

LES ÉLASTOMÈRES CRISTAUX LIQUIDES

Bispo, Miguel; Donnio, Bertrand and Guillon, Daniel

CNRS-ULP (UMR 7504), Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg,
23, rue du Loess, BP 43 F-67037 Strasbourg Cedex 2, France
migbip@gmail.com

ABSTRACT: Liquid Crystal Elastomers (LCE) are weakly reticulated networks, presenting a non-classical elastic behavior. The possibility of coupling between the liquid crystal order and the network organization allows spontaneous elongations. These materials present memory effect, and can be used to prepare artificial muscles, case in which they have shown to present perfectly reversible elongation-contraction cycles, with good endurance. Activation may take place by temperature change, irradiation or submission to a magnetic field. Increasing interest is being deposited on these materials, for their simplicity (very useful in nanotechnologies, because it is easy to miniaturize), lightweight and no need for lubrication.

Keywords: Liquid Crystals, Elastomers, Artificial Muscles.

RESUMO: Os Elastómeros Cristais Líquidos (LCE) são redes poliméricas fracamente reticuladas, que apresentam um comportamento elástico não clássico. De facto, a possibilidade de acoplar a ordem própria dos cristais líquidos com a organização da rede polimérica permite extensões espontâneas. Estes materiais apresentam memória de forma, podendo ser utilizados para preparar músculos artificiais, caso no qual apresentam ciclos de contracção-extensão perfeitamente reversíveis, assim como a necessária robustez. A activação pode dar-se por variação de temperatura, irradiação ou submissão a um campo magnético. Estes materiais têm sido objecto de um crescente interesse, devido à sua simplicidade (muito útil em nanotecnologias, porque é facilmente miniaturizável), leveza e ao facto de não necessitar de lubrificação.

Palavras Chave: Cristais Líquidos, Elastómeros, Músculos Artificiais.

sont susceptibles de présenter ce comportement.

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). 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].

Les cristaux liquides [2,3] 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

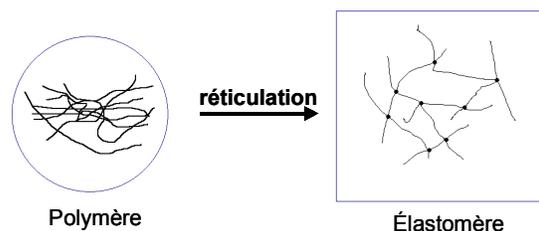


Fig. 1 – Représentation schématique de chaînes polymères et de réseaux (fortement réticulé) ou élastomères (faiblement réticulé).

Historiquement, l'existence de ces phases a été mise en évidence pour la première fois par Friedrich Reinitzer en 1888 [2], 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 Friedel [4] propose une classification des phases des cristaux liquides en trois catégories: nématique, smectique et cholestérique (Fig. 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 réfléchi dépend de l'angle d'observation).

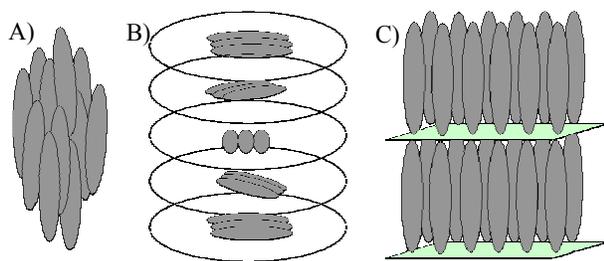


Fig. 2 – Schéma d'organisation moléculaire dans A) la phase nématique, B) la phase cholestérique, C) la phase smectique A.

2. LES MUSCLES ARTIFICELS

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 polymères [5]. 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, Kuhn [6] 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.

En 1997, de Gennes a proposé théoriquement qu'un muscle artificiel semi-rapide [7] 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. 3)

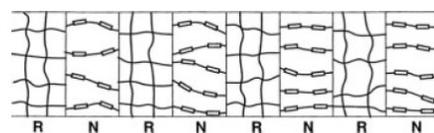


Fig. 3 – Structure schématique du copolymère tribloc pouvant servir à la fabrication d'un muscle artificiel [7].

3. LES ÉLASTOMÈRES CRISTAUX LIQUIDES

3.1 BRÈVE INTRODUCTION HISTORIQUE

Le premier polymère mésomorphe synthétique est le poly(N-benzyl) glutamate, préparé par Elliot *et al.* en 1950 [8]. En 1975, de Gennes publie son étude sur les polymères cristaux liquides réticulés [9], 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.* [10] ont préparé le premier élastomère à chaînes latérales mésomorphe (SC-LCE: *Side-Chain LCE*) orienté puis, en 1991, Finkelmann *et al.* [11] 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.* [12] 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 étape importante pour surmonter cette limitation a été le travail de Percec *et al.* [13], 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.* [14]. Plus récemment, Donnio *et al.* [15] 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.

3.2 PRINCIPALES FAMILLES D'ÉLASTOMÈRES 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 actionneurs et des senseurs [7].

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 [1,16-18]. 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. 4).

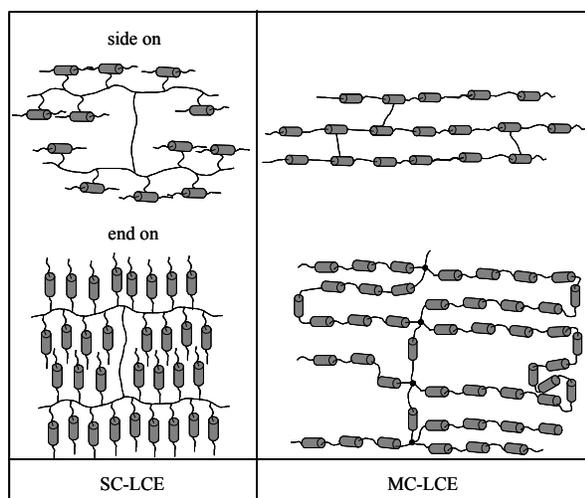


Fig. 4 – Représentation graphique des différents types d'élastomères cristaux liquides.

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 bifonctionnelisé, anisotrope ou non. Le mésogène peut être attaché au polymère par un bout (end-on) [19,20] 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 préparés [21]. 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 concentration [22]. D'autres SC-LCEs présentent une phase smectique A dont les propriétés élastiques et viscoélastiques ont été étudiées en fonction des paramètres moléculaires [23-25]. Une méthode intéressante pour orienter ces élastomères smectiques et étudier leur réponse élastique macroscopique a été développée récemment [26]; 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 [27].

Keller *et al.* ont préparé plusieurs polymères [28,29] et élastomères [30-33] *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 [32]. 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 polymères [28] et des élastomères [31] 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 [31]. Pour rendre plus rapides les transitions, et ainsi, la vitesse d'actionnement, 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 [33]. L'élongation maximale est similaire pour l'élastomère dopé et non dopé.

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 caoutchouteuse [34]. Plus tard, une transition polydomaine à monodomaine a été observée dans un MC-LCE smectique déformé par une tension mécanique uniaxiale [35]. 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 [36].

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 [14]. 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 [37-39]. La dernière méthode, développée plus récemment, consiste en un protocole en une étape [15] (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 mixtes [36] ou combinés [40-42], s'est avérée très intéressante, excepté le fait que la synthèse de ce type de "co-élastomères" est très difficile.

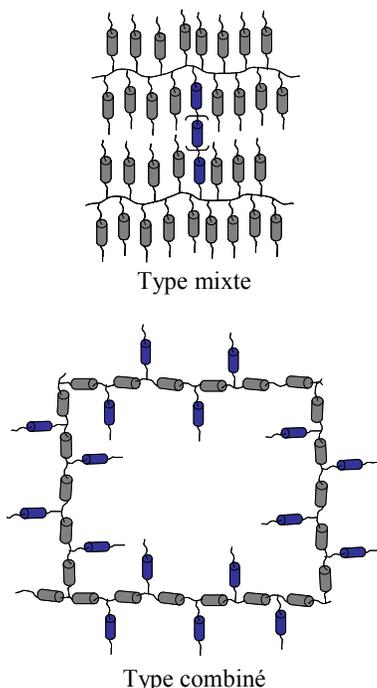


Fig. 5 – Représentation schématique d'élastomères cristaux liquides mixtes et/ou combinés.

Un type différent de réseaux polymères différents des LCE thermotropes, sont les matériaux lyotropes (*Liquid Single Crystal Hydrogels* – LSCH) [43-45], dans la mesure où ils forment des mésophases en présence d'un solvant.

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 forme [46]. 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 d'une légèreté incomparable). On peut aussi penser à des actuateurs thermo-sensibles, passibles d'être utilisés comme valves, micro-pompes (microfluides), 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) [47]. 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 polymères [48]. 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 Cortés [49] 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 [50]. 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 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 [51].

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 [52-55].

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") [56-58]. 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 distorsions élevées. Hiraoka *et al.* [59] 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 [60]. 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 [61].

En utilisant le même type d'élastomère, Lehmann *et al.* [62] 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 [63]. 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 littérature [64]. Pour forcer le mouvement, on y utilise une activation chimique [65] ou photochimique par exemple [66]. 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.

4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Warner, M.; Terentjev, E., *Liquid Crystal Elastomers*, International Series of Monographs on Physics, n^o 120, Oxford University Press, 2003.
- [2] Collings, P.; Hird, M., *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor&Francis, 1997
- [3] Mitov, M., *Les cristaux liquides*, Editeur *Que sais-je?*, 2000.
- [4] Friedel, G., *Ann. Phys.* (1922), **18**, 273-475.
- [5] Auroy, P., *Pour la Science* (2002), **294**, 88-93.

- [6] Kuhn, W., Hargilay, B., Katchalsky, A., Eisenberg, H., *Nature* (1950), **165**, 514-516.
- [7] De Gennes, P.-G., *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIb* (1997) **324**, 343-348.
- [8] Elliot, A.; Ambrose, E., *Discuss Faraday Soc.* (1950), **9**, 246.
- [9] De Gennes, P.-G., *C. R. Scéances Acad. Sci. Ser. B* (1975), **281**, 101-103.
- [10] Finkelmann, H.; Kock, H.; Rehage, G., *Makromol. Rapid Commun.* (1981), **2**, 317.
- [11] Kupfer, J.; Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* (1991), **12**, 717-726.
- [12] Kim, S.; Finkelmann, H., *Macromol. Rapid Commun.* (2001), **22**, 429-433.
- [13] Percec, V.; Kawasumi, M., *Macromolecules* (1991), **24**, 6318-6324.
- [14] Bergmann, G.; Finkelmann, H.; Percec, V.; Zhao, M., *Macromol. Rapid Commun.* (1997), **18** (5), 353-360.
- [15] Donnio, B.; Wermter, H.; Finkelmann, H., *Macromolecules* (2000), **33**, 7724-7729.
- [16] Finkelmann, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1987), **26**, 816-824.
- [17] Mayer, S.; Zentel, R., *Curr. Op. Sol. State Mater. Sci.* (2002), **6**, 545-551.
- [18] Kelly, S., *J. Mater. Chem.* (1995), **5** (12), 2047-2061.
- [19] Assfalg, N.; Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Phys.* (2001), **202**, 794-800.
- [20] Zubarev, E.; Kuptsov, S.; Yuranova, T.; Talroze, R.; Finkelmann, H., *Liq. Cryst.* (1999), **26** (10), 1531-1540.
- [21] Disch, S., Finkelmann, H., Ringsdorf, H., Schuhmacher, P. *Macromolecules* (1995) **28**, 2924-2428.
- [22] Greve, A., Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Phys.* (2001), **202**, 2926-2946.
- [23] Weilepp, J., Zanna, J.J., Assfalg, N., Stein, P., Hilliou, L., Mauzac, M., Finkelmann, H., Brand, H.R., Martinoty, P., *Macromolecules* (1999) **32**, 4566-4574.
- [24] Zana, J.J., Stein, P., Marty, J.D., Mauzac, M., Martinoty, P., *Macromolecules* (2002) **35**, 5459-5465.
- [25] Nishikawa, E.; Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Phys.* (1999), **200**, 312-322.
- [26] Schüring H., Stannarius R., Tolksdorf C., Zentel, R., *Macromolecules* (2001), **34**, 3962-3972.
- [27] Zhang, B.Y., Meng, F.B., Zang, B.L., Hu, J.S., *Macromolecules* (2003) **36**, 3320-3326.
- [28] Li, M.; Auroy, P.; Keller, P., *Liq. Cryst.* (2000), **27** (11), 1497-1502.
- [29] Li, M.; Keller, P.; Albouy, P., *Macromolecules* (2003), **36**, 2284-2292.
- [30] Thomsen III, D.; Keller, P.; Naciri, J.; Pink, R.; Jeon, H.; Shenoy, D.; Ratna, B., *Macromolecules* (2001), **34**, 5868-5875.
- [31] Li, M.; Keller, P.; Li, B.; Wang, X.; Brunet, M., *Adv. Mater.* (2003), **15**, 569-572.
- [32] Li, M.; Keller, P.; Yang, J.; Albouy, P.-A., *Adv. Mater.* (2004), **16**, 1922-1925.
- [33] Naciri, J.; Srinivasan, A.; Jeon, H.; Nikolov, N.; Keller, P.; Ratna, B., *Macromolecules* (2003), **36**, 8499-8505.
- [34] Zentel R. et al. *Coll. Polym. Sci.* (1990), **268**, 222-229.
- [35] Ortiz, C.; Wagner, M., Bhargava, N., Ober, C. K., Kramer, E. J. *Macromolecules* (1998), **31**, 8531-8539.
- [36] Wermter, H.; Finkelmann, H., *e-polymers* (2001), n^{br} 13.
- [37] Di Maio, L., Iannelli, P., Pragliola, S., Roviello, A., Sirigu, A., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* (1998) **36**, 433-438.
- [38] Caruso, U.; Hatfull, L.; Roviello, A.; Sirigu, A. *Polymer* (1999), **40**, 6753-6760.
- [39] Acierno, D., Fresa, R., Iannelli, P., Vacca, P. *Polymer* (2000), **41**, 4179-4187.
- [40] Zentel, R. *Angew. Chem. Adv. Mater.* (1989) **142**, 85-100.
- [41] 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.

- [42] Zentel, R.; Brehmer, M. *Acta Polymer.* (1996), **47**, 141-149.
- [43] Amigo-Melchior, A.; Finkelmann, H., *Polym. Adv. Technol.* (2002), **13**, 363-369.
- [44] Weiss, F.; Finkelmann, H., *Macromolecules* (2004), **37**, 6587-6595.
- [45] Kleinschmidt, F.; Hickl, M.; Saalwächter, K.; Schmidt, C.; Finkelmann, H., *Macromolecules* (2005), **28**, 9772-9782.
- [46] Legge, C.; Davis, F.; Mitchell, G., *J. Phys. II France* (1991), **1**, 1253-1261.
- [47] Kondo, M.; Yu, Y.; Ikeda, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), **45**, 1378-1382.
- [48] Potyrailo, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), **45**, 702-723.
- [49] Otero, T.; Cortés, M., *Adv. Mater.* (2003), **15** (3), 279-282.
- [50] Camacho-Lopez M., Finkelmann, H., Palffy-Muhoray P., Shelley M; *Nature Mater.* (2004) **3**, 307-310.
- [51] Buguin, A.; Li, M.; Silberzan, P.; Ladoux, B.; Keller, P., *J. Am. Chem. Soc.* (2006), **128** (4), 1088-1089.
- [52] Marty, J.D., Tizra, M., Mauzac, M., Rico-Lattes I., Lattes A., *Macromolecules* (1999) **32**, 8674-8677.
- [53] Marty, J.D.; Mauzac, M.; Fournier, C.; Rico-Lattes, I.; Lattes, A., *Liq. Cryst.* (2002), **29** (4), 529-536.
- [54] Marty, J.D.; Labadie, L.; Mauzac, M.; Fournier, C.; Rico-Lattes, I.; Lattes, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2004), **411**, 561-568.
- [55] Marty, J.D., Mauzac, M., *Adv. Polym. Sci.* (2005) **172**, 1-36.
- [56] Finkelmann, H.; Kim, S.; Muñoz, A.; Palffy-Muhoray, P.; Taheri, B., *Adv. Mater.* (2001), **13** (14), 1069-1072.
- [57] Schmidtke, J.; Stille, W.; Finkelmann, H.; Kim, S., *Adv. Mater.* (2002), **14** (10), 746-749.
- [58] Schmidtke, J.; Kniesel, S.; Finkelmann, H., *Macromolecules* (2005), **38**, 1357-1363.
- [59] Hiraoka, K.; Stein, P.; Finkelmann, H., *Macromol. Chem. Phys.* (2004), **205**, 48-54.
- [60] Hiraoka, K.; Sagano, W.; Nose, T.; Finkelmann, H., *Macromolecules* (2005), **38**, 7352-7357.
- [61] Zentel, R., Brehmer, M., *Adv. Mater.* (1994) **6**, 598-599.
- [62] Lehmann, W.; Skupin, H.; Tolksdorf, C.; Gebhard, E.; Zentel, R.; Krüger, P.; Lösche, M.; Kremer, F., *Nature* (2001), **410**, 447-450.
- [63] Pelrine, R.; Kornbluh, R.; Kofod, G., *Adv. Mater.* (2000), **12** (16), 1223-1225.
- [64] Davis, A., *Nature* (1999), **401**, 120-121.
- [65] Kelly, T.; De Silva, H; Silva, R., *Nature* (1999), **401**, 150-152.
- [66] Koumura, N.; Zijlstra, R.; Van Delden, R.; Harada, N.; Feringa, B., *Nature* (1999), **401**, 152-155.