

Etudes sur le diagramme de phase des matériaux composites à base d'un cristal liquide ferroélectrique stabilisé par un réseau de polymère et leurs propriétés thermo microscopiques et électro-optiques

Mohammed Petit*, Ali Malek, Mahmoud Drif et Maïouf Belhamel

Division de l'Energie Solaire Photovoltaïque
Centre de Développement des Energies Renouvelables
B.P. 62, Route de l'Observatoire, Bouzaréah, Alger, Algérie

(reçu le 10 Janvier 2010 – accepté le 20 Juin 2010)

Résumé - Dans cette étude, nous avons montré que le critère de solubilité du monomère dans le cristal liquide est bien rempli. De plus, le caractère mésomorphe du monomère lui confère la capacité de s'orienter dans le milieu cristal liquide, ce qui est très important pour la formation d'un réseau polymère anisotrope. L'étude des propriétés ferroélectriques et électro-optiques des gels nous a permis de mettre en évidence que le réseau polymère anisotrope formé en phase SmC* joue un rôle stabilisateur de la structure en hélice de la phase héliélectrique. Ce réseau anisotrope dispersé dans le volume au sein de la cellule cristal liquide permet le contrôle de la réorientation sous champ électrique du cristal liquide. Nous avons montré que cet effet du réseau est intimement lié à sa structure fibrillaire et anisotrope interagissant fortement avec le cristal liquide, grâce à des forces d'ancrage et élastique.

Abstract – Monomer solubility is identified as the primary factor determining network morphology in polymer stabilized ferroelectric liquid crystal textures. The phase diagrams of monomer and polymer/liquid crystal (LC) mixtures are established by both polarized optical microscopy and differential scanning calorimetry. This study show that the polymer network formed in liquid crystal is fibrillar and anisotropic. Additionally, the optical and the electro optic properties are reported for all studied polymer concentrations.

Mots clés: Ferroelectric liquid crystals – Solubility - Phase diagrams - Polymer network - Morphology-Electro optic properties-

1. INTRODUCTION

Les composites polymère-cristaux liquides ont suscité ces dix dernières années beaucoup d'intérêt, tant pour leurs potentialités d'application au niveau de la visualisation (affichage, valves optiques, fenêtres optiques électro-commandables,...) que pour leur richesse au plan fondamental (comportement du cristal liquide en confinement géométrique) [1-12]. Ces matériaux composites consistent en un mélange d'un cristal liquide à bas poids moléculaire et d'un polymère.

Selon la teneur en polymère, ces matériaux peuvent être classés en deux catégories: les composites dont la texture est à porosité fermée, communément appelés 'Polymer Dispersed Liquid Crystals' [10]. Ce type de composite est obtenu, quand la teneur en polymère est comparable à celle du cristal liquide.

* mpetit8@hotmail.com

Le deuxième type de composite présente une texture à porosité ouverte. Ils sont appelés PSLCs (Polymer Stabilized Liquid Crystals) ou gels anisotropes. Ils sont obtenus quand la fraction du polymère dans le mélange est faible. Dans les matériaux 'Polymer Dispersed Liquid Crystals', la phase cristal liquide est dispersée, d'une manière générale, sous forme de microgouttelettes dans une matrice polymère isotrope [10]. Tandis que les gels consistent en un réseau polymère tridimensionnel anisotrope dispersé dans le milieu cristal liquide [1- 12].

Selon l'application souhaitée pour le matériau composite, la phase cristal liquide utilisée est soit la phase nématique [10, 13], soit cholestérique [13, 10] ou encore la phase SmC* ferroélectrique [10].

L'association du matériau polymère et du cristal liquide a permis, soit le développement et l'application de nouveaux effets électro-optiques (passage d'un état transparent vers un état diffusant la lumière ou sélectivement réfléchissant par application d'un champ électrique), soit la stabilisation ou l'amélioration d'effets électro-optiques (afficheurs à phases smectiques ferroélectriques bistables).

Du point de vue développement, les matériaux composites permettent, tout en conservant les propriétés du cristal liquide, de bénéficier de la rigidité mécanique du matériau polymère. La présence de la composante polymère permet de stabiliser ces matériaux d'un point de vue mécanique, les rendant potentiellement utilisables comme afficheurs flexibles de grandes dimensions.

Si les gels nématiques [10, 13] ou cholestériques [10, 13] ont été largement étudiés pendant cette dernière décennie, les gels anisotropes à base de cristaux liquides ferroélectriques, quant à eux, restent moins bien connus. Le présent travail s'intéresse donc plus particulièrement aux gels anisotropes dont la matrice est constituée d'un cristal liquide ferroélectrique à faible pas d'hélice.

L'aspect tout à fait original dans les matériaux élaborés pour ce travail est que le réseau polymère est formé au sein du milieu cristal liquide dont la structure en hélice a été préservée. Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration du polymère sur les propriétés du cristal liquide, une étude comparative a été menée entre le cristal liquide pur et la densité en polymère avant et après la photo polymérisation.

La rédaction de cette contribution s'articule autour de trois parties: i) la première partie sera consacré à une présentation générale sur les cristaux liquides smectiques, ii) dans la deuxième partie, seront présentés les résultats de la caractérisation avant la photo polymérisation, iii) la troisième partie porte sur les résultats de la caractérisation des matériaux composites après photo polymérisation.

2. LES CRISTAUX LIQUIDES

2.1 Principales mésophases de composés achiraux

Les phases smectiques

Les phases smectiques comportent, un ordre positionnel selon une direction dans l'espace. Cet ordre se traduit par une modulation de la densité moléculaire selon une direction, ce qui peut être interprété par une structure en couches équidistantes.

Les différentes phases smectiques peuvent être classifiées en deux groupes: les phases orthogonales, où le directeur est perpendiculaire aux couches, et les phases inclinées, souvent appelées tiltées, dans lesquelles le directeur fait un angle θ avec la normale aux couches.

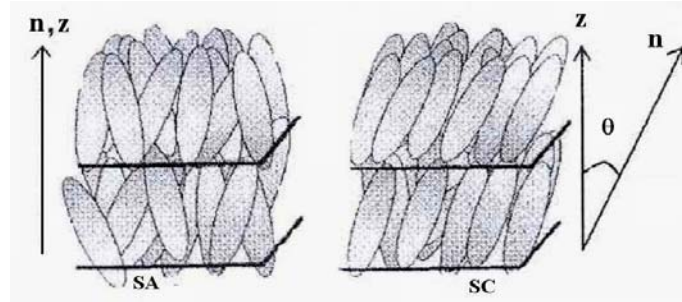


Fig 1: Représentation schématique de la phase SmA et SmC
 Dans la phase SA, le directeur local n et la normale aux couches Z coïncident.

La phase smectique A est orthogonale alors que dans la phase smectique C, le directeur est incliné d'un angle θ par rapport à la normale aux couches (Fig.1).

D'autres phases smectiques plus ordonnées existent à plus basses températures, avec des degrés d'ordre positionnels et d'orientation et éventuellement couplage entre les couches.

2.2 Mésophases de composés chiraux

2.2.1 La phase cholestérique (N*)

Si le composé est chirale, c'est-à-dire les molécules portent un carbone asymétrique, la phase nématique est spontanément torsadée: c'est la phase cholestérique.

Dans ce cas, le directeur tourne de façon continue et forme une hélice dont l'axe est perpendiculaire au directeur. Le pas est donné par la distance qui sépare deux niveaux entre lesquels le directeur a tourné de 2π (Fig. 2). Généralement il est de l'ordre de quelques microns.

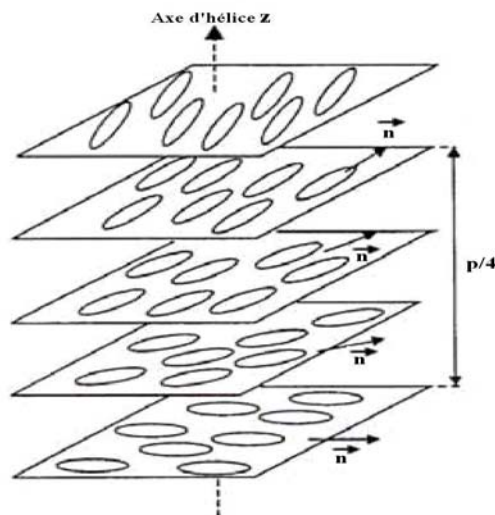


Fig. 2: Représentation schématique de la phase cholestérique
 Le directeur tourne de plan en plan de façon continue
 selon un axe perpendiculaire au directeur.

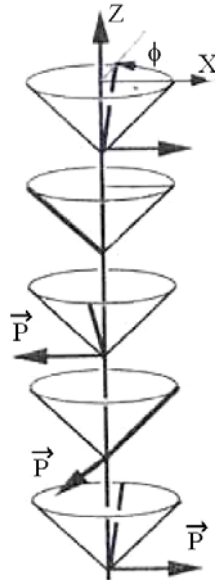


Fig. 3: Illustration de la structure hélicoïdale de la phase smectique C chirale
Théta ' θ ' est l'angle azimutal par rapport à Ox. P est la polarisation.

2.2.2 Les phases smectiques

Les phases smectiques tiltées de composés chiraux possèdent, en général, comme leur phase nématique, une superstructure hélicoïdale.

La phase SmA orthogonale de composés achiraux ne se distinguerait pas, du moins du point de vue structural, de celle formée par des composés chiraux, car il n'y existait pas de superstructure hélicoïdale.

Cependant, un effet particulier ne se manifeste que dans la phase SmA chirale et appelé effet electro-clinique: un champ électrique appliqué induit une inclinaison des molécules accompagnée d'un changement de la transmission lumineuse.

2.2.3 La phase smectique C chirale (SmC*)

La phase smectique C de composés chiraux présente les mêmes caractéristiques structurales de la phase smectique C non chirale (les molécules sont réparties à l'intérieur des couches équidistantes, parallèles en moyenne entre elles dans chaque couche, et font un angle θ par rapport à la normale aux couches smectiques).

La chiralité s'exprimant également, comme pour la phase nématique, par une structure hélicoïdale. A la différence de la phase cholestérique, la direction de l'axe de cette hélice est, pour la phase SmC*, parallèle à la normale aux couches. Le directeur local a alors partout le même angle de tilt θ (Fig. 3) avec la normale aux couches, mais change légèrement d'angle azimutal, Φ , de couche en couche (Fig. 3).

Le pas de l'hélice, p , de la phase SmC* est alors donné par la distance qui sépare deux niveaux entre lesquels le directeur effectue un tour complet sur le cône de demi-angle θ . p est généralement de l'ordre de quelques dixièmes de microns à une dizaine de microns. Ce travail concerne plus précisément la phase smectique C chirale.

La structure, ainsi que les propriétés du matériau composite final dépendent d'une manière générale de la nature des constituants initiaux qui ont servi à son élaboration. Il est donc nécessaire de procéder d'abord à une caractérisation de chaque constituant, et ensuite par celle de leurs mélanges qui représentent les systèmes précurseurs de la réaction aboutissant à la formation des gels anisotropes.

Le processus réactionnel est réalisé par polymérisation *in situ* des entités monomères dans la matrice cristal liquide. Par conséquent, pour mieux contrôler ce processus et aboutir au gel anisotrope souhaité, il convient de s'assurer que le monomère soit parfaitement soluble dans la matrice.

Cette condition nécessaire revient en d'autres termes à définir l'état thermodynamique du mélange précurseur monomère/cristal liquide au début du processus de polymérisation, et constitue donc un paramètre essentiel pour la formulation.

L'objet de cette partie est de présenter les propriétés mésomorphes des constituants initiaux, c'est-à-dire, le cristal liquide ferroélectrique et le monomère ainsi que les mélanges du système binaire cristal liquide/ monomère utilisés pour l'élaboration des gels.

3. PROPRIETES MESOMORPHES DES CONSTITUANTS PURS ET DES MELANGES PRECURSEURS

3.1 Propriétés mésomorphes des constituants purs

Le cristal liquide ferroélectrique (CLF), destiné à former la matrice des composites, est le mélange commercial FLC 8823 (Rolic Research Ltd). Les critères de choix de ce cristal liquide sont les suivants:

- Il est ferroélectrique sur un large domaine de température (de -27°C à 63.5°C).
- Un faible pas hélicoïdal ($= 0.27\text{ }\mu\text{m}$ à température ambiante).
- Une polarisation spontanée relativement élevée ($= 110\text{ nC/cm}^2$ à température ambiante), et un large angle de tilt ($= 27.5^{\circ}$).

La séquence de phase du cristal liquide ferroélectrique présente les deux phases smectiques SmC^* et SmA entre le cristal (Cr) et la phase isotrope (I).

Les températures de transition ont été déterminées par analyse enthalpique différentielle (AED) à l'aide d'un appareil de type DSC Seiko 220C et par thermomicroscopie optique (TMO) en lumière polarisée (Leica DMRXP).

L'analyse des thermo grammes obtenus (Fig. 4) et des changements de texture observés au chauffage depuis la température ambiante (Fig. 5) nous ont permis de déterminer les températures de transition de phase.

Il convient de préciser ici que les températures de transition du CLF déterminées par AED ont été relevées au sommet des pics enthalpiques, compte tenu de la nature multi-composants du cristal liquide.

Quant aux textures du cristal liquide ferroélectrique observées pour des échantillons en alignement planaire, elles sont caractérisées en phase SmA par une texture avec des coniques focales lisses présentant peu de défauts (Fig. 5B-), avec une extinction de bonne qualité, alors qu'en phase SmC^* , la texture se distingue par l'apparition d'un réseau très dense de lignes de déroulement (ou de déchiralisation) d'hélice (Fig. 5A-).

Le passage de la phase SmA vers la phase liquide isotrope se traduit par l'apparition de zones noires (Fig. 5C-).

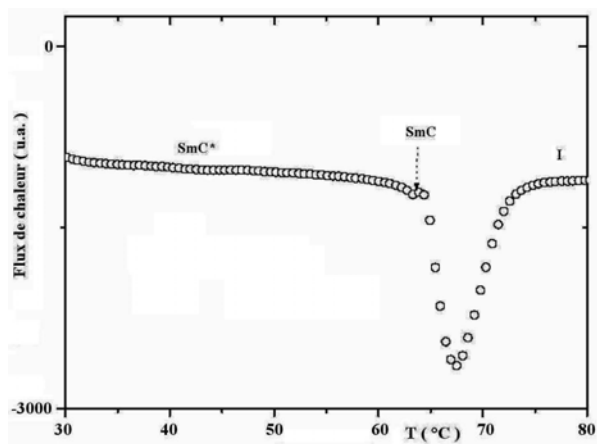


Fig. 4: Thermogramme du cristal liquide ferroélectrique obtenu au chauffage (vitesse 5 °C/mn)

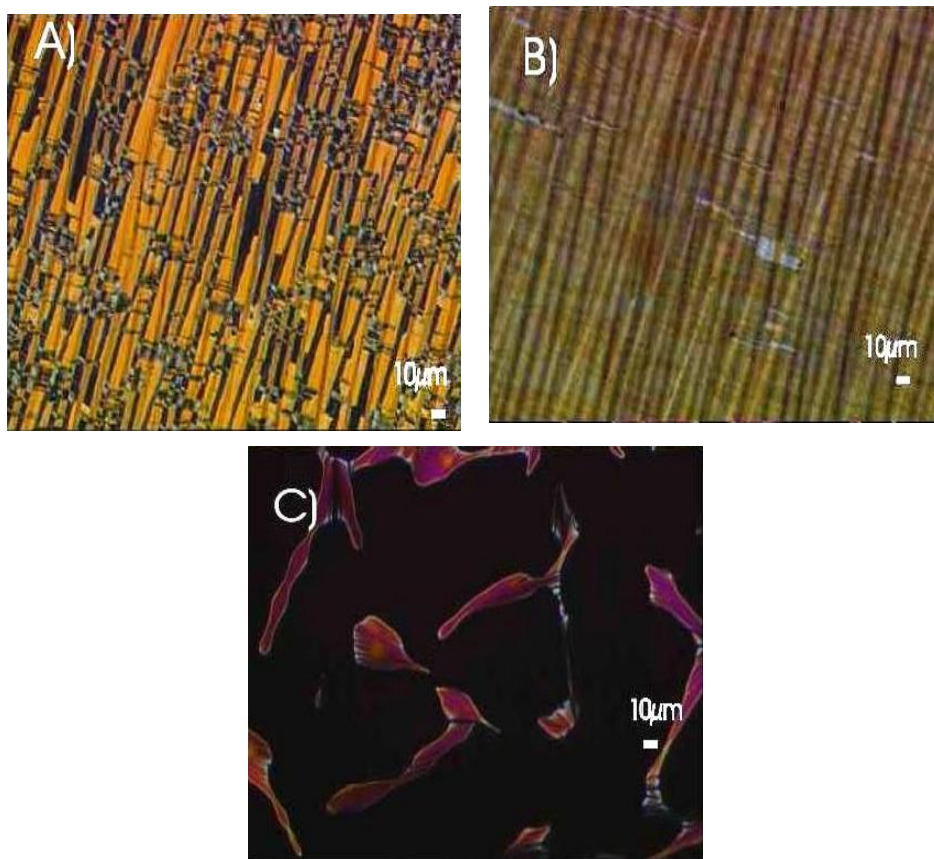


Fig. 5: Photographies des textures du cristal liquide ferroélectrique prises: A- en phase SmC*, B- en phase SmA et C- à la transition SmA-Isotrope

Le monomère utilisé dans notre étude est un diacrylate mésomorphe, dont la structure moléculaire est donnée sur la figure 6.

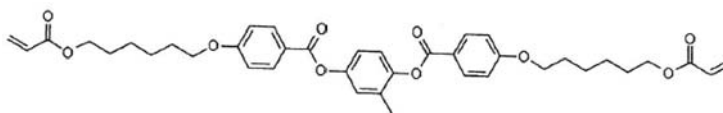


Fig. 6: Structure moléculaire du monomère

Les propriétés mésomorphes du monomère, ainsi que l'identification des différentes phases ont été réalisées conjointement par calorimétrie et par observation des textures sous microscope optique.

La figure 7 présente le thermo gramme obtenu en chauffant un échantillon du monomère depuis la température ambiante jusqu'à 130 °C. Deux transitions ont été observées.

La première correspond au passage du cristal (Cr) à une phase mésomorphe, identifiée par microscope optique à la phase nématique (N).

Quant à la deuxième, elle correspond à la clarification, c'est à dire du passage de la phase nématique vers le liquide isotrope (I).

Les températures de transition ainsi que les séquences de phases des deux composés, sont résumées ci dessous :

- Pour le cristal liquide ferroélectrique, SmC* 63.5°C, SmA-I 67 °C
- Pour le monomère: Cr , 80 °C N , 116 °C I

3.2 Etude de miscibilité entre le cristal liquide ferroélectrique et le monomère

La miscibilité entre le cristal liquide et le monomère est un critère particulièrement important pour réaliser les gels anisotropes.

En effet, pour des conditions données de concentration et de température, la réaction de photo polymérisation qui abouti à la formation du réseau polymère doit avoir lieu dans une phase thermodynamiquement stable et homogène, ayant les propriétés mésomorphes souhaitées.

Pour cela, nous avons d'abord procédé, avant l'élaboration des gels, par l'étude partielle du diagramme d'équilibre entre le cristal liquide ferroélectrique et le monomère.

Ce diagramme a été déterminé pour des concentrations massiques en monomère allant jusqu'à 7 %. L'homogénéisation des mélanges a été réalisée en chauffant au dessus de la température de transition SmA-I du cristal liquide ferroélectrique (=80 °C), et en laissant le système à cette température pendant quelques heures. Le diagramme de miscibilité a été établi en exploitant les résultats des mesures réalisées sur des échantillons des mélanges par calorimétrie et thermo microscopie optique.

Sur la figure 8 et les figures 9-11 sont présentées respectivement des thermo grammes enregistrés pour les mélanges et les textures caractéristiques des phases smectiques manifestées par ces mélanges. Il convient toutefois de préciser, que la transition SmC* - SmA n'a pas toujours été observée par calorimétrie. Ceci n'est pas du tout surprenant compte tenu de sa nature très faiblement du premier ordre. En revanche, cette transition a été clairement identifiée et détectée par thermomicroscopie optique (figures 9, 10 et 11).

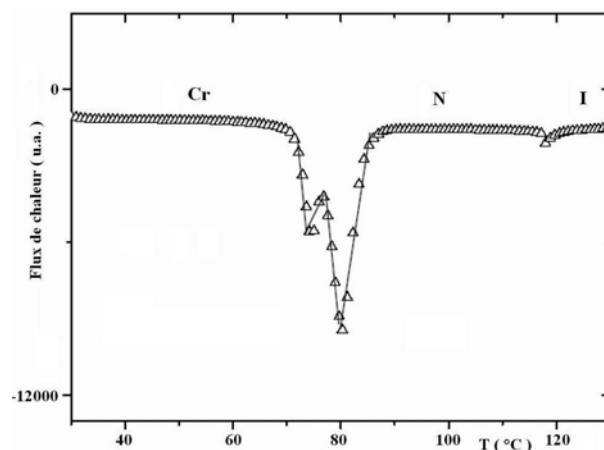


Fig. 7: Thermo gramme du monomère obtenu par chauffage (vitesse: 5 °C/mn) faisant apparaître une phase nématique entre les phases cristalline (Cr) et liquide isotrope (I)

La figure 12 présente le diagramme de miscibilité. Il montre clairement que jusqu'à une concentration de 7 %, le monomère est parfaitement soluble dans le cristal liquide, puisque l'ensemble des phases obtenues pour le cristal liquide pur ont été également observées pour les mélanges, sans aucun domaine biphasique faisant apparaître une lacune de miscibilité entre le cristal liquide et le monomère, et cela pour l'ensemble des concentrations étudiées.

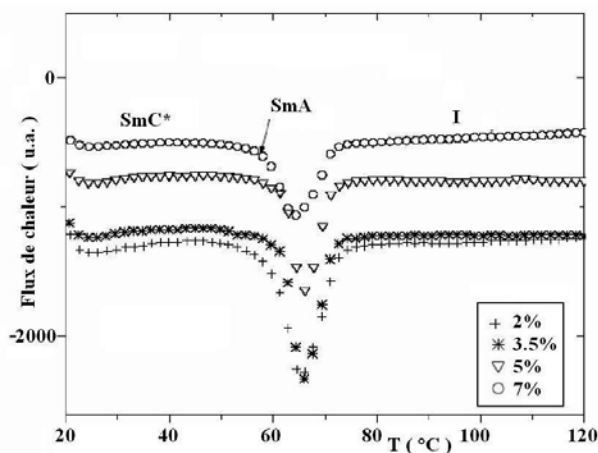


Fig. 8: Thermo grammes du mélange CLF/Monomère obtenus pour différentes concentrations massiques en monomère

Seul un recul des températures de transitions SmC* – SmA et SmA-I a été observé quand la fraction massique en monomère augmente. Cette étude montre bien que le critère de solubilité du monomère dans le cristal liquide est bien rempli. De plus, le caractère mésomorphe du monomère lui confère la capacité de s'orienter dans le milieu cristal liquide, ce qui est très important pour la formation d'un réseau polymère anisotrope.

4. PREPARATION DES GELS

Les gels anisotropes ferroélectriques ont été élaborés par la méthode de séparation de phase induite par photopolymérisation sous irradiation ultraviolet. Les mélanges précurseurs sont réalisés en dissolvant le monomère (avec une teneur massique $< 7\%$) dans le cristal liquide. On ajoute également au mélange, une faible proportion ($= 0.5\%$) d'un photoamorceur (Irgacure 369) afin d'initier la réaction de photo polymérisation. L'homogénéisation des mélanges est réalisée en les portant à une température de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, en phase isotrope, et en réalisant un recuit de quelques heures à cette température.

Le mélange précurseur est ensuite introduit par capillarité à pression ambiante et à température $= 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans une cellule EHC (EHC Incorp. Ltd.) traitée au polyimide afin de promouvoir une orientation planaire du mélange cristal liquide. La cellule est ensuite refroidie lentement ($0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) jusqu'à la température ambiante en imposant, au cours du refroidissement, un champ électrique sinusoïdal d'amplitude $5\text{ V}/\mu\text{m}$ et d'une fréquence 1 Hz . L'état d'alignement de la cellule est ensuite contrôlé sous microscope avant l'étape de réalisation du gel. La cellule est ensuite exposée à température ambiante au rayonnement ultraviolet ($= 365\text{ nm}$) produit par une lampe Xénon (Hg-Xe). L'intensité du rayonnement au niveau de la cellule est d'environ $5\text{ mW}/\text{cm}^2$. Le temps d'exposition est de 30 mn .

Toutes les étapes de réalisation des gels anisotropes avant l'exposition aux UV du mélange précurseur doivent être entourées de précautions afin que ce dernier ne soit pas exposé à un rayonnement ultraviolet ambiant qui entraînerait un début de polymérisation non contrôlée. Après une présentation des textures des gels obtenues par microscopie optique, nous allons nous intéresser dans cette partie essentiellement à l'étude des propriétés ferroélectriques et électro-optiques des gels en fonction de la température. Pour cela, nous mènerons tout au long de notre étude une analyse comparative entre les propriétés du cristal liquide pur et celles associées aux gels afin d'illustrer l'effet de la densité du réseau sur ces propriétés.

5. TEXTURES PAR THERMO MICROSCOPIE OPTIQUE

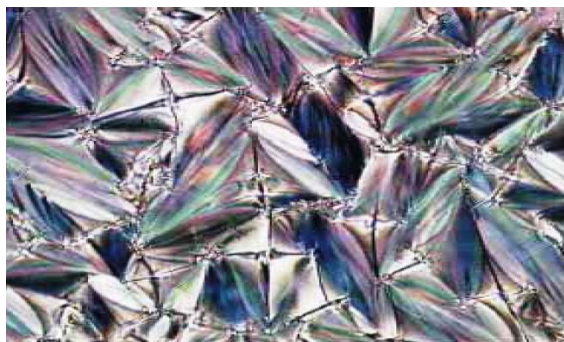


Fig. 9: Photographie de la texture du mélange précurseur 7 % prise en phase SmC* (X 320)



Fig. 10: Photographie de la texture du mélange précurseur 7 % prise en phase SmA (X 320)

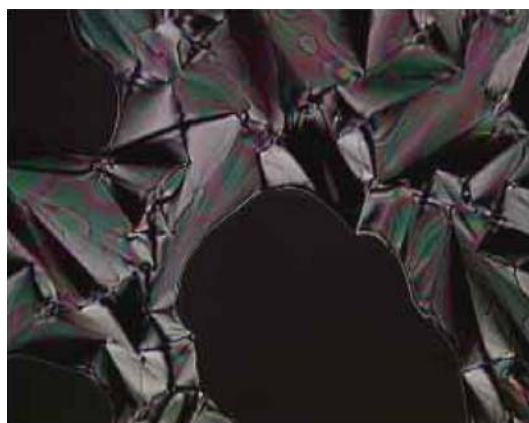


Fig. 11: Photographie de la texture du mélange précurseur 7 % prise en phase Isotrope (X 320)

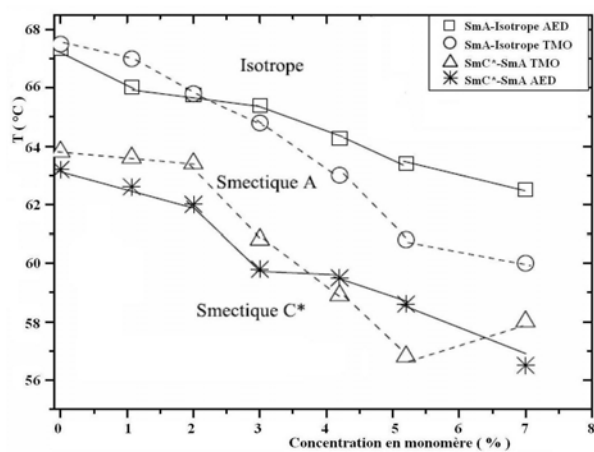


Fig. 12: Diagramme de phase du mélange cristal liquide ferroélectrique/monomère

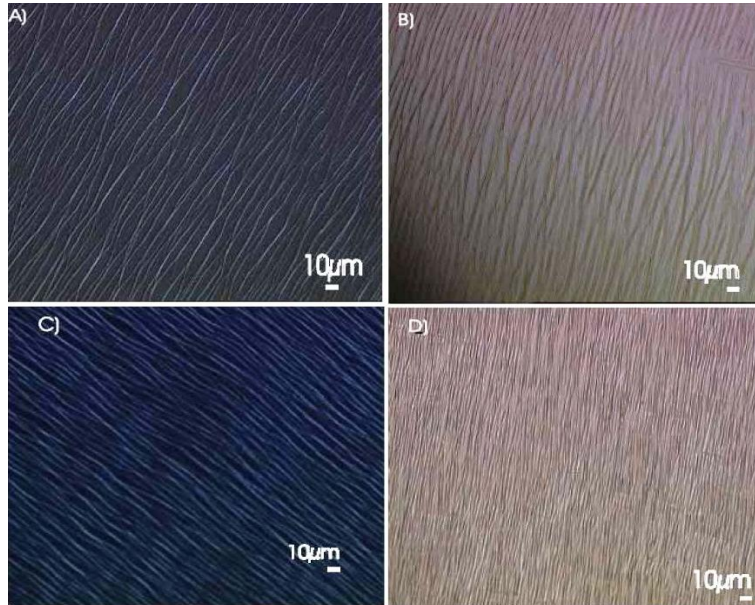


Fig. 13: Microphotographies de textures entre polariseurs croisés, d'échantillons de gels prises quelques degrés au dessus de la température de transition SmA–Isotrope (70 °C)
A- 2 %, B- 3.5 %, C- 5 % et D- 7 % (grandissement X 320)

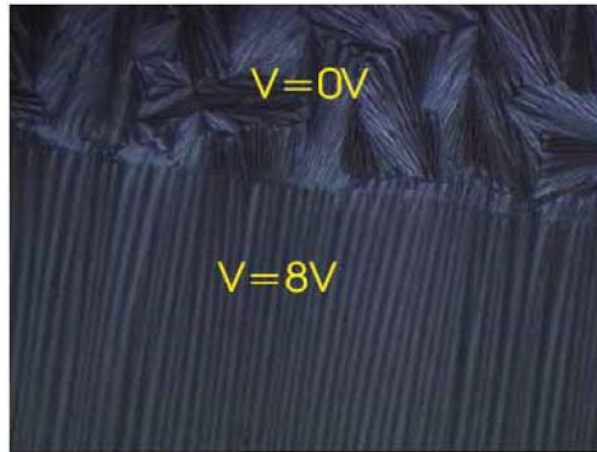


Fig. 14: Micrographies de textures du gel 7 % prise à 70 °C montrant l'effet de l'application d'un champ électrique sur l'alignement des couches smectiques et par conséquent sur la structure du réseau polymère (grandissement X400)

Les dispositifs électro-optiques permettent l'étude de la réponse optique du matériau (mesure de l'angle de tilt, permet d'observer des textures et de la mesure de la polarisation) sont présentés dans la référence [1].

Les observations par thermomicroscopie optique ont été réalisées en deux étapes: la première des textures du mélange (après ou avant) polymérisation dans les différentes phases: smectique SmC*, smectique SmA et phase isotrope.

La deuxième est dans la phase isotrope avec pour objectif d'observer la texture uniquement due au réseau polymère formé lors du processus de polymérisation. L'observation de la texture des gels en phase isotrope, à une température supérieure à la température de transition SmA-isotrope du cristal liquide ferroélectrique (en général à 70 °C), révèle l'existence d'une biréfringence résiduelle bien que le cristal liquide soit en phase isotrope.

Cette biréfringence est attribuée non seulement au réseau polymère, mais également à la contribution des molécules du cristal liquide qui restent ancrées sur les surfaces de fibres du réseau (Fig. 13). Cette biréfringence est d'autant plus importante que la densité du réseau polymère augmente.

Le réseau polymère formé en phase SmC* présente une structure fibrillaire et anisotrope. Les fibres du réseau sont en moyenne parallèles entre elle, et orientées dans la direction d'alignement imposé par les couches de polyamides.

La distance moyenne entre fibres diminue lorsque la concentration du polymère augmente, montrant une densification du réseau polymère à mesure que la concentration augmente.

L'aspect anisotrope du réseau est essentiellement dû au mode de préparation des échantillons, et surtout à l'effet du champ électrique E.

Pour illustrer l'effet du champ électrique imposé lors du refroidissement de la cellule avant la polymérisation sur l'alignement des fibres du réseau polymère, deux zones d'une même cellule ont été représentées sur la figure 14.

La première zone se trouvant dans la partie active (surface couverte par la couche ITO), la deuxième se trouve hors partie active.

Une différence entre les deux zones a été manifestement observée, montrant le rôle de l'application d'un champ électrique sur l'alignement des couches smectiques et par conséquent sur la structure du réseau polymère.

5.1 Evolution de la polarisation spontanée en fonction de la température

Des mesures de la polarisation spontanée en fonction de la température ont été réalisées pour le cristal liquide pur et pour des gels.

Les mesures de la polarisation spontanée 'Ps', des films ont été réalisées en signal triangulaire de fréquence 50 Hz. Pour cette étude, des amplitudes de champs suffisamment élevées ont été appliquées afin d'atteindre le régime de saturation correspondant aux systèmes étudiés.

L'évolution en fonction de la température de la polarisation spontanée pour différentes concentrations en polymère est représentée dans la figure 15. Cette figure montre un comportement classique de la polarisation en fonction de la température caractéristique d'une transition SmC* - SmA du second ordre. A basse température, la polarisation varie peu avec la température, alors qu'au voisinage de la température de transition, TC, SmC* - SmA, la polarisation diminue brutalement.

Ce qui est en accord avec les prévisions de la théorie de Landau, qui prévoit une évolution de Ps en fonction de la température selon une loi de type $Ps \approx (T - T_c)^{0.5}$.

La figure 15 montre aussi que la polarisation spontanée diminue, quand la concentration du polymère augmente: donc à température ambiante, et pour les concentrations de 0 à 7 %, Ps décroît de 105 nC cm⁻² à 75 nC cm⁻².

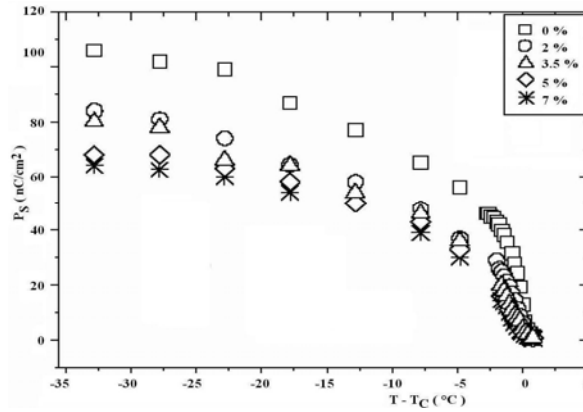


Fig. 15: Evolution de la polarisation spontanée en fonction de la température pour différentes concentrations en polymère

5.2 Evolution de l'angle d'inclinaison et du champ critique avec la température

Tout comme pour la polarisation spontanée, l'angle de tilt a été mesuré en fonction de la température. Les mesures sont présentées dans la figure 16. Cette figure montre un comportement classique de l'angle de tilt en fonction de la température, c'est-à-dire à basse température, l'angle de tilt varie peu avec la température, et au voisinage de la température de transition SmC* - SmA, l'angle de tilt diminue brutalement.

Ce comportement est en accord avec les prévisions théoriques de l'évolution de θ_s en fonction de la température, qui prévoit une loi de type $\theta_s \approx (T - T_C)^{0.5}$. La diminution de θ_s devient importante, lorsque la concentration en polymère augmente. Par exemple, à l'ambiante θ_s chute de 27.5° à 20° , lorsque la concentration passe de 0 à 7 %. Cette diminution de l'angle d'inclinaison a déjà été reportée dans la littérature sur d'autres systèmes [14, 15]. Par ailleurs, au voisinage de la température de transition, les valeurs de θ_s semblent cependant moins fortement influencées par la concentration en polymère. Ceci peut s'expliquer par une diminution des effets de tilt induit (effet électroclinique) par le champ électrique qui viennent se superposer aux tilts spontanés à l'approche de T_C , à mesure que le réseau polymère devient plus dense.

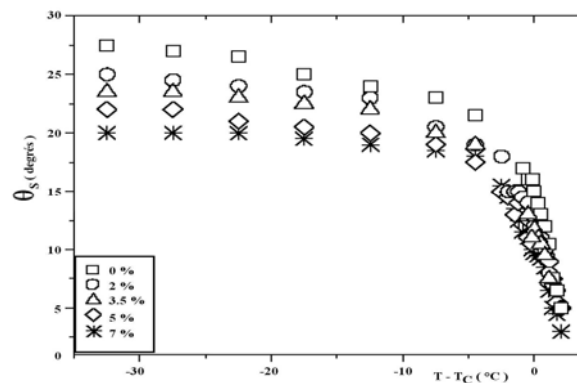


Fig. 16: Evolution de l'angle de tilt spontané en fonction de la température et de la concentration en polymère

L'évolution du champ critique E_u en fonction de la température pour différentes concentrations en polymère a également été déterminée. Nous nous rappelons que le champ critique de déroulement correspond à la valeur du champ électrique appliqué à la cellule pour laquelle tous les dipôles électriques sont alignés parallèlement à la direction du champ électrique.

Les résultats sont reportés sur la figure 17. Le champ critique de déroulement diminue dans la phase SmC* jusqu'à une température proche de 60 °C pour atteindre une valeur minimum. En augmentant la température, le champ critique augmente et cela pour l'ensemble des concentrations étudiées. Ce comportement a déjà été observé pour le cristal liquide pur [17]. En général, le minimum atteint pour une valeur du champ électrique d'environ 0.5 V/μm et ce quelque soit la concentration. L'existence de ce minimum est à rapprocher au comportement en fonction de la température du pas hélicoïdal, qui présente un maximum à l'approche de la transition SmC* - SmA (Fig. 18). Comme E_u varie en $1/p^2$, l'existence d'un minimum sur les courbes donnant l'évolution de E_u en température résulte donc de l'augmentation progressive du pas au voisinage de T_c suivie d'une chute quand T s'approche davantage de T_c . La figure 17 montre bien l'effet du réseau sur le phénomène de déroulement de la structure hélicoïdale dans les gels.

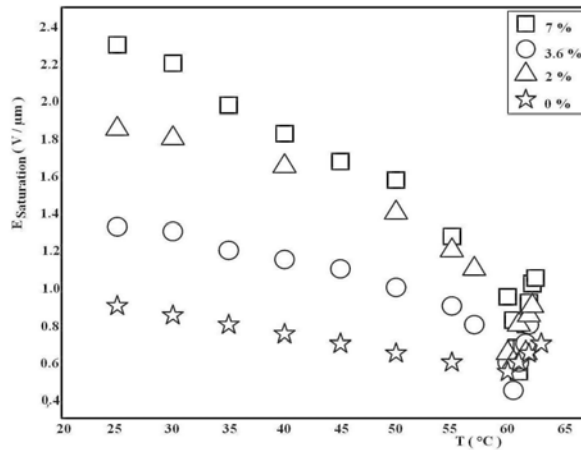


Fig. 17: Evolution du champ critique de déroulement d'hélice en fonction de la température et de la concentration en polymère

En effet, par exemple à l'ambiante, et pour le cristal liquide pur, le champ critique mesuré est de l'ordre de 0.88 V/μm, alors que pour la même valeur de température, le champ critique pour les gels sont respectivement 2 V/μm, 1.7 V/μm, 1.4 V/μm et 1.25 V/μm pour les concentrations du polymère respectivement 7, 5, 3.5 et 2 %.

Cette augmentation de l'amplitude du champ critique de déroulement quand la densité du réseau augmente, montre bien que la structure hélicoïdale subsiste toujours et reste enroulée en présence du réseau polymère. Ce phénomène de ralentissement du processus de déroulement est d'autant plus accentué que la concentration en polymère augmente.

L'application d'un champ électrique déforme la structure hélicoïdale, alors que la présence du réseau polymère semble donc empêcher cette déformation.

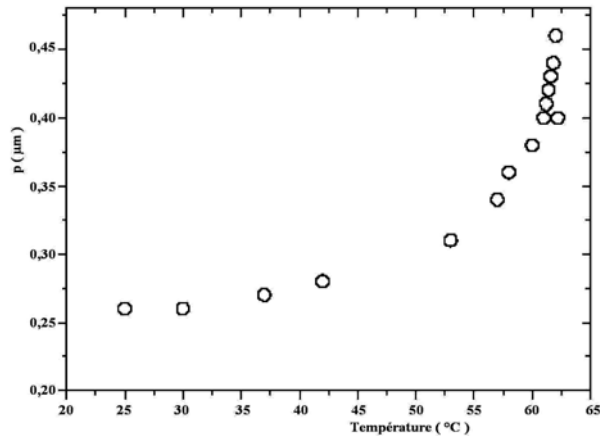


Fig. 18: Evolution du pas hélicoïdal du cristal liquide pur en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées par la méthode de Grandjean – Cano [19]

6. CONCLUSION

L'étude avant la photo polymérisation montre clairement que jusqu'à une concentration de 7 %, le monomère est parfaitement soluble dans le cristal liquide, puisque l'ensemble des phases obtenues pour le cristal liquide pur ont été également observées pour les mélanges, sans aucun domaine biphasique faisant apparaître une lacune de miscibilité entre le cristal liquide et le monomère, et cela pour l'ensemble des concentrations étudiées.

Seul un recul des températures de transitions $SmC^* - SmA$ et SmA Isotrope a été observé, quand la fraction massique en monomère augmente. Cette étude montre bien que le critère de solubilité du monomère dans le cristal liquide est bien rempli. De plus, le caractère mésomorphe du monomère lui confère la capacité de s'orienter dans le milieu cristal liquide, ce qui est très important pour la formation d'un réseau polymère anisotrope.

Pour ce qui concerne l'étude après la photo polymérisation, cette partie montre que le réseau polymère formé dans la phase cristal liquide présente une structure fibrillaire et anisotrope. Cette étude montre également que les évolutions de la polarisation spontanée et l'angle d'inclinaison en fonction de la température globalement suite à un comportement classique.

REFERENCES

- [1] M. Petit, A. Daoudi, M. Ismaili, J. M. Buisine, 'Distortion and unwinding of the helical structure in polymer-stabilized short-pitch ferroelectric liquid crystal', The European Physical Journal E, Vol. 20, N°3, pp. 327 – 333, 2006.

- [2] M. Petit, A. Daoudi, M. Ismaili and J.M. Buisine, 'Electroclinic Effect in a Chiral Smectic- A Liquid Crystal Stabilized by an Anisotropic Polymer Network', *Physical Review E*, Vol. 74, N°6, pp. 1 - 8, 2006.
- [3] M. Petit, A. Daoudi, M. Ismaili, J.M. Buisine and A. Da costa, 'Effect of the Polymer Network Density Formed in Short Pitch Ferroelectric Liquid Crystal on the Electroclinic Effect', *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Volume 487, pp. 61 – 73, 2008.
- [4] M. Petit, J. Hemine, A. Daoudi, M. Ismaili, J. M. Buisine and A. Da Costa, 'Effect of the Network Density on Dynamics of the Soft and the Goldstone Modes in Short-Pitch Ferroelectric Liquid Crystals Stabilized by an Anisotropic Polymer Network', *Physical Review E*, Vol. 79, N°3, pp. 1 - 9, 2009.
- [5] T. Takahashi, T. Umeda, H. Furue and S. Kobayashi, 'Modeling and Computer Simulation of the Electrooptic Response of Polymer-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Cells', *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 38, pp. 5991 – 5995, 1999.
- [6] H. Furue, Y. Koizumi and H. Yokoyama, 'Molecular Alignment Structure and Switching of a Ferroelectric Liquid Crystal Stabilized by a Polymer Network Created in the SmA Phase', *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 437, pp. 195 – 202, 2005.
- [7] C.A. Guymon, L.A. Dougan, P.J. Marten, N.A. Clark, D.M. Walba and C.N. Bowman, 'Polymerization Conditions and Electrooptic Properties of Polymer-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystals', *Chemistry of Materials*, Vol. 10, N°9, pp. 2378 – 2388, 1998.
- [8] J. Nourry, P. Sixou, M. Mitov, M. Glogarova and A.M. Bulnov, 'Evolution of the Switching Current during the Preparation of Polymer Network-Ferroelectric Liquid Crystal Microcomposites', *Liquid Crystals*, Vol. 27, N°1, pp. 35 – 42, 2000.
- [9] C.A. Guymon, E.N. Hoggan, N.A. Clark, T.P. Rieker, D.M. Walba and C.N. Bowman, 'Effects of Monomer Structure on their Organization and Polymerization in a Smectic Liquid Crystal', *Science*, Vol. 275, pp. 57 – 59, 1997.
- [10] P.S. Drzaic, 'Liquid Crystal Dispersion', World Scientific, Paris, 1995.
- [11] C.A. Guymon and C.N. Bowman, 'Polymerization Behavior and Kinetics during the Formation of Polymer-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystals', *Macromolecules*, Vol. 30, pp. 1594 – 1600, 1997.
- [12] Y.K. Fung, D.K. Yang, S. Ying, L.C. Chien, S. Zumer and J.W. Doane, 'Polymer Networks Formed in Liquid Crystals', *Liquid Crystals*, Vol. 19, N°6, pp. 797 – 801, 2000.
- [13] Ouvrage, 'Liquid Crystals in Complex Geometries: Formed by Polymer And Porous Networks', Edited by G.P. Crawford and S. Zumer, Taylor & Francis, London 1996.
- [14] R.A.M. Hikmet, H.M.J. Boots and M. Michielsen, 'Ferroelectric liquid crystal gels Network stabilized ferroelectric display', *Liquid Crystals*, Vol. 19, N°1, pp. 65 - 76, 1995.
- [15] C.A. Guymon, E.N. Hogga, D.M. Walba, N.A. Clark and C.N. Bowman, 'Phase Behaviour and Electro-optic Characteristics of a Polymer Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal', *Liquid Crystals*, Vol. 19, N°6, pp. 719 - 727, 1995.
- [16] C.A. Guymon, L.A. Dougan, P.J. Martens, N.A. Clark, D.M. Walba and C.N. Bowman, 'Polymerization Conditions and Electrooptic Properties of Polymer-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystals', *Chemistry of Materials*, Vol. 10, N°9, pp. 2378 – 2388, 1998.
- [17] A. Levstik, Z. Kutnjak, B. Zeks, S. Dumrongrattana and C.C. Huang, 'Dielectric Method for Determining the Electrical Critical Field in Ferroelectric Liquid Crystals', *Journal de Physique II*, Vol. 1, N°7, pp. 797 – 804, 1991.
- [18] E. P. Pozhidaev, S.L. Smorgon, A.L. Andreev, I.N. Kompanets, V.Ya. Zyryanov and S.I. Kompanets, 'Low Voltage and High Optical Quality Polymer Dispersed FLC Films', *Ferroelectrics*, Vol. 212, N°1, pp. 153 – 160, 1998.
- [19] M. Brunet, 'Optical Properties of a Twisted Smectic', *Journal de Physiques Colloques*, Vol. 36, N°C1, pp. C1-321 - C1-324, 1975.