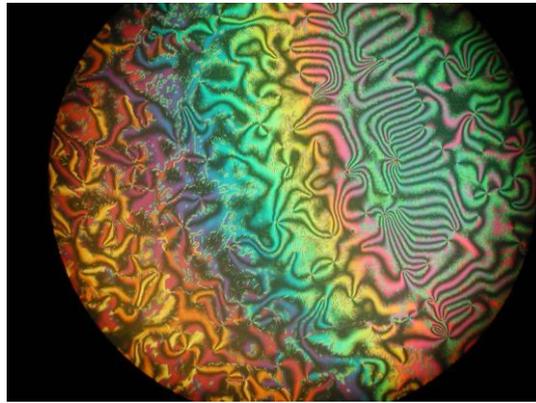


TP Cristaux liquides



L3 Phytém

Encadrants: Jonathan Piard (jonathan.piard@ens-cachan.fr)
Valérie Génot (Valerie.Genot@ens-cachan.fr)

INTRODUCTION

En 1888, en cherchant à déterminer la structure du cholestérol, le botaniste autrichien Reinitzer prépara le benzoate de cholestérol et observa un premier point de fusion à 145,5°C. En augmentant le chauffage, il remarqua que le liquide trouble devient alors limpide à 178,5°C. N'étant pas spécialiste dans l'étude des cristaux, il prit contact avec Otto Lehmann qui poursuivit l'étude de ces composés étonnants. Ce dernier confirma les observations de Reinitzer et proposa alors l'appellation de cristaux liquides. Mais c'est Friedel qui à partir de 1909 mena, le premier, une étude cristallographique de ces composés ce qui permit de mettre en évidence le caractère discontinu des transformations lors du passage d'une phase à l'autre, caractérisées de mésomorphes.

L'observation à l'aide d'un microscope polarisant permis de révéler certaines caractéristiques des phases et Friedel en tira les deux premières classes de cristaux liquides :

- **smectiques** : constitués de molécules cylindriques formant des couches parallèles ;
- **nématiques** : constitués de molécules orientées dans le même sens sans répartition en couche.

Une troisième classe nommée initialement cristal liquide **cholestérique**, mais depuis renommée plus généralement cristal liquide **nématique chiral** se rattache aux cristaux liquides nématiques.

En 1969, Kelker et Scheurle rapportèrent la préparation du premier cristal liquide présentant une phase nématique à température ambiante : le *p*-méthoxybenzylidène-*p*-butylaniline (MBBA). Pour pouvoir utiliser des cristaux liquides dans des dispositifs d'affichages, il faut que ceux-ci soient dans leur état liquide nématique. Jusqu'à cette date, les cristaux liquides n'entraient dans leur phase nématique qu'à une température supérieure à la température ambiante. En 1971, Schadt et Hellfrich découvrirent l'effet nématique en hélice utilisé actuellement dans les écrans à matrice active de grande taille. Cet effet permet de faire varier le plan de rotation de la lumière polarisée passant à travers une couche de cristal liquide d'une façon continue de 0 à 90°. Il devient alors possible de décomposer la lumière blanche pour obtenir du jaune, rouge, vert.

Par la suite, les recherches s'intensifièrent avec la rationalisation du comportement des cristaux liquides et de leur développement.

Nous connaissons actuellement de nombreuses molécules dotées des propriétés des cristaux liquides :

- des esters de cholestérol
- des imines diversement fonctionnalisées (MMBA et dérivés par exemple)
- des polyaromatiques
- des porphyrines....

Il existe deux types des cristaux liquides – les thermotropes et les lyotropes. Les premiers sont constitués de molécules organiques qui possèdent des propriétés mésogènes dans une certaine gamme de température. Ils ont la capacité à orienter fortement toutes molécules dissoutes. Les seconds sont constitués de composés ne possédant pas intrinsèquement de propriétés mésogènes, mais qui en mélange aboutissent à la formation d'une phase cristal-liquide. Ils ont, en général, un pouvoir d'orientation du soluté plus faible que les thermotropes.

Objectifs :

Le TP proposé est constitué de deux parties. La première consiste à synthétiser un cristal liquide (le MMBA) puis à caractériser sa pureté par différentes méthodes (CCM, DSC) puis finalement d'étudier les propriétés optiques d'une cellule préparée à partir de ce même cristal liquide. La deuxième partie est quant à elle dédiée à l'étude des PDLC (Polymer dispersed Liquid Crystal) et à l'étude de cellule préparées à partir d'un PDLC préparée à partir du cristal liquide nommé BL036.

Partie 1

Préparation et étude d'une cellule d'un cristal liquide synthétisé.

I. Synthèse d'un cristal liquide nématique thermotrope : MBBA.

La synthèse du MBBA (*p*-méthoxybenzylidène-*p*-butylaniline) fait intervenir la formation d'une imine par réaction entre un aldéhyde et une aniline. Le MBBA brut est obtenu avec un rendement théorique de 90 %. Il se présente sous la forme d'un solide en dessous de 18°C, nématique entre 18 et 40°C et isotrope au dessus de 40°C.

| Matériel | Produits |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Ballon de 25mL • Un réfrigérant • Un agitateur magnétique chauffant + un barreau aimanté • 3 pipettes graduées (2 de 2mL et 1 de 5mL) • Une spatule • Un petit bain d'huile • Un ballon de 100mL • Un verre fritté • Une éprouvette de 25mL • Un pot à confiture • Banc Köfler | <ul style="list-style-type: none"> • <i>p</i>-Anisaldéhyde ou (4-méthoxybenzaldéhyde) • 4-Butylaniline • Ethanol absolu • Ether diéthylique • Sulfate de sodium anhydre |

Mode opératoire

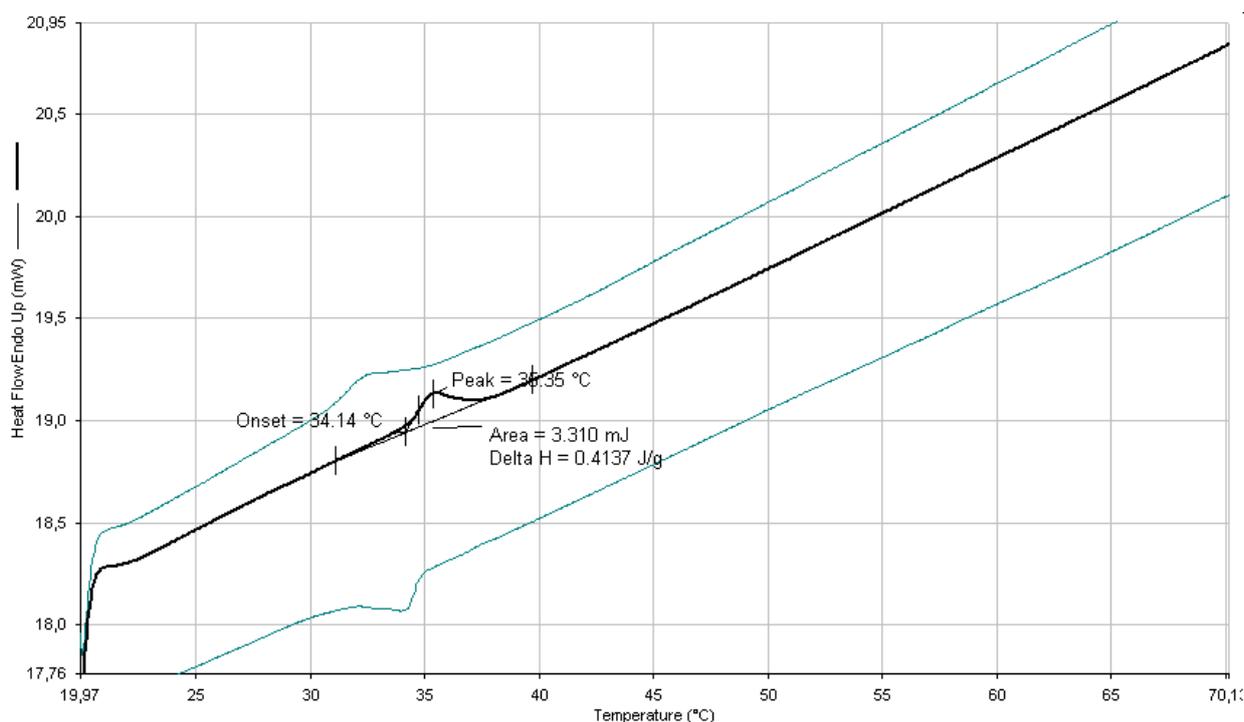
| Produits | Masse molaire (g.mol ⁻¹) | Masse (g) | Quantité de matière (mol) | Volume (ml) |
|------------------------|--------------------------------------|-----------|---------------------------|-------------|
| <i>p</i> -Anisaldehyde | 136,15 | 2,238 | 0,016435 | 2,0 |
| 4-Butylaniline | 149,23 | 2,45 | 0,016417 | 2,7 |
| Ethanol absolu | | | | 2,0 |

1. Introduire 2 ml de *p*-anisole (4-méthoxybenzaldéhyde), 2,7 ml de 4-butylaniline et 2 ml d'éthanol absolu dans un ballon de 25mL. L'éthanol est un solvant permettant de dissoudre toutes les espèces en présence. Le milieu réactionnel se colore en **jaune**, indiquant la présence d'une réaction.
2. Chauffer au reflux pendant une heure puis laisser refroidir sous agitation.
3. Transférer le contenu du ballon dans un ballon de 100 ml et évaporer l'éthanol à l'évaporateur rotatif dans un bain à 45°C.
4. Ajouter 40 ml d'éther éthylique et transférer le tout dans un erlenmeyer de 100 ml.

5. Sécher la solution sur sulfate de sodium anhydre puis filtrer la solution.
6. Evaporer l'éther sous vide jusqu'à obtention d'une solution trouble à température ambiante. On obtient alors un liquide trouble, le cristal liquide.
7. Afin de vérifier la pureté du produit, effectué une CCM, un spectre IR et passer l'échantillon en DSC (Differential Scanning Calorimetry)
8. Placer le liquide sur une lame de microscope et déplacer celle-ci sur banc Köfler.

Questions :

- 1.1. Proposer un mécanisme de formation du MBBA.
- 1.2. Quel est le rôle de l'évaporation de l'éthanol dans la deuxième étape ? Proposer une autre méthode plus adéquate pour cette étape.
- 1.3. Proposer plusieurs techniques permettant de vérifier la pureté du produit.
- 1.4. Calculer le rendement de la réaction.
- 1.5. Interpréter les observations faites lors du dépôt du MBBA sur le banc Köfler à différentes température.
- 1.6. Décrire brièvement la technique de DSC.
- 1.7. Interpréter les courbes obtenues ci-dessous pour le MBBA.
- 1.8. Déterminer à partir des courbes la température de clarification et l'enthalpie de changement d'état du cristal liquide. Commenter.



II. Préparation et étude de cellules cristaux liquides.

| Matériel | Produits |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Fils de cuivre (ou d'or) • Vernis ou colle pour verre (super-glue) ou colle à argent • Ciseaux • Scotch • Alimentation électrique en courant alternatif ou (créneaux ?) • Oscilloscope • Microscope optique • Filtre polariseur en plastique • Pistolet chauffant • Un spectrophotomètre UV-Visible • Fils de cuivre • Pinces crocodiles | <ul style="list-style-type: none"> • Lames d'ITO • Lames de microscopes |

1. Enregistrer le spectre d'absorption de la cellule (200-800nm).
2. Faire entrer le cristal liquide dans la cellule.
3. Enregistrer le spectre d'absorption de la cellule avec MBBA (200-800nm).
4. Observer les cellules sous microscope optique ou à l'œil nu : à froid (moins de 15°C), à température ambiante (entre 18-40°C), après l'avoir chauffé (plus de 40°C), en déplaçant les polariseurs.

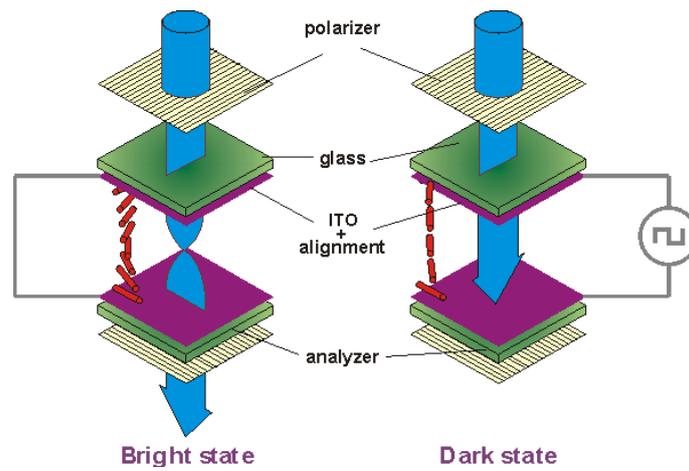
Questions :

- 2.1. Joindre et interpréter les spectres d'absorption obtenus pour la cellule avec et sans MBBA.
- 2.2. Décrire et interpréter les observations faites sous microscope en faisant varier la polarisation à température ambiante.
- 2.3. Décrire et interpréter les observations faites en faisant varier la température et la polarisation .

Préparation d'écrans

1. Coller les fils électriques avec la colle d'argent sur la cellule.
2. Alimenter la cellule avec le courant : continue – entre 0V et 50 V, alternatif (signal sinusoïdale a 100 Hz, de 4V environ).

3. Observer le cristal liquide sous différentes tensions



Questions :

- 2.4. Décrire et interpréter les observations faites sous microscope en faisant varier la tension. Déterminer la tension de commutation. Commenter.
- 2.5. Expliquer brièvement le fonctionnement des écrans à LCD.

Partie 2

Préparation et étude des cellules de cristaux liquides de PDLC

Les PDLCs (Polymer Dispersed Liquid Crystal.) sont constitués de domaines de cristaux liquides et d'une matrice polymère structurée. Le cristal liquide est dans une large gamme de concentrations (0-80 % en masse de cristal liquide) totalement miscible avec le monomère mais non miscible au polymère. Le cristal liquide ne présentant pas une solubilité suffisante dans le polymère, une séparation de phases se produit alors et conduit à l'apparition de domaines de cristaux liquides au sein de la matrice formée par le réseau polymère.

Plusieurs types de polymérisations peuvent être envisagées telles qu'une trempe thermique, une évaporation de solvant voire une photo-polymérisation. C'est ce dernier cas auquel nous allons nous intéresser par la suite.

Dans le cas d'une séparation de phases photo-induite, la réaction chimique conduisant à la formation du réseau polymère est amorcée par des radicaux libres photo-générés via un précurseur sensible au rayonnement UV. La solidification de la matrice polymère bloque alors physiquement la séparation de phases et le système reste figé. Il est correct d'introduire le terme de gel cinétique, dans la mesure où le mécanisme de séparation de phases est véritablement stoppé par le durcissement de l'un des composés du mélange. Les domaines de cristal liquide au sein desquels la séparation est amorcée se trouvent bloqués dans un état métastable pour des raisons purement cinétiques

Les matériaux PDLCs ont fait l'objet, ces vingt dernières années, d'études aussi bien sur le plan structural, chimique que sur leurs propriétés optiques, essentiellement de diffusion. Les matériaux PDLC, en alliant les remarquables propriétés électro-optiques des phases cristal liquide avec la structuration induite par la matrice polymère permettent la réalisation de fonctions optiques très variées.

| Matériel | Produits |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Fils de cuivre (ou d'or) • Diamant pour la coupe du verre • Alimentation électrique en courant alternatif • Microscope optique • Filtre polariseur en plastique • Un spectrophotomètre UV-Visible • Pilulier + petit barreau aimanté • Agitateur magnétique • Film aluminium • Lampe d'irradiation et masques | <ul style="list-style-type: none"> • Lames d'ITO • BL036 • MXM035 + MX035-A (photosensibilisateur) • Espaceur 15μm ou scotch double face |

Lors du TP, deux types de cellules (cellule A et B) vont être préparées à partir du cristal liquide nommé BL036, de MXM035 et d'un photosensibilisateur. Les cellules A seront réalisées à partir de cellules préfabriquées alors que la cellule B sera mise en œuvre à l'aide de lames d'ITO.

Mode opératoire

Préparation du mélange

1. Peser 400mg du mélange (MXM035 + photosensibilisateur) dans un pilulier contenant un petit agitateur magnétique.
2. Ajouter 400mg de cristal liquide et en couvrir le pilulier d'un film d'aluminium et une pointe de spatule d'espaceur.
3. Mettre sous agitation pendant 10min.
4. Pendant l'agitation, enregistrer le spectre d'absorption (200-800nm) de la cellule vide.

Préparation et études des cellules A

1. Une fois que le mélange est bien homogène, introduire celui-ci dans deux cellules préfabriquées (cellules A). Enregistrer le spectre d'absorption (200-800nm)
2. Irradier les deux cellules avec la lampe d'irradiation : l'une 5min à une puissance de 5% et l'autre 5 min à une puissance de 50%. Enregistrer le spectre d'absorption (200-800nm)
3. Observer les cellules à l'aide du microscope. On utilisera les films polarisants afin de faire varier la polarisation.
4. Appliquer une tension. Observer.
5. Suivre l'évolution de l'absorbance à 800nm en fonction de la tension appliquée.

Préparation et études des cellules B

1. Préparer une cellule en plaçant du mélange entre deux plaques d'ITO.
2. Irradier avec la lampe d'irradiation cette cellule 5 min à 50% en utilisant le masque de votre choix.
3. Appliquer une tension. Observer.

Questions :

- 1.1. Joindre et interpréter les spectres d'absorption obtenus pour la cellule vide. En déduire l'épaisseur de la cellule et de la couche d'ITO.
- 1.2. Décrire et interpréter les observations faites sous microscope pour les différentes cellules A.
- 1.3. Discuter de l'influence de la puissance de la lampe dans l'élaboration des PDLC.
- 1.4. Joindre et interpréter l'évolution de l'absorbance à 800nm en fonction de la tension appliquée pour les cellules A.
- 1.5. Interpréter les observations faites lors de l'application d'une tension pour la cellule B.
- 1.6. Expliquer brièvement le fonctionnement des vitrages contrôlés

Fin du TP