^2} \quad (1.5)$$

où \bar{r}_0^2 représente le carré moyen de la distance entre les bouts de chaîne. Cette expression est relative à la force de contraction d'une seule chaîne.

Dans l'hypothèse d'une déformation affine d'un élastomère, le carré moyen de la longueur d'une chaîne (c'est-à-dire entre deux points de réticulation) sous tension est donné par:

⁶⁸ *Initiation à la chimie et physico-chimie des macromolécules, volume 1*, Groupe français d'études et d'applications des polymères.

⁶⁹ Gordon, M., *High Polymers, Structure and Physical Properties*, Ilife Books, London, 1968.

⁷⁰ Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science (2nd edition)*, John Wiley & Sons, 1992.

$$\bar{r}^2 = \frac{1}{3}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)\bar{r}_0^2 \quad (1.6)$$

où λ est le rapport dû à l'étirement dans une certaine direction de l'espace, traduit par $\lambda = L / L_0$, où L représente la longueur finale après l'étirement et L_0 la longueur au repos. Si les chaînes sont étirées dans la direction z , avec conservation du volume, on a les relations:

$$\lambda_z = \lambda \text{ et } \lambda_x = \lambda_y = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (1.7)$$

et la condition pour l'incompressibilité:

$$\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1 \quad (1.8)$$

L'intégration de la force élastique relative à n chaînes étirées dans la direction z , permet d'obtenir une expression pour la variation de l'énergie libre:

$$\Delta F_{el} = \frac{nRT}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (1.9)$$

où R est la constante pour les gaz parfaits. n peut être substitué par ρ / M_c , où ρ est la densité et M_c est la masse molaire moyenne des chaînes entre les points de réticulation.

La dérivée de l'expression ci-dessus (1.9) donne l'expression pour la contrainte associée à l'étirement (stress):

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = nRT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (1.10)$$

Le module de Young, E , peut être calculé à partir de la variation de la tension en fonction de la déformation:

$$E = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = nRT \left(1 + \frac{2}{\lambda^3} \right) \cong 3nRT, \text{ quand } \lambda \cong 1. \quad (1.11)$$

Pour les petites elongations, le module de Young est approximativement égal à $3nRT$.

Le module de cisaillement, G , peut être défini par rapport à E par l'expression suivante^{64,70}:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (1.12)$$

où ν est le coefficient de Poisson, qui est $\approx 0,5$ pour un élastomère caoutchouteux classique, sans modification de volume. D'où la relation:

$$G \cong nRT \quad (1.13)$$

ou, d'une autre manière:

$$\sigma \cong G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (1.14)$$

1.4.2.2 La théorie de Landau – de Gennes

Au delà du traitement utilisant la thermodynamique statistique, le comportement élastique des matériaux caoutchouteux peut être étudié par l'intermédiaire d'un modèle de comportement mécanique, comme celui utilisé pour l'élasticité dans d'autres matériaux tels les métaux par exemple. Cela implique l'utilisation du calcul tensoriel, comme présenté, par exemple, par Landau et Lifchitz⁷¹.

Landau a étudié les transitions de phase, et développé des modèles pour expliquer ces transitions⁷². De Gennes a développé ces modèles, pour expliquer le comportement des LCEs pendant la transition nématique-isotrope⁷³. Pour étudier celle-ci, il faut définir un paramètre d'ordre qui soit égal à zéro dans la phase désordonnée (dans ce cas, la phase isotrope), et supérieur à zéro dans la phase ordonnée (dans ce cas, la phase nématique). Pour cette transition, le paramètre utilisé est le paramètre d'ordre orientationnel, S .

Dans les cristaux liquides, le degré d'ordre du système est généralement défini par rapport à la direction moyenne d'alignement des grands axes moléculaires, en d'autres termes par rapport au directeur, \vec{n} .

⁷¹ Landau, L.; Lifchitz, E., *Théorie de l'élasticité*, Editions MIR, Moscou, 1967.

⁷² Landau, L.; *Collected Papers of L. D. Landau*, Pergamon Press, 1965.

⁷³ De Gennes, P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1971), **12**, 193-214.

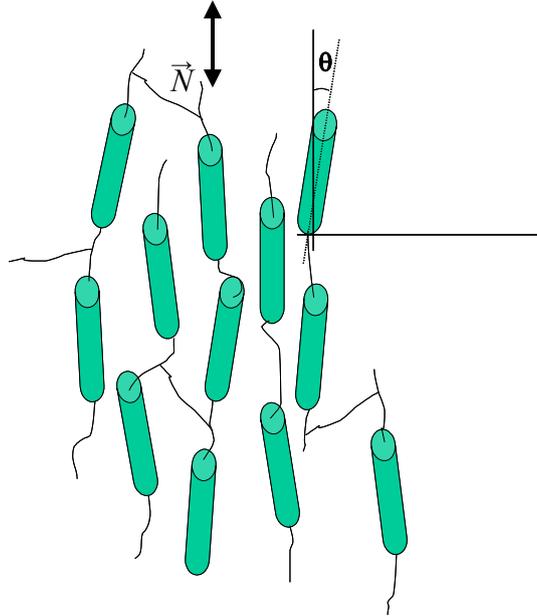


Fig. 1.7 – Définition du directeur \vec{n} et variation de l'angle de l'orientation des mésogènes par rapport à celui-ci.

La valeur moyenne associée à l'angle que fait chaque molécule avec \vec{n} , définit le paramètre d'ordre orientationnel du système, S:

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (1.15)$$

Ce paramètre peut être déterminé, entre autres, par diffraction des rayons X sur un échantillon orienté.

Si on considère une région de température proche de la température de transition nématique-isotrope (T_{NI}), on peut faire l'hypothèse que la valeur de S est petite, et décrire l'énergie libre en fonction de S comme une expansion en série de puissances de S :

$$F(S, T) = F_0(T) + \frac{1}{2}AS^2 + \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 + \dots \quad (1.16)$$

où $F_0(T)$ représente l'énergie libre dans la phase isotrope.

L'annulation du terme A définit en général la température où la transition de phase nématique/isotrope intervient. Ce terme se met sous la forme d'une relation linéaire en température du type :

$$A(T) = A_0(T - T^*) \quad (1.17)$$

où A_0 et T^* sont des constantes. T^* (température virtuelle de transition N/I) est une température légèrement inférieure à la température de la transition, T_{NI} .

On peut dériver F par rapport à S pour déterminer les valeurs de S qui minimisent F :

$$\frac{\partial F}{\partial S} = A_0(T - T^*)S + BS^2 + CS^3 = 0 \quad (1.18)$$

Cette équation donne comme solution $S = 0$ et deux autres solutions différentes de zéro, qui représentent un maximum et un minimum locaux. $S = 0$ est la valeur de S pour la phase isotrope, pour laquelle l'énergie libre est F_0 . Considérons alors la température à laquelle les énergies libres par unité de volume des phases nématique et isotrope sont les mêmes. Pour cette valeur de la température, les solutions $S = 0$ et $S > 0$ doivent avoir des minimums locaux avec la même valeur de l'énergie libre. En dérivant (1.17):

$$\frac{\partial^2 F}{\partial S^2} = A_0(T - T^*) + 2BS + 3CS^2 = 0 \quad (1.19)$$

on obtient ainsi:

$$S(T_c) = -\frac{2B}{3C} \quad (1.20)$$

$$A_0(T - T^*) = \frac{2B^2}{9C} \quad (1.21)$$

On peut alors établir la relation:

$$T_{NI} = T^* + \frac{2B^2}{9CA_0} \quad (1.22)$$

La transition isotrope-nématique est du premier ordre et se traduit par une variation discontinue de S par rapport à la température. Cependant, à proximité de la transition, il existe un comportement critique, caractéristique d'une transition du second ordre à une température T^* légèrement inférieure à T_{NI} . T^* est en fait la température où la phase isotrope devient thermodynamiquement instable et peut être considérée comme la température limite inférieure à laquelle le liquide isotrope peut être refroidi. Parallèlement, on peut aussi définir une température limite (T_u) à laquelle la phase nématique peut être chauffée:

$$T_u = T^* + \frac{B^2}{4CA_0} \quad (1.23)$$

L'existence de ces deux températures est en accord avec la présence d'hystérésis, comme cela a été constaté expérimentalement.

Pour appliquer les relations thermodynamiques générales lors de l'analyse d'une déformation d'un matériau et plus particulièrement dans le cas d'un élastomère qui nous intéresse dans le présent travail, il faut avoir l'expression de l'énergie libre du corps en fonction du tenseur de déformation.⁷¹ Landau propose le développement de l'énergie libre en série de puissances, pour des petites déformations. En se limitant au second ordre, et en considérant le volume constant, on arrive à:

$$F = F_0 + \mu e^2 \quad (1.24)$$

où μ est le second coefficient de Lamé et e est le tenseur de déformation.

De Gennes propose d'ajouter un terme de couplage, U , entre les groupes mésogènes et le réseau et le module élastique E . Il propose donc l'expression suivante pour l'énergie libre correspondant à une déformation sans changement de volume:

$$F(S, p, T) = F_0(p, T) + \frac{1}{2}AS^2 + \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 + \dots - U.S.e + \frac{1}{2}\mu e^2 - \sigma e \quad (1.25)$$

Le terme μ est le module élastique E ⁷⁴. Ainsi, l'équation 1.18 peut être écrite sous la forme:

$$F(S, p, T) = F_0(p, T) + \frac{1}{2}A_0(T - T^*)S^2 + \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 + \dots - U.S.e + \frac{1}{2}Ee^2 - \sigma e \quad (1.26)$$

Sans même l'application d'un champ mécanique ($\sigma = 0$), une déformation spontanée du réseau élastomère se produit dans la phase nématique, puisque la minimisation de F par rapport à e conduit à :

$$e_{\min} = \frac{US}{E} \quad (1.27)$$

Si maintenant un champ mécanique est appliqué ($\sigma \neq 0$), une déformation supplémentaire se produit en plus de la déformation spontanée. En minimisant F par rapport à e , on obtient la valeur d'équilibre

⁷⁴ Samulski, E., *The Mesomorphic State*, dans *Physical Properties of Polymers (2nd edition)*, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington, 1993.

$$e_{\min} = \frac{\sigma + US}{E} \quad (1.28)$$

En négligeant les termes en σ^2 pour les petites valeurs de σ on obtient :

$$F(S, p, T) = F_0(p, T) + \frac{1}{2} A_0 (T - T^*) S^2 + \frac{1}{3} B S^3 + \frac{1}{4} C S^4 - \frac{U^2}{2E} S^2 - \frac{\sigma U}{E} S \quad (1.29)$$

où le terme additionnel en S^2 induit une variation de T_{NI} . Avec l'équation (1.29), on peut calculer un paramètre d'ordre en fonction de la température et du champ de contrainte appliqué. De plus, on peut montrer qu'un point critique mécanique (cp) existe avec les expressions suivantes :

$$S_{cp} = -\frac{B}{3C} \quad (1.30) \quad \text{et} \quad (T_{cp} - T_{NI}) = \frac{B^2}{9CA_0} \quad (1.31)$$

Ce formalisme est très semblable à celui de l'influence d'un champ électrique ou magnétique sur le paramètre d'ordre. Toutefois, pour le champ électrique ou magnétique, la vérification expérimentale de la théorie est limitée dû au faible couplage entre le champ extérieur et le paramètre d'ordre. Par exemple, dans le cas d'un champ magnétique, on peut estimer que T_{NI} est déplacée de quelques milikelvins seulement. Les résultats expérimentaux sur les élastomères montrent au contraire que le champ mécanique influence très fortement l'ordre et que la transition nématique-liquide isotrope peut être déplacée significativement comme le prédit la théorie.⁷⁵

1.4.2.3 Caractérisation du comportement élastique des élastomères cristaux liquides

La variation de l'étirement (λ) en fonction d'une charge appliquée dans la direction d'étirement (qui est la direction selon laquelle l'élastomère a été aligné), permet d'évaluer la résistance mécanique du matériau à l'application d'une force, et donc de préciser son domaine d'utilisation potentielle.

On peut avoir contraction / élongation d'un élastomère sans variation de l'énergie élastique. Ce comportement est rendu possible par le fait que l'étirement du matériau n'induit pas seulement une variation du directeur mais aussi une variation de la géométrie du dit matériau,

⁷⁵ Finkelmann, H., in *Liquid Crystallinity in Polymers*, ED A. Ciferri, 1991, VCH Publishers, pp.315-340.

ce qui permet d'accommoder la variation du directeur sans variation de l'entropie du système ($\Delta S = 0$)^{1,76}. En fait il existerait un couplage entre les tensions dans le réseau et la rotation du directeur, et cela signifie qu'il est possible d'avoir des élongations spontanées si on change l'orientation du directeur, sans avoir besoin d'appliquer une charge⁷⁷. Ce phénomène est appelé soft elasticity^{1,78}, et est prévu par le modèle de Landau-de Gennes (voir aussi équation 1.27). Des élongations avec un besoin énergétique réduit sont interprétées dans un cadre théorique appelé semi-soft elasticity.⁷⁹ On peut envisager une expérience dans laquelle on impose une élongation dans une direction perpendiculaire au directeur. Dans ce cas, le matériau répond avec une rotation du directeur, correspondant à une situation de cisaillement.

On peut prévoir que le comportement de stress-strain d'un élastomère mésomorphe soit différent du comportement d'un élastomère classique par suite de la tendance à l'alignement des mésogènes. Cette différence n'est pas significative dans l'état isotrope, mais devient plus importante proche de T_{NI} . En effet, la tendance des mésogènes à s'aligner dans la mésophase favorise l'alignement des chaînes, ce qui permet des étirements significatifs par application d'une force de faible intensité. Au niveau expérimental, on peut déterminer la réponse mécanique d'un matériau caoutchouteux de deux manières: soit en imposant une élongation, et en déterminant la tension de réponse du matériau, soit en appliquant une force de tension et en déterminant l'élongation résultante. Une telle étude est représentée dans la figure suivante représentant la variation de la force appliquée sur un LCE en fonction de l'étirement obtenu (Fig. 1.8b), qui permet de constater l'existence d'un plateau appelé "soft plateau". Ce dernier peut permettre de déterminer l'élongation spontanée associée à l'alignement des chaînes. Pour les petites extensions, il y a un rapport linéaire entre σ et λ . Après le plateau, on retrouve aussi le rapport linéaire.

La représentation graphique de la variation linéaire de σ en fonction de λ permet de calculer le module de Young, E , par l'intermédiaire de la relation présentée en 1.11:

$$\sigma_i(\lambda) = \underbrace{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right)}_E \lambda_i + k \quad (1.32)$$

où k est une constante $\cong 0$.

⁷⁶ Terentjev, E., *Cur. Op. Coll. Interface Sci.* (1999), **4**, 101-107.

⁷⁷ Tajbakhsh, A.; Terentjev, E., *Eur. Phys. J. E* (2001), **6**, 181-188.

⁷⁸ Warner, M.; Bladon, P.; Terentjev, E., *J. de Phys.II* (1994), **4**, 93.

⁷⁹ Warner, M.; Terentjev, E.M., *Prog. Polym. Sci.* (1996) **21**, 853-891.

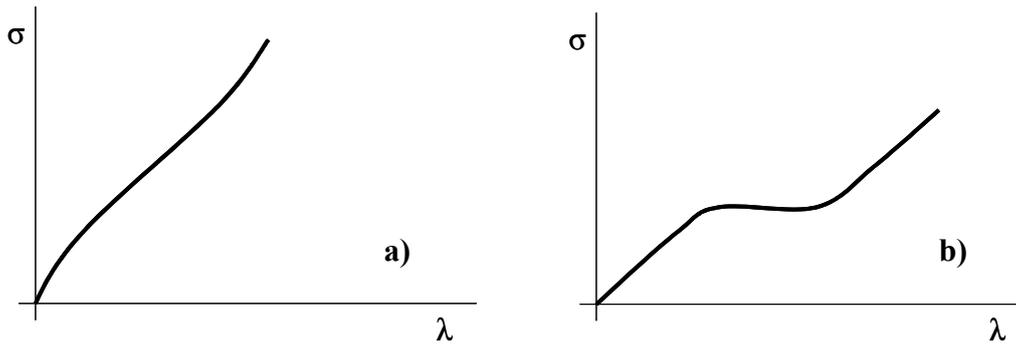


Fig. 1.8 – Représentation graphique du rapport entre l’allongement d’un élastomère mésomorphe et la tension appliquée au matériau. a) phase isotrope; b) phase nématique.

On peut aussi évaluer la variation spontanée de la longueur d’un élastomère mésomorphe en fonction de la température (dans la direction de l’alignement = la direction du directeur). Dans le cas d’un élastomère nématique, la transition nématique-isotrope est accompagnée d’une variation abrupte de l’ordre du système. Cette variation d’ordre, associée à la perte d’orientation préférentielle des mésogènes, implique une variation brutale de la longueur de l’échantillon (Fig. 1.9).

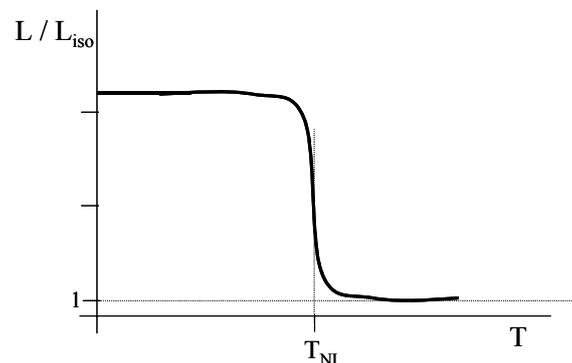


Fig. 1.9 – Représentation graphique de la variation de longueur d’un élastomère mésomorphe en fonction de la température. La longueur (L) est normalisée à 1 dans l’état isotrope (L_{iso}).

Le rapport entre la longueur de l’échantillon dans l’état nématique (L_0) et isotrope (L_{iso}) permet obtenir la valeur de λ pour une élongation spontanée:

$$\lambda = \frac{L_0}{L_{iso}} \quad (1.33)$$

Cette valeur de λ , qui représente la valeur de l’élongation spontanée associée à un certain élastomère, permet d’évaluer la qualité d’un monodomaine et son degré de réticulation. En effet, un des objectifs associés à la préparation des LCEs est d’obtenir le maximum d’élongation possible. A cette fin, il faut terminer la réticulation du matériau quand il est

parfaitement aligné. Plus cette réticulation sera efficace, plus facile sera l'alignement des chaînes et, par conséquent plus important sera son étirement. La qualité d'un monodomaine peut aussi être évaluée par la réversibilité et la reproductibilité des courbes obtenues dans ces études thermo-élastiques.

Les LCEs sont des matériaux anisotropes. Alors, il faut bien avoir présent à l'esprit que le comportement élastique dans la direction du directeur est probablement différent de celui dans la direction perpendiculaire. Ces propriétés d'anisotropie élastique peuvent être évaluées, par exemple, par des études sur la variation du module de cisaillement en fonction de la direction de l'action, parallèle ($G_{//}$) ou perpendiculaire (G_{\perp}) au directeur⁸⁰.

On peut aussi étudier le comportement dynamique des LCEs. Cette étude permet d'étudier le comportement du matériau lors de sa relaxation, après l'avoir stimulé. Effectivement, son comportement élastique non conventionnel laisse présager un comportement dynamique non conventionnel. Le matériau peut être stimulé de deux façons différentes: d'une manière linéaire, par étapes, ou par l'action d'un stimulus oscillatoire, par variation de fréquences dans un domaine de Fourier.¹ Les études dynamiques sont un sujet très actuel, décrit dans la littérature, par exemple par les travaux de Martinoty *et al.*^{81,82,83,84,85} et de Ortiz *et al.*⁸⁶. Une revue récente sur l'ensemble de ces études conclut qu'il n'est pas utile d'invoquer le concept de "soft elasticity" pour rendre compte des observations expérimentales reportées jusqu'à ce jour, mais qu'il est préférable de s'appuyer sur la dynamique macroscopique dans les régimes linéaire et non linéaire.⁸⁷

1.4.3 Gonflement et anisotropie de gonflement

L'élastomère peut gonfler quand il est immergé dans un solvant. Les molécules du solvant vont occuper l'espace entre les chaînes polymères du matériau, ce qui se traduit macroscopiquement par un accroissement du volume du matériau. Le matériau devient, ainsi,

⁸⁰ Finkelmann, H.; Greve, A.; Warner, M., *Eur. J. Phys. E* (2001), **5**, 281-293.

⁸¹ Gallani, J.L.; Hilliou, L.; Martinoty, P.; Doublet, F.; Mauzac, M., *J. de Phys. II* (1996), **6**, 443-452.

⁸² Formaux-Demange, V.; Brulet, A.; Cotton, J.; Hilliou, L.; Martinoty, P.; Keller, P.; Boue, F., *Macromolecules* (1998), **31**, 7445-7452.

⁸³ Weillep, J.; Stein, P.; Assfalg, N.; Finkelmann, H.; Martinoty, P.; Brand, H., *Europhys. Lett.* (1999), **47** (4), 508-514.

⁸⁴ Stein, P.; Assfalg, N.; Finkelmann, H.; Martinoty, P., *Eur. Phys. J. E* (2001), **4**, 255-262.

⁸⁵ Zanna, J.; Stein, P.; Marty, J.; Mauzac, M.; Martinoty, P., *Macromolecules* (2002), **35**, 5459-5465.

⁸⁶ Ortiz, C.; Ober, C.; Kramer, E., *Polymer* (1998), **39** (16), 3713-3718.

⁸⁷ Brand, H.R.; Pleiner, H.; Martinoty, P., *Soft Matter* (2006) **2**, 182-189.

plus flexible et fragile. Il existe aussi la possibilité d'une contraction, dans le cas où l'affinité des chaînes pour le solvant est supérieure à celle solvant-solvant ou chaîne-chaîne⁸⁸.

Le matériau gonfle à mesure qu'il absorbe du solvant, et les chaînes polymères commencent à s'étirer. Cela génère une tension élastique, qui va s'opposer au processus de gonflement, jusqu'à l'obtention d'un équilibre. Ainsi, on peut définir la variation de l'énergie libre associée au mélange d'un solvant pur avec un élastomère non-étiré dans l'état isotrope comme la somme de l'énergie libre de mélange (ΔF_m) avec l'énergie libre élastique (ΔF_{el}):

$$\Delta F = \Delta F_m + \Delta F_{el} \quad (1.34)$$

On peut définir un facteur de gonflement pour chaque direction, α_x , α_y et α_z . Ce facteur, α , peut être calculé à partir du rapport entre la dimension dans une certaine direction du matériau gonflé (L_g) et non gonflé (L_{ng}):

$$\alpha = \frac{L_g}{L_{ng}} \quad (1.35)$$

L'obtention d'une valeur de α dans les trois directions permet le calcul du degré de gonflement, q , qui traduit la variation de volume de l'élastomère due à l'absorption de solvant^{89,90}:

$$q = \alpha_x \alpha_y \alpha_z \quad (1.36)$$

Si le gonflement est homogène (matériau isotrope), le gonflement doit être similaire dans les trois directions de l'espace (α_g), et:

$$\alpha_g = \alpha_x = \alpha_y = \alpha_z \quad (1.37)$$

Ainsi, on peut dire que:

$$\alpha_g^3 = \frac{V_g}{V_{ng}} = q \quad (1.38)$$

⁸⁸ Walton, D.; Lorimer, P., *Polymers*, Oxford Chemistry Primers, Oxford Science Publications, 2000.

⁸⁹ Wermter, H., thèse "Flüssigkristalline Co-Elastomere: Synthese, Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften, Direktororientierung und thermoelastisches Verhalten", Albert-Ludwigs-Universität Frerburg i. B., 2001.

⁹⁰ Brandt, H., thèse "Statisch- und dynamisch-mechanische Untersuchungen an neuen flüssigkristallinen Hauptketten-Netzwerken", Albert-Ludwigs-Universität Frerburg i. B., 2004.

où V_g représente le volume du matériau gonflé et V_{ng} représente le volume du matériau non gonflé. Le gradient de gonflement atteint la valeur maximale à l'équilibre, q_m , et permet de calculer la masse molaire des chaînes entre les points de réticulation (M_c) à partir de l'équation suivante (d'après Flory⁹¹):

$$q_m^{5/3} \cong \left(\frac{V_{ng}}{v_e} \right) \left(\frac{0,5 - \chi}{V_1} \right) = \left(\frac{M_c}{\rho} \right) \left(\frac{0,5 - \chi}{V_1} \right) \quad (1.39)$$

où v_e est le nombre effectif de chaînes dans le réseau (en mol), ρ est la densité du matériau, χ est le paramètre d'interaction polymère-solvant et V_1 le volume molaire du solvant.

Le gradient de gonflement permet d'évaluer le degré de réticulation d'un échantillon. Un échantillon plus réticulé aura moins de liberté pour étirer ses chaînes et, ainsi, gonflera moins. Dans le cas d'un élastomère orienté, l'étirement privilégié des chaînes dans une direction de l'espace implique la non homogénéité du gonflement du matériau. Dans ce cas, le gonflement doit être similaire pour deux directions de l'espace et différent pour la troisième. Ainsi, on définit α_{\perp} correspondant aux directions perpendiculaires à l'étirement et $\alpha_{//}$, correspondant à la direction parallèle à l'étirement. Le calcul de ces deux facteurs permet de calculer l'anisotropie de gonflement, Δq :³⁵

$$\Delta q = \frac{\alpha_{\perp}}{\alpha_{//}} - 1 \quad (1.40)$$

La valeur de l'anisotropie de gonflement permet de comparer différents échantillons orientés pour évaluer l'efficacité de l'alignement. Meilleure sera l'orientation, plus élevée sera l'anisotropie de gonflement.

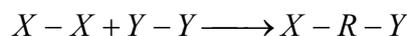
1.5 Synthèse des élastomères : réactions d'hydrosilylation. Discussion sur les conditions critiques pour obtenir une réticulation efficace

1.5.1 La réaction de polymérisation par étapes

La préparation d'élastomères peut être réalisée par une méthode de polymérisation par étapes, en faisant réagir des monomères difonctionnalisés avec des molécules plurifonctionnalisées (connectivité supérieure à deux), agissant en tant qu'agents de réticulation. Dans le cas des

⁹¹ Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.

polymères (sans réticulation), on fait réagir uniquement des molécules difonctionnalisées, et la croissance de la chaîne se fait par les deux bouts. L'utilisation de cette méthode implique des réactifs en proportion stœchiométrique. Ainsi, pour une réaction du type:



on peut définir le degré de polymérisation moyen en nombre, \overline{DP}_n , comme⁸⁸:

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N_t} \quad (1.41)$$

où N_0 représente le nombre initial de groupes fonctionnels (X ou Y) et N_t le nombre de groupes fonctionnels disponibles à l'instant t. De la même manière, on peut définir le rendement de la réaction, p , comme le rapport du nombre de groupes fonctionnels qui ont réagi sur le nombre de groupes fonctionnels disponibles initialement:

$$p = \frac{(N_0 - N_t)}{N_0} \quad (1.42)$$

La substitution de (1.41) en (1.42) permet d'obtenir une relation entre \overline{DP}_n et p , qui est appelée l'équation de Carothers:

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{(1-p)} \quad (1.43)$$

Une représentation graphique de cette relation permet de constater l'évolution exponentielle de \overline{DP}_n en fonction de p (Fig. 1.10).

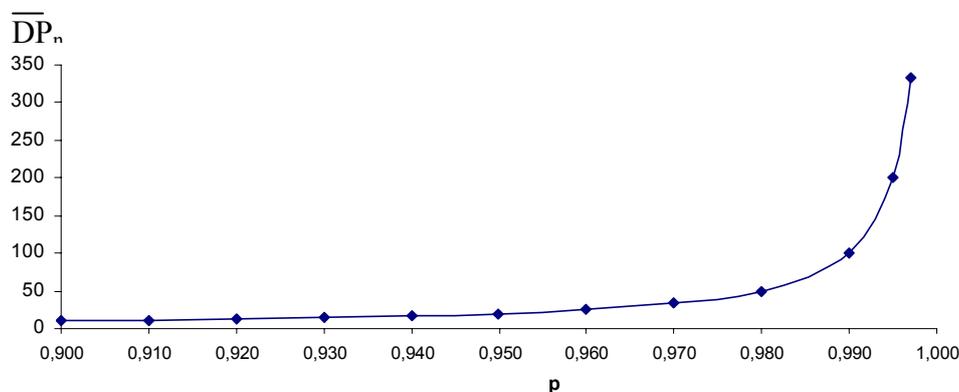


Fig. 1.10 – Représentation graphique de la variation de \overline{DP}_n en fonction de p , selon l'équation de Carothers.

Avant de préparer un élastomère, il faut donc s'assurer que le système polymérise bien, c'est à dire un système pour lequel des DP_n infinis (à tout le moins très élevés) peuvent être obtenus. On peut constater sur le graphique de la Fig. 1.10 que le rendement de la réaction doit être au moins de 98 % pour cela. Ainsi, pour préparer des polymères avec la réaction de polymérisation par étapes, il faut que les réactifs soient très purs, et que la sélectivité de la réaction soit très élevée (ce qui veut dire, absence de réactions secondaires).

Pour la préparation des élastomères, il faut utiliser des molécules branchées comme agents de réticulation. Dans ce cas, il faut considérer dans le modèle la proportion de groupes fonctionnels dans les molécules branchées et nom branchées, ainsi que la fonctionnalité de l'agent de réticulation. Dans le cas d'un système avec des monomères de type AA et BB et un agent de réticulation de type A_f, on obtient l'expression suivante pour le degré de polymérisation moyen en nombre (où on fait l'hypothèse d'une proportion équimolaire entre A et B):

$$\overline{DP}_n = \frac{f(1-\rho+1)+2\rho}{f(1-\rho+1-2p_A)+2\rho} \quad (1.44)$$

où f est la fonctionnalité (ou connectivité) de l'agent de réticulation, et ρ représente la proportion de fonctionnalités A présentes dans les agents de réticulation, par rapport au nombre total de A et p_A la proportion de A qui a réagi.

Pour obtenir un matériau avec de bonnes propriétés thermo-élastiques, il est par conséquent souhaitable de préparer un élastomère avec un taux de réticulation faible et un \overline{DP}_n élevé.

1.5.2 La réaction d'hydrosilylation

Pour pouvoir caractériser les élastomères et garantir leur utilisation dans des dispositifs, il est opportun que les températures de transition de phases soient modérées (de préférence moins de 120°C pour T_{NI}). Une des possibilités est l'introduction de chaînes de type alkyle comme élément de connexion entre les mésogènes, ce qui augmente la flexibilité des chaînes, réduisant ainsi les températures de transition de phase. Il est connu aussi que l'utilisation de chaînes de polysiloxane permet l'obtention de polymères avec des températures de transition proches de la température ambiante.

L'atome de silicium permet une chimie riche⁹², similaire à la chimie du carbone, mais présente une réactivité différente. Cela implique qu'on ne peut pas adapter directement la chimie du carbone à celle du silicium. Une caractéristique importante de l'atome de silicium est le fait d'avoir une électronégativité inférieure à celle de l'hydrogène. Cela implique que les silanes, au contraire des hydrocarbures, sont sensibles à l'attaque des acides et des bases. La différence d'électronégativité face à l'oxygène est aussi supérieure à celle existante entre l'oxygène et le carbone. Ainsi, les éthers de silicium sont plus sensibles aux acides que les éthers de carbone. En conclusion, la chimie du silicium est riche et constitue une alternative à la chimie du carbone, mais il faut contrôler soigneusement les conditions réactionnelles et de stockage des produits, par suite de la fragilité de certains d'entre eux.

Une des réactions utilisées depuis longtemps par l'industrie est la réaction d'hydrosilylation, qui consiste dans l'addition d'hydrogène provenant d'un silane à une double liaison d'une oléfine, catalysée par un métal de transition. Cette réaction a été adaptée par Finkelmann et ses collaborateurs pour la préparation de polymères et d'élastomères à chaînes latérales. La même chimie a été par la suite adaptée à la préparation de polymères et d'élastomères à chaînes principales, faisant l'objet de ce travail de thèse.

1.6 Objectifs de la Thèse

Dans le travail qui fait l'objet de cette thèse, nous nous sommes attachés à préparer des élastomères à chaînes principales, peu étudiés jusqu'ici, mais qui présentent l'énorme avantage de présenter d'une manière générale des taux d'élongation très élevés (jusqu'à 400%). Nous avons donc préparé des films d'élastomères à chaînes principales avec des agents de réticulation souples et rigides anisotropes, par hydrosilylation d'oléfines en une étape, pour obtenir des monodomains stables, et d'autre part étudier leurs propriétés mésomorphes et élastiques.

Plusieurs films d'élastomères préparés à partir d'agents de réticulation souples et rigides, ont permis de comparer leur influence sur les propriétés élastiques de ces matériaux. A notre connaissance, les travaux réalisés sur les élastomères n'ont, jusqu'à présent, été effectués que sur des matériaux préparés avec des agents de réticulation souples ou ponctuels.

Nous avons préparé des monomères avec différents degrés de méthylation du noyau benzénique central et des agents de réticulation rigides anisotropes, et nous avons étudié la variation des propriétés mésomorphes des élastomères en fonction de la variation

⁹² Colas, A., *Silicon Chemistry Overview*, Dow Corning (basé sur: *Chimie Nouvelle* (1990), **8** (30), 847).

systematique de ces paramètres : nature du mésogène et multiplicité et géométrie de l'agent de réticulation.

Un des enjeux de ce travail, basé sur la méthode en une seule étape ("one pot"),¹⁴ a été d'obtenir des élastomères avec des taux de réticulation le plus faible possible. Pour cela, il fallait optimiser la méthode de synthèse, en testant différentes approches.

Le dernier objectif a été de caractériser les élastomères par diffraction de rayons X aux petits angles, pour évaluer le niveau d'organisation dans les matériaux, et ainsi déterminer et caractériser la structure formée par les mésogènes au niveau microscopique, et la variation du paramètre d'ordre en fonction des propriétés mésomorphes. Enfin, les études des propriétés mécaniques font également l'objet des dernières investigations.

2 Synthèse

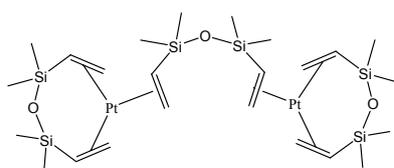
2.1 Hydrosilylation: mécanisme catalytique et conditions réactionnelles

2.1.1 Les catalyseurs

Les réactions d'hydrosilylation peuvent être catalysées par des complexes de métaux de transition. Les plus communs sont des complexes de rhodium (Rh), palladium (Pd) et platine (Pt). D'entre ces trois métaux, le plus utilisé est le Pt. Le métal peut être stabilisé avec différents ligands et être utilisé dans sa forme ionique ou neutre, Pt(0). La littérature consultée suggère l'utilisation de catalyseurs de Pt sous trois formes prédominantes: catalyseur de Speyer (PtCl_6)⁹³, le catalyseur de Karstedt et le catalyseur $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$. Dans ce travail, nous avons utilisé le catalyseur de Karstedt et le $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$.

Le catalyseur de Speyer (H_2PtCl_6 , en solution dans l'isopropanol) était le plus couramment utilisé pour les réactions d'hydrosilylation⁹⁴, mais il commence à être substitué par le catalyseur de Karstedt, très efficace à température ambiante dans sa forme concentrée de 3-3,5 % de Pt dans le xylène.

Le catalyseur de Karstedt est un complexe de Pt(0) dans le divinyltétraméthyl-disiloxane ($\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2$)₂O: dvts), ici représenté sous la forme $\text{Pt}_2(\text{dvts})_3$:



Pt₂(dvts)₃

La forme $\text{Pt}_2(\text{dvts})_3$ est la forme considérée généralement, dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X du cristal formé après l'évaporation de l'excès de divinyltétraméthyl-disiloxane⁹⁵. Néanmoins, en solution, cette espèce est en équilibre

⁹³ Hu, J.-S.; Zhang, B.-Y.; Jia, Y.-G.; Chen, S., *Macromolecules* (2003), **36**, 9060-9066

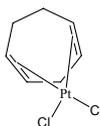
⁹⁴ Mehl, G.; Saez, I., *Appl. Organomet. Chem.* (1999), **13**, 261-272

⁹⁵ Rappoport, Z.; Apeloig, Y., *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, vol. 2, John Wiley & Sons, 1998

avec l'espèce $\text{Pt}(\text{dvts})_2$, et la concentration de $\text{Pt}(\text{dvts})_2$ s'élève avec l'augmentation de la concentration de dvts , comme représenté par l'équilibre⁹⁶:



Le catalyseur $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ est un complexe de Pt(II) avec le 1,5-cyclooctadiène (COD), et avec des ions chlorure comme contre ions:



Pt(COD)Cl₂

La littérature disponible sur l'hydrosilylation indique que, d'une manière générale, les catalyseurs les plus actifs sont les moins sélectifs. Il faut choisir le catalyseur et les conditions réactionnelles qui correspondent avec le juste équilibre entre un rendement élevé et une bonne sélectivité.

2.1.2 Le cycle catalytique

Le mécanisme le plus couramment accepté pour expliquer l'hydrosilylation catalysée par le platine est le mécanisme de Chalk-Harrod⁹⁷. Ce mécanisme préconise un cycle catalytique où se succèdent des étapes d'additions oxydantes et d'éliminations réductrices (Schéma 1).

La première étape du cycle catalytique, (I), consiste en la coordination du Pt(0) avec l'oléfine. Puis, l'addition oxydante du HSiR_3 , (II), produit un complexe de Pt(II). Ensuite, l'oléfine coordonnée avec ce complexe migre entre la liaison Pt-H (insertion migratoire, (III)). La dernière étape, (IV), consiste en l'élimination réductrice, avec régénération du Pt(0), de nouveau disponible pour coordonner une molécule d'oléfine, et ainsi poursuivre le cycle catalytique.

⁹⁶ Zhang, C.; Laine, R., *J. Am. Chem. Soc.* (2000), **122**, 6979-6988

⁹⁷ Chalk, A. J.; Harrod, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* (1965), **87**, 16-21

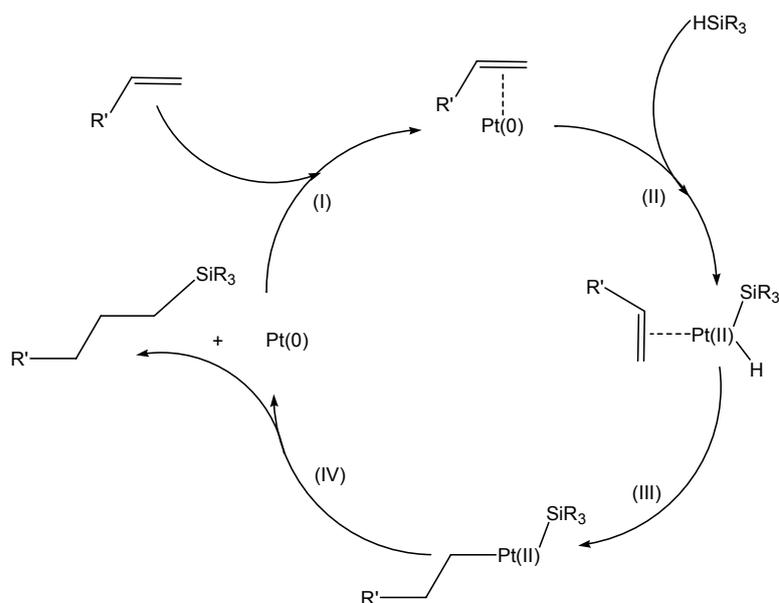


Schéma 1 – Mécanisme de Chalk-Harrod pour le cycle catalytique de l'hydro-silylation d'oléfines catalysée par Pt(Karstedt).

Une variation de ce cycle a été proposée⁹⁵, où la complexation avec le silane est suggérée comme étant une étape antérieure à la coordination de l'oléfine.

Cependant, ce mécanisme n'explique pas certaines observations expérimentales⁹⁸ comme l'existence de périodes d'induction variables, l'apparence colorée, surtout à la fin de la réaction, et l'effet de l'oxygène (oxydation). Lewis et collaborateurs ont travaillé depuis les années 1980 sur un nouveau mécanisme, qui passe par la formation d'espèces colloïdales de Pt pendant l'hydro-silylation. En effet, même s'il y a un consensus général autour du fait que l'hydro-silylation d'oléfines se fait par l'intermédiaire d'espèces mononucléaires, en milieu homogène, Lewis a présenté l'hypothèse, basée sur l'observation expérimentale, de formation d'agrégats multinucléaires. Ces espèces sont associées à la coloration marron détectée après un certain temps d'induction, et qui ne catalysent pas la réaction.

Chalk et Harrod ont été les premiers à constater l'influence de l'oxygène sur l'hydro-silylation d'oléfines. Plus tard, Lewis a proposé que la présence d'oxygène a comme fonction d'éviter la formation irréversible de colloïdes de Pt.

⁹⁸ Stein, J.; Lewis, L.; Gao, Y; Scott, R., *Technical Information Series 98CRD115*, *General Electric Research & Development Center*, 1998

2.1.3 Influence de la température

Effectuer ces réactions à des températures élevées favorise des DP's plus élevés, mais implique une grande polydispersité, due à la formation d'oligomères et de produits secondaires. Ceci est en accord avec les travaux de Sellinger et collaborateurs⁹⁹ qui ont démontré qu'une réaction d'hydrosilylation catalysée par le Pt dans le toluène à 95°C, peut avoir une conversion en produit secondaire quatre fois supérieure à celle d'une réaction effectuée dans le dichlorométhane à 40°C.

2.1.4 Réactions secondaires

Au delà de l'addition du silane à la double liaison terminale d'une oléfine, la réaction d'hydrosilylation peut générer des produits secondaires, qu'on trouve décrits dans la littérature. Ces produits secondaires sont généralement associés à l'isomérisation ou l'hydrogénation de la double liaison. Il y a aussi l'addition du silane en position α ou β de la double liaison.

En 1978, Curtis et Green¹⁰⁰ ont suggéré la possibilité de formation d'oligomères de siloxane, privilégiée par le catalyseur (Pt(0), Pt(II), Pd(II), Ir(I), Ir(III) et Rh(I)).

2.1.4.1 Isomérisation de la double liaison

La réaction d'isomérisation de la double liaison lors de l'hydrosilylation d'oléfines terminales est assez fréquente¹⁰¹.

Dans son travail sur la polymérisation de composés diènes terminaux avec TMDS (tetraméthylidisiloxane), catalysée avec Pt(Karstedt), Sargent et Weber¹⁰² ont trouvé des polymères de faible masse molaire, et attribué ce phénomène à l'isomérisation de la double liaison des diènes. Ils ont conclu que ces double liaisons internes ne sont pas

⁹⁹ Sellinger, A.; Laine, R.; Chu, V.; Viney, C., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* (1994), **32**, 3069-3089

¹⁰⁰ Curtis, M.; Greene, J., *J. Am. Chem. Soc.* (1978), **100**, 6362-6367

¹⁰¹ Marko, I.; Stérin, S.; Buisine, O.; Mignani, G.; Branlard, P.; Tinant, B.; Declercq, J.-P., *Science* (2002), **298**, 204-206

¹⁰² Sargent, J.; Weber, W., *Macromolecules* (1999), **32**, 2826-2829

réactives, comme le suggère Marciniac¹⁰³, et ainsi fonctionnent comme agents de terminaison de la polymérisation.

Dans son étude sur l'hydrosilylation d'oléfines terminales avec le Rh(II), Doyle et ses collaborateurs¹⁰⁴ ont constaté une isomérisation de la double liaison et la formation de produits hydrogénés. L'isomérisation de la double liaison d'oléfines terminales avec Pd(II) est aussi décrite dans la littérature¹⁰⁵. Cela est même une méthode utilisée pour la production d'isomères d'oléfines. Dans le cas des substrats allyliques, Crivello¹⁰⁶ a montré que chauffer des éthers allyliques en présence d'un métal de transition provoque l'isomérisation complète de la double liaison pour former un propényléther. Bianchi et ses collaborateurs¹⁰⁷ ont constaté ce phénomène d'isomérisation dans les hydrosilylations catalysées par Rh(I) et Pt(IV), réalisées à 70°C.

Stein⁹⁸, en collaboration avec Lewis, défend la formation de colloïdes de Pt, et que l'isomérisation d'oléfines serait associée à la présence d'espèces multinucléaires de Pt.

Le catalyseur de Pt peut se lier d'une façon stable avec des substances donneuses d'électrons. Ces substances, comme les composés organiques sulfurés ou aminés, sont des poisons pour le catalyseur, et peuvent le rendre inerte. Il est donc nécessaire de s'assurer de leur absence dans le milieu réactionnel¹⁰⁸.

2.1.4.2 Addition en position α de la double liaison

L'addition de l'hydrogène sur la double liaison d'une oléfine pendant la réaction d'hydrosilylation prend place, généralement, sous forme d'une addition anti-Markovnikov, sur l'atome de carbone en position β ⁹⁴. Cependant, il est possible que l'addition se fasse préférentiellement en position α , générant un isomère de position (Schéma 2).

¹⁰³ Marciniac, B., *Silicon Chemistry* (2002), **1**, 155-175

¹⁰⁴ Doyle, M.; Devora, G.; Nefedov, A.; High, K., *Organometallics* (1992), **11**, 549-555

¹⁰⁵ Mirza-Aghayan, M.; Boukherroub, R.; Bolourtchian, M.; Hoseini, M.; Tabar-Hydar, K., *J. Organomet. Chem.* (2003), **678**, 1-4

¹⁰⁶ Crivello, J.; Jo, K., *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* (1993), **31**, 1473-1482

¹⁰⁷ Bianchi, F.; Pinalli, R.; Ugozzoli, F.; Spera, S.; Careri, M.; Dalcanale, E., *New J. Chem.* (2003), **27**, 502-509

¹⁰⁸ Colas, A., *Silicon Chemistry Overview*, Dow Corning (basé sur: *Chimie Nouvelle* (1990), **8** (30), 847)

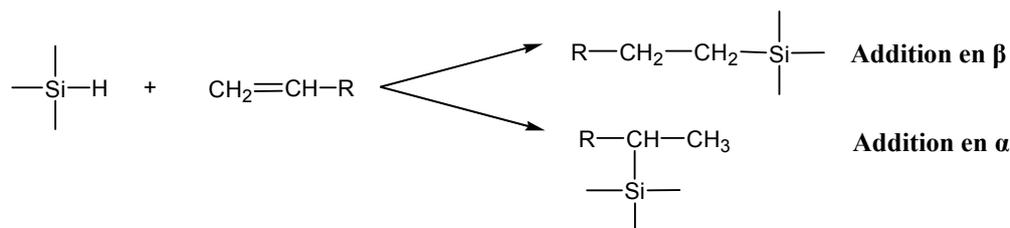


Schéma 2 - Addition en position α ou en position β de la double liaison.

Cette situation est traitée, par exemple, par Puyenbriek et collaborateurs¹⁰⁹, qui ont identifié et quantifié la production des deux isomères, pendant la préparation de siloxanes, et établi la dépendance entre la proportion relative des deux isomères et la nature des substituants entourant la double liaison. La proportion de produit β par rapport au produit α peut être contrôlée par le choix du catalyseur, du solvant et de la température.

2.1.4.3 Réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation

Lors de l'hydrosilylation d'alcènes terminaux, au delà de la simple isomérisation de la double liaison, il y a aussi la possibilité de formation de produits hydrogénés (réaction d'hydrogénation) tels des alcanes et/ou des produits insaturés tels des silanes insaturés (réaction de déshydrogénation), comme représentée dans le schéma 3⁹⁵:

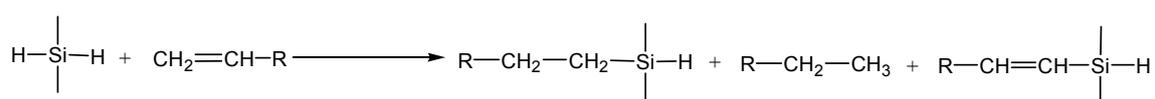


Schéma 3 – Formation d'espèces saturées (R-CH₂-CH₃) et d'espèces silylées insaturées (R-C=C-SiR₂H) lors de l'hydrosilylation.

Selon Marciniec¹⁰³, les réactions de déshydrogénation sont peu significatives dans le cas des catalyseurs de Pt.

Lewis prévoit une autre possibilité¹¹⁰: la formation de liaisons Si-Si, avec libération de H₂ (Schéma 4).

¹⁰⁹ Puyenbroek, R.; Jansema, J.; van de Grampel, J.; Rousseeuw, B.; van der Drift, E., *Polymer* (1996), **37** (5), 847-854

¹¹⁰ Lewis, L.; Lewis, N., *J. Am. Chem. Soc.* (1986), **108**, 7228-723. Ibid., N., *Chem. Mater.* (1989), **1**, 106-114. Lewis, L., *J. Am. Chem. Soc.* (1990), **112**, 5998-6004

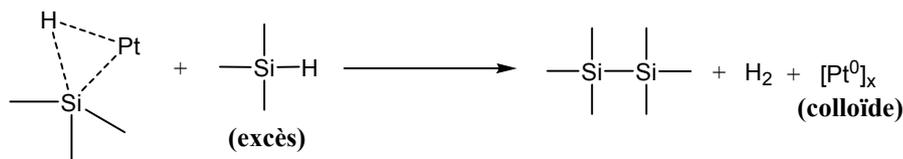


Schéma 4 – Le Pt(0) colloïdal ne peut se former qu'en présence d'excès de silane (voir Schéma 1: mécanisme de Chalk-Harrod).

Lewis a constaté ce phénomène pour le cas du catalyseur de Karstedt et pour le cas du catalyseur Pt(COD)Cl₂.

2.1.5 Réactions alternatives

Une alternative pour la synthèse de siloxanes consiste en la préparation de monomères ayant des groupes de type ethoxysilane¹¹¹ (R₃Si-OEt), ou silanol^{112,113,114} (R₃Si-OH), mais le stockage de ces produits est compliqué à cause de leur sensibilité à l'atmosphère ambiante¹¹⁵ (surtout à l'humidité de l'air). Ainsi, lors de la préparation du monomère silanol, il faudrait procéder immédiatement à sa polymérisation. Un autre désavantage de cette méthode est la libération d'eau ou d'alcool comme produits de la réaction. Les réactions génériques proposées sont les suivantes :



L'utilisation de silanones (R₂Si=O) comme intermédiaires pour la préparation du groupe siloxane est une autre possibilité proposée par Voronkov¹¹⁶.

¹¹¹ Filipsen, T.; Derks, R.; van der Vegt, H.; Pennings, A.; Hadziioannou, G., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* (1997), **35**, 41-53

¹¹² Andre, S.; Guida-Pietrasanta, F.; Ratsimihety, A.; Rousseau, A.; Boutevin, B., *Macromol. Chem. Phys.* (2000), **201**, 2309-2315

¹¹³ Nagase, Y.; Takamura, Y., *Makromol. Chem.* (1992), **193**, 1225-1234

¹¹⁴ Saez, I.; Goodby, J., *Liq. Cryst.*, (1999), **26** (7), 1101-1105

¹¹⁵ Akiyama, E.; Matsui, N.; Nagase, Y., *Liq. Cryst.*, **23** (3), 425-438

¹¹⁶ Voronkov, M., *J. Organomet. Chem.* (1998), **557**, 143-155.

En conclusion, les réactions secondaires sont responsables de la formation d'impuretés, ce qui rend le produit final difficile à purifier, et limite le DP dans le cas des polymérisations. Le bon choix du catalyseur et des conditions réactionnelles est essentiel pour obtenir les produits avec des rendements élevés.

2.2 Synthèse des monomères

Nous avons préparé une famille de monomères polymérisables autour du motif hydroquinone et comportant de chaque côté un groupe acide benzoïque substitué en *para*. Selon les méthodes de polymérisation employées, des monomères dioléfiniques, disylilés ou mixtes ont été synthétisés. La structure de ces monomères est dérivée du monomère M1 utilisé par Donnio et collaborateurs pour préparer un élastomère MC-LCE en une étape¹¹⁷.

2.2.1 Monomères dioléfiniques

Quatre monomères dioléfiniques, M_i ($i = 0, 1, 2, 3$), ont été préparés, se différenciant entre eux par le degré de méthylation du noyau central et donc de la symétrie moléculaire, ceci dans le but d'étudier ces variations sur le comportement thermotrope des composés finaux, et notamment sur les températures de transition.

Les différents monomères sont préparés à partir de l'hydroquinone appropriée et d'un acide benzoïque substitué en *para* par une chaîne oléfinique terminale (Schémas 5 et 6).

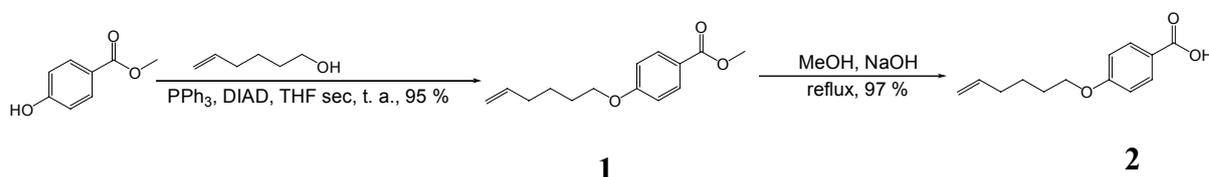


Schéma 5 - Préparation de l'acide benzoïque 2.

¹¹⁷ Donnio, B.; Wermter, H.; Finkelmann, H., *Macromolecules* (2000), **33**, 7724-7729.

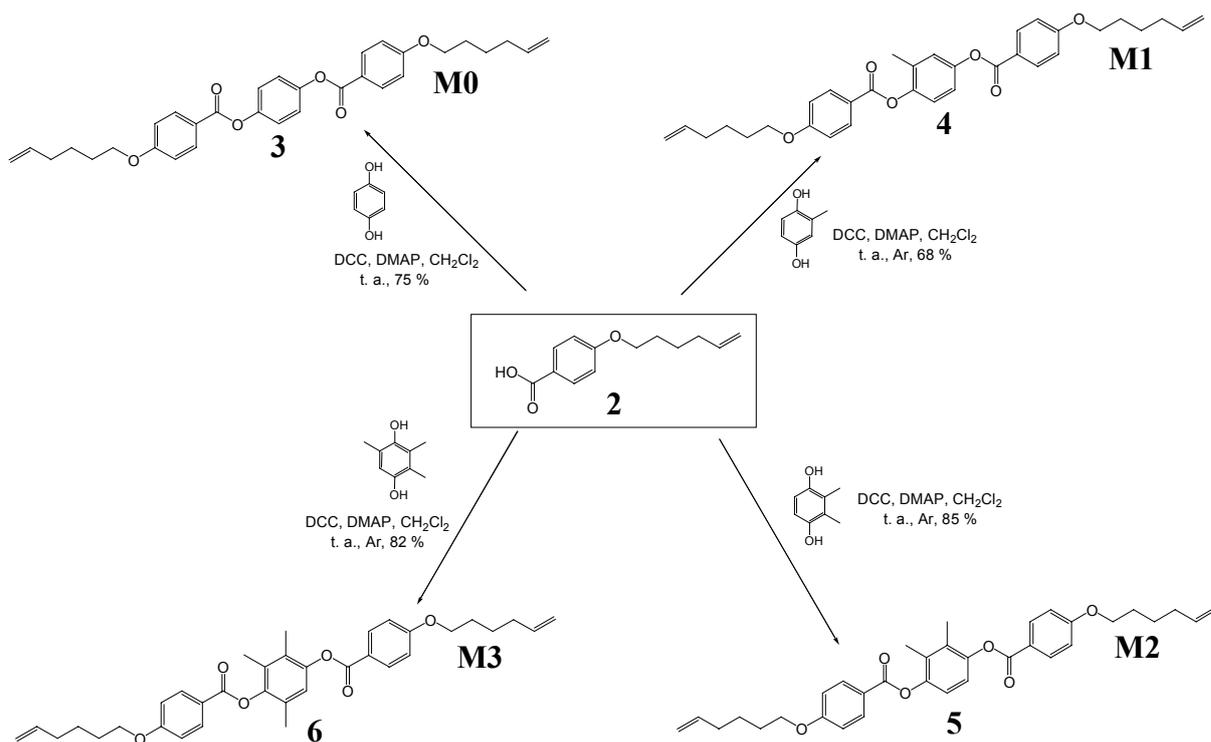


Schéma 6 - Préparation des différents monomères dioléfiniques (**3**: M0; **4**: M1; **5**: M2; **6**: M3).

2.2.2 Monomères silylés

La préparation des polymères et des élastomères par polyhydrosilylation des monomères dioléfiniques avec le TMDS exige la présence des réactifs en proportion strictement stœchiométrique. Le TMDS est un réactif avec un point d'ébullition proche de celui de la température de réaction. Comme les réactions sont longues, la moindre fuite dans le montage entraînera une perte de ce co-monomère, et une réduction considérable du degré de polymérisation. Afin d'éviter les problèmes de stœchiométrie liés à la volatilité du TMDS, nous avons préparé deux types de monomères mésogéniques silylés: un monomère disilylé de type *Mi*-BB, en fixant le TMDS aux deux extrémités de la molécule, ou un monomère monosilylé de type *Mi*-AB. L'utilisation d'un monomère *Mi*-AB permet de réaliser la réaction dans des conditions auto-stœchiométriques, avec en principe une conversion de monomère supérieure à

celle obtenue avec un système $Mi-AA + Mi-BB$, comme l'a démontré Wang et collaborateurs¹¹⁸.

2.2.2.1 Monomère disilylé M1-BB

La réaction est effectuée dans des conditions similaires à celles utilisées dans le cas des polymérisations (Schéma 7). Pour privilégier la formation du monomère, un grand excès de TMDS est ajouté. Néanmoins, ceci n'empêche pas la formation de grandes quantités d'oligomères, conduisant à un faible rendement global.

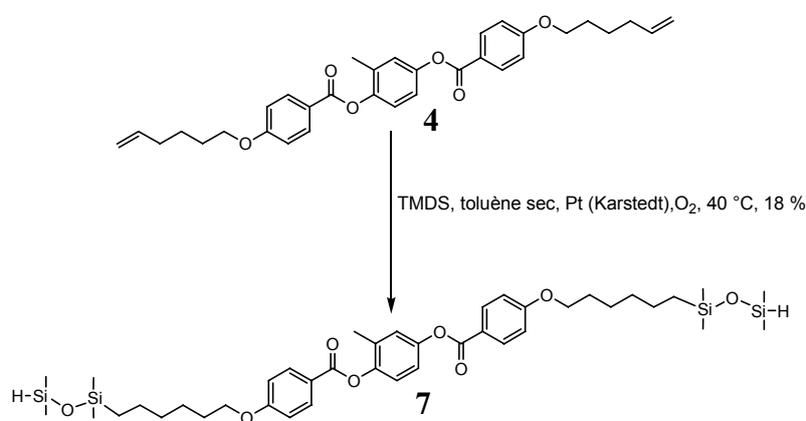


Schéma 7 - Préparation du monomère disilylé M1-BB (7).

2.2.2.2 Monomère M1-AB

Les monomères A-B sont des monomères non-symétriques. Pour les préparer, il faut ajouter deux acides benzoïques différents de part et d'autre de l'hydroquinone, et cela en deux étapes successives (Schéma 12). De plus, le protocole synthétique n'est pas trivial, dû à la sensibilité du siloxane aux acides et bases. Nous avons réalisé différents essais pour déterminer la meilleure approche synthétique possible.

L'hydrosilylation directe de l'hexénol a été tentée selon le protocole décrit par Zhang et collaborateurs⁹⁶, mais sans succès (Schéma 8). Nous avons essayé de faire l'hydrosilylation de l'alcool dans les conditions utilisées pour la préparation du monomère 7, et constaté la disparition du signal correspondant à la liaison Si-H dans le

¹¹⁸ Wang, M.; Weinberg, J.; Wooley, K., *Macromolecules* (2000), **33**, 734-742

spectre ^1H RMN après ~2 h. Après 24 h, la réaction était complète. La littérature¹¹⁹ indique que dans le cas de l'hydrosilylation d'un alcool insaturé avec H_2PtCl_6 , la réaction prédominante est la déshydrogénation.

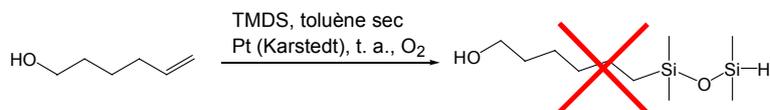


Schéma 8 - Essai pour la préparation de l'alcool silylé dérivé de l'hexénol.

La possibilité de préparer l'hydroquinone substituée par une chaîne silylée en *para* a également été testée, en utilisant un benzyle comme groupement de protection (Schéma 9). Cette réaction n'a pas marché par suite de la destruction de la liaison Si-H lors de la dernière étape. Le groupement siloxane n'a pas résisté aux conditions utilisées pour la déprotection catalytique du benzyle (Pd/C et H_2).

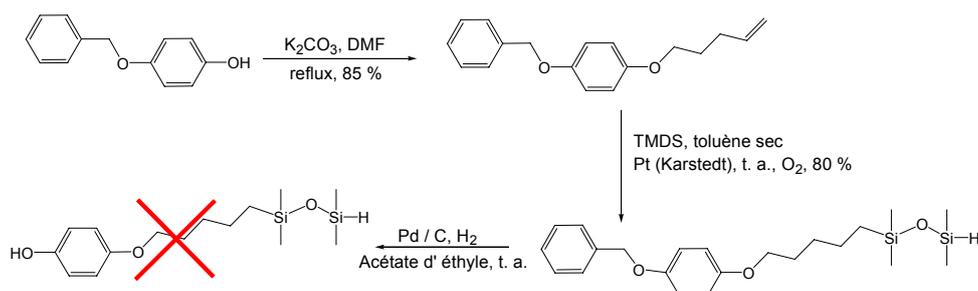


Schéma 9 - Préparation de l'hydroquinone substituée avec chaîne silylée en *para*.

Face à l'échec de l'hydrosilylation de l'alcool, et conscients de la fragilité du groupement Si-H vis à vis des bases fortes, nous avons décidé d'essayer l'hydrosilylation directe d'un acide benzoïque (Schéma 11). Nous avons aussi hydrosilylé l'ester correspondant pour comparer les rendements et ainsi déterminer si l'acidité de l'acide benzoïque limite le rendement de la réaction (Schéma 10).

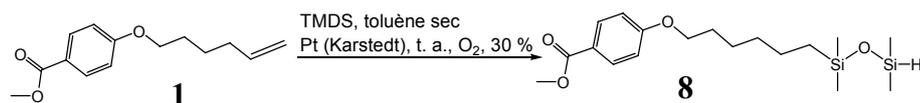


Schéma 10 - Préparation de l'ester méthyle benzoate silylé.

¹¹⁹ Marciniac, J., Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, 1992

L'acide benzoïque substitué en *para* a été hydrosilylé dans les mêmes conditions, et le rendement obtenu est équivalent à celui obtenu pour l'hydrosilylation de l'ester.

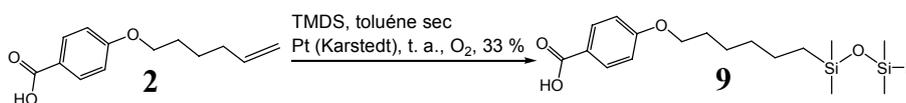


Schéma 11 - Préparation de l'acide benzoïque silylé.

Pour préparer le monomère M1-AB (Schéma 12), il faut tout d'abord protéger un des groupements hydroxyles de l'hydroquinone. Le groupement de protection choisi est le chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyl (TBDMSCl)^{120,121,122}. Ce groupe est stable dans les bases fortes. Cependant, il est très sensible aux ions fluorures, et c'est pour cette raison que le fluorure de tetra-*n*-butylammonium (TBAF) est utilisé pour sa déprotection. Une autre alternative envisageable est celle proposée par Wilson et Keay: la déprotection catalysée par Pd(II)¹²³.

Les deux groupements hydroxyles de l'hydroquinone méthylée n'ayant pas le même environnement, la réaction de protection par TBDMSCl est statistique, en supposant que le volume imposant de ce groupe réagit préférentiellement sur l'hydroxyle le moins encombré, c'est à dire celui le plus éloigné du groupe méthyle (Schéma 12). Cette technique permet d'isoler l'hydroquinone méthylée monoprotégée, **10**, avec un rendement de 35 %. L'acide **2** est ensuite greffé par estérification avec **10**. L'hydroquinone est déprotégée, et l'acide silylé **9** est couplé à la molécule par une seconde réaction d'estérification, permettant d'obtenir le monomère M1-AB, **13**. L'acide **9** est introduit lors de la dernière étape, afin d'éviter d'éventuels problèmes lors de la déprotection avec TBAF.

¹²⁰ Corey, E.; Venkateswarlu, A., *J. Am. Chem. Soc.* (1972), **94**, 6190-6191

¹²¹ Greene, T.; Wuts, P., *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd edition, John Wiley & Sons, 1999

¹²² Fan, F.; Culligan, S.; Mastrangelo, J.; Katsis, D.; Chen, S., *Chem. Mater.* (2001), **13**, 4584-4594

¹²³ Wilson, N.; Keay, B., *Tet. Lett.* (1996), **37** (2), 153-156

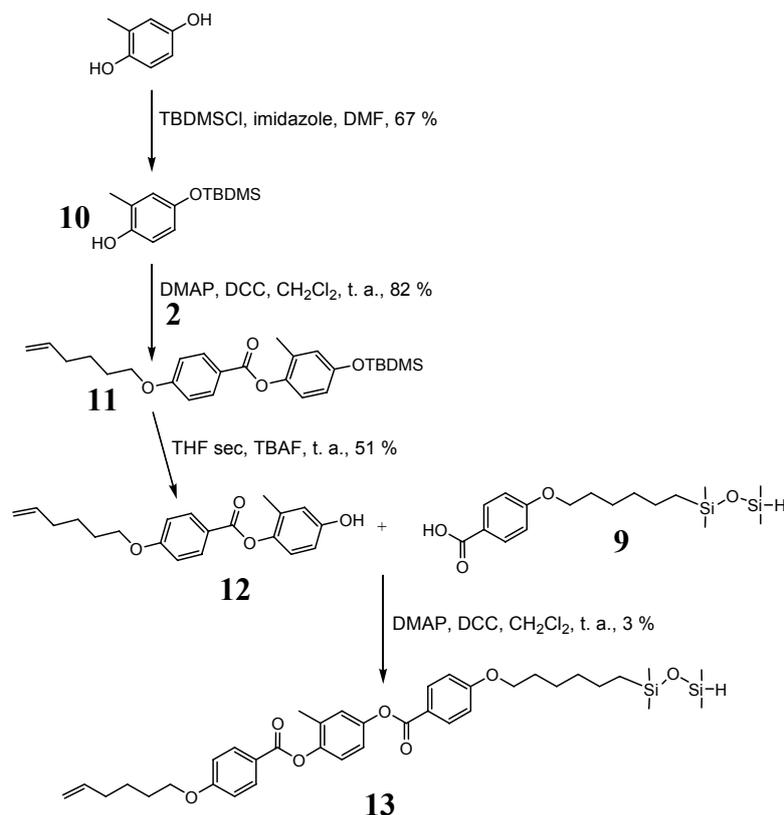


Schéma 12 - Préparation du monomère M1-AB.

Le monomère M0-AB (Schéma 14), basé sur l'hydroquinone, un noyau central symétrique, a été préparé selon une voie de synthèse proche de celle développée plus haut (Schéma 12). L'hydroquinone monoprotégée par un groupement benzyle est disponible commercialement, ce qui facilite grandement la préparation du dérivé monoprotégé par TBDMS (Schéma 13).

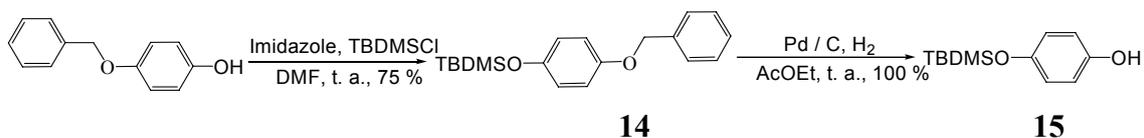


Schéma 13 - Préparation de l'hydroquinone monoprotégée.

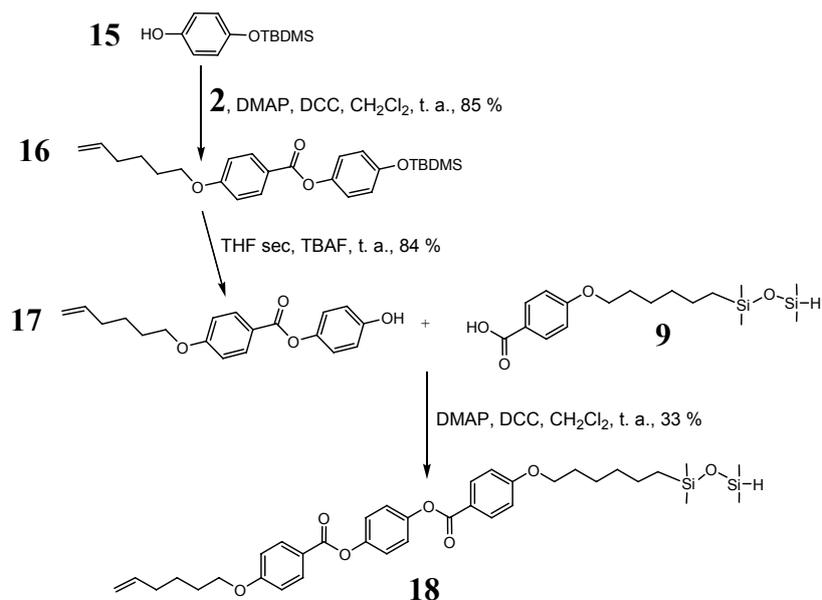


Schéma 14 - Préparation du monomère M0-AB.

2.3 Synthèse des agents de réticulation

Nous avons préparé différents agents de réticulation avec des géométries (linéaire, sphérique et discotique) et des fonctionnalités (trois ($\eta=3$), quatre ($\eta=4$) et six ($\eta=6$)) différentes.

2.3.1 Agents de réticulation linéaires symétriques de connectivité d'ordre 4 ($\eta=4$), L4 et L4'

Les agents de réticulation linéaires symétriques sont préparés par réaction d'estérification entre l'hydroquinone et un acide benzoïque substitué par deux chaînes oléfiniques (Schémas 15 et 16), selon les mêmes conditions réactionnelles utilisées pour la préparation des monomères M_i .

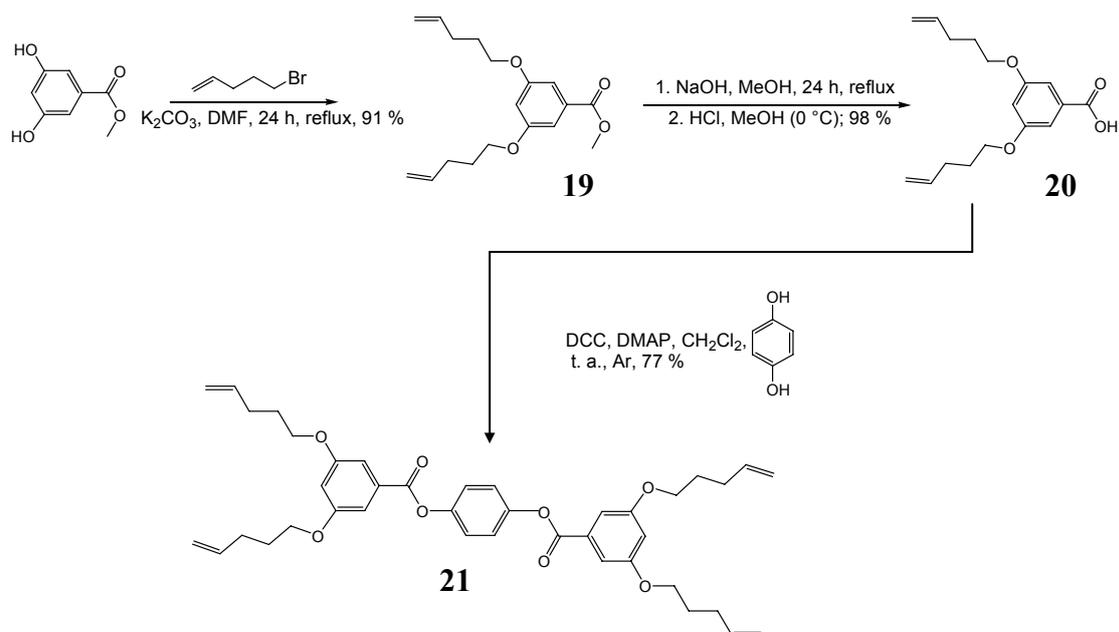


Schéma 15 - Préparation de l'agent de réticulation 3,5-3,5 (L4).

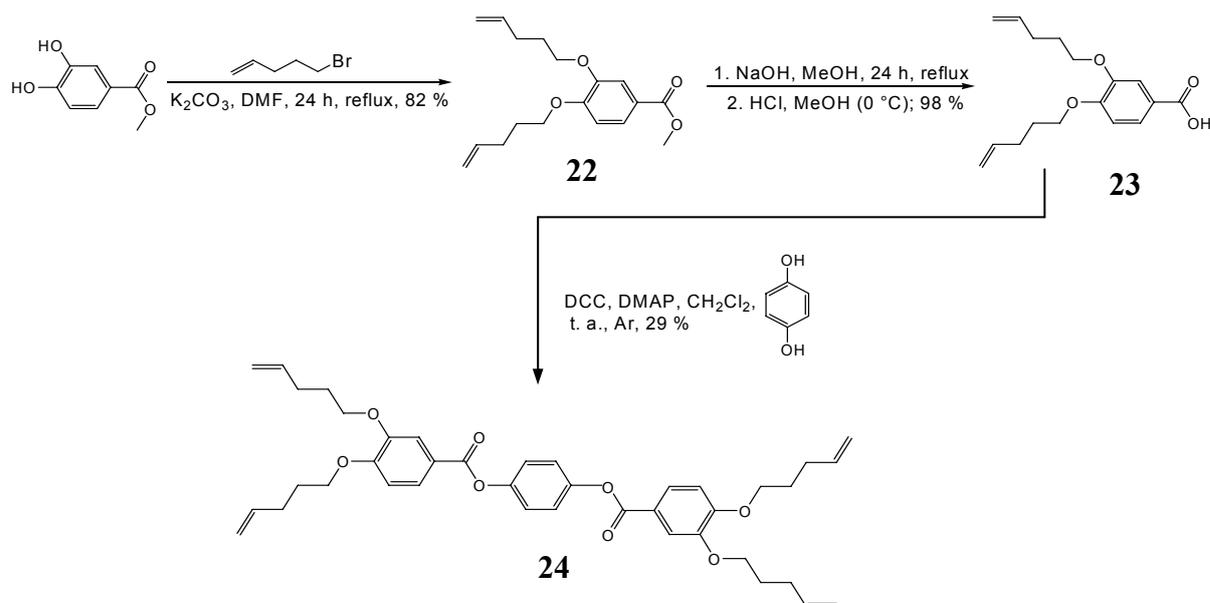


Schéma 16 - Préparation de l'agent de réticulation 3,4-3,4 (L4').

2.3.2 Agents de réticulation linéaires non-symétriques de connectivité triple ($\eta=3$), L3 et L3'

Pour la préparation des agents de réticulation linéaires non-symétriques, nous avons utilisé une approche synthétique similaire à celle utilisée pour la préparation des monomères silylés de type AB (Schéma 17). Dans ce cas, on part de l'acide (**26**),

préparé par réaction de Williamson entre une chaîne aliphatique halogénée et le 4-hydroxybenzoate de méthyle, suivi d'une saponification. Cet acide est tout d'abord couplé avec l'hydroquinone monoprotégée par le TBDMS (**15**). Les acides benzoïques disubstitués (**20** et **23**) sont greffés à cette molécule par estérification, permettant d'obtenir des agents de réticulation 3,4 – 4 (**29**) (L3') et 3,5 – 4 (**30**) (L3).

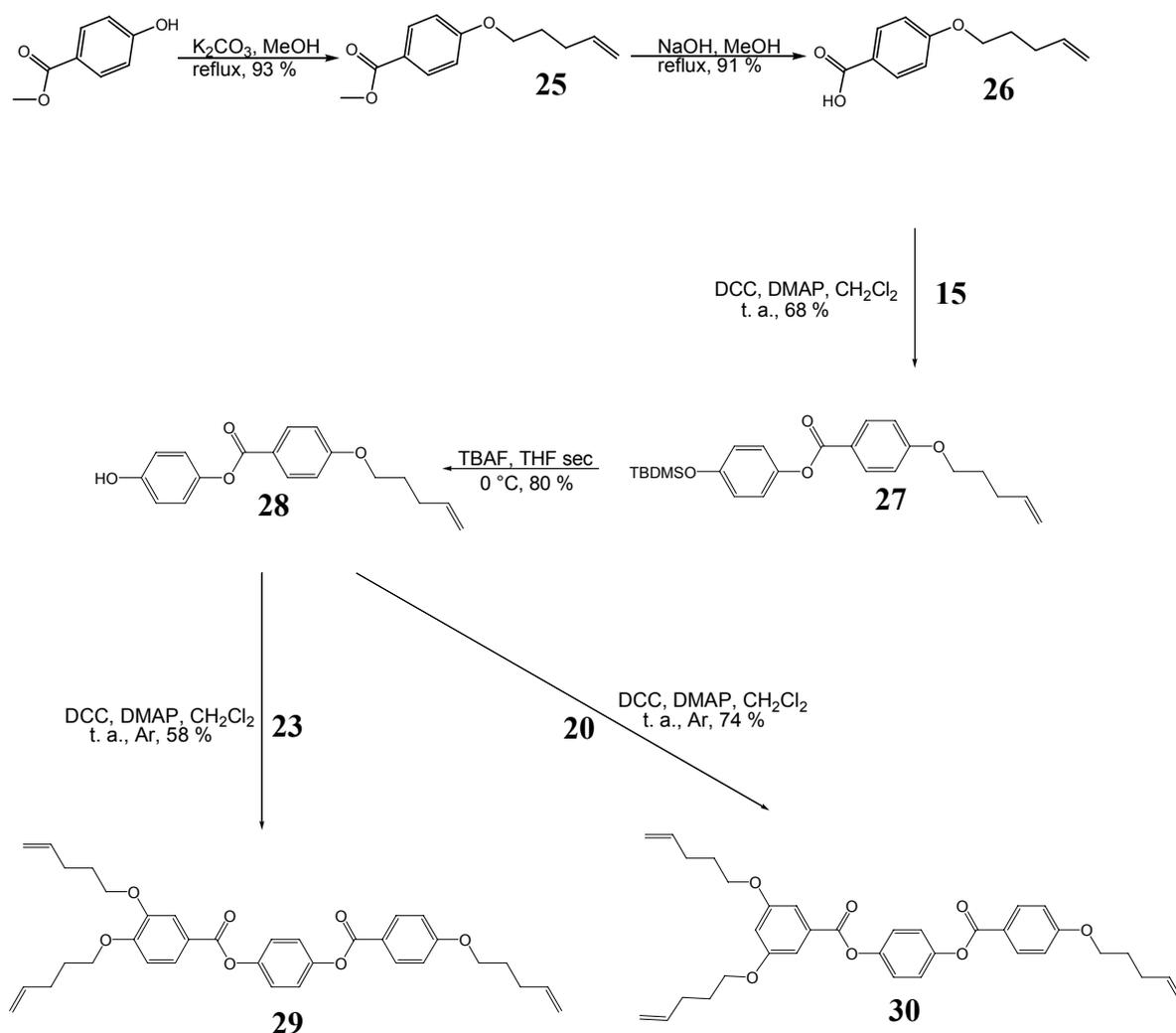


Schéma 17 - Préparation des agents de réticulation 3,4 – 4 (L3') et 3,5 – 4 (L3).

2.3.3 Agents de réticulation discotiques de connectivité d'ordre 3,4 et 6 ($\eta=3, 4$ et 6) (D3, D4 et D6)

La technique de synthèse utilisée pour préparer des agents de réticulation discotiques consiste à greffer par estérification des acides benzoïques mono- (**2** et **26**) ou

disubstitués (**20**) sur différents cœurs benzéniques comme le 1,3,5-trihydroxybenzène ou le 1,2,4,5-tetrahydroxybenzène (Schéma 18).

L'agent de réticulation D3 est synthétisé directement à partir du phloroglucinol (1,3,5-trihydroxybenzène).

La synthèse de D6 est similaire à celle de D3, la seule différence étant l'acide utilisé (**20**).

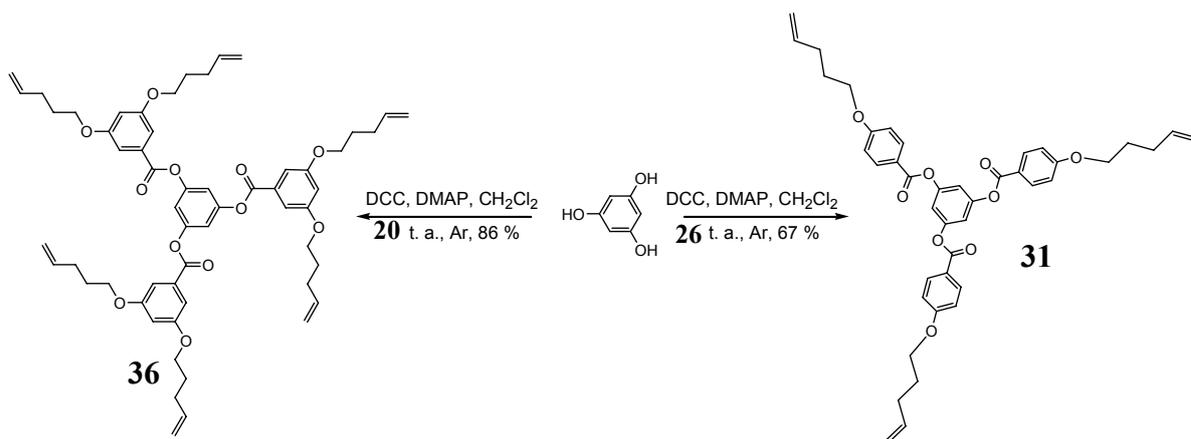


Schéma 18 - Préparation des agents de réticulation D3 ($\eta=3$; **31**) et D6 ($\eta=6$; **36**).

Nous avons essayé deux approches différentes pour la synthèse de D4. La première est une méthode en deux étapes; l'autre est une méthode en une étape, avec une approche similaire à celle utilisée pour la préparation de l'agent de réticulation D3, en partant, dans ce cas, de la tétrahydroquinone (Schéma 19).

La méthode en deux étapes consiste à faire réagir la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone avec l'acide **2**, par estérification, suivi de la réaction de réduction de la benzoquinone en hydroquinone, pour finir par une seconde estérification avec **2**.

On trouve dans la littérature plusieurs articles où la méthode en deux étapes est utilisée. Zheng¹²⁴ et collaborateurs affirment avoir obtenu l'hydroquinone substituée (**33**) avec un rendement de 98 %. Whitaker et collaborateurs¹²⁵ ont obtenu la même hydroquinone avec un rendement de 15 %. Cependant, et en accord avec Berg et collaborateurs¹²⁶, il n'est pas possible d'isoler les deux hydroquinones disubstituées intermédiaires (isomères **33** et **33'**), dû à la réaction de trans-estérification qui intervient lors de la réduction. Ainsi, après avoir constaté la difficulté de séparer les deux isomères

¹²⁴ Zheng, S. J.; Li, Z.; Zhang, S.; Cao, S.; Guo, K.; Zhou, Q., *Polym. Adv. Technol.* (2000), **11**, 219-227

¹²⁵ Whitaker, C.; Burkholder, G.; Smith, S., *Liq. Cryst.* (2003), **30** (5), 617-621

¹²⁶ Berg, S.; Krone, V.; Ringsdorf, H.; Quotschalla, U.; Paulus, H., *Liq. Cryst.* (1991), **9** (2), 151-163

formés (**33** et **33'**), nous avons décidé de travailler avec ce mélange d'autant plus que pour l'étape d'estérification suivante, le même acide est utilisé (**2**).

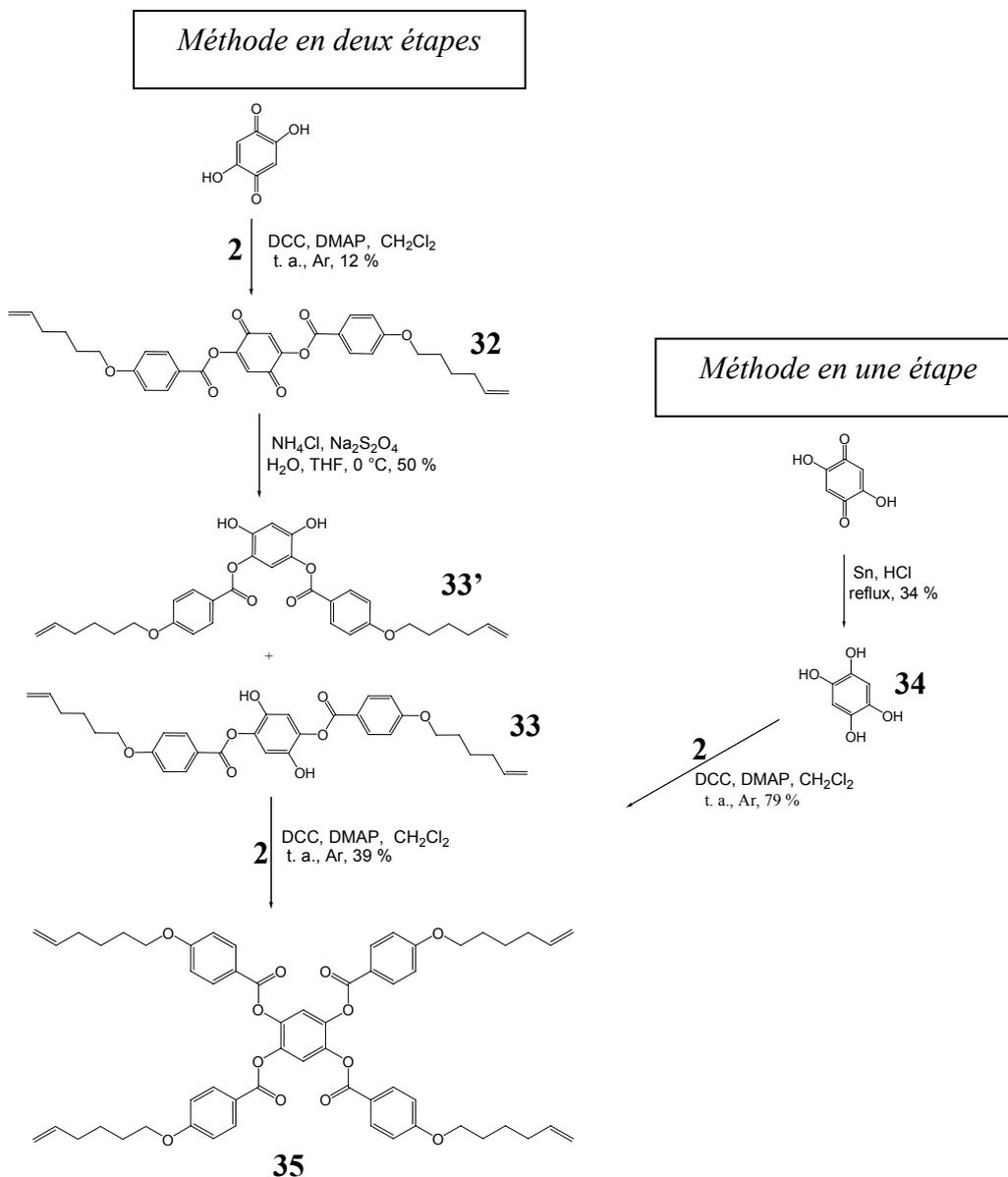


Schéma 19 - Préparation de l'agent de réticulation D4 ($\eta=4$).

Pour la méthode en une étape, nous avons du préparer la tetrahydroquinone. Pour cela, on trouve dans la littérature deux méthodes: par hydrogénation catalytique avec le Pd¹²⁷ et le Pt¹²⁸, ou par réduction avec l'étain (Sn) en milieu acide¹²⁹. Nous avons choisi la seconde méthode pour préparer la tetrahydroquinone. Le greffage de l'acide (**2**) sur chaque hydroxyde a permis d'obtenir également l'agent de réticulation D4.

¹²⁷ Reddy, T.; Iwama, T.; Halpern, H.; Rawal, V., *J. Org. Chem.* (2002), **67**, 4635-4639

¹²⁸ Brevet de Texaco Belgium N.V., U.S. 3.780.114 (1973)

¹²⁹ Weider, P.; Hegedus, L.; Asada, H.; D'Andreog S., *J. Org. Chem.* (1985), **50**, 4276-4281

2.3.4 Agent de réticulation sphérique d'ordre quatre ($\eta=4$), S4

Finalement, nous avons préparé un agent de réticulation sphérique et flexible à partir du pentaéритrythol, par estérification avec l'acide **2** (Schéma 20) selon les procédures décrites plus haut.

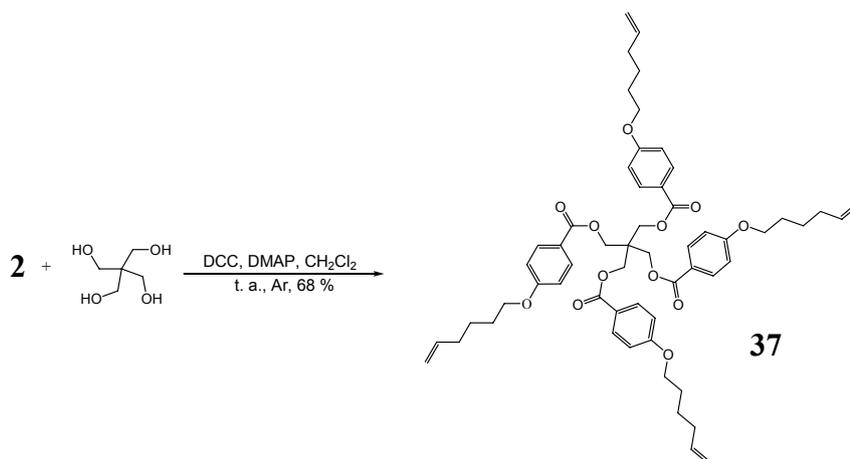


Schéma 20 - Préparation de l'agent de réticulation S4.

2.3.5 Préparation du monomère et de l'agent de réticulation éther oléfinique

Nous avons préparé un monomère et un agent de réticulation éther oléfinique. Le groupe vinyle éther est labile vis à vis des acides et des bases. Ainsi, la chaîne éther oléfinique doit être le dernier groupe à être greffé sur la molécule. L'approche synthétique utilisée est la même que pour la préparation du monomère et de l'agent de réticulation. On fait réagir un acide hydroxy-benzoïque, où l'hydroxyle est protégé par un groupement benzyle, pour générer le noyau rigide. Ensuite, on fait une déprotection par hydrogénation catalytique, puis on greffe la chaîne insaturée par la réaction d'éthérisation de type Mitsunobu (Schémas 21 et 22)¹³⁰.

¹³⁰ Mitsunobu, O., *Synthesis* (1981), **1**, 1.

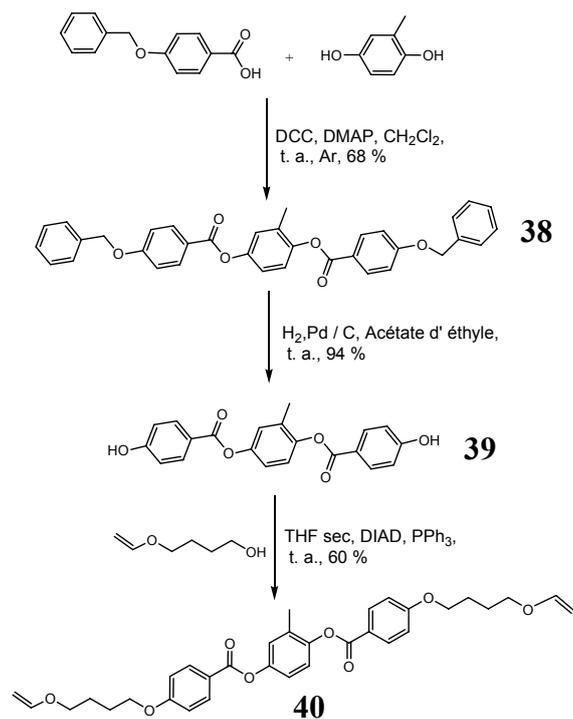


Schéma 21 - Préparation du monomère M1-EO.

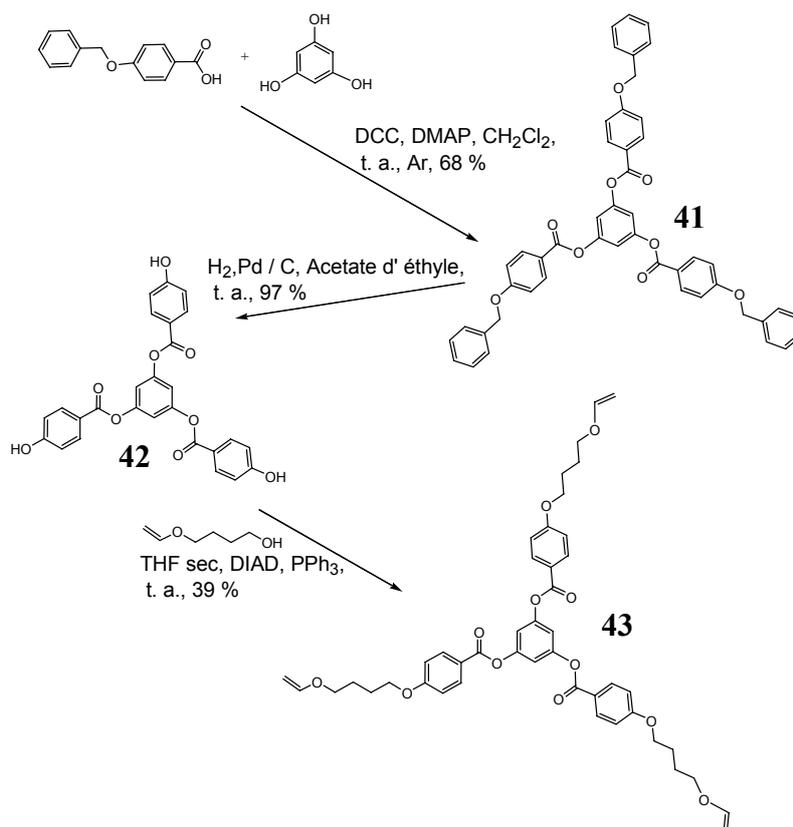


Schéma 22 - Préparation de l'agent de réticulation D3-EO.

2.4 Préparation des polymères

Les polymères ont été préparés par réaction d'un monomère dioléfinique (M0, M1, M2, M3) ou du monomère M1-EO, et TMDS, dans des proportions équimolaires, en solution concentrée dans le toluène, en utilisant le catalyseur Pt(COD)Cl₂. Nous avons effectué des polymérisations à 60°C et 90°C, pour étudier l'influence de la température sur le degré de polymérisation DP.

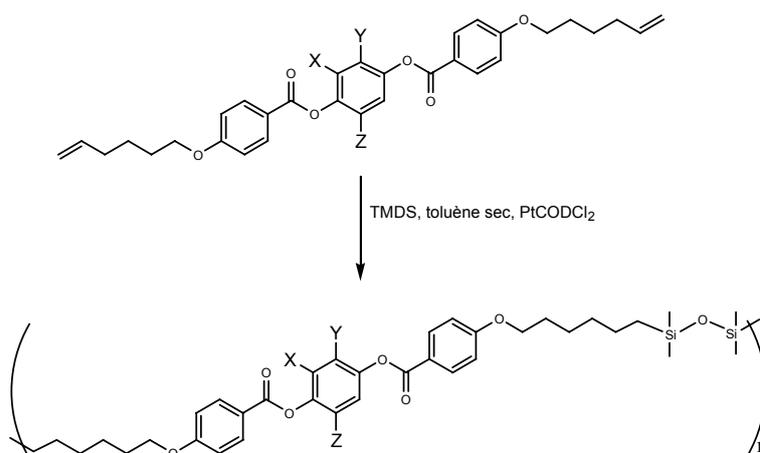


Schéma 23 - Préparation des polymères avec les monomères vinyliques. (M0: X = Y = Z = 0; M1: X = Y = 0, Z = CH₃; M2: X = Y = CH₃, Z = 0; M3: X = Y = Z = CH₃).

Les monomères silylés (M1-BB et M0-AB) ont été polymérisés dans des conditions réactionnelles similaires. Les polymères ont été préparés par hydrosilylation de M1-BB avec M1, ou par auto-polymérisation de M0-AB.

2.5 Préparation des élastomères

Les élastomères ont été préparés dans des conditions similaires à celles utilisées pour les polymérisations (température de réaction de 60°C), mais en ajoutant un agent de réticulation. Nous avons préparé des élastomères avec les monomères dioléfiniques (Schéma 24) et le M1-EO, TMDS et le HD₅ (pentaméthylcyclopentasiloxane, un agent de réticulation souple, silylé). Nous avons aussi préparé des élastomères avec les

monomères M1 et M1-EO et les agents de réticulation rigides (Schéma 25, pour le cas des élastomères avec M1).

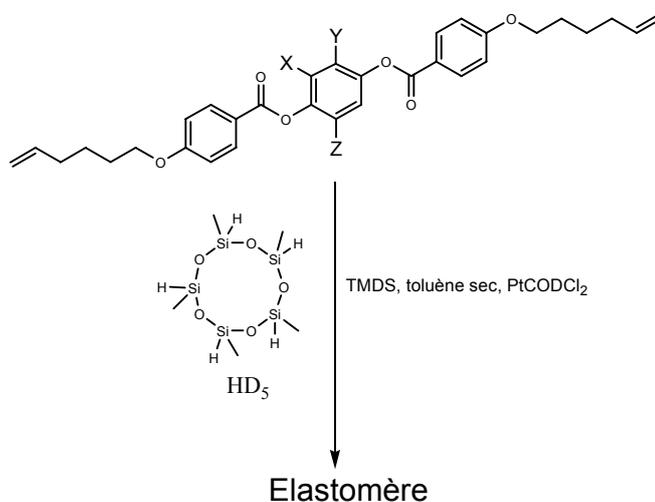


Schéma 24 - Préparation des élastomères avec les monomères dioléfiniques, TMDS et le HD₅. (M0: X = Y = Z = 0; M1: X = Y = 0, Z = CH₃; M2: X = Y = CH₃, Z = 0; M3: X = Y = Z = CH₃).

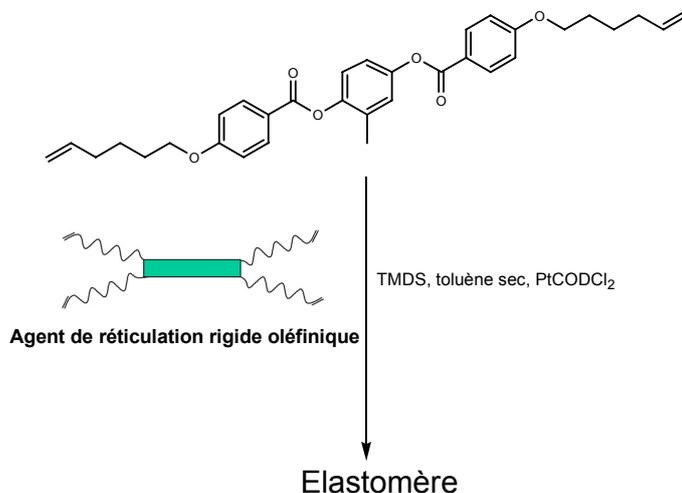


Schéma 25 - Préparation des élastomères avec le monomère M1 et les agents de réticulation rigides oléfiniques.

Concluons brièvement sur les réactions de synthèse qui ont permis de préparer les matériaux étudiés dans cette thèse. Nous avons pu préparer des monomères et des agents de réticulation oléfiniques, avec des géométries et multiplicités différentes, sans trouver de difficultés importantes. Cependant, lors de la préparation des molécules

silylés, polymères et élastomères, nous nous sommes heurtés à quelques difficultés qui ont conduit parfois à des rendements limités, par suite par exemple du manque de sélectivité des réactions, problème qu'il a fallu résoudre pour pouvoir reproduire les mêmes élastomères à chaque fois. Nous avons dû optimiser les conditions expérimentales par le choix du catalyseur et de la température adéquate, mais surtout en réussissant à préparer un monomère (M1-EO) et un agent de réticulation (D3-EO) résistants à l'isomérisation de la double liaison, une des réactions secondaires qui prend lieu lors de l'hydrosilylation d'oléfines.

3 Résultats et Discussion

3.1 Préparation d'élastomères cristaux liquides à chaînes principales par hydrosilylation d'oléfinas, avec un agent de réticulation souple (HD₅)

3.1.1 Monomères dioléfiniques: polymérisation et caractérisation des phases mésomorphes

3.1.1.1 Polymérisation des monomères dioléfiniques en milieu concentré

Les différences de propriétés présentées par les monomères oléfiniques (températures de transition de phase, solubilité) nous ont incités, dans une première étape, à effectuer les polymérisations dans les mêmes conditions que celles utilisées lors de la préparation d'élastomères. Nous avons polymérisé les monomères dans le toluène (1 mmol / mL), avec PtCODCl₂ comme catalyseur et TMDS comme co-monomère, à 90°C et 60°C, pendant 48 h. Les monomères symétriques M0 et M2, comme en général les molécules symétriques ne sont pas solubles en milieu concentré¹³¹ et à température ambiante. Les monomères ont dû être dissous à une température plus élevée (57°C pour M2 et 65°C pour M0), et la solution refroidie à 30°C avant d'ajouter les autres réactifs.

Les résultats de l'analyse par chromatographie à exclusion stérique (CES) des polymérisations sont présentés dans le Tableau 3.1, pour la réaction à 90°C, et dans le Tableau 3.2, pour la réaction à 60°C.

Tableau 3.1 – Caractérisation des polymères par CES (1 mmol / mL et 90°C). DP_w et DP_n sont les degrés de polymérisation moyens en masse et en nombre respectivement; IP est l'indice de polydispersité; M_w et M_n sont les masses moyennes en poids et en nombre respectivement

Polymères	DP _w	DP _n	IP	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	dn/dc (mg/L)
[M0 + TMDS] _n	28	11	2,56	18400	7188	0,147
[M1 + TMDS] _n	18	9	1,92	11740	6115	0,147
[M2 + TMDS] _n	3	3	1,39	2248	1742	0,134
[M3 + TMDS] _n	16	12	1,29	11110	8612	0,139

¹³¹ Morrison, R.; Boyd, R., *Química Orgânica* (11a edição), F.C.G., Lisboa, 1994

Tableau 3.2 – Caractérisation des polymères par CES (1 mmol / mL et 60°C).

Polymères	DP _w	DP _n	IP	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	dn/dc (mg/L)
[M0 + TMDS] _n	38	20	1,93	24890	12896	0,122
[M1 + TMDS] _n	46	24	1,95	31140	15969	0,138
[M2 + TMDS] _n	6	4	1,51	4177	2766	0,130
[M3 + TMDS] _n	10	6	1,70	6834	4020	0,142

L'analyse de ces résultats permet de conclure qu'à l'exception du monomère M3, la polymérisation effectuée à 60°C permet d'obtenir des DP plus élevés que lorsqu'elle est effectuée à 90°C. Les degrés de polymérisation obtenus à 90°C sont à peu près similaires pour les monomères M0, M1 et M3. Cependant, les données de polymérisation à 60°C indiquent que le polymère avec le meilleur DP est celui obtenu à partir du monomère M1, suivi du monomère M0. Le monomère M2, quant à lui, polymérise très mal aux deux températures, vraisemblablement dû à sa très faible solubilité. La valeur de M_w (24890) obtenue pour le polymère [M0 + TMDS]_n, préparé à 60°C et pendant 48h, est similaire à celle obtenue par Rousseau et collaborateurs¹³² pour la polymérisation du TMDS avec un monomère M0 portant une chaîne alkyle de 5 carbonnes (M_w = 22,2.10³), préparé à 50°C pendant 24h.

3.1.1.2 Polymérisation des monomères dioléfiniques en milieu dilué

Lors de la polymérisation des monomères effectuée en milieu concentré, qui est une des conditions nécessaires à la préparation des élastomères, nous avons observé un phénomène de gélification avec les monomères M2 et M3, ce qui peut expliquer pourquoi les caractéristiques de ces polymérisations soient peu significatives, l'augmentation de la viscosité ralentissant de façon nette la progression de la réaction. Aussi, nous avons décidé, pour une bonne comparaison, de polymériser les monomères M1, M2 et M3 en milieu dilué (0,33 mmol / mL). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.3.

¹³² Rousseau, I.; Qin, H.; Mather, P., *Macromolecules* (2005), **38**, 4103-4113

Tableau 3.3 – Caractérisation des polymères par CES (0,33 mmol / mL et 90 °C).

Polymères	DP _w	DP _n	IP	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	dn/dc (mg/L)
[M1 + TMDS] _n	8	5	1,60	5568	3488	-
[M2 + TMDS] _n	3	2	1,25	1992	1594	-
[M3 + TMDS] _n	8	4	2,05	5451	2659	-

Nous pouvons constater que les caractéristiques des polymérisations effectuées en milieu dilué sont équivalentes à celles obtenues pour les polymérisations en milieu concentré. Il semble donc que la gélification du polymère ne semble pas expliquer à elle seule les mauvais rendements de polymérisation des différents monomères. Etant donné que les réactions ont été réalisées en milieu concentré et dilué à 90°C et que les deux méthodes semblent indiquer le même manque d'efficacité, nous pouvons déjà conclure que la mauvaise solubilité du monomère n'est pas le seul paramètre qu'il faille optimiser.

Il est clair cependant que le meilleur monomère est le monomère M1, qui permet l'obtention des DP les plus élevés et qu'il est, de surcroît, soluble à la température ambiante.

Nous avons montré par cette étude portant sur le monomère que le choix de ce dernier est crucial pour la préparation de polymères par hydrosilylation. Le monomère M1 est le plus adapté à notre étude (soluble à température ambiante, DP élevé). Le monomère M3, bien que soluble à température ambiante, ne permet pas d'obtenir de bons DP à cause de sa tendance à gélifier en cours de réaction.

3.1.1.3 Caractérisation des phases mésomorphes des monomères dioléfiniques et des polymères correspondants

Le comportement thermique des monomères a été caractérisé par microscopie optique en lumière polarisée (POM), pour chercher à déterminer la présence éventuelle de mésophases et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC), pour déterminer les températures et enthalpies de transition. Enfin, la diffraction de rayons X (DRX) permet d'identifier et de caractériser de façon univoque les phases mésomorphes. Au préalable, tous les monomères ont été analysés afin de déterminer leur température de dégradation par analyse thermogravimétrique (ATG).

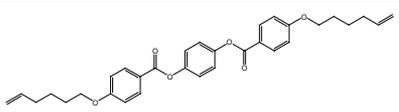
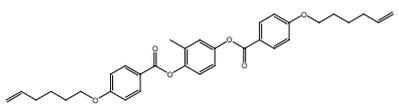
3.1.1.4 Monomères dioléfiniques

Les mésogènes linéaires présentent généralement des températures de transition de phase élevées, parfois proches de la température de décomposition de la molécule, ce qui peut empêcher leur utilisation dans la préparation de polymères et élastomères cristaux liquides. Il est bien connu que l'introduction d'un groupe latéral au centre d'un mésogène, ou la substitution par un groupe moins symétrique permet de réduire considérablement les températures de transition de phase^{133,134,135,136}. Pour étudier l'influence de l'introduction de groupes méthyles en position latérale, et aussi la variation de la symétrie du monomère sur les propriétés des polymères et élastomères, nous avons préparé quatre monomères dioléfiniques, où nous avons fait varier le degré de méthylation.

Tous les monomères dioléfiniques préparés présentent une phase nématique identifiée par sa texture optique (Fig. 3.1), dans les domaines de température reportés dans le Tableau 3.4. La phase nématique peut être identifiée par POM. Cette phase est caractérisée par l'existence d'une texture biréfringente comprenant des lignes noires entrecroisées, appelée texture schlieren, des marbrures ou des fils¹³⁴.

Nous voyons que plus le monomère est symétrique, plus la température d'isotropisation est élevée (M0, M2), alors que les points de fusion et de clarification les plus bas sont obtenus pour les monomères non-symétriques (M1, M3). La stabilité de la mésophase en est d'autant affectée.

Tableau 3.4 – Propriétés mésomorphes des monomères dioléfiniques (Cr: phase cristalline; N: phase nématique; I: liquide isotrope.)

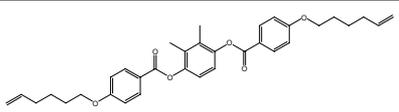
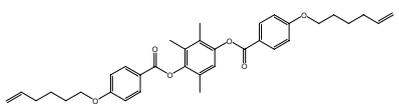
Monomère	Températures de transition de phase (°C)	Stabilité de la mésophase, ΔT (°C)
M0 	Cr 131 N 206 I	75
M1 	Cr 66 N 158 I	92

¹³³ Finkelmann, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1987), **26**, 816-824

¹³⁴ Collings, P.; Hird, M., *Introduction to Liquid Crystals – Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, 1997

¹³⁵ Demus, D., *Liq. Cryst.* (1989), **5** (1), 75-110

¹³⁶ Caruso, U.; Pragliola, S.; Roviello, A.; Sirigu, A.; Iannelli, P., *Macromolecules* (1995), **28**, 6089-6094

M2		Cr 124 N 176 I	52
M3		Cr 120 N 122 I	2

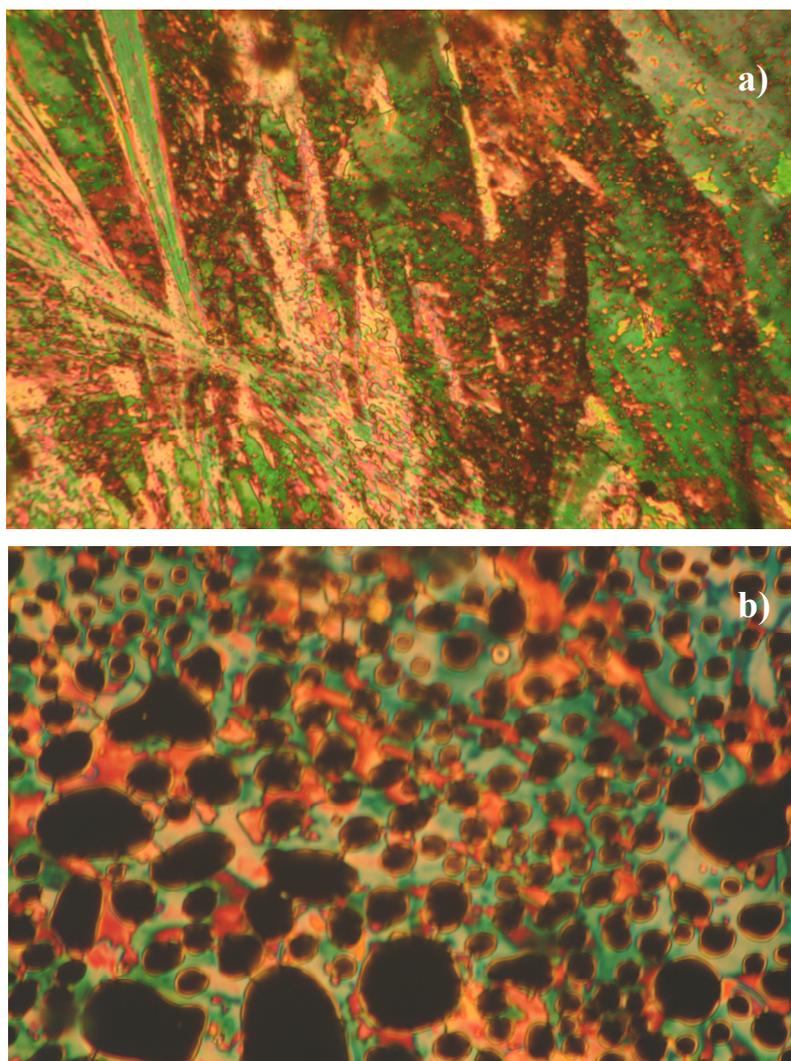


Fig. 3.1 – (a) Texture de la phase nématique marbrée, et (b) transition nématique-isotrope pour le monomère M1.

On peut comparer les températures de transition du monomère M0 avec celles du monomère M1, et vérifier que la présence du groupement méthyle sur le noyau benzénique central permet de réduire la température de transition Cr-N (T_{Cr-N}) d'environ 60°C, due à la réduction de symétrie de la molécule. Ceci est accompagné par une nette diminution de la température de clarification. Le bilan global est l'obtention d'un nématogène qui possède une

phase nématique proche de la température ambiante sur un domaine de température assez large. Le monomère M2 est plus symétrique que la molécule M1, ce qui se traduit par l'augmentation de la température de transition Cr-N. Le monomère M3 présente une phase nématique dans un intervalle de températures très réduit. Cela peut s'expliquer par l'existence des trois groupements méthyles qui empêchent de bonnes interactions latérales entre les objets moléculaires, défavorisant par là même l'établissement de mésophases stables. Les températures de transition de phase trouvées pour le monomère M0 sont proches de celles trouvées par Rousseau et collaborateurs^{132,137}, (Cr 137 N 230 I) pour un monomère analogue à M0.

Les propriétés physiques des monomères oléfiniques (M0-M3) sont directement liées au nombre de groupes méthyles et à la façon dont ils sont distribués sur le cœur central. La corrélation entre le point de fusion et la structure est cependant très complexe. Un des facteurs importants pour la comparaison de molécules similaires est la symétrie moléculaire, qui est un outil utile pour la conception moléculaire tout en restant toutefois empirique. D'une manière générale, les molécules les plus symétriques présentent des points de fusion élevés qui augmentent avec le degré de méthylation¹³¹. Pour s'en convaincre, rappelons les températures de fusion des dérivés méthylés du benzène (Fig. 3.2) où, d'une façon générale, les molécules les plus symétriques (D_{2h} et D_{6h}) ont des points de fusion élevés. En ce qui concerne les monomères dioléfiniques, leurs températures de transition T_{Cr-N} suivent un ordre qui accompagne directement l'ordre de variation de la température de fusion des dérivés du benzène incorporés dans le cœur.

La possibilité de préparer des co-élastomères, c'est à dire des élastomères constitués de deux ou trois des monomères sus-cités a également été envisagée. Cette stratégie de mélange, couramment utilisée dans la technologie des écrans plats, devrait permettre de contrôler les températures de transition, les plages de température mésomorphes, ainsi que la nature de ou des mésophases.

¹³⁷ Rousseau, I.; Mather, P., *J. Am. Chem. Soc.* (2003), **125** (50), 15300-15301

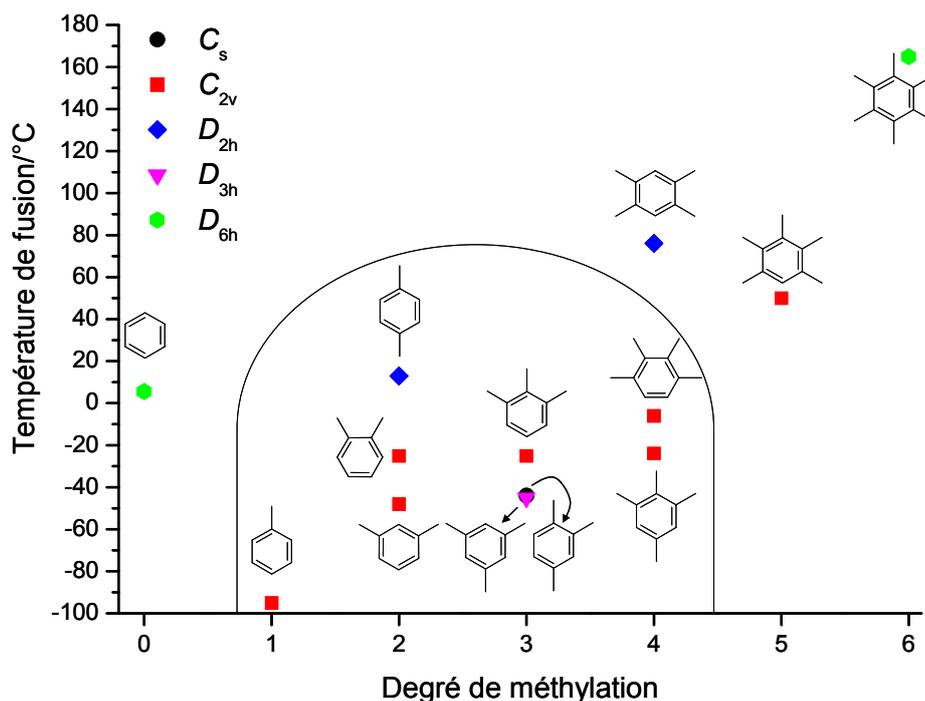


Fig. 3.2- Variation de la température de fusion (p.f.) des dérivés du benzène en fonction du degré de substitution du cœur et de la symétrie.

3.1.1.5 Polymères préparés avec des monomères dioléfiniques

Les températures de transition de phase pour les polymères sont généralement inférieures à celles déterminées pour les monomères, comme indiqué dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 – Propriétés mésomorphes des polymères préparés avec les monomères dioléfiniques (SmC : phase smectique C, N: phase nématique; I: liquide isotrope).

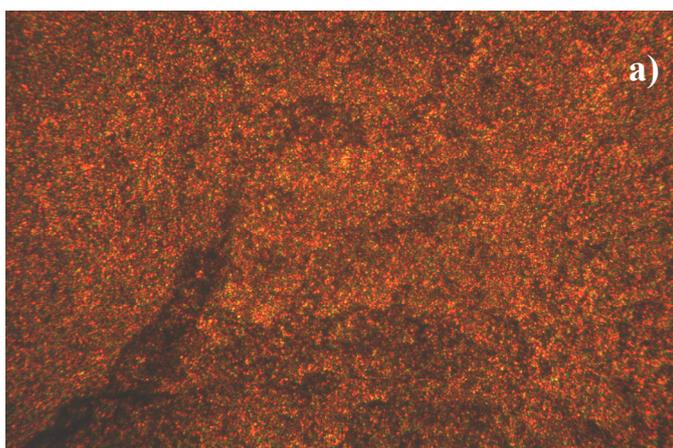
Polymères	Températures de transition de phase (°C)	Réduction de la T_{NI} par rapport au mésogène de départ, et $\Delta T(N)$ (°C)
[M0 + TMDS] _n	SmC 107 N 176 I	30 69
[M1 + TMDS] _n	SmC 97 N 122 I	36 25
[M2 + TMDS] _n	SmC 115 N 147 I	29 32
[M3 + TMDS] _n	SmC 68 N 101 I	21 33

Tous les polymères présentent une phase smectique C et une phase nématique. La polymérisation induit la formation d'une phase smectique, comme cela est souvent le cas dû à

des effets de coopérativité intra- et intermoléculaires. L'alignement des mésogènes force l'étirement de la chaîne, ce qui oblige les mésogènes non alignés à s'aligner. Comme le polymère est une structure périodique avec une séquence monomère-siloxane, l'orientation préférentielle des mésogènes favorise aussi l'apparition d'un ordre positionnel (microségrégation), qui se traduit par l'apparition d'une phase smectique pour des températures plus basses. On voit aussi que la symétrie du mésogène améliore la stabilité de la phase smectique, en accord avec les observations de Billibin et collaborateurs¹³⁸.

Les T_{N-I} sont inférieures à celles trouvées pour les monomères correspondants. Cela est dû à l'augmentation de la fraction du composant non-mésogène dans le cas du polymère par rapport au monomère^{139,140}, ce qui déstabilise la mésophase. Nous n'avons pas détecté de cristallisation ou de transition vitreuse (T_g) par DSC pour ces polymères, suggérant que les chaînes polymères dont la flexibilité est accrue par l'introduction d'un élément flexible, le TMDS¹⁴¹, rendent difficile la formation de domaines cristallins de par leurs contraintes conformationnelles. Dans la littérature^{142,143}, il est déjà fait mention d'une telle diminution de T_g et de la température de cristallisation (pouvant atteindre jusqu'à une baisse de 200°C) dépendante de la proportion d'éléments flexibles dans le polymère.

La Fig. 3.3 présente la texture d'une phase smectique C obtenu pour le polymère préparé avec le monomère M1. Dans cette même figure, on peut voir apparaître des zones de ségrégation entre les phases pendant la transition smectique-nématique.



¹³⁸ Billibin, A.; Solovjeva, J.; Girbasova, N.; Schwarz, G., *Macromol. Chem. Phys.* (2000), **201**, 1088-1100

¹³⁹ Zhang, B.; Liu, L.-M.; Feng, Z.-L.; Jia, Y.-G., *Liq. Cryst.* (2003), **30** (9), 1015-1019

¹⁴⁰ Mitchell, G.; Davis, F.; Ashman, A., *Polymer* (1987), **28**, 639

¹⁴¹ Akiyama, E.; Matsui, N.; Nagase, Y., *Liq. Cryst.* (1997), **23** (3), 425-438

¹⁴² Aguilera, C.; Bartulin, J.; Høgsen, B.; Ringsdorf, H., *Makromol. Chem.* (1983), **184**, 253-262

¹⁴³ Brandt, H., thèse "Statisch- und dynamisch-mechanische Untersuchungen an neuen flüssigkristallinen Hauptketten-Netzwerken", Albert-Ludwigs-Universität Frerburg i. B., 2004

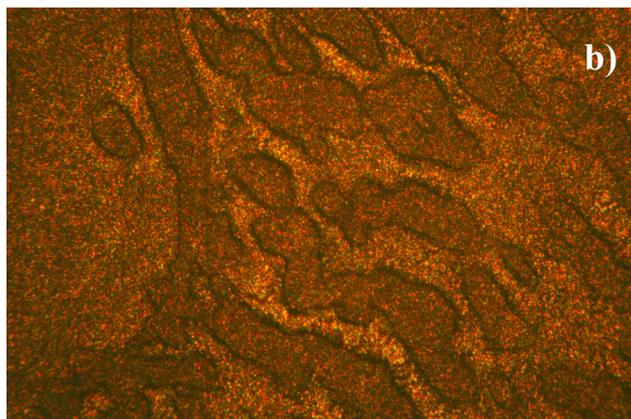


Fig. 3.3 – Texture de la phase smectique, a), et transition smectique-nématique, b), pour le polymère $[M1 + TMDS]_n$, obtenue par microscopie optique polarisée.

3.1.2 Etude de l'influence du taux de réticulation sur les propriétés des élastomères préparés avec le monomère M1 et HD₅

L'étude de la variation du pourcentage en masse de matériau soluble (% sol) de l'élastomère permet d'évaluer la quantité idéale d'agent de réticulation à utiliser pendant la préparation d'un élastomère. Le Tableau 3.6 qui compile les résultats obtenus pour des élastomères préparés avec le monomère M1 et des pourcentages variables d'agent de réticulation HD₅, suggère l'existence d'une limite supérieure et inférieure pour la quantité idéale d'agent de réticulation à utiliser.

L'utilisation de 20 % ou 15 % (pourcentage molaire) d'agent de réticulation semble produire le même résultat, ce qui peut indiquer qu'à partir d'une certaine quantité, la réticulation est incomplète et que l'agent de réticulation se comporte comme un extenseur de chaîne.

L'utilisation de 5 % d'agent de réticulation donne un % sol très élevé, ce qui indique que la quantité d'agent de réticulation ajoutée n'est pas suffisante pour obtenir un matériau réticulé de bonne qualité.

Les résultats indiquent qu'à partir de 10 % molaire d'agent de réticulation ajouté on peut obtenir des matériaux de bien meilleure qualité (comparaison entre M1 + 15 % HD₅ et M1 + 10 % HD₅).

Tableau 3.6 – Valeurs du pourcentage en masse de matériau soluble (% sol), du degré de gonflement, q , et de l'anisotropie associée à ce même gonflement, pour les élastomères préparés avec le monomère M1 et différents pourcentages d'agent de réticulation. $\alpha_{//}$ et α_{\perp} sont les coefficients de gonflement dans les directions respectivement parallèle et perpendiculaire à l'élongation (voir introduction).

Elastomères	% sol (<i>film</i>)	$\alpha_{//}$	α_{\perp}	anisotropie de gonflement	q
M1 + 20 % HD ₅	8,6	1,3	1,7	0,30	4,0
M1 + 15 % HD ₅	5,4	1,3	2,2	0,70	6,4
M1 + 10 % HD ₅	28	0,90	3,2	2,8	9,1
M1 + 5 % HD ₅	51	1,1	2,9	1,6	9,5

Ces essais ont montré que pour préparer ces matériaux de façon reproductible, il est nécessaire d'utiliser 10 à 15 % d'agent de réticulation. Comme les résultats obtenus pour 15 % indiquent déjà une certaine "saturation", nous avons décidé que la quantité équivalente d'agent de réticulation la plus appropriée pour préparer nos élastomères avec le système proposé serait de 10 %.

Le Tableau 3.6 permet aussi vérifier que l'élastomère le moins réticulé est celui qui gonfle le plus, en présence d'un solvant.

Les coefficients de gonflement dans la direction de l'élongation ($\alpha_{//}$) sont inférieurs à ceux pour la direction perpendiculaire (α_{\perp}). Cela est en accord avec certains résultats rapportés dans la littérature^{143,144,145}, et s'explique par un étirement des chaînes polymères qui adoptent une géométrie prolata. La variation globale de volume est traduite par le degré de gonflement, q , qui varie de 4,0 à 9,5. Ces valeurs sont proches de celles des systèmes à chaînes latérales¹⁴⁴, mixtes¹⁴⁶ et à chaînes principales^{147,148} (q de 6,3 à 7,9).

Les expériences de DSC réalisées sur chacun des élastomères préparés avec le monomère M1 et HD₅ comme agent de réticulation ont permis de déterminer l'influence du degré de réticulation sur les températures de transition de phase. On vérifie ainsi que l'augmentation du pourcentage de réticulation implique une augmentation de ces températures.

¹⁴⁴ Nishikawa, E.; Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Phys.* (1999), **200**, 312-322.

¹⁴⁵ Wermter, H., thèse "*Flüssigkristalline Co-Elastomere: Synthese, Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften, Direktororientierung und thermoelastisches Verhalten*", Albert-Ludwigs-Universität, Frerburg i. B., 2001

¹⁴⁶ Wermter, H.; Finkelmann, H., *e-polymers* (2001), n° 13

¹⁴⁷ Bergmann, G.; Finkelmann, H., *Macromol. Rapid. Commun.* (1997) **18**, 353-360

¹⁴⁸ Donnio, B.; Wermter, H.; Finkelmann, H., *Macromolecules* (2000), **33**, 7724-7729

Tableau 3.7 – Températures de transition de phase en fonction du degré de réticulation utilisé. (T_g: transition vitreuse).

Élastomères	Températures de transition de phase (°C)
M1 + 20% HD ₅	T _g 11 SmC 167 N (>200) I*
M1 + 15% HD ₅	T _g 10 SmC 157 N (>200) I*
M1 + 10% HD ₅	T _g 7 SmC 84 N 144 I
M1 + 5% HD ₅	T _g 7 SmC 91 N 131 I

* La transition isotrope n'a pu être déterminée avec précision, car il y a dégradation du matériau au delà de 260°C. Nous avons stoppé les cycles en température DSC à 200°C, afin d'éviter toute dégradation éventuelle de l'élastomère (dans ce cas là, la température d'isotropisation n'a pas pu être déterminée).

Les résultats présentés dans le Tableau 3.7 permettent de vérifier qu'une différence de 5 % dans le pourcentage de réticulant permet une variation de 70°C de la température de transition T_{SmC - N} (M1 + 10% HD₅ face à M1 + 15% HD₅). Il est aussi intéressant de comparer les températures de transition des phases obtenues pour le polymère préparé avec le monomère M1 (Tableau 3.5) avec celles obtenues pour les élastomères: on voit clairement que les températures des élastomères M1 + 5% HD₅ et M1 + 10% HD₅ sont similaires à celles obtenus pour le polymère avec une augmentation de la stabilité de la phase nématique lorsqu'on augmente le degré de réticulation. Cela est en accord avec la littérature¹⁴⁹, qui indique que la réticulation faible d'un polymère n'a pas d'effet significatif sur les températures de transition de phase. De plus, les contraintes imposées par l'agent de réticulation sont contrariées par son effet plastifiant. Comme on peut le vérifier par les résultats indiqués dans le Tableau 3.7, même si on augmente la densité de réticulation du matériau, les températures de transition vitreuse ne varient pas significativement. Cela a été vérifié par Zhang et collaborateurs¹³⁹ qui ont préparé des polymères cristaux liquides à chaînes latérales, et ont décidé de préparer quelques élastomères faiblement réticulés, pour évaluer l'effet de l'agent de réticulation. Ils s'attendaient à une augmentation de T_g conséquente à la réticulation, mais ils n'ont constaté que des T_g similaires. L'explication énoncée pour ce phénomène est que l'agent de réticulation fonctionne comme un agent plastifiant, ainsi contrariant la tension additionnelle imposée par les points de réticulation.

La Fig. 3.4 présente un diagramme où l'on peut comparer les domaines de stabilité de la phase smectique en fonction du pourcentage d'agent réticulant utilisé. Plus ce dernier est

¹⁴⁹ Davis, F., *J. Mater. Chem.* (1993), **3** (6), 551-562

élevé, plus le domaine de stabilité est large. Cela s'explique par l'introduction de points de réticulation qui aident à « geler » la phase pendant la réticulation, dans notre cas la phase smectique. Ainsi, plus le matériau est réticulé, plus stables sont les phases. Il en est de même pour la phase nématique.

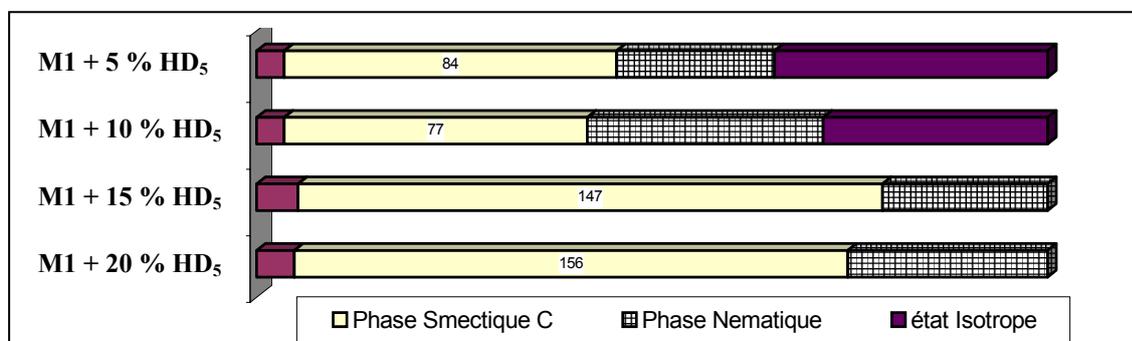


Fig. 3.4 – Intervalles de stabilité de la phase Smectique C pour chaque élastomère.

Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus pour un système constitué du même monomère, mais réticulé par un agent tétravalent (tetraméthyl-cyclotetrasiloxane). Les élastomères préparés avec 5 % et 20 % de cet agent de réticulation présentent des températures de transition de phase similaires^{145,148}.

Nous avons analysé par DSC les élastomères préparés avec le monomère M1 et HD₅ avec des proportions d'agent réticulant différentes après avoir retiré la partie soluble (monomères et oligomères non réticulés), pour évaluer l'influence de la partie soluble sur les températures de transition de phase des films d'élastomères.

Les températures de transition sont présentées dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8 – Températures de transition de phase en fonction du degré d'agent de réticulation utilisé pour les élastomères après avoir enlevé la partie soluble.

Élastomères	Températures de transition de phase (°C)
M1 + 20% HD ₅	Tg 20 SmC 174 N (>200) I*
M1 + 15% HD ₅	Tg 17 SmC 164 N (>200) I*
M1 + 10% HD ₅	Tg 14 SmC 98 N 150 I
M1 + 5% HD ₅	Tg 12 SmC 102 N 136 I

* La transition isotrope n'a pu être déterminée, car il y a dégradation du matériau au delà de 260°C. Nous avons stoppé les cycles en température DSC à 200°C, afin d'éviter toute dégradation éventuelle de l'élastomère (dans ce cas là, la température d'isotropisation n'a pas pu être déterminée).

La comparaison de ces résultats avec ceux présentés dans le Tableau 3.7 permet de constater que les T_{N-I} sont supérieures d'environ 7°C pour les élastomères sans la partie soluble, cette différence étant par conséquent peu significative. Les transitions vitreuses sont également légèrement supérieures de quelques degrés. Cela suggère que les chaînes non réticulées ont une action légèrement plastifiante lorsqu'elles sont présentes dans le réseau.

3.1.3 Etude des propriétés des élastomères en fonction du degré de méthylation du noyau aromatique central du mésogène

Nous avons également préparé des élastomères avec chacun des quatre monomères dioléfiniques afin d'évaluer les effets de symétrie du mésogène et du degré de réticulation sur les propriétés des matériaux (plages mésomorphes, températures de transition...).

Tableau 3.9 – Variation du pourcentage massique du polymère soluble (toluène) pour les systèmes dioléfiniques avec 10% (% molaire) de HD₅. Comparaison des valeurs obtenues pour les échantillons en masse ou film. Détermination du degré de gonflement et de l'anisotropie associée à ce gonflement. Les valeurs du système M1 + 10% HD₅ sont légèrement différentes de celles présentées dans le Tableau 3.6, car elles proviennent d'une seconde réaction.

élastomères	% sol (masse)	% sol (film)	α (masse)	$\alpha_{//}$ (film)	α_{\perp} (film)	anisotropie de gonflement	q (masse)	q (film)
M0 + 10 % HD ₅	2,0	-	1,2	-	-	-	1,5	-
M1 + 10 % HD ₅	16	28	1,5	0,68	3,5	4,1	3,2	9,1
M2 + 10 % HD ₅	27	-	2,2	-	-	-	11	-
M3 + 10 % HD ₅	29	44	1,6	1,9	2,4	0,2	4,0	11

Nous avons préparé des élastomères selon deux méthodes différentes: en volume, dans un ballon en verre fermé avec un septum, et sous forme de film par centrifugation dans une cellule métallique recouverte avec du téflon.

Nous pouvons remarquer que les matériaux préparés en masse présentent un % sol considérablement inférieur à ceux présentés par les élastomères préparés en film (Tableau 3.9), ce qui montre que la réaction en masse est plus efficace que lors de la préparation du film.

L'élastomère préparé avec le monomère M0 présente un % sol de 14 %, extrait avec THF, alors que ce % sol est de 2 % si extrait avec toluène ; cela vient de la différence de solubilité dans l'un ou l'autre solvant. Lorsqu'on parle du % sol dans un élastomère, on parle du % total qui est soluble, et ceci indépendamment du solvant utilisé, tout en sachant qu'il existe des solvants plus efficaces que d'autres. Théoriquement, quand on étudie un système, il est intéressant d'étudier tous les matériaux dans les mêmes conditions, ce qui veut dire, dans notre cas, utiliser le même solvant pour comparer leurs propriétés. C'est ce que nous avons choisi de faire dans notre étude. Nous avons donc déterminé le % sol pour tous les élastomères en utilisant le toluène comme solvant.

Les valeurs des taux de gonflement obtenues pour les élastomères préparés avec les monomères M1, M2 et M3 sont proches. La comparaison entre les valeurs de % sol et de degré de gonflement laisse supposer que les élastomères avec les % sol plus élevés correspondent aux élastomères avec les degrés de gonflement les plus élevés. Ainsi pour conclure, on peut dire qu'un élastomère où la réaction de réticulation a été moins efficace (et, alors, qui sera moins réticulé), présentant un % sol plus élevé, aura une tendance à gonfler plus. Ces résultats sont en accord avec ceux déduits de l'analyse du Tableau 3.6.

Le Tableau 3.6 avait permis de constater l'existence d'une différence significative entre le % sol des élastomères M1 + 10 % HD₅ et M1 + 15 % HD₅. Ainsi, nous avons décidé de préparer quelques élastomères avec 15 % de HD₅. La comparaison des valeurs de % sol pour des élastomères avec 10 % et 15 % molaires d'agent de réticulation (Tableau 3.10) permet de confirmer qu'une variation de seulement 5 % du pourcentage d'agent de réticulation permet de diminuer le % sol de moitié, ce qui est valable pour tous les élastomères à l'exception de M0 (la faible valeur implique que l'erreur se manifeste de façon plus importante et que la solubilité du monomère est faible dans le toluène, ce qui empêche la comparaison). Encore une fois, et en tenant compte de la faible solubilité du monomère M0, on voit que le monomère M1 est le plus indiqué pour préparer des élastomères de bonne qualité.

Tableau 3.10 – Variation du pourcentage massique de polymère (et oligomère) non réticulé soluble (toluène) en fonction du % molaire d'agent de réticulation (HD₅) ajouté.

élastomères	% sol (en masse)	
	$x = 10 \%$	$x = 15 \%$
M0 + x HD ₅	2,0	3,8

M1 + x HD ₅	16	8,2
M2 + x HD ₅	27	15
M3 + x HD ₅	29	15

Nous avons déterminé les températures de transition de phase pour les élastomères préparés à partir des quatre monomères oléfiniques et avec HD₅ ajouté dans des pourcentages de 10 et 15 %. Cela permet non seulement de constater l'influence du degré de méthylation du noyau aromatique central du mésogène sur la stabilité et les températures de transition des phases, mais aussi la variation des propriétés en fonction du changement du degré de réticulation. Les résultats correspondants sont présentés dans le Tableau 3.11.

Tableau 3.11 – Températures de transition de phase en fonction du degré de méthylation du noyau aromatique central et de la quantité d'agent de réticulation utilisé.

élastomères	Températures de transition de phase (°C)			
	x = 10 %		x = 15 %	
	<i>en masse</i>	<i>film</i>	<i>en masse</i>	<i>film</i>
M0 + x HD ₅	SmC 108 N 167 I	-	SmC 71 N 147 I	-
M1 + x HD ₅	-	Tg 7 SmC 84 N 144 I	Tg 15 SmC 146 N (>200) I*	Tg 10 SmC 157 N (>200) I*
M2 + x HD ₅	Tg 36 SmC 89 N 161 I	-	Tg 47 SmC 72 N 158 I	-
M3 + x HD ₅	-	Tg 15 SmC 63 N 97 I	Tg 38 SmC 72 N 114 I	-

* La transition isotrope n'a pu être déterminée avec précision, car il y a dégradation du matériau au delà de 260 °C. On a arrêté les DSC à 200 °C.

L'analyse des deux derniers tableaux permet de constater que c'est le système préparé avec le monomère M3 qui présente les T_{N-I} les plus basses dans les deux cas, correspondant à 10 % et 15 % de réticulation. Au contraire de l'élastomère préparé avec le monomère M1 (variation de ~70°C pour la T_{SmC-N}), les autres élastomères ne présentent pas de variation significative des températures de transition de phase. De plus, on constate que les températures de transition de phase augmentent dans le cas des élastomères préparés avec les monomères non-symétriques (M1 et M3) si on augmente le degré de réticulation, alors que pour les élastomères préparés avec des monomères symétriques (M0 et M2), les températures de

transition diminuent. Mais les différences observées sont de l'ordre de 10°C seulement, c'est-à-dire malgré tout assez faibles et il est donc raisonnable de ne pas tirer trop de conclusions hâtives.

On sait que la phase smectique est privilégiée par les molécules symétriques¹³⁴. On sait aussi que la présence de substituants en position latérale contribue à la déstabilisation de la phase smectique. Nos résultats indiquent que les élastomères préparés avec les monomères plus symétriques (M0 et M2) présentent des températures de transition vers la phase nématique plus élevées. L'élastomère préparé avec M0 a une transition vers le nématique à une température plus élevée que l'élastomère préparé avec M2, ce qui était déjà le cas pour les monomères. Cela semble supporter l'idée que les groupes méthyle diminuent la stabilité de la phase smectique. Si on considère le domaine de stabilité de la phase smectique, on voit qu'il est de 77°C pour M1, 53°C pour M2 et de 48°C pour M3. A mesure que le nombre de méthyles dans le cœur central augmente, le domaine de stabilité de la phase smectique diminue.

Le Tableau 3.11 permet de comparer les températures de transition de phase pour l'élastomère M1 + HD₅ préparé en masse et en film. On vérifie que la T_{SmC-N} de l'élastomère préparé en masse est inférieure de 9°C à celle présentée par l'élastomère préparé en film. Cette différence de valeur n'est également pas significative, et nous pouvons conclure que le comportement mésomorphe n'est pas affecté par la forme sous laquelle le matériau est obtenu, et que donc ces analyses peuvent être menées sur les échantillons massifs.

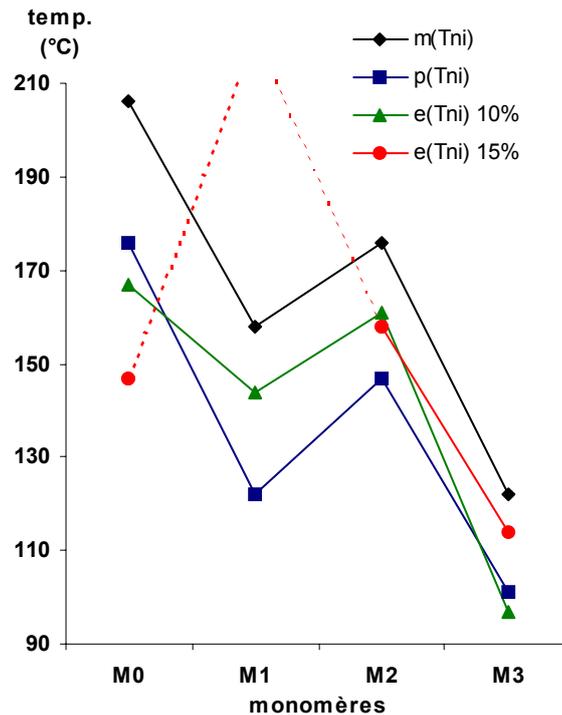


Fig. 3.5 – Représentation graphique de la T_{N-I} pour les monomères M0, M1, M2 et M3, et les polymères et élastomères correspondants. (m(Tni): T_{N-I} pour les monomères; p(Tni): T_{N-I} pour les polymères; e(Tni) 10%: T_{N-I} pour les élastomères préparés avec 10 % de HD₅; e(Tni) 15%: T_{N-I} pour les élastomères préparés avec 15 % de HD₅.)

On peut faire une représentation graphique des températures de transition de phase des monomères, polymères et élastomères préparés (Fig. 3.5). Cette représentation permet de confirmer que les monomères symétriques M0 et M2 (et les matériaux préparés avec ces monomères) présentent des températures de transition de phase supérieures à celles présentées par les monomères M1 et M3. Les matériaux correspondants suivent la même tendance. Les matériaux symétriques ont des températures de fusion et des températures de transition de phase plus élevées que leurs correspondants non-symétriques. Cela indique que les matériaux symétriques ont une plus grande tendance à s'organiser en mésophases ordonnées et thermiquement plus stables, et qu'ils ont une tendance à s'organiser en mésophase SmC plutôt que nématique. Cependant, les élastomères préparés avec 15 % HD₅ présentent un comportement différent. Dans ce cas, l'élastomère M1 + 15 % HD₅ ne présente pas de phase isotrope (dans la limite de l'expérience, de 200°C). Le comportement décrit semble être similaire pour les autres élastomères. Cela est vraisemblablement dû au fait que l'élastomère obtenu avec 15 % de réticulant est significativement plus dense que l'élastomère préparé avec 10 % de réticulant. Il en résulte des températures de transition de phase plus élevées.

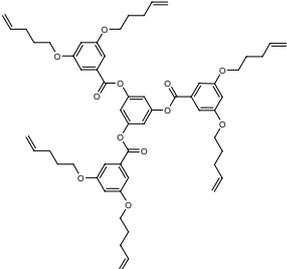
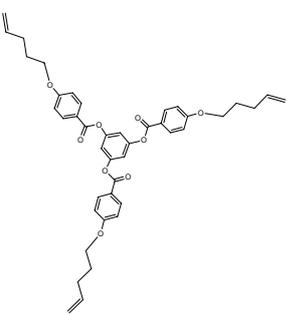
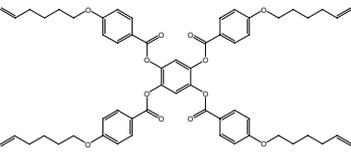
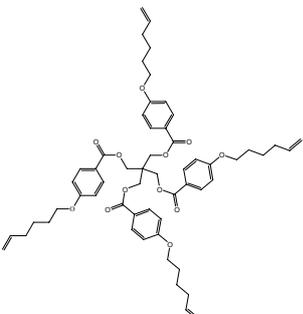
3.2 Préparation d'élastomères cristaux liquides à chaînes principales par hydrosilylation d'oléfines, et avec agents de réticulation rigides

3.2.1 Agents de réticulation rigides: caractérisation des phases mésomorphes

Après avoir caractérisé tous les agents de réticulation rigides par POM et DSC, nous avons constaté que seule la molécule trifonctionnelle L3' présente une mésophase nématique entre 106 et 116°C, reconnue sur la base de sa texture optique. Le comportement thermique de ces derniers est représenté dans le Tableau 3.12.

Tableau 3.12 – Comportement thermique des agents de réticulation. (p.f. : point de fusion)

Agent de réticulation	Températures (°C)
Linéaires	
L4' 	p.f. = 107
L4 	p.f. = 72
L3' 	Cr 106 N 116 I
L3 	p. f. = 43

Agent de réticulation	Températures (°C)
Discotiques	
D6 	p. f. = 86
D3 	p. f. = 63
D4 	p. f. = 112
Sphériques	
S4 	p. f. = 60

La caractérisation des agents de réticulation oléfiniques a permis de constater que:

1) pour les agents de réticulation linéaires:

- a) augmenter le nombre de chaînes dans la molécule conduit à une augmentation du point de fusion;
 - b) les températures peuvent être contrôlées par le type de substitution: la géométrie d'attachement des chaînes en 3,4 privilégie les points de fusion plus élevés par rapport à la géométrie 3,5;
- 2) pour les agents de réticulation discotiques :
- a) augmenter le nombre de chaînes dans la molécule augmente le point de fusion ;
 - b) augmenter le nombre de noyaux benzéniques dans la molécule conduit à une augmentation du point de fusion.

Les molécules mésogènes constituées d'un cœur rigide linéaire tri- et tetrasubstitué par des chaînes aliphatiques flexibles aux extrémités sont appelées des mésogènes polycaténaires¹⁵⁰. Elles présentent en général un riche polymorphisme comprenant des phases nématique, smectiques, colonnaires et cubiques, et qui a été l'objet de nombreuses études^{150,151,152,153}. Pour ces molécules, la nature des mésophases dépend de la longueur et de la nature de la partie rigide (l'existence de groupes polaires ou de liens flexibles, par exemple.), du nombre, de la position et de la longueur des chaînes terminales (Fig. 3.6).

Les molécules où la partie rigide est de petite taille ne sont généralement pas mésomorphes. Mais si la partie rigide comprend au moins quatre cycles conjugués et possède quatre chaînes périphériques, la molécule peut présenter une ou plusieurs mésophases. Cette mésophase peut être une phase smectique ou nématique si la longueur des chaînes n'atteint que 6 ou 7 groupes méthylènes, mais pour des chaînes plus longues, on voit généralement apparaître une phase colonnaire. Les molécules linéaires que nous avons préparées ne sont pas mésomorphes, à l'exception de L3', car leur cœur rigide n'est probablement pas assez anisotrope. Les températures de fusion des molécules avec la géométrie 3,4 sont supérieures à celles des molécules 3,5, par suite de la stabilité de la phase cristalline bien meilleure des molécules de géométrie 3,4, arrangées dans une structure plus compacte^{135,152}.

¹⁵⁰ Malthête, J.; Nguyen H.T.; Destrade C., *Liq. Cryst.* (1993), **13**, 171-187.

¹⁵¹ Donnio, B.; Heinrich, B.; Gulik-Krzymicki, T.; Delacroix, H.; Guillon, D.; Bruce, D., *Chem. Mater.* (1997), **9**, 2951-2965

¹⁵² Fazio, D.; Mongin, C.; Donnio, B.; Galerne, Y.; Guillon, D.; Bruce, D., *J. Mater. Chem.* (2001), **11**, 2852-2863

¹⁵³ Donnio, B.; Heinrich, B.; Allouchi, H.; Kain, J.; Diele, S.; Guillon, D.; Bruce, D., *J. Am. Chem. Soc.* (2004), **126**, 15258-15268

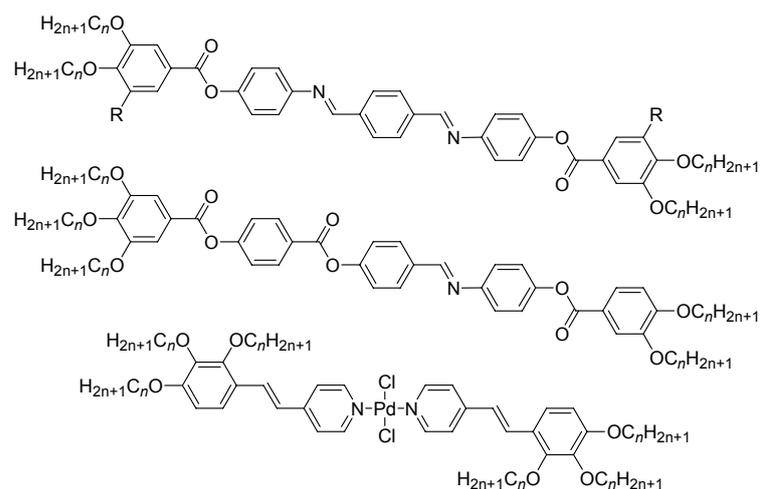


Fig. 3.6 – Exemples de polycaténaires: tétracaténaire ($R = H$), hexacaténaire ($R = OC_nH_{2n+1}$), pentacaténaire, et métallomésogène hexacaténaire

En ce qui concerne les molécules discotiques, l'existence ou non de mésophase et la stabilité des phases dépendent de la taille et de la rigidité du coeur rigide, du nombre, de la longueur et de la disposition des chaînes flexibles latérales. Ces molécules présentent un polymorphisme très intéressant avec des phases colonnaires et nématique.

Pour la même multiplicité ($\eta = 4$), on constate que la molécule à coeur rigide (D4) a un point de fusion supérieur (52°C) aux molécules à coeur flexible (S4), en raison de la bonne stabilité de la phase cristalline due à la présence d'un centre rigide plus planaire. Cependant, quand on compare, par exemple, les benzènes et cyclohexanes substitués, les températures de fusion sont inférieures pour les cyclohexanes substitués, mais les températures d'isotropisation sont supérieures à celles des analogues benzéniques. Ainsi, on voit que le cyclohexane, plus flexible, réduit la stabilité de l'état cristallin. Cependant, cette flexibilité renforce la stabilité de la mésophase, permettant d'obtenir un intervalle de stabilité plus grand de 130°C ¹⁵⁴.

Pour les molécules D3 et D6, seul le nombre des chaînes latérales change. La comparaison entre ces deux molécules montre qu'augmenter le nombre de chaînes latérales favorise la stabilité de la phase cristalline, ce qui se traduit par des températures de fusion plus élevées. En effet, les chaînes latérales, qui contribuent à diminuer la stabilité de la phase cristalline quand elles sont présentes en petite quantité, aident au contraire à stabiliser cette phase quand elles sont présentes en grand nombre (Fig. 3.2).

¹⁵⁴ Collard, D.; Lillya, P., *J. Am. Chem. Soc.* (1989), **111**, 1829-1830

En ce qui concerne la longueur des chaînes, on sait que des chaînes plus longues aident souvent à diminuer la température de fusion de la molécule. Mais, en même temps, elles contribuent à l'apparition des phases colonnaires, qui sont d'autant plus stables que les chaînes sont longues, conduisant à des températures de transition vers l'isotrope qui sont d'autant plus élevées¹⁵⁵. Cela se vérifie, par exemple, pour les analogues de D3 et D4 avec des chaînes $-C_8H_{17}$ et $-OC_4H_9$ qui présentent une température de transition vers l'isotrope de 72,7°C et 121°C respectivement (ces deux composés présentent une phase nématique monotrope)¹⁵⁶. Mais cela n'est pas toujours valide. On trouve dans la littérature des exemples où augmenter la longueur des chaînes induit non seulement une diminution de la température de fusion mais aussi de la température de transition vers l'isotrope, même si l'intervalle de stabilité de la mésophase augmente avec la longueur des chaînes¹⁵⁷. On retrouve ainsi un parallèle avec le comportement des molécules calamitiques.

3.2.2 Synthèse d'élastomères avec agents de réticulation rigides

Pour effectuer des tests préliminaires, nous avons fait réagir ces agents de réticulation rigides avec le TMDS dans les mêmes conditions de réaction que lors de la préparation des élastomères à 90°C. Les résultats obtenus (Tableau 3.13) indiquent que toutes les réactions atteignent le point de gélification après 5 h, à l'exception de l'agent de réticulation L4', qui est peu soluble. Ainsi, les données semblent indiquer que L4' est le moins bon des agents de réticulation. Le Tableau 3.13 permet aussi de constater que, d'une manière générale, plus élevée est la multiplicité d'un agent de réticulation, meilleur est le % sol du réseau.

Après avoir testé ces différents agents de réticulation pour préparer des matériaux hautement réticulés, nous avons essayé de préparer des élastomères en masse, dans un ballon, fermé par un septum, en utilisant le monomère M1 et des agents de réticulation rigides à une température de 90°C. Nous avons effectué différents essais avec 90 % et 80 % (molaires) de monomère M1, mais nous n'avons pas obtenu d'élastomères, les composés finaux étant toujours solubles. Le Tableau 3.14 présente les temps de gélification pour le cas de la préparation des élastomères avec 90 % de monomère M1 (10 % d'agent de réticulation en équivalence molaire, de manière à maintenir la proportion entre les groupements fonctionnels).

¹⁵⁵ Liu, L.; Cho, C.-C., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2004), **411**, 313-318

¹⁵⁶ Demus, D., *Liq. Cryst.* (1989), **5**, 75-110

¹⁵⁷ Kumar, S.; Wachtel, E.; Keinan, E., *J. Org. Chem.* (1993), **58**, 3821-3827

Tableau 3.13 – Réseaux préparés par réaction de l'agent de réticulation avec TMDS à 90°C.

Agent de réticulation	Temps pour gélification (h)	Sol (%)
L3	2,5	2,0
L3'	2,5	9,5
D3	5,0	10
L4	5,0	7,0
L4'	< 40	–
D4	-	1,3
S4	4,0	3,8
D6	5,0	0,2

Tableau 3.14 – Préparation des élastomères avec 90 % de monomère M1.

Agent de réticulation	Temps pour gélification (h)	% d'agent de réticulation
L4	44	5,0
L3	40	6,7
D3	24	6,7
D6	66	3,3
D4	40	5,0
S4	45	5,0

Par cette méthode, si nous n'avons pas obtenu d'élastomères, nous avons par contre obtenu des polymères hyperbranchés. Une hypothèse pour expliquer l'inefficacité de la réaction de réticulation est que la quantité d'agent de réticulation utilisée n'est pas suffisante. En revanche, l'utilisation de 20 % d'agent de réticulation (en équivalence molaire) devrait suffire pour préparer un élastomère. Au vu de ces premiers essais, nous avons conclu que les conditions expérimentales utilisées n'étaient pas idéales pour la synthèse des élastomères, et décidé de changer ces conditions, à commencer par la température. Effectivement, la littérature¹⁵⁸ rapporte que des réactions secondaires sont privilégiées par des températures élevées. En conséquence, nous avons décidé de répéter les réactions à 60°C. Nous avons aussi

¹⁵⁸ Sellinger, A.; Laine, R.; Chu, V.; Viney, C., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* (1994), **32**, 3069-3089

augmenté la quantité de catalyseur car cela a un effet simplement cinétique, permettant aux réactions de se réaliser plus rapidement, ce qui peut être un avantage pour éviter l'évaporation de constituants et la modification des quantités stoechiométriques.

Toutes ces réactions, réalisées à 60°C, nous ont permis d'obtenir des élastomères, pour lesquels nous avons déterminé le % sol et le degré de gonflement (Tableau 3.15).

Tableau 3.15 – Variation du pourcentage massique soluble (% sol) du matériau et du degré de gonflement, q , pour les élastomères avec agents de réticulation rigides, obtenus en masse, à 60 °C.

Elastomères	% sol	q	Multiplicité du réticulant
80 % M1 + D3	46,7	22	3
80 % M1 + L3'	66,4	27	3
80 % M1 + L3	47,2	3,6	3
80 % M1 + L4	20,7	6,8	4
80 % M1 + S4	39,8	9,2	4
80 % M1 + L4'	45,6	9,9	4
80 % M1 + D4	34,0	27	4
80 % M1 + D6	16,8	2,8	6

Le Tableau 3.15 permet de confirmer que, comme indiqué par les résultats du Tableau 3.13, les élastomères préparés avec des agents de réticulation de multiplicité élevée ont des % sol faibles. Comme la quantité de monomère dioléfinique utilisée pour tous ces élastomères reste constante, la quantité d'agent de réticulation varie selon la multiplicité (par exemple, la quantité molaire d'agent de réticulation D6 nécessaire pour préparer un élastomère est la moitié de celle de l'agent de réticulation D3). Une multiplicité élevée signifie en principe moins de points de réticulation, avec un risque d'une distribution de ceux-ci moins homogène dans le matériau. Ce peut être important dans le cas d'une réaction où l'efficacité de la réticulation n'est pas totale et s'il y a des réactions secondaires. Si on fixe la quantité molaire de monomère à utiliser pour préparer un élastomère et on fait varier la multiplicité de l'agent de réticulation, la quantité molaire d'agent de réticulation nécessaire augmente quand sa multiplicité diminue. Par conséquent, les matériaux préparés avec des agents de réticulation

de basse multiplicité ont un nombre de centres de réticulation probables dans le réseau supérieur à celui des matériaux préparés avec des agents de réticulation de haute multiplicité.

Les valeurs de % sol obtenues indiquent des valeurs similaires pour des élastomères préparés à partir d'agents de réticulation de multiplicité égale. Ce qui permet de conclure que la multiplicité de l'agent de réticulation a une influence significative sur l'efficacité de la réaction. Nous ne pouvons pas retirer de conclusions en ce qui concerne la géométrie (linéaire vs. discotique), mais il devient clair, comme suggéré par les résultats présentés dans le Tableau 3.13, que la géométrie 3,5 est privilégiée face à la géométrie 3,4, peut être par suite de l'encombrement des chaînes qui limite le rendement attendu pour la réaction.

Les élastomères obtenus en masse sont tous polydomaines, ce qui signifie que le gonflement du matériau est identique dans les trois dimensions de l'espace. Les élastomères préparés avec les agents de réticulation D3 et D4 présentent des degrés de gonflement supérieurs à ceux présentés par les agents de réticulation linéaires (exception faite de l'élastomère préparé avec le monomère L3', qui est très faiblement réticulé). L'élastomère préparé avec l'agent de réticulation D6 présente le meilleur degré de gonflement. Cela est du, dans ce cas, à l'efficacité de la réaction. Ainsi, les résultats présentés dans le Tableau 3.15 indiquent que, pour un même % sol (même degré de réticulation), les élastomères préparés avec des agents de réticulation discotiques présentent des degrés de gonflement supérieurs à ceux présentés par les élastomères préparés avec des agents de réticulation linéaires. Plus réticulé est un élastomère (% sol faible), moins il gonfle. Cela est une conséquence directe des contraintes imposées par les points de réticulation à l'étirement des chaînes.

Les élastomères préparés avec des agents de réticulation rigides présentent tous un diagramme DSC similaire. La Fig. 3.7 représente un diagramme de DSC obtenu pour un de ces élastomères.

Lorsque l'on chauffe, on observe tout d'abord une montée abrupte du transfert de chaleur pour des températures proches de 10°C, correspondant à la transition vitreuse (T_g), suivi d'un plateau correspondant à la phase smectique. Ce plateau se termine par un pic intense (le plus intense), correspondant à la transition T_{SmC-N} , suivi d'un second plateau correspondant à la phase nématique. Ce plateau se termine par un autre pic, correspondant à la transition T_{N-I} , suivi d'un autre plateau correspondant à la phase isotrope. Les pics des transitions sont larges, ce qui est une des caractéristiques des polymères et élastomères, en relation avec leur polydispersité¹³³.

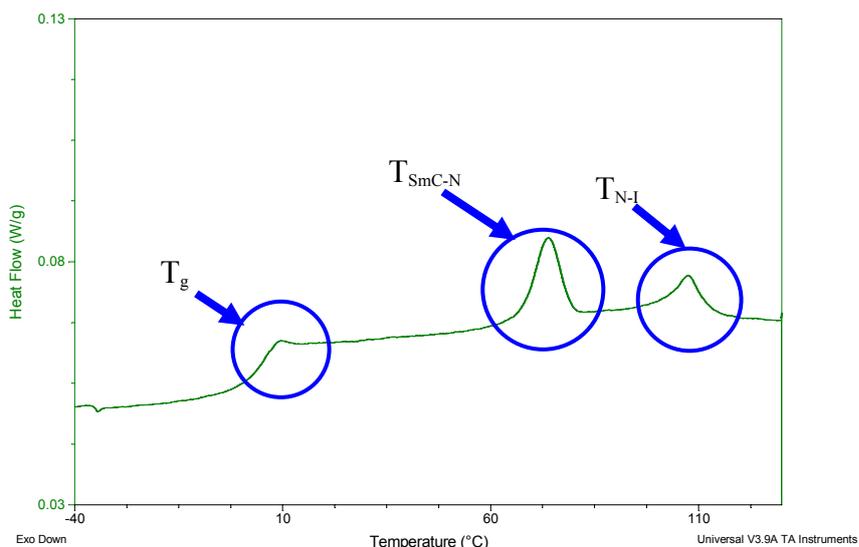


Fig. 3.7 – Diagramme DSC pour un élastomère préparé avec le monomère M1 et un agent de réticulation rigide (L3).

Tableau 3.16 – Températures de transition de phase pour les élastomères préparés avec des agents de réticulation rigides. $\Delta T(\text{SmC})$ et $\Delta T(\text{N})$ sont les domaines de stabilité des phases smectique C et nématique respectivement.

élastomères	températures de transition de phase (°C)	$\Delta T(\text{SmC})$ (°C)	$\Delta T(\text{N})$ (°C)
80% M1 + D3	Tg 4 SmC 41 N 75 I	37	34
80% M1 + L3	Tg 5 SmC 65 N 100 I	60	35
80% M1 + L3'	Tg 12 SmC 99 N 123 I	87	24
80% M1 + D4	Tg 7 SmC 83 N 116 I	76	33
80% M1 + L4	Tg 4 SmC 42 N 87 I	38	43
80% M1 + L4'	Tg 8 SmC 91 N 114 I	83	23
80% M1 + S4	Tg 7 SmC 51 N 84 I	44	33
80% M1 + D6	Tg 4 SmC 46 N 84 I	42	38
(~ 75% M1 10% HD5	Tg 7 SmC 91 N 131 I	84	40)

Les données obtenues à partir de la DSC sont compilées dans le Tableau 3.16, et suggèrent que l'utilisation d'agents de réticulation rigides permet globalement de baisser les températures d'isotropisation par rapport aux systèmes préparés avec des agents de réticulation souples. Les $T_{\text{N-I}}$ ont pu être abaissées de 15 à 50°C selon les cas. La plage smectique a vu son domaine se réduire significativement quand des agents de réticulation non

linéaires ont été utilisés, tandis que le domaine de la plage nématique est resté plus ou moins constant indépendamment de l'agent de réticulation utilisé. La géométrie de l'agent de réticulation (forme, point d'attachement des chaînes, nombres de chaînes) a des effets sur les températures de transition. Par exemple, la géométrie 3,4 (L3' et L4', où les chaînes ont un angle plus fermé) implique des T_g 's et T_{N-I} 's supérieures, et des plages de phases smectiques plus larges que celles présentées par les élastomères préparés avec des agents de réticulation de géométrie 3,5 (L3 et L4). Ce comportement est en accord avec les propriétés des agents de réticulation utilisés, que nous avons discuté dans la section 3.2.1.

On peut aussi constater que les températures de transition de phase des élastomères préparés avec des agents de réticulation linéaires sont généralement supérieures à celles des élastomères préparés avec des agents de réticulation discotiques. Ce comportement est discuté du point de vue théorique dans la littérature^{159,160}. L'utilisation d'agents de réticulation anisotropes peut favoriser la stabilité des mésophases (en particulier avec une température d'isotropisation élevée), étant donné que l'utilisation d'agents de réticulation avec une géométrie similaire à celle des mésogènes empêche que les points de réticulation soient des zones de rupture de l'ordre.

Pour évaluer l'influence des chaînes non réticulées, et déterminer si elles se manifestent d'une manière significative, nous avons réalisé des DSC pour trois des élastomères après avoir retiré toute la partie soluble existant dans le matériau. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.17.

Tableau 3.17 - Températures de transition de phase pour les élastomères préparés avec des agents de réticulation rigides, après avoir retiré la partie soluble.

Elastomères	Températures de transition de phase (°C)
80% M1 + D3	Tg 8 SmC 52 N 78 I
80% M1 + L3	Tg 7 SmC 70 N 94 I
80% M1 + L4	Tg 7 SmC 44 N 87 I

La comparaison des températures de transition de phase pour l'élastomère brut et l'élastomère auquel la partie soluble a été retirée montre que, dans les trois cas analysés, la différence maximale vis à vis des températures de transition de phase est de 9°C, ce qui n'est

¹⁵⁹ Fridrikh, S.; Terentjev, E., *Phys. Rev. E* (1999), **60** (2), 1847-1857

¹⁶⁰ Zhang, B.-Y.; Jia, Y.-G.; Yao, D.-S.; Dong, X.-W., *Liq. Cryst.* (2004), **31** (3), 339-345

pas une différence très significative. Les différences sont plus importantes pour les élastomères qui ont un % sol plus élevé (voir le Tableau 3.15). Le % sol pour les élastomères 80% M1 + D3 et 80% M1 + L3 est proche de 50 %, ce qui est une valeur élevée pour un élastomère. Comme nous l'avons déjà constaté pour le cas des films d'élastomères (Tableau 3.8), les températures de transition de phase des élastomères auxquels la partie soluble a été retirée ne sont pas significativement différentes de celles obtenues pour le matériau brut.

3.2.3 Etude de l'élongation thermique de l'élastomère en fonction de la multiplicité et de la géométrie de l'agent de réticulation

Nous avons aligné les élastomères préparés en masse, par une traction constante exercée par une charge, dans l'état isotrope. Nous avons laissé refroidir le matériau jusqu'à la température ambiante, avant de retirer la charge, et nous avons mesuré la longueur du matériau aligné. Le film est chauffé jusqu'à la température de l'état isotrope, état dans lequel on mesure sa longueur (L_{iso}). Ce processus ne permet pas d'obtenir un monodomaine stable, car il n'y a pas de réticulation postérieure à l'alignement. Il permet cependant de constater quelle est la capacité du matériau à se contracter pendant la transition vers l'état isotrope, après avoir été étiré au maximum. Le graphique de la Fig. 3.8 représente les rapports d'élongation L / L_{iso} pour les différents élastomères, en fonction de la géométrie et de la multiplicité du réticulant.

Les résultats présentés dans ce graphique suggèrent que, pour la même géométrie du réticulant, le rapport d'élongation diminue si on augmente la multiplicité. Cependant, ces valeurs observées peuvent être une conséquence d'une réticulation trop élevée rendant difficile son alignement. Pour minimiser cet effet potentiel, nous avons étiré tous les échantillons au maximum, jusqu'au point de rupture.

Tsige et Stevens¹⁶¹ ont fait des simulations sur un système de polymères réticulés, en utilisant des agents de réticulation de multiplicité 3, 4 et 6, et ont conclu que les matériaux préparés avec des agents de réticulation de multiplicité réduite permettaient des étirements supérieurs à ceux permis par les agents de réticulation de multiplicité élevée. Les auteurs avancent deux raisons possibles pour expliquer ce comportement. La première serait liée à la stoechiométrie, car la concentration de points de réticulation diminue si la multiplicité de l'agent de réticulation augmente, impliquant que la distance entre les points de réticulation est

¹⁶¹ Tsige, M.; Stevens, M., *Macromolecules* (2004), **37**, 630-637

bien plus grande pour les agents de réticulation à multiplicité élevée. La deuxième raison est liée au volume exclu autour du point de réticulation qui est important dans le cas d'un agent de réticulation à multiplicité élevée par suite de la présence des chaînes qui l'entourent, empêchant par là même qu'un autre agent de réticulation puisse se positionner tout près. Il en ressort donc que les chaînes sont bien plus compactées dans un élastomère préparé avec un agent de réticulation de faible multiplicité, induisant alors des élongations plus grandes pour ces matériaux. Dans ce travail, les auteurs ont conclu qu'élever la multiplicité de l'agent de réticulation permettait d'obtenir des matériaux qui résistent à des tensions plus élevées avant de casser, mais présentent des élongations d'amplitude plus faible, ce qui est en accord avec nos observations.

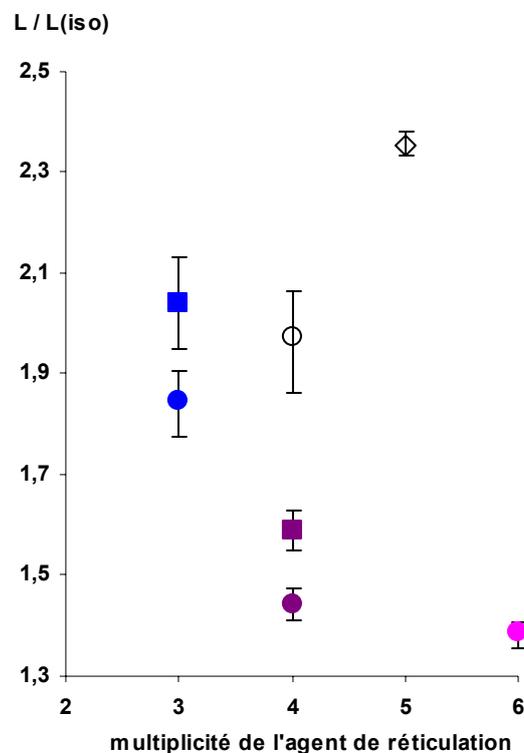


Fig. 3.8 - Graphique de l'élongation (L / L_{iso}) pour des élastomères avec agents de réticulation rigides préparés en masse Elastomères 80% M1 + Agent de Réticulation et M1 + 10% HD5. Symboles pleins, agents de réticulation rigides: ■: linéaires (L3, L4); ●: discotiques (D3, D4, D6); symboles ouverts, agents de réticulations flexibles: ○: sphérique (S4); ◇: HD5.

Ces considérations peuvent aussi expliquer le comportement observé pour les matériaux préparés avec des agents de réticulation où la multiplicité a été maintenue constante mais où nous avons fait varier la géométrie. Ainsi, un agent de réticulation flexible conduit à un meilleur arrangement des chaînes autour du point de réticulation, favorisant alors des

élongations d'amplitude plus élevée que celles permises par les agents de réticulation moins flexibles (linéaires et discotiques).

Les résultats du graphique suggèrent que l'utilisation d'agents de réticulation linéaires donne un rapport d'élongation supérieur à celui obtenu avec des agents de réticulation discotiques. Cela est en accord avec ce qui est suggéré par Fridrikh et Terentjev¹⁵⁹, l'anisotropie des points de réticulation pouvant se coupler avec les mésogènes dans la mésophase. Plus proche est la structure des agents de réticulation par rapport à celle des mésogènes, meilleur sera le couplage point de réticulation – directeur nématique / smectique. Dans ce cas, les agents de réticulation linéaires ont une géométrie similaire à celle des mésogènes, favorisant le couplage entre les points de réticulation linéaires et la chaîne polymère. Au contraire, les agents de réticulation discotiques ont une géométrie qui ne permet pas le couplage avec la chaîne. Surtout dans la phase smectique, ces agents de réticulation risquent de perturber la stabilité des lamelles, comme cela a été suggéré par Warner et Terentjev¹⁶².

Les résultats obtenus dans ce travail permettent de faire un bilan sur le rapport entre les propriétés de l'élastomère et la multiplicité des agents de réticulation. Ainsi, l'utilisation d'agents de réticulation de multiplicité élevée favorise clairement l'obtention de matériaux bien réticulés (diminution du % sol) et plus résistants (supportant des tensions élevées avant de casser); d'un autre côté, l'utilisation d'une réticulation réduite permet d'obtenir des élongations d'amplitude plus élevée. Ainsi, il est permis de cibler la multiplicité de l'agent de réticulation en fonction du choix prioritaire des propriétés du matériau: résistance mécanique ou amplitude de l'élongation.

3.3 Limitations associées à la réaction d'hydrosilylation des oléfines. Une nouvelle approche

Les DP obtenus lors de la polymérisation des monomères dioléfiniques sont relativement limités (de 4 à 24) et les % sol des élastomères atteignent, dans certains cas, 50 %. Cela indique que la méthode en une étape, par réaction directe du TMDS avec un monomère dioléfinique et un agent de réticulation, n'est pas entièrement satisfaisante car elle ne permet pas, d'une part d'obtenir des polymères de masses molaires élevées, ni d'autre part de reproduire les matériaux à l'identique (reproductibilité de la méthode). De ce fait, nous avons

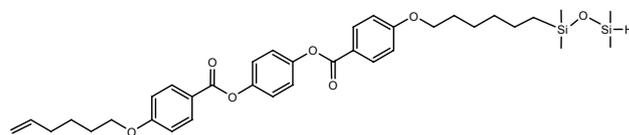
¹⁶² Warner, M.; Terentjev, E., *Liquid Crystal Elastomers*, International Series of Monographs on Physics, n° 120, Oxford Science Publications, 2003

voulu améliorer la synthèse et dans un premier temps tenter d'évaluer les problèmes limitant cette réaction.

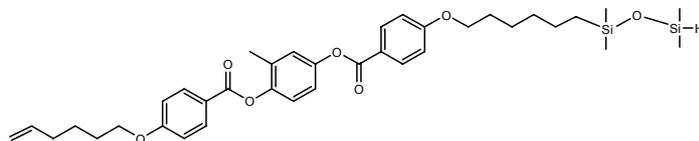
3.3.1 Volatilité du TMDS

Les DP obtenus pour les polymères préparés par réaction d'addition de monomères dioléfiniques sur le TMDS (Tableau 3.1 et Tableau 3.2) sont similaires à ceux obtenus pour des systèmes oléfiniques^{143,145,163}, mais très nettement inférieurs à ceux publiés pour des systèmes plus simples^{164,165}, basés sur la même réaction d'hydrosilylation. Selon ces premières observations, la volatilité du TMDS pouvait être mise en cause (car ainsi les rapports stoechiométriques variaient). Dans ce but, nous avons préparé des monomères silylés, symétriques (BB) et asymétriques (AB), que nous avons ensuite polymérisés. Cette approche permet ainsi de fixer le TMDS sur le monomère et de s'affranchir des problèmes liés à la volatilité du TMDS à l'état pur.

3.3.1.1 Monomères silylés



M0-AB: Cr 82 SmA 126 N 135 I

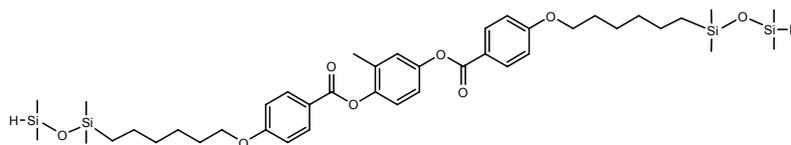


M1-AB: SmA 40 N 83 I

¹⁶³ Sargent, J.; Weber, W., *Macromolecules* (1999), **32**, 2826-2829

¹⁶⁴ Dvornic, P.; Gerov, V., *Macromolecules* (1994), **27**, 1068-1070

¹⁶⁵ Dvornic, P.; Gerov, V.; Govedarica, M., *Macromolecules* (1994), **27**, 7575-7580



M1-BB: Cr1 51 Cr2 70 I.

Les températures de transition de phase des monomères silylés de type AB sont inférieures à celles des monomères dioléfiniques correspondants (Tableau 3.4) et en particulier la T_{NI} qui baisse d'environ 70°C , le domaine nématique s'en trouvant d'autant plus réduit. Cela est dû au volume et à la souplesse du segment TMDS, qui perturbent l'ordre du système et ainsi la stabilité des phases (cristallines et / ou mésomorphes) grâce à une baisse importante de la température de clarification (T_{cl})^{132,139,142,166}. Notons en particulier la disparition de la phase cristalline de M1-AB qui est un cristal liquide à température ambiante. L'effet d'abaissement des températures de transition est tel que lorsque deux de ces groupes TMDS sont attachés aux extrémités du monomère, les propriétés mésomorphes sont supprimées. Notons également l'induction d'une phase smectique A, absente dans le cas des monomères dioléfiniques.

3.3.1.2 Polymérisation des monomères silylés

3.3.1.2.1 AA + BB

Nous avons préparé un premier polymère par condensation entre le monomère M1-BB et le monomère M1-AA à 90°C , dans les conditions similaires à celles utilisées pour les polymérisations présentées précédemment. Dans le Tableau 3.18, nous pouvons comparer le résultat de cette polymérisation avec celui obtenu pour la polymérisation du monomère M1-AA avec TMDS. Chacune de ces réactions d'addition a été effectuée au moins deux fois.

Tableau 3.18 – Caractérisation des polymères par CES (1 mmol / mL et 90°C).

Polymères	DP _w	DP _n	IP	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	dn/dc (mg/L)
[M1-AA + TMDS] _n	18	9	1,92	11740	6115	0,147
[M1-AA + M1-BB] _n	15	8	1,90	10020	5274	0,142

¹⁶⁶ Mehl, G., Elsässer, R., Shepperson, K., Thornton, A., Goodby, J., *Mat. Res. Symp. Proc.* (2000), **628**, CC3.6.1-CC3.6.11

Les résultats obtenus sont très similaires dans les deux cas, ce qui laisse à penser que la volatilité ne limite pas à elle seule la réaction d'hydrosilylation d'une manière significative dans la limite d'erreur de nos essais (comme une stoechiométrie imprécise). Rappelons que dans le cas de ce monomère, la solubilité de ce dernier n'est pas problématique dans les conditions de concentration de la réaction.

3.3.1.2.2 AB

Les résultats obtenus pour l'auto-polymérisation du monomère M0-AB (auto-stoechiométrique) sont présentés dans le Tableau 3.19, où nous pouvons les comparer avec ceux obtenus pour la polymérisation du monomère M0 (AA) avec TMDS.

Tableau 3.19 – Caractérisation des polymères par CES (1 mmol / mL et 90 °C).

Polymères	DP _w	DP _n	IP	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	dn/dc (mg/L)
[M0-AA + TMDS] _n	28	11	2,56	18400	7188	0,147
[M0-AB] _n	7	4	1,59	4437	2791	0,142

Au contraire de ce qu'on pouvait attendre, le polymère obtenu a un très faible DP. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Brandt¹⁴³ pour la polymérisation de monomères A-B. Cet auteur a comparé l'efficacité de la réaction d'hydrosilylation dans des conditions auto-stoechiométriques par rapport à la polymérisation des deux co-monomères, et a ainsi vérifié que le degré de polymérisation dans des conditions auto-stoechiométriques (DP_n de 8) était inférieur à celui obtenu pour le cas des deux co-monomères (DP_n de 15 à 37). De même que précédemment, la solubilité des monomères n'est également pas incriminée ici.

Ainsi, il en ressort que ce n'est pas la stoechiométrie (ni d'ailleurs la volatilité du TMDS) qui limite l'efficacité de la réaction, ou alors que ce n'est pas le seul facteur intervenant.

A ce propos, il convient de rappeler que le travail de Wang et collaborateurs¹⁶⁷ sur la polymérisation AA / BB versus AB, a abouti à des résultats contraires aux nôtres et à ceux de Brandt. Dans ce travail, la polycondensation AA / BB ne permet pas d'obtenir des polymères de DP supérieur à 50, alors que l'auto-polymérisation AB permet d'obtenir des polymères

¹⁶⁷ Wang, M.; Weinberg, J.; Wooley, K., *Macromolecules* (2000), **33**, 734-742

avec des DP qui atteignent jusqu'à 100. De même, Tsumura et collaborateurs¹⁶⁸ ont travaillé sur les systèmes AA / BB, en effectuant la polymérisation de différents monomères silylés avec des fonctionnalités Si-H et Si-CH=CH₂, permettant obtenir des DP qui varient de 30 à 70.

Donc, on peut conclure que ce n'est pas la stoechiométrie ni la volatilité du TMDS qui limite l'efficacité de la réaction, et nous empêche d'obtenir des DP élevés ($DP_n > 50$).

3.3.2 Pureté des chaînes oléfiniques

L'analyse des monomères et agents de réticulation oléfiniques par spectrométrie ¹H-RMN a permis de constater l'existence de traces d'impuretés correspondant à des chaînes saturées, présentes dans ces mêmes molécules, provenant des oléfines commerciales de départ. (hexénol / bromopentène). La présence d'isomères et de chaînes saturées dans les produits commerciaux a été confirmée par la RMN du proton (Fig. 3.9).

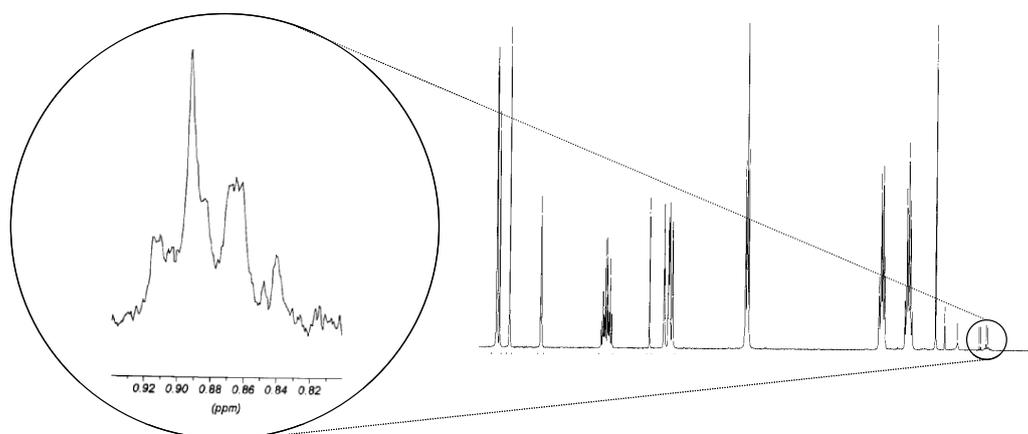


Fig. 3.9 – Spectre RMN du proton d'une oléfine commerciale. Amplification de la zone autour de 0,9 ppm.

Pour évaluer la proportion et la nature de chaque impureté, nous avons effectué une analyse GC de l'hexénol commercial, et nous avons déterminé une pureté effective de 94 %, inférieure à celle indiquée par le fournisseur (99 %).

Nous avons essayé la purification de l'hexénol commercial par distillation en utilisant une colonne en verre, avec des anneaux de Raschig¹⁶⁹ en verre. Nous avons recueilli les premières fractions (théoriquement les plus riches en produit plus volatile, que nous avons estimé être

¹⁶⁸ Tsumura, M.; Ando, K.; Kotani, J.; Hiraishi, M.; Iwahara, T., *Macromolecules* (1998), **31**, 2716-2723

¹⁶⁹ Coulson, J.; Richardson, J., *Tecnologia Quimica*, vol. VI, F.C.G., Lisboa, 1989

l'hexénol), et fait analyser par GC. Cela a permis d'obtenir les pourcentages des différentes fractions de produits (Tableau 3.20).

Tableau 3.20 – Caractérisation par GC de l'hexénol commercial et des différentes fractions obtenues par distillation (Fx: nombre de la fraction; a,b,c et d: composants).

Fractions	Composants			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Hexénol (commercial)	93,9	3,8	1,8	0,5
F1	94,7	4,1	1,1	0,1
F2	94,1	3,8	1,6	0,5
F3	93,9	3,9	1,7	0,5
F4	94,4	3,7	1,5	0,3

Nous avons constaté qu'il était possible d'enrichir le mélange en hexénol au maximum à 95 %, ce qui n'est pas suffisant. On détecte trois pics, au delà du pic correspondant à l'hexénol, ce qui indique que le produit commercial est contaminé par au moins trois impuretés. Nous pensons qu'une de ces impuretés est l'hexanol.

La présence de chaînes saturées comme impureté dans les oléfines utilisées pour la préparation des monomères et agents de réticulation, et son incorporation dans ces molécules, explique la limitation du degré de polymérisation qu'il est possible d'obtenir. Cela est dû au fait que ces chaînes ne sont pas réactives, et se comportent en groupement de terminaison de chaînes. La même explication peut être invoquée pour la présence importante de % sol constatée dans les élastomères.

3.3.3 Réactions secondaires associées à l'hydrosilylation d'oléfines

Les élastomères de faible réticulation n'ont pas pu être préparés par cette méthode. Seuls des produits solubles ont été récupérés. Ils ont été analysés par RMN et nous avons constaté la présence d'un multiplet vers 5,5 – 5,6 ppm (Fig. 3.10).

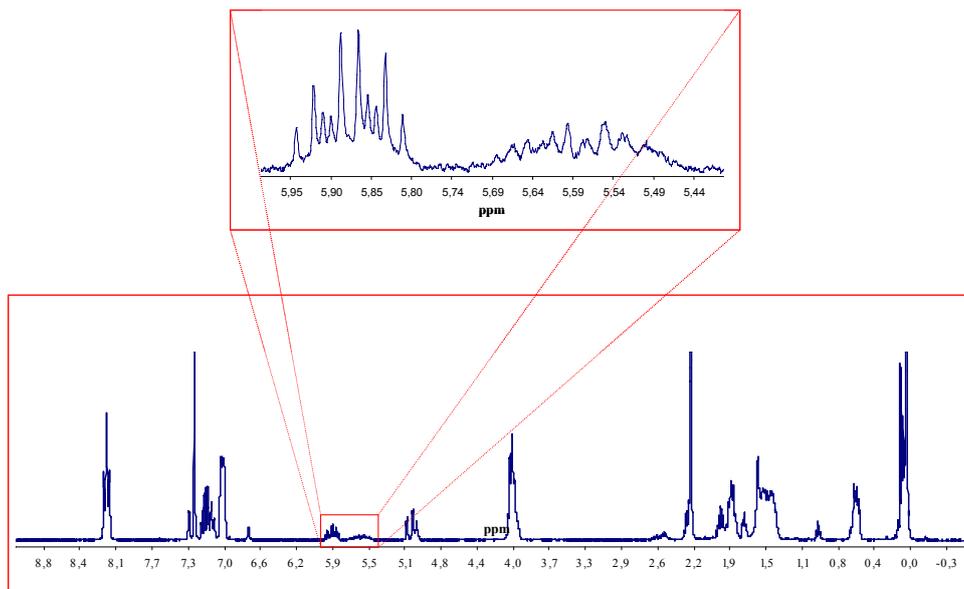


Fig. 3.10 – Spectre ¹H-RMN du matériel récupéré lors de la tentative de préparation d'un élastomère à faible taux de réticulation et un agent de réticulation rigide.

Pour essayer d'identifier l'origine de ce pic, nous avons simulé la RMN du proton de divers produits secondaires possibles de cette réaction à l'aide du programme *ChemDraw* (Fig. 3.11). Les simulations concernant la possibilité d'isomérisation de la double liaison présentent une relation intéressante avec le spectre obtenu.

Ainsi, l'hypothèse de l'isomérisation de la double liaison semble être vérifiée de manière significative, permettant ainsi d'expliquer les mauvais rendements de la réaction d'hydrosilylation d'oléfines. L'isomérisation d'oléfines pendant l'hydrosilylation avec TMDS et catalyseur de Pt est discuté par Sargent¹⁶³. Lui aussi a trouvé un multiplet à 5,43 ppm, dans le spectre de ¹H RMN, correspondant à des doubles liaisons internes.

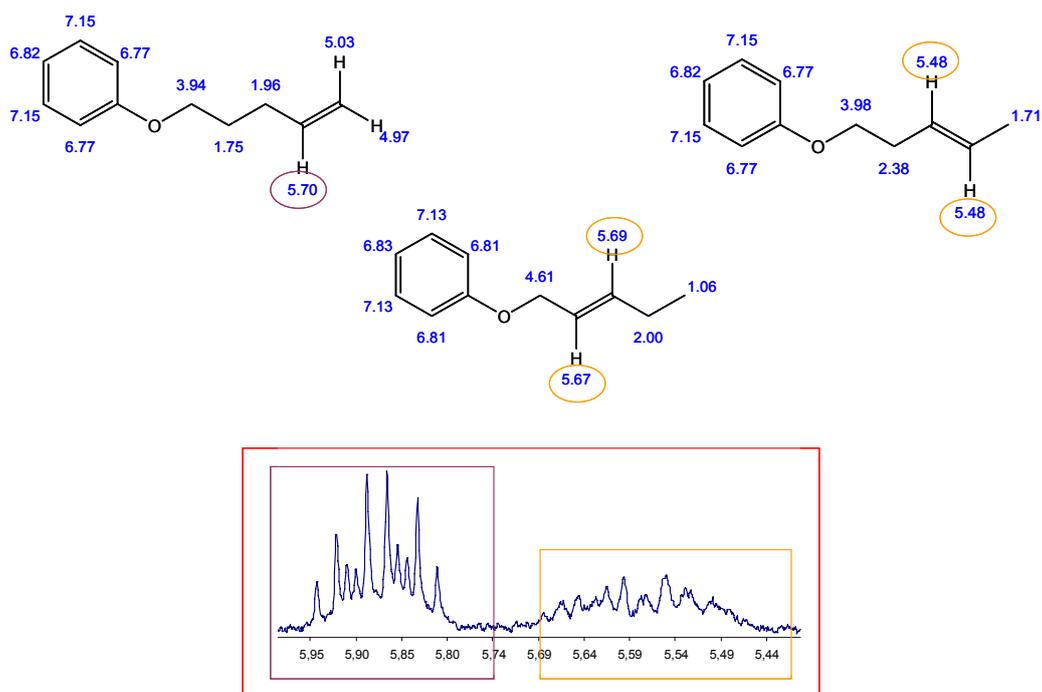


Fig. 3.11- Simulations avec ChemDraw sur les possibles produits secondaires dans la réaction d'hydrosilylation.

Cette possibilité de la migration de la double liaison a déjà été évoquée à plusieurs reprises dans la littérature. En accord avec Mirza-Aghayan¹⁷⁰, l'isomérisation est privilégiée par l'existence d'une équivalence molaire entre la double liaison et la molécule silylée. Dvornic¹⁶⁵ pense que l'isomérisation d'oléfines est privilégiée par le catalyseur de platine, H₂PtCl₂. Doyle et collaborateurs¹⁷¹ suggèrent que la réaction d'isomérisation peut aussi être privilégiée par des températures élevées et que la présence, en quantité catalytique, de la molécule silylée, du catalyseur et de l'oléfine permet la migration de la double liaison avec un rendement supérieur à 90 %, même à température ambiante. Markó et ses collaborateurs¹⁷² ont aussi signalé la possibilité de formation de 20 à 40 % d'oléfines isomérisées dans la réaction d'hydrosilylation d'oléfines avec le catalyseur de Karstedt. Pour Sellinger et collaborateurs¹⁵⁸, les réactions secondaires d'isomérisation lors de l'hydrosilylation d'oléfines catalysées par Pt peuvent être cependant limitées si les températures sont abaissées. Par exemple, il est possible d'obtenir une conversion de 40 % en produits secondaires pour une réaction effectuée à 95°C dans le toluène, soit quatre fois plus important que la même réaction effectuée à 40°C dans le CH₂Cl₂. Sellinger indique cependant que plus la température de la

¹⁷⁰ Mirza-Aghayan, M.; Boukherroub, R.; Bolourtchian, M.; Hoseini, M.; Tabar-Hydar, K., *J. Organomet. Chem.* (2003), **678**, 1-4

¹⁷¹ Doyle, M.; Devora, G.; Nefedov, A.; High, K., *Organometallics* (1992), **11**, 549-555

¹⁷² Markó, I.; Stérin, S.; Buisine, O.; Mignani, G.; Branlard, P.; Tinant, B.; Declercq, J.-P., *Science* (2002), **298**, 204-206

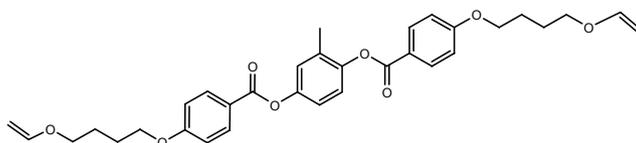
réaction est élevée (dans le toluène), plus important est la masse molaire des produits finaux, cela au détriment d'une polydispersité faible, à cause des réactions secondaires. Boileau et Teyssié¹⁷³ font état aussi l'existence de réactions secondaires pendant l'hydrosilylation.

La réaction de polymérisation en milieu concentré est limitée par la viscosité, surtout au stade où la conversion est déjà élevée. Cette limitation peut être surmontée par dilution du milieu réactionnel, mais cela entraîne un temps de réaction plus long. D'un autre côté, plus le milieu réactionnel est dilué, et plus lente est la réaction et moins la réticulation est efficace. Ainsi, il faut trouver le juste compromis entre ces deux situations, et utiliser une concentration élevée, mais qui puisse permettre à la réaction de progresser jusqu'à une conversion la plus complète possible. Cela est renforcé par les résultats obtenus par Wang et collaborateurs¹⁶⁷, qui ont étudié l'influence de la concentration du milieu réactionnel et de la température sur les réactions d'hydrosilylation. Ils ont constaté que pour des solutions trop concentrées ou trop diluées on obtient des DP's inférieurs à ceux obtenus pour des solutions de concentration moyenne. Ils ont aussi constaté que la polymérisation à 50°C permet d'obtenir des DP's supérieurs à ceux obtenus à 25°C, et à 25°C des DP's supérieurs à ceux obtenus à 0°C.

3.3.4 Une nouvelle approche dans l'hydrosilylation d'oléfines

A la suite de cette étude, nous avons préparé un nouveau monomère, ayant une structure proche du monomère M1, mais où la double liaison est séparée du reste de la chaîne par l'incorporation d'un hétéroatome (un atome d'oxygène), sa présence dans la chaîne devant empêcher la migration de la double liaison et donc l'isomérisation.

Certaines des propriétés physico-chimiques se trouvent cependant très affectées par ce changement. Les températures de transition de phase sont supérieures à celles déterminées pour le monomère M1 (Cr 66 N 158 I), et la solubilité est légèrement moins bonne.



M1-EO: Cr 87 N 170 I

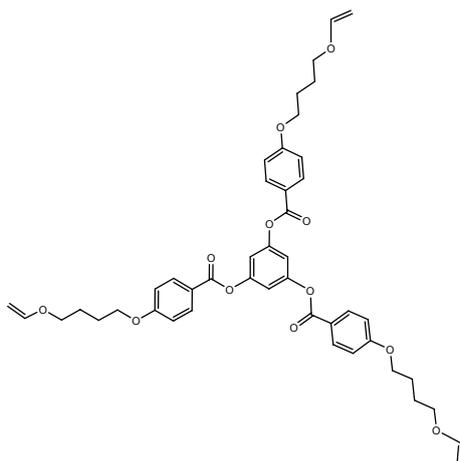
¹⁷³ Boileau, S.; Teyssié, D., *J. Inorg. Organomet. Polym.* (1991), 1 (3), 247-275

Nous avons polymérisé ce monomère dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour les monomères oléfiniques. Les premiers résultats de ces polycondensations n'ont pas été à la hauteur de ce que nous attendions, comme le montrent les données comparatives présentées dans le Tableau 3.21.

Tableau 3.21 – Caractérisation des polymères par CES (1 mmol / mL et 60 °C)

Polymères	DP _w	DP _n	IP	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	dn/dc (mg/L)
[M1 + TMDS] _n	46	24	1,95	31140	15969	0,138
[M1-EO+ TMDS] _n	56	22	2,50	42110	16844	0,138

La même modification structurale a été appliquée avec l'agent de réticulation D3. Cet agent de réticulation est un liquide isotrope à température ambiante (D3 : pf. = 63°C).



D3-EO: isotrope à température ambiante.

Nous avons essayé de préparer des élastomères avec l'agent de réticulation D3-EO (film et en masse), mais ces essais n'ont pas abouti à des matériaux probants.

Une partie de ce travail pour déterminer les limitations associées à la réaction d'hydrosilylation d'oléfines a été effectuée dans le laboratoire du prof. Heino Finkelmann, en collaboration avec ses étudiants, qui s'étaient trouvés confrontés aux mêmes problèmes. Le développement des monomères éther-oléfiniques a été fait en parallèle avec Messieurs Tony Sanchez Ferrer et Simon Krause (université de Freiburg im Breisgau, Allemagne).

Il semble que le monomère et le réticulant de type EO sont sensibles à la lumière et à l'air, expliquant ces résultats décevants. De plus, les problèmes liés à une moins bonne solubilité relative n'ont certainement pas permis d'activer la polycondensation de façon efficace.

3.4 Préparation des films d'élastomères cristaux liquides à chaînes principales avec agents de réticulation souples et rigides. Evaluation des propriétés thermo-élastiques

3.4.1 Préparation et caractérisation des films d'élastomères

Suite aux difficultés rencontrées pendant la préparation des élastomères avec des agents de réticulation rigides, nous n'avons pu préparer des films d'élastomères qu'avec l'agent de réticulation D6 uniquement. Vu sa grande multiplicité ($\eta=6$), proche de celle de l'agent de réticulation HD₅, la préparation de ces films permet de comparer l'effet de l'utilisation d'un agent de réticulation rigide sur les propriétés élastiques d'élastomères, par rapport à l'utilisation d'un agent de réticulation souple (HD₅). Ainsi, nous avons préparé des élastomères avec les monomères M1 et M1-EO, avec chacun de ces agents de réticulation.

Nous avons préparé deux élastomères M1-EO + 10% HD₅, en masse et sous forme de film. Les élastomères ont été alignés à température ambiante, par application d'une charge (

Tableau 3.22) pendant 24 heures, suivi par la stabilisation du monodomaine lors de la deuxième réticulation sous vide dans une étuve et sous l'action d'une charge (

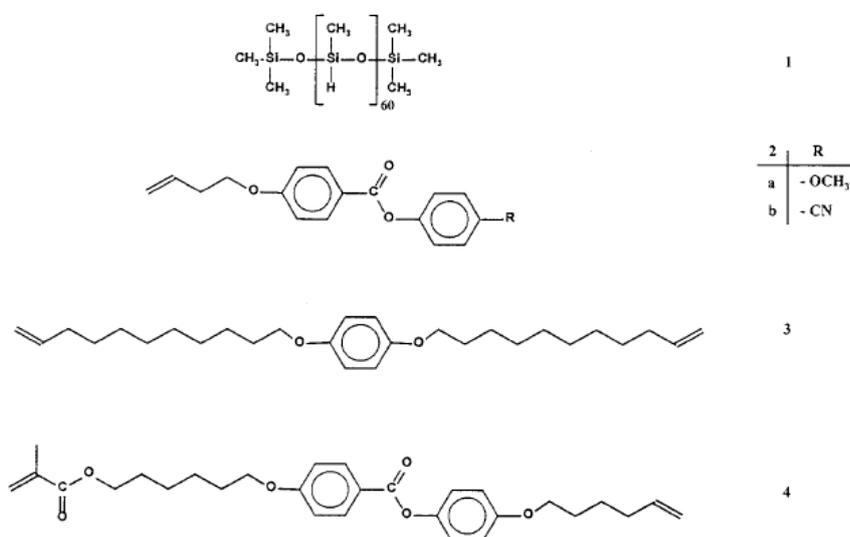
Tableau 3.22). La deuxième réticulation est effectuée à une température proche de 60°C, température de la réaction d'hydrosilylation. Il faut cependant prendre en compte que, lors de la seconde étape, l'augmentation de la température fait diminuer la viscosité, et que la même charge ne peut être appliquée. Dans le cas des élastomères préparés avec l'agent de réticulation rigide, il n'a pas été possible d'effectuer la deuxième réticulation en chauffant parce que la viscosité du matériau diminuait avec la température, et qu'il risquait de casser, de par sa fragilité, sous l'action d'une charge. Pour cela, nous avons décidé de l'aligner sous vide et sous l'action de la même charge, mais à température ambiante.

Comme cela est décrit dans la littérature pour les élastomères à chaînes latérales, l'état smectique est caractérisé par une élasticité caoutchouteuse bidimensionnelle. Le module de Young pour l'étirement dans la direction normale aux lamelles est largement supérieur à celui de l'étirement dans la direction parallèle aux lamelles¹⁷⁴. Ce phénomène implique qu'il est difficile d'orienter les élastomères dans la phase smectique, une bonne orientation nécessitant donc l'utilisation de charges élevées; par contre, il y a une considérable diminution de la

¹⁷⁴ Nishikawa, E.; Finkelmann, H.; Brandt, H., *Macromol. Rapid. Commun.* (1997), **18**, 65

viscosité du matériau près de la transition vers l'état nématique, ce qui oblige à réduire la charge utilisée, pour éviter la rupture du matériau.

L'effet de la charge appliquée lors de l'orientation et de la deuxième réticulation de l'élastomère sur le comportement thermo-élastique du matériau a été étudié par Kundler et Finkelmann¹⁷⁵ pour les systèmes à chaînes latérales. Ils ont préparé des élastomères similaires, qu'ils ont alignés sous l'action de charges différentes. Tous ces élastomères présentaient le même profil de comportement thermo-élastique. En effet, le comportement thermo-élastique des élastomères dépend uniquement de l'anisotropie du réseau, et n'est pas influencé par d'autres facteurs expérimentaux, comme la charge appliquée pour l'alignement.



<i>Elastomères</i>	<i>% molaire de 2a</i>	<i>% molaire de 3</i>	<i>% molaire de 4</i>	σ (mN/mm ²)
N1	85	4,0	3,5	23
N2	85	4,0	3,5	32
N3	85	4,0	3,5	35
N4	85	4,0	3,5	46

¹⁷⁵ Kundler, I.; Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Phys.* (1998), **199**, 677-686

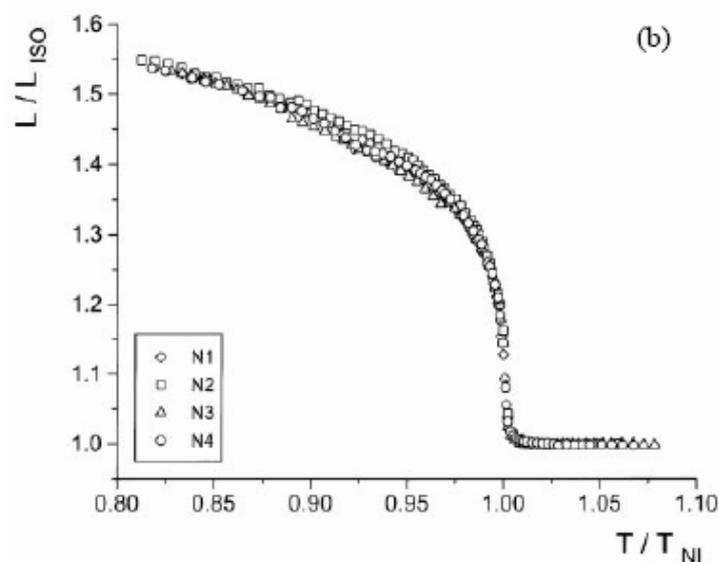


Fig. 3.12 – Etude thermo-élastique d'élastomères alignés avec différentes charges (N1-N4). Notons que le profil de l'élongation et son maximum sont similaires pour les quatre élastomères, et indépendants de la masse appliquée lors de son alignement (d'après référence 45).

Les températures de transition des phases, indiquées dans le Tableau 3.23, montrent une T_{N-I} inférieure de 9°C pour l'élastomère préparé en masse. La phase nématique a un intervalle de stabilité de ~80°C pour l'élastomère préparé en film, comparé à ~60°C pour l'élastomère préparé en masse.

Tableau 3.22 – Charge appliquée pour aligner des films d'élastomères et conditions utilisées pour la deuxième réticulation.

Elastomères	alignement	deuxième réticulation
M1 + 10% HD ₅	3,02 MPa	1,21 MPa, à 50 °C
M1-EO + 10% HD ₅	2,17 MPa	1,44 MPa, à 50 °C
80% M1 + D6	164 KPa	164 kPa, à 25 °C
80% M1-EO + D6	130 KPa	130 kPa, à 25 °C

L'analyse du Tableau 3.23 permet aussi de constater que les élastomères préparés avec un agent de réticulation rigide (peu déformable par suite de contraintes stériques) présentent des températures de transition de phase inférieures à celles des élastomères préparés avec un agent de réticulation souple. Cela est dû à l'encombrement stérique induit par l'agent de réticulation

rigide, qui déstabilise les mesophases¹⁶². L'utilisation de ce type d'agent de réticulation contribue aussi fortement à diminuer T_g .

Tableau 3.23 – Températures de transition de phase pour les élastomères préparés avec les agents de réticulation D6 et HD5.

Elastomères	Températures de Transition de Phase (°C)	
	<i>masse</i>	<i>Film</i>
M1 + 10% HD ₅	-	Tg 7 SmC 84 N 144 I
M1-EO + 10% HD ₅	Tg 5 SmC 67 N 126 I	Tg 7 SmC 53 N 135 I
80% M1 + D6	Tg 4 SmC 46 N 84 I	Tg -1 SmC 48 N 87 I
80% M1-EO + D6	-	Tg -7 N 80 I

Comparé à l'élastomère M1 + 10% HD₅, l'élastomère M1-EO + 10% HD₅ présente une température de transition de phase SmC-N inférieure, alors que les transitions vers l'état isotrope sont pratiquement identiques. La zone de stabilité de la phase nématique est supérieure (l'emploi du monomère M1-EO dans la préparation d'élastomères favorise le caractère nématique de l'élastomère). Il est d'ailleurs assez remarquable de n'obtenir qu'une phase nématique avec l'élastomère M1-EO D6. En effet, il s'agit d'un premier élastomère à chaîne principale présentant uniquement cette phase, correspondant ainsi à un des principaux objectifs de départ du présent projet.

L'efficacité de la réaction de réticulation est proche dans les deux cas, comme cela peut être vu dans le Tableau 3.24, indiquant que le % sol dans l'élastomère est similaire dans les deux cas. Le degré de gonflement de l'élastomère préparé avec M1-EO + 10% HD₅ est inférieur à celui de l'élastomère préparé avec M1 + 10% HD₅, ce qui semble indiquer une réticulation plus efficace du premier matériau.

Tableau 3.24 – Variation du pourcentage massique soluble des élastomères (% sol), du taux de gonflement, q , et de l’anisotropie associée à ce gonflement. Comparaison avec les résultats obtenus pour les élastomères préparés en masse (bulk) et en film.

Elastomères	% sol (<i>bulk</i>)	% sol (<i>film</i>)	α (<i>bulk</i>)	$\alpha_{//}$ (<i>film</i>)	α_{\perp} (<i>film</i>)	anisotropie de gonflement	q (<i>bulk</i>)	q (<i>film</i>)
M1 + 10% HD ₅	16	28	1,5	0,68	3,5	4,1	3,2	8,3
M1-EO + 10% HD ₅	–	28	–	0,58	3,5	5,1	–	7,0
80% M1 + D6	17	51	1,4	1,8	2,9	0,63	2,8	14
80% M1-EO + D6	–	45	–	1,1	2,4	1,2	–	6,2

Les % sol et l’anisotropie de gonflement obtenus pour les élastomères M1 + 10% HD₅ et M1 + D6 préparés en masse sont similaires. Ce n’est pas le cas pour les mêmes élastomères préparés en film. Dans ce cas, les différences sont significatives, et le film de l’élastomère M1 + 10% HD₅ est mieux réticulé que le film de l’élastomère 80% M1 + D6. L’utilisation d’un monomère et d’un agent de réticulation oléfinique donne le matériau le moins réticulé. Comme nous l’avons déjà observé, le monomère M1-EO est plus efficace lors de la polymérisation que le monomère M1 par suite de l’existence de réactions secondaires, auxquelles les oléfines sont sensibles, et qui limitent clairement l’efficacité de la polymérisation et de la réticulation.

Les films des élastomères préparés avec l’agent de réticulation souple (HD₅) sont mieux alignés (anisotropie de gonflement plus élevé) que les films d’élastomères préparés avec l’agent de réticulation rigide (D6). Les élastomères préparés avec l’agent de réticulation rigide sont durs, et donc difficiles à aligner (faible anisotropie de gonflement); de plus ils sont fragiles à cause de la faible réticulation.

Pour les mêmes raisons qu’évoquées plus haut pour les élastomères à chaînes latérales, le matériau gonfle plus dans la direction perpendiculaire à la direction de l’alignement que dans la direction parallèle à la direction de l’alignement.

3.4.2 Etudes thermo-élastiques

3.4.2.1 Films d'élastomères préparés avec l'agent de réticulation souple (HD5) et les monomères M1 et M1-EO

Le comportement élastique d'un élastomère en fonction de la température, essentiel vis à vis des applications de ces matériaux comme actuateurs, est évalué en déterminant la longueur du matériau à chaque température, et par application de différentes charges (Fig. 3.13).

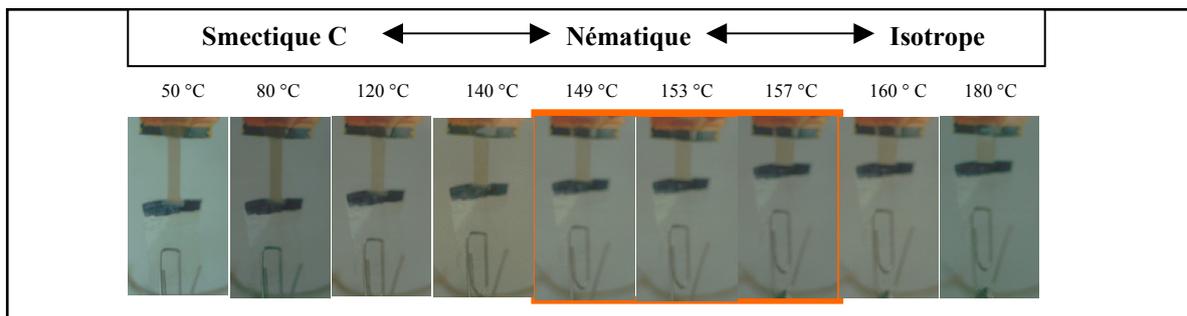


Fig. 3.13 – Variation de la longueur de l'élastomère M1 + 10 % HD₅ en fonction de la température ($T_{NI} = 144^{\circ}\text{C}$).

Une représentation graphique de ces valeurs (Fig. 3.14) permet d'évaluer l'amplitude de l'élongation (par rapport à la longueur minimale, déterminée à l'état isotrope, $L(\text{iso})$) en fonction de la température.

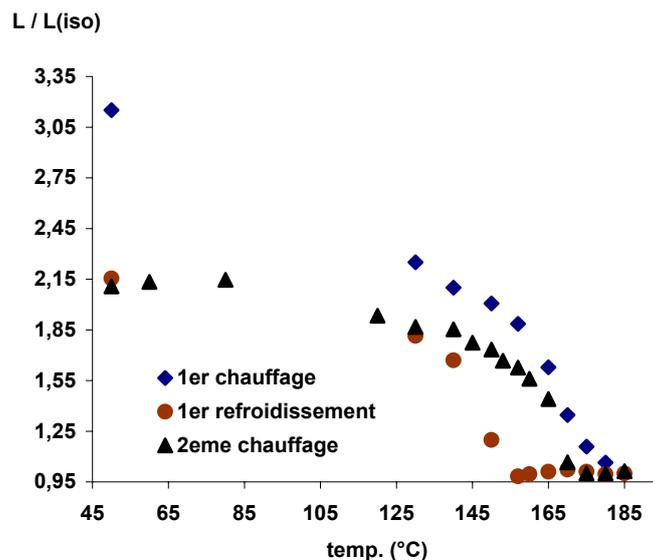


Fig. 3.14 – Elongation de l'élastomère M1 + 10 % HD₅ en fonction de la température, avec application d'une force équivalente à 2,30 kPa. Différence entre le premier et deuxième chauffage ($T_{NI} = 144^{\circ}\text{C}$).

La Fig. 3.14 représente la variation de longueur de l'élastomère M1 + 10% HD₅ soumis à une charge de 2,30 kPa, en fonction de la température et pour deux chauffages et un refroidissement. On voit que la longueur initiale est équivalente à 300% de la longueur dans l'état isotrope après le premier chauffage, mais que la longueur à température ambiante après le premier refroidissement est seulement de 115% de la longueur à l'état isotrope. Nous avons vérifié que la valeur de 115% restait constante pour les cycles chauffage-refroidissement suivants. Ce comportement a été observé pour d'autres élastomères. Cet effet est dû au fait que le matériau comprend une composante élastique et une autre plastique. Seule la partie élastique est réversible, car elle est fixée de façon covalente au niveau des points de réticulation. La composante plastique est due à des interactions physiques entre les chaînes. Ainsi, il est nécessaire de toujours chauffer le matériau dans l'état isotrope avant de faire ce type de mesures, afin de faire disparaître cette irréversibilité liée à la composante plastique du matériau.

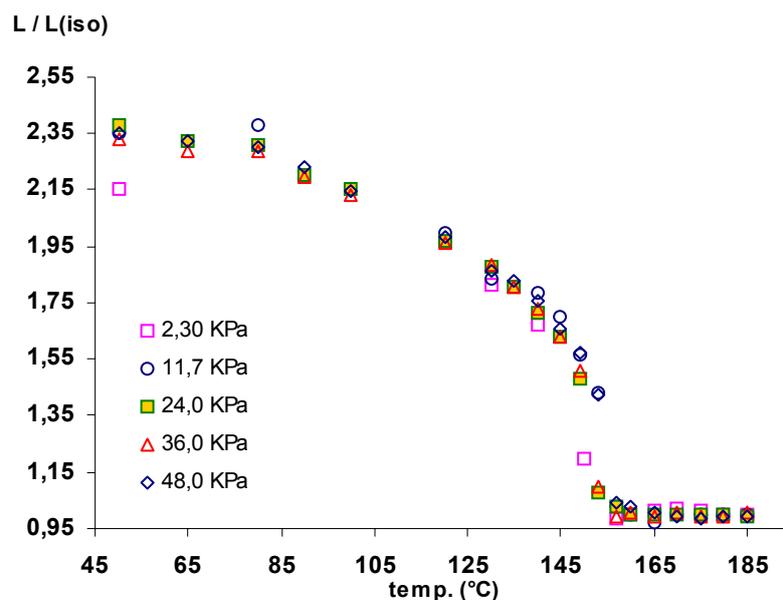


Fig. 3.15 – Variation de l'elongation de l'élastomère M1 + HD₅ en fonction de la température, en refroidissant, et de la force appliquée dans la direction du directeur (2,30; 11,7; 24,0; 36,0; 48,0 kPa) ($T_{SmC-N} = 84^{\circ}C$, $T_{NI} = 144^{\circ}C$).

L'amplitude de l'elongation en fonction de la masse permet d'évaluer la limite de résistance mécanique du matériau. Etant donné que le rapport d'elongation L / L_{iso} ne varie pas, en général, pour un certain intervalle de tension appliquée, cela signifie qu'à partir de ces études on peut déterminer la gamme d'utilisation du matériau, dans laquelle on sait qu'il est

possible d'avoir un comportement cyclique contraction-élongation, indépendant des petites variations dans la tension appliquée.

Nous avons soumis l'élastomère M1 + HD₅ (Fig. 3.15) à des charges de 2,30 kPa à 48,0 kPa, et nous avons vérifié que, dans cet intervalle de charge appliquée, la variation de longueur de l'échantillon avec la température est constante et réversible, de l'ordre de 135 %.

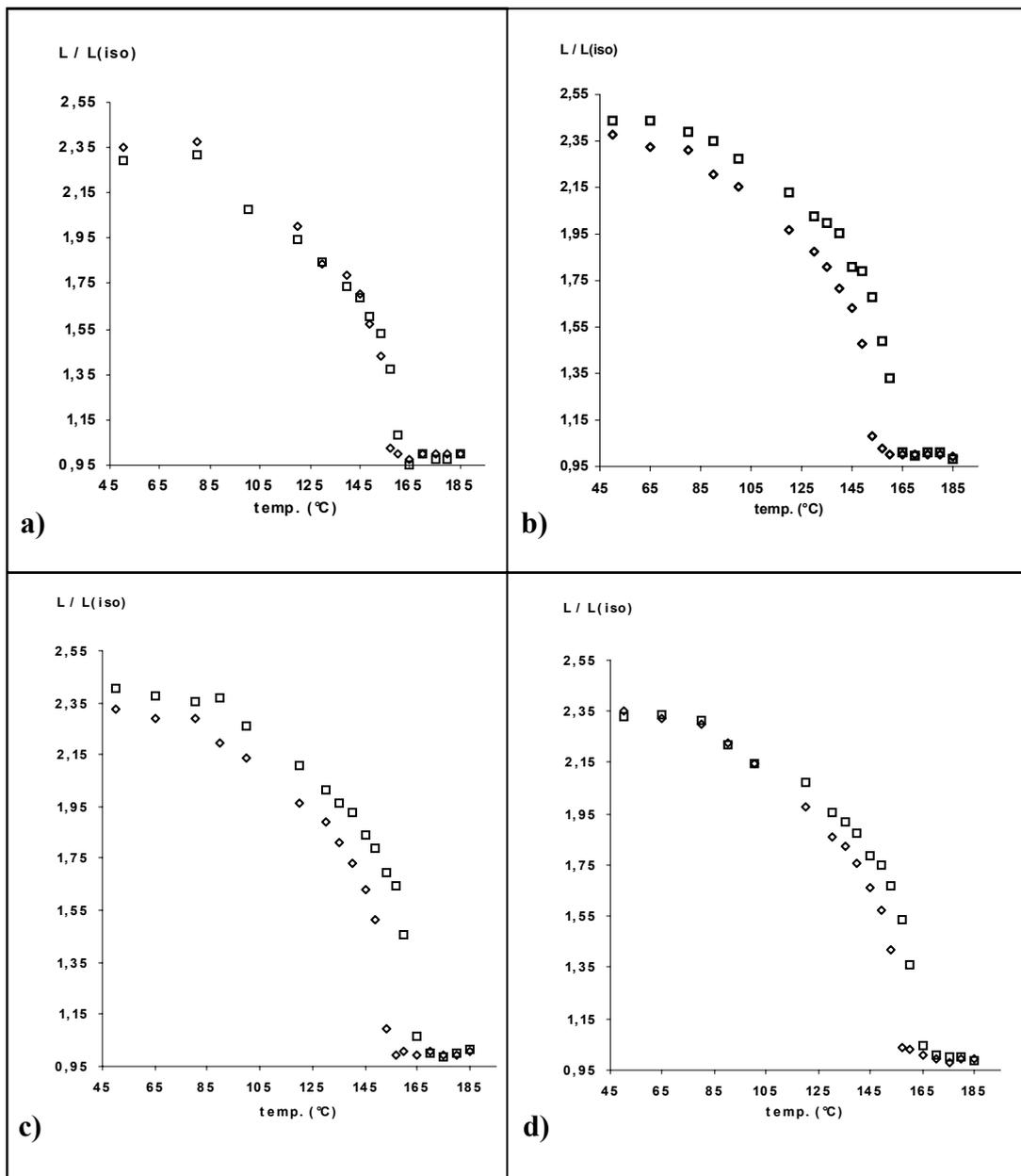


Fig. 3.16 – Elongation de l'élastomère M1 + 10% HD₅ en fonction de la température pour une force appliquée dans la direction du directeur de: a) 11,7 kPa; b) 24,0 kPa; c) 36,0 kPa; d) 48,0 kPa. (□: en chauffant; ◇: en refroidissant).

Nous avons constaté l'existence d'une hystérésis entre mesures réalisées au chauffage et au refroidissement (graphiques de la Fig. 3.16) dans la zone de transition entre la phase

nématique et le liquide isotrope. A notre avis, l'élongation du matériau lors du refroidissement est renforcée par la tension due à la charge. La contraction du matériau au chauffage est, à l'inverse, contrariée par la charge. Comme la variation de température est la force motrice de l'élongation, nous avons besoin d'une température supérieure (ce qui signifie plus d'énergie) pour contracter le matériau et simultanément élever la charge. Cela se traduit par le déplacement du début de la contraction du matériau pour des températures plus élevées. Dans ce graphique (Fig. 3.16), on vérifie que cet effet n'est pas mesurable pour une tension de 11,7 kPa, mais est visible pour des tensions égales ou supérieures à 24,0 kPa. Ce phénomène est décrit par d'autres auteurs^{143,145}. La variation de la tension appliquée sur ce matériau, dans l'intervalle 11,7 – 24,0 kPa, ne conduit pas à des variations de λ_{\max} (longueur maximale d'élongation avant rupture).

La Fig. 3.17 indique que l'élastomère M1-EO + 10% HD₅, soumis à une charge de 14,0 kPa, présente une longueur à la température ambiante supérieur de 135 % à sa longueur dans l'état isotrope. Cette valeur est similaire à celle trouvée pour l'élastomère M1 + 10% HD₅.

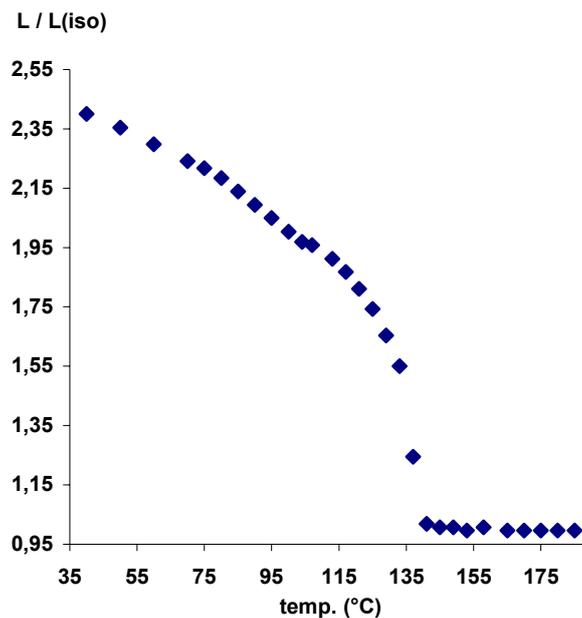


Fig. 3.17 – Elongation de l'élastomère M1-EO + 10% HD₅ en fonction de la température, pour une charge appliquée dans la direction du directeur de 14,0 kPa ($T_{\text{SmC-N}} = 53^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{NI}} = 135^{\circ}\text{C}$).

On peut superposer les graphiques de L / L_{iso} en fonction de la température réduite pour M1 + 10% HD₅ et M1-EO + 10% HD₅. Le graphique tracé en fonction de la température réduite montre qu'ils sont parfaitement superposables. Le graphique tracé en fonction de la température permet de vérifier que l'élastomère M1-EO + 10% HD₅ présente une température

de transition de phase nématique-isotrope inférieure à celle de l'élastomère M1 + 10 % HD₅, comme présenté dans le Tableau 3.23.

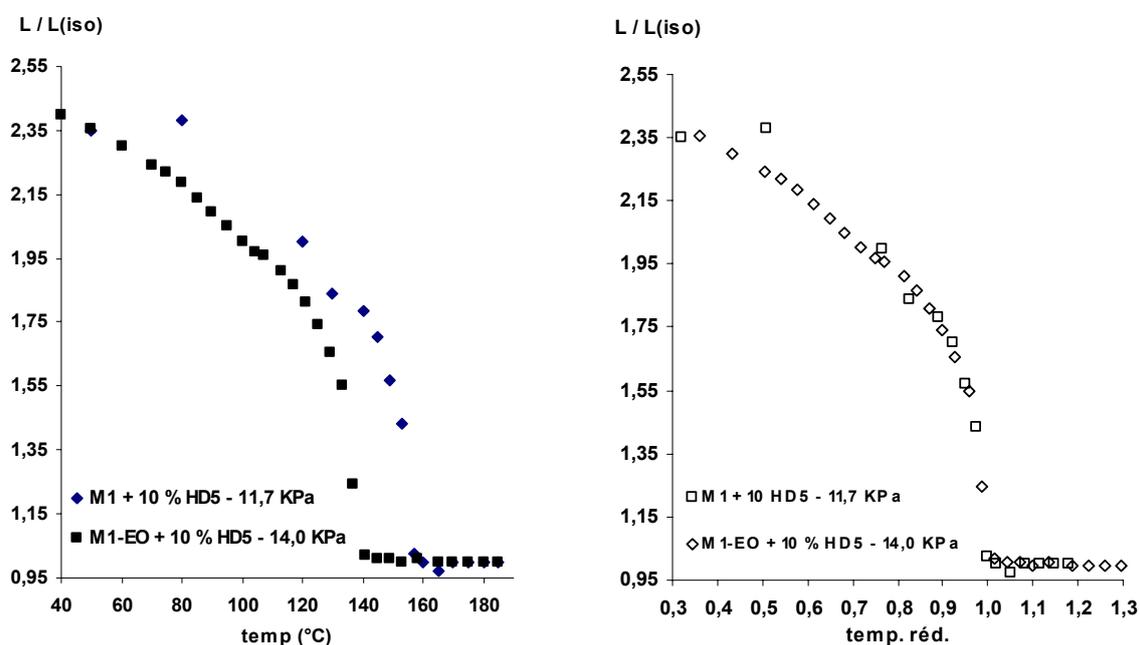


Fig. 3.18 – Graphique comparatif représentant le comportement thermo-élastique des deux élastomères préparés avec HD₅ et les monomères M1 et M1-EO.

Les données précédentes montrent que les élastomères M1 + 10% HD₅ et M1-EO + 10% HD₅ ont un comportement similaire pour des charges similaires, mais que l'élastomère M1-EO + 10% HD₅ permet le même effet à des températures inférieures.

3.4.2.2 Films d'élastomères préparés avec l'agent de réticulation rigide (D6) et les monomères M1 et M1-EO

Ces élastomères présentent un comportement constant après quelques cycles de chauffage-refroidissement, avec une complète superposition des courbes obtenues avec des charges appliquées différentes (Fig. 3.19 et Fig. 3.21). Cependant, ces élastomères présentent des taux d'élongation de l'ordre de 80%, inférieurs à ceux trouvés pour les élastomères préparés avec un agent de réticulation souple (HD₅).

Dans le cas de l'élastomère 80% M1 + D6, il n'existe presque pas d'hystérésis pour la transition nématique-isotrope.

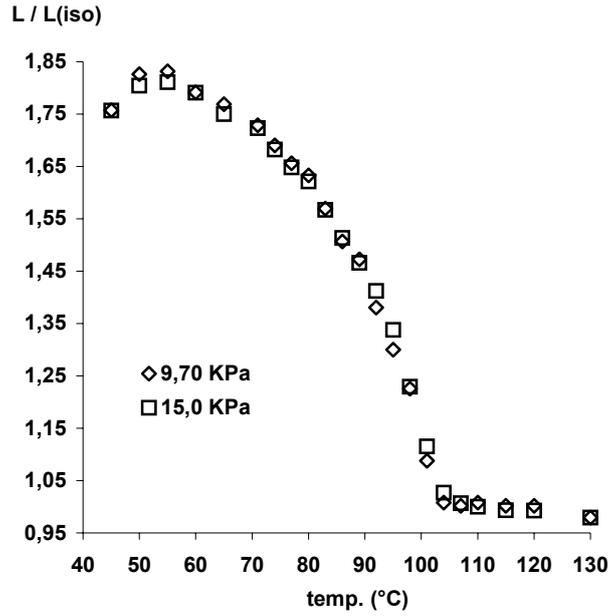


Fig. 3.19 – Comparaison de l'élongation de l'élastomère 80% M1 + D6 en fonction de la température pour deux différentes forces appliquées dans la direction du directeur (9,70 et 15,0 kPa). Données mesurées au refroidissement ($T_{\text{SmC-N}} = 48^\circ\text{C}$, $T_{\text{NI}} = 87^\circ\text{C}$).

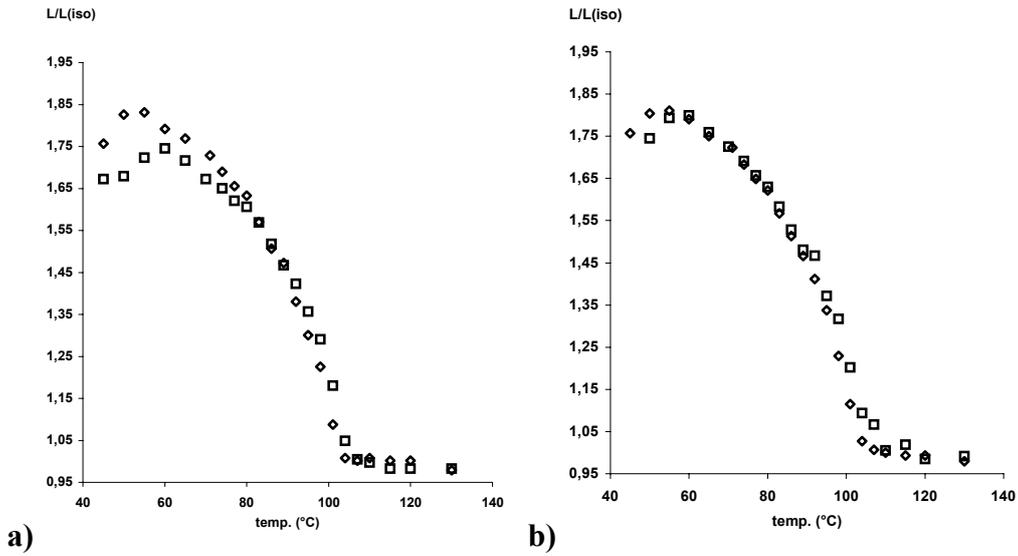


Fig. 3.20 – Elongation de l'élastomère 80% M1 + D6 en fonction de la température pour deux différentes forces appliquées dans la direction du directeur: a) 9,70 kPa; b) 15,0 kPa. (□: en chauffant; ◇: en refroidissant) ($T_{\text{SmC-N}} = 48^\circ\text{C}$, $T_{\text{NI}} = 87^\circ\text{C}$).

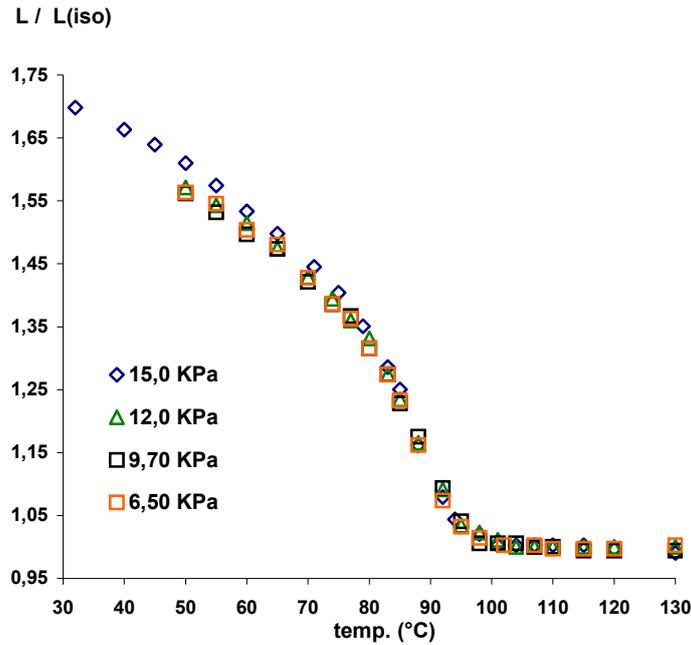


Fig. 3.21 – Comparaison de l'élongation de l'élastomère 80% M1-EO + D6 en fonction de la température pour quatre différentes forces appliquées dans la direction du directeur (6,50; 9,70; 12,0; 15,0 kPa) ($T_{NI} = 80^\circ\text{C}$).

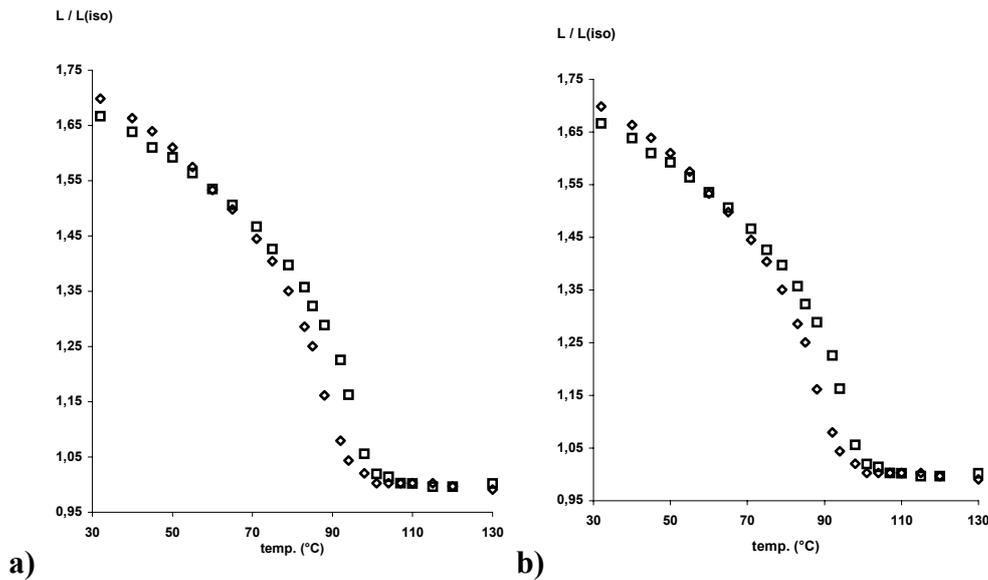


Fig. 3.22 – Elongation de l'élastomère 80% M1-EO + D6 en fonction de la température pour deux différentes forces appliquées dans la direction du directeur: a) 9,70 kPa; 15,0 kPa. (\square : en chauffant; \diamond : en refroidissant) ($T_{NI} = 80^\circ\text{C}$).

L'élastomère 80% M1-EO + D6 présente un comportement différent de celui obtenu pour l'élastomère 80% M1 + D6 dans la zone de transition smectique-nématique. En effet, dans cette zone, pour 80% M1 + D6 on trouve un maximum de $L/L(\text{iso})$ (similaire à celui trouvé pour le cas des élastomères à chaînes latérales présentant une phase SmA, dans la zone de

transition smectique-nématique¹⁷⁶), qu'on ne détecte pas pour l'élastomère 80% M1-EO + D6. Ce pic n'existe pas dans le second cas car l'élastomère 80% M1-EO + D6 ne possède pas de phase smectique mais seulement une phase nématique, comme indiqué par les données de DSC (Tableau 3.23) et confirmé par rayons-X.

Nous observons une hystérésis dans la zone de transition nématique-isotrope, dans les deux courbes déterminées avec des masses différentes (Fig. 3.22). Tajbakhsh et Terentjev¹⁷⁷ ont trouvé, pour un système mixte à chaînes latérales et principales, que plus on augmente la proportion du composant de la chaîne principale de l'élastomère, et plus l'hystérésis est significative.

Les courbes correspondantes aux élastomères 80% M1 + D6 et 80% M1-EO + D6, sous l'action d'une masse appliquée de 15 kPa ne sont pas superposables en fonction de la température réduite (Fig. 3.23).

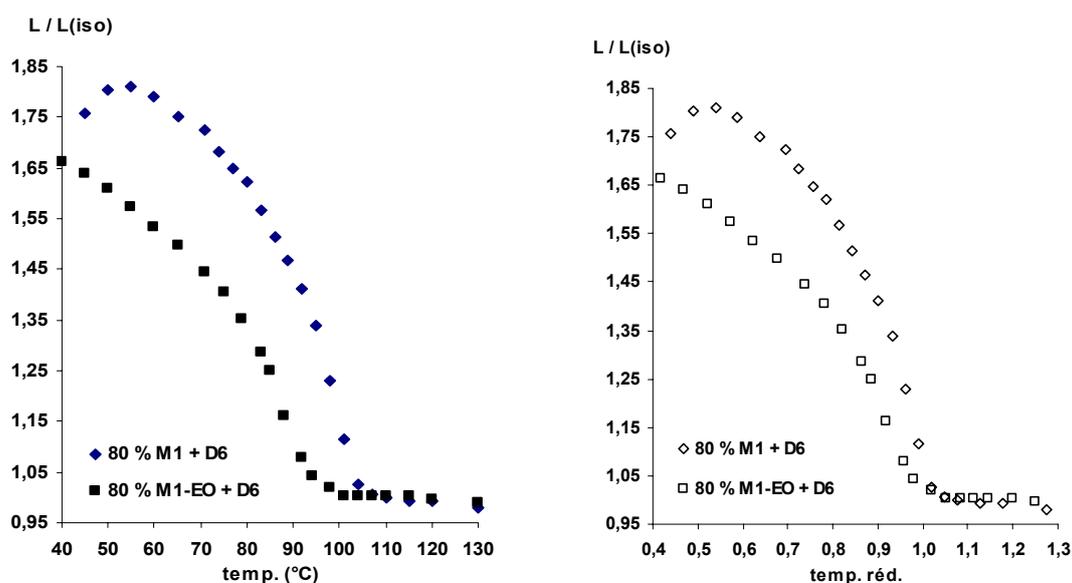


Fig. 3.23 – Comparaison entre le comportement thermo-élastique des deux élastomères préparés avec D6, en refroidissant, pour une charge appliquée de 15,0 kPa.

Comme nous venons de le discuter, la forme des deux courbes est différente, du fait de l'absence de phase smectique pour l'élastomère 80% M1-EO + D6. On vérifie aussi que la température de transition pour l'élastomère préparé avec le monomère 80% M1-EO + D6 est inférieure à celle de l'élastomère 80% M1 + D6, en accord avec ce qui a été trouvé pour les élastomères préparés avec l'agent de réticulation souple HD₅ (Fig. 3.18).

¹⁷⁶ Aßfalg, N.; Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Phys.* (2001), **202**, 794-800

¹⁷⁷ Tajbakhsh, A.; Terentjev, E., *Eur. Phys. J. E* (2001), **6**, 181-188

Dans les deux cas, les élastomères préparés avec un agent de réticulation souple et les élastomères préparés avec un agent de réticulation rigide, les valeurs d'élongation L / L_{iso} déterminées sont supérieures à celles trouvées pour les élastomères à chaînes latérales (15 à 20% d'élongation)^{144,176}, mais considérablement inférieures à celles trouvées pour des systèmes mixtes à chaînes principales et latérales (allant jusqu'à 400 % d'élongation)^{145,177,146}.

Pour augmenter l'amplitude de l'élongation, il faut réduire la fraction d'agent de réticulation utilisé. Pour cela, il faut que la réaction de réticulation soit très efficace et il est maintenant clair que l'incorporation de chaînes longues dans l'élastomère est nécessaire pour augmenter l'amplitude de l'élongation jusqu'à 400 %.¹⁴⁶

3.4.3 Détermination du module de Young pour l'élastomère M1 + D6 dans l'état isotrope

Nous avons calculé le module de Young, E , à partir de la représentation de la variation de la force de résistance à l'étirement en fonction de l'étirement de l'échantillon, la mesure ayant été réalisée à 110°C, dans l'état isotrope (Fig. 3.24).

Il existe une relation linéaire entre la force (stress) et l'étirement (strain), décrit par une équation du premier ordre. La dérivée première de cette équation donne le module de Young (voir chapitre .I, Introduction).

La valeur de E trouvée pour l'élastomère 80% M1 + D6 dans l'état isotrope est de $4,36 \cdot 10^4$ N/m². Cette valeur peut être comparée avec les mesures effectuées par Wermter^{145,146} pour un système mixte à chaînes latérales et principales, comprises entre $2,1 \cdot 10^4$ et $25,2 \cdot 10^4$ (dans ce travail, plus le constituant de la chaîne principale est important, plus le module de Young est élevé).

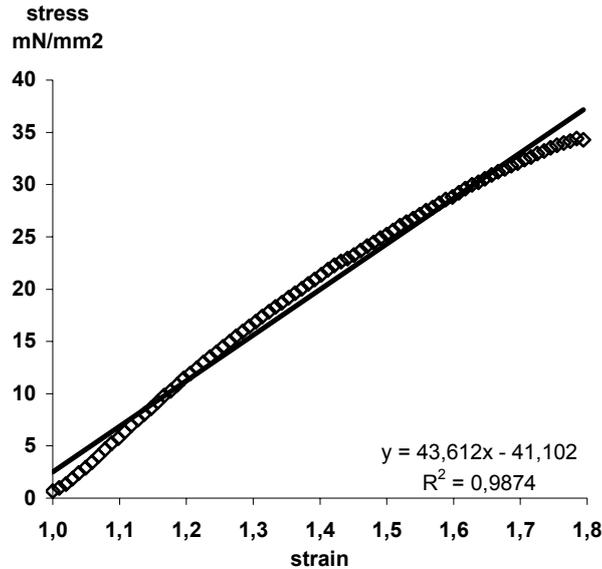


Fig. 3.24 – Etudes de la relation force-étirement (stress-strain) pour l'élastomère 80% M1 + D6 à 110°C.

On sait, par la littérature^{143,145,146,162}, qu'augmenter la température diminue la possibilité de détecter le plateau de *l'élasticité molle*. Ainsi, généralement, ce plateau n'est pas détecté dans la phase isotrope. Cependant, l'inexistence d'un comportement dur peut être dû à d'autres facteurs comme par exemple la deuxième réticulation à température ambiante dans la phase smectique; et l'anisotropie supplémentaire introduite par un agent de réticulation discotique, ce qui rend plus difficile un comportement mou.

La littérature suggère que le comportement élastique d'un élastomère cristal liquide est lié à la manière dont le matériau a été préparé. Un matériau réticulé (on parle de la deuxième réticulation, dans un processus de réticulation en deux étapes) dans la phase nématique présente un comportement plus dur qu'un matériau réticulé dans la phase isotrope^{162,178}. Ainsi, l'élastomère 80% M1 + D6, réticulé dans la phase smectique, présente toujours une anisotropie résiduelle, même dans la phase isotrope, ce qui l'empêche de présenter un comportement mou avant de casser.

Nous n'avons pas pu déterminer le module d'Young pour un élastomère avec l'agent de réticulation souple car sa température de transition vers l'état isotrope est trop élevée.

¹⁷⁸ Küpfer, J.; Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Phys.* (1994), **195**, 1353

3.5 Caractérisation des mésophases par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)

Nous avons caractérisé les mésophases obtenues pour tous ces élastomères par diffraction de rayons X aux petits angles de Bragg, une technique qui permet déterminer l'épaisseur des couches, et l'angle d'inclinaison des mésogènes par rapport à la normale à la couche. Cette technique permet aussi de déterminer une valeur approximative du paramètre d'ordre, S .

3.5.1 Caractérisation par rayons X d'élastomères avec agents de réticulation souples

3.5.1.1 Détermination de l'épaisseur lamellaire et de l'angle d'inclinaison. Influence du degré de méthylation du groupement phényl central

Nous avons obtenu des clichés de rayons X pour les élastomères préparés avec les monomères M0, M1 et M3 et HD₅. Dans l'expérience, le faisceau est orienté dans une direction normale à la direction de l'étirement et normale à la surface du film. Tous les élastomères étudiés présentent un cliché de rayons X de la phase smectique caractérisé par l'existence de quatre pics de Bragg aux petits angles de par et d'autre du méridien et de l'équateur et de deux croissants aux grands angles localisés sur l'équateur (Fig. 3.25). Ce cliché est typique d'une mésophase lamellaire de type SmC, où les mésogènes sont alignés parallèlement dans les couches en faisant un angle avec la normale aux couches (Fig. 3.26). Les deux halos aux grands angles sont bien centrés sur l'équateur, ce qui indique que les mésogènes sont orientés dans la direction de l'étirement, et que le directeur de la phase nématique est parfaitement aligné dans la direction perpendiculaire à la direction du faisceau de rayons X, et parallèle à la surface du film¹⁴⁸. Les quatre pics de Bragg se transforment progressivement lorsque la température augmente en tâches diffuses puis en halos, avec la perte de la structure lamellaire. Les deux halos dans la position équatoriale persistent, indiquant la persistance de l'ordre orientationnel et la présence de la phase nématique.

Nous observons également aux grands angles un halo circulaire diffus qui correspond à l'ordre liquide des groupements siloxanes entre les mésogènes.

Les halos dans la position équatoriale sont plus diffus dans la phase nématique que dans la phase smectique, en accord avec un ordre orientationnel moins prononcé dans la phase nématique.

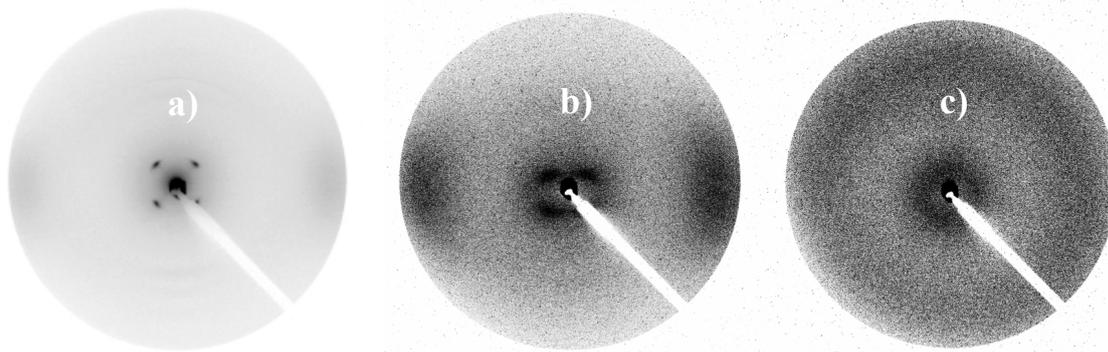


Fig. 3.25 – Clichés de rayons X pour l'élastomère M1+10 % HD₅ dans la phase smectique (35°C; a), nématique (115°C; b), et isotrope (155°C; c). Au centre de a), les quatre pics aux petits angles; dans les bords, deux croissants, au niveau de l'équateur.

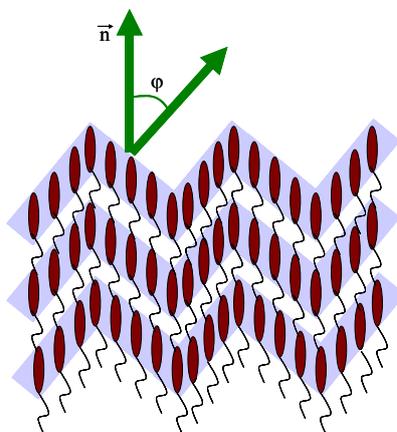


Fig. 3.26 – Organisation des mésogènes en structure lamellaire. Dans ce cas, les lamelles sont inclinées d'un angle ϕ par rapport à la direction d'allongement.

La structure de type chevron (Fig. 3.26) est décrite dans la littérature pour les polymères¹³² et les élastomères¹⁷⁹ à chaîne principale^{137,148} et à chaîne latérale^{180,181}. Terentjev^{182,183} et Warner¹⁸⁴ interprètent l'apparition de cette structure en relation avec le concept *d'élasticité molle*; pendant la déformation, l'élastomère essaie de réduire son énergie élastique suivant un mécanisme de *déformation molle*, mais cela demande une déformation de cisaillement, qui est interdite par la présence de deux points d'attache aux extrémités du matériau. Pour minimiser cette énergie, le matériau adopte une structure en chevron, dans laquelle les lamelles alternent d'orientation. L'énergie élastique diminue par des cisaillements locaux au niveau des lamelles, au lieu d'un cisaillement global.

¹⁷⁹ Read, D.; Duckett, R.; Sweeney, J.; McLeish, T., *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1999), **32**, 2087-2089

¹⁸⁰ Zubarev, E.; Kuptsov, S.; Yuranova, T.; Talroze, R.; Fikelmann, H., *Liq. Cryst.* (1999), **26** (10), 1531-1540

¹⁸¹ Hiraoka, K.; Uematsu, Y.; Stein, P.; Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.* (2002), **203**, 2205-2210

¹⁸² Terentjev, E., *J. Phys.: Condens. Matter* (1999), **11**, R239-R257

¹⁸³ Terentjev, E., *Curr. Op. Coll. Interface Sci.* (1999), **4**, 101-107

¹⁸⁴ Warner, M.; Terentjev, E., *Prog. Polym. Sci.* (1996), **21**, 853-891

Généralement, les observations expérimentales sont interprétées en fonction d'une *élasticité semi-douce*¹⁸⁵: En d'autres termes, on observe une réponse dure, sans changement de la direction du directeur, puis une réponse molle accompagnée de la formation de la structure en chevron, et finalement une réponse dure avec réorientation du directeur dans la direction de l'étirement. Dans le cas des élastomères à chaînes latérales, la largeur de chaque zone dans la structure en chevron diminue avec l'augmentation de la densité de réticulation¹⁷⁵.

Les élastomères préparés avec les monomères dioléfiniques M0, M1 et M3 sont smectiques à 30°C. Nous n'avons pas réussi à orienter l'élastomère M2, sa température de transition étant élevée (36°C) sans rupture de l'échantillon. De toute façon, le degré de méthylation et la symétrie du cœur central ont peu d'influence sur la valeur de l'angle d'inclinaison (Tableau 3.25).

Tableau 3.25– Angle d'inclinaison des lamelles par rapport au directeur, pour la phase smectique à 30°C.

élastomères	Angle d'inclinaison à 30°C (en degrés)
M0 + 10% HD5	51 (<i>en masse</i>)
M1 + 10% HD5	47 (<i>film</i>)
M3 + 10% HD5	52 (<i>en masse</i>)
M3 + 10% HD5	51 (<i>film</i>)

La variation de la périodicité lamellaire en fonction de la température peut être évaluée par diffraction des rayons X aux petits angles. L'intérêt d'une telle étude est de confirmer la nature des phases et les températures de transition des phases. L'épaisseur des lamelles, d , est déterminée à partir de la variation radiale de l'intensité diffractée (Fig. 3.27, pic intense et fin). Le petit pic à $2\theta = 3,5^\circ$ est le pic du premier ordre de la structure lamellaire. Ces pics disparaissent lors de la transition vers la phase nématique pour laisser place à un signal de diffraction intense mais plus large.

¹⁸⁵ Conti, S.; De Simone, A.; Dolzmann, G., *Phys. Rev. E* (2002), **66**, 061710

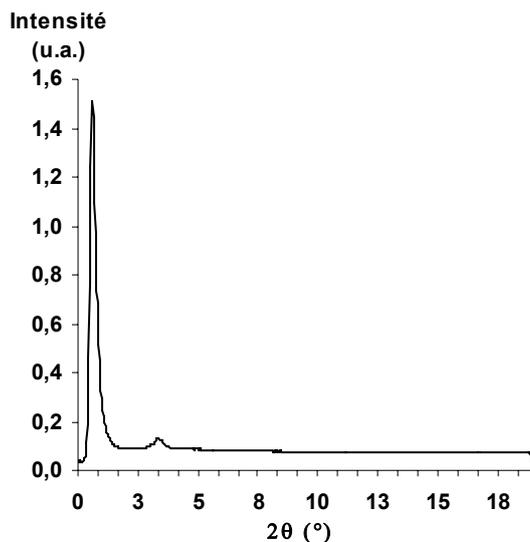


Fig. 3.27 – Diffractogramme de la phase smectique C de l'élastomère M1 + 10% HD5 à 45°C.

Nous avons déterminé la variation de la périodicité lamellaire de l'élastomère M1 + 10% HD₅ dans l'intervalle de température de 35 à 145°C (Tableau 3.26), et avons confirmé que l'épaisseur des lamelles est pratiquement constante dans tout le domaine de stabilité de la phase smectique (jusqu'à 85°C), avec une valeur voisine de 25 Å. Cette valeur est inférieure à celle obtenue ($d = 33,7$ Å) par Rousseau¹³⁷ pour des élastomères préparés avec un monomère M0 avec des chaînes C₅ et l'agent de réticulation tetrakis(vinyl diméthylsiloxyl)silane. Cependant, la valeur de 25 Å est similaire à celles trouvées pour les polymères préparés avec le monomère M0 avec des chaînes C₅ (24 à 27 Å)¹³².

L'épaisseur des lamelles est inférieure à la longueur moléculaire totale comprenant le segment espaceur et le monomère par suite de l'inclinaison dans la phase smectique. Ainsi, si on considère que la longueur de l'unité de répétition, dans l'élastomère, a une valeur de 34 Å, et que les mésogènes sont inclinés de 45° dans les couches, on trouve une épaisseur théorique de 24 Å, proche de la valeur expérimentale de 25 Å.

Au delà de 85°C, la raie fine correspondante à la périodicité smectique devient beaucoup plus large, permettant toujours de déterminer une épaisseur moyenne de lamelles avec toutefois une incertitude importante. En fait, cet élargissement de raie correspond à l'établissement de l'ordre nématique (groupes cybotactiques).

Tableau 3.26 – Variation de la périodicité lamellaire avec la température pour le monomère M1 + 10% HD₅.

Températures (°C)	Distance de Bragg (Å°)
35	25,2
45	25,2
55	25,1
65	25,2
75	25,1
85	25,1
95	26,6
105	26,6
115	27,1
125	27,5
135	27,5
145	28,2

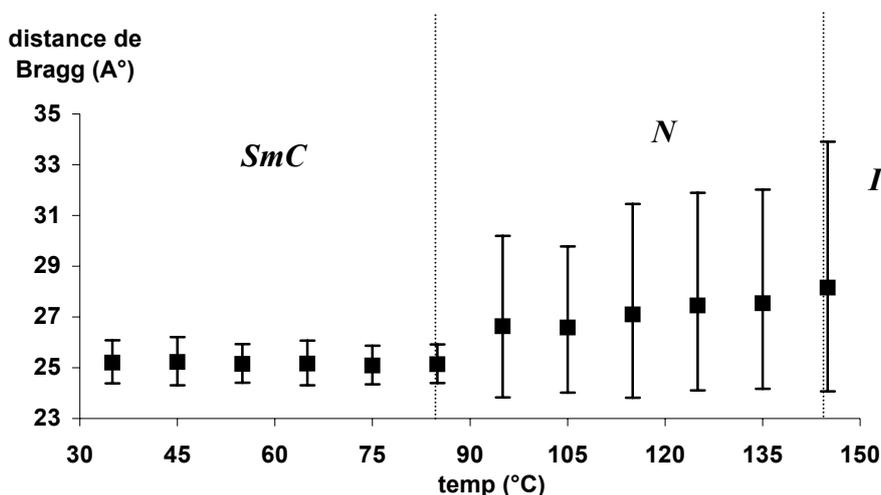


Fig. 3.28 – Variation de la distance de Bragg en fonction de la température.

L'inclinaison des mésogènes peut être déduite à partir de l'angle d'inclinaison des pics de diffraction par rapport à la direction d'allongement. Celui-ci décroît légèrement à mesure que la température augmente, comme représenté dans la Fig. 3.29. Cet effet s'explique facilement par l'aire latérale, S , plus grande qui est disponible pour les mésogènes par suite de la dilatation thermique ($S = l/\cos\phi$, où l est la longueur moléculaire et S l'aire moléculaire). A partir d'un certain angle ($> 45^\circ$), les lamelles sont détruites et laissent place à la phase nématique, la présence des groupes cybotactiques rendant compte de la destruction progressive des lamelles.

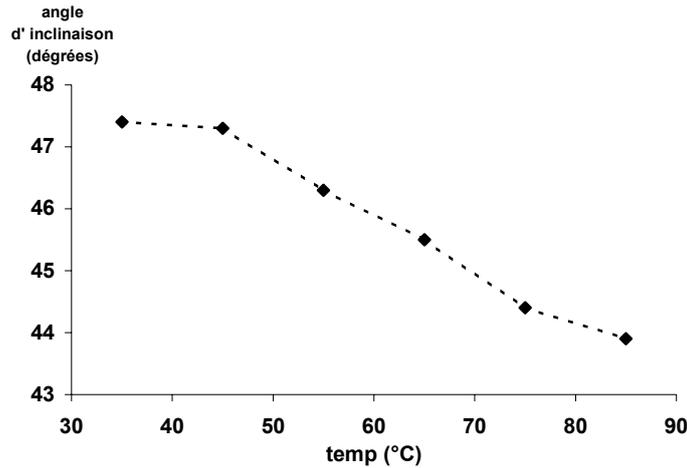


Fig. 3.29 – Variation de l'angle d'inclinaison en fonction de la température pour la phase smectique (élastomère M1 + 10% HD₅).

3.5.1.2 Variation de l'ordre du système en fonction de la température. Vérification des zones de stabilité et des zones de transition des phases

L'existence d'une structure lamellaire se manifeste sur un cliché de rayons X par des pics de diffraction aux petits angles, dans un rapport 1:2:3... L'orientation du mésogène est défini par les halos diffus aux grands angles. La transition de la phase smectique vers la phase nématique implique la disparition de l'ordre positionnel, et une représentation graphique de la variation avec la température du rapport de l'intensité maximale entre les petits angles et les grands angles permet de déterminer les températures de transition de phase avec précision.

La Fig. 3.30 présente les graphiques pour la variation radiale des intensités aux petits angles et grands angles pour les phases smectique, nématique et isotrope. Ces graphiques ont été obtenus après normalisation de l'intensité pour les petits et grands angles de telle sorte que les lignes de base soient superposables.

Pour la phase smectique, l'intensité aux petits angles est plus élevée que l'intensité aux grands angles (prépondérance de l'ordre positionnel). Pour la phase nématique, c'est l'intensité aux grands angles qui prédomine, due à la perte d'ordre positionnel. Pour l'état isotrope, il n'y plus d'ordre (positionnel et orientationnel) à longue distance: le rapport des intensités est unitaire. Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus par Donnio *et al*¹⁴⁸ pour un système similaire.

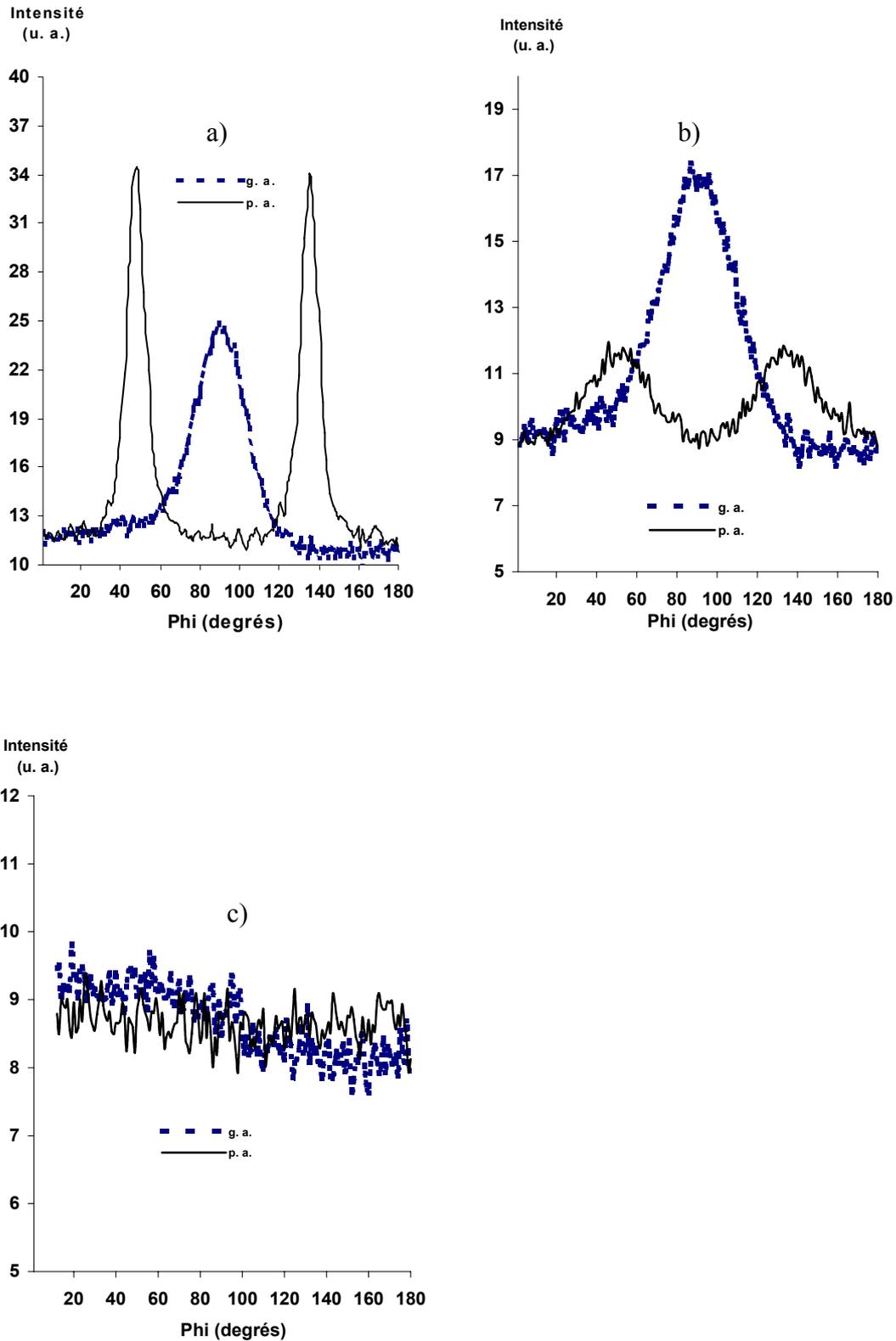


Fig. 3.30 – Intensité des réflexions observées aux petits angles (p.a.) et grands angles (g.a.) (élastomère M1 + 10% HD₅): a) SmC (45 °C); b) N (95 °C); c) I (155 °C).

Le rapport de l'intensité aux petits angles et grands angles est stable dans l'intervalle de température de la phase smectique (Fig. 3.31). La représentation graphique de la variation de ce même rapport permet de constater une diminution significative de la valeur obtenue entre 85°C et 95°C, ce qui indique une transition de phase et coïncide parfaitement avec la température de transition SmC – N déterminée par DSC (84°C). Le graphique de la Fig. 3.31 a été obtenu après normalisation des valeurs.

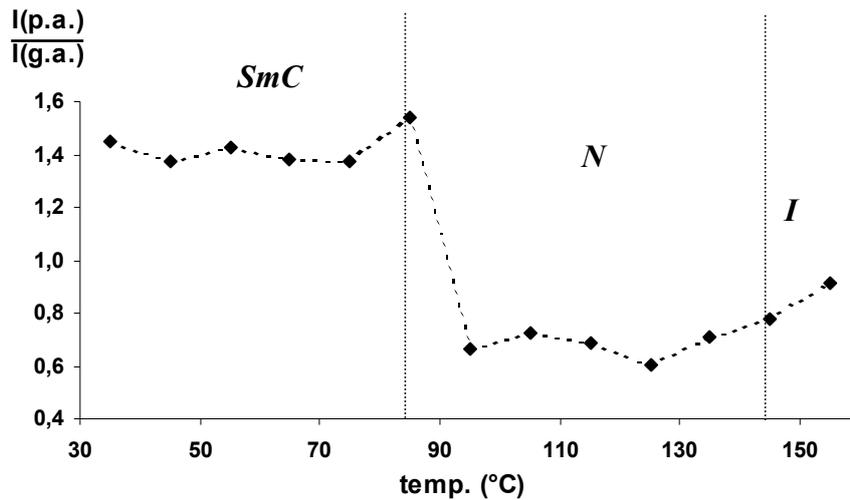


Fig. 3.31 – Variation du rapport des intensités des petits angles (p.a.) vs. grands angles (g.a.) en fonction de la température, à partir des valeurs normalisées à l'isotrope.

On peut estimer la variation du paramètre d'ordre à partir de l'analyse des clichés de rayons X bidimensionnels. Le paramètre d'ordre, S , peut être calculé à partir de l'équation:

$$S = \frac{3\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1}{2} \quad (3.1)$$

Pour cela, on définit $I(\alpha)$, l'intensité en fonction de l'angle α , où α est l'angle par rapport au directeur n , la direction des zones polaires dans le cliché. Pour évaluer $I(\alpha)$, nous avons ajusté I versus α par une distribution Lorentzienne aux grands angles. L'équation de la distribution Lorentzienne est¹⁸¹:

$$I(\alpha) = \frac{I_0 \omega}{\omega + (\alpha - \alpha_0)^2} \quad (3.2)$$

où ω est la largeur du pic à mi hauteur, I_0 la valeur de l'intensité pour l'angle α_0 (l'angle auquel l'intensité est maximale). Ces valeurs sont obtenues directement du graphique de I vs α réalisé à chaque température.

Pour calculer $\langle \cos^2 \alpha \rangle$, nous avons intégré $I(\alpha)$ versus α , en utilisant l'équation¹⁸⁶:

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\alpha) \sin(\alpha) \cos^2(\alpha) d\alpha}{\int_0^{\pi/2} I(\alpha) \sin(\alpha) d\alpha} \quad (3.3)$$

Ainsi, nous avons pu déterminer la valeur du paramètre d'ordre pour chaque température.

La Fig. 3.32 représente la variation du paramètre d'ordre en fonction de la température pour l'élastomère M1 + 10 % HD₅. Le paramètre d'ordre décroît lorsque la température augmente. Cela est dû aux fluctuations thermiques, qui contribuent à augmenter la déviation moyenne face à la direction du directeur. Dans la phase smectique jusqu'à 85°C, le paramètre d'ordre est quasiment constant avec une valeur voisine de 0,6. Puis la valeur du paramètre d'ordre diminue régulièrement dans la phase nématique. Proche de la transition vers l'isotrope, la valeur diminue d'une manière abrupte, devenant presque nulle. Toutefois cette valeur reste non nulle par suite de l'ordre imposé par les points de réticulation¹⁸¹.

La valeur obtenue pour le paramètre d'ordre, 0,66 à 35°C, est proche de celles trouvées dans la littérature pour des élastomères à chaînes latérales, dans la phase smectique A (0,68¹⁸¹, 0,73¹⁴⁴ et 0,8¹⁷⁶, 0,6¹⁸⁷), pour des élastomères mixtes (0,8¹⁴⁶) et pour des élastomères à chaînes principales (0,8¹⁴⁸, 0,73 à 0,78¹⁴⁵ et 0,7 à 0,8¹⁴³). Ces valeurs quelque peu similaires ne semblent pas dépendre significativement de la position d'insertion du mésogène dans la chaîne, ou de la nature de la phase (SmA, SmC ou N), mais plutôt de la facilité à orienter l'échantillon et donc de la nature du système (chaînes latérales / chaînes principales).

¹⁸⁶ Ortiz, C.; Wagner, M.; Bhargava, N.; Ober, C.; Kramer, E., *Macromolecules* (1998), **31**, 8531-8539

¹⁸⁷ Li, M.-H.; Keller, P.; Yang, J.; Albouy, P.-A., *Adv. Mater.* (2004), **16** (21), 1922-1925

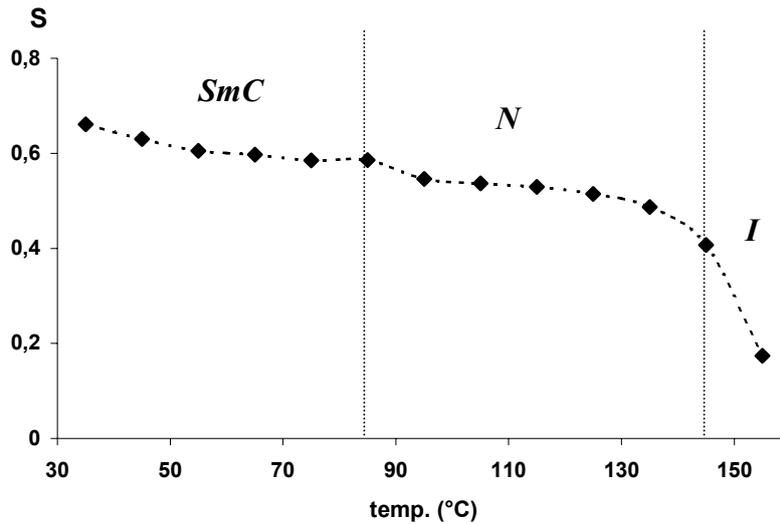


Fig. 3.32 – Variation du paramètre d'ordre en fonction de la température (SmC: phase smectique; N: phase nématique; I: phase isotrope.).

3.5.2 Caractérisation par rayons X d'élastomères avec agents de réticulation rigides

Même si les matériaux obtenus en masse sont des polydomaines, il est possible de les orienter, ce qui permet au moins de déterminer la nature des phases et de les caractériser. Nous avons essayé deux méthodes différentes pour aligner les élastomères: l'alignement dans la phase smectique (température ambiante), et l'alignement dans l'état isotrope, par l'application d'une charge. Malheureusement, ce phénomène n'est pas réversible. C'était attendu, vu que pour obtenir un monodomaine stable, il faut réaliser une deuxième réticulation après alignement.

Pour orienter, à température ambiante, les élastomères préparés en masse, un morceau d'élastomère (gel), est frotté entre deux plaques de verre, jusqu'à l'obtention d'un matériau sous forme cylindrique. C'est l'étirement du matériau par ce processus qui permet son orientation à l'échelle de quelques heures.

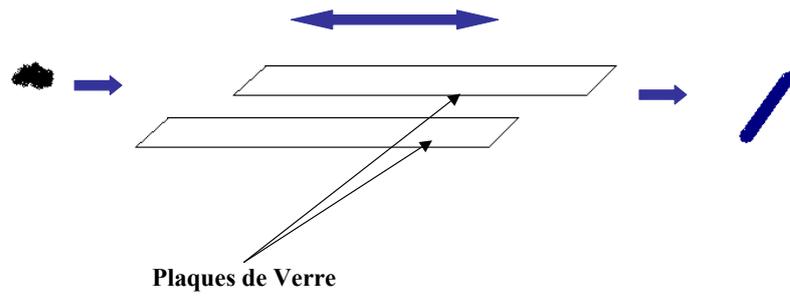


Fig. 3.33 - Méthode pour orienter des élastomères préparés dans le volume.

Par cette méthode, il est possible d'obtenir des clichés faiblement orientés, comme on peut le constater avec les clichés suivants, obtenus avec l'élastomère 80% M1 + L3.

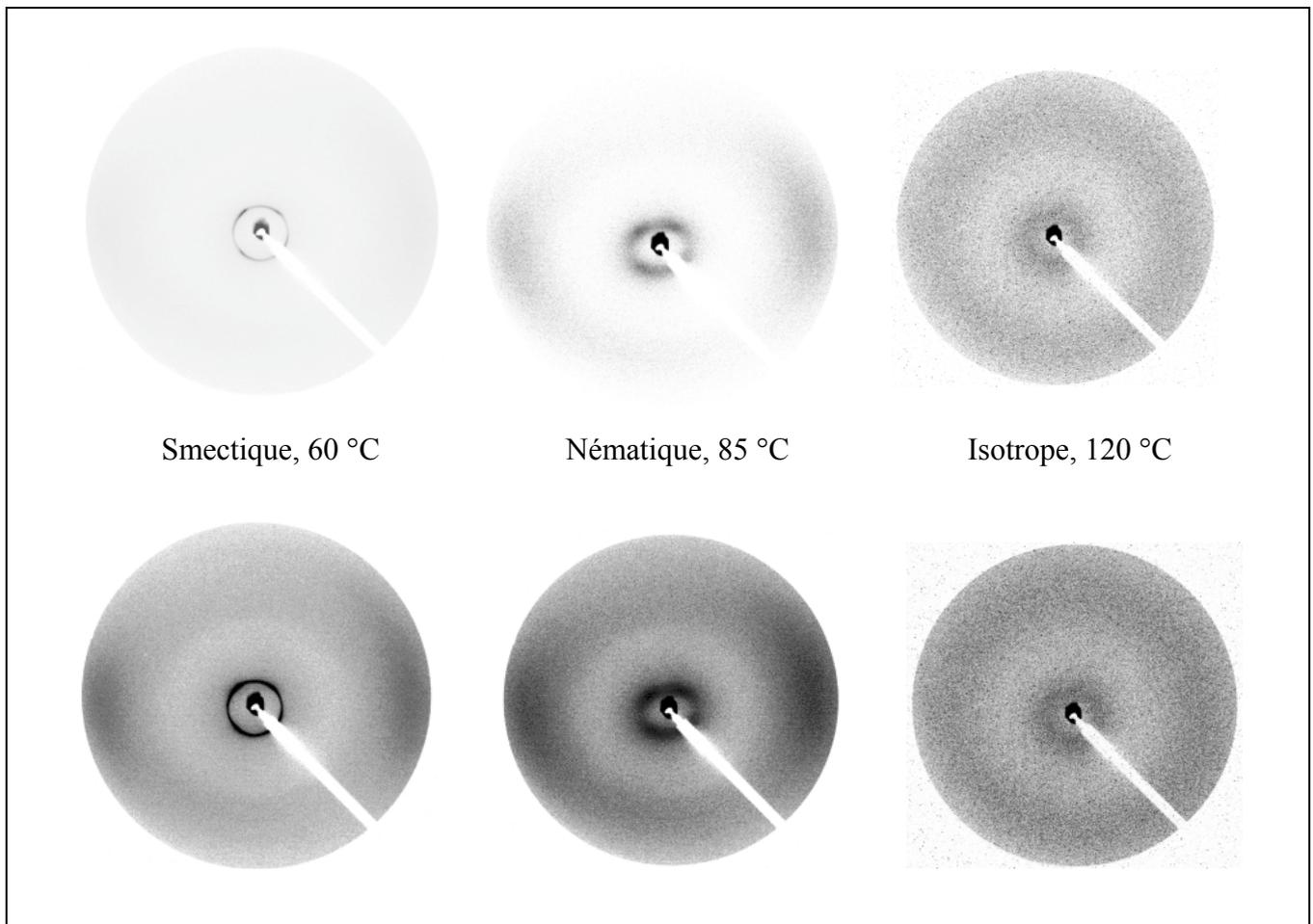


Fig. 3.34 – Clichés de diffraction de rayons X aux petits angles dans les différentes phases de l'élastomère 80% M1 + L3 après alignement dans la phase smectique.

Il est possible d'orienter les élastomères préparés en masse, par étirement dans l'état isotrope sous l'effet d'une charge. Cette méthode permet d'obtenir des clichés avec une bien

meilleure orientation que celle obtenue avec la méthode précédente. Dans les clichés suivants, obtenus pour l'élastomère 80% M1 + L4, on peut constater la bonne orientation des matériaux, mais également que le phénomène n'est pas réversible, étant donné que le cliché pour la phase smectique obtenu lors de la première montée présente une orientation bien supérieure à celle présentée par le cliché de la phase smectique après la descente de température.

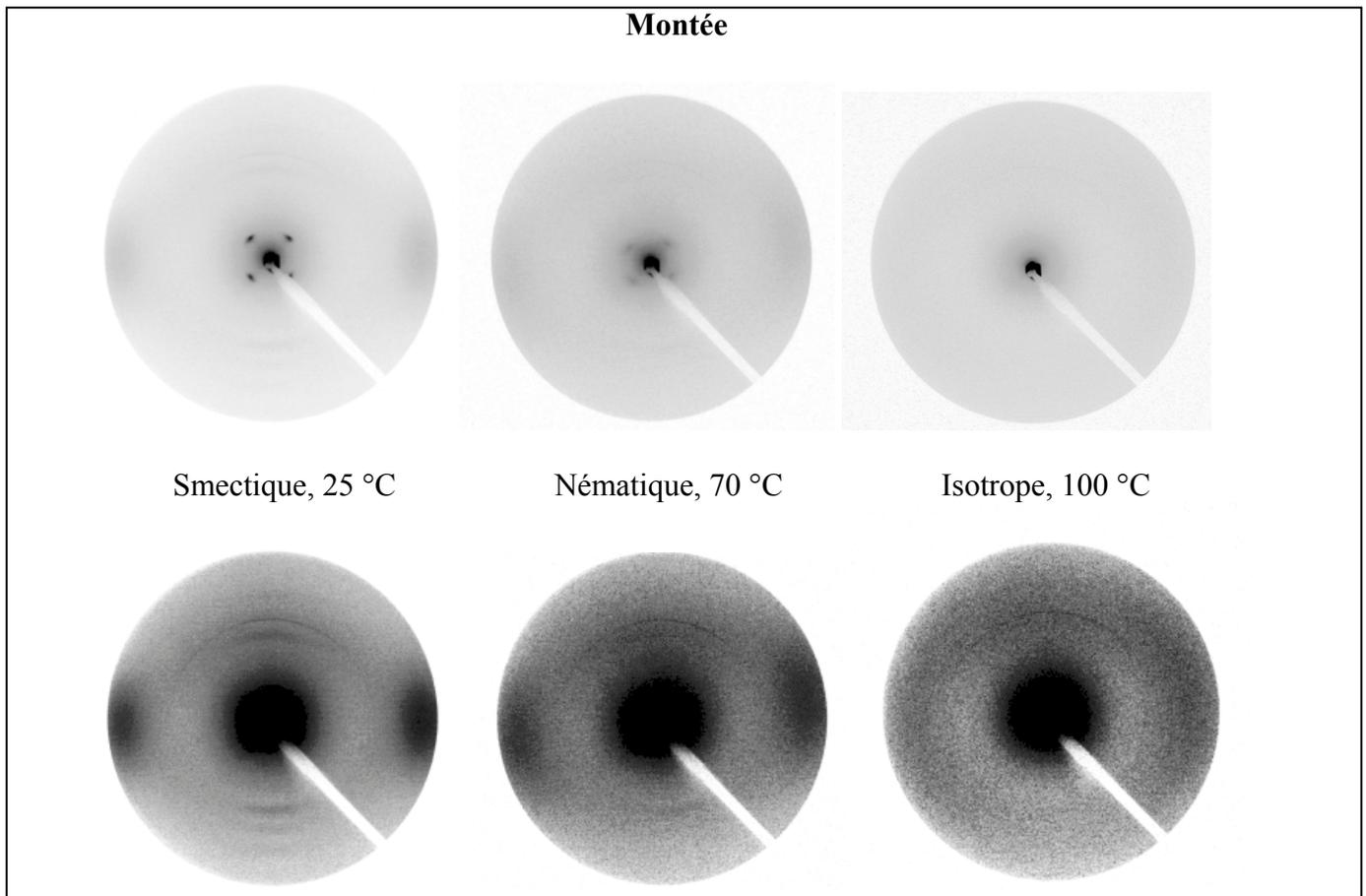


Fig. 3.35 – Clichés de diffraction de rayons X aux petits angles dans les différentes phases de l'élastomère 80% M1 + L4 en chauffant (la montée en température a été réalisée après avoir étiré l'échantillon dans l'isotrope et laissé refroidir).

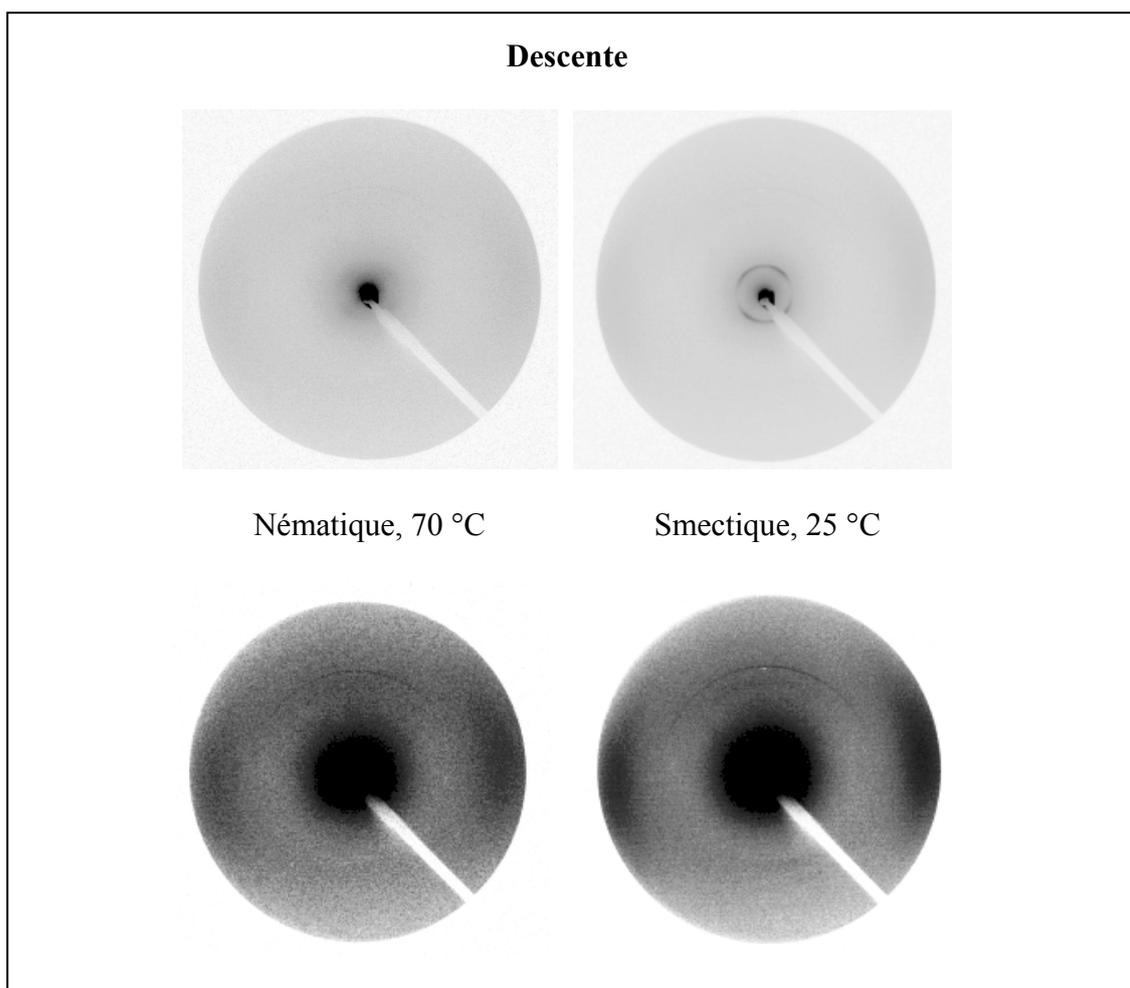


Fig. 3.36 – Clichés de diffraction de rayons X aux petits angles dans les différentes phases de l'élastomère 80% M1 + L4 au refroidissement.

4 Conclusions

Dans le travail que nous venons de présenter, nous nous sommes attachés à préparer des élastomères à chaînes principales, peu étudiés jusqu'ici, dans le but d'obtenir des matériaux présentant des taux d'élongation très élevés, en tout cas plus élevés que ceux à chaînes latérales qui ont fait l'objet de nombreuses études jusqu'ici. Nous avons donc préparé des élastomères à chaînes principales avec des agents de réticulation souples et rigides anisotropes, par hydrosilylation d'oléfines en une étape, pour obtenir des monodomains stables, et d'autre part étudier leurs propriétés mésomorphes et élastiques. Plusieurs objectifs étaient ciblés au cours de cette étude, à savoir étudier principalement l'influence de la nature et de la concentration de l'agent de réticulation, et du degré de méthylation du noyau central du monomère sur les propriétés du matériau.

Dans une première étape, nous avons préparé des élastomères dans le volume avec des monomères dioléfiniques, en utilisant des agents de réticulation souples et rigides de différentes géométrie et multiplicité. La géométrie et la rigidité de l'agent de réticulation a une influence sur la stabilité des phases mésomorphes: par exemple, les températures de transition de phase des élastomères préparés avec des agents de réticulation linéaires sont supérieures à celles des élastomères préparés avec des agents de réticulation discotiques d'une part, et l'utilisation d'agents de réticulations rigides permet de baisser les températures de clarification d'autre part. Nos analyses corroborent la théorie indiquant que l'utilisation d'agents de réticulation avec un cœur flexible permet d'obtenir des élongations supérieures à celles obtenues avec des agents de réticulation rigides. L'utilisation d'agents de réticulation de multiplicité élevée permet d'obtenir des élastomères mieux réticulés (avec des % sol faibles). Cependant, ces matériaux présentent des élongations limitées, en comparaison des matériaux préparés avec des agents de réticulation à faible multiplicité.

D'autre part, ces études préliminaires effectuées avec ces élastomères préparés en masse confortent l'idée d'un couplage entre la géométrie de l'agent de réticulation et la géométrie du monomère mésogène utilisé. Les élongations obtenues à partir des élastomères préparés avec des agents de réticulation linéaires sont supérieures à celles obtenues avec des élastomères portant des agents de réticulation discotiques.

Nous avons aussi étudié l'effet de la géométrie du cœur des monomères mésogènes sur la solubilité et sur le comportement mésomorphe des polymères et élastomères, et nous avons ainsi vérifié que les coeurs symétriques contribuent à l'établissement de phases mésomorphes plus stables (T_{SmC-N} et T_{N-I} plus élevés) dans les cas polymères et élastomères faiblement réticulés. Les propriétés structurales des phases smectiques C sont peu changées, avec en

particulier une inclinaison des groupes mésogènes dans les lamelles pratiquement identique quelque soit le cas. Cependant les monomères symétriques sont moins solubles, rendant difficile leur utilisation dans la préparation de ces matériaux en solution concentrée.

Nous avons enfin déterminé l'effet de la densité de réticulation sur les propriétés des élastomères, et nous avons montré qu'il existe des limites minimale et maximale au delà desquelles l'utilisation d'un agent de réticulation devient nettement moins efficace. Par exemple, l'élastomère préparé avec M1 présente une transition vitreuse qui ne varie pratiquement pas avec le degré de réticulation, mais par contre les températures de transition de phase (T_{SmC-N} et T_{N-I}) augmentent considérablement avec la densité de réticulation. Ainsi, augmenter le degré de réticulation contribue à augmenter significativement le domaine d'existence de la phase smectique C, ce qui peut présenter un intérêt pour certaines applications thermomécaniques de ces matériaux.

Néanmoins, malgré l'ensemble des résultats obtenus et cités ci-dessus, la préparation d'élastomères avec les monomères dioéfiniques a montré ses limitations. En effet, les degrés de polymérisation se sont révélés plutôt faibles (inférieurs à 25), le %sol s'est révélé dans certains cas trop élevé, et enfin la réaction en une seule étape (entre les monomères, le TMDS et l'agent de réticulation) n'a pas semblé favoriser l'obtention de matériaux à haute masse molaire. C'est pourquoi dans une deuxième partie, nous avons élaboré une deuxième approche en tentant de résoudre les problèmes limitant la réaction de polymérisation. Nous avons identifié l'isomérisation de la double liaison oléfinique comme étant la principale limitation à l'obtention de DP's élevés, surtout dans le cas des réactions longues et utilisant des températures élevées. Pour surmonter ce problème, nous avons élaboré un nouveau monomère où les doubles liaisons terminales sont séparées du reste de la chaîne aliphatique par un hétéroatome, en l'occurrence un atome d'oxygène dans notre cas. De nouveaux polymères et élastomères ont alors pu être préparés, et cette approche semble très prometteuse.

Dans une troisième partie, nous avons préparé des films d'élastomères mésomorphes avec des agents de réticulation souples et rigides afin de comparer leur influence sur les propriétés élastiques de ces matériaux. A notre connaissance, les travaux réalisés sur les élastomères n'ont, jusqu'à présent, été effectués que sur des matériaux préparés avec des agents de réticulation souples ou ponctuels. Nous avons aligné ces élastomères et nous avons obtenu des monodomains stables, présentant des cycles d'élongation-contraction en fonction de la

température parfaitement réversibles. Les élastomères monodomains préparés avec un agent de réticulation souple (HD₅) présentent des élongations (L / L_{iso}) de 135 %, supérieures à celles obtenues pour les élastomères monodomains préparés avec un agent de réticulation rigide (D6), de l'ordre de 80%. Cependant, les températures de transition de phase (et plus précisément la T_{N-I}) des élastomères préparés avec l'agent de réticulation rigide sont inférieures aux températures de transition de phase des élastomères préparés avec un agent de réticulation souple. Nous avons aussi montré que l'utilisation d'un agent de réticulation discotique et rigide, de géométrie différente de celle des monomères, calamitique, contribue à déstabiliser la phase smectique au point que dans le cas de l'élastomère 80 % M1-EO + D6, seule la phase nématique est présente.

Si ce travail a permis de montrer que des élastomères à chaînes principales pouvaient être obtenus en utilisant des agents de réticulation de différente géométrie et multiplicité et qu'ils présentaient des monodomains mésomorphes stables sur de larges domaines de température et des hautes valeurs d'élongation, il n'en reste pas moins qu'un certain nombre de points restent à approfondir et à étudier en détail, comme le rôle précis du couplage entre la géométrie de l'agent de réticulation et celle du monomère mésogène, ou bien quel pourrait être l'efficacité de nouveaux monomères avec d'autres hétéroatomes dans la réaction de polymérisation. Ces questions qui découlent tout naturellement des résultats que nous avons présentés appellent donc le développement d'autres études systématiques pour optimiser la préparation et les propriétés élastiques résultantes de ces élastomères qui apparaissent comme étant des matériaux souples à haute performance. Comme autre perspective, il serait aussi intéressant de développer la préparation d'élastomères mésomorphes contenant des métaux apportant ainsi au matériau des propriétés supplémentaires intrinsèques à la présence d'un métal en son sein.

5 Partie expérimentale

5.1 Spécifications des produits et équipements

5.1.1 Réactifs

Réactifs		Spécifications
Nom	Abréviation	
4-hydroxybenzoate de méthyle	–	Aldrich, 99 %
5-bromo-1-pentène	–	Aldrich, 95 %
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carlo Erba, 97 %
Triphénylphosphine	PPh ₃	Acros, 99 %
5-hexénol	–	Acros, 99 %
Azodicarboxylate de diisopropyl	DIAD	Acros, 94 %
Hydroquinone	–	Fluka, 99 %
4-Diméthylaminopyridine	DMAP	Alfa Aesar, 99 %
N,N-dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Lancaster, 99 %
Méthyl-hydroquinone	–	Aldrich, 98 %
2,3-diméthyl-hydroquinone	–	Aldrich, 99 %
2,3,5-triméthyl-hydroquinone	–	Aldrich, 97 %
Complexe platine (0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetraméthylsiloxane, ~ 2 %	Pt (Karstedt), ~ 2 %	Aldrich, solution 0,10 M en xylene
Complexe platine (0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tétraméthylsiloxane, 3 %	Pt (Karstedt), 3 %	ABCR, 3-3,5 % en polydiméthylsiloxane terminé en vinyle
Tétraméthylsiloxane	TMDS	Aldrich, 97 %
Pentaméthylcyclopentasiloxane	HD ₅	Wacker-Chemie, > 97 %
Chlorure de <i>tert</i> -butyldiméthylsilane	TBDMSCl	Acros, 98 %
Imidazole	–	Fluka, > 99,5 %
Etain	Sn	Aldrich, > 99,5 %
Catalyseur Pd / C	Pd	Lancaster, 10 %
Fluorure de tétrabutylammonium	TBAF	Acros, > 98 %

Réactifs		Spécifications
Nom	Abréviation	
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Normapur, 96,2 %
Pentaérythrol	–	Acros, 98 %
Phloroglucinol anhydre	–	Lancaster, 98 %
4-benzyloxyphénol	–	Lancaster, > 98 %
Acide 4-benzyloxybenzoïque	–	Alfa Aesar, 98 %
Ether vinylique de 4-hydroxybutyle	HBVE	BASEF, 99 %
Acide chlorhydrique	HCl	Normapur, 37 %
Tetravinylcyclotetrasiloxane	TVTS	ABCR
Hyposulfite de sodium	Na ₂ S ₂ O ₄	Fluka, 95 %
Chlorure d' ammonium	NH ₄ Cl	Acros, > 99 %
Complexe chlorure de platine (II)-(1,5-cyclooctadiène)	Pt(COD)Cl ₂	Aldrich, 98 %
2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone	–	Acros, 98 %
3,4-dihydroxybenzoate de méthyle	–	Lancaster, 97 %
3,5-dihydroxybenzoate de méthyle	–	Aldrich, 97 %
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	SDS, 99 %;

5.1.2 Solvants

5.1.2.1 Spécifications

Nom Commercial	Abréviation	Spécifications
Diméthylformamide	DMF	Normapur, 99,8 %
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Carlo Erba, > 99,8 % (stabilisé avec amylène)
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Carlo Erba, > 99,5 % (stabilisé avec éthanol)
Tétra-hydrofurane	THF	Riedel-de-Haën, > 99 %
Hexane	–	SDS, > 95 %
Acétone	–	Carlo Erba, > 99,5 %
Cyclo-hexane	–	Carlo Erba, > 99 %
Méthanol	MeOH	Carlo Erba, > 99,9 %
Acétate d' éthyle	AcOEt	Carlo Erba, > 99 %
Ether éthylique	Et ₂ O	Carlo Erba, > 99,8 %
Toluène	–	Alfa Aesar, 99,5 %

5.1.2.2 Purification des solvants

Toluène¹⁸⁸

1 L de toluène et 80 mL de H₂SO₄ sont agités pendant 30 min dans un ballon de 2 L. Le mélange est versé dans une ampoule de décantation, et extrait. On répète cette procédure deux fois. Au début, la fraction acide est jaune, puis devient incolore. La fraction organique est lavée deux fois avec 100 mL d'une solution aqueuse de Na₂CO₃ 10 %, puis avec de l'eau (100 mL). On laisse sécher pendant une nuit sur CaCl₂. On filtre, et on distille dans une colonne de Vigreux munie d'un condensateur. On introduit dans le ballon un fil de sodium et trois morceaux de pierre ponce, et on fait le vide-argon trois fois, avant de commencer à chauffer.

THF

Le THF est purifié par distillation sur sodium et la benzophénone est utilisée en tant qu'indicateur. Comme pour le toluène, on fait la distillation sous argon.

CH₂Cl₂ (pour la préparation du catalyseur)

Le CH₂Cl₂ est séché par distillation sur CaH₂ sous atmosphère d'argon (Ar).

5.1.3 Préparation et stockage du catalyseur Pt(COD)Cl₂

Le catalyseur Pt(COD)Cl₂ est utilisé dans ce travail comme solution 1 % m / m de Pt(COD)Cl₂ commercial dans du CH₂Cl₂ sec. Le catalyseur doit être conservé à l'abri de la lumière dans un flacon noir et recouvert de papier aluminium, et stocké dans un réfrigérateur. Pour la suite, la solution contenant le catalyseur doit être manipulée à température ambiante et, idéalement, sous atmosphère d'argon.

¹⁸⁸ Armarego, W.; Li Lin Chai, C., *Purification of Laboratory Chemicals* (5th edition), Butterworth Heinemann, 2003

5.2 Techniques instrumentales

5.2.1 Chromatographie en couche mince (CCM) et en colonne

Les purifications par chromatographie en colonne ont été effectuées avec du gel de silice, Si 60 (40-63 μm), de Merck. Pour la chromatographie en couche mince (ccm), nous avons utilisé des feuilles d'aluminium recouvertes avec du gel de silice 60 (F₂₅₄), de Merck.

5.2.2 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service d'analyses de l'Institut Charles Sandron de Strasbourg; elles concernent uniquement les monomères et les agents de réticulation, quand les quantités de produits obtenus le permettaient. Pour les intermédiaires, seule la RMN a été utilisée comme méthode de caractérisation.

5.2.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de ¹H RMN et ¹³C RMN ont été effectués sur un appareil Bruker Avance 300. La valeur de δ est présentée en ppm. Les résultats pour les ¹H RMN sont présentés de la manière suivante:

<u>Multiplicité des pics:</u> s = singulet; d = doublet; t = triplet; m = multiplet.	<u>Constantes de couplage:</u> ² J, ³ J, ⁴ J...
--	---

5.2.4 Microscopie en lumière polarisée (POM)

Les études de microscopie en lumière polarisée ont été effectuées avec un microscope Leitz. L'échantillon est chauffé / refroidi par une plaque chauffante Mettler F82 Hot Stage.

5.2.5 Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les ATG ont été effectuées par le service d'analyse de l'IPCMS, en utilisant un appareil TGA 92 (16.18), de Setaram.

5.2.6 Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les données calorimétriques ont été obtenues avec un appareil DSC Q1000 Texas Analysis.

5.2.7 Chromatographie par exclusion stérique (SEC)

Ces analyses ont été effectuées par le service d'analyses de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg.

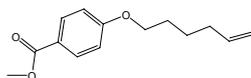
La détermination des masses molaires a été effectuée dans le THF, avec un chromatographe Waters muni de cinq colonnes PLGel 10 μm Mixed B. Trois moyens de détection ont été utilisés: un réfractomètre différentiel (SHIMADZU RID-10A), un spectromètre UV (SHIMADZU SPD-10A; deux longueurs d'onde utilisées: $\lambda = 254$ et 280 nm) et un détecteur à diffusion de lumière multi-angles MALLS (Wyatt DAWN DSP; longueur d'onde du laser: $632,8$ nm; 18 angles, desquels on a pris en compte une moyenne de dix signaux).

5.3 Synthèse des monomères

5.3.1 Monomères divinyls

1. (C₁₄H₁₈O₃)

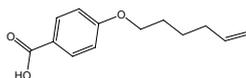
Le 5-hexénol (12,67 g; 127 mmol), le 4-hydroxybenzoate de méthyle (19,25 g; 127 mmol) et la PPh₃ (36,72 g; 140 mmol) sont solubilisés dans du THF sec (170 mL) et sont agités dans un ballon bicol. Le DIAD (28,25 g; 0,140 mol), introduit dans une ampoule à brome, est ajouté goutte à goutte à la solution, après avoir établi une atmosphère d'argon dans le montage et refroidi la solution par un bain d'eau glacée. On laisse réagir, à la température ambiante, pendant 70 h. Le résidu de la réaction est purifié par chromatographie sur colonne (cyclohexane / CH₂Cl₂ 3:1; SiO₂), pour donner une huile translucide (28,22 g) avec un rendement de 95 %.



RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ= 1,60 (m; 2H); 1,82 (m; 2H); 2,14 (m; 2H); 3,89 (s; 3H); 4,02 (t; ³J = 6,5 Hz; 2H); 5,03 (m; 2H); 5,83 (m; 1H); 6,92 (AA'BB'; J_{HH'} = 9,0 Hz; 2H); 7,99 (AA'BB'; J_{HH'} = 9,0 Hz; 2H).

2. (C₁₃H₁₆O₃)

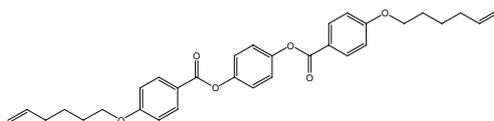
Le 4-(5-hexényloxy) benzoate de méthyle (28,09 g; 120 mmol) est dissous dans 300 mL de MeOH, et NaOH (14,40 g; 360 mmol) en poudre est ajouté sous agitation. Le mélange est chauffé à reflux pendant 20 h. Une fois refroidi, le mélange est versé dans un bécher contenant du MeOH et de la glace. Le mélange est acidifié avec du HCl concentré, et un précipité blanc se forme, qui est ensuite filtré. Cette procédure est répétée avec le filtrat, jusqu'à l'absence de précipitation. Le produit est un solide blanc (25,64 g), et est obtenu avec un rendement de 97 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1,60 (m; 2H); 1,84 (m; 2H); 2,15 (m; 2H); 4,05 (t; $^3\text{J} = 6,5$ Hz; 2H); 5,03 (m; 2H); 5,83 (m; 1H); 6,95 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 2H); 8,07 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 2H).

3. M0 ($\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_6$)

L'acide **2** (2,50 g; 11,3 mmol), l'hydroquinone (0,62 g; 5,67 mmol), DCC (2,56 g; 12,4 mmol) et DMAP (0,151 g; 1,24 mmol) dans le CH_2Cl_2 (15 mL) sont agités à température ambiante, sous argon, pendant 90 h. Le précipité formé pendant la réaction est filtré et le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (CH_2Cl_2 / cyclohexane, 1:1; SiO_2). M0 est un solide blanc (2,19 g), et est obtenu avec un rendement de 75 %.



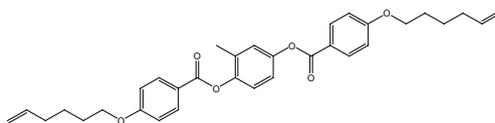
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1,62 (m; 4H); 1,84 (m; 4H); 2,18 (m; 4H); 4,07 (t; $^3\text{J} = 6,3$ Hz; 4H); 5,04 (m; 4H); 5,83 (m; 2H); 6,98 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 4H); 7,27 (s, 4H); 8,16 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 25,20; 28,48; 33,33; 68,05; 114,27; 114,86; 121,43; 122,60; 132,27; 138,32; 148,37; 163,44; 164,79.

Analyse élémentaire. Calculé ($\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_6$): C 74,69; H 6,66; O 18,65; trouvé: C 74,58; H 6,70; O 18,72.

4. M1 ($\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6$)

L'acide **2** (12,44 g; 56,5 mmol), la méthyl-hydroquinone (3,50 g; 28,2 mmol), DCC (12,24 g; 59,3 mmol) et DMAP (0,690 g; 5,65 mmol) dans le CH_2Cl_2 (250 mL) sont agités à température ambiante, sous argon, pendant 96 h. Le précipité formé pendant la réaction est filtré et le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (CH_2Cl_2 / cyclohexane, 1:1; SiO_2). M1 est un solide blanc (10,20 g), et est obtenu avec un rendement de 68 %.



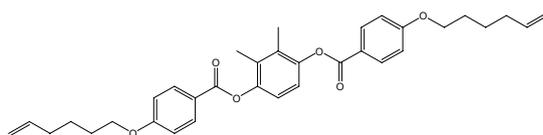
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1,59 (m; 4H); 1,84 (m; 4H); 2,16 (m; 4H); 2,25 (s, 3H); 4,07 (t; $^3J = 6,3$ Hz; 4H); 5,06 (m; 4H); 5,85 (m; 2H); 6,99 (m; 4H); 7,17 (m, 3H); 8,16 (AA'BB'; $J_{HH'}$ = 8,3 Hz; 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 16,39; 25,21; 28,49; 33,33; 68,05; 114,25; 114,31; 114,86; 120,00; 121,37; 121,54; 122,86; 124,07; 132,25; 138,32; 147,00; 148,38; 163,44; 163,49; 164,50; 164,89.

Analyse élémentaire. Calculé ($\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6$): C 74,98; H 6,86; O 18,16; trouvé: C 75,03; H 6,93; O 18,04.

5. M2 ($\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_6$)

L'acide **2** (5,51 g; 25,0 mmol), la 2,3-diméthyl-hydroquinone (1,73 g; 12,5 mmol), DCC (5,68 g; 27,5 mmol) et DMAP (0,305 g; 2,50 mmol) dans le CH_2Cl_2 (60 mL) sont agités à température ambiante, sous argon, pendant 45 h. Le précipité formé pendant la réaction est filtré et le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (CH_2Cl_2 / cyclohexane, 1:1; SiO_2). M2 est un solide blanc (5,76 g), et est obtenu avec un rendement de 85 %.



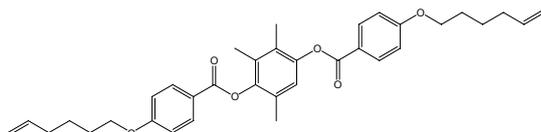
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1,62 (m; 4H); 1,86 (m; 4H); 2,16 (m; 4H); 2,16 (s; 6H); 4,07 (t; $^3J = 6,5$ Hz; 4H); 5,02 (m; 4H); 5,83 (m; 2H); 7,00 (s; 2H / AA'BB'; $J_{HH'}$ = 9,6 Hz; 4H); 8,18 (AA'BB'; $J_{HH'}$ = 9,0 Hz; 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 13,11; 25,21; 28,48; 33,33; 68,05; 114,30; 114,86; 120,07; 121,47; 130,64; 132,25; 138,33; 147,01; 163,45; 164,73.

Analyse élémentaire. Calculé ($\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_6$): C 75,25; H 7,06; O 17,69; trouvé: C 75,02; H 7,08; O 17,90.

6. M3 (C₃₅H₄₀O₆)

L'acide **2** (5,51 g; 25,0 mmol), la 2,3,6-triméthyl-hydroquinone (1,90 g; 12,5 mmol), DCC (5,68 g; 27,5 mmol) et DMAP (0,305 g; 2,50 mmol) dans le CH₂Cl₂ (60 mL) sont agités à température ambiante, sous argon, pendant 45 h. Le précipité formé pendant la réaction est filtré et le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (CH₂Cl₂/ cyclohexane, 1:1; SiO₂). M3 est un solide jaune (5,71 g), et est obtenu avec un rendement de 82 %.



¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 1,59 (m; 4H); 1,87 (m; 4H); 2,13 (s; 6H); 2,15 (m; 4H); 2,17 (s; 3H); 4,07 (m; 4H); 5,03 (m; 4H); 5,83 (m; 2H); 6,92 (s; 1H); 6,99 (m; 4H); 8,19 (AA'BB'; J_{HH'} = 8,9 Hz; 4H).

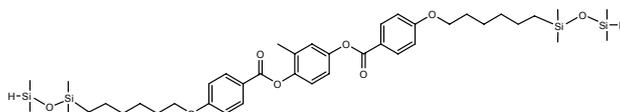
RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ= 12,88; 13,24; 16,36; 25,21; 28,49; 30,85; 33,33; 68,05; 114,28; 114,33; 114,86; 121,28; 121,41; 121,56; 127,70; 128,60; 130,54; 132,22; 132,26; 138,32; 145,88; 146,75; 163,42; 163,48; 164,19; 164,84.

Analyse élémentaire. Calculé (C₃₅H₄₀O₆): C 75,51; H 7,24; O 17,24; trouvé: C 75,20; H 7,31; O 17,49.

5.3.2 Monomères silylés

7. M1-BB (C₄₁H₆₄O₈Si₄)

Le catalyseur (Pt(Karstedt) 2 %, 20 µL) est ajouté au TMDS (5,08 g; 37,8 mmol), dans un ballon fermé avec un septum. Une solution homogène de monomère M1 (**4**) (1,00 g; 1,89 mmol) dans le toluène (8 mL) est ajoutée graduellement pendant 6 h. Ensuite, on laisse réagir pendant 120 h. Le résidu de la réaction est purifié par chromatographie sur colonne (cyclohexane / éther éthylique, 7:1; SiO₂). M1-BB est un solide translucide (0,27 g), et est obtenu avec un rendement de 18 %.



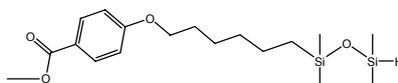
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0,08 (s; 12H); 0,18 (d; $^3\text{J} = 2,6$ Hz; 12H); 0,56 (t; $^3\text{J} = 7,9$ Hz; 4H); 1,44 (m; 12H); 1,84 (m; 4H); 2,25 (s; 3H); 4,06 (m; 4H); 4,69 (m; 2H) ; 6,98 (m; 4H); 7,09 (m; 3H); 8,16 (m; 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 0,06; 0,93; 16,45; 18,08; 23,13; 25,62; 25,70; 26,92; 29,04; 30,18; 33,04; 68,35; 114,30; 114,36; 120,05; 121,35; 121,52; 122,91; 124,12; 131,77; 132,28; 147,04; 148,42; 163,55; 163,60; 164,56; 164,95.

Analyse élémentaire. Calculé ($\text{C}_{41}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{Si}_4$): C 61,77; H 8,09; trouvé: C 61,44; H 8,19.

8. ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Si}_2$)

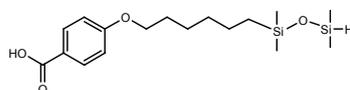
Dans un bicol, l'ester **1** (0,55 g; 2,38 mmol) est dilué dans du toluène sec et agité sous atmosphère d'oxygène, jusqu'à dissolution complète; le TMDS (4,80 g; 35,7 mmol) est ensuite ajouté. On ajoute le catalyseur (Pt(Karstedt), 3%, 6 μL), et on laisse sous agitation, à la température ambiante, pendant 3,5 h. Le résidu de la réaction est purifié par chromatographie sur colonne (hexane / acétone, 10:1; SiO_2). Le produit est une huile translucide (0,26 g), et est obtenu avec un rendement de 30 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0,06 (s; 6H); 0,17 (m; 6H); 0,55 (t; $^3\text{J} = 7,9$ Hz; 2H); 1,41 (m; 6H); 1,80 (m; 2H); 3,89 (s; 3H); 4,01 (t; $^3\text{J} = 6,6$ Hz; 2H); 4,69 (m; 1H); 6,91 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 2H); 6,99 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 8,8$ Hz; 2H).

9. ($\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Si}_2$)

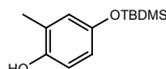
L'acide **2** (2,58 g; 11,0 mmol) et le TMDS (11,82 g; 88,0 mmol) sont dilués dans du toluène sec (40 mL) et THF (30 mL) et agités, dans un ballon bicol, sous atmosphère d'oxygène, jusqu'à dissolution complète. Le catalyseur (Pt (Karstedt), 3%, 34 μL) est ensuite ajouté, et on laisse sous agitation, à la température ambiante, pendant 94 h. Le résidu de la réaction est purifié par chromatographie sur colonne (hexane / acétone, 5:1; SiO_2). Le produit est un solide blanc (1,30 g), et est obtenu avec un rendement de 33 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0,07 (s; 6H); 0,17 (d; ^3J = 2,9 Hz; 6H); 0,55 (t; ^3J = 7,9 Hz; 2H); 1,43 (m; 6H); 1,82 (m; 2H); 4,03 (t; ^3J = 6,6 Hz; 2H); 4,69 (m; 1H); 6,94 ($AA'BB'$; $J_{HH'}$ = 9,0 Hz; 2H); 8,05 ($AA'BB'$; $J_{HH'}$ = 9,0 Hz; 2H).

10. ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}$)

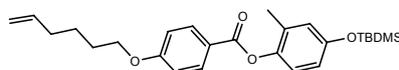
L'imidazole (2,30 g; 35,4 mmol) et la méethyl-hydroquinone (4,00 g; 32,2 mmol) sont dilués dans le DMF (80 mL), et agités. On fait le vide et on met le montage sous argon, une fois le TBDMSCl (5,33 g; 35,4 mmol) ajouté. On laisse réagir pendant 23 h sous agitation, à la température ambiante, et sous argon. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (cyclohexane / acétone, 5:1; SiO_2). Le produit est un solide blanc (5,18 g), et est obtenu avec un rendement de 67 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0,17 (s; 6H); 0,99 (s; 9H); 2,20 (s; 3H); 6,60 (m; 3H).

11. ($\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}$)

L'acide **2** (2,47 g; 11,2 mmol), l'hydroquinone **10** (2,55 g; 10,7 mmol), DCC (2,43 g; 11,8 mmol) et DMAP (0,144 g; 1,18 mmol) dans le CH_2Cl_2 (70 mL) sont agités à la température ambiante pendant 90 h. Le résidu de la réaction est purifié par chromatographie sur colonne (CH_2Cl_2 / hexane, 1:1; SiO_2). Le produit est une huile translucide (4,01 g), et est obtenu avec un rendement de 82 %.

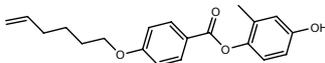


^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0,21 (s; 6H); 1,00 (s; 9H); 1,60 (m; 2H); 1,84 (m; 2H); 2,15 (m; 2H); 2,16 (s; 3H); 4,07 (t; ^3J = 6,4 Hz; 2H); 5,05 (m; 2H); 5,84 (m; 1H); 6,73 (m; 2H); 6,98 (m; 3H); 8,16 ($AA'BB'$; $J_{HH'}$ = 8,9 Hz; 2H).

12. ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$)

A l'hydroquinone **11** (4,01 g; 8,78 mmol) dans du THF sec (100 mL), refroidi à 0° C, on ajoute le TBAF (2,30 g; 8,78 mmol) goutte à goutte, pendant 10 minutes. On laisse l'agitation

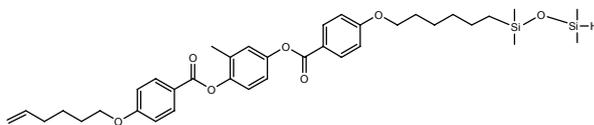
pendant 4,5 h. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (CH_2Cl_2 / CH_2Cl_2 / MeOH, 100:1; SiO_2). Le produit est un solide blanc (1,45 g), et est obtenu avec un rendement de 51 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1,62 (m; 2H); 1,84 (m; 2H); 2,16 (m; 4H); 4,07 (t; $^3J = 6,5$ Hz; 2H); 5,05 (m; 2H); 5,84 (m; 1H); 6,68 (m; 2H); 6,99 (m; 3H); 8,16 (AA'BB'; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 2H).

13. M1-AB ($\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_7\text{Si}_2$)

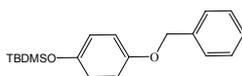
L'acide silylé **9** (0,64 g; 1,80 mmol), l'hydroquinone **12** (0,59 g; 1,80 mmol), DCC (0,39 g; 1,90 mmol) et DMAP (0,022 g; 0,180 mmol) sont agités dans du CH_2Cl_2 (20 mL), à la température ambiante, pendant 75 h. Le résidu de la réaction est purifié par chromatographie sur colonne (cyclohexane / éther éthylique, 5:1; SiO_2). M1-AB est un solide blanc (0,040 g), obtenu avec un rendement de 3,4 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0,08 (m; 6H); 0,18 (m; 6H); 0,56 (t; $^3J = 7,8$ Hz; 2H); 1,26 (m; 6H); 1,61 (m; 2H); 1,84 (m; 4H); 2,16 (m; 2H); 2,25 (s; 3H); 4,06 (m; 4H); 4,69 (m; 1H); 5,04 (m; 2H); 5,84 (m; 1H); 6,99 (m; 4H); 7,15 (m; 3H); 8,16 (AA'BB'; $J_{HH'} = 8,5$ Hz; 4H).

14. ($\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$)

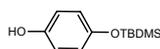
Imidazole (5,24 g; 77,0 mmol) et 4-benzyloxyphénol (8,97 g; 45,0 mmol) dans DMF (120 mL) sont agités à la température ambiante, et le TBDMSCl est ajouté lentement. On laisse réagir pendant 20 h. Le résidu de la réaction est purifié par chromatographie sur colonne (hexane / acétone, 5:1; SiO_2). Le produit est un solide blanc (10,66 g), obtenu avec un rendement de 75 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0,18 (s; 6H); 1,00 (s; 9H); 5,02 (s; 2H); 6,76 (m; 2H); 6,85 (m; 2H); 7,39 (m; 5H).

15. ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$)

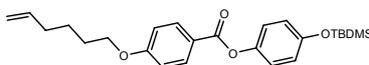
Dans un ballon tricol, muni d'un réfrigérant, sur lequel est monté une valve à silicone, on dissout le dérivé de l'hydroquinone **14** (11,13 g; 35,4 mmol) dans l'acétate d'éthyle (100 mL). On établit ensuite une atmosphère d'hydrogène. Le catalyseur Pd / C (580 mg) est introduit, et le mélange porté à ébullition pendant 4 h. Le produit est un solide blanc (6,94 g), et est obtenu avec un rendement de ~100 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0,17 (s; 6H); 0,98 (s; 9H); 6,70 (s; 4H).

16. ($\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_4$)

L'acide **2** (2,21 g; 10,0 mmol), l'hydroquinone monoprotégée **15** (1,96 g; 10,0 mmol), DCC (2,06 g; 10,0 mmol) et DMAP (0,12 g; 1,00 mmol) dans CH_2Cl_2 (100 mL) sont agités à température ambiante pendant 48 h. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (hexane / acétone, 16:1; SiO_2). Le produit est un solide translucide (3,29 g), et est obtenu avec un rendement de 85 %.

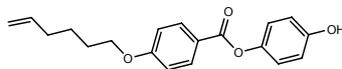


^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0,22 (s; 6H); 1,00 (s; 9H); 1,61 (m; 2H); 1,84 (m; 2H); 2,16 (m; 2H); 4,06 (t; $^3\text{J} = 6,5$ Hz; 2H); 5,02 (m; 2H); 5,87 (m; 1H); 6,86 ($AA'BB'$; $J_{HH'}$ = 9,0 Hz; 2H); 6,96 ($AA'BB'$; $J_{HH'}$ = 9,0 Hz; 2H); 7,06 ($AA'BB'$; $J_{HH'}$ = 8,8 Hz; 2H); 8,13 ($AA'BB'$; $J_{HH'}$ = 9,0 Hz; 2H).

17. ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$)

Au composé **16** (3,29 g; 8,56 mmol) dissous dans du THF sec (100 mL), TBAF (2,24 g; 8,56 mmol) est ajouté à 0°C goutte à goutte, pendant 10 minutes. Le résidu est purifié par

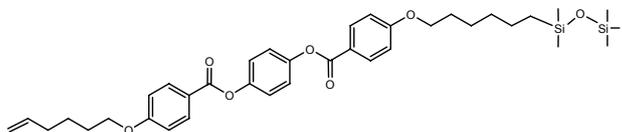
chromatographie sur colonne (CH_2Cl_2 ; SiO_2). Un solide blanc (2,26 g), avec un rendement de 84 % est obtenu.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1,60 (m; 2H); 1,84 (m; 2H); 2,16 (m; 2H); 4,06 (t; ^3J = 6,5 Hz; 2H); 5,02 (m; 2H); 5,85 (m; 1H); 6,83 (AA'BB'; $J_{\text{HH}'}$ = 9,0 Hz; 2H); 6,97 (AA'BB'; $J_{\text{HH}'}$ = 9,0 Hz; 2H); 7,05 (AA'BB'; $J_{\text{HH}'}$ = 9,0 Hz; 2H); 8,13 (AA'BB'; $J_{\text{HH}'}$ = 9,0 Hz; 2H).

18. M0-AB ($\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_7\text{Si}_2$).

Le dérivé **17** (0,529 g; 1,69 mol), l'acide **9** (0,600 g; 1,69 mmol), DCC (0,366 g; 1,77 mmol) et DMAP (0,0216 g; 0,177 mmol) dans du CH_2Cl_2 (18 mL) sont agités à la température ambiante, pendant 96 h. Le résidu de la réaction est purifié par chromatographie sur colonne (cyclohexane / éther éthylique, 5:1; SiO_2). M0-AB est un solide blanc (0,36 g), et est obtenu avec un rendement de 33 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0,07 (m; 6H); 0,18 (m; 6H); 0,57 (t; ^3J = 7,9 Hz; 2H); 1,43 (m; 6H); 1,61 (m; 2H); 1,84 (m; 4H); 2,16 (m; 2H); 4,06 (m; 4H); 4,69 (m; 1H); 5,05 (m; 2H); 5,85 (m; 1H); 6,98 (AA'BB'; $J_{\text{HH}'}$ = 8,9 Hz; 4H); 7,27 (s; 4H); 8,16 (AA'BB'; $J_{\text{HH}'}$ = 9,0 Hz; 4H).

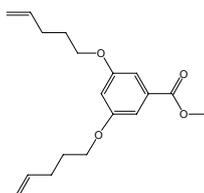
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz): 0,02; 0,89; 18,03; 23,08; 25,21; 25,65; 28,48; 28,99; 33,00; 33,34; 68,05; 68,30; 114,27; 114,87; 121,36; 121,42; 122,61; 132,27; 138,33; 148,36; 163,48; 163,55; 164,79; 164,81.

Analyse élémentaire. Calculé ($\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_7\text{Si}_2$): C 66,63; H 7,46; O 17,26; Si 8,66; trouvé: C 64,91; H 7,47.

5.4 Synthèse des agents de réticulation

19. (C₁₈H₂₄O₄)

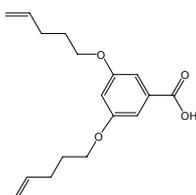
Le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (2,00 g; 11,89 mmol) et K₂CO₃ (4,10 g; 29,7 mmol), dans le DMF (100 mL), sont agités dans un ballon bicol à reflux. Le 5-bromopentène est ajouté goutte à goutte et le mélange est agité sous reflux pendant 90 h. Le mélange final est filtré sur celite. Le filtrat est concentré et purifié par chromatographie sur colonne (hexane / acétone 10:1; SiO₂). Une huile translucide (3,31 g) avec un rendement de 91 %, est obtenue.



¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 1,90 (m; 4H); 2,26 (m; 4H); 3,91 (s; 3H); 4,00 (t; ³J = 6,5; 4H); 5,06 (m; 4H); 5,86 (m; 2H); 6,65 (t; ⁴J = 2,3; 1H); 7,17 (d; ⁴J = 2,2; 2H).

20. (C₁₇H₂₂O₄)

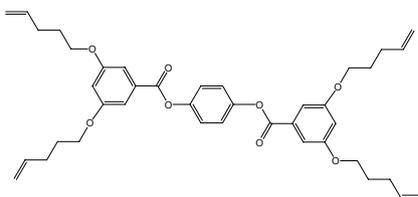
L'ester **19** (5,18 g; 17,0 mmol) et NaOH (3,40 g; 85,0 mmol), dans MeOH (100 mL), sont agités sous reflux dans un monocol pendant 24 h. On laisse refroidir le mélange, puis on le verse dans un récipient contenant de la glace. La suspension est acidifiée avec HCl concentré, conduisant à la formation d'un précipité blanc, qui est ensuite filtré et séché. Le produit est un solide blanc (4,86 g), obtenu avec le rendement de 98 %.



¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 1,90 (m; 4H); 2,25 (m; 4H); 4,01 (t; ³J = 6,4; 4H); 5,06 (m; 4H); 5,86 (m; 2H); 6,70 (t; ⁴J = 2,3; 1H); 7,24 (d; ⁴J = 2,4; 2H).

21. L4 (C₄₀H₄₆O₈)

L'acide **20** (1,19 g; 4,10 mmol), l'hydroquinone (0,226 g; 2,05 mmol), DCC (0,846 g; 4,10 mmol) et DMAP (0,0501 g; 0,410 mmol) dans CH₂Cl₂ (50 mL) sont agités à la température ambiante pendant 48 h. Le solide blanc formé pendant la réaction est filtré. Le filtrat est concentré, et purifié par chromatographie sur colonne (CH₂Cl₂; SiO₂), et un solide blanc (1,03 g), avec un rendement de 77 %, est obtenu.



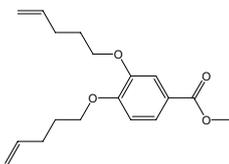
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 1,92 (m; 8H); 2,27 (m; 8H); 4,04 (m; 8H); 5,06 (m; 8H); 5,87 (m; 4H); 6,73 (t; ⁴J = 2,4; 2H); 7,27 (s; 4H); 7,33 (d; ⁴J = 2,4; 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 28,28; 67,53; 107,21; 108,22; 115,33; 122,59; 131,01; 137,60; 148,38; 160,18; 164,87.

Analyse élémentaire. Calculé (C₄₀H₄₆O₈): C 73,36; H 7,09; O 19,56; trouvé: C 73,45; H 7,12; O 19,37.

22. (C₁₈H₂₄O₄)

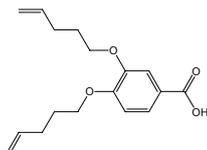
Le 5-bromo-1-pentène (2,96 g; 19,9 mmol) est ajouté, goutte à goutte, à une solution de 3,4-dihydroxybenzoate de méthyle (1,50 g; 9,00 mmol) et K₂CO₃ (3,73 g; 27,0 mmol), dans 100 mL de DMF, puis le mélange est chauffé sous reflux pendant 48 h. On laisse refroidir et on filtre sous celite. Le filtrat est concentré et purifié par chromatographie sur colonne (hexane / acétone 10:1; SiO₂), et une huile translucide (2,24 g), avec un rendement de 82 %, est obtenu.



¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 1,95 (m; 4H); 2,27 (m; 4H); 3,89 (s; 3H); 4,06 (m; 4H); 5,06 (m; 4H); 5,86 (m; 2H); 6,88 (d; ³J = 8,5; 1H); 7,55 (d; ⁴J = 2,0; 1H); 7,65 (m; 1H).

23. (C₁₇H₂₂O₄)

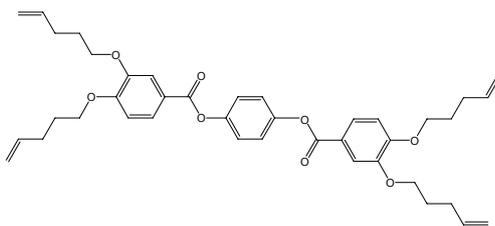
L'ester **22** (2,24 g; 7,36 mmol) et NaOH (1,47 g; 36,8 mmol), dans le MeOH (100 mL), sont agités sous reflux dans un ballon monocol pendant 24 h. On laisse refroidir le mélange, puis on l'ajoute dans un récipient contenant de la glace. Ce mélange est acidifié avec HCl concentré, et un précipité blanc est formé. Une fois filtré et séché, un rendement de 98 % (2,10 g) est obtenu.



¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 1,97 (m; 4H); 2,29 (m; 4H); 4,09 (m; 4H); 5,05 (m; 4H); 5,86 (m; 2H); 6,90 (d; ³J = 8,4; 1H); 7,60 (d; ⁴J = 2,0; 1H); 7,74 (m; 1H).

24. L4' (C₄₀H₄₆O₈)

L'acide **23** (2,46 g; 8,49 mmol), l'hydroquinone (0,467 g; 4,24 mmol), DCC (1,75 g; 8,49 mmol) et DMAP (0,104 g; 0,849 mmol) dans CH₂Cl₂ (50 mL) sont agités à la température ambiante pendant 48 h. Le solide blanc formé pendant la réaction est filtré. Le filtrat est concentré, et purifié par chromatographie sur colonne (CH₂Cl₂; SiO₂), et un solide blanc (0,80 g), avec un rendement de 29 %, est obtenu.



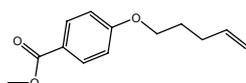
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 1,98 (m; 8H); 2,30 (m; 8H); 4,12 (m; 8H); 5,06 (m; 8H); 5,89 (m; 4H); 6,95 (d; ³J = 8,6; 2H); 7,27 (s; 4H); 7,68 (d; ⁴J = 2,0; 2H); 7,83 (m; 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 28,20; 28,34; 30,02; 30,07; 68,49; 114,65; 115,21; 115,34; 121,52; 122,63; 137,59; 137,76; 148,40; 148,55; 153,73; 164,87.

Analyse élémentaire. Calculé (C₄₀H₄₆O₈): C 73,36; H 7,09; O 19,56; trouvé: C 73,45; H 7,12; O 19,37.

25. (C₁₃H₁₆O₃)

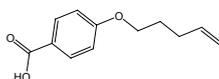
Le 4-hydroxybenzoate de méthyle (12,00 g; 78,9 mmol) et K₂CO₃ (16,36 g; 118,4 mmol) dans 130 mL de DMF sont chauffés sous reflux, après addition goutte à goutte du 5-bromo-1-pentène (12,93 g; 86,7 mmol). Le mélange est laissé sous reflux pendant 20 h, puis une fois refroidi est filtré sur célite. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (hexane / acétone 10:1; SiO₂), pour donner une huile jaune translucide (16,11 g) avec un rendement de 93 %.



RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ= 1,91 (m; 2H); 2,25 (m; 2H); 3,89 (s; 3H); 4,03 (t; ³J = 6,4 Hz; 2H); 5,04 (m; 2H); 5,86 (m; 1H); 6,91 (AA'BB'; J_{HH'} = 9,0 Hz; 2H); 7,98 (AA'BB'; J_{HH'} = 9,0 Hz; 2H).

26. (C₁₂H₁₄O₃)

L'ester **25** (7,29 g; 33,1 mmol) est dissous dans 100 mL de MeOH, et NaOH (2,65 g; 66,2 mmol) en poudre est ajouté avec agitation. Le mélange est chauffé sous reflux pendant 24 h. Une fois refroidi, le mélange est versé dans un bécher contenant du MeOH et de la glace. Le mélange est acidifié avec du HCl concentré, et un précipité blanc se forme, qui est ensuite filtré. Cette procédure est répétée avec le filtrat, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation. Le produit est un solide blanc (6,18 g), obtenu avec un rendement de 91 %.

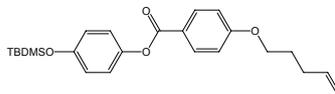


¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 1,93 (m; 2H); 2,24 (m; 2H); 4,05 (t; ³J = 6,4 Hz; 2H); 5,06 (m; 2H); 5,86 (m; 1H); 6,94 (AA'BB'; J_{HH'} = 8,9 Hz; 2H); 8,04 (AA'BB'; J_{HH'} = 9,0 Hz; 2H).

27. (C₂₄H₃₂O₄)

L'acide **26** (2,16 g; 10,5 mmol), l'hydroquinone monoprotégée **15** (2,10 g; 10,7 mmol), DCC (2,16 g; 10,5 mmol) et DMAP (0,13 g; 1,06 mmol) dans CH₂Cl₂ (100 mL) sont agités à

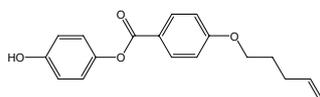
température ambiante pendant 48 h. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (hexane / acétone, 16:1 ; SiO₂). Le produit est un solide translucide (2,73 g), et est obtenu avec un rendement de 68 %.



¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 0,22 (s; 6H); 1,00 (s; 9H); 1,84 (m; 2H); 2,27 (m; 2H); 4,07 (t; ³J = 6,4 Hz; 2H); 5,07 (m; 2H); 5,87 (m; 1H); 6,87 (AA'BB'; J_{HH'} = 9,0 Hz; 2H); 6,97 (AA'BB'; J_{HH'} = 9,0 Hz; 2H); 7,05 (AA'BB'; J_{HH'} = 9,0 Hz; 2H); 8,13 (AA'BB'; J_{HH'} = 9,0 Hz; 2H).

28. (C₁₈H₁₈O₄)

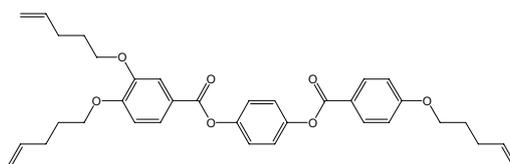
Au composé **27** (2,65 g; 6,89 mmol) dans THF sec (100 mL), TBAF (1,80 g; 6,89 mmol) est additionné à 0°C goutte à goutte, pendant 10 minutes. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (CH₂Cl₂; SiO₂). Le produit est un solide blanc (1,66 g), obtenu avec un rendement de 80 %.



¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 1,94 (m; 2H); 2,27 (m; 2H); 4,07 (t; ³J = 6,4 Hz; 2H); 5,06 (m; 2H); 5,85 (m; 1H); 6,85 (AA'BB'; J_{HH'} = 8,8 Hz; 2H); 6,97 (AA'BB'; J_{HH'} = 9,0 Hz; 2H); 7,05 (AA'BB'; J_{HH'} = 8,8 Hz; 2H); 8,13 (AA'BB'; J_{HH'} = 9,0 Hz; 2H).

29. L3' (C₃₅H₃₈O₇)

L'acide **23** (0,450 g; 1,51 mmol), le composé **28** (0,438 g; 1,51 mmol), DCC (0,312 g; 1,51 mmol) et DMAP (0,0184 g; 0,151 mmol) dans CH₂Cl₂ (50 mL) sont agités à la température ambiante pendant 48 h. Le solide blanc formé pendant la réaction est filtré. Le filtrat est concentré, et purifié par chromatographie sur colonne (CH₂Cl₂; SiO₂), et un solide blanc (0,50 g), avec un rendement de 58 %, est obtenu.



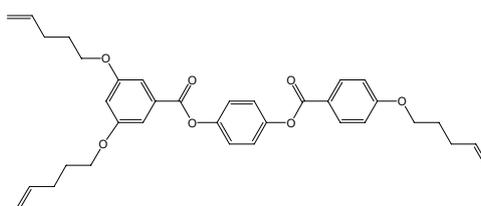
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1,95 (m; 6H); 2,30 (m; 6H); 4,10 (m; 6H); 5,06 (m; 6H); 5,88 (m; 3H); 6,97 (m; 3H); 7,27 (s; 4H); 7,68 (d; $^4J = 2,0$ Hz; 1H); 7,83 (m; 1H); 8,15 ($AA'BB'$; $J_{HH'}$ = 8,8 Hz; 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 28,24; 28,26; 28,41; 30,02; 30,06; 30,12; 67,46; 68,24; 68,55; 112,07; 114,34; 114,74; 115,25; 115,38; 115,47; 121,52; 121,60; 122,66; 124,50; 132,32; 137,52; 137,65; 137,81; 148,44; 148,62; 153,79; 163,50; 164,82; 164,91.

Analyse élémentaire. Calculé ($\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{O}_7$): C 73,66; H 6,71; O 19,62; trouvé: C 73,93; H 6,83; O 19,24.

30. L3 ($\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{O}_7$)

L3 a été préparé comme L3'. L'acide **20** (0,450 g; 1,51 mmol), l'hydroquinone **28** (0,438 g; 1,51 mmol), DCC (0,312 g; 1,51 mmol) et DMAP (0,0184 g; 0,151 mmol) sont agités dans CH_2Cl_2 (50 mL) pendant 48 h. Après purification (similaire à **29**), un solide blanc (0,64 g), avec un rendement de 74 %, est obtenu.



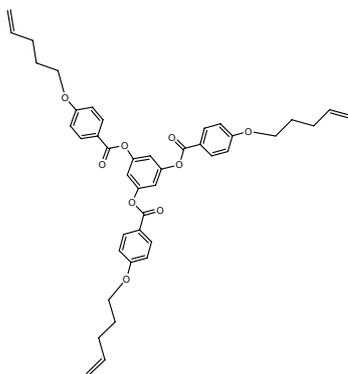
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1,94 (m; 6H); 2,25 (m; 6H); 4,06 (m; 6H); 5,06 (m; 6H); 5,85 (m; 3H); 6,73 (t; $^4J = 2,3$; 1H); 6,99 ($AA'BB'$; $J_{HH'}$ = 8,9 Hz; 2H); 7,27 (s; 4H); 7,33 (d; $^4J = 2,3$ Hz; 2H); 8,15 ($AA'BB'$; $J_{HH'}$ = 8,8 Hz; 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 28,19; 28,29; 29,96; 30,02; 67,40; 67,52; 107,20; 108,22; 114,29; 115,32; 115,42; 121,43; 122,51; 122,68; 131,06; 132,28; 137,47; 137,60; 148,24; 148,51; 160,18; 163,47; 164,75; 164,88.

Analyse élémentaire. Calculé ($\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{O}_7$): C 73,66; H 6,71; O 19,62; trouvé: C 73,58; H 6,76; O 19,66.

31. D3 (C₄₂H₄₂O₉)

L'acide **26** (4,08 g; 19,8 mmol), le phloroglucinol (0,757 g; 6,00 mmol), DCC (4,08 g; 19,8 mmol) et DMAP (0,242 g; 1,98 mmol) dans CH₂Cl₂ (50 mL) sont agités à la température ambiante pendant 48 h. Le solide blanc formé pendant la réaction est filtré. Le filtrat est concentré, et purifié par chromatographie sur colonne (CH₂Cl₂; SiO₂), et un solide blanc (2,79 g), avec un rendement de 67 %, est obtenu.



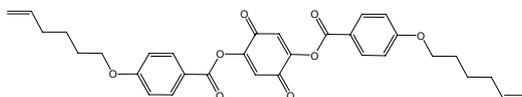
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 1,94 (m; 6H); 2,28 (m; 6H); 4,07 (t; ³J = 6,5 Hz; 6H); 5,05 (m; 6H); 5,86 (m; 3H); 6,98 (AA'BB'; J_{HH'} = 9,0 Hz; 6H); 7,12 (s; 3H); 8,13 (AA'BB'; J_{HH'} = 9,0 Hz; 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 28,18; 29,96; 67,41; 113,16; 114,32; 115,42; 121,14; 132,33; 137,47; 151,60; 163,55; 164,14.

Analyse élémentaire. Calculé (C₄₂H₄₂O₉): C 73,03; H 6,13; O 20,84; trouvé: C 72,73; H 6,13; O 21,14.

32. (C₃₂H₃₂O₈)

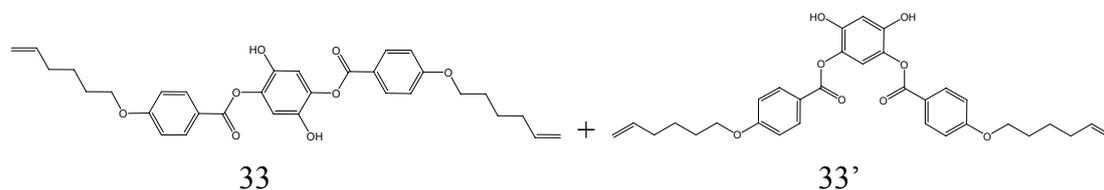
L'acide **2** (1,89 g; 8,57 mmol), la dihydroxybenzoquinone (0,500 g; 3,57 mmol), DCC (1,62 g; 7,85 mmol) et DMAP (0,096 g; 0,785 mmol) dans CH₂Cl₂ (30 mL) sont agités à la température ambiante pendant 120 h. Le solvant est évaporé, et le résidu solide est dilué dans un mélange 1:5 acétone / hexane et lavé avec ce même mélange. Le résidu est ensuite lavé avec CH₂Cl₂. Le produit (0,24 g), est obtenu avec un rendement de 12 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1,58 (m; 4H); 1,84 (m; 4H); 2,16 (m; 4H); 4,07 (t; $^3J = 6,5$ Hz; 4H); 5,05 (m; 4H); 5,83 (m; 2H); 6,85 (s; 2H); 6,98 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 4H); 8,10 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 4H).

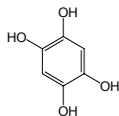
33 et 33'. ($\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_8$)

Le composé précédent, **32** (0,41 g; 0,711 mmol), est dilué dans le THF (10 mL), et agité à 0°C . On ajoute goutte à goutte le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (1,36 g; 7,82 mmol) et le NH_4Cl (0,13 g; 2,35 mmol) en solution dans l'eau. Un solide blanc se forme, qui est filtré et recristallisé à partir de l'éther éthylique. Le produit est utilisé sans plus de purification dans la phase suivante. On obtient 0,21 g d'un mélange de deux monomères, résultat d'une réaction de transestérification secondaire.



34. ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$)

La dihydroxybenzoquinone (2,00 g; 14,3 mmol) et Sn (5,08 g; 42,8 mmol) sont agités dans HCl concentré (50 mL), premièrement à la température ambiante (30 min), puis à reflux, pendant 24 h. La solution finale est filtrée. La solution est maintenue à 0°C , permettant la formation de cristaux blancs (0,68 g), avec un rendement de 34 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 6,38 (s; 2H).

35. D4 ($\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{O}_{12}$)

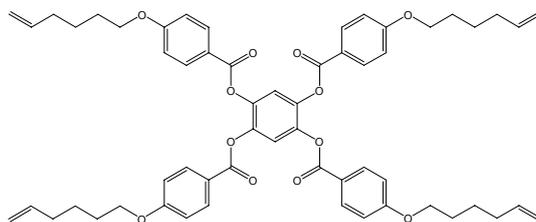
a) méthode A

Le mélange d'isomères **33** et **33'** (0,210 g; 0,363 mmol), l'acide **2** (0,176 g; 0,800 mol), DCC (0,165 g; 0,800 mmol) et DMAP (0,00977 g; 0,0800 mmol) dans CH_2Cl_2 (30 mL) sont

agités à la température ambiante pendant 70 h. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (CH_2Cl_2 ; SiO_2), et on obtient un solide blanc (0,14 g), avec un rendement de 39 %.

b) méthode B

La tetrahydroquinone **34** (0,15 g; 1,06 mmol), l'acide **2** (0,93 g; 4,22 mol), DCC (0,96 g; 4,64 mmol) et DMAP (0,057 g; 0,464 mmol) dans CH_2Cl_2 (25 mL) sont agités à la température ambiante pendant 40 h. Le produit est un solide blanc (0,79 g), et est obtenu avec un rendement de 79 %.



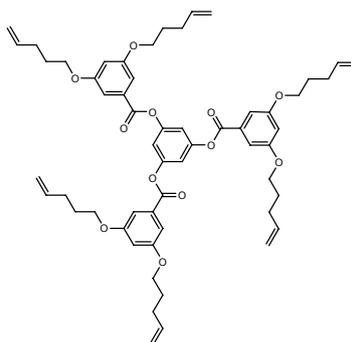
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1,58 (m; 8H); 1,81 (m; 8H); 2,14 (m; 8H); 4,00 (t; $^3J = 6,4$ Hz; 8H); 5,04 (m; 8H); 5,82 (m; 4H); 6,85 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 8H); 7,49 (s; 2H); 8,02 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 25,18; 28,44; 33,32; 67,99; 114,20; 114,86; 120,68; 132,35; 138,30; 140,07; 163,48.

Analyse élémentaire. Calculé ($\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{O}_{12}$): C 73,24; H 6,57; O 20,19; trouvé: C 73,38; H 6,63; O 19,99.

36. D6 ($\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{O}_{12}$)

L'acide **20** (0,760 g; 2,62 mmol), le phloroglucinol (0,100 g; 7,93 mmol), DCC (0,540 g; 2,62 mmol) et DMAP (0,032 g; 0,262 mmol) dans CH_2Cl_2 (25 mL) sont agités à la température ambiante pendant 48 h. Le solide blanc formé pendant la réaction est filtré. Le filtrat est concentré, et purifié par chromatographie sur colonne (CH_2Cl_2 ; SiO_2), et un solide blanc (0,64 g), avec un rendement de 86 %, est obtenu.



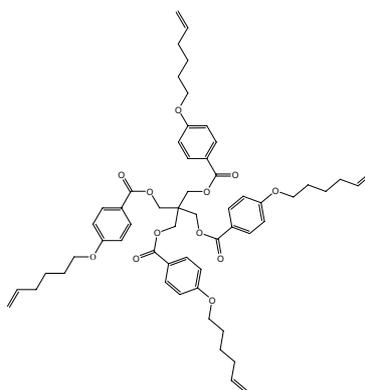
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1,91 (m; 12H); 2,26 (m; 12H); 4,03 (t; $^3\text{J} = 6,4$ Hz; 12H); 5,06 (m; 12H); 5,85 (m; 6H); 6,72 (t, $^4\text{J} = 2,3$ Hz; 3H); 7,14 (s; 3H); 7,30 (d; $^4\text{J} = 2,4$ Hz; 6H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 28,28; 30,00; 67,54; 107,52; 108,22; 113,23; 115,33; 130,63; 137,59; 151,52; 160,20; 164,25.

Analyse élémentaire. Calculé ($\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{O}_{12}$): C 72,59; H 7,05; O 20,36; trouvé: C 72,76; H 7,06; O 20,18.

37. **S4** ($\text{C}_{57}\text{H}_{68}\text{O}_{12}$)

L'acide **2** (4,40 g; 20,0 mmol), le pentaeritrythol (0,680 g; 5,00 mmol), DCC (4,54 g; 22,0 mmol) et DMAP (0,244 g; 2,00 mmol) dans CH_2Cl_2 sont agités, à la température ambiante, pendant 84 h. Le solide formé est filtré, et le résidu de la réaction est purifié par chromatographie sur colonne (cyclohexane / CH_2Cl_2 2:1; SiO_2), et une huile incolore (3,20 g), avec un rendement de 68 %, est obtenu.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1,58 (m; 8H); 1,81 (m; 8H); 2,14 (m; 8H); 4,00 (t; $^3\text{J} = 6,5$ Hz; 8H); 4,64 (s; 8H); 5,03 (m; 8H); 5,82 (m; 4H); 6,86 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 8H); 7,94 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz): 25,23; 28,51; 33,38; 42,99; 63,40; 68,00; 114,19; 114,90; 121,61; 131,73; 138,36; 163,17; 165,87.

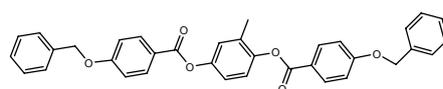
Analyse élémentaire. Calculé (C₅₇H₆₈O₁₂): C 72,44; H 7,25; O 20,31; trouvé: C 72,47; H 7,32; O 20,21.

5.5 Monomères et agents de réticulation vinyliques

5.5.1 Monomère vinylique

38. (C₃₅H₂₈O₆)

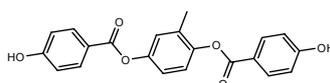
L'acide 4-benzyloxybenzoïque (5,00 g; 21,9 mmol), l'hydroquinone méthylée (1,36 g; 11,0 mmol), DCC (4,97 g; 24,1 mmol) et DMAP (0,294 g; 2,41 mmol) sont agités dans CH₂Cl₂ (140 mL) à la température ambiante, sous argon, pendant 48 h. Le solide formé est filtré, et le résidu de la réaction est purifié par chromatographie sur colonne (cyclohexane / CH₂Cl₂ 1:1; SiO₂), et un solide blanc (3,70 g), avec un rendement de 68%, est obtenu.



¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 2,25 (s; 3H); 5,18 (d; ³J = 1,5 Hz; 4H); 7,11 (m; 7H); 7,43 (m; 10); 8,17 (m; 4H).

39. (C₂₁H₁₆O₆)

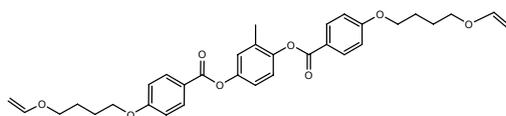
Le dérivé **38** (6,05 g; 11,1 mmol) et le catalyseur Pd / C (425 mg), dans un mélange CH₂Cl₂ (40 mL) + acétate d'éthyle (150 mL), sont agités dans un bicol à la température ambiante. Une valve de silicone et un condensateur sont couplés sur le bicol. On fait buller de l'hydrogène pendant 24 h. Le produit final n'est pas complètement soluble dans le solvant. Il est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle et de l'acétone. L'évaporation du solvant permet d'obtenir un solide blanc (3,80 g), avec un rendement de 94 %.



¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 2,23 (s; 3H); 7,01 (m; 4H); 7,21 (m; 3H); 8,06 (m; 4H).

40. M1-EO (C₃₃H₃₆O₈)

Le dérivé **39** (1,86 g; 5,10 mmol), l'éther vinylique de 4-hydroxybutyle (1,36 g; 11,7 mmol), PPh₃ (3,07 g; 11,7 mmol) et THF sec (100 mL) sont agités dans un bicol, sous argon. Le mélange est refroidi à 0°C, et le DIAD (2,36 g; 11,7 mmol) est ajouté goutte à goutte. On laisse à la température ambiante pendant 19h. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (CH₂Cl₂ (stabilisé avec amylène); SiO₂), et une huile est obtenue. Cette huile est triturée avec du cyclohexane, permettant d'obtenir un solide blanc (1,73 g), avec un rendement de 60 %.



¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 1,93 (m; 8H); 2,25 (s; 3H); 3,78 (t; ³J = 5,9 Hz; 4H); 4,02 (m; 2H); 4,10 (m; 4H); 4,21 (m; 2H); 6,49 (m; 2H); 6,99 (m; 4H); 7,17 (m; 3H); 8,16 (AA'BB'; J_{HH'} = 8,3 Hz; 4H).

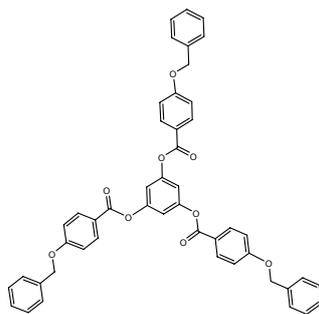
RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 16,39; 22,00; 25,65; 25,82; 67,38; 67,74; 67,76; 86,43; 114,25; 120,00; 121,48; 121,65; 122,86; 124,07; 131,72; 132,25; 147,00; 148,38; 151,76; 163,32; 164,48; 164,87.

Analyse élémentaire. Calculé (C₃₃H₃₆O₈): C 70,70; H 6,47; O 22,83; trouvée: C 70,14; H 6,38; O 23,48.

5.5.2 Agent de réticulation vinylique

41. (C₄₈H₃₆O₉)

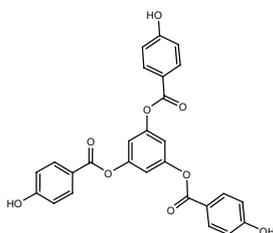
Le phloroglucinol (0,424 g; 3,10 mmol), l'acide 4-benzyloxibenzoïque (2,3 g; 10,1 mmol), DCC (2,29 g; 11,1 mmol) et DMAP (0,134 g; 0,111 mmol) sont agités dans CH₂Cl₂ (60 mL) à la température ambiante, sous argon, pendant 40 h. Le solide formé est filtré, et le résidu de la réaction est purifié par chromatographie sur colonne (cyclohexane / CH₂Cl₂ 1:1; SiO₂). Un solide blanc (1,60 g) est formé, avec un rendement de 68 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 5,17 (s; 6H); 7,12 (s; 3H); 7,06 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 6H); 7,43 (m; 15H); 8,15 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 6H).

42. ($\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_9$)

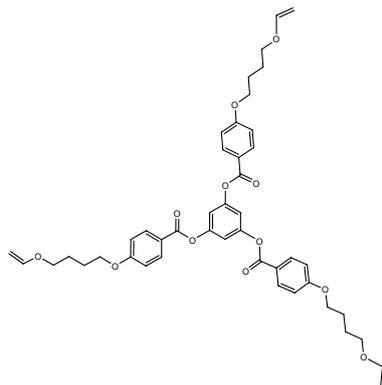
Le dérivé **41** (1,22 g; 1,61 mmol) et le catalyseur Pd / C (75 mg), dans un mélange CH_2Cl_2 (10 mL) + acétate d'éthyle (30 mL), sont agités dans un bicol à la température ambiante. Une valve de silicone et un condensateur sont couplés sur le bicol. On fait buller de l'hydrogène pendant 9 h. La solution finale est filtrée. Après l'évaporation du solvant, le produit est séché sous vide à 50°C pendant 24 h, permettant d'obtenir un solide blanc (0,76 g), avec un rendement de 97 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7,00 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 8,8$ Hz; 6H); 7,20 (s; 3H); 8,07 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 8,8$ Hz; 6H).

43. D3-EO ($\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{O}_{12}$)

Le dérivé du phloroglucinol **42** (0,76 g; 1,56 mmol), l'éther vinylique de 4-hydroxybutyle (0,625 g; 5,38 mmol), PPh_3 (1,41 g; 5,38 mmol) dans du THF sec (25 mL) sont agités dans un bicol, sous argon. Le mélange est refroidi à 0°C , et le DIAD (1,09 g; 5,38 mmol) est ajouté goutte à goutte. On laisse à la température ambiante pendant 17h. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (CH_2Cl_2 (stabilisé avec amylène); SiO_2), permettant d'obtenir une huile incolore (0,47 g), avec un rendement de 39 %.



^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1,91 (m; 12H); 3,78 (t; $^3\text{J} = 6,0$ Hz; 6H); 4,02 (m; 3H); 4,09 (t; $^3\text{J} = 6,0$ Hz; 6H); 4,23 (m; 3H); 6,48 (m; 3H); 6,97 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 6H); 7,12 (s; 3H); 8,13 ($AA'BB'$; $J_{HH'} = 9,0$ Hz; 6H).

5.6 Préparation des polymères

Les polymères sont préparés dans un ballon de 10 mL, fermé par un septum. Premièrement, le monomère est dissous dans le toluène, préférentiellement à la température ambiante. Le TMDS est ajouté à la température ambiante, après dissolution complète. Le catalyseur est ajouté en dernier.

Les polymérisations sont effectuées en milieu concentré, ce qui favorise souvent la formation d'un gel. Après 48 h de réaction, le solvant est évaporé, et le polymère est dissous dans du THF ou CH_2Cl_2 et est précipité dans du méthanol, procédure qui est répétée au moins trois fois. Ensuite, il est séché sous vide pendant 48 h.

Tableau 5.1 – Préparation des Polymères (1 mmol / mL) à 90°C.

Monomère 1	Quantité (mmol)	Monomère 2	Quantité (mmol)	V (solvant) mL	PtCODCl ₂ V (μL)
M0	1,0	TMDS	1,0	1,0	20
M1	1,0	TMDS	1,0	1,0	20
M2	1,0	TMDS	1,0	1,0	20
M3	1,0	TMDS	1,0	1,0	20
M1	0,19	M1-BB	0,19	0,40	8

M0-AB	0,50	-	-	0,50	10
-------	------	---	---	------	----

Tableau 5.2 – Préparation des Polymères (0,33 mmol / mL) à 90°C.

Monomère 1	Quantité (mmol)	Monomère 2	Quantité (mmol)	V (solvant) mL	PtCODCl ₂ V (µL)
M1	1,0	TMDS	1,0	3,0	20
M2	1,0	TMDS	1,0	3,0	20
M3	1,0	TMDS	1,0	3,0	20

Tableau 5.3 – Préparation des Polymères (1 mmol / mL) à 60°C.

Monomère 1	Quantité (mmol)	Monomère 2	Quantité (mmol)	V (solvant) mL	PtCODCl ₂ V (µL)
M0	0,50	TMDS	0,50	0,80	10
M1	0,50	TMDS	0,50	0,50	10
M2	0,50	TMDS	0,50	0,50	10
M3	0,50	TMDS	0,50	0,50	10
M1-EO	0,53	TMDS	0,53	0,53	10

5.7 Préparation des élastomères

5.7.1 Préparation des élastomères en masse

Les élastomères ont été préparés dans un ballon de 10 mL, fermé par un septum, en utilisant un monomère dioléfinique et TMDS comme co-monomère, PtCODCl₂ (1 % m/m dans CH₂Cl₂ sec) comme catalyseur et du toluène sec comme solvant. Comme la multiplicité des agents de réticulation est différente, nous avons dû ajouter différentes quantités molaires pour chaque système. La solubilité de chaque agent de réticulation est également différente. Dans le cas de l'agent de réticulation L4' nous avons dû ajouter un volume de solvant supérieur pour parvenir à sa dissolution complète.

Pour préparer les élastomères, tous les solides ont été dissous dans le toluène, jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Le TMDS est ajouté après, et le catalyseur en dernier, suivant la même technique utilisée pour les polymérisations.

Tableau 5.4 – Elastomères préparés par réaction de chaque agent de réticulation avec TMDS.

Agent de Réticulation	Quantité (mmol)	TMDS (mmol)	Solvant mL	PtCODCl ₂ (μL)	Temps pour gélification (h)
L4	0,50	1,0	1,0	20	5,0
L4'	0,25	0,50	0,70	15	~ 40
L3	0,33	0,50	0,50	10	2,5
L3'	0,33	0,50	0,50	10	2,5
D3	0,67	1,0	1,0	15	5,0
D4	0,25	0,50	0,50	7,5	-
D6	0,33	1,0	1,0	15	5,0
S4	0,50	1,0	1,0	20	4,0

Tableau 5.5 – Essais pour la préparation des élastomères par réaction de M1 et TMDS avec chaque agent de réticulation, à 90°C, en solution concentrée (1 mL / mmol). [Résultat (on obtient un élastomère): Oui ☺ / Non ☹]

Quantité M1 (% molaire)	Agent de Réticulation	Quantité (% molaire)	TMDS (% molaire)	Solvant mL	PtCODCl ₂ (μL)	Temps pour gélification (h)	Résultat
90,0	L3	6,67	100	1,0	20	40	☹
90,0	D3	6,67	100	0,50	10	44	☹
90,0	L4	5,00	100	1,0	20	44	☹
90,0	D4	5,00	100	1,0	20	40	☹
90,0	S4	5,00	100	1,0	20	45	☹
90,0	D6	3,33	100	1,0	20	66	☹
80,0	L4	10,0	100	1,0	20	80	☹
80,0	D3	13,3	100	1,0	20	< 48	☹
80,0	D6	6,67	100	0,50	10	< 48	☹

80,0	D4	10,0	100	1,0	20	68	×
70,0	D3	20,0	100	1,0	20	40	×
50,0	D3	33,3	100	1,0	20	17	×
50,0	L4	25,0	100	0,5	10	20	😊

Tableau 5.6 – Essais pour préparation des élastomères par réaction du monomère et TMDS avec un agent de réticulation, à 60°C, en solution concentrée (1 mL / mmol). [Résultat (on obtient un élastomère): Oui 😊 / Non ×]

Monomère	Quantité Monomère (% molaire)	Agent de Réticulation	Quantité (% molaire)	TMDS (% molaire)	Solvant (mL)	PtCODCl ₂ (µL)	Temps pour gélification (h)	Résultat
M1	80,0	D3	13,3	100	0,50	50	-	😊
M1	80,0	L4	10,0	100	0,50	40	3,5	😊
M1	80,0	L3	13,3	100	0,50	40	4,0	😊
M1	90,0	D3	6,67	100	0,50	40	4,0	×
M1	90,0	L4	5,00	100	0,50	50	40	×
M1	90,0	D3	6,67	120	0,60	50	-	×
M1	80,0	TVTS ¹⁸⁹	10,0	100	0,50	20	60	×
M1	80,0	S4	10,0	100	0,50	30	-	😊
M1	80,0	L4'	10,0	100	0,50	30	2,0	😊
M1	80,0	D6	6,67	100	0,50	30	2,0	😊
M1	80,0	L3'	13,3	100	0,50	30	2,0	😊
M1	80,0	D4	10,0	100	0,50	25	4,0	😊
M0	100	HD ₅	10,0	75,0	0,40	25	1/6	😊
M1	100	HD ₅	10,0	75,0	0,50	30	-	😊
M2	100	HD ₅	10,0	75,0	0,60	40	1,0	😊
M3	100	HD ₅	10,0	75,0	0,50	30	-	😊
M0	100	HD ₅	15,0	62,5	0,60	30	1/60	😊
M1	100	HD ₅	15,0	62,5	0,50	30	1/4	😊

¹⁸⁹ TVTS: tetravinylcyclotetrasiloxane.

M2	100	HD ₅	15,0	62,5	0,50	30	1,0	😊
M3	100	HD ₅	15,0	62,5	0,50	30	-	😊
M1-EO	100	HD ₅	10,0	75,0	0,50	30	3/4	😊

5.7.2 Préparation de films d'élastomères

Nous avons préparé nos films d'élastomères par centrifugation, selon la méthode développée par le professeur Finkelmann, de l'université de Freiburg i. Breisgau (Allemagne). Cette méthode consiste à injecter par le biais d'une seringue munie d'un filtre "micropore", une solution concentrée parfaitement homogène des monomères et de l'agent de réticulation dans le toluène, dans la cavité d'une cellule annulaire de section carrée ($10 \times 10 \text{ mm}^2$); le grand périmètre de la cellule est de 160 mm. La paroi externe de cette cavité est tapissée préalablement à chaque nouvelle expérience d'un ruban de téflon qui permettra en fin de réaction d'ôter le gel de la cellule sans le casser. Une fois la cellule fermée hermétiquement, elle est fixée à l'axe de rotation de la centrifugeuse. La température est contrôlée par un bain d'huile thermostaté, et la vitesse de rotation est de l'ordre de 4000 tours / min.

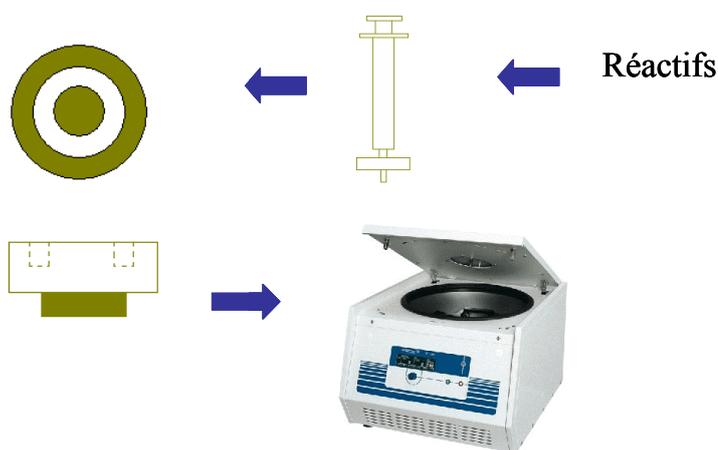


Fig. 5.1 – Schéma pour la séquence de préparation d'élastomères dans la centrifugeuse.

Dans ces conditions, nous obtenons tout d'abord un gel, très fragile, qui, suite à l'évaporation lente du solvant, se transforme en un film d'élastomère plus robuste. Lors de l'évaporation lente du solvant, afin d'éviter la formation de défauts, le gel peut être aligné très

délicatement en y suspendant des poids à l'une de ses extrémités, l'autre étant fixée à un support fixe de montage par une pince, permettant la réaction de réticulation de se poursuivre en figeant le monodomaine ainsi formé. Le solvant est évaporé, puis l'échantillon est placé dans une chambre à vide pour compléter le séchage.

Tableau 5.7 – Essais pour la préparation d'élastomères dans la centrifugeuse. [Résultat (on obtient un élastomère): Oui 😊 / Non ❌]

Monomère	Quantité (% molaire)	Agent de Réticulation	Quantité (% molaire)	TMDS (% molaire)	Solvant (mL)	PtCODCl ₂ (µL)	Temps de réaction (h)	θ _{bath} (°C)	Résultat
M1	80,0	L4	10,0	100	1,0	20	60	90	❌
M1	80,0	L3	13,3	100	1,0	20	60	90	❌
M1	80,0	L4	10,0	100	1,0	20	48	100	❌
M1	80,0	L3	13,3	100	1,0	20	48	90	❌
M1	100	HD ₅	20,0	50,0	1,0	30	48	90	😊
M1	100	HD ₅	15,0	62,5	1,0	30	48	90	😊
M1	100	HD ₅	10,0	75,0	1,0	30	48	90	😊
M1	100	HD ₅	5,00	87,5	1,0	30	48	90	😊
M3	100	HD ₅	10,0	75,0	1,0	30	48	90	😊
M1	100	D3	13,3	80,0	1,0	80	48	85	❌
M1	100	HD ₅	3,00	92,5	1,0	30	48	90	😊
M0	100	HD ₅	10,0	75,0	1,0	30	48	90	❌
M1-EO	100	HD ₅	10,0	75,0	1,0	30	41	90	😊
M1	100	HD ₅	10,0	75,0	1,0	30	8	90	😊
M1	100	HD ₅	5,00	87,5	1,0	30	4	90	😊
M1-EO	80,0	L4	10,0	100	1,0	30	48	90	😊
M1	80,0	D6	6,67	100	1,0	30	48	90	😊
M1-EO	80,0	D6	6,67	100	1,0	30	65	90	😊
M1-EO	80,0	D3-EO	13,3	100	1,0	30	16	90	❌
M1-EO	80,0	D3-EO	13,3	100	1,0	30	90	90	❌

5.8 Annexe

Graphiques de DSC pour les monomères, polymères et agents de réticulation préparés.

A.1 – Diagrammes DSC des monomères.

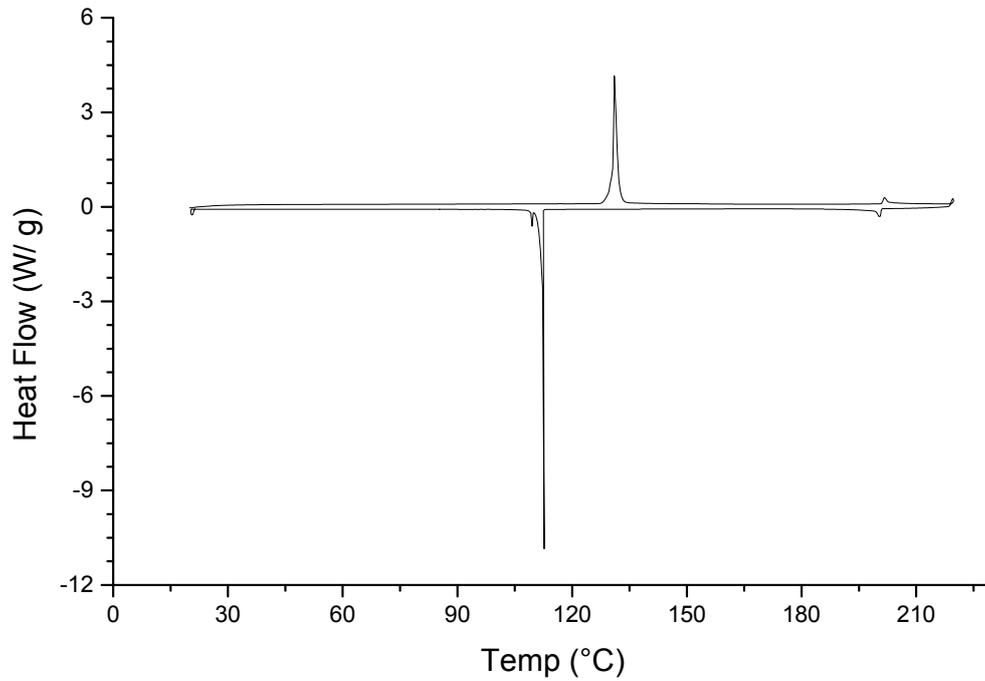


Fig. A 1 – Diagramme DSC pour le monomère M0.

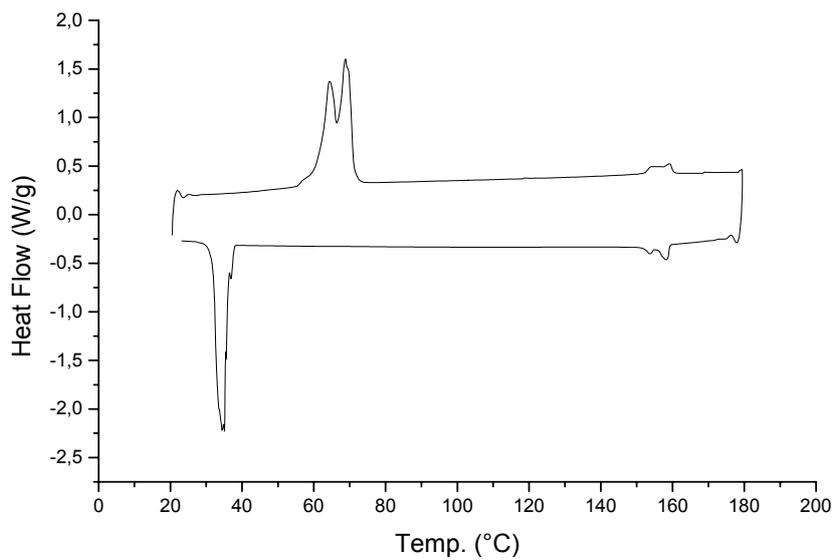


Fig. A 2 – Diagramme DSC pour le monomère M1.

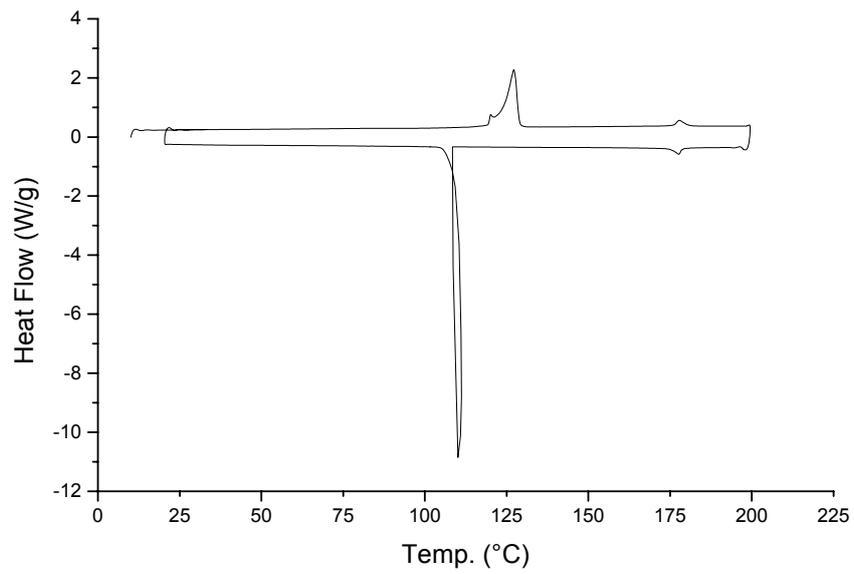


Fig. A 3 – Diagramme DSC pour le monomère M2.

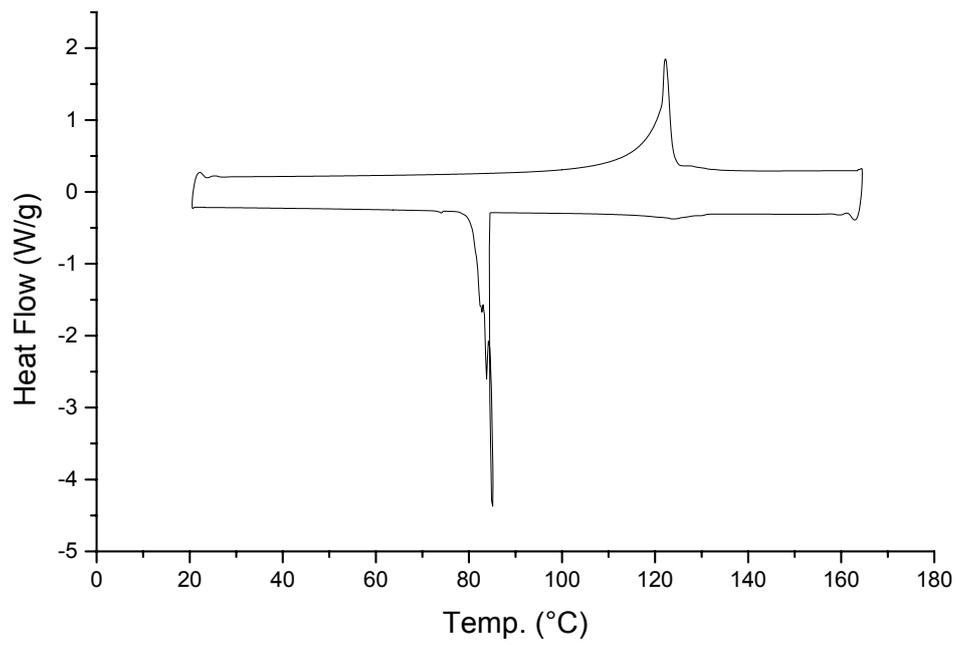


Fig. A 4 – Diagramme DSC pour le monomère M3.

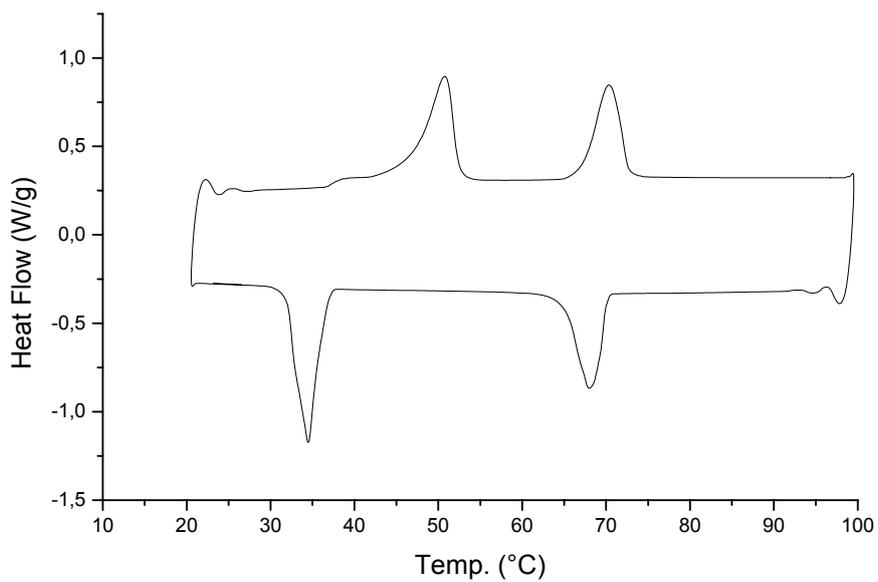


Fig. A 5 – Diagramme DSC pour le monomère M1-BB.

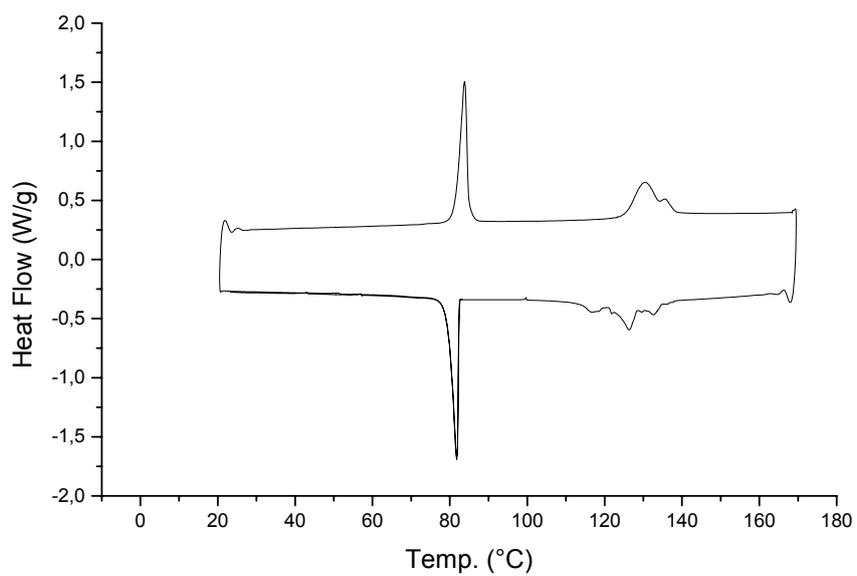


Fig. A 6 – Diagramme DSC pour le monomère M0-AB.

A.2 – Diagrammes DSC des polymères.

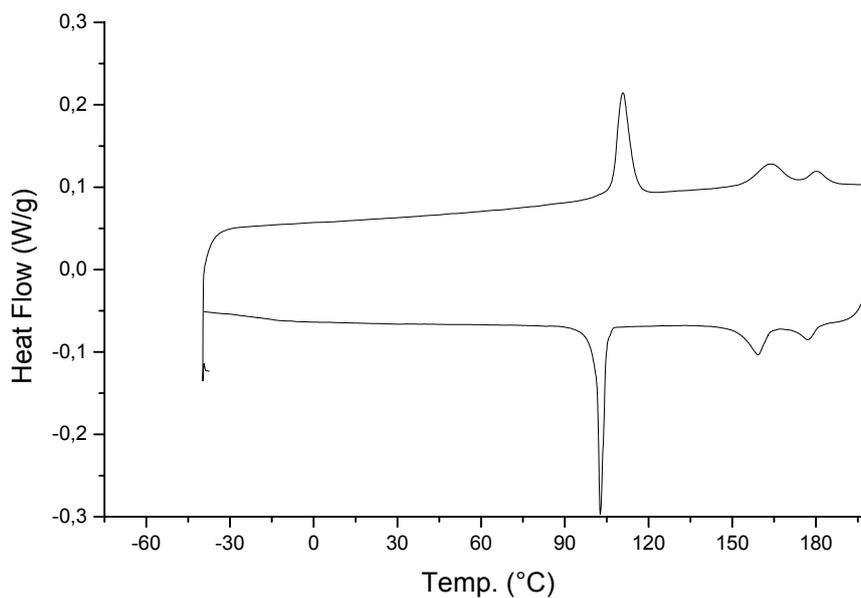


Fig. A 7 – Diagramme DSC pour le polymère [M0 + TMDS]_n.

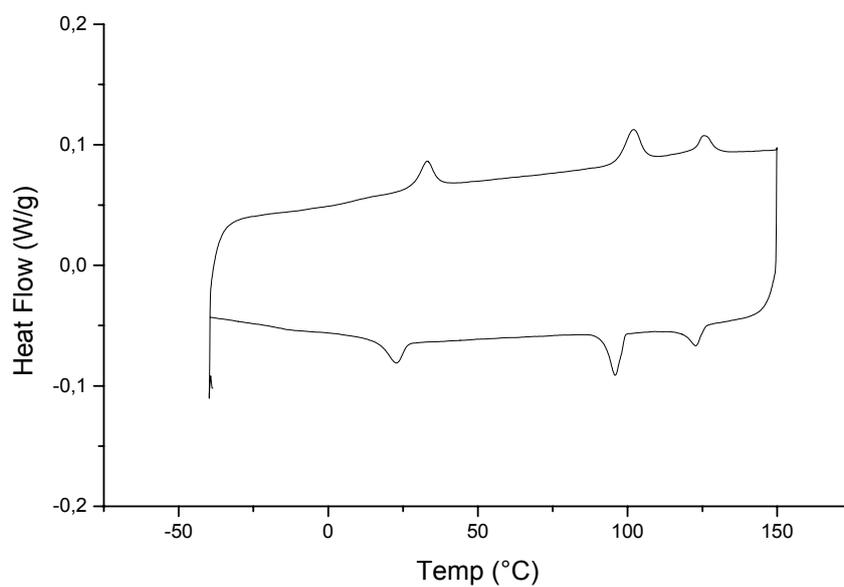


Fig. A 8 – Diagramme DSC pour le polymère [M1 + TMDS]_n.

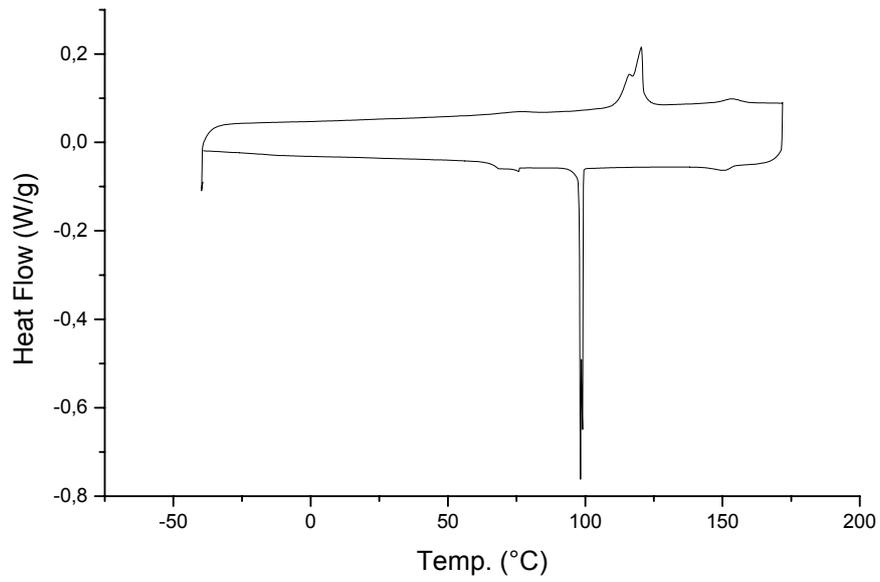


Fig. A 9 – Diagramme DSC pour le polymère [M2 + TMDS]_n.

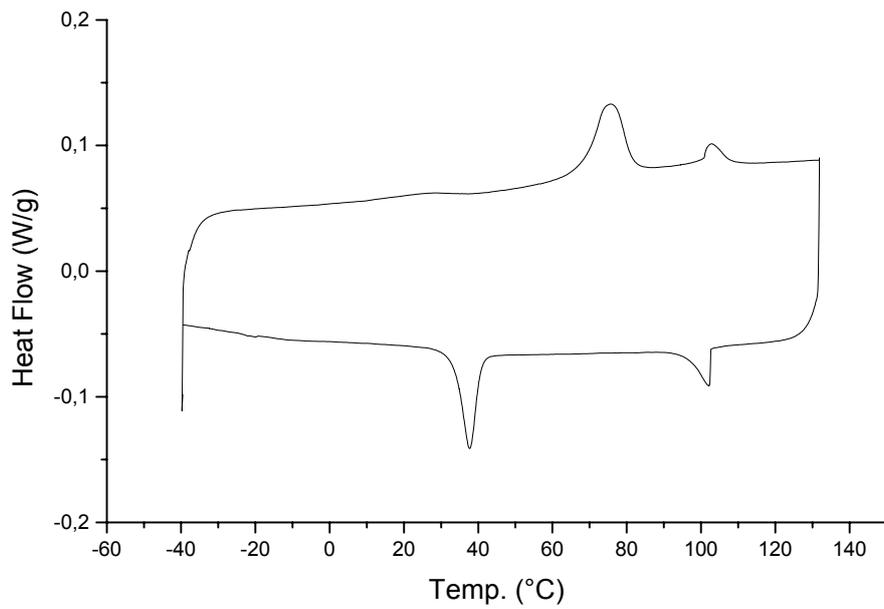


Fig. A 10 – Diagramme DSC pour le polymère [M3 + TMDS]_n.

A.3 – Diagrammes DSC des élastomères préparés avec HD₅.

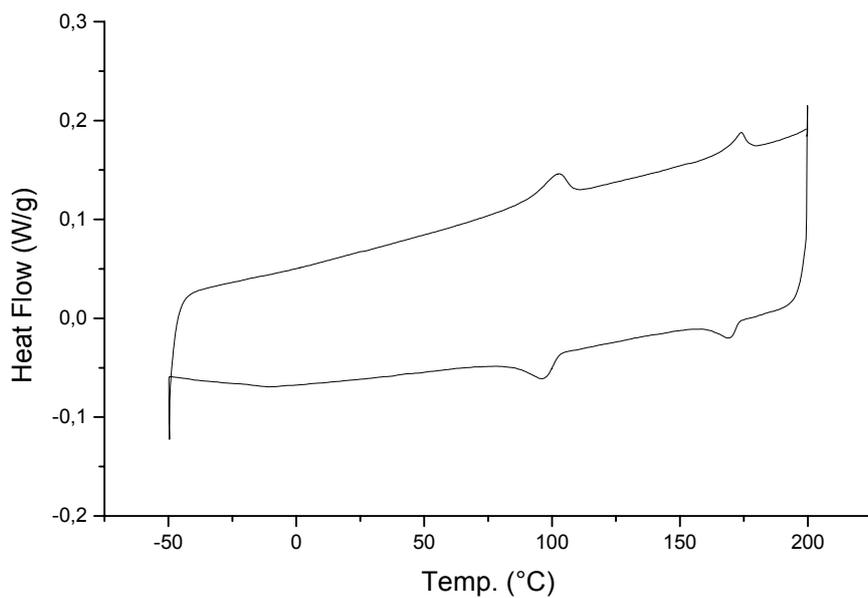


Fig. A 11 – Diagramme de DSC pour l'élastomère M0 + 10 % HD₅.

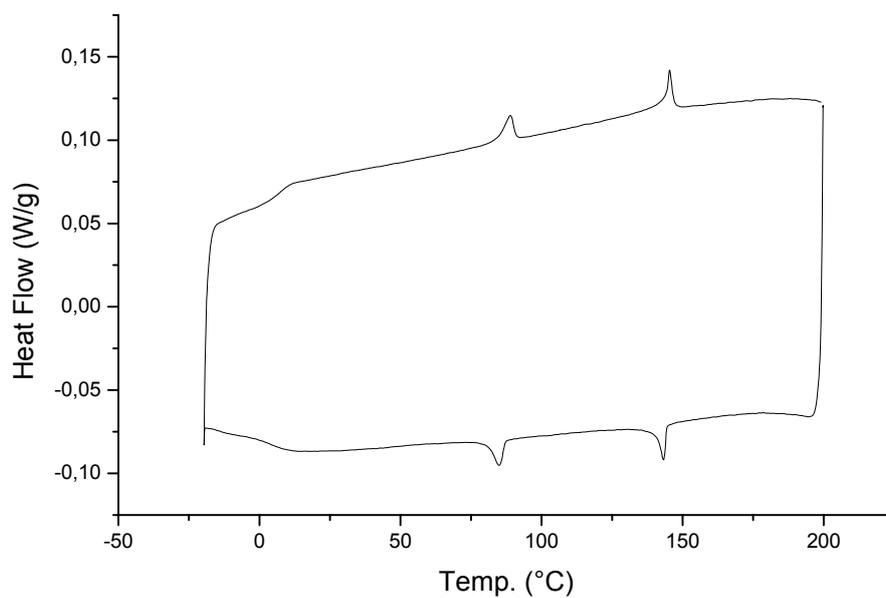


Fig. A 12 – Diagramme DSC pour l'élastomère M1 + 10 % HD₅.

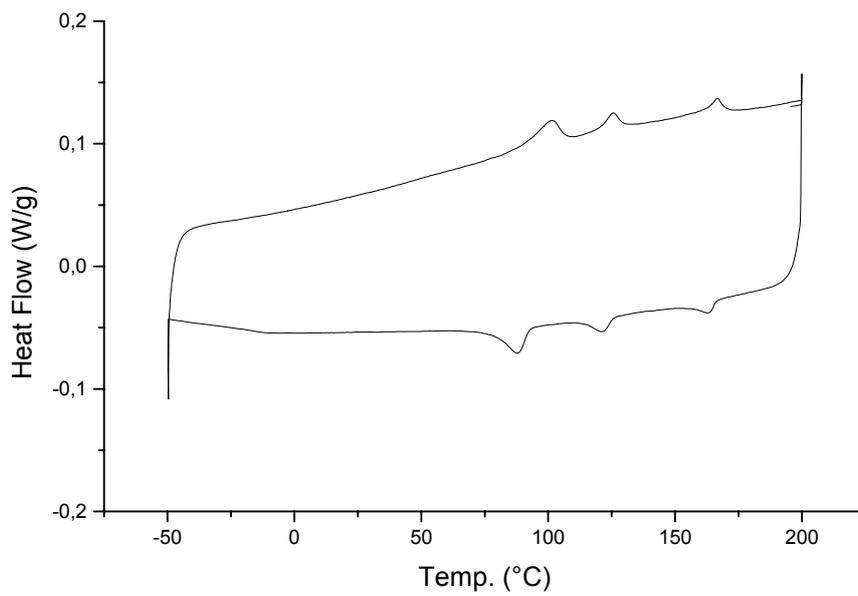


Fig. A 13 - Diagramme DSC pour l'élastomère M2 + 10 % HD₅.

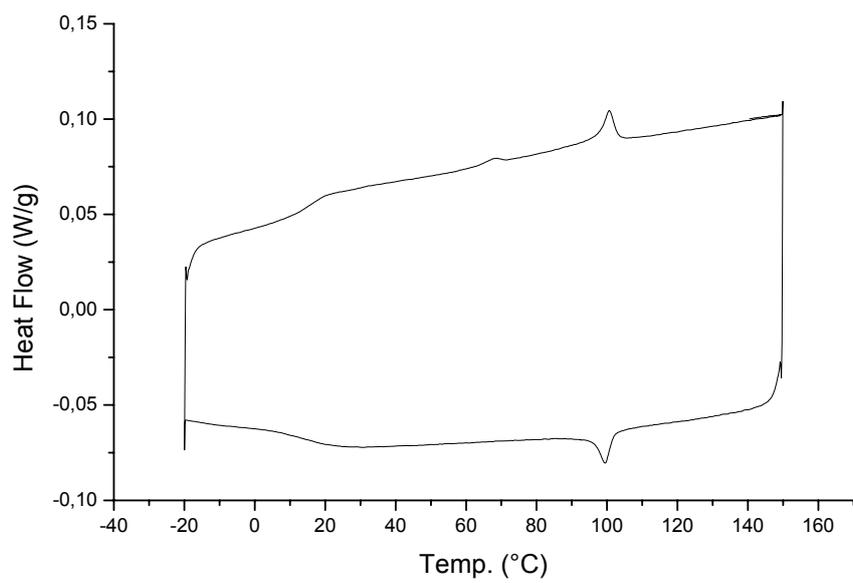


Fig. A 14 – Diagramme DSC pour l'élastomère M3 + 10 % HD₅.

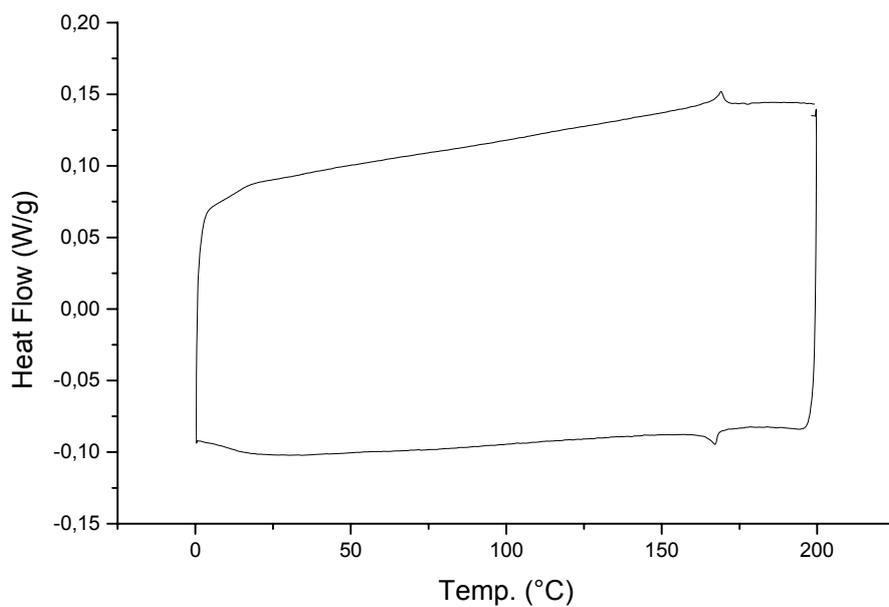


Fig. A 15 – Diagramme DSC pour l'élastomère M1 + 20 % HD₅.

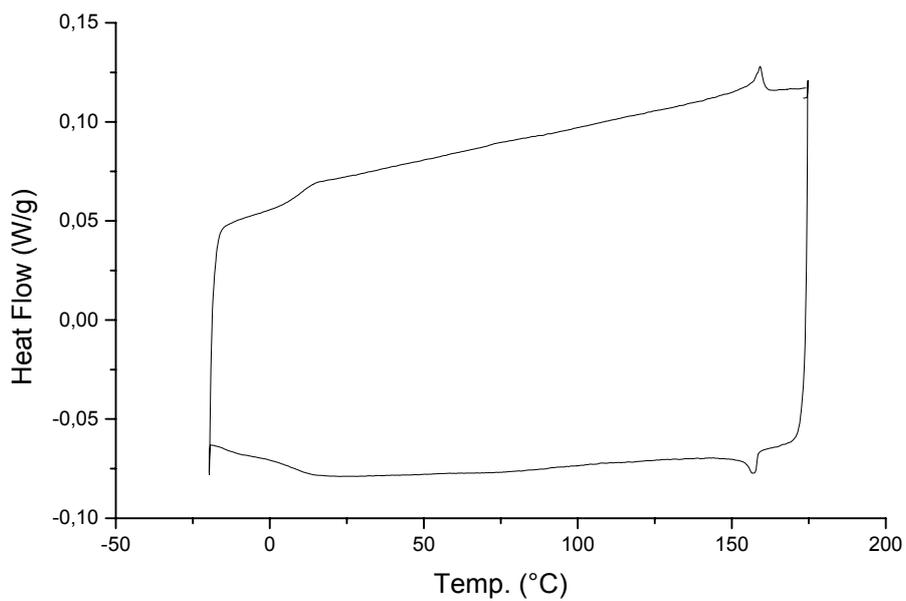


Fig. A 16 – Diagramme DSC pour l'élastomère M1 + 15 % HD₅.

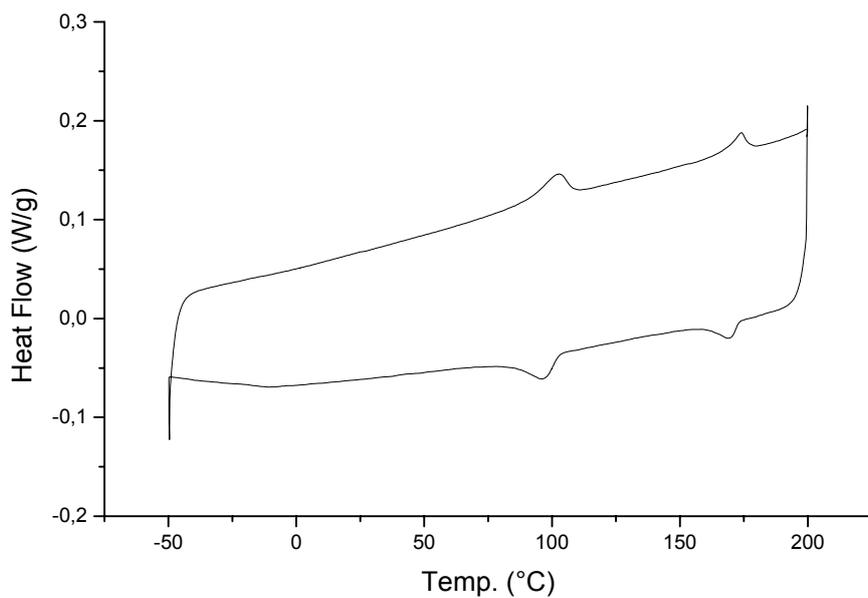


Fig. A 17 – Diagramme de DSC pour l'élastomère M1 + 10 % HD₅.

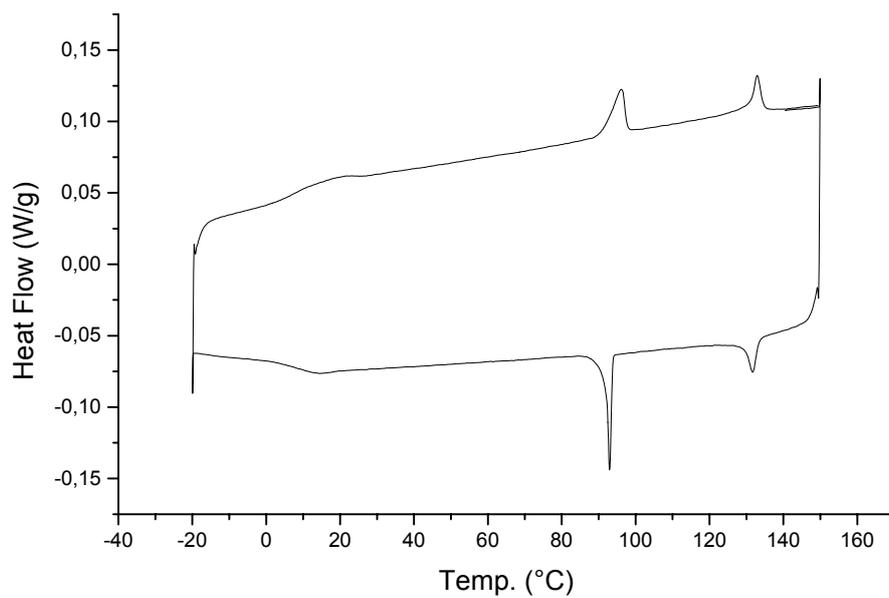


Fig. A 18 – Diagramme de DSC pour l'élastomère M1 + 5 % HD₅.

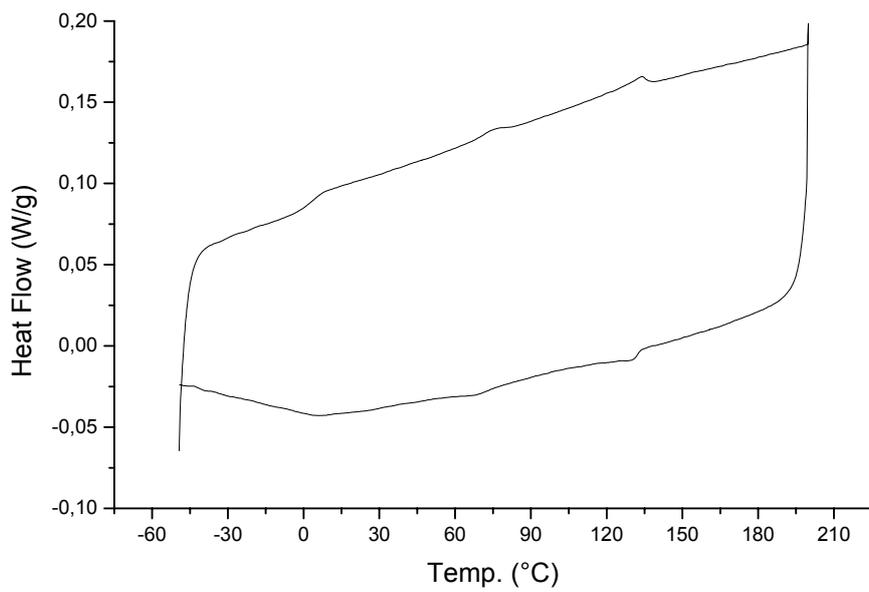


Fig. A 19 – Diagramme de DSC pour l'élastomère M1-EO + 10 % HD₅.

A.4 – Diagrammes DSC des élastomères préparés avec des agents de réticulation rigides.

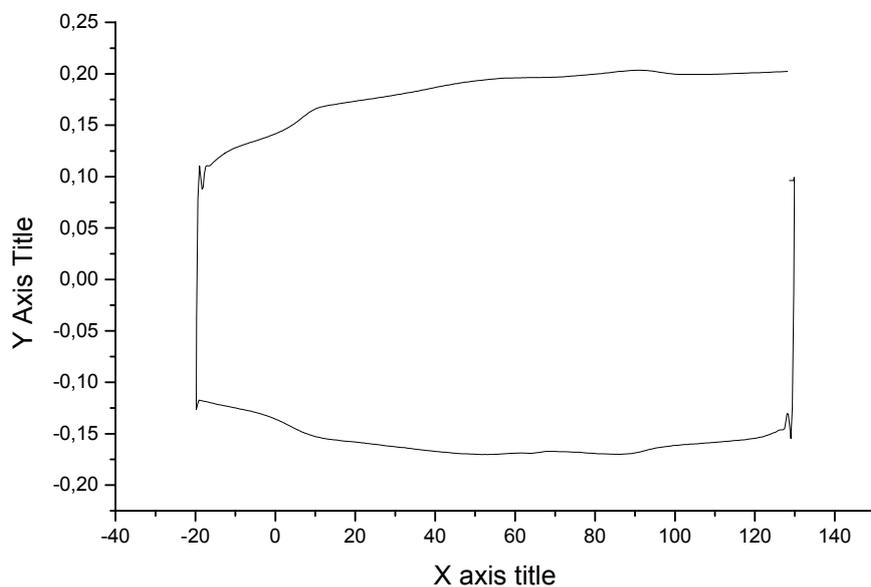


Fig. A 20 – Diagramme DSC pour l'élastomère 80 % M1 + D3.

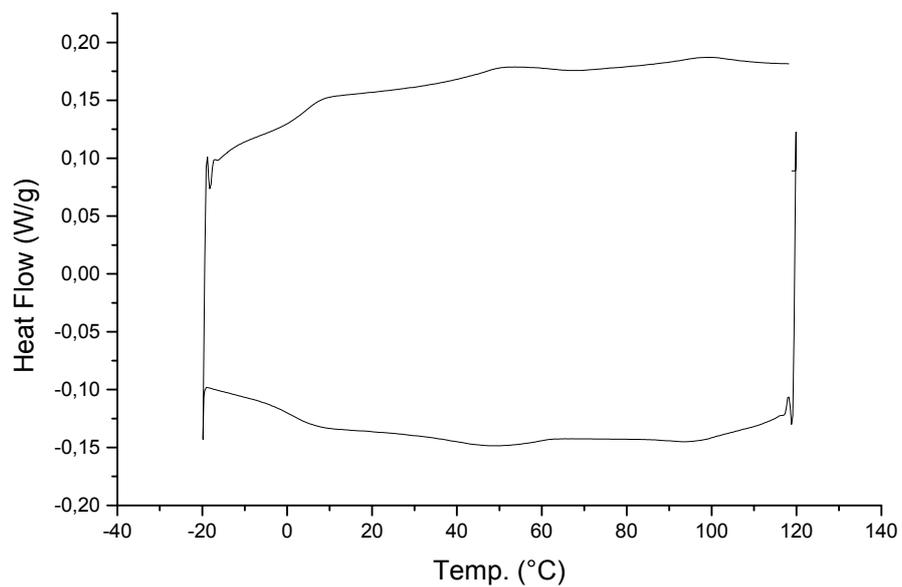


Fig. A 21 - Diagramme DSC pour l'élastomère 80 % M1 + L4.

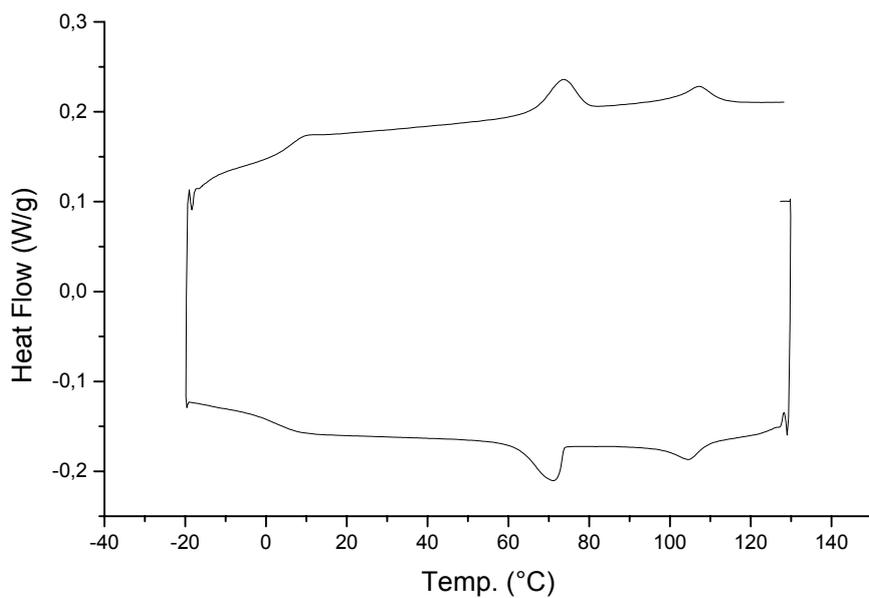


Fig. A 22 – Diagramme DSC pour l'élastomère 80 % M1 + L3.

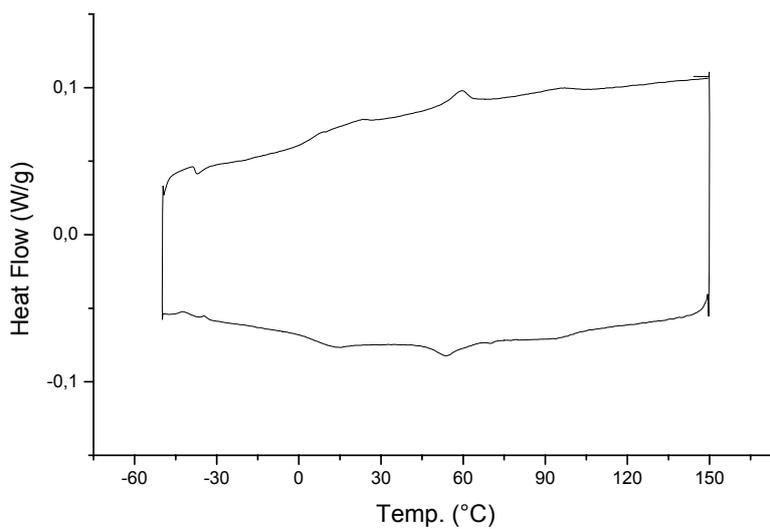


Fig. A 23 – Diagramme DSC pour l'élastomère 80 % M1 + S4.

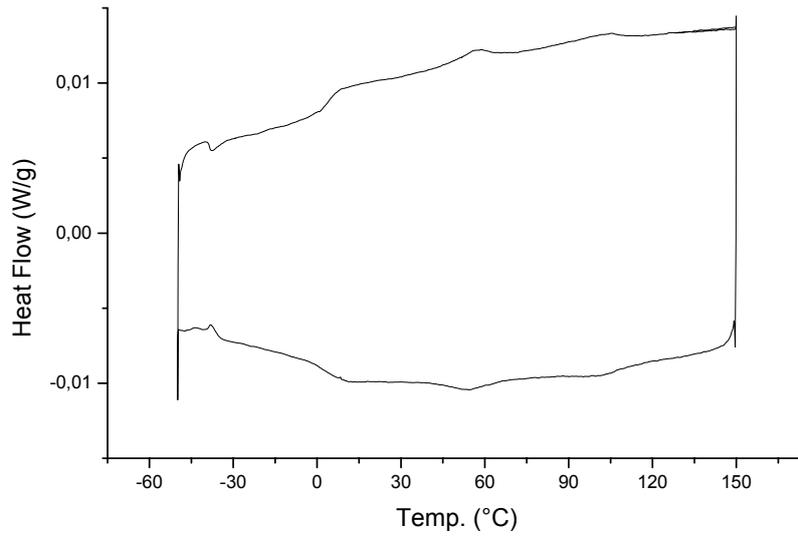


Fig. A 24 – Diagramme DSC pour l'élastomère 80 % M1 + D6.

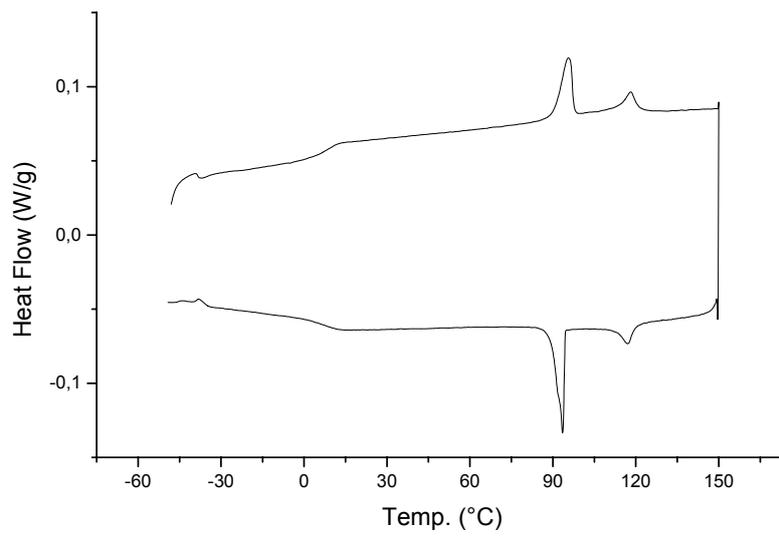


Fig. A 25 – Diagramme DSC pour l'élastomère 80 % M1 + L4'.

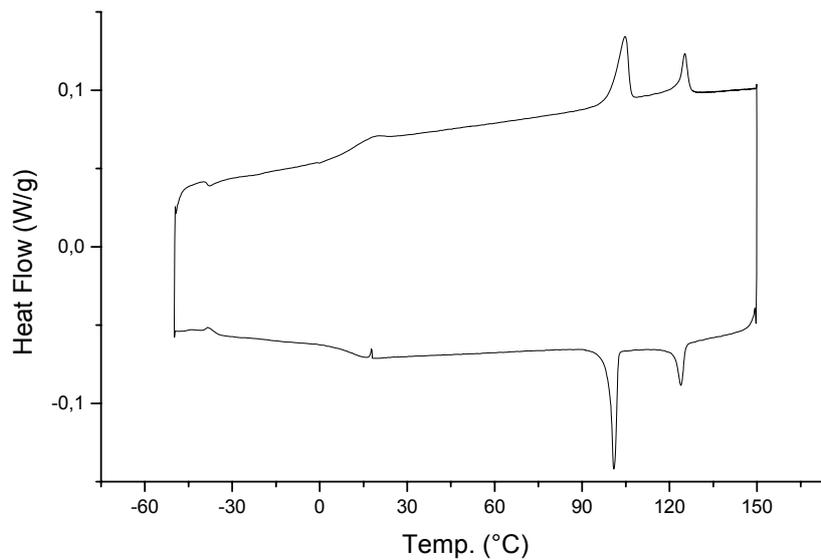


Fig. A 26 – Diagramme DSC pour l'élastomère 80 % M1 + L3'.

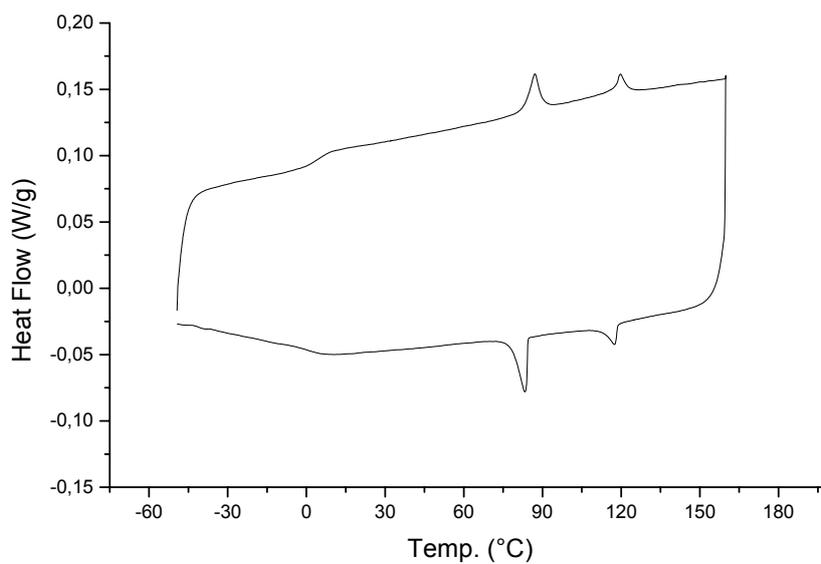


Fig. A 27 – Diagramme DSC pour l'élastomère 80 % M1 + D4.

A.5 – Diagrammes DSC des élastomères monodomains préparés en film.

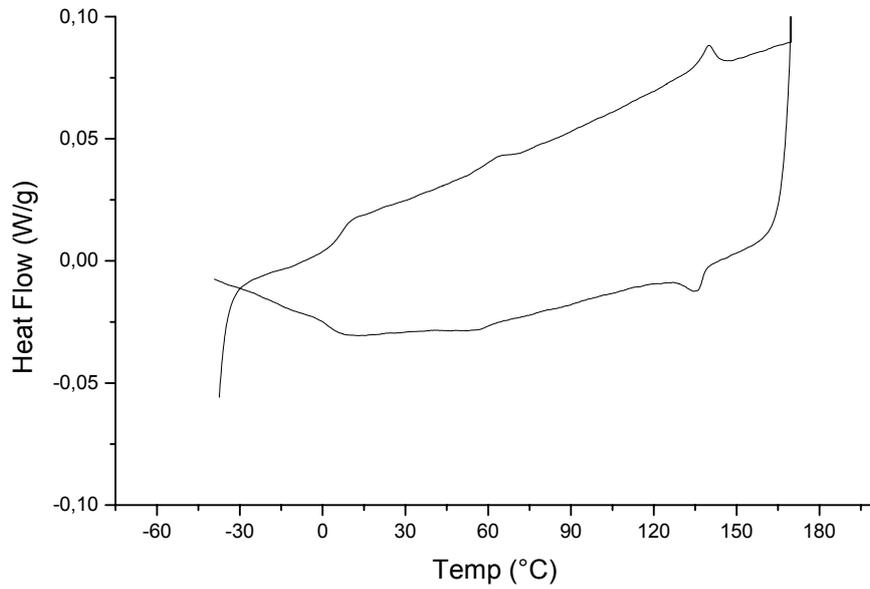


Fig. A 28 – Diagramme DSC pour l'élastomère M1-EO + 10 % HD₅.

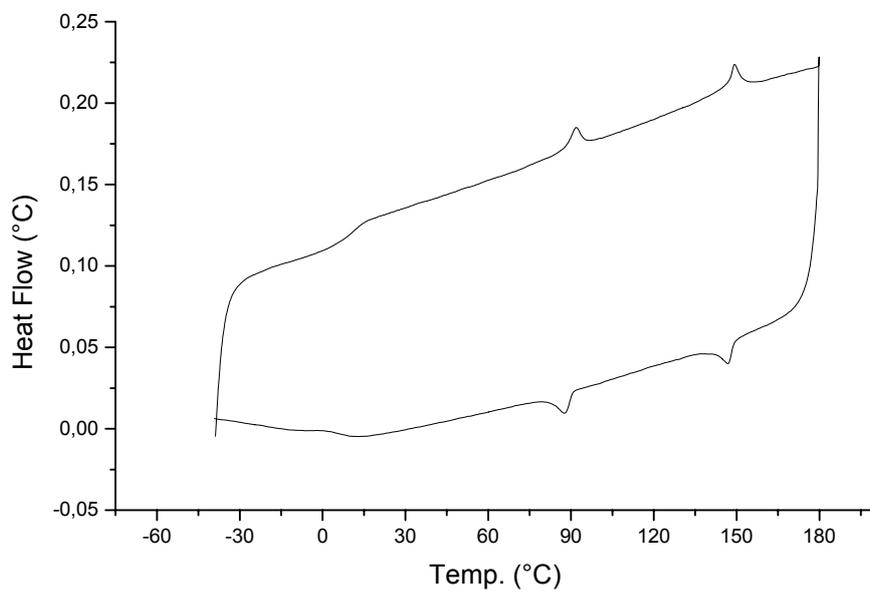


Fig. A 29 – Diagramme DSC pour l'élastomère M1 + 10 % HD₅.

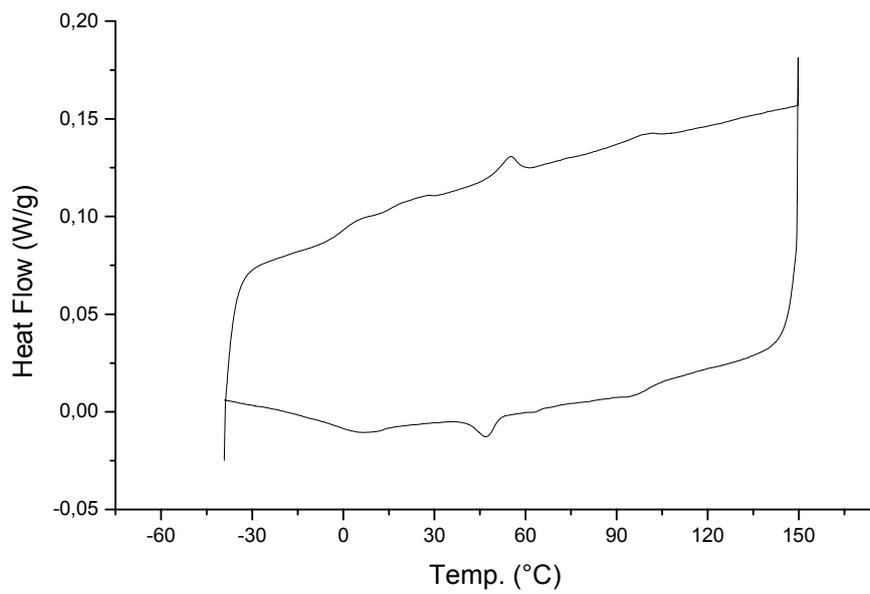


Fig. A 30 – Diagramme DSC pour l'élastomère M1 + D6.

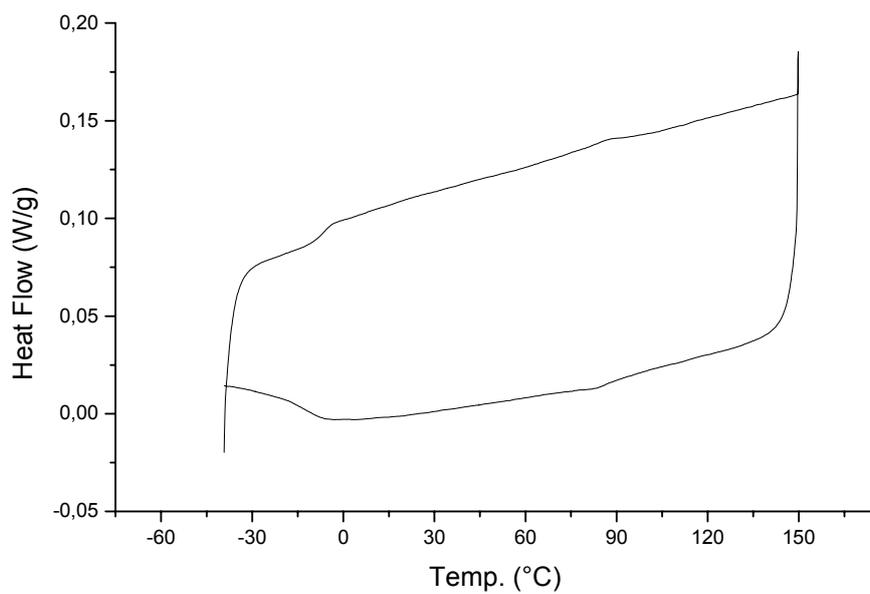


Fig. A 31 – Diagramme DSC pour l'élastomère M1-EO + D6.