

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*



**Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen**

Faculté des Sciences

Département de Physique

Université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen



---

# MEMOIRE

Pour obtenir le grade de

## **MAGISTER EN PHYSIQUE**

Option Physique des POLYMERES

Présenté par

*Mme BOUADJELA SELMA*

Sur le thème

---

### *Etude des mélanges de polymère et de solvant nématiques*

---

Soutenu le 06/07/2011 à Tlemcen devant le jury composé de :

<b>Mr L. MECHERNENE</b>	Professeur à l'UABB	Président de Jury
<b>Mr U. MASCHKE</b>	Directeur de recherche à l'USTL	Examineur
<b>Mr A. BERRAYAH</b>	Professeur à l'UABB	Examineur
<b>Mr T. BOUCHAOUR</b>	Professeur à l'UABB	Examineur
<b>Mme BEDJAOUI LAMIA</b>	Maître de conférences à l'UABB	Encadreur

# REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier et glorifier en premier, Dieu le tout puissant, pour m'avoir donné la force d'accomplir ce travail.

Je tiens à remercier ici très vivement les personnes, qui, de près ou de loin m'ont apporté leur aide dans la réalisation de ce mémoire.

Je remercie principalement mon encadreur Mme Bedjaoui Lamia, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, qui m'a initiée et fait aimer le monde de la recherche. Je la remercie du fond du coeur pour sa disponibilité, ses conseils et son assistance.

Mes vifs remerciements vont à Mr L. MECHERNENE professeur à l'université de Tlemcen, qui a accepté de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à Mr U. MASCHKE directeur de recherche à l'université Lille1, de m'avoir honoré d'examiner ce travail.

Mes respectueuses reconnaissances vont également à Mr A. Berrayah, professeur à l'université de Tlemcen, et Mr T. Bouchaour, professeur à l'université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je souhaiterais également exprimer ma reconnaissance aux enseignants qui, spontanément m'ont aidée : Messieurs A. Rahwi, I. Khaldi, M. Benmouna, M. Hammouni, B. Dali youcef. En particulier Monsieur K. Boudraa qui n'a pas hésité un seul instant à me proposer des œuvres qui pouvaient m'être utiles pour la réalisation de ce travail.

Je voudrais témoigner aussi mon affection à Mme F. Benmouna, Mme A. Negadi Je leur suis gré de leur assistance.

J'adresse toute ma gratitude à toute l'équipe des polymères.

A tous ceux que j'ai oublié, par inadvertance, sachez que ma gratitude vous est acquise jusqu'au dernier souffle de ma vie, car sans vous cette vie n'aurait pas eu le sens que vous m'avez aidé à construire.

## DEDICACES

A mon père, ton souvenir reste à jamais gravé dans mon cœur.  
Là où tu te trouves, papa, sache que les sacrifices que tu as faits  
pour la réussite de tes enfants, ne sont pas restés vains.

A ma mère qui a su m'encourager à prendre mon envol dans la vie.  
Puisse le Seigneur te combler de sa bénédiction et de sa grâce.

A ma famille, mes deux frères, à mes deux sœurs. Je leurs dois  
beaucoup et je les aime.

A mon mari Bachir, dont l'amour et le soutien m'ont aidé à accepter  
ce que je suis et à croire en ce que je veux être. A ma belle  
famille dont l'affection m'a permis de persévérer.

A mon fils Sâad, mon rayon de soleil, dont le sourire comble mon  
cœur et ma vie.

A Zineb, Amina et à tous ceux dont les noms ne sont pas inscrits  
sur cette feuille mais dont le souvenir de leur amitié est gravé à  
jamais dans mon cœur.

## Introduction générale

### Chapitre I : Revues de la littérature

<b>I Polymères et Réseaux de polymères</b>	<b>1</b>
<b>I.1.Polymères</b>	<b>1</b>
<b>I.2.Réseaux de polymères</b>	<b>3</b>
<b>I.2.1.Définition</b>	<b>3</b>
<b>I.2.2.Gels</b>	<b>4</b>
<b>II Les cristaux liquides</b>	<b>5</b>
<b>III Les composites polymères/Cristaux liquides</b>	<b>9</b>
<b>VI Les polymères cristaux liquides (PCL)</b>	<b>11</b>
<b>V Les élastomères cristaux liquides (ECLs)</b>	<b>13</b>
<b>V.1 Les différents types d'élastomères cristaux liquides (ECLs)</b>	<b>14</b>
V.1.a <u>Elastomères cristaux liquides à chaine latérale</u>	14
V.1.b <u>Elastomères cristaux liquides à chaine principale</u>	16
V.1.c <u>Elastomères cristaux liquides mixte</u>	17
<b>V.2 Caractéristiques des élastomères cristaux liquides</b>	<b>19</b>
V.2.a <u>Caractéristiques mésomorphes</u>	19
V.2.b <u>Corrélation entre l'ordre mésomorphe et la géométrie de l'échantillon</u>	20
<b>IV Les applications des élastomères cristaux liquides</b>	<b>21</b>
<b>IV.1 Les muscles artificiels</b>	<b>21</b>
<b>IV.2 L'Empreinte Moléculaire</b>	<b>22</b>

### Chapitre II : Les équilibres de phases des mélanges nématiques

<b>I. Description du modèle</b>	<b>24</b>
<b>II. Approche de minimisation d'énergie libre</b>	<b>27</b>
<b>III. Critères d'équilibre de phase</b>	<b>31</b>
<b>IV. La méthode de double tangente</b>	<b>32</b>

<b>IV. Influence de certains paramètres sur le diagramme de phase</b>	<b>33</b>
<u>IV.1. Effet du paramètre c sur le diagramme de phase</u>	<b>33</b>
<u>IV.2. Effet de "T<sub>c</sub>" sur le diagramme de phase</u>	<b>35</b>
<u>IV.3. Effet du poids moléculaire sur le diagramme de phase</u>	<b>38</b>

### **Chapitre III: Réalisation d'un diagramme de phases**

<b>I Les paramètres d'ordres</b>	<b>40</b>
<b>II Les énergies libres</b>	<b>41</b>
<b>III Le diagramme de phases</b>	<b>45</b>
<b>VI Modélisation d'un diagramme de phases expérimental</b>	<b>46</b>
<b>VI.1 Présentation des matériaux utilisés</b>	<b>47</b>
<b>VI.2 Méthodes de caractérisation du caractère mésomorphe</b>	<b>48</b>
<b>VI.2.a La technique d'analyse par microscopie optique en lumière polarisée (MOP)</b>	<b>48</b>
<b>VI.2.b L'analyse enthalpique différentielle (AED)</b>	<b>49</b>
<b>V Etude du diagramme de phases expérimental du système</b>	<b>50</b>
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	
<b>Références</b>	

Introduction

Générale

La miscibilité des mélanges binaires de polymères et de cristaux liquides est d'intérêts théorique et pratique très considérables.

Les applications technologiques importantes, telles que le choix du solvant pour un soluté, contrôle de la dissolution de polymère, procédés de diffusion et de gonflement, l'utilisation des plastifiants et des modificateurs en polymères..., tous exigent l'information concernant la miscibilité.

D'autre part, le diagramme de phases des mélanges de polymères et de cristaux liquides est un domaine de recherche en plein expansion pour plusieurs raisons : mettre en évidence les différentes phases que l'on peut observer pour ce type de mélange en fonction de la température. En particulier, on s'intéressera à comprendre le rôle de la température sur l'auto-organisation de CL de bas poids molaires à l'intérieur et à l'extérieur de matrices modèles de polymères cristaux liquides. Les modèles décrivant les diagrammes de phases les plus connus reposent sur des différents paramètres comme le paramètre d'interaction, les paramètres d'ordres des mésogènes et même sur la température et la composition.

Cette étude s'inscrit dans la continuité des recherches effectuées sur la synthèse et la caractérisation des matériaux composites polymères/Cristaux liquides au sein de L'Unité Matériaux et Transformation (U.M.E.T) à l'université de Lille1 en France en collaboration avec le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (L.R.M) à l'Université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen en Algérie. En effet, ce travail entre dans le cadre de la thématique « Etude des diagrammes de phases de mélanges nématiques».

La motivation fondamentale de ce travail vise dans un sens à étudier et à établir les diagrammes de phases théoriques des mélanges de polymères cristaux liquides nématiques (PCLs) et de cristaux liquides nématiques (CLs). Cependant, malgré la littérature abondante et variée, le comportement thermodynamique des systèmes PCLs et CLs nématiques a été très peu étudié jusqu'à présent. A cet effet, l'un des principaux objectifs sera de comprendre le rôle des interactions des solvants de type anisotrope sur ces systèmes PCLs. On verra de façon systématique et détaillée la théorie générale et les différents paramètres nous permettant de tracer les diagrammes de phases théoriques.

Ce Mémoire est constitué de trois chapitres :

Le premier est consacré à une étude bibliographique du sujet. En premier lieu, nous présentons les polymères et les réseaux de polymères de façon générale puis nous introduisons quelques généralités sur les cristaux liquides ainsi que les composites polymères/cristaux liquides en décrivons leurs propriétés. En second lieu, nous montrons les polymères cristaux liquides, les élastomères cristaux liquides et leurs caractéristiques principales. Nous avons aussi considéré les différentes applications de nos systèmes.

Le second chapitre est consacré à l'étude théorique des mélanges de polymères nématiques et de cristaux liquides nématiques pour lesquels des diagrammes de phases hypothétiques ont été élaborés en se basant sur la théorie de Flory-Huggins pour décrire le cas des mélange est isotrope et celle de Maier-Saupe pour décrire l'ordre nématique quand il apparait dans ces mêmes mélanges . L'influence des différents paramètres sur ces diagrammes est étudiée d'une façon détaillée.

Dans le troisième et dernier chapitre, on réalise un cas des diagrammes de phases théoriques montrés dans le chapitre précédent et on essaye ainsi, de modéliser un diagramme de phases expérimental de la littérature.

Ce travail s'achève naturellement par la présentation d'une conclusion générale qui récapitule succinctement les différents travaux entrepris dans ce mémoire. Elle met en valeur les principaux résultats obtenus et donne quelques perspectives.





*CHAPITRE I*

Revue de  
la littérature

## I Polymères et Réseaux de polymères

### I.1 Polymère

Polymère est un mot qui vient du grec « pollus » plusieurs, et « meros » partie. C'est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros ; partie), relié les uns aux autres par des liaisons covalentes [1]. Les polymères forment un corps qui peut se présenter sous forme liquide ou solide à température ambiante. Un polymère peut être naturel (ex.: polysaccharides, ADN), obtenu par modification chimique d'un polymère naturel (ex.: méthylcellulose), ou bien entièrement synthétisé par voie chimique (ex.: polystyrène, polyisoprène) par une réaction de polymérisation. L'enchaînement des monomères peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires), présenter des ramifications aléatoires (polymères branchés) ou systématiques et réticulés [2].

Il existe différents types de polymères :

➤ **les homopolymères** : C'est la répétition d'un seul motif dans la macromolécule, ce qui résulte le plus souvent de la polymérisation d'un seul type de monomère [3].

➤ **Les copolymères** : C'est la répétition de plusieurs motifs différents [4]. On distingue ensuite plusieurs types de copolymères suivant l'organisation entre les différents monomères. Dans le cas le plus fréquent, on a un copolymère statistique, un copolymère séquencé et un copolymère alterné (Figure I.1).

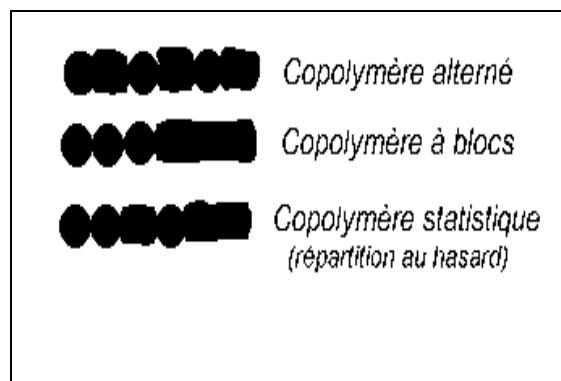


Figure I.1 : Différents types de copolymères

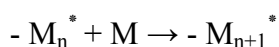
Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques. Citons notamment : Les thermoplastiques, qui deviennent malléables quand ils sont chauffés ce qui permet leur mise en œuvre. Les thermodurcissables, qui durcissent sous l'action de la chaleur ou par addition d'un additif. Les élastomères, qui sont déformables de manière réversible.

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Le terme désigne des matières abondantes et variées: des protéines les plus ténues aux fibres de kevlar haute résistance. Certains polymères sont utilisés en solution comme par exemple dans les shampooings; d'autres forment des matériaux solides. Pour ces applications, les polymères sont généralement mélangés à d'autres substances, des charges telles que la silice, des additifs tels que les antioxydants, dans des opérations de formulation. La fabrication des objets eux-mêmes résulte la plupart du temps d'une opération de mise en œuvre dans un procédé industriel qui relève du domaine de la plasturgie.

Pour la préparation des polymères, on distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères : La polymérisation en chaîne, et la polycondensation (polymérisation par étapes) [5,6].

➤ *La polymérisation en chaîne*

Une réaction de polymérisation en chaîne [7] est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire (centre actif noté  $*$ ) [8]. On peut la schématiser par :



La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la réaction d'amorçage proprement dite. La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites réactions de propagation. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite réaction de terminaison.

➤ *la Polycondensation*

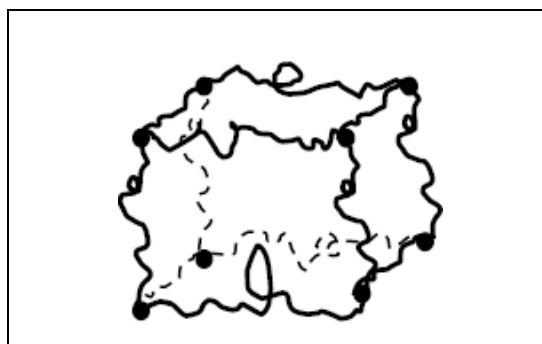
Dans ce type de polymérisation [9], les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité  $\geq 2$ ). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable, trois types de réaction de polycondensation sont distingués :

- Réactions qui se font avec élimination du produit de condensation.
- Réactions sans formation de produit secondaire de réaction.
- Réactions par recombinaison des radicaux.

## I.2 Réseaux de polymères

### I.2.1 Définition

Les réseaux de polymères tridimensionnels tels que représentés sur la figure I.2, sont formés essentiellement par photo- polymérisation de monomères multifonctionnels, dans le cas de monomère mono et di-fonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant ; ils sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur degré de réticulation est élevé. Aussi ils possèdent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C [10].



**Figure I.2 :** Réseaux de polymères

### I.2.2 Gels

Un liquide de composition donnée peut devenir un gel de plusieurs manières, qui diffèrent par la connectivité et par la répartition spéciale des unités du gélifiant. Une fois la connectivité établie, le gel reste néanmoins libre d'explorer toutes les configurations qui sont autorisées par cette connectivité. C'est cette exploration limitée des configurations accessibles qui détermine les valeurs des propriétés macroscopiques du gel [11]. Les gels sont des systèmes qui peuvent gonfler en absorbant un liquide et en même temps résister à l'écoulement, cependant le gonflement ainsi que la quantité de solvant absorbée dépend du type de jonctions. Les gels formés des macromolécules associées via des jonctions temporaires ont un comportement qui change qualitativement suivant le nombre ou la force de ces jonctions [12].

La connexion entre chaînes polymères peut être de deux sortes, permanente (liaisons covalentes) ou réversible (liaisons hydrogènes, interactions de type Van der Waals, enchevêtrements...) ce qui permet de différencier deux grands types de gels : les gels physiques et les gels chimiques.

**Gels physiques** : La nature fournit un grand nombre d'exemples de gels physiques, le plus connu étant celui de solution aqueuse de gélatine [13].

Les connexions appelées nœuds de réticulation sont dans le cas des gels physiques non permanentes. Ce caractère transitoire vient du fait que leur énergie est finie et du même ordre de grandeur que l'agitation thermique. Le nombre et la « force » des nœuds de réticulation dépendent directement des états thermodynamiques et mécanique du gel, en induisant donc une réversibilité de la gélification. Les nœuds de réticulation peuvent être de différentes natures :

$\left. \begin{array}{l} - \text{Interactions coulombiennes} \\ - \text{Dipôle / dipôle} \\ - \text{Van der Waals} \\ - \text{Liaisons H} \end{array} \right\}$	Interactions de type « association »
$\left. \begin{array}{l} - \text{Interactions de type colloïdales} \\ - \text{Zones cristallines ou vitreuses} \\ - \text{Enchevêtrements} \end{array} \right\}$	Interactions de type « transition de phase »

L'organisation microscopique du matériau est donc souvent très complexe, et ce caractère transitoire de la réticulation influence considérablement l'ensemble de ses propriétés en créant une nouvelle échelle de temps, reliée au « temps de vie » des associations. Par rapport au temps caractéristique du réseau, le système se comportera donc comme un solide aux temps courts, et, inversement, comme un liquide aux temps longs.

**Gels chimiques** Par opposition aux gels précédents, les gels chimiques sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes [14]. Les nœuds de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs (température, pH, concentration, déformation mécanique...).

Il existe deux méthodes principales de préparation des gels. L'une consiste en une polymérisation multifonctionnelle, l'autre en une polymérisation suivie d'une réticulation des chaînes polymères après leur formation.

## **II Les cristaux liquides**

Les cristaux liquides (CLs) ont révolutionné la science et la technologie des matériaux au cours de la deuxième moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, mais les premières références remontent au 19<sup>ème</sup> siècle. En 1877, Otto Lehmann, utilisant le tout récent microscope à lumière polarisée, constata que certaines substances passaient par un état intermédiaire, optiquement anisotrope, lors du refroidissement de l'état liquide vers le solide. Une décennie plus tard, en 1888, les botanistes autrichiens Friedrich Reinitzer et Rudolf Virchow, en répétant les expériences de Lehmann sur le cholesteryl benzoate, identifièrent ce phénomène comme une nouvelle phase, intermédiaire entre le liquide et le solide, phase qu'Otto Lehmann désignera sous le nom de « cristal liquide » [15]. En 1908, environ 250 molécules « cristal liquide » ont été répertoriées dans l'étude de Vorlaender [16]. Pendant de nombreuses années, des chercheurs travaillent sur les CLs, fondent les bases théoriques, élaborent des éléments pratiques mais ne trouvent pas d'application directe. Il faudra attendre 1968 pour que George H. Heilmeyer, un chercheur de la RCA (Reduced Instruction Set Computer), mette au point le premier dispositif d'affichage à base de CLs et encore cinq années pour que la mise au point d'une technologie fiable, le "Twisted nematic" [17] permette la commercialisation du premier dispositif pour grand public, une montre par Seiko.

Les CLs, dits mésogènes, sont des molécules connues pour leur propriétés d'auto-organisation dans un état dit mésomorphe, situé entre le domaine cristallin et le domaine liquide, isotrope. Les molécules correspondantes ont généralement une forme de bâton (calamitiques) ou de disque (discotiques), formes encourageant un comportement directionnel collectif. Ce comportement est influencé par un certain nombre de paramètres extérieurs comme la température, un champ électrique ou magnétique, ainsi qu'une contrainte mécanique.

L'état cristal-liquide est défini comme l'état de la matière où les mésogènes ont au moins une orientation privilégiée, mais sont en mouvement dynamique. Un cristal liquide peut couler comme un liquide, mais les molécules sont orientées et ont un certain niveau d'ordre. Différentes organisations moléculaires peuvent avoir lieu. Elles correspondent à différentes phases mésomorphes ou mésophases.

Il y a trois grandes classes de CLs: les CLs **thermotropes** qui changent de phase en fonction de la température, les CLs **lyotropes** dans lesquels les mésophases sont induites par la présence d'un solvant et dépendent de la concentration en CLs, et les CLs **amphotropes** qui cumulent les propriétés des thermotropes et des lyotropes. Pour notre étude, nous ne considérons que le cas des CLs thermotropes.

Dans le processus de fusion d'un cristal liquide, il y a une brisure par étapes des ordres rotationnel, positionnel, et orientationnel présents dans le cristal. Les étapes se déroulent à mesure que la température augmente, produisant une variété d'états thermodynamiquement stables, entre le solide et le liquide. Ces phases sont dites "énantiotropes"[18]. Les mésophases qui n'apparaissent qu'au refroidissement depuis l'état liquide sont métastables et sont appelées phases monotropes.

Elles sont principalement divisées en trois groupes : (i) **les cristaux plastiques** (cristaux mous), désordonnés ou anisotropes, dans lesquels les molécules ont un ordre positionnel à longue portée, mais montrent un rapide mouvement dynamique, peuvent être considérées comme des CLs ; (ii) **les phases smectiques et colonnaires** où les molécules ne possèdent pas d'ordre translationnel à longue portée, mais conservent une organisation en couches (dans le cas des smectiques) ou en colonnes (dans le cas des discotiques colonnaires) ; et (iii) **les phases nématiques** où les molécules ne sont qu'orientationnellement ordonnées et montrent un mouvement moléculaire rapide et diffus. Ce type de phase dépend de la structure des molécules. Les matériaux

mésomorphes sphéroïdaux donnent généralement des cristaux plastiques. Les molécules calamitiques, donnent des cristaux liquides nématiques et smectiques ainsi que des cristaux plastiques anisotropes. Les molécules discotiques produisent des cristaux liquides nématiques discotiques et colonnaires.

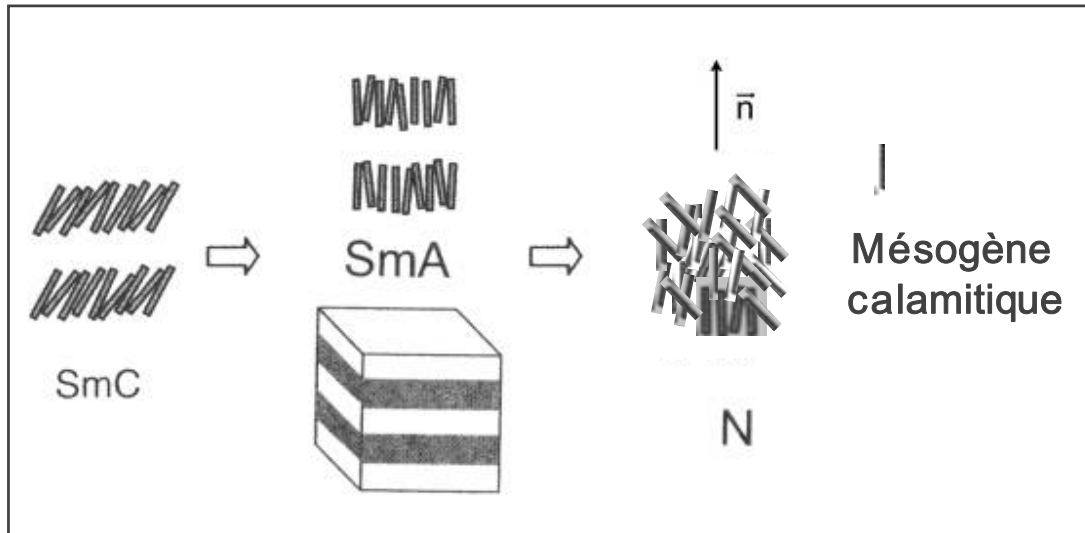


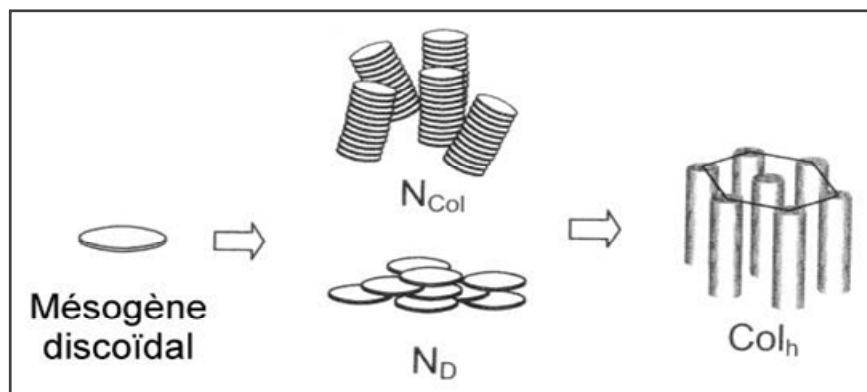
Figure I.3: Représentation schématique des différentes phases pouvant être obtenues par augmentation de la température à partir de molécules calamitiques.

Dans la phase nématique (N) il n'y a pas d'ordre de position à longue portée (Figures I.3 et I.4). Cette phase est la plus désordonnée des mésophases. Elle est entièrement définie par le vecteur directeur ( $\vec{n}$ ) et le paramètre d'ordre S.

Il existe plusieurs phases smectiques selon l'arrangement local des molécules en bâtonnets qui les constituent. Les molécules s'organisent en couches diffuses où leurs longs axes sont, soit inclinés (SmC), soit orthogonaux (SmA), par rapport aux plans des couches.

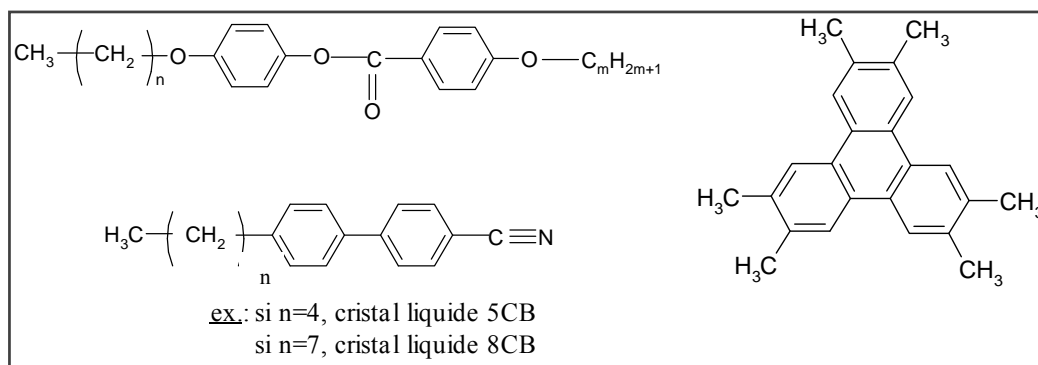
Dans ces phases smectiques A (SmA) et C (SmC), l'organisation positionnelle des molécules est à faible portée à l'intérieur de couches (Figure I.3).





**Figure I.4 :** Représentation schématique des différentes phases obtenues par diminution de la température à partir de molécules discotiques.

La figure I.5 montre qu'au niveau de la composition chimique, les molécules calamitiques sont essentiellement formées de noyaux aromatiques associés en position 1-4 alors que dans les molécules discotiques ces noyaux aromatiques sont associés en rond.



**Figure I.5 :** Exemples des molécules calamitiques (à gauche) et discotiques (à droite).

Les phases mésomorphes combinent ordre et mobilité au niveau moléculaire et supramoléculaire. Cette combinaison permet à ces systèmes de répondre à des stimuli externes. Dans la plage de température où le matériau est mésomorphe, sous l'influence d'un champ électrique ou magnétique, les molécules vont s'aligner macroscopiquement et dans l'état smectique, les couches vont s'ordonner macroscopiquement. Les propriétés intrinsèques de l'échantillon sont ainsi modifiées. L'alignement sous un champ électrique a été le plus étudié et c'est le principe opérationnel des afficheurs CLs (LCDs) [19,20].

L'alignement des CLs par un champ magnétique, même s'il a été moins étudié, a plusieurs applications potentielles. Par exemple, les études par RMN de molécules organiques dissoutes dans un solvant CL, exploitent la possibilité d'aligner le solvant CL par le champ magnétique du spectromètre [21].

Un avantage d'aligner les CLs par un champ magnétique plutôt que par un champ électrique est qu'aucun processus d'oxydoréduction n'est induit lorsque l'échantillon contient un métal.

Le seuil du champ magnétique nécessaire à l'alignement des CLs dépend de la viscosité de l'échantillon et de l'anisotropie magnétique des molécules CLs. Une phase nématique (moins visqueuse) est plus facile à aligner qu'une phase smectique (plus visqueuse). Donc, la plupart des études sur l'alignement d'une mésophase dans un champ magnétique ont été réalisées dans des CLs nématiques [22].

Des CLs paramagnétiques peuvent être obtenus par l'incorporation d'un radical stable [23], ou d'un centre métallique paramagnétique dans la molécule CL.

Des exemples de CL contenant des métaux paramagnétiques sont obtenus avec des complexes de cuivre (II) [24], Vanadium [25], ou des ions trivalent des terre-rares [26].

Plus récemment, des particules sphériques inorganiques de silice (Aerosil) de petit diamètre (< 20 nm) ont été introduites pour la création d'afficheurs CLs (LCD) [27].

### **III Composites polymères/cristaux liquides**

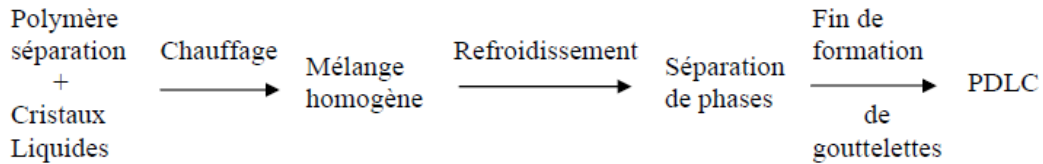
Les matériaux composites s'apparentent généralement au terme PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal) [28]. Ils ont beaucoup d'applications dans l'industrie d'affichage. Ces matériaux peuvent être très différents quand à leurs structures et leurs propriétés [29] en fonction de la nature des cristaux liquides (nématique ou smectique), du polymère (amorphe ou cristallin) et de la teneur en chacun des constituants. Les PDLC sont une nouvelle classe de matériaux où les CLs de bas poids moléculaire sont dispersés dans la matrice polymère.

L'obtention des films PDLC peut être faite par des méthodes directes (par voie chimique) ou indirecte (par microencapsulation).

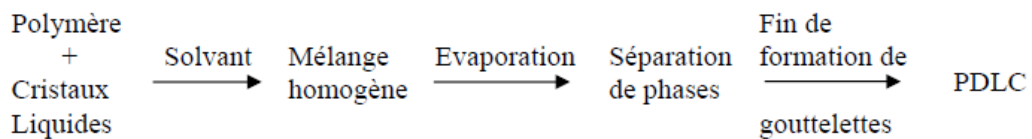
En effet, les méthodes chimiques consistent à préparer un mélange homogène constitué d'un cristal liquide de faible masse moléculaire et d'un prépolymère ou d'un polymère [30,31]. Par l'introduction d'un processus de démixtion, une agrégation

du mésogène en microgouttelettes sera obtenue. Trois processus différents peuvent être utilisés :

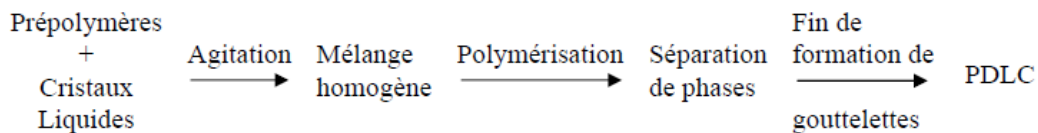
• TIPS (Thermally Induced Phase Separation)



• SIPS (Solvent Induced Phase Separation)



• PIPS (Polymerisation Induced Phase Separation).



Dans les processus suscités, les chaînes macromoléculaires entourent les inclusions, puis les figent dans une morphologie donnée [32].

Les films PDLC minces contenant des gouttelettes en cristal liquide dispersées dans la matrice polymère peuvent commuter d'un état opaque non transparent vers un état transparent en appliquant une tension à travers le film.

Les principales perspectives d'application pour les composites polymères/cristaux liquides sont basées sur leur fonctionnalité électro-optique. Elle consiste à contrôler à l'aide d'un champ électrique ou magnétique, l'opacité de films réalisés à partir de ces matériaux biphasiques.

La découverte des films PDLC a donné naissance à une nouvelle technologie des vitres. Ces produits ont des applications très variées dans les domaines optiques, dans les vitrages à opacité contrôlée et dans les écrans de visualisation qui sont toujours les plus étudiés.

➤ Les vitrages à opacité contrôlée

Cette application est basée sur le basculement entre les deux états optiques (opaque, transparent) par application d'un champ électrique [33]. Le mode de fonctionnement est choisi selon l'application souhaitée. Le mode normal est utilisé pour les partitions des bureaux et les stores extérieurs, tandis que le mode inverse est choisi pour les pare brises où le PDLC est constitué d'un gel anisotrope en solution dans le CL.

➤ Les écrans de visualisation

Ce type d'écran [34] nécessite l'application de la technologie des matrices actives. Les pixels de la cellule sont commutés ligne par ligne par des transistors silicium qui ne permettent pas de délivrer des tensions supérieures à 10 volts, ainsi la tension d'adressage doit être très faible.

➤ Les afficheurs à cristaux liquides

Les afficheurs à cristaux liquides « ordinaires » nécessitent une mise en œuvre délicate avec l'utilisation de cellules électroconductrices équipées de polariseurs. Les polymères mésomorphes ne sont pas pleinement satisfaisants pour les applications électro-optiques en raison de leur long temps de réponse [35, 36]. Pour pallier à ces inconvénients, l'idée est venue de réaliser des composites polymère/cristal liquide où chaque élément est indépendant. Les afficheurs à cristaux liquides sont des modules compacts intelligents et nécessitent peu de composants externes pour un bon fonctionnement. Ils sont relativement bon marché et s'utilisent avec beaucoup de facilité.

On utilise pour l'affichage, des cristaux liquides purs ou en mélange possédant des propriétés électro-optiques et thermophysiques favorables :

- \* une large plage de température de fonctionnement,
- \* une bonne aptitude à être orientés par un champ électrique,
- \* une forte différence entre les deux indices de réfraction quand la phase est biréfringente.

## **VI Les polymères cristaux liquides (PCLs)**

L'association des cristaux liquides avec les polymères vise à combiner les propriétés d'anisotropie des cristaux liquides avec les propriétés mécaniques du squelette polymère. Les polymères cristaux liquides linéaires comportent les mésogènes dans la chaîne principale (Figure I.6), ils présentent, dans une direction privilégiée, des propriétés

mécaniques remarquables du fait des interactions dues aux mésogènes combinés à la nature de la chaîne polymère.

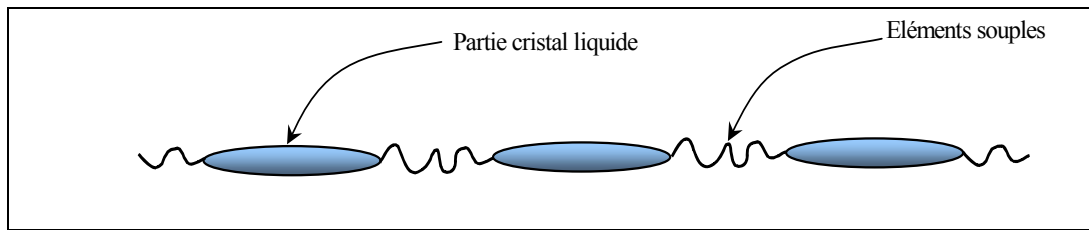


Figure I.6 : Représentation schématique d'un PCL « à chaîne principale ».

Les polymères cristaux liquides thermotropes dits « à chaînes latérales » sont apparus suite aux recherches de Ringsdorf et Finkelmann [37]. La partie cristal liquide se présente sous forme de groupes pendants reliés au squelette principal par un lien de taille variable, l'espaceur (Figure I.7). La présence de cet espaceur permet le découplage entre la chaîne polymère et les mésogènes. Le polymère apporte ses propriétés mécaniques qui sont modifiées par l'ordre mésomorphe. Comme les petites molécules, ces polymères cristaux liquides présentent un polymorphisme varié et gardent la propriété d'être orientables sous l'influence d'un champ électrique, magnétique à laquelle s'ajoute la propriété d'être orienté sous contrainte mécanique. Les fortes interactions qui se développent entre les mésogènes engendrent une réponse visco-élastique anisotrope et approchant celle des polymères de grande masse alors que les chaînes étudiées sont très courtes.

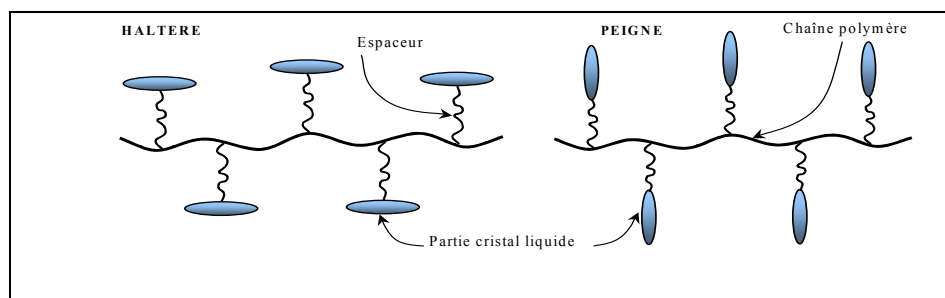


Figure I.7 : Représentation schématique d'un PCL « à chaînes latérales ».

Il existe des PCLs à chaîne latérales « en haltère » ou « en peigne » selon que les CLs sont attachés à la chaîne polymère, respectivement par leur partie centrale ou par une de leurs extrémités [38], ainsi que des PCLs « combinés » [39] qui allient les deux types précédents d'attache avec de nombreuses configurations possibles.

En ce qui concerne les PCLs « à chaînes latérales », on peut les former, soit par polymérisation d'un monomère CL, soit par greffage du CL sur une chaîne polymère formée au préalable. Ce sont essentiellement des dérivés polyacrylates qui ont été réalisés selon le premier procédé, et des polysiloxanes par le second.

Ces dernières, et après les premiers échantillons, obtenus par H. Finkelmann et *al.* Une série de polysiloxanes CLs a été réalisée en 1986 par M. Mauzac, H. Gasparoux et *al.* [40], avec différentes unités CLs, et différents espaceurs flexibles. Plus tard, en 1994, de nouveaux polysiloxanes CLs à chaînes latérales ont été synthétisés, avec différents degrés de polymérisation et différents taux d'unités CLs fixés sur le squelette silicone [41].

Quelques polymères à chaînes latérales présentent des propriétés CL en l'absence d'espaceur flexible ; le premier exemple était le poly (2.5-bis ((p-methoxy-benzoyl)oxy)styrène) et a été synthétisé en 1989 [42].

Les PCLs sont orientables à un niveau macroscopique sous l'action d'une contrainte mécanique, ou de champs électriques ou magnétiques. L'intensité de ces champs doit par contre être nettement plus grande que celle nécessaire aux mésogènes de faible masse. Par ailleurs, du fait de la nature du polymère de ces matériaux, il est possible de figer cette orientation macroscopique en abaissant la température en-dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du matériau. Une telle technique a des applications dans les domaines du stockage optique de l'information [43] ou de l'optique non-linéaire [44]. L'orientation macroscopique des mésogènes peut entraîner une anisotropie de la conformation de la chaîne polymère [45]. Par exemple, en phase smectique A orientée, la chaîne principale d'un PCL « peigne » se trouve essentiellement confinée dans les plans des couches. De même, en phase nématique orientée, un PCL « haltère » a son squelette fortement étiré dans l'axe des mésogènes.

### **V Les élastomères cristaux liquides (ECLs)**

Les élastomères cristaux liquides sont obtenus en reliant chimiquement des chaînes de polymères cristaux liquides (PCLs) par l'intermédiaire d'un agent réticulant dans une chaîne latérale ou chaîne principale ou une configuration mixte chaîne latérale-principale. Le concept d'élastomère cristal liquide (ECL) a été envisagé pour la première fois par De Gennes [46] en 1969.

## **V.1 Les différents types d'élastomères cristaux liquides (ECLs)**

### **V.1.a Elastomères cristaux liquides à chaîne latérale**

Comme dans le cas des PCLs, plusieurs stratégies d'élaboration des réseaux mésomorphes existent :

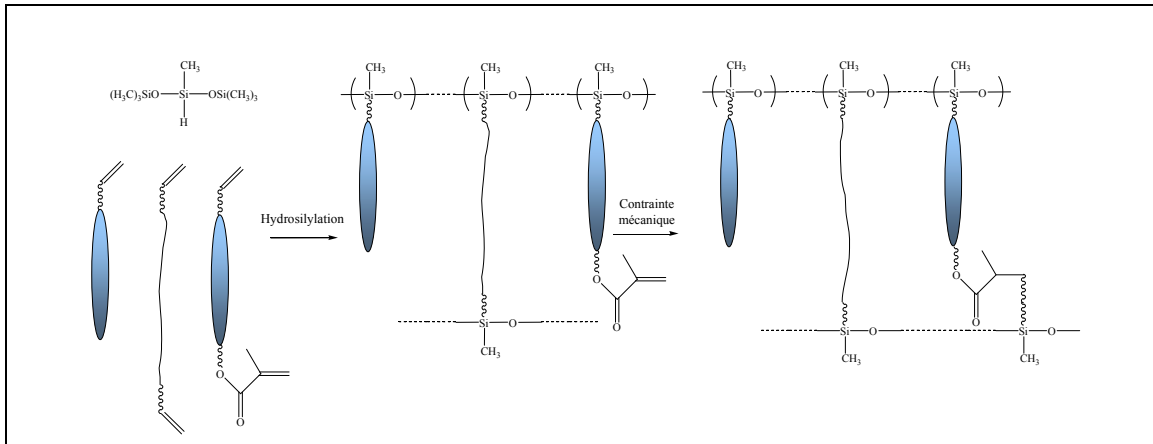
- La copolymérisation statistique du monomère cristal-liquide et du réticulant [47].
- Le greffage simultané de groupements mésogènes et de réticulant sur la chaîne polymère [48]
- La fixation au préalable de groupe mésogènes et de groupements fonctionnalisés sur la macromolécule, avant la réticulation réalisée dans une seconde étape [49].

Globalement, on observe une réticulation plus efficace lorsqu'on se trouve, au moment de la synthèse, dans l'état isotrope [50]. Ceci peut s'expliquer par l'apparition d'une gêne stérique, dans l'état mésomorphe, qui gêne la réticulation.

Du fait des groupements cristaux liquides qui peuvent être macroscopiquement orientés ou non, ces matériaux peuvent être obtenus sous forme monodomaine ou poly-domaine. Si l'alignement des groupements CLs n'est pas réalisé pendant l'étape de réticulation, les ECLs seront poly-domaine. Dans le cas contraire, ils seront monodomaine.

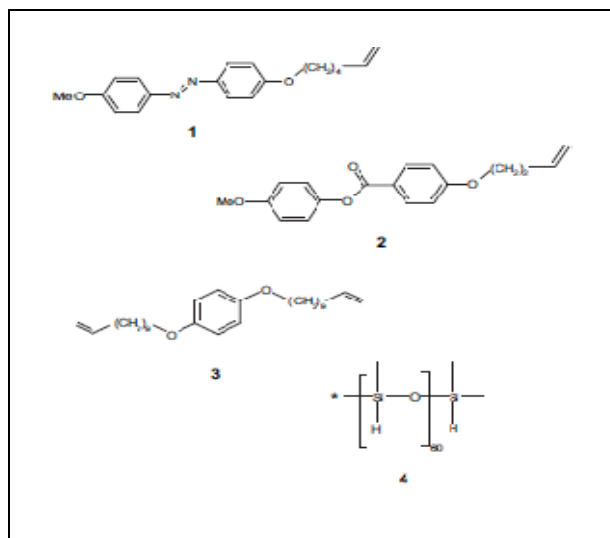
En 1991 Küpfer et Finkelmann [48] ont mis au point la synthèse d'un ECL monodomaine par une technique de réticulation en deux temps. L'ECL synthétisé contient 90% de mésogènes et 10% de deux agents réticulants différents, sa structure est représentée sur la figure I.8.

L'orientation macroscopique des mésogènes a été réalisée pendant le processus de réticulation de la manière suivante: par hydrosilylation, les fonctions vinyliques réagissent avec les fonctions siloxans de la chaîne polymère et le premier pont souple est fixé dès cette étape. Le réseau obtenu est faiblement réticulé et est soumis à un étirement afin d'orienter les cristaux-liquides. Pour cela l'élastomère est suspendu sous atmosphère saturée en toluène et étiré, par ajouts successifs de poids à l'une de ses extrémités, jusqu'à obtenir un alignement uniforme des mésogènes. Cet alignement macroscopique est ensuite figé par la réaction sur l'extrémité méthacrylate qui provoque la fixation du second pont. L'élastomère final, obtenu après séchage, se présente sous forme d'un film transparent, avec une orientation unidirectionnelle des mésogènes.



**Figure I.8:** Procédé de réticulation en deux étapes d'une chaîne polysiloxane portant des unités mésogènes pour former un réseau mésomorphe macroscopiquement orienté.

En 2009 Valentina et al [51] ont envisagé l'effet entre l'ordre nématique et la réponse thermomécanique dans un élastomère cristal liquide monodomaine à chaîne latérale contenant les unités pendantes d'azo-mésogène. Ils ont rapporté la préparation et la caractérisation physico-chimique des élastomères cristaux liquides à chaîne latérale contenant les mésogènes dérivés de chaîne latérale d'azobenzène (Figure I.9).



**Figure I.9:** Composants de base pour la préparation des élastomères cristaux liquides à chaîne latérale : 1, 2 mésogènes, 3 agent réticulant flexible, et 4 poly hydroxyméthyle siloxane à chaînes polymères commerciaux.

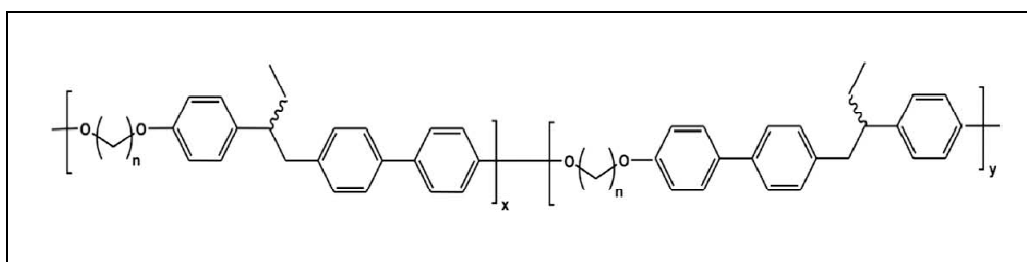


L'orientation macroscopique des mésogènes durant la synthèse peut être également obtenue par une polymérisation/réticulation en masse, sous champ magnétique, dans le cas notamment de monomères acrylates, ou par réticulation, par des agents réticulants photo ou thermosensibles, d'un matériau préalablement orienté.

### **V.1.b Elastomères cristaux liquides à chaîne principale**

Dès 1975, de Gennes a prévu et a discuté qualitativement les propriétés mécaniques et optiques extraordinaires qui devraient être prévues des élastomères cristallins liquides à chaîne principale nématique (MCLCEs), où les unités mésogéniques se trouvent dans la chaîne principale du polymère [52].

En 1997, Bergmann [53] a appliqué des concepts à la synthèse du premier MCLCE nématique. Il a commencé à partir d'un polyéther semi-flexible (Figure I.10) dont les propriétés sont rapportées en détail par Percec et autres en 1991 [54].



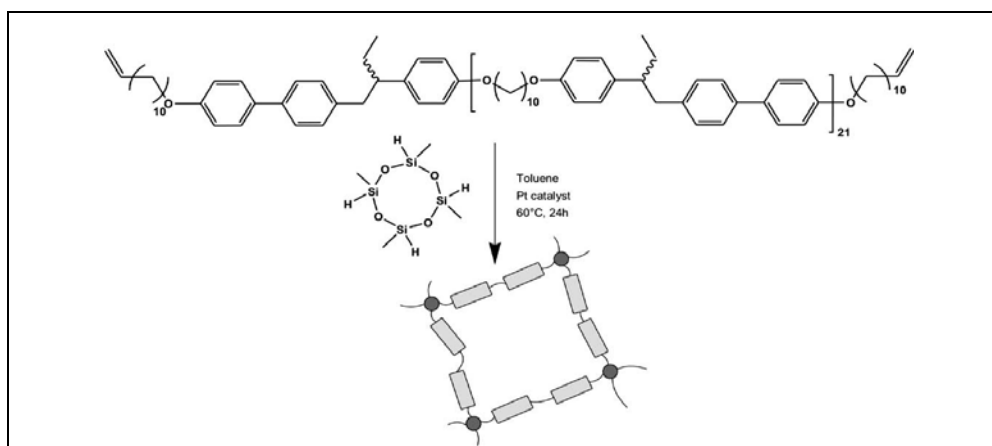
**Figure I.10:** Le polyéther de Percec, incorporant les isomères naturels et conformationnels de l'unité de répétition.

Puis ils ont modifié les extrémités en le substituant avec du diphényle, ils ont alors permis à ce polyéther de réagir avec un agent réticulant cyclosiloxane par l'intermédiaire du catalyseur de platine pour rapporter les élastomères monodomaine MD-1 et polydomaines PD-1 à chaîne principale. Ils ont travaillé avec trois différents élastomères polydomaines PD-1a à PD-1c avec de légères variations de la concentration de l'agent réticulant (Tableau 1), l'objectif étant de minimiser la quantité de matière non incorporée au réseau, (Figure I.11).

	$T_g$	$T_{NI}$	$q$	$\Sigma$	Sol.cont (%)
<b>MD-1</b>	39	122	3.2	2.8	2
<b>PD-1a</b>	23	96	8.4	0	61
<b>PD-1b</b>	36	124	1.7	0	3
<b>PD-1c</b>	37	114	3.2	0	3

**Tableau 1** : Propriétés thermiques et gonflement de la MD-1 (monodomaine) et PD-1 (polydomaines) des systèmes [49].

$T_g$  est la température de la transition vitreuse,  $T_{NI}$  est la température de transformation du nématique à l'état isotrope,  $q$  est le degré de gonflement dans le toluène, et  $\Sigma$  est l'anisotropie de gonflement ( $\Sigma = \frac{a_{\perp}}{a_{\parallel}} - 1$ , où  $a_{\perp}$  est le degré de gonflement perpendiculaire au directeur et  $a_{\parallel}$  est le degré de gonflement parallèle au directeur).



**Figure I.11**: Schéma de synthèse de l'élastomère des systèmes MD-1 (monodomaine) et PD-1 (polydomaines) [49].

### V.1.c Elastomères cristaux liquides mixte

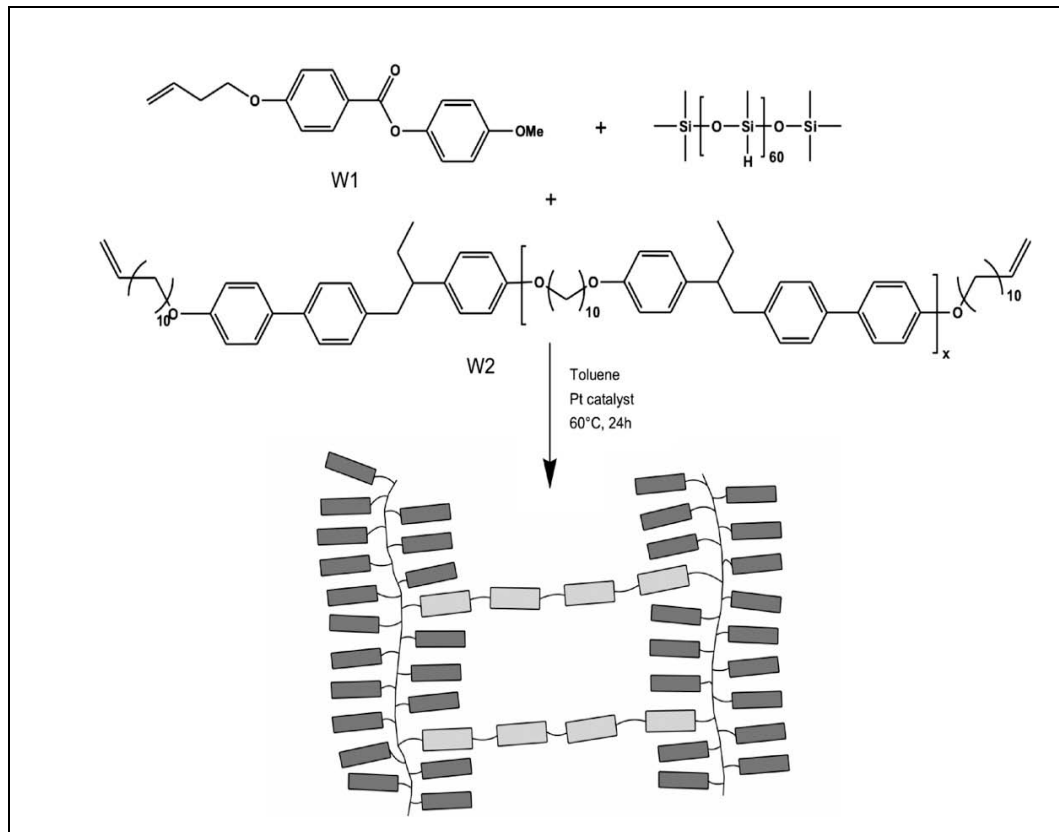
Wermter [55] a développé un système de co-élastomère, où il a utilisé le polymère vinyle fonctionnalisé de Bergmann comme un agent réticulant de chaîne principale pour un PCL de chaîne latérale. Ainsi, il a pu contrôler à la fois la densité de réticulation et le degré de polymérisation de l'agent de réticulation. En outre, le composante de chaîne latérale agit comme plastifiant, diminuant la température de transition de phase.

	Rapport de W2 dans l'échantillon (%)	Longueur de W2 (d'unités de monomère)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>NI</sub> (°C)	q	Σ
<b>MD-2a</b>	20	13	7	89	6.9	1.8
<b>MD-2b</b>	28	13	8	86	6.3	2.9
<b>MD-2c</b>	46	20	13	95	6.5	4.1
<b>MD-2d</b>	57	26	19	96	6.8	4.5
<b>PD-2a</b>	20	13	3	89	6.9	0
<b>PD-2b</b>	46	20	11	96	6.5	0
<b>PD-2c</b>	77	30	24	94	6.9	0

**Tableau 2** : Propriétés thermiques, de composition et de gonflement des systèmes MD-2 (monodomaine) et PD-2 (polydomaines).

La Figure I.12 montre le concept général de ces systèmes, où MD-2 (monodomaine) et PD-2 (polydomaines) sont synthétisés du W1 de chaîne latérale, et du composant W2 de chaîne principale, et du poly (méthylhydrogénosiloxane) par une réaction d'addition catalysée par le platine.

Le tableau 2 récapitule la composition et les propriétés thermiques des échantillons, avec une fraction croissante des mésogènes de chaîne principale où T<sub>g</sub> est la température de la transition vitreuse, T<sub>NI</sub> est la température de transition nématique -isotrope, Σ est l'anisotropie de gonflement, et q est le degré de gonflement en toluène qui est presque constant pour tous les échantillons. Il convient de noter que le contenu soluble des élastomères était inférieur à 2%, qui indique une réaction propre de polyaddition.



**Figure I.12:** Concept de synthèse de Co-élastomère MD-2 (monodomaine) et PD-2 (polydomaines).

## V.2 Caractéristiques des élastomères cristaux liquides

### V.2.a Caractéristiques mésomorphes

Si le taux de réticulation est faible (de l'ordre de 5 à 10 %), les ECLs présentent un caractère mésomorphe proche de celui des PCLs dont ils sont issus [56]. Les températures de transition varient de quelques degrés seulement. Lorsque le taux de réticulation augmente, les phases smectiques peuvent disparaître, au profit des phases nématiques moins organisées [57]. A des taux élevés, les réseaux ne présentent aucune mésophase [58].

La nature du réticulant (flexibilité, longueur) influence également la formation et la nature des mésophases [59].

### **V.2.b Corrélation entre l'ordre mésomorphe et la géométrie de l'échantillon**

Dans les matériaux tridimensionnels, l'effet de la réticulation s'oppose à l'écoulement visqueux des chaînes. Le couplage entre le réseau polymère et les mésogènes procure au matériau un comportement tout à fait particulier, prévu théoriquement par de Gennes. Il peut induire une orientation macroscopique des mésogènes ou leur désorientation, par déformation mécanique du réseau polymère. A l'inverse, par action sur les mésogènes, on observe dans un échantillon où les mésogènes sont pré-orientés, un changement de géométrie de l'échantillon par application d'un champ électrique, l'élévation de la température jusqu'à l'état isotrope, ou une irradiation dans le cas de mésogènes photoactifs.

Une déformation mécanique peut provoquer une modification de l'organisation interne des mésogènes dans le réseau, mais l'échantillon reviendra à son état initial une fois la contrainte relâchée. Par exemple, pour un échantillon monodomaine transparent, une contrainte mécanique appliquée perpendiculairement à celle des mésogènes le rendra opaque et désorganisé, mais sa transparence réapparaîtra en l'absence de la contrainte [60].

Un échantillon polydomaine deviendra transparent sous déformation mécanique mais reviendra opaque au repos. Une étude sur des élastomères mésomorphes à base de polysiloxanes a montré qu'un allongement d'environ 50% d'une éprouvette permet d'atteindre l'orientation maximale des mésogènes [61].

De même, un échantillon monodomaine chauffé jusqu'à l'état isotrope, verra sa géométrie modifiée suite à la désorientation des mésogènes, mais retrouvera sa géométrie initiale après refroidissement dans l'état mésomorphe.

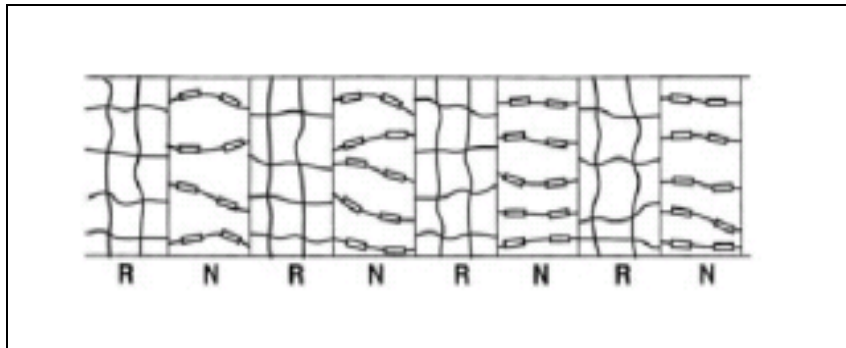
Un autre exemple a été donné par Finkelmann et *al* [62] qui ont réalisé un ECL liquide avec mémoire de forme pouvant être photo-stimulé du fait de l'incorporation de groupes "azoïque" dans les entités mésogènes. Sous irradiation UV, les groupes "azoïque" s'isomérisent de la configuration « trans » (non mésomorphe) en « cis » (mésomorphe) et les groupes mésogènes s'organisent en phase nématique ou se désorganisent.

## **IV Les applications des élastomères cristaux liquides**

### **IV.1 Les muscles artificiels**

Pendant les années 40, Kuhn [63] 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.

En 1997, de Gennes a proposé théoriquement qu'un muscle artificiel semi-rapide [64] 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 (Figure I.13).

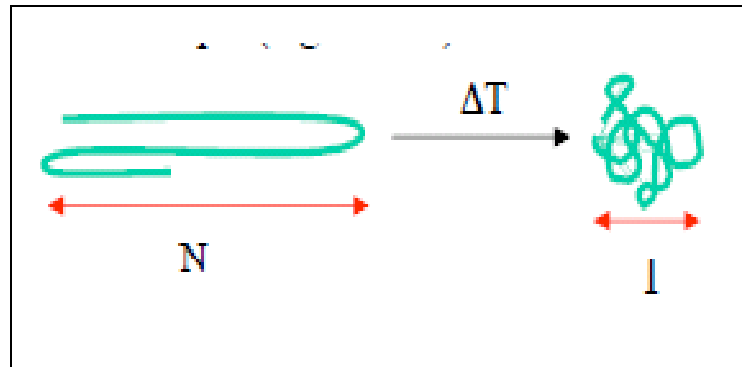


**Figure I.13** : Structure schématique du copolymère tribloc pouvant servir à la fabrication d'un muscle artificiel [64].

La recherche de matériaux "intelligents", répondant par des variations de taille ou de forme à des extérieurs variés (pH, T, solvants...), est un domaine très actif.

Pour les matériaux polymère, ce sont essentiellement les gels aqueux stimulables qui ont été étudiés. Ils souffrent cependant, entre autres, d'un inconvénient majeur qui est le temps de réponse long. Suivant une idée proposée par PG de Gennes pour un modèle de muscle artificiel. La synthèse de matériaux polymères stimulables, se contractant

de 20 à 40% selon les systèmes sous l'action de stimuli externes a été réalisé. Des élastomères nématique en haltère thermo ou photostimulables, triblocs thermostimulables peuvent être obtenus. Le moteur de la contraction dans ces systèmes mésomorphes est le changement de conformation du squelette polymère à la transition ordre-désordre nématique isotrope : la chaîne polymère passe d'une conformation très étirée imposée par l'ordre nématique à une pelote statistique en phase isotrope (Figure I.14).



**Figure I.14 :** Passage de la chaîne polymère d'une conformation étirée à une pelote statistique

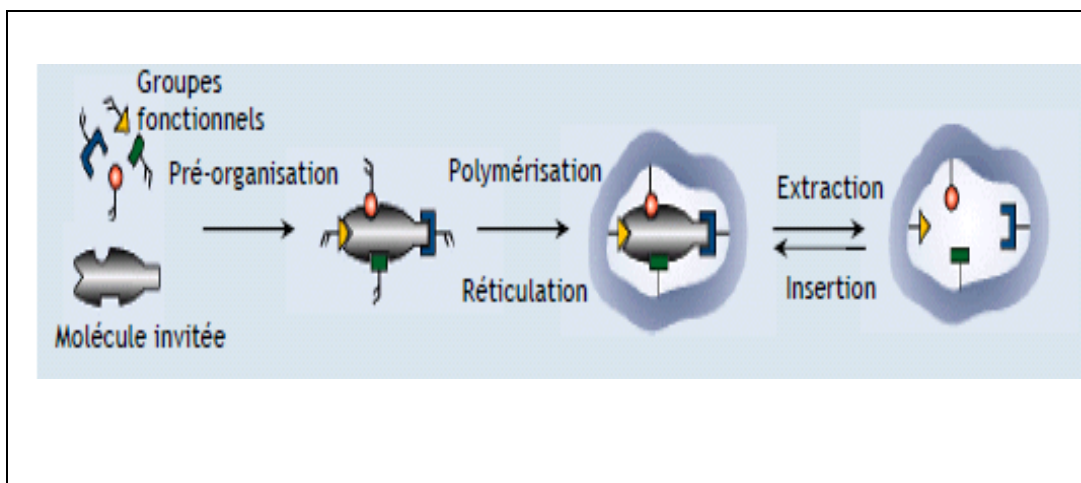
## **VI.2 L'Empreinte Moléculaire :**

Après trois décennies de développement, l'empreinte moléculaire s'est révélée comme étant une méthode efficace pour produire des sites de reconnaissance spécifiques [65]. L'utilisation des polymères pour cette fin a joué un rôle important dans ces développements, en particulier ce qui concerne l'obtention de l'empreinte moléculaire de grande dimension.

La technique de l'empreinte moléculaire [66] vise à reproduire de manière synthétique le phénomène de reconnaissance moléculaire existant dans les systèmes biologiques. Elle permet d'obtenir des matériaux synthétiques possédants des cavités spécifiques en taille, forme et fonctionnalité d'une molécule spécifique. La molécule dont on veut réaliser l'empreinte est désignée par le terme de molécule empreinte, molécule invitée ou « Template ».

Le principe de la technique consiste à pré-organiser la molécule cible et une entité fonctionnelle polymérisable. Ensuite, le polymère est synthétisé autour de la molécule cible par polymérisation et réticulation afin d'obtenir un matériau polymère tridimensionnel. Après élimination de la molécule empreinte, une cavité

tridimensionnelle spécifique est obtenue (Figure I.15) et le matériau permet ensuite de réaliser une reconnaissance spécifique de la molécule empreinte.




**Figure I.15:** Schéma de l'empreinte moléculaire.

Il existe principalement quatre types d'applications des MIPs : la séparation de molécules [67], la réalisation d'analogues d'anticorps [68], l'utilisation comme catalyseurs et enzymes artificielles et l'emploi en tant qu'élément de reconnaissance de capteurs [69].

On poursuit l'étude bibliographique dans le chapitre suivant en présentant les bases de formalismes théoriques décrivant les propriétés thermodynamiques. Pour en faire un cas de système sera considéré qui est le mélange PCL/CL.





*CHAPITRE II*

Les équilibres de phases  
des mélanges  
nématiques

Pour la prédiction des diagrammes de phases d'un mélange binaire contenant un polymère cristal liquide (PCL) de chaîne latérale et un cristal liquide (CL), nous proposons un modèle qui consiste à combiner la théorie de Flory-Huggins (FH) où le mélange est isotrope et celle de Maier-Saupe (MS) pour décrire l'ordre nématique [70]. Dans ce type de mélange deux paramètres d'ordre orientationnel  $S_1$  et  $S_2$  sont considérés en calcul, pour les deux composants du mélange qui possèdent des températures nématique-isotrope différentes.

Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi$  et les paramètres d'interaction nématique de Maier-Saupe  $v_{11}$  et  $v_{22}$  sont fonction de l'inverse de la température absolue. En plus, une autre interaction croisée  $v_{12}$  qui est proportionnelle à la racine carré des produits des paramètres d'interaction des deux mésogènes est considérée.

La théorie prévoit une variété de diagrammes de phases [71,72] en fonction d'un paramètre unique  $c$ , qui est une mesure d'une force relative d'interaction croisée entre deux mésogènes différents par rapport à ceux de la même espèce.

### **I. Description du modèle**

Dans la théorie proposée de FH/MS, l'énergie libre totale de Gibbs pour les mélanges binaires nématiques peut être exprimée en terme d'une addition simple de l'énergie libre du mélange à l'état isotropes  $g^i$ , et de l'énergie libre du mélange à l'état nématique  $g^n$

$$\text{i.e } g = g^i + g^n \quad \text{II.1}$$

$g$  représente l'énergie libre totale.

L'énergie libre du mélange isotrope d'un mélange binaire de polymère peut être décrite en terme de théorie de Flory-Huggins [73,74]

$$g^i = \frac{G^i}{nkT} = \frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad \text{II.2}$$

$k$  : constante de Boltzmann.

$T$  : température absolue.

$r_1$  : nombre du site occupé par une molécule de CL et est égal à l'unité pour un CL.

$r_2$  : nombre de sites occupés par une seule chaîne de PCL.

$\varphi_1$  et  $\varphi_2$  : sont les fractions volumiques des composants 1 et 2, respectivement

$$\varphi_1 = 1 - \varphi_2 = \frac{n_1 r_1}{n} \quad \text{II.3}$$

$$n = n_1 r_1 + n_2 r_2 \quad \text{II.4}$$

$n_1$  : nombre de molécules de CL

$n_2$  : nombre de molécules de PCL.

Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi$  est considéré comme une fonction inverse de la température absolue

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad \text{II.5}$$

$A$  et  $B$  sont des constantes.

La contribution des CLs nématiques à l'énergie libre totale des mélanges nématiques binaires a été généralement donnée par la théorie du champ moyen [74,75] de Maier-Saupe représentant l'énergie libre d'ordre nématique. Après un arrangement théorique de Brochard et autres [75], l'énergie libre des mélanges nématiques binaires contenant les PCLs de chaîne latérale et les CLs peuvent être décrite comme :

$$g^n = \frac{G^n}{nkT} = -\Sigma_1 \varphi_1 - \Sigma_2 \varphi_2 - \frac{1}{2} \nu_{11} S_1^2 \varphi_1^2 - \frac{1}{2} \nu_{22} S_2^2 \varphi_2^2 - \nu_{12} S_1 S_2 \varphi_1 \varphi_2 \quad \text{II.6}$$

$\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  : représentent la diminution de l'entropie due à l'alignement de la molécule individuelle de CL du composant 1 et du groupement mésogéniques du composant 2 respectivement.

$v_{11}$  et  $v_{22}$  : sont les paramètres d'interaction nématique des composants purs.

$$v_{11} = 4.54 \frac{T_{NI,1}}{T} \quad \text{II.7}$$

et 
$$v_{22} = 4.54 \frac{T_{NI,2}}{T} \quad \text{II.8}$$

$v_{12}$  : représente l'interaction croisée entre les différents mésogènes.

$$v_{12} = c \cdot \sqrt{v_{11} \cdot v_{22}} \quad \text{II.9}$$

$c$  : constante de proportionnalité caractérisant la force relative de l'interaction croisée entre les deux différents mésogènes par rapport à ceux dans les mêmes espèces.

Les paramètres d'ordre orientationnels  $S_j$  et  $S_2$  entre les deux différents mésogènes sont définis comme suit :

$$S_j = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta_j \rangle - 1) \quad \text{II.10}$$

$\theta_j$  : l'angle entre un axe de référence et le directeur d'une molécule de CL appartenant au composant  $j$  ( $j=1$  ou  $j=2$ ).

$\langle \rangle$  : dénote la moyenne d'ensemble qui est définie comme :

$$\langle \cos^2 \theta_j \rangle = \int \cos^2 \theta_j \cdot f(\theta_j) \cdot d \cos \theta_j \quad \text{II.11}$$

$f(\theta_j)$  représente la fonction de partition normale d'orientation, qui peut être exprimée par :

$$f(\theta_j) = \frac{e^{-U(\theta_j)/k_B T}}{4\pi Z_j} \quad \text{II.12}$$

$Z_j$  : la fonction de partition normale donnée comme :

$$Z_j = \int d(\cos \theta_j) e^{-U(\theta_j)/k_B T} \quad \text{II.13}$$

Et  $U(\theta_j)$  est le potentiel orientationnel qui peut être défini comme :

$$\frac{U(\theta_j)}{kT} = -\frac{1}{2}m_j[3\cos^2\theta_j - 1] \quad \text{II.14}$$

$m_j$  : un paramètre sans dimension du champ caractérisant la force du potentiel moyen.

Le paramètre d'ordre,  $S_j$ , peut être lié à  $Z_j$  à travers :

$$S_j = \int f(\theta_j) \frac{1}{2}(3\cos^2\theta_j - 1) d\cos\theta_j = \frac{1}{Z_j} \frac{dZ_j}{dm_j} \quad \text{II.15}$$

Et l'entropie  $\Sigma_j$  peut être déduite comme :

$$\Sigma_j = -\int f(\theta_j) \ln[4\pi(\theta_j)] d\Omega_j = \ln Z_j - m_j S_j \quad \text{II.16}$$

## **II Approche de minimisation d'énergie libre**

Avant de calculer l'énergie libre du mélange nématique, on doit d'abord déterminer la relation qui lie les deux paramètres d'ordre orientationnels correspondants aux deux mésogènes dans le mélange à la composition et à la température. Ceci peut être fait en annulant les dérivés de l'énergie libre nématique par rapport aux paramètres d'ordre  $S_1$  et  $S_2$ ; ainsi :

$$\frac{\partial g^n}{\partial S_1} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial g^n}{\partial S_2} = 0 \quad \text{II.17}$$

Ce qui donne les équations suivantes :

$$-\frac{d\Sigma_1}{dS_1} - \nu_{11}S_1\varphi_1 - \nu_{12}S_2\varphi_2 = 0 \quad \text{II.18}$$

$$-\frac{d\Sigma_2}{dS_2} - \nu_{22}S_2\varphi_2 - \nu_{12}S_1\varphi_1 = 0 \quad \text{II.19}$$

En remplaçant l'équation II.16 dans les équations (II.18, II.19) on obtient les équations suivantes :

$$m_1 = \nu_{11}S_1\varphi_1 - \nu_{12}S_2\varphi_2 \quad \text{II.20}$$

$$m_2 = v_{11}S_2\varphi_2 - v_{12}S_1\varphi_1$$

## II.21

De  $m_1$  et  $m_2$ , il est évident que les paramètres d'ordre nématiques ( $S_1$  et  $S_2$ ) dépendent des fractions volumiques ( $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ ) et des paramètres d'interactions nématiques  $v_{11}, v_{22}$  et  $v_{12}$ , qui sont eux mêmes fonctions de la température.

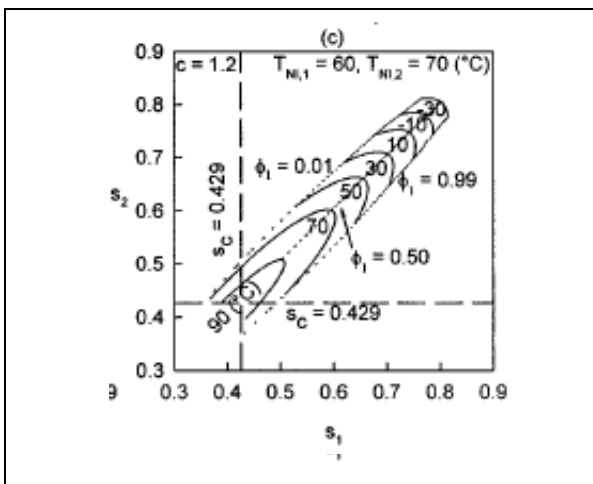
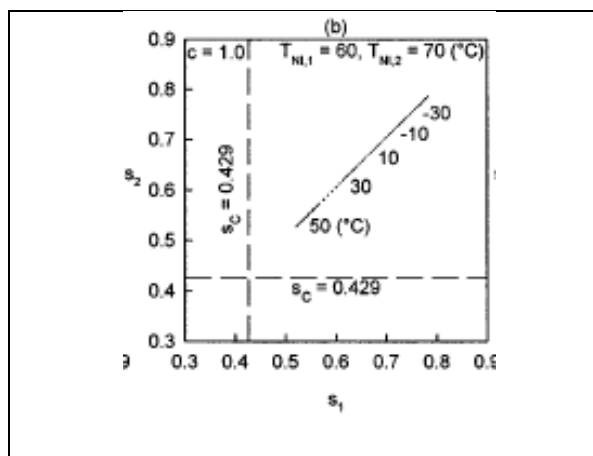
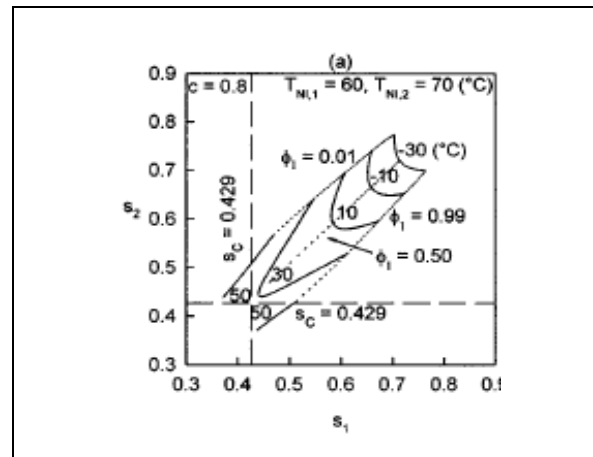
$S_1$  et  $S_2$  peuvent être évalués numériquement en fonction de la température  $T$  et de la fraction volumique  $\varphi$  à partir de  $m_1$  et  $m_2$ , il y a toujours une solution à  $S_1=S_2=0$  correspondant à  $g^n=0$ .

Le paramètre d'ordre nématique critique est déterminé pour  $S_C = 0.429$ .

Quand  $S_1$  et  $S_2$  sont inférieurs à  $S_C$ , nous sommes dans le cas de solution qui correspond à une énergie libre maximale et donc l'ordre nématique sera instable, menant à la transformation de l'état nématique à l'état isotrope.

Les figures [II.1 (a-c)] montrent la relation entre  $S_1$  et  $S_2$ , qui représentent respectivement les deux paramètres d'ordre  $S_1$  et  $S_2$  des deux mésogènes possédant des températures de transitions nématique-isotrope différentes pour les trois cas.

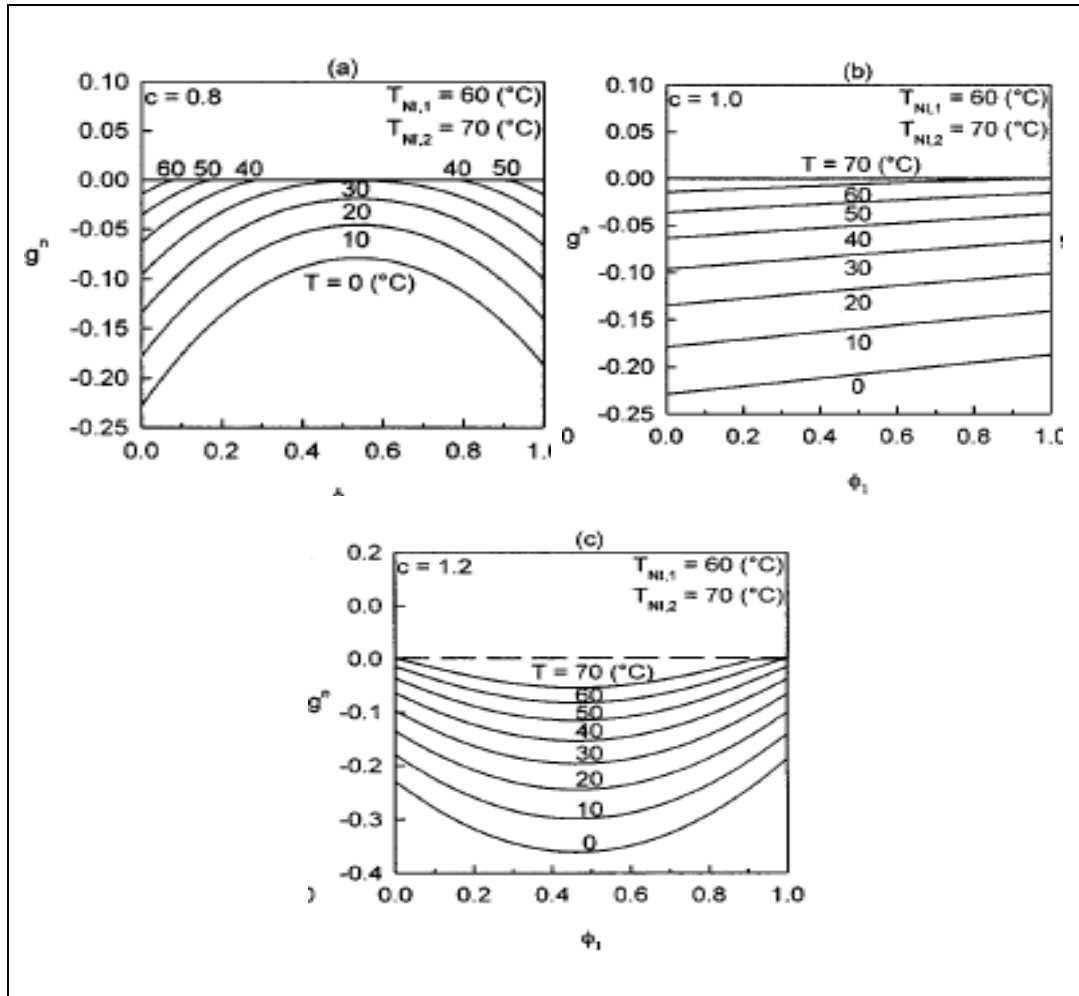
- Le cas  $c < 1$ , signifie que l'interaction croisée des différents mésogènes est faible par rapport à celle dans les mêmes espèces. On voit que le paramètre d'ordre des mélanges mésogéniques est plus petit que celui de ses composants purs à une température donnée, ce qui implique que les mélanges mésogéniques sont moins stables que dans leurs états purs (Figure II.1.a).
- Dans le cas idéal  $c=1$ , le paramètre de l'interaction croisée des mésogènes dans le mélange est du même ordre de grandeur que les paramètres d'interaction des composants purs (Figure II.1.b).
- Dans le cas où  $c > 1$ , le paramètre d'interaction du mélange mésogénique est plus grand que le paramètre d'interaction des composants purs à une température donnée, indiquant que l'interaction entre les deux mésogènes est plus forte que dans le cas du même composé pur (Figure II.1.c).



**Figure II.1:** Représentations des paramètres d'ordre orientationnels,  $S_1$  et  $S_2$ , en fonction de la température et de la composition pour un mélange de deux nématogènes ayant les températures de transition nématique-isotropes ( $T_{NI,1} = 60^{\circ}\text{C}$  et  $T_{NI,2} = 70^{\circ}\text{C}$ ). a)  $c < 1$ , b)  $c = 1$ , c)  $c > 1$ .

Les lignes en pointillées représentent les fractions volumiques constantes du composant nématique 1.

Les figures [II.2. (a-c)] montrent à température constante la dépendance de l'énergie libre nématique de mélange en fonction de la fraction volumique pour les trois cas ( $c < 1$ ,  $c = 1$ , et  $c > 1$ ) :



**Figure II.2:** la dépendance de l'énergie libre nématique en fonction de la fraction volumique pour différentes températures a)  $c < 1$ , b)  $c = 1$ , c)  $c > 1$ .

- Dans le cas ( $c < 1$ ), l'énergie libre des mélanges est plus élevée que celle des composants purs à une température donnée, indiquant que les mélanges nématiques sont moins stables que dans leur état nématique pur séparément. Ainsi l'état,  $c < 1$ , implique que l'interaction croisée entre les différents mésogènes est relativement faible par rapport à celle des mêmes espèces (Figure II.2.a).



- Le cas ( $c=1$ ) représente un cas idéal où toutes les interactions nématique se font avec la même force, ainsi l'énergie libre des mélanges nématiques obéit à une règle d'additivité simple (Figure II.2.b).
- Le cas ( $c>1$ ), est juste le cas contraire du cas où  $c<1$ . L'interaction croisée entre les deux mésogènes est plus forte que l'interaction nématique dans les mêmes mésogènes. En conséquence, l'énergie libre des mélanges nématiques est plus faible, conduisent à un état plus stable que dans leurs composants purs (Figure II.2.c).

### **III. Critères d'équilibre des phases**

Les conditions pour l'équilibre des phases exigent que les potentiels chimiques de chaque composant dans chaque phase soient égaux.

Pour un mélange binaire les critères peuvent être énoncés comme suit :

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad \text{II.22}$$

et  $\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \quad \text{II.23}$

où  $\alpha$  et  $\beta$  représentent les deux phases en équilibre.

Les potentiels chimiques peuvent être calculés en prenant la dérivé première de l'énergie libre du système en par rapport à la volumique de chaque composant. De même, que l'énergie libre, le potentiel chimique total des mélanges est donné par lasomme des potentiels chimiques des mélange quand ils sont à l'état isotrope et à l'état nématique, càd :

$$\mu_j = \mu_j^i + \mu_j^n \quad \text{II.24}$$

Les potentiels chimiques résultant de l'énergie isotrope après dérivation donnent :

$$\frac{\mu_1^i}{kT} = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right)\varphi_2 + \chi r_1 \varphi_2^2 \quad \text{II.25}$$

$$\frac{\mu_2^i}{kT} = \ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{r_2}{r_1}\right)\varphi_1 + \chi r_2 \varphi_1^2 \quad \text{II.26}$$

Les potentiels chimiques dûs aux mélanges nématiques sont déduits après dérivations comme suit:

$$\frac{\mu_1^n}{kT} = \frac{1}{2} r_1 v_{11} S_1^2 \varphi_1^2 + \frac{1}{2} r_1 v_{22} S_2^2 \varphi_2^2 + r_1 v_{12} S_1 S_2 \varphi_1 \varphi_2 - r_1 \ln Z_1 \quad \text{II.27}$$

$$\frac{\mu_2^n}{kT} = \frac{1}{2} r_2 v_{11} S_1^2 \varphi_1^2 + \frac{1}{2} r_2 v_{22} S_2^2 \varphi_2^2 + r_2 v_{12} S_1 S_2 \varphi_1 \varphi_2 - r_2 \ln Z_2 \quad \text{II.28}$$

En résolvant les équations (II.22 et II.23) simultanément, les fractions volumiques obtenues pour chaque température, permettront d'obtenir la binodale du diagramme de phases  $T=f(\varphi)$ .

#### **IV. La méthode de la double tangente :**

Les points de coexistence d'équilibre à une température donnée peuvent être déterminés par la méthode de la double tangente où les fractions volumiques d'équilibre de phase individuelle ( $\varphi^\alpha$  et  $\varphi^\beta$ ) se trouvent sur la même ligne de la tangente de la courbe d'énergie libre. Les premières dérivés de l'énergie libre totale par rapport aux fractions volumiques sont équivalentes aux deux compositions et également égales à la pente reliant ces deux points, c'ad :

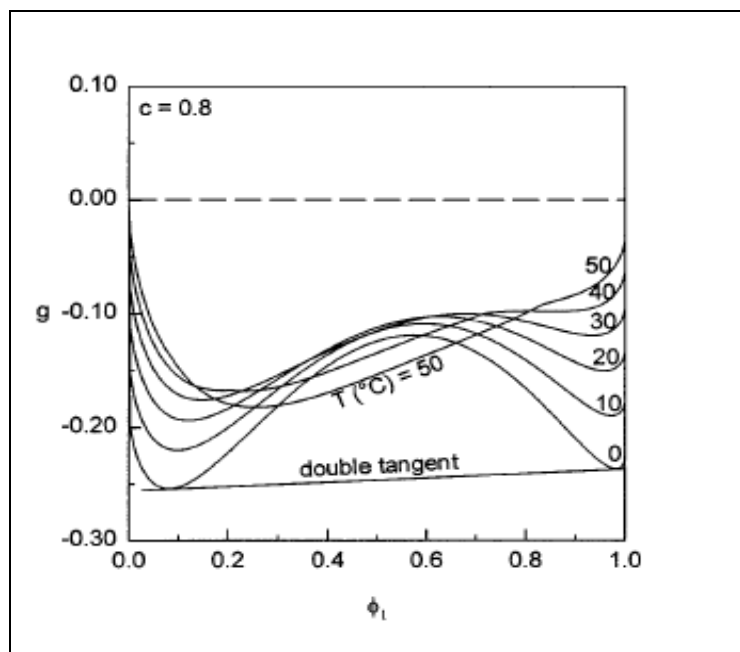
$$\frac{g^\alpha - g^\beta}{\varphi^\alpha - \varphi^\beta} = \left( \frac{\partial g}{\partial \varphi} \right)^\alpha \quad \text{II.29}$$

$$\frac{g^\alpha - g^\beta}{\varphi^\alpha - \varphi^\beta} = \left( \frac{\partial g}{\partial \varphi} \right)^\beta \quad \text{II.30}$$

La première dérivé de l'énergie libre totale du système par rapport à la fraction volumique du composant 1 peut être déduite pour donner :

$$\frac{\partial g}{\partial \varphi_1} = \frac{1}{r_1} \ln \varphi_1 - \frac{1}{r_2} \ln \varphi_2 + \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \chi(1 - 2\varphi_1) + \ln \frac{Z_2}{Z_1} \quad \text{II.31}$$

La figure II.3 montre pour une température donnée la dépendance de l'énergie libre totale avec la composition du mélange nématique hypothétique.



**Figure II.3 :** Variation de l'énergie libre totale en fonction de la fraction volumique du CL pour les différentes températures. Avec :  $T_{NI,1}=60^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{NI,2}=70^{\circ}\text{C}$ , et  $T_C=50^{\circ}\text{C}$  ;  $r_2/r_1=2.25/1$  et  $c<1$ .

A des basses températures ( $0-40^{\circ}\text{C}$ ), des doubles minima peuvent être discernés dans les courbes d'énergie libre. Une double tangente peut être dessinée par ces points minimum pour déterminer les phases de coexistence selon les équations II.29 et II.30. Quand la température s'approche des transitions isotrope- nématique, (exemple à  $50^{\circ}\text{C}$ ) un petit changement de courbure d'énergie libre totale lors du début d'apparition de l'ordre nématique dans le mélange. À quelques températures proches des transitions nématique-isotrope (i.e.  $50-70^{\circ}\text{C}$ ), une double tangente ou une tangente triple peuvent être dessinées sur les courbes d'énergie libre pour déterminer deux phases ou plus, de coexistence.

## V Influence de certains paramètres sur le diagramme de phases

### V.1 Effet du paramètre $c$ sur le diagramme de phases

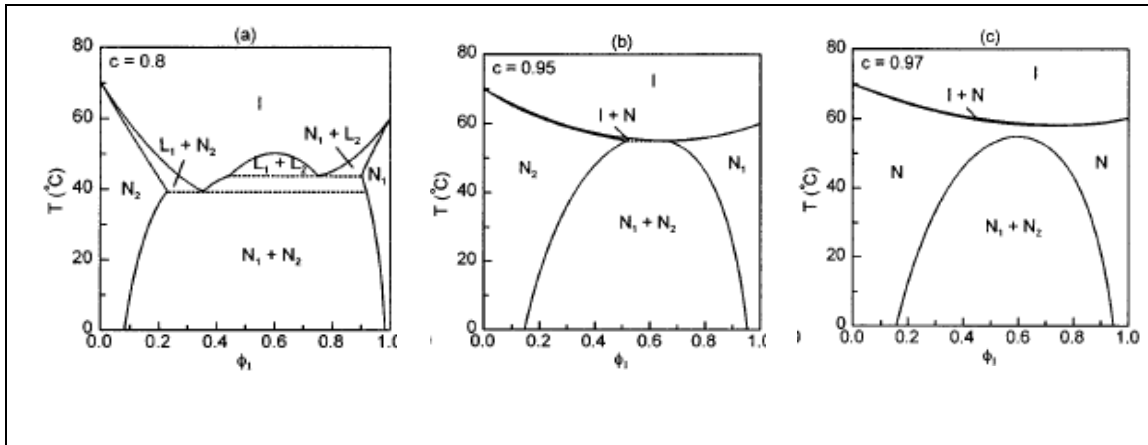
Les diagrammes de phases prédit pour un mélange nématique hypothétique en fonction d'un seul paramètre  $c$  sont représentés dans les figures II.4 (a-c) des faibles interactions  $c<1$  et les figures II.5 (d-f) pour les forts interactions  $c\geq 1$  dans le cas où le point critique de l'équilibre liquide-liquide est situé à une température plus basse que les températures de transition nématique-isotrope des constituants. Physiquement,

le paramètre  $c$  est une mesure d'une force relative d'interaction croisée entre deux mésogènes différents par rapport à ceux de la même espèce. La plus petite valeur de  $c$  implique que le nématique tend à être plus stable dans la phase pure que dans le mélangé et inversement.

Le diagramme de phases dans la figure II.4.a appartient à un système d'interaction faible ( $c=0.8$ ) qui se compose d'un équilibre liquide-liquide ( $L_1+L_2$ ) aux compositions intermédiaires et d'une coexistence de deux régions nématique-liquide ( $N_2+L_1$ ) et ( $N_1+L_2$ ) à des compositions externes de part et d'autre de l'équilibre liquide-liquide, ces deux régions sont riches chacune en mésogène.

Les phases nématiques pures ( $N_1$  ou  $N_2$ ) existent aux compositions extrêmes. La région de coexistence nématique-nématique ( $N_1+N_2$ ) est prévue au-dessous des lignes péritectiques montrées par les lignes pointillées. Avec l'augmentation du paramètre  $c$ , la région de coexistence liquide-liquide disparaît et la région nématique-liquide se resserre plus étroitement (Figure II.4.b).

Les régions nématiques pures ( $N_1$  et  $N_2$ ) s'étendent vers le milieu et forment plus tard une région nématique monophasé N (Figure II.4.c).



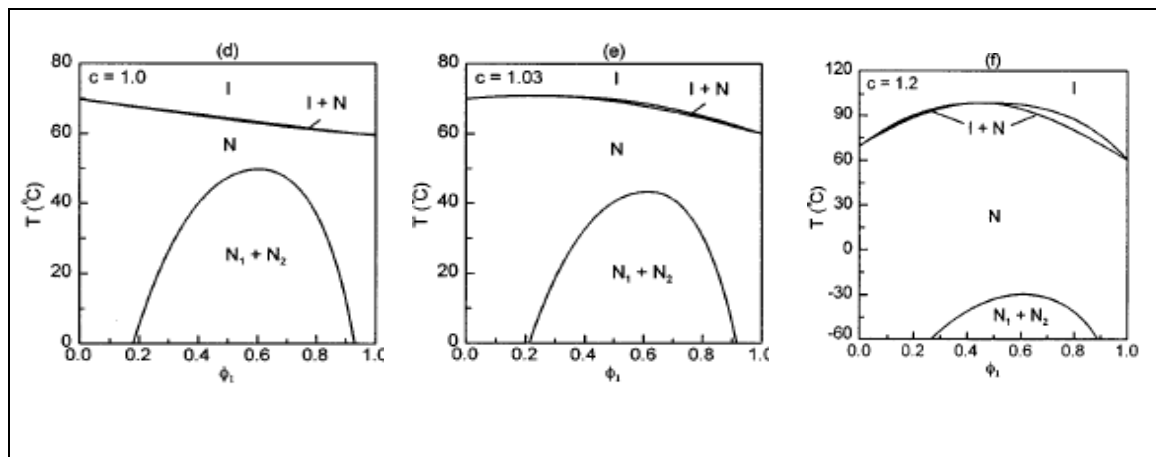
**Figure II.4:** L'effet du paramètre " $c$ " de ` sur les diagrammes de phase des mélanges nématiques ayant  $T_{N_1,1} = 60^\circ\text{C}$  et  $T_{N_1,2} = 70^\circ\text{C}$  pour  $c < 1$ .

La région nématique-liquide devient plus étroite et la région nématique-nématique est diminuée aussi vers les plus basses températures.

À  $c=1$ , où toutes les unités mésogène agissent l'une sur l'autre avec des forces égales, les phases isotrope, nématique-isotrope, nématique, et nématique-nématique peuvent être identifiées dans l'ordre décroissant de la température (Figure II.5.d).

Lorsque la valeur de  $c$  dépasse l'unité, la région nématique-isotrope devient convexe en arrière et la région nématique monophasé devient plus grande que la région nématique-nématique (Figure II.5.e).

Quand la valeur de  $c$  augmente jusqu'à 1.2, l'interaction nématique entre les deux mésogènes devient très grande de façon qu'une seule phase nématique se forme dans le mélange au-dessus des températures de transition nématique-isotrope des composants purs (Figure II.5.f).



**Figure II.5:** L'effet du paramètre " $c$ " de  $\phi$  sur les diagrammes de phase des mélanges nématiques ayant  $T_{NI,1} = 60^\circ\text{C}$  et  $T_{NI,2} = 70^\circ\text{C}$  pour  $c \geq 1$ .

### V.2 Effet de " $T_C$ " sur le diagramme de phases

Les diagrammes de phases pour les trois valeurs de  $c$  ( $c=0.8$ ,  $c=1.0$ , et  $c=1.2$ ) sont déterminées en variant le point critique ( $T_C$ ) de l'équilibre liquide-liquide relatif aux températures de transition nématique-isotrope ( $T_{NI,1}$  et  $T_{NI,2}$ ) des constituants.

Les figures II.6 (a, b) pour  $c=0.8$  et II.7 (c, d) pour  $c=1$  et II.8 (e, f) pour  $c= 1.2$  illustrent une telle dépendance de  $T_C$  sur les diagrammes de phases.

Les figures II.6.a et II.6.b peuvent être comparées à la figure II.4.a pour le cas de  $c<1$ . Dans des mélanges de polymère, il est généralement connu que l'augmentation de l'interaction répulsive élève la température critique c'est cas des diagrammes de phases de type UCST (Upper critical solution temperature ).

Quand la température critique se trouve entre les deux températures de transitions nématique isotrope, la région liquide-liquide s'élargit tandis que les domaines des régions  $N_1+L_2$  et  $N_2+L_1$  deviennent légèrement plus petits et les régions pures  $N_1$  et  $N_2$  aux compositions extrêmes sont réduites (Figure II.6.a).

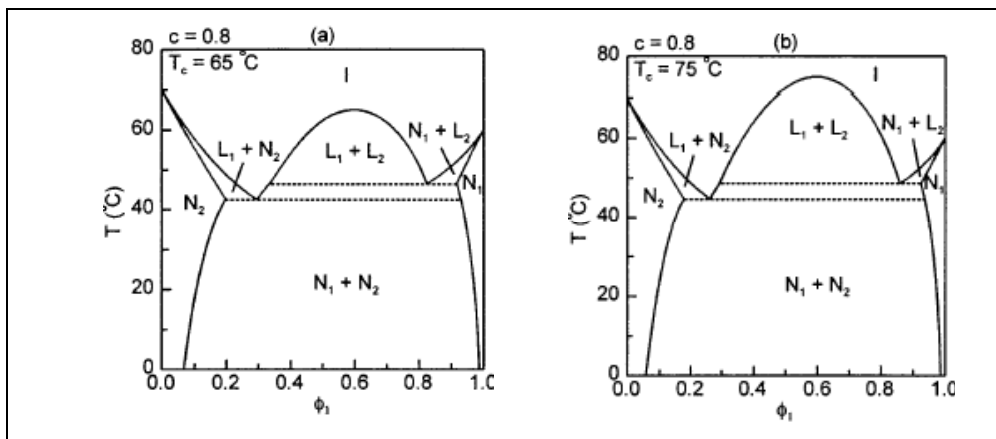
Si le point critique est au-dessus des températures de transition nématique-isotrope des constituants, la région  $L_1+L_2$  s'élargit encore plus les régions de coexistence  $L_1+N_2$  et  $N_1+L_2$  aussi bien que les régions ordonnées  $N_1$  et  $N_2$  deviennent plus étroites (Figure II.6.b).

Ensuite, l'effet de  $T_C$  sur les diagrammes de phases des mélanges nématiques à été examiné en comparant les figures II.7.c et II.7.d à la figure II.5.d.

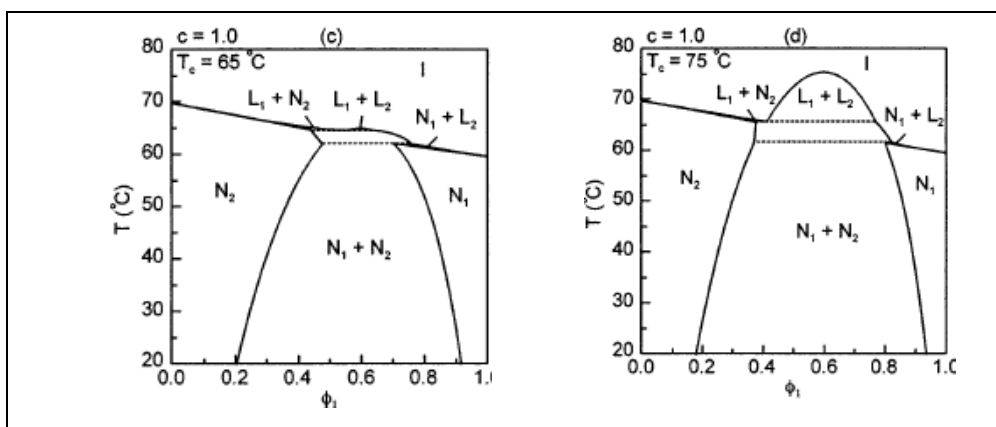
Quand  $T_C$  est inférieur aux deux  $T_{Ni}$ , il n'y a aucune région de coexistence liquide-liquide. L'augmentation de  $T_C$  montre que la région de coexistence liquide-liquide commence à se développer tandis que la région I+N (Figure II.5.d) se sépare en  $L_1+N_2$  et  $N_1+L_2$ . Simultanément, la région nématique monophasée (N) se sépare en deux régions pures  $N_1$  et  $N_2$  aux compositions extrêmes (Figure II.7).

Dans le cas où  $c=1.2$ , l'ordre nématique peut avoir lieu dans les mélanges au-dessus des températures de transition des deux mésogènes (Figure II.5.f).

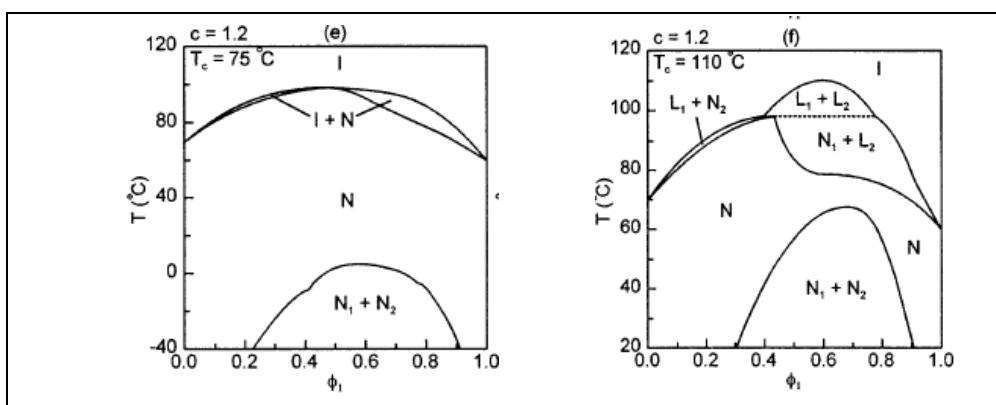
Quand la température critique est entre les deux  $T_{Ni}$ , une région liquide-liquide ne peut pas encore exister en raison de la forte interaction nématique entre les deux mésogènes (Figure II.8.e), ainsi elle semble être identique à celle de la figure II.5.f, sauf que dans ce dernier cas la région  $N_1+N_2$  est décalée vers des températures plus élevée.



**Figure II.6:** L'effet du  $T_C$  (ou  $\chi$ ) sur les diagrammes de phase des mélanges nématiques ayant  $T_{N1,1} = 60^\circ\text{C}$  et  $T_{N1,2} = 70^\circ\text{C}$ ,  $c=0.8$ , a)  $T_C=65^\circ\text{C}$ , b)  $T_C=75^\circ\text{C}$ .



**Figure II.7:** L'effet du  $T_C$  (ou  $\chi$ ) sur les diagrammes de phase des mélanges nématiques ayant  $T_{N1,1} = 60^\circ\text{C}$  et  $T_{N1,2} = 70^\circ\text{C}$ ,  $c=1.0$ . c)  $T_C=65^\circ\text{C}$ , d)  $T_C=75^\circ\text{C}$ .



**Figure II.8:** L'effet du  $T_C$  (ou  $\chi$ ) sur les diagrammes de phase des mélanges nématiques ayant  $T_{N1,1} = 60^\circ\text{C}$  et  $T_{N1,2} = 70^\circ\text{C}$ ,  $c=1.2$ . e)  $T_C=75^\circ\text{C}$ , f)  $T_C=110^\circ\text{C}$ .

Seulement quand le point critique  $T_C$  est supérieur à la  $T_{NI}$  des deux constituants, la région de coexistence liquide-liquide apparait au-dessus de la région nématique-liquide (Figure II.8.f).

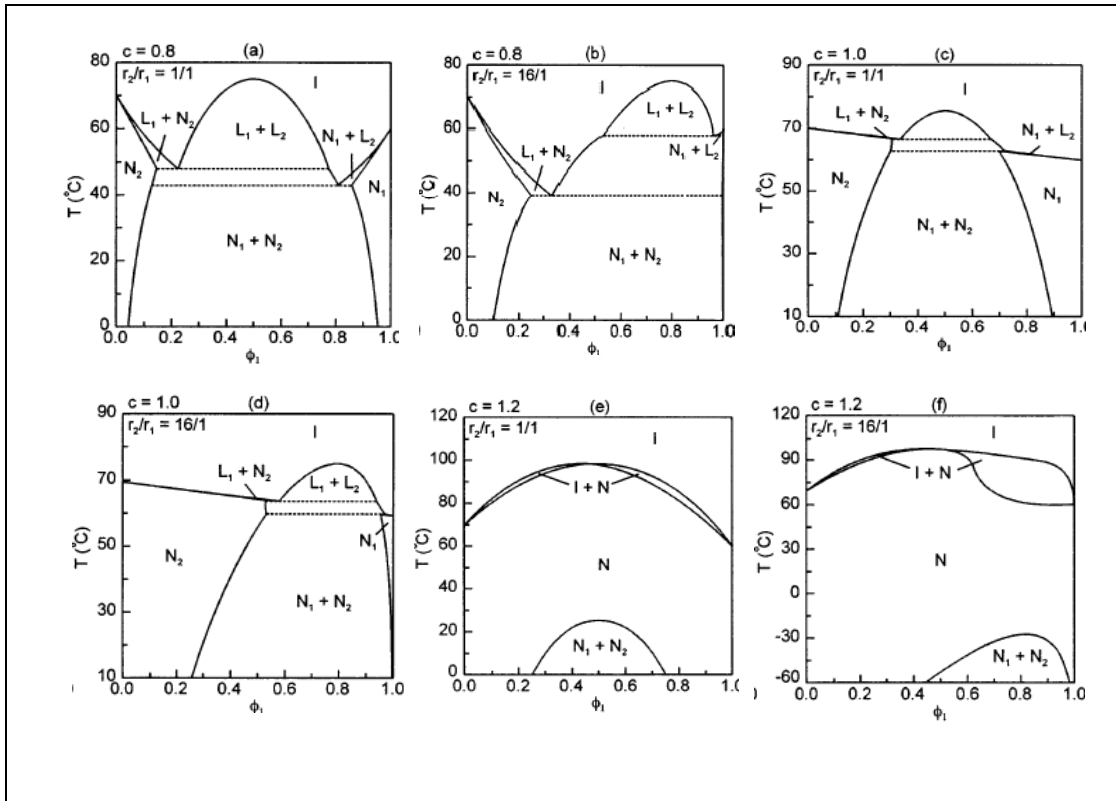
### **IV.3 Effet du poids moléculaire sur le diagramme de phases**

Les figures II.9 (a-f) montrent l'influence du poids moléculaire sur les diagrammes de phases pour trois cas : (i)  $c=0.8$ , (ii)  $c=1.0$  et (iii)  $c=1.2$  en variant le rapport de  $r_2/r_1$  (de 1/1 à 16/1), représentant respectivement la taille des molécules de PCL et de CL. L'augmentation du poids moléculaire du PCL décale le point critique de l'équilibre liquide-liquide vers les concentrations élevées en CL pour les deux cas de  $c=0.8$  et 1.0.

Dans le cas où  $c=1.2$ , où l'interaction nématique croisée est très forte, la forme de la région I+N change d'une façon abrupte, particulièrement aux compositions élevées en CL. Il n'y a aucune région liquide-liquide dans le système étudié ; elle peut être discernée seulement lorsque le  $\chi$  est fortement répulsif, c.à.d, lorsque la  $T_C$  est beaucoup plus élevée que les  $T_{NI}$  des constituants comme montré dans la figure II.8.f

Avec l'augmentation du rapport  $r_2/r_1$ , la composition critique de la région  $N_1+N_2$  se déplace vers les fortes concentrations en CL.





**Figure II.9 :** Effet du poids moléculaire ( $r_2/r_1$ ) sur les diagrammes de phases des mélanges nématiques ayant  $T_{N_1,1} = 60^\circ\text{C}$  et  $T_{N_1,2} = 70^\circ\text{C}$ , pour différents valeurs de  $c$ .

Les mêmes diagrammes de phases similaires ont été prédits en premier par Brochard et autres [77], l'analyse implique plusieurs cas de paramètres ajustables qui rendent l'interprétation physique difficile. Le présent calcul exige la connaissance d'un seul paramètre  $c$ , qui est une simple mesure d'une force relative d'interaction croisée entre deux mésogènes différents par rapport à ceux de la même espèce.



*CHAPITRE III*

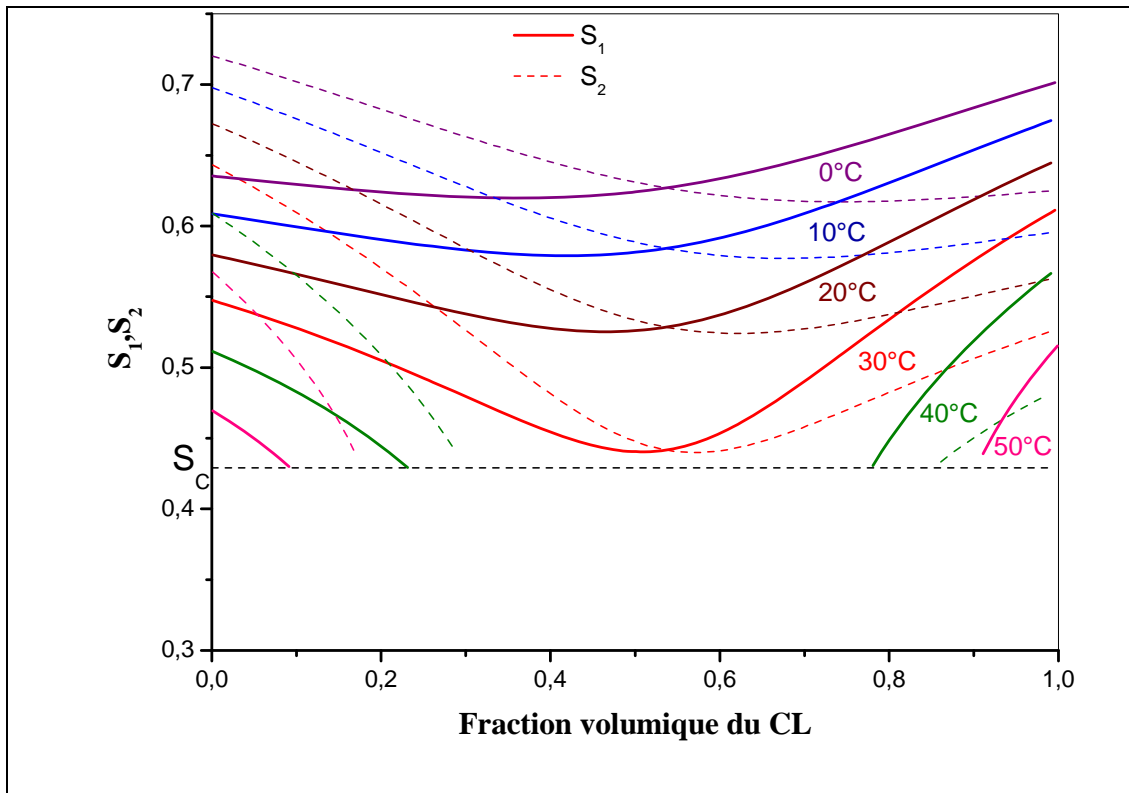
Réalisation d'un  
diagramme de  
phases

Dans le chapitre précédent, un travail exhaustif a été montré quand à l'établissement des diagrammes de phases des systèmes PCL/CL en considérant différents paramètres.

Dans ce chapitre, la réalisation d'un des diagrammes de phases théoriques sera détaillée en se basant sur le modèle présenté dans le chapitre précédent pour illustrer toute la procédure adaptée et l'appliquer à un système binaire réel.

### I. Les paramètres d'ordre

La Figure III.1 montre la variation des paramètres d'ordre  $S_1$  et  $S_2$  représentant les deux mésogènes ayant les deux transitions nématique-isotrope  $T_{N,1}=60^\circ\text{C}$  et  $T_{N,2}=70^\circ\text{C}$  avec la température et la composition pour un paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi=-0.2+510/T$ . Nous retenons les paramètres suivants :  $c=0.8$ ,  $N_1=1$  et  $N_2=2.25$  et les différentes températures (0, 10, 20, 30, 40,  $50^\circ\text{C}$ ).



**Figure III.1** : Variation des paramètres d'ordre  $S_1$  et  $S_2$  en fonction de la fraction volumique du CL.

Le calcul pour ce CL donne le résultat  $S_C = 0.429$ , physiquement  $S_C$  signifie que la phase du CL est instable au dessous de ce point mais qu'elle est stable au dessus. Quand les deux paramètres d'ordre nématiques  $S_1$  et  $S_2$  sont inférieurs au paramètre  $S_C$  l'énergie libre est maximale et l'ordre nématique est instable et  $S_1=S_2=S_C$  veut dire que la transition nématique se transforme en une transition isotrope.

$S_1$  et  $S_2$  diminuent avec l'augmentation de la fraction volumique du CL, passant par un minimum pour augmenter par la suite.

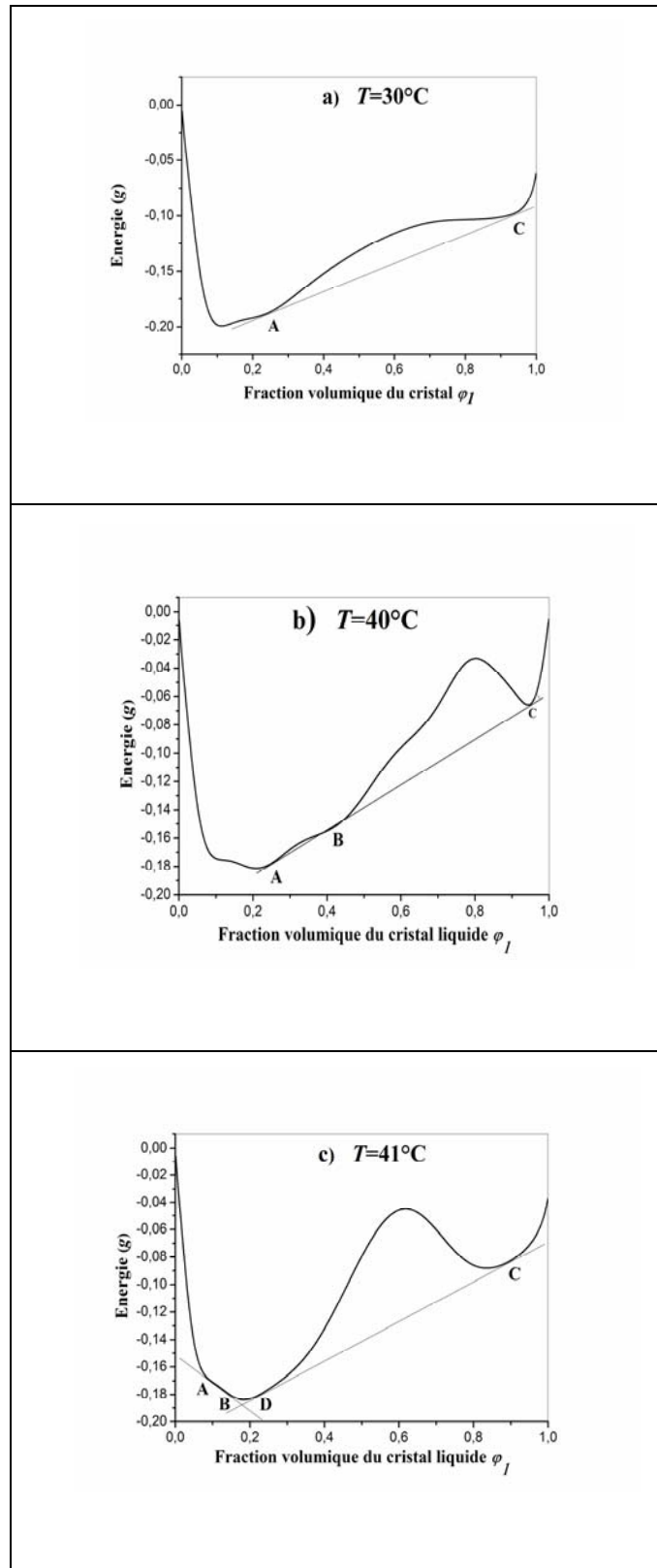
## **II. Les énergies libres**

Pour la compréhension de la détermination des diagrammes de phases de ces mélanges PCL/CL, il est recommandé tout d'abord de tracer les courbes des énergies libres à chaque température.

Les figures III.2 (a-f) représentent les énergies libres en fonction des fractions volumiques pour différentes températures ( $T=30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $41^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$ ,  $55^\circ\text{C}$  et  $61^\circ\text{C}$ ). Pour cela on a considéré les paramètres suivants :  $T_{N1,1}=60^\circ\text{C}$  et  $T_{N1,2}=70^\circ\text{C}$ ,  $N_1=1$  et  $N_2=2.25$ ,  $c=0.8$  et  $\chi=-0.2+510/T$

A  $T=30^\circ\text{C}$  (Figure III.2a), on remarque une tangente commune aux points A et C, il ya une seule phase nématique pure du PCL à gauche du point A et une autre phase nématique pure du CL à droite du point C. Une zone qui correspond à un état d'équilibre entre les deux phases nématiques ( $N_1$ ,  $N_2$ ) existe entre A et C.

A  $T=40^\circ\text{C}$  (Figure III.2b), on observe une triple tangente aux points A, B, et C. De même au dessous du point A et au dessus du point C, il existe une seule phase nématique pure : une du PCL et l'autre du CL. Entre A et B, on observe la coexistence de deux phases ( $N_2+L_1$ ) une phase isotrope du CL et une nématique du PCL, et deux autres phases de coexistence entre B et C ( $N_1+L_2$ ), une phase nématique du CL en équilibre avec le PCL à l'état isotrope.



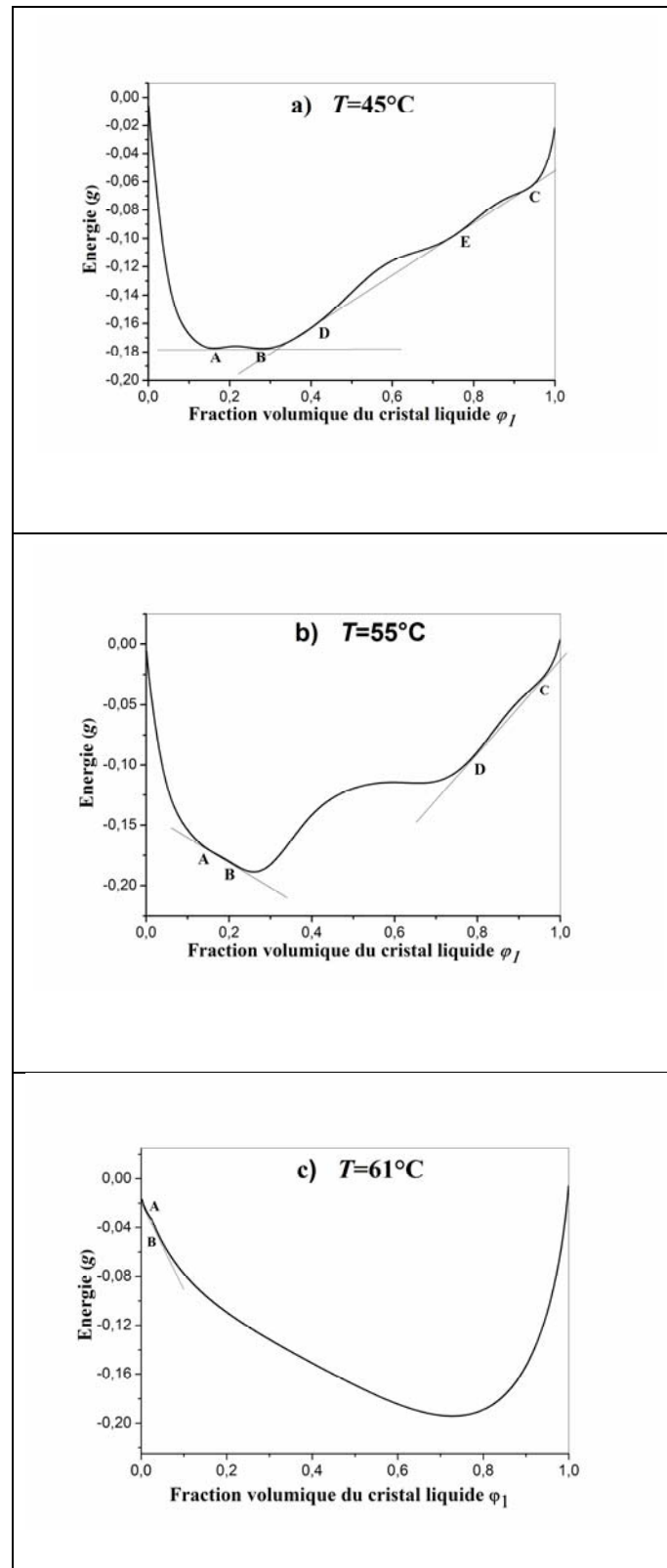
**Figure III.2 :** La variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide  $\phi_l$  avec  $T_{N_1,1}=60^\circ\text{C}$  et  $T_{N_1,2}=70^\circ\text{C}$ ,  $N_1=1$  et  $N_2=2.25$ ,  $c=0.8$  et  $\chi=-0.2+510/T$   
 a)  $T=30^\circ\text{C}$ , b)  $T=40^\circ\text{C}$ , c)  $T=41^\circ\text{C}$

Entre 40 et 45°C, par exemple à 41°C (Figure III.2c), deux doubles tangentes apparaissent, la première joint les points A et B. A gauche du point A, on observe une seule phase ( $N_2$ ) alors qu'entre A et B, deux phases de coexistence ( $L_1+N_2$ ), une phase isotrope du CL et une autre nématique du PCL. La deuxième double tangente joint les points D et C, entre B et D, une seule phase isotrope (I) apparaît alors qu'entre D et C, les mélanges montrent un domaine biphasique nématique du CL et isotrope du PCL ( $N_1+L_2$ ), et enfin à droite du C, on observe une seule phase nématique.

A  $T=45^\circ\text{C}$  (Figure III.3a), une double et triple tangente apparaissent. La double tangente joint les points A et B où à gauche du point A, il existe une seule phase nématique ( $N_2$ ), entre A et B, une coexistence de deux phases ( $L_1+N_2$ ), une phase isotrope du CL et une autre nématique du PCL. La triple tangente joint les points D, E et C, entre B et D il y a toujours l'existence d'une seule phase isotrope (I). Entre D et E deux phases isotropes coexistent, une du PCL et l'autre du CL ( $L_2+L_1$ ). Entre E et C, le mélange montre une zone biphasique isotrope du PCL et nématique du CL ( $L_2+N_1$ ). A droite du point C, une seule phase nématique  $N_1$  existe.

A  $T=55^\circ\text{C}$  (Figure III.3b), il y a deux doubles tangentes, la première joint les points A et B et la deuxième joint les points E et C, entre B et E il y a une seule phase isotrope (I), à gauche du point A et à droite du point C, on trouve une seule phase nématique une du PCL et l'autre du CL, entre A et B, deux phases de coexistence ( $L_1+N_2$ ) apparaissent, isotrope du CL et nématique du PCL, de même entre E et C, deux phases coexistent ( $L_2+N_1$ ), isotrope du PCL et nématique du CL.

Au fur et à mesure que nous approchons des températures des transitions nématique-isotrope ( $T_{NI,1}=60^\circ\text{C}$ ,  $T_{NI,2}=70^\circ\text{C}$ ), la région nématique se rétrécit pour se réduire à un point quand  $\varphi_I=1$  et  $T_{NI,1}=T$ . ET  $\varphi_2=0$  et  $T_{NI,2}=T$ . (Figure III.3c).



**Figure III.3 :** La variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide  $\phi_l$  avec  $T_{NI,1}=60^\circ\text{C}$  et  $T_{NI,2}=70^\circ\text{C}$ ,  $N_1=1$  et  $N_2=2.25$ ,  $c=0.8$  et  $\chi=-0.2+510/T$   
 a)  $T=45^\circ\text{C}$ , b)  $T=55^\circ\text{C}$ , c)  $T=61^\circ\text{C}$ ..

A partir de ces courbes des énergies libres, la construction du diagramme de phases est facile à obtenir.

### **III. Le diagramme de phases**

La binodale du mélange d'un polymère linéaire d'un cristal liquide nématique est obtenue en égalisant les potentiels chimiques de chacun des constituants dans les deux phases coexistantes. Si les deux phases désignées par  $(\alpha)$  et  $(\beta)$  sont en équilibre, leurs compositions sont données par les équations II.22 et II.23.

Pour un système binaire les fractions volumiques  $\varphi_1^{(\alpha)}$  et  $\varphi_1^{(\beta)}$  à l'équilibre des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , peuvent être résolues au moyen des équations,

$$\varphi_2^{(\alpha)} = 1 - \varphi_1^{(\alpha)} \quad \text{et} \quad \varphi_2^{(\beta)} = 1 - \varphi_1^{(\beta)}$$

Les contributions isotropes sont déduites du modèle de Flory-Huggins par les équations II.25 et II.26, alors que les contributions nématiques sont données par les équations de Maier-Saupe II.27 et II.28,  $(\alpha)$  et  $(\beta)$  représentent soit une phase isotrope soit une phase nématique.

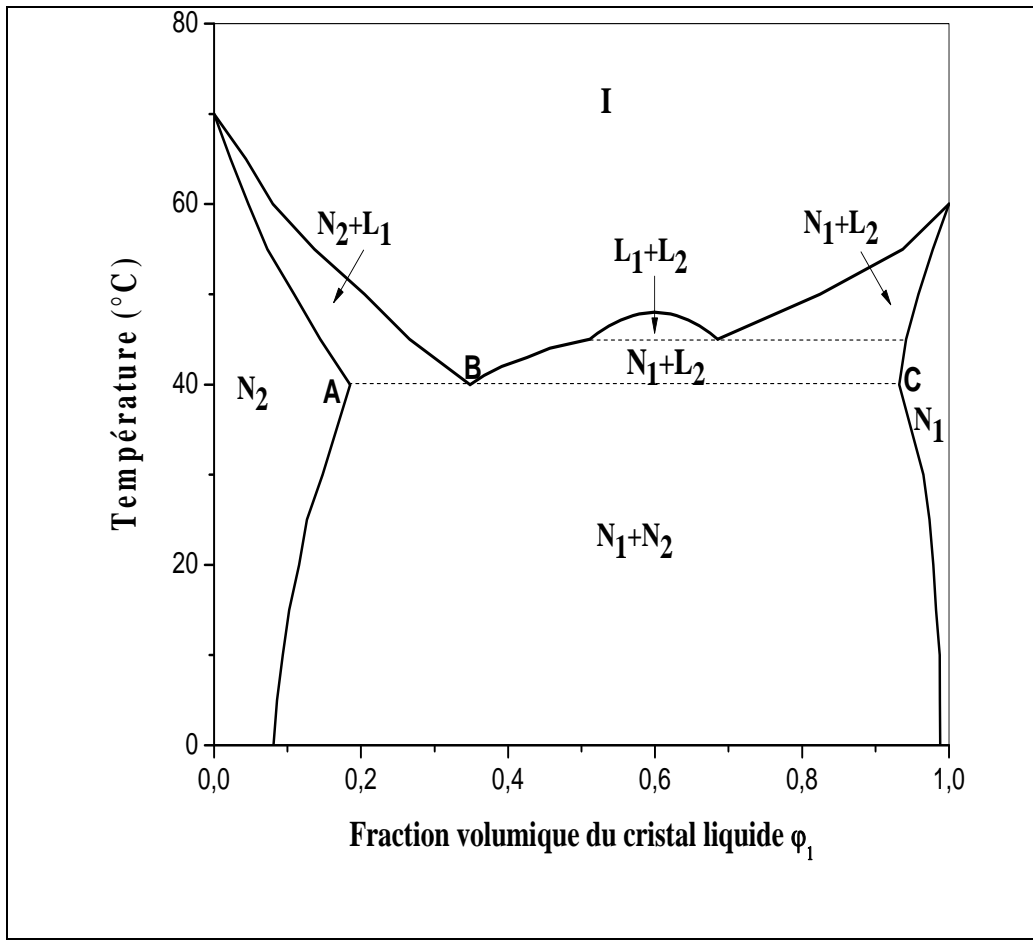
combinaison de ces résultats fournit un ensemble de deux équations à deux inconnues  $\varphi_1^{(\alpha)}$  et  $\varphi_1^{(\beta)}$ , ses solutions donnent ainsi la binodale de la figure III.4.

La figure III.4 représente le diagramme de phases du mélange de polymère cristal liquide / cristal liquide, d'une transition nématique-nématique ayant les conditions suivantes  $N_1=1$  et  $N_2=2.25$ ,  $T_{NI,1}=60^\circ\text{C}$  et  $T_{NI,2}=70^\circ\text{C}$ ,  $c=0.8$  et  $\chi=-0.2+510/T$ .

Ce diagramme de phases est de type UCST, il représente un large domaine où une seule phase isotrope et plusieurs régions biphasiques apparaissent.

A  $T=40^\circ\text{C}$ , à gauche de A et à droite de C, des phases nématiques pures existent, la première du PCL et la deuxième du CL. Au dessous de  $40^\circ\text{C}$ , entre A et C, la coexistence de deux phases nématiques existe. Au dessus de  $40^\circ\text{C}$ , entre A et B, la phase nématique du PCL est en équilibre avec la phase isotrope du CL, au dessus de  $40^\circ\text{C}$  et dessous de  $45^\circ\text{C}$  et entre B et C, un domaine  $(L_2+N_1)$ , où une phase nématique du CL et en équilibre avec une phase isotrope du PCL est observé. Au dessus de  $45^\circ\text{C}$ , un autre domaine biphasique apparaît en même temps que le domaine précédent mais cette fois là le CL devient isotrope  $(L_2+L_1)$ .





**Figure III.4 :** Diagramme de phases des mélanges PCL/CL.  $N_1=1$  et  $N_2=2.25$ ,  $T_{NI,1}=60^\circ\text{C}$  et  $T_{NI,2}=70^\circ\text{C}$ ,  $c=0.8$  et  $\chi=-0.2+510/T$ .

En s'approchant des températures de transition isotrope-nématique, on remarque que le PCL est bien dissous par le CL et une phase homogène (I) est observée.

### VI Modélisation d'un diagramme de phases expérimental

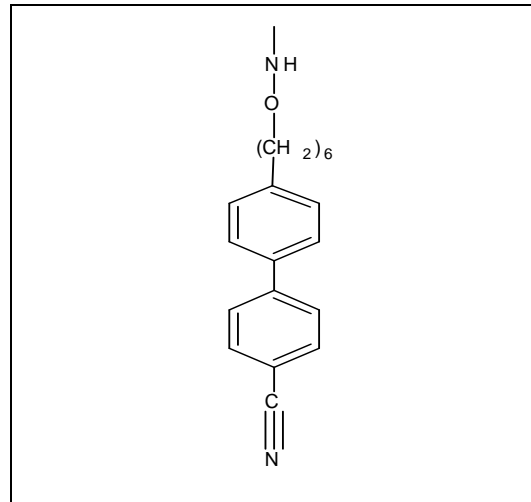
La théorie combinée de FH / MS est essentiellement un modèle de champ moyen dans lequel les structures chimiques détaillées telles que la rigidité de la chaîne (ou la longueur de persistance) et la longueur des liens de méthylène (unités d'espacement) des deux mésogènes sont pas pris en considération. Nous supposons que la stabilité de la phase nématique résulte de la dispersion des forces anisotropes des dipôles mésogènes et il n'y a pas une forte interaction spécifique entre le PCL à chaîne latérale et le CL. Le paramètre d'interaction de FH et le paramètre d'interaction nématique des deux mésogènes est supposé être bas et avoir une dépendance à la température inverse.

Les effets de la force relative de l'interaction nématique (paramètre  $c$ ), la température critique, et le poids moléculaire sur les diagrammes de phase ont été démontrés.

### **VI.1 Présentation des matériaux utilisés**

Pour établir le diagramme de phases expérimental PCL/CL, notre choix s'est porté sur un système binaire de la littérature.

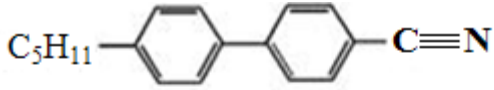

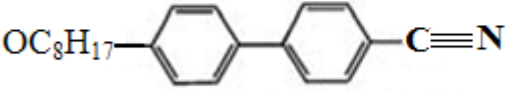
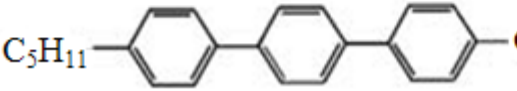
Le PCL dans ce cas possède une chaîne principale d'époxyde d'éther de diglycidyle d'éthylène-glycole (EGDE) [80] à laquelle est greffé le cyanobiphényle d'ainoalkoxy (désignée C6). La température de transition nématique-isotrope de C6 représenté sur la figure III.5 est environ 90°C, mais elle est réduite au 30°C environ lors du greffage d'EGDE à la chaîne principale.



**Figure III.5:** La structure chimique d'époxyde d'éther de diglycidyle d'éthylène-glycole (EGDE) et le cyanobiphényle d'ainoalkoxy (C6)

Cet abaissement de  $T_{NI}$  peut être attribué à la perturbation forte de la chaîne polymère exercé sur l'ordre nématique du groupe mésogène latéral. Cet effet de plastification peut être réduit en augmentant la longueur de l'espaceur pour découpler le polymère et le groupe mésogène latéral.

Le CL est le E7 commercial, qui est un mélange de deux cyanobiphényles (5CB, et 7CB), d'oxycyanobiphényle (8OCB) et de cyanoterphényle (5CT) (Figure III.6). Bien que la composition chimique d'E7 soit apparemment complexe, c'est un mélange nématique eutectique ayant une température de transition isotrope-nématique à 60°C et une température de transition vitreuse  $T_g$  à -30°C, et son mélange avec EGDE-C6 peut être considéré ainsi comme système pseudo binaire.

Structures chimiques	% mass.	$T_{NI}$ (°C)
$C_5H_{11}$ —  — $C\equiv N$	51 %	35.5
$C_7H_{15}$ —  — $C\equiv N$	25 %	42.8
$OC_8H_{17}$ —  — $C\equiv N$	16 %	80.0
$C_5H_{11}$ —  — $C\equiv N$	8 %	240.0

**Figure III.6:** Composition chimique des différents constituants du cristal liquide E7.

## VI.2 Méthodes de caractérisation du caractère mésomorphe

Historiquement, c'est l'observation au microscope optique qui a permis à Friedel et Grandjean d'élucider et de classer les phases mésomorphes à partir des défauts de structure caractéristiques des différentes phases (càd l'aspect des « zones frontières » entre deux domaines d'orientations différentes). Le couplage de cette technique avec l'analyse enthalpique différentielle (AED), qui mesure les échanges de chaleur associés aux transitions de phases, est généralement utilisé pour caractériser les diverses mésophases et définir les températures de transition afférentes.

### VI.2.a La technique d'analyse par microscopie optique en lumière polarisée (MOP)

Les différentes phases mésomorphes peuvent être distinguées par leur aspect optique. Vu au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés, les CLs sans orientation macroscopique présentent une multitude de microdomaines séparés par des discontinuités liées à des défauts. Chacun de ces domaines a son propre directeur et leurs frontières sont à l'origine des textures observées par microscopie. Certaines d'entre elles témoignent lisiblement de la présence de structures nématiques (apparition de fils),

smectiques (formation d'éventails) ou cholestériques (dessin de labyrinthes) comme schématisé dans la figure III.7.



**Figure III.7 :** Exemples de textures caractéristiques des mésophases : N-nématique ; S-smectique et N\*-cholestérique.

L'analyse de ces textures, en fonction de la température appliquée à l'échantillon, permet de relever les températures de transition de phases et souvent de déterminer la nature de la phase. Cependant, dans certains cas, notamment celui des matériaux réticulés, cette détermination est délicate. De plus, chaque texture peut être associée à plusieurs structures et vice-versa. D'autres techniques sont nécessaires pour caractériser sans ambiguïté les échantillons mésomorphes.

#### **VI.2.b L'analyse enthalpique différentielle (AED)**

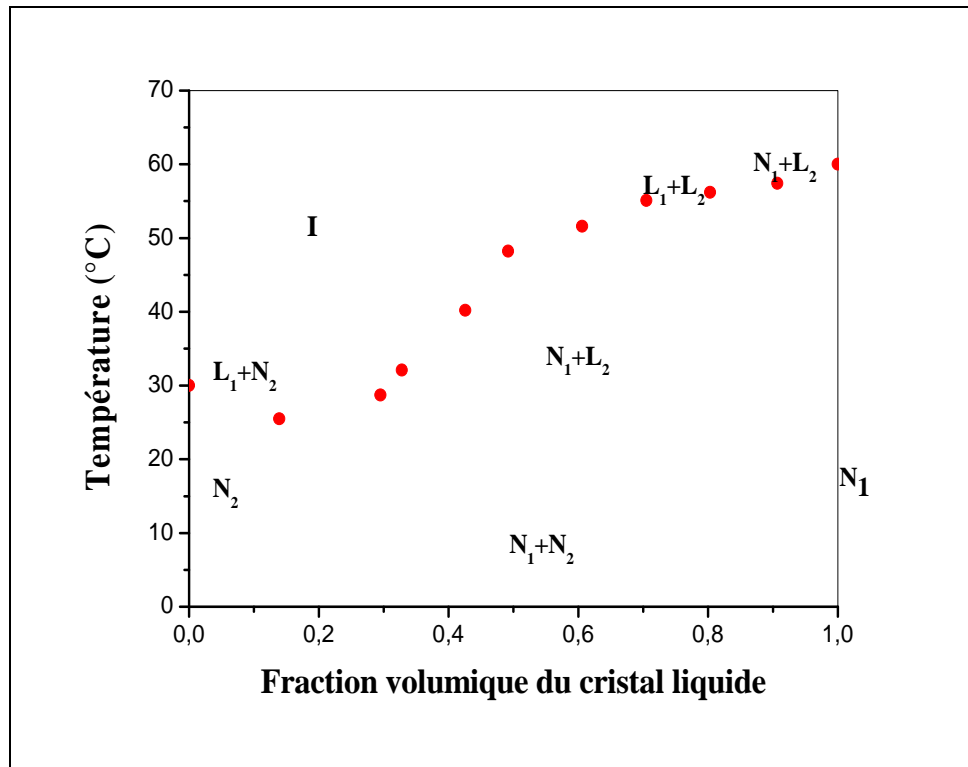
Cette technique, en anglais, « Differential Scanning Calorimetry (DSC) », mesure les variations d'enthalpies ( $\Delta H$ ) correspondant aux transitions de phases. Contrairement au MOP, elle ne permet pas de définir directement le type de phase présent dans l'échantillon. Cette technique permet également de déterminer la température de transition vitreuse des polymères. Les températures de transition de phase solide-liquide (fusion) sont mesurées en montée de température. Celles correspondant à des transitions impliquant un état CL sont en général relevées en descente de température.

La différence entre ces deux méthodes d'analyse (MOP et AED), dans les valeurs mesurées des températures de transition, vient du fait que par AED on repère le sommet du pic de transition. Au contraire, la température relevée par MOP, correspond à l'apparition de la phase cristal liquide depuis l'état isotrope, c'est-à-dire, la valeur haute de la transition. Cette valeur de température dépend de la vitesse de chauffage/refroidissement de l'échantillon ainsi que de la présence des impuretés.

### V Etude du diagramme de phases expérimental du système

Les propriétés de phase de es mélange sont étudiées à l'aide du (MOP).

Le diagramme de phases est construit en identifiant les structures des domaines de CL, en analysant pour chaque composition les composites subissant une diminution constante de la température, c'ad les données concernent la rampe de refroidissement. Le résultat de ces analyses est illustré dans la figure III.8.



**Figure III.8:** Diagramme de phases du mélange d'EGDE-C6/E7.

La figure III.8 présente le diagramme de phases expérimental de la température en fonction de la composition du mélange d'EGDE-C6/E. Il y a une région montrant une seule phase isotrope dans la partie supérieure du diagramme. Cette région couvre un grand domaine dans le diagramme température /composition et exprime la miscibilité élevée de l'EGDE-C6 et d'E7.

Deux régions de coexistences nématique-liquide sont marquées à des températures plus basses, une zone de miscibilité nématique-isotrope se trouve où une phase riche du EGDE-C6 nématique coexiste avec une phase pur du E7 en état isotrope ( $N_2+L_1$ ),

une région biphasée large où une phase nématique pure E7 est en équilibre avec un PCL isotrope ( $N_1+L_2$ ). La température de transition décroît rapidement lors de l'addition du PCL à une phase pure. La théorie prévoit également une coexistence de deux phases nématiques séparées ( $N_1+N_2$ ) à une température plus basse [Figures II.4.a et III.8].

Afin de modéliser l'allure des points expérimentaux du diagramme de phases EGDE-C6/E7, il est nécessaire de déterminer  $N_1, N_2, \chi$ .

Souvent le calcul des courbes pour un diagramme de phases expérimental, est réalisé en ajustant la valeur du paramètre d'interaction  $\chi$ . La procédure est la suivante :

Nous avons la branche de l'équilibre liquide-liquide ( $L_1+L_2$ ) dont le maximum doit correspondre à  $T_C$  et  $\varphi_c$ ;  $T_C$  est défini en terme de paramètre critique  $\chi_C$  comme

$$T_C = \frac{B}{\chi_C - A} \quad \text{III.1}$$

Le paramètre critique  $\chi_C$  est donné par

$$\chi_C = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{N_1}} + \frac{1}{\sqrt{N_2}} \right)^2 \quad \text{III.2}$$

La fraction volumique critique est donnée par

$$\varphi_C = \frac{\sqrt{N_2}}{\sqrt{N_1} + \sqrt{N_2}} \quad \text{III.3}$$

L'équation II.5 appliquée à la température  $T_C$  (lue sur le diagramme) mène à l'expression de la contribution enthalpique du paramètre d'interaction

$$\frac{B}{T} = \frac{(\chi_C - A)T_C}{T} \quad \text{III.4}$$

où les constantes  $A$  et  $\chi_C$  sont encore inconnues.

En supposant que l'espèce de faible masse molaire possède une seule unité de répétition, c'est-à-dire,  $N_1=1$ , on porte la valeur expérimentale de la composition critique  $\varphi_c$  dans l'équation III.3 pour parvenir à la valeur du nombre de segments  $N_2$ . En utilisant l'égalité III.2 on parvient à la valeur de  $\chi_C$ .

Le paramètre d'interaction dépend alors de la seule variable  $A$  et de la température  $T$  :

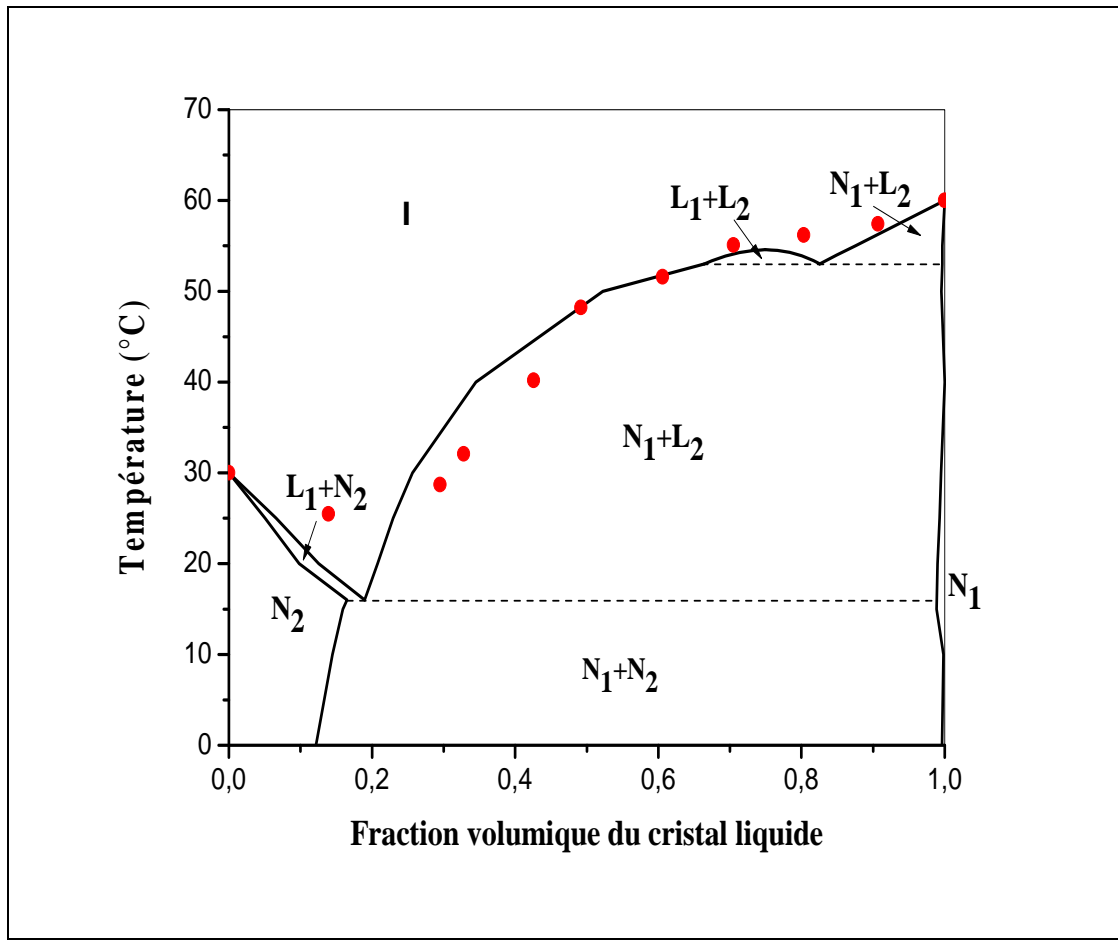
$$\chi = A + (\chi_c - A) \frac{T_c}{T} \quad \text{III.5}$$

A une température  $T$  inférieure à  $T_c$ , le mélange est constitué de deux phases coexistantes : l'une est riche en composé de faible masse molaire ( $\beta$ ) et l'autre pauvre en cette espèce ( $\alpha$ ) et chacune vérifie une expression donnée par l'équation II.25. La détermination du paramètre d'interaction est alors effectuée en utilisant dans ces deux expressions les compositions  $\varphi^{(\alpha)}$  et  $\varphi^{(\beta)}$  lue sur le diagramme de phases expérimental et en ajustant le paramètre d'interaction par le choix de la valeur  $A$  tel que les égalités II.22 et II.23 sont vérifiées. L'application répétée de cette procédure à la fois en fonction de la température et des compositions  $\varphi^{(\alpha)}$  et  $\varphi^{(\beta)}$  permet de construire différents tracés théoriques, chacun caractérisé par un paramètre d'interaction propre.

Le choix de la courbe théorique pour modéliser le mieux la binodale du diagramme de phases expérimental conduit à l'expression finale du paramètre d'interaction.

Le diagramme de phases théorique comporte les mêmes régions trouvées dans la courbe expérimentale à savoir une seule phase homogène isotrope (I) et les régions biphasiques ( $N_2+L_1$ ), ( $N_1+L_2$ ), ( $N_1+N_2$ ), ( $L_1+L_2$ ). Notons que seule la théorie permet de montrer les régions nématiques ( $N_1$ ) et ( $N_2$ ).

Un bon accord entre les résultats expérimentaux et la théorie est observé. Nous avons ainsi démontré que la théorie combiné de FH / MS avec deux paramètres d'ordre nématiques est capable de prédire une variété de diagrammes de phases. Sa forme est extrêmement sensible au paramètre  $c$  par rapport aux autres effets, tels que le poids moléculaire ( $r_2/r_1$ ) et  $T_c$  (ou  $\chi$ ).



**Figure III.9 :** Diagramme de phases expérimental du mélange EGDE-C6/ E7 en fonction de la composition représentée par les symboles •, (EGDE-C6 ;  $T_{NI}=30$  °C) et (E7 ;  $T_{NI}=60$  °C) en comparaison avec le diagramme de phases théorique utilisant  $c=0.8$  (en lignes continues).

Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi$  peut jouer un rôle important particulièrement quand une région de coexistence liquide-liquide est identifiée dans le diagramme de phases.



Conclusion

Générale

Le travail entrepris dans ce mémoire contribue à une meilleure connaissance des propriétés thermodynamiques des mélanges binaires nématiques. Il est à remarquer que ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre général de l'étude des phénomènes de démixtion ou de miscibilité totale ou partielle réalisée dans notre laboratoire.

Les systèmes étudiés dans ce mémoire sont les mélanges de polymères nématiques linéaires avec des molécules de bas poids moléculaire (Cristaux liquides). Nous avons présenté un modèle général pour l'étude des diagrammes de phases, basée sur la théorie de Flory-Huggins décrivant l'ordre isotrope combinée avec la théorie de Maier-Saupe de l'ordre nématique.

Nous avons démontré qu'avec deux paramètres d'ordre nématiques, ce modèle est capable de prédire une variété de diagrammes de phases pour un mélange binaire nématique avec l'introduction d'un paramètre, que nous l'avons dénoté  $c$ , qui est physiquement une mesure d'une force relative d'interaction croisée entre deux mésogènes différents par rapport à ceux de la même espèce. Le tracé du diagramme de phases théorique est extrêmement sensible à ce paramètre ainsi qu'aux autres effets tels que le poids moléculaire et  $T_c$  (ou  $\chi$ ). Le paramètre d'interaction de Flory joue un rôle très important et particulièrement dans la région de coexistence isotrope-isotrope identifiée dans le diagramme des phases.

La confrontation des résultats théoriques avec l'expérience nous signale une bonne corrélation, où les points obtenus théoriquement sont presque superposés aux points expérimentaux et ceci dans les cas considérés.

Il est à signaler que ce modèle a été développé pour des mélanges binaires nématiques contenant des chaînes latérales nématiques et des cristaux liquides nématiques. Ce modèle est très limité dans le cas où le polymère contient des groupements nématiques dans la chaîne principale [67].

Comme perspectives à notre travail, nous pouvons citer les différents points :

- ✓ Etendre cette étude à des mélanges nématiques où le polymère contient des groupements nématiques dans la chaîne principale.

- ✓ Etendre ce modèle à des mélanges binaires nématiques contenant des réseaux de polymères nématiques en utilisant la combinaison de la théorie de Flory-Rehner et la théorie de Maier-Saupe.
- ✓ Penser à faire des expériences dans notre laboratoire sur ces systèmes pour pouvoir vérifier et comparer les diagrammes de phases expérimentaux obtenus avec ceux issus de la théorie.

Références

bibliographiques

- [1] D.W. VAN KREVELEN, K. TE NIJENHUIS: PROPERTIES OF POLYMERS, Elsevier Ed., 4<sup>th</sup> ed., **2009**.
- [2] D. L. Brock; Review of Artificial Muscle based on Contractile Polymers; A.I.Memo November No.1330, **1991**.
- [3] M. Correga et al. Matériaux Polymères : Matériaux industriels, DUNOD, **2000**.
- [4] H. H. Kansch, N. Heymans : Propriétés Mécaniques et Physiques, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, **2001**.
- [5] B. Cabane, S. Hénon, *Liquides, solution, dispersions, émulsions, gels*, Belin, **2002**.
- [6] G. Champetier; *Chimie Macromoléculaire II*; HERMANN.
- [7] G. Odian ; Principes de Polymérisation. 3rd Ed., Wiley-Interscience **1992**.
- [8] K. Boudraa; Mémoire magister; Option: Physique des polymères; Département de physique; UABB Tlemcen; Juillet **2006**.
- [9] E. Maréchal; Polycondensation et polyaddition ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 042.
- [10] M. Rinaud ; Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires ; Volume 8 Structure des polymères et méthodes d'étude à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires ; Structure des polymères et méthodes d'études ; GFP **1990**.
- [11] J.P. Mercier ; E. Maréchal ; Chimie des Polymères. *Presse Polytechniques et Universitaires Romandes*, Lausanne **1996**.
- [12] Winnik M.A., Yekta M.A., *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci*, 2: 424-428, **1997**.
- [13] Tanaka F., *Macromolecules*, 33: 4249-4263, **2000**.
- [14] Adam M., Delsanti M., *Encyclopédie Universalis*, 10: 172-175, **2002**.
- [15] Laurent Elisabeth, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier Octobre **2008**.
- [16] .D.Vorlaender, *Kristallinisch-flüssige Substanzen*, Stuttgart **1908**.
- [17] S. Oka, M. Kimura, T. Akahane, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 80, 10, **2002**.
- [18] A. J. Slaney, K. Takatoh, J.W Goodby, *The Optics of Thermotropic Liquid Crystals*, 13, 307, **1998**.
- [19] A. VIANA, Thèse de Doctorat, L'Université Grenoble , Institut polytechnique , Octobre **2010**.
- [20] P.J.Collings, J.S.Patel, Eds.Handbook of Liquid crystal Research; Oxford University Press:New York, **1997**.

- [21] (a) G.Celebre, G.Deluca, M.Longeri, D.Catalano, A.C. Veracini, J.W.Emsley, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 87, 2623-2627, **1991**; (b) M.Ottiger, A.Bax, *J.Biomol.NMR*, 12, 361-372, **1998**.
- [22] (a) M.Mitra, R.Paul, *Mol.Cryst.Liq.Cryst*, 148, 185-195,**1987**; (b) I.H.Ibrahim, W.Z.Haase, *Naturforsch.A*, 31, 1644-1650, **1976**.
- [23] (a) M.Y.Zheng, Z.W.An, *Chin.J.Chem.*, 24, 1754-1757, **2006**; (b) H.Ikemoto, H.Akutsu, J.Yamada, S.Nakatsuji, *Tetrahedron Lett.*, 42, 6873-6875, **2001**; (c) S.Nakatsuji, M. Mizumoto, H. Ikemoto, H. Akutsu, J. Yamada, *J.Eur.J.Org.Chem.*, 1912-1918, **2002**.
- [24] (a) P. J.Alonso, J.I. Martinez, *Liq.Cryst.*, 21, 597-601, **1996**; (b) J. Barbera, A.M. levelut, M. Marcos, P. Romero, J.L. Serrano, *Liq.Cryst.*, 10, 126-199, **1991**.
- [25] J.L. Serrano, P. Romero, M. Marcos, P.J. Alonso, *J.Chem.Soc.Chem.Commun.*, 859-861,**1990**.
- [26] (a) K. Binnemans, R.Van Deun, C. Görrler-Walrand, W. Haase, D.W. Bruce, L. Malykhina, Y.G. Galyametdinov, *Mater.Sci.Eng.C*, 18, 247-254, **2001**; (b) K.Binnemans, C.Görrler-Walrand, *Chem.Rev.*, 102, 2303-2346, **2002**; (c) O.A. Turanova, A.N. Turanov, I.V. Ovchinnikov, Y.G. Galyametdinov, *Russ.J.Coord.Chem.*,31, 757-760, **2005**; (d) A. Turanov, I.O vchinnikov, Y. Galyametdinov, D. Bruce, *Liq.Cryst.*, 28, 845-850, **2001**.
- [27] (a) M. Kreuzer, T. Tschudi, W.H. deJeu, R. Eidenschink, *Appl.Phys.Lett.*,62,1712, **1993**; (b) G. Guba, Y. Reznikov, N. Lopukhovich, V. Ogenko, V. Reshetnyak, O. Yaroshchuk, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 251, 303, **1994**.
- [28] J.L. Fergason, *SID Digest of Technical Papers*, 16, 68, **1985**.
- [29] N. Gogibus et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 365, 665-673, **2001**.
- [30] Liquid Crystal App and Uses E. d. B. Bahadur, 361 **1990**.
- [31] S. R .Challa, S. Wang, JL, Koenig, *Appli Spectroscop*, 49.3, 267-272, **1995**.
- [32] J. Billard, JC. Buboïs; *HT: Ncuyen. Nouv. J. de chimie*, 2, 535, **1978**.
- [33] F. Gyselinck, Thèse de doctorat de l'Université de Lille 1, France (**2000**)
- [34] F. Bloisi, P. Terrecuso, L. Vicari, *Light propagation in PDLC polarizers. J. Opt. Soc. Am.*, A 14, 662, **1997**.
- [35] N. Gogibus, U. Maschke, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 375, 225-232. **2002**.
- [36] H. S. Kitzerow, *Liq. Cryst.*, 16 **1994**

- [37] H. Finkelman, M. Happ, M. Portugall, H. Ringsdorf, *die Makromolekulare. Chemie*, 179, 2541, **1978**.
- [38] (a) V. Hessel, H. Finkelmann, *Polymer Bull.*, 14, 3751, **1985**; (b) P. Keller, F. Hardouin, M. Mauzac, M.F. Achard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 155, 171, **1988**.
- [39] (a) B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 6, 291, **1985** ; (b) S.V. Vallerien, R. Zentel, F. Kremer, H. Kapitza, E.W. Fischer, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 10, 333, **1989**.
- [40] M. Mauzac, F. Hardouin, H. Richard, M.F. Achard, G. Sigaud and H. Gasparoux, *Eur. Polym. J.* , 22(2), 137-142 ,**1986**.
- [41] N. Leroux, M. Mauzac, L. Noirez and F. Hardouin, *Liquid crystals*, 16(3), 421-428, **1994**.
- [42] Q. Zhou, X. Zhu, Z. Wen, *Macromolecules*, 22, 491-493, **1989**.
- [43] R.B. Findlay, A.H. Windle, *Molecular Crystals and LCs*, 1563-5287, 206, 55-64, **1991**.
- [44] J.C. Dubois, P. Le Barny, M. Mauzac, C. Noël, *Acta Polymerica*. 48, 47-87, **1997**
- [45] (a) F. Moussa, J.P. Cotton, F. Hardouin, P. Keller, M. Lambert, G. Pépy, M. Mauzac, H. Richard, *J.Phys.France.*, 48, 1079-1083, **1987**; (b) F. Hardouin, N. Leroux, L. Noirez, P. Keller, M. Mauzac, M.F. Achard, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 254, 267-282, **1994**; (c) L. Noirez, J.P. Cotton, F. Hardouin, P. Keller, F. Moussa, G. Pépy, C. Strazielle, *Macromolecules*, 21, 2891-2892, **1988**; (d) S. Lecommandoux, L. Noirez, M.F. Achard, F. Hardouin, *Macromolecules*, 33, 67-72, **2000**.
- [46] (a) P.G. de Gennes, *Phys. Lett.*, 28A, 725, **1969**.
- [47] C.D. Hasson, F.J. Davis and, G.R. Mitchell, *Chem. Commun.*, 22, 2515, **1998**.
- [48] J. Küpfer, H. Finkelmann, *Chem. Rapid Commun.*, 12, 717, **1991**.
- [49] (a) A. Komp, J. Rühle, H. Finkelmann, *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 813, **2005**; (b) J. Schmidtke, S. Kniesel and H. Finkelmann, *Macromolecules*, 38, 1357, **2005**.
- [50] (a) M. Brehmer, R. Zentel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 243, 353, **1994**; (b) A.J. Symons, F.J. Davis, G.R. Mitchell, *Liq.Cryst.*, 14, 3, 853, **1993**.
- [51]. Valentina Domenicia, Gabriela Ambro\_zic, Martin \_Copicd, Andrija Lebara, Irena Drevensek-Olenik, Polona Umek, Bostjan Zalar, Bla\_z Zupancic, Majda zigonc Polymer , 4837–4844, **2009**.

- [52] De Gennes, C. R. *Scéances Acad. Sci. Ser. B*, 281, 101-103, **1975**.
- [53] G. Bergmann, H. Finkelmann, V. Percec, M. Zhao, *Macromol. Rapid Commun.*, 18 (5), 353- 360, **1997**.
- [54] V.Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules*, 24, 6318-6324, **1991**.
- [55] H. Wermter, H. Finkelmann, *e-Polymers* 13 (**2001**).
- [56] M. Bispo, Thèse de doctorat de l'Université de Louis Pasteur de Strasbourg I, **2006**.
- [57] C. Degert, H. Richard, M. Mauzac, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 214, 179, **1992**.
- [58] O. Castany, Thèse de doctorat de l'Université de Européenne de Bretagne, **2010**.
- [59] M. Petit\*, A. Malek, M. Drif et M. Belhamel, *Revue des Energies Renouvelables*, 13, 2, 311 – 326, **2010**.
- [60] J.Küpfer, H.Finkelmann, *Chem. Rapid Commun*, 12, 717, **1991**.
- [61] C. Degert, P. Davidson, S. Megtert, D. Petermann, M. Mauzac, *Liq.Cryst*, 12, 779, **1992**.
- [62] (a) H. Finkelmann, E. Nishikawa, G.G. Pereira, M. Werner, *Phys.Rev.Lett.*,87, 15501,**2001**; (b) M.C. Lopez, H. Finkelmann, P.P. Muhoray, M. Shelly, *Nature Mater.* 3, 307, **2004**.
- [63] Bispo, Miguel; Donnio, Bertrand and Guillon, Daniel, *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, 19, 1-2, **2007**
- [64] De Gennes, P.-G., *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. Iib*, 324, 343-348, **1997**.
- [65] J.D. Marty, M. Mauzac, C. Fournier, *I. Rico-Lattes, A.Lattes,Liq.Cryst.*, 29,529–536, **2002**.
- [66] Lorenzo Alvarez-C, Concheiro A., "Molecular polymères à empreintes pour la livraison de drogue", *Journal of Chromatography B*, 804, 231-45, **2004**.
- [67] M. Mauzac C. Binet, D. Bourrier, M. Dilhan ; *Talanta* 69 757–762, **2006**.
- [68] N. Lavignac, C. J. Allender, K.R. Brain, *Analytica Chimica Acta*, 510, 139, **2004**.
- [69] A. MacCluskey, C.I. Holdsworth, M.C. Bowyer, *Organic Biomolecular Chemistry*, 5, 3233, **2007**.
- [70] Hao-Wen Chiu and Thein Kyu, *J. Chem. Phy*, 17, 7471-7481, **1995**.
- [71] X.-Wang, M. Warner, *Macromol. Theory. Simul*, 6 ,37-52, **1997**.



- [72] F. Benmouna et al., *Polym. Int.*, 50, 469-474, **2001**.
- [73] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University, Ithaca, **1953**).
- [74] O. Olabisi, L. M. Rebesson, and M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility* (Academic, New York, **1979**).
- [75] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch. Teil A* **1959**,14, 882; **1960**,15, 287
- [76] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Oxford. Sci., London, **1993**).
- [77] F. Brochard, J. Jouffroy, and P. Levinson, *J. Phys.*,45, 1125, **1984**.
- [78] R. Holyst and M. Schick, *J. Chem. Phys.*,96, 721, **1991**.
- [79] P. Palffy-Muhoray, J. J. Bryun, and D.A. Dunmur, *Mol. Cryst. Liq.*, 127, 301, **1985**.
- [80] P. Palffy-Muhoray and B. Bergersen, *Phys. Rev. A*,35, 2704, **1987**.
- [81] L. C. Chien, L. G. Cada, and L. Xie, *Liq. Cryst.*, 12, 853, **1992**.

## Résumé :

Pour l'étude thermodynamique de comportement des mélanges nématiques, un modèle est proposé pour la prédiction des diagrammes de phases d'un mélange binaire contenant les polymères cristaux liquides PCLs de chaîne latérale et les cristaux liquides CLs de bas poids moléculaires. Ce modèle consiste à combiner la théorie de Flory-Huggins (FH) où le mélange est isotrope et celle de Maier-Saupe (MS) pour décrire l'ordre nématique. La théorie prévoit une série de diagrammes de phases selon un seul paramètre,  $c$ , qui est une mesure d'une force relative d'interaction croisée entre deux mésogènes différents par rapport à ceux de la même espèce. Cette étude nous permet de définir les différents paramètres régissant l'interaction PCLs/CLs. Le mélange de ces matériaux avec des (CLs) nous permet d'obtenir une nouvelle classe de matériaux destinés à des applications technologiques importantes.

**Mots clés :** Diagrammes de phases, la théorie de Flory-Huggins, Maier-Saupe, matériaux cristaux liquides, élastomères cristaux liquides, polymère nématique, mélanges nématiques

## Summary:

For the study of thermodynamic behavior of the nematic mixtures, a model for predicting phase diagrams of a binary nematic mixture containing side chain liquid crystalline polymers and low molar mass liquid crystals has been proposed by combining Flory-Huggins free energy of isotropic mixing and Maier-Saupe free energy for nematic ordering of the nematogens. The theory predicts a variety of phase diagrams depending on a single parameter,  $c$ , which is a measure of a relative strength of interaction between two dissimilar mesogens to that in the same species. This study enables us to define the various parameters governing the PCLs/CLs interaction. The mixture of these materials with liquid crystals (CLs) enables us to obtain a new material class intended for important technological applications.

**Keywords :** Phases diagrams , Flory-Huggins theory, Maier-Saupe, liquid crystals materials, liquid crystals polymers, nematic polymer, nematic mixtures.

## ملخص

لدراسة شاملة للسلوك الحراري للخلائط النيماتيكية تم اقتراح نموذج من أجل التنبؤ بالمخططات لخليط ثنائي يحتوي على المبلمرات- البلورات السائلة ذات سلسلة جانبية و البلورات السائلة ذات الوزن الجزيئي المنخفض هذا النموذج يتمثل في مزج نظرية فلوري - هاغينز للخليط موحد الخواص و نظرية مايرسوب للخليط النيماتيكى، النظرية تقدر سلسلة من المخططات حسب معيار واحد الذي هو عبارة عن مقياس القوة النسبية للتفاعل المتشابك لميزوجينين (mésogènes) مختلفين مقارنة مع تلك من نفس النوع. هذه الدراسة سمحت بتعريف مختلف المعايير الموجهة للتفاعل خليط هذه المواد PCLs مع البلورات السائلة CLs سمحت بإيجاد قسم جديد من المواد الموجهة الى استعمالات تكنولوجية مهمة.

**الكلمات الرئيسية:** مخطط الطور، نظرية فلوري هاغينز، مايرسوب، البلورات السائلة، المبلمرات النيماتيكية، الخليط النيماتيكى.