

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID
FACULTE DES SCIENCES

THESE

Présentée par

M^r BOUDRAA KAMEL EDDINE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES

Spécialité Physique des Polymères

Etude thermophysique de mélanges de réseaux interpénétrés
de polymères à base d'acrylates (EHA+ABu) et de solvant
isotropes et anisotropes

Soutenue le 29 Juin 2010 devant la commission d'examen

L. MECHERNENE	<i>Professeur Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEM</i>	Président
M. BENHAMOU	<i>Professeur Université Hassan II MAROC</i>	Examineur
U. MASCHKE	<i>Directeur de Recherche CNRS Université Lille1 FRANCE</i>	Examineur
F. HAMDACHE	<i>Professeur Université USTO ORAN</i>	Examineur
L. BEDJAOU	<i>Maître de conférences Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEM</i>	Examineur
T. BOUCHAOUR	<i>Professeur Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEM</i>	Directeur de Thèse

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, au sein de l'équipe Gels&Réseaux, sous la direction de Monsieur Tewfik Bouchaour, Professeur à l'université de Tlemcen.

Je tiens à le remercier vivement pour m'avoir fait profiter de son expérience dans le domaine des matériaux composites. L'intérêt qu'il a montré tout au long de ce travail, sa patience, ses conseils, son soutien permanent ont constitué un atout considérable dans la progression et l'aboutissement de ce travail. Je le remercie également pour ses qualités humaines et sa disponibilité.

Mr Lahcene Méchernène, Professeur à l'université de Tlemcen a accepté de présider le jury de ce travail. Je lui adresse mes respectueux remerciements et je tiens également à lui signifier ma gratitude pour ces précieux commentaires.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Monsieur Ulrich Maschke, Directeur de Recherche au CNRS. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir suivi de près lors de mon stage dans son laboratoire à l'Université de Lille1. Je lui adresse également mes remerciements pour avoir consacré de son temps pour examiner mon travail de thèse.

Je remercie Monsieur Mabrouk Benhamou, Professeur à l'université Hassan II de Casablanca, qui malgré ses nombreuses fonctions s'est intéressé à ce travail en acceptant aussi d'en être examinateur.

Mes vifs remerciements vont également à Mme Fatéma Hamdache Professeur à l'Université de Sciences et Technologie d'Oran, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie également Mme Lamia Bedjaoui, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le soutien inconditionnel de mes parents, je saisis l'occasion pour leur exprimer toute ma reconnaissance.

Je remercie également tous les membres du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, je cite Pr. Negadi, Boumédiène Dali Youcef, Othmane, Salah, Khaled et les membres du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université de Lille 1 et plus particulièrement Kamel Ghefir, Yazid, Malika, Ammar, Claudia et Nadja pour l'accueil chaleureux que j'ai reçu pendant mon stage.

J'exprime ma profonde sympathie à tous mes collègues qui ont toujours été là pour moi avec leurs conseils et encouragements aux moments difficiles, je cite : Hanane Bensenouci, Lotfi Karaouzene, Kamel Kara-zaitri,

Boumediène Lasri, Rafik Benallal, Mohammed Benekrouf, Smaïn Bekhechi, Réda Boufatah, Fawzi Bendahmane, Amazigh Dib, Réda Leggat, Charif Bouyakoub et à mes amis Hichem, Khaled, Fayçal, Zizou, Abdelkader, Samir, Hamid et tous les autres.

Je ne saurais remercier toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont supporté, encouragé, aidé tout au long de ces années.

Je sais que j'oublie des gens. Mais un fait est certain. Bien que je demeure le principal artisan de ce manuscrit, je ne peux pas ignorer que sa réalisation n'aurait jamais été possible sans la contribution de nombreuses personnes. Je les remercie tous et je souhaite que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

1^{er} Chapitre : Concepts généraux	7
--	---

I.1 Les Polymères	8
I.2 Les Réseaux et les gels de polymères	9
I.2.1 Réseaux de polymères	9
I.2.2 Gels de polymères.....	10
I.3 Les Réseaux Interpénétrés de Polymères.....	12
I.3.1 Introduction	12
I.3.2 Définition.....	13
I.3.3 Méthodes de synthèse	14
I.3.4 Bref historique	15
I.3.5 Applications.....	17
I.4 Généralités sur les Cristaux Liquides et les systèmes PDLC.....	18
I.4.1 Introduction	18
I.4.2 Définition.....	20
I.4.3 Les différentes phases d'un cristal liquide.....	21
La phase nématique	21
La phase cholestérique.....	21
La phase smectique.....	22
La phase isotrope	22
I.4.4 Les grandeurs caractéristiques d'une phase cristal liquide	23
I.4.4.1 La biréfringence : anisotropie des indices de réfraction.....	23
I.4.4.1 L'anisotropie diélectrique.....	24
I.4.5 Les systèmes PDLC.....	25
I.4.5.1 Définitions.....	25
I.4.5.2 Elaboration des matériaux PDLC.....	27
I.4.5.3 Applications des composites PDLC	32
I.5 Approches théoriques des mélanges de polymères et de cristaux liquides	32
I.5.1 Equilibre thermodynamique isotrope-isotrope	33
I.5.1.1 Le modèle de réseau de Flory.....	33
I.5.1.2 Diagramme de phases : exemples et description.....	36
I.5.1.3 Modélisation de la transition isotrope-isotrope	38
I.5.2 Transition nématique-isotrope	40
I.5.2.1 Cas du CL seul : le modèle d'ordre nématique de Maier-Saupe	40
I.5.2.2 Mélange polymère linéaire/CL : travaux et théories	40

I.5.3 Cas où la matrice polymère est un réseau modèle	45
I.5.3.1 Théorie de Flory-Rehner	45
I.6 Méthodes d'étude théorique de l'élasticité des réseaux de polymères.....	49
I.6.1 Modèle du réseau affine.....	49
I.6.1.1 Déformation uniaxiale.....	50
I.6.2 Modèle du réseau fantôme.....	52
I.6.3 Modèle de Mooney-Rivlin.....	53
Références Bibliographiques	56

2^{ème} Chapitre : Synthèse et élaboration de réseaux de polymères interpénétrés

II.1 Monomères utilisés.....	66
II.2 Dispositif expérimental utilisé.....	66
II.3 Synthèse des Réseaux Interpénétrés de Polymères.....	67
II.3.1 Formulation des solutions réactives	68
II.3.2 Synthèse des réseaux polyacrylate de n-butyle et le polyacrylate de 2-éthylhexyl	68
II.3.2.1 Mécanisme de l'amorçage et de polymérisation.....	68
II.3.3 Lavage et séchage des réseaux obtenus.....	70
II.3.4 Synthèse des Réseaux Interpénétrés de Polymères à base des réseaux PolyABu et PolyEHA71	
II.5 Analyse Spectroscopique à transformée de Fourier (FT-IR).....	72
II.5.1 Introduction	72
II.5.2 Principe.....	73
II.5.3 Suivi de la cinétique de polymérisation.....	75
II.5.3.1 Cas du réseau PolyABu	75
II.5.3.2 Cas du réseau PolyEHA.....	77
II.6 Conclusion	79
Références Bibliographiques.....	80

3^{ème} Chapitre : Etude de gonflement des Réseaux de Polymères Interpénétrés dans les Solvants anisotropes (Cristaux liquides)

III.1 Introduction	83
III.2 Présentation du mode opératoire	84
III. 3 Etude de gonflement de réseaux de polymères dans un mélange de monomère/agent réticulant	85
III.3.1 Etude du gonflement du réseau de polymère PolyABu dans le mélange constitué de 99% EHA/0.5% HDDA	85
III.3.2 Etude du gonflement du réseau de polymère PolyEHA dans le mélange constitué de 99% ABu/0.5% HDDA	86

III.4 Cinétique de gonflement dans les solvants anisotropes (CL).....	89
III.4.1 Présentation des solvants anisotropes	89
III.4.2 : Etude du gonflement dans les cristaux liquides (CLs).....	90
III.4.2.1 Cas du système IPN1/CLs	90
III.4.2.1 Cas du système IPN2/CLs	91
III.5 Analyse qualitative	92
III.6 Conclusion.....	94
Références Bibliographiques.....	95

4^{ème} Chapitre : Exploitation théorique des résultats de gonflement avec le modèle théorique de Fick 98

IV.1 Rappels sur la solubilité et le paramètre de solubilité.....	99
IV.1.1 Introduction.....	99
IV.1.2 Définition de la solubilité	99
IV.1.3 Mesure de la solubilité.....	99
Paramètre de solubilité d’Hildebrand.....	100
Le paramètre de solubilité d’Hansen.....	100
IV.1.4 Détermination du paramètre de solubilité d’un composé	101
IV.2 Calculs des paramètres de solubilité des différents systèmes	103
IV.2.1 : Calcul des paramètres de solubilités des différents composés.....	103
IV.2.1.1 Paramètre de solubilité des solvants étudiés	103
IV.2.1.2 Paramètre de solubilité des Réseaux de Polymères Interpénétrés.....	105
IV.3 La solubilité.....	107
IV.4 Application du modèle de diffusion de Fick aux résultats expérimentaux de la cinétique de gonflement dans les solvants anisotropes.....	108
IV.4.1 Modèle de diffusion de Fick	108
IV.5 Exploitation Théorique des résultats expérimentaux	109
IV.5.1 Modèle mathématique.....	109
IV.5.2 Résultats et discussions.....	111
IV.5.2.1 Cas du système IPN/5CB	111
IV.5.2.2 Cas du système IPN/E7	113
IV.6 Analyse qualitative.....	115
IV.7 Conclusion	115
Références Bibliographiques.....	117

5^{ème} Chapitre : Equilibres de gonflement et diagrammes de phases de Réseaux de Polymères Interpénétrés gonflés dans les solvants anisotropes.....120

V.1 Introduction	121
V.2 Première approche du gonflement.....	121
V.2.1 Choix du mode opératoire.....	121
V.2.2 Description du mode opératoire	122
V.3 Etude du système Réseau de Polymère-5CB.....	125
V.4 Etude du système Réseauxde Polymère-E7.....	127
V.5 Etude du système modèle IPN-CL	128
V.6 Détermination des diagrammes de phases expérimentaux	131
V.6.1 Présentation d'un diagramme de phases modèle d'un réseau isotrope dans un solvant isotrope :.....	131
V.6.2 Diagramme de phases d'un réseau isotrope dans un solvant nématique.....	133
V.6.2.1 Cas du système réseau de polymère-5CB.....	133
V.6.2.2 Cas du système réseau de polymère-E7	134
V.7 Comparaison des systèmes IPNs-CLs	136
V.8 Conclusion.....	137
Références Bibliographiques	138

6^{ème} Chapitre : Exploitation théorique des diagrammes de phases expérimentaux.....140

VI.1 Introduction.....	141
VI.2 Modèle théorique générale.....	142
VI.2.1 Binodale isotrope	142
VI.2.2 Binodale nématique	145
VI.2.3 Etablissement des diagrammes de phases.....	146
VI.3 Influence des différents paramètres sur la construction d'un diagramme des phases théorique..147	
VI.3.1 Cas du modèle théorique de Flory dit affine.....	148
VI.3.2 Cas du modèle théorique de James et Guth dit fantôme	150
VI.3.3 Cas du modèle théorique de Petrovic dit intermédiaire	152
VI.3.5 Influence de f et ainsi les différents paramètres d'élasticité	154
VI.4 Analyse.....	155
VI.5 Diagramme de phases des systèmes IPNs/CLs	157
VI.5.1 Diagramme de phases du système IPN/E7	159

VI.5.2 Diagramme de phases du système IPN/5CB	161
VI.6 Conclusion	163
Références bibliographiques.....	165
Conclusion générale et perspectives.....	169

Introduction générale

*Science must begin with myths,
and with the criticism of myths.*

K. Popper, *Conjectures and
Refutations : The Growth of
Scientific Knowledge*

Les réseaux de polymères sont constitués de longues chaînes macromoléculaires reliées les unes avec les autres par l'intermédiaire de liaison chimique ou physique. On appelle les réseaux de polymères gonflés dans un solvant les gels de polymère. L'intérêt pour l'étude du comportement des gels et des réseaux de polymères s'est développé sensiblement pendant les décennies passées [1-5]. Le phénomène de gonflement et dégonflement de gel était la première observation expérimentale faite par T. Tanaka en 1978 [6]. Ce phénomène se traduit par une forte diminution du volume du gel en réponse à une petite variation des paramètres externes (la température, pH, champ électrique ou magnétique, etc.). Il a été constaté que les gels de polymères peuvent, non seulement, absorber et retenir un volume considérable de solvants, mais ils peuvent également être forcés à expulser le solvant absorbé d'une façon commandée.

Les gels sont généralement employés comme super-absorbants. Pour cela, la capacité à absorber le maximum de solvant (ou de gonfler) est la qualité la plus exigée pour leurs choix. Cependant, il y'a un certain nombre d'autres domaines d'utilisation pour des gels en tant que matériaux fonctionnels (par exemple, supports de médicaments à libération contrôlée, des membranes avec une perméabilité réglée, les muscles artificiels, les écrans d'affichage, les capteurs, les activateurs mécaniques et

électriques ou les réseaux à conductivité anisotrope, etc.). Pour cela, la haute aptitude de changer rapidement de volume en réponse aux changements de paramètres externes est exigée. Par conséquent, en plus de la capacité de gonflement élevé, il est nécessaire d'avoir la tendance inverse c'est-à-dire le dégonflement qui favorise la contraction du gel.

La combinaison de deux polymères de natures chimiques et de propriétés physiques différentes, permet d'avoir dans certains cas des matériaux d'intérêt pratique avec des performances supérieures aux produits de départ. Le mélange mécanique est la méthode la plus ancienne pour combiner physiquement deux polymères linéaires (ou plus) en mettant les polymères dans un état liquide et en les mélangeant. Cette technique a été employée durant les dernières décennies pour améliorer les propriétés physiques comme la résistance aux chocs, la flexibilité et la stabilité thermique. Les propriétés physiques des mélanges de polymères dépendent non seulement des propriétés des polymères constitutifs, mais également de la manière dont ils sont mélangés.

Les matériaux hétérogènes formés de dispersions de cristal-liquide dans une matrice de polymère sont appelés couramment PDLC (« Polymer Dispersed Liquid Crystal »). Ces composites « polymère / cristal liquide » allient la richesse des propriétés offertes par les macromolécules aux propriétés électro-optiques des milieux mésomorphes. Ils suscitent ces dix dernières années un intérêt grandissant grâce à leurs nombreuses applications potentielles notamment dans les vitrages à opacité contrôlable électriquement, la visualisation et les télécommunications.

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 [7-8]. En effet, ce travail entre dans le cadre de la thématique « Elaboration et étude de la cinétique de gonflement d'un réseau de polymères interpénétrés dans des solvants isotropes et anisotrope ». La motivation fondamentale de ce travail vise dans un sens à développer et caractériser

des réseaux de polymères interpénétrés en absence de solvants, et puis de s'intéresser à l'étude des diagrammes de phases d'un mélange constitué de petites molécules (solvants anisotropes) et des macromolécules ayant des architectures variées. Cependant, malgré la littérature abondante et variée, le comportement thermodynamique des systèmes réseaux de polymères interpénétrés et de cristaux liquides 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 IPNs. On verra de façon systématique la synthèse, les effets du gonflement, et l'étude du diagramme de phases de gels constitués de réseaux de polymères interpénétrés gonflés dans des solvants anisotropes (ou Cristaux Liquides : CLs).

La thèse est constituée de six chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique du sujet. En premier lieu, nous présentons les polymères de façon générale, puis nous introduisons le concept des réseaux de polymères et les réseaux de polymères interpénétrés et décrivons quelques propriétés de tels matériaux. En second lieu, nous décrivons les caractéristiques principales des cristaux liquides et des composites polymères/cristaux liquides. Nous avons aussi considéré les différents modèles permettant de déterminer les diagrammes de phases théoriques des systèmes réseau de polymères/cristal liquide.

Le second chapitre décrit la synthèse de réseaux interpénétrés de polymères par la technique de photo-polymérisation. Pour cela, les matériaux précurseurs employés (monomères, agents réticulant, photo-initiateur...) ainsi que la technique de photo-polymérisation seront successivement détaillés. Une attention particulière est également portée sur la conversion des monomères à l'état liquide en un réseau solide par une analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier.

Le troisième chapitre traite une étude de gonflement des réseaux interpénétrés de polymères élaborés par photo-polymérisation dans des solvants anisotropes. Une étude de cinétique de gonflement en fonction du temps de ces réseaux est analysée avec une technique de mesure spéciale nous permettant ainsi de comprendre les interactions du type Polymère-Solvant.

Le quatrième chapitre consiste à vérifier les résultats présentés dans le chapitre III en calculant la solubilité de chaque système dans chaque solvant et confronter le modèle mathématique de diffusion de Fick aux résultats expérimentaux de gonflement de système polymère/solvant anisotrope. Cette comparaison révèle qu'un tel modèle s'accorde bien avec l'expérience.

Le cinquième chapitre est consacré à une étude du taux de gonflement des réseaux interpénétrés de polymères et à observer les variations de volume en fonction de la température. Une caractérisation par microscopie optique des systèmes polymères/Cristal Liquides (CLs) est menée sur une grande plage de température pour déterminer les différentes zones des diagrammes de phases des systèmes polymère/CLs.

Le sixième et dernier chapitre donne une exploitation théorique des différents diagrammes expérimentaux présentés dans le chapitre précédent en combinant la théorie de Flory-Rehner de l'élasticité caoutchoutique et la théorie de Maier-Saupe de l'ordre nématique. Une présentation détaillée de la théorie utilisée est présentée avec une justification du choix des paramètres employés.

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

Références bibliographiques

- [1] P. J. Flory, In: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: NY (1953)
- [2] P. G. De Gennes, *Scaling Concept in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca London (1979)
- [3] K. Dušek , *Responsive Gels: volume Transitions I*, Ed. Springer-V (1993)
- [4] M. Shibayma, T. Tanaka, *Volume phase transition and related phenomena of polymer gels*, Ed. Springer-Verlag (1993)
- [5] L. A. Utracki, *History of commercial polymer blends, Polymer Engineering and Science*, Mid-January, **Vol 35**, N° 1, (1995)
- [6] T. Tanaka, D. J. Fillmore, *J. Chem. Phys.* **70** 03 (1979)
- [7] T. Bouchaour, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (2003)
- [8] L. Bedjaoui, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (2006)

Chapitre I

Concepts généraux

*Chaque science, chaque étude, a son
jargon inintelligible, qui semble
n'être inventé que pour en défendre
les approches.*

Voltaire, Essai sur la poésie
épique

I.1 Les Polymères

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples de faible masse moléculaire, liées entre elles par des liaisons covalentes [1-2]. Les molécules qui s'enchaînent pour former le polymère sont appelées monomères. Lorsqu'un polymère est obtenu à partir de deux ou plusieurs monomères différents, il est appelé copolymère. Dans le cas contraire, on parle alors d'homopolymère.

Le concept de macromolécule a été formulé au début du vingtième siècle par le chimiste pionnier allemand, Staudinger. Il étudia, dès 1920, la structure et les propriétés de ces molécules géantes et inhabituelles à cette époque. Ses travaux, constituant la base de la science des polymères, lui permirent (un peu tard) de recevoir le prix Nobel de chimie en 1953. Les hypothèses de Staudinger furent très controversées par les scientifiques. En effet, ceux-ci pensaient que les polymères étaient formés de petites molécules soudées entre elles, ou de particules colloïdales [3]. Cependant, le concept de macromolécule fut vérifié dans les années 1930 par les études de Mark et Meyer sur la structure des polymères naturels, ainsi que par Carothers sur la préparation de polyamides et de polyesters. La synthèse totale de macromolécules par réaction chimique de polycondensation fut d'un rendement important, car elle a ouvert la voie à la synthèse d'autres types de macromolécules [4-5].

Par la suite, les principes fondamentaux sur les polymères furent énoncés. Un énorme travail couronné en 1974, par le prix Nobel de chimie attribué à Flory [6], a permis de renforcer les connaissances expérimentales et théoriques de la science de polymères qui est arrivé à maturité, à cette époque (découverte de la morphologie des lamelles cristallines). Le dernier quart du dernier siècle a été marqué par l'explosion des connaissances de la science des polymères, grâce à l'apparition de concepts physiques ou mathématiques novateurs, et des nouvelles méthodes de caractérisation (diffusion des neutrons, microscopie électronique, spectroscopie infrarouge, simulation

et modélisation numérique,...etc.), ce qui permet d'attribuer à de Gennes un prix Nobel en 1991 [7].

Tous ces progrès contribuèrent à de nombreuses publications, traités, livres et ouvrages de références, parmi lesquels on peut citer ceux de Perez, G'sell et Naudin, Kauscls, Neymans, Plummer, Decroly, de Gennes, Doi, Edwards, Champetier, Ferry, Stuart, Flory et bien d'autres [8-22].

I.2 Les Réseaux et les gels de polymères

I.2.1 Réseaux de polymères :

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomères multifonctionnels, dans le cas de monomère difonctionnel 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 taux de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C.

Le comportement viscoélastique des polymères photo-réticulés dépend principalement de la structure chimique, de la fonctionnalité, de la masse moléculaire et de la concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation et du taux de polymérisation.

La structure des réseaux de polymères réels n'est jamais parfaite. Une des principales raisons est que la réticulation des chaînes peut introduire et/ou de fixer des imperfections structurelles (extrémité de chaînes pendantes, boucles ou enchevêtrements) dans la structure du réseau. Le type et le degré d'imperfection dépendent notamment de la façon dont le réseau a été formé. La formation d'un réseau peut en effet être réalisée de plusieurs manières :

- ✓ Polymérisation réticulante [23-25] (copolymérisation radicalaire ou ionique d'un monomère monofonctionnel et d'un agent réticulant multi fonctionnel, polycondensation ou polyaddition). Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour amorcer ce genre de synthèse comme l'amorçage thermique ou photochimique ;
- ✓ Réticulation de chaînes de polymères linéaires [26-28]. Cette seconde technique peut consister à réticuler de façon covalente des chaînes de polymères préexistantes à l'aide d'un agent de réticulation (par exemple le soufre pour la vulcanisation) ou alors à faire réagir entre elles des chaînes de polymères possédant des extrémités réactives.

Le nombre et la position des différents points de réticulation sur les chaînes de polymères influencent l'architecture et les propriétés du polymère [29-32], comme nous l'avons schématiquement représentée sur la figure I.1.

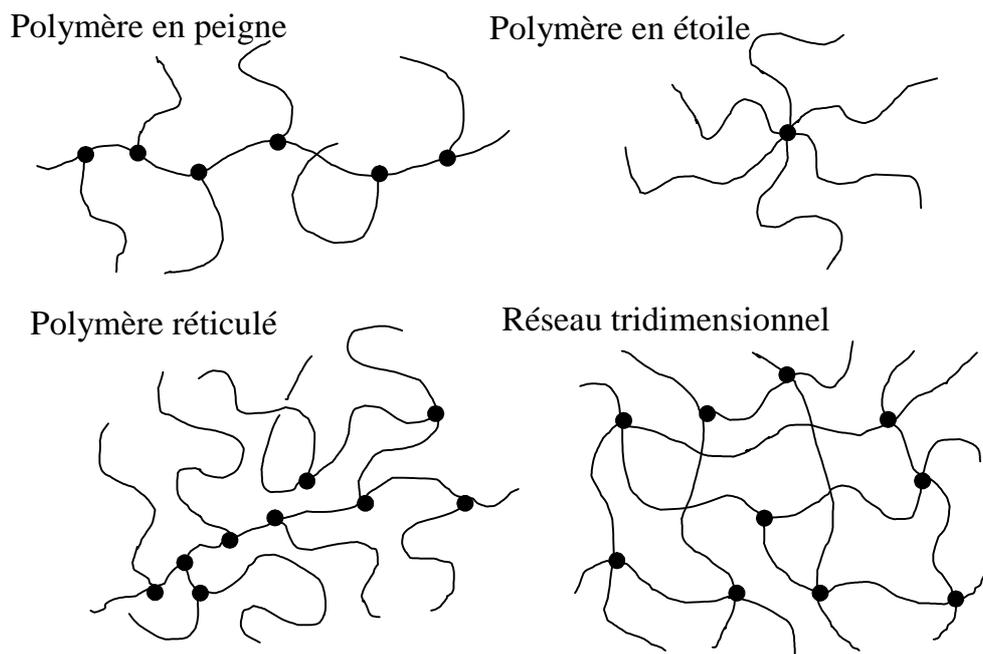


Figure I.1 : Influence de la position et de la densité des points de réticulation sur l'architecture des molécules branchées

I.2.2 Gels de polymères :

Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés (réticulés) gonflés avec un liquide. La souplesse, l'élasticité et la capacité d'absorber un fluide confèrent à ces

matériaux des propriétés très intéressantes [33]. Dans un état sec, le gel est un matériau solide. Cependant, il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement quand un solvant est ajouté. Les molécules du solvant sont emprisonnées dans le gel [34]. Les propriétés du gel, y compris son équilibre et aspects dynamiques, sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide. Une des propriétés très importantes pour les gels, est leur capacité de subir un changement brusque de volumes [35] suivant les conditions extérieures où ils se trouvent. Ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 1000 fois leur volume original, c'est le cas par exemple des gels super absorbants des couches culottes. Une autre application très importante des gels est la fabrication des muscles artificiels [36].

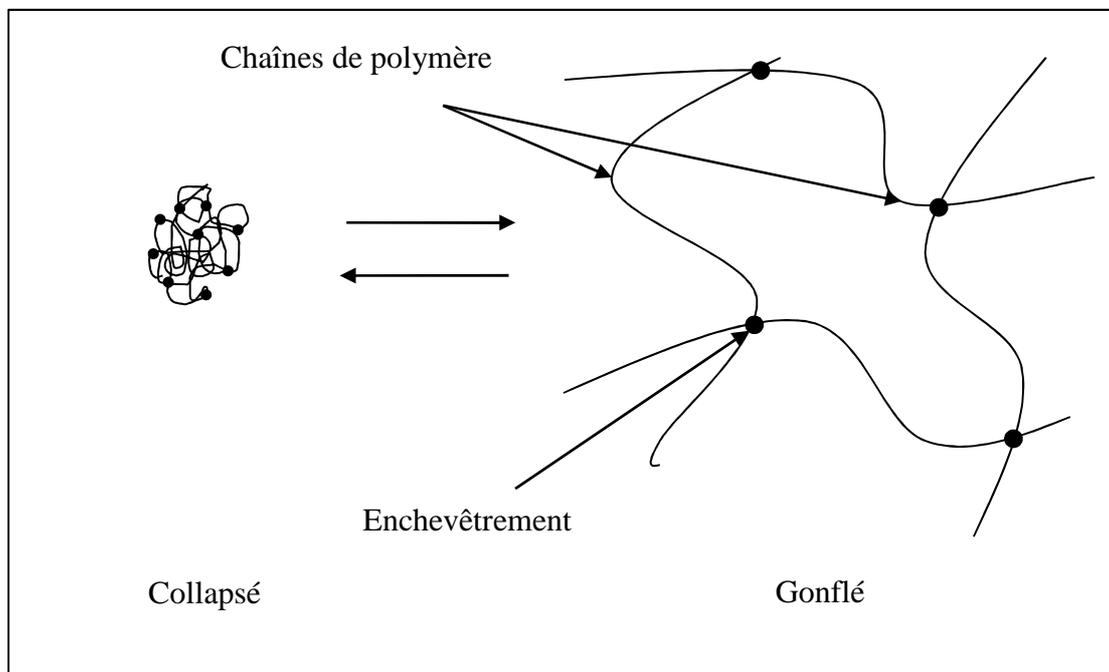


Figure I.2 : Schéma représentant les gels dans leur deux états (collapsé et gonflé).

✓ *Propriétés*

La propriété la plus importante des gels est leur capacité à absorber les liquides et par extension toute sorte de solutions. Le gonflement est un paramètre important qui gouverne la perméabilité du gel à faible densité de réticulation. Il est contrôlé par le nombre d'unités monomères entre les nœuds de réticulation et peut être exprimé en fonction de la variation de masse du gel entre son état sec et son état gonflé [37-39] :

$$W_f = \frac{w_1 - w_0}{w_1} \quad (\text{I.1})$$

Avec w_1 la masse du gel gonflé et w_0 celle du gel dans son état sec.

Le pourcentage massique en liquide absorbé s'exprime alors par la relation :

$$W_p = W_f \times 100 \quad (\text{I.2})$$

On peut également exprimer le pourcentage d'hydratation H_p de l'hydrogel et son degré de gonflement D_{sw} :

$$H_p = \frac{w_1 - w_0}{w_1} \times 100 \quad (\text{I.3})$$

$$D_{sw} = \frac{w_1}{w_0} \quad (\text{I.4})$$

On dit alors que les gels sont caractérisés par un volume de contraction (correspondant à son état sec) et un volume de dilatation, pour une substance donnée et des conditions fixées. Leur taux de gonflement va être fortement lié aux taux de réticulation du polymère, lui conférant ou non une rigidité importante et limitant donc le gonflement. Il va aussi dépendre de la nature des monomères utilisés, car les propriétés de gonflement dépendent des interactions entre le solvant et les groupes fonctionnels polaires sur le polymère.

I.3 Les Réseaux Interpénétrés de Polymères

I.3.1 Introduction :

La combinaison de deux polymères de natures chimiques et de propriétés physiques différentes, permet d'avoir dans certains cas des matériaux d'intérêt pratique avec des performances supérieures aux produits de départ. Cette technique a été employée durant les dernières décennies [40-41] pour améliorer les propriétés physiques comme la résistance aux chocs, la flexibilité et la stabilité thermique. Les propriétés physiques des mélanges de polymères dépendent non seulement des propriétés des polymères constitutifs, mais également de la manière dont ils sont mélangés.

Le mélange mécanique est la méthode la plus ancienne pour combiner physiquement deux polymères linéaires ou plus en mettant en présence les polymères dans un état liquide et en les mélangeant.

Les combinaisons chimiques peuvent être définies comme combinaison de deux types de polymères ou plus (ou monomères correspondant), généralement, par l'intermédiaire de liaisons covalentes (copolymérisation).

Les réseaux interpénétrés de polymères sont une nouvelle classe de mélanges de polymères composés de polymères réticulés, ils sont des mélanges plus ou moins intimes de deux réseaux réticulés ou plus.

I.3.2 Définition :

Un Réseau Interpénétré de Polymères RIP [40] ou en anglais Interpenetrating Polymer Network IPN est défini comme une combinaison intime de deux polymères, tous les deux sous forme de réseaux, au moins l'un d'eux est synthétisé en présence immédiate de l'autre.

Plusieurs types d'IPN sont distingués [41]:

IPNs séquentiels : Premièrement, le réseau I de polymère est synthétisé. Puis gonflé dans un mélange constitué du monomère II d'un agent réticulant et d'un activateur (photoamorceur par exemple) et polymérisé *in situ*.

IPNs Simultanés : Les monomères et/ou les pré-polymères, les agents réticulant et les activateurs sont mélangés. Il se produit une polymérisation simultanée par l'intermédiaire des réactions non interférentes entre elles.

IPNs Latex : Une graine enchevêtrée de Latex du polymère I est synthétisée en premier. Puis le monomère II l'agent réticulant et l'activateur sont ajoutés, généralement sans nouvel agent tensioactif. Si le mélange du monomère II est ajouté rapidement, le gonflement du polymère I par le monomère II est alors favorisé, avec une très grande interpénétration.

Gradient IPNs : Dans ce cas-ci, la composition globale ou la densité de réticulation du matériel change d'un endroit à un autre au niveau macroscopique. La seule méthode de préparer ces matériaux implique le gonflement partiel du réseau I par le mélange du monomère II, suivi de polymérisation rapide avant que l'équilibre de diffusion ait lieu. Des films peuvent être faits avec le réseau I prédominant sur une face, et le réseau II sur l'autre face avec une composition en gradient existant dans tout l'intérieur.

IPNs thermoplastiques : Quand les réticulations physiques plutôt que les réticulations chimiques sont utilisées, les matériaux peuvent couler à des températures élevées. En tant que tels, elles sont des hybrides entre les mélanges de polymère et d'IPNs. De telles réticulations impliquent généralement des blocs copolymères, des ionomères, et/ou la semi cristallinité.

Semi IPNs (S-IPN) : Ce sont des compositions où un ou plusieurs polymères sont réticulés, et un ou plusieurs polymères sont linéaires ou branchés.

I.3.3 Méthodes de synthèse :

Les réseaux interpénétrés de polymères sont préparés en présence de deux réseaux coexistant et chimiquement différents, une simple structure peut être regardée comme étant de longues chaînes réticulées [40-43]. L'exception est pour les homo-IPNs, où les polymères sont identiques [44,25]. Cependant, ces polymères doivent être synthétisés par n'importe quelle méthode connue des méthodes de synthèse de polymères.

Deux techniques [41, 46-49] de base sont utilisées pour la synthèse des IPNs :

- ✓ En premier, un polymère A réticulé est gonflé avec un second monomère de type B plus un agent réticulant, ceci est suivi par une polymérisation et enchevêtrement du polymère B *in situ*. L'IPN résultant est un IPN Séquentiel.

- ✓ La seconde consiste à la combinaison des polymères linéaires, pré-polymères ou monomères de deux types de polymères respectivement avec leurs agents réticulant en forme de liquide, ceci est suivi par une polymérisation simultanée et l'enchevêtrement des deux polymères.

I.3.4 Bref historique [50-51]:

Malgré que le domaine d'investigation des IPNs soit assez récent par rapport à celui des mélanges de polymères, des blocs de polymères et les polymères greffés, la littérature indique que les IPNs ont été inventés à plusieurs reprises, un bref sommaire est donné dans le tableau ci-dessous.

N°	Polymère1	Polymère2	Application	Inventeur	N° brevet
1	Phenol-formaldehyde	Caoutchouc naturel	Durcir les disques de phonographe	J. W. Aylsworth	U.S. Pat., 1,111,284 ;1914
2	Caoutchouc naturel	PVC	Matières plastiques	H. Hopff	Ger.Pat., 623,351; 1935
3	Poly(methyl-methacrylate)	PMMA	Lissez les plastiques apprêtés	J. J. P. Staudinger et H. M. Hutchinson	U.S.Pat., 2,539,377; 1951
4	Réseaux chargés positivement	Réseaux chargés négativement	Résines d'échange ioniques	G. S. Solt	Br.Pat., 728,508; 1955

Tableau I.1: Les premiers brevets sur les IPNs.

La première invention de ce genre était par Aylsworth [52] en 1914, qui était dans le temps le chimiste en chef de Thomas A. Edison. Il était également un inventeur indépendant, travaillant à mi-temps dans son propre laboratoire.

En ces années, Edison [53] avait commuté du disque du phonographe de type cylindre au type plateau. Ce dernier était fait du nouveau matériau le phenol-formaldehyde, juste inventé par Leo Baekeland. Le problème avec ce matériau était sa fragilité, Par conséquent, les nouveaux plateaux requis être très épais. La solution

d'Aylsworth était de faire un mélange du caoutchouc naturel et du soufre qui sous chauffage forment un réseau. Puisque les compositions du phénol-formaldéhyde sont fortement réticulées, la composition globale était un IPN simultané.

En 1935, Dr Heinrich Hopff [54] fait breveter deux avancées majeures dans la polymérisation d'émulsion et la formation de latex.

Staudinger et Hutchinson [55] se sont intéressés par l'inégalité des nouveaux plastiques polymérisés dans des moules. Ils ont remarqué que malgré que les plastiques fussent claires, les objets situés derrière semblaient tordus. Ils ont commencé par le PMMA réticulé et ont ajouté le même mélange du même monomère qu'avant et ont polymérisé le tout *in situ* : ceci a conduit à un homo-IPN. L'intention était celle en étirant le réseau de polymère I par l'intermédiaire de l'action de gonflement du mélange du monomère II que le caractère onduleux extérieur serait réduit, améliorant ainsi les caractéristiques visuelles pour des fenêtres, etc. Il est à noter que J.J.P. Staudinger était le fils d'Hermann Staudinger qui a émis l'hypothèse de la macromolécule en 1920.

En 1955, Solt [56] découvre qu'un IPN avec deux réseaux, l'un chargé positivement et l'autre négativement, produit une résine d'échange d'ions.

Le terme IPN fut introduit pour la première fois par J. R. Millar [44], qui étudia les homo-IPNs, là où les réseaux de polymères sont composés du polystyrène réticulé avec le divinylbenzène. Il prépara une série de ces IPNs en laissant le premier réseau du polystyrène réticulé absorber une quantité du mélange du monomère de styrène et de 50% de solution de DVB-Toluène, et polymérisa les monomères absorbés en présence du premier réseau. Il trouva une petite augmentation dans la densité du réseau résultant qui est défini comme IPN.

Shibayama et Suzuki [57], étudient les propriétés viscoélastiques de quelques homo-IPNs de Polystyrène préparés de la même manière que ceux de Millar, mais ils ne trouvent pratiquement pas de différence en densité entre le réseau Polystyrène contrôlé et l'IPN. Par contre, ils trouvent que la densité des enchevêtrements est plus grande dans l'IPN. Ils expliquent cette augmentation dans la densité d'enchevêtrement

par l'entrelacement due à la superposition des deux réseaux. Ils trouvent une augmentation du module d'élasticité, une diminution dans la tendance de gonflement, tandis que la T_g et les propriétés viscoélastiques dans la région de transition verre-caoutchouc n'ont pas vraiment changé.

Un grand nombre de nomenclatures d'IPNs a été introduit par la suite, un simple plan [58] est basé sur la morphologie, la topologie et la méthode de synthèse. Suivant ce plan, la majorité des exemples des S-IPNs sont des IPNs séquentiels. Ces réseaux sont formés par la méthode de gonflement décrite auparavant, c'est-à-dire, ils sont appelés séquentiels lorsqu'un réseau est entièrement polymérisé et réticulé tandis que l'autre est en solution réactive du deuxième monomère qui permet de gonfler le réseau I.

Depuis 1969, le concept d'IPNs contenant deux polymères, ou plus, chimiquement différents fut développé. Frisch et al. [59], ont produit un Latex IPN (LIPN) en mélangeant le polyuréthane avec un polyacrylate, synthétisés de deux manières différentes ; le polyacrylate réticulé par un processus de radical libre et le polyuréthane réticulé par un processus thermique.

Depuis et jusqu'en 1979, il y'avait eu environ 125 papiers écrits sur les IPNs. Aujourd'hui il y'a environ 400 documents édités chaque année sur ce type de matériau [61-74].

I.3.5 Applications :

Les mélanges de polymères sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie moderne. Ils représentent, en effet, l'un des secteurs les plus en croissance dans la science des matériaux polymères. Le principal intérêt de ces systèmes réside dans la possibilité de combiner en un seul matériau les principales caractéristiques des deux réseaux précurseurs. Par exemple, en associant le caractère élastomère du poly (éther vinylique) et la rigidité du polyacrylate ou du poly époxyde [60], on obtient un

matériau dur et flexible à la fois qui présente une bonne résistance aux chocs et aux rayures.

Comme déjà mentionné dans l'historique des IPNs, les homo-IPNs basés sur le styrène font d'excellents matériaux d'échange ionique pour des applications telles que la purification d'eau. Les homo-IPNs faits en PMMA sont employés en tant que dents artificielles. Des dents artificielles peuvent être faites de porcelaine ou polymères. Les polymères sont beaucoup plus durs que la porcelaine et résistent à l'ébrèchement. Un problème avec des polymères tels que PMMA réticulé est que certaines nourritures (comme l'huile de salade) peuvent plastifier le matériel, qui diminue sévèrement ses propriétés mécaniques [75-79].

Les IPNs trouvent un certain nombre d'applications commerciales. Celles-ci incluent les composés dentaires, des dents artificiels, des pneus, des tuyaux, fils et câbles, dispositifs médicaux, des vernis photosensibles, des cartes électroniques, libération contrôlée de médicaments, des lentilles de contact perméables.

La finition du bois emploie la technologie de réseaux interpénétrés de polymère (IPN) pour fournir la transparence, la protection et une application beaucoup plus facile dans un enduit porté par l'eau. Cette formule est conçue pour assurer une protection maximale contre le soleil, l'eau, le temps, le jet de mer et les produits chimiques.

I.4 Généralités sur les Cristaux Liquides et les systèmes PDLC:

I.4.1 Introduction :

L'étude des cristaux liquides (CL) en soit est très diversifiée et la compréhension des phénomènes physiques associés aux CL a attiré l'attention des physiciens pendant plusieurs décennies. Le travail de plusieurs chimistes a aussi été nécessaire pour créer

les cristaux liquides ainsi que les diverses matrices de polymère importantes pour les applications désirées.

L'étude des cristaux liquides débuta en 1850 lorsque W. Heinzl observa que la stéarine fondait en un liquide brumeux à 52 degrés celsius et devenait claire à 62.5 °C. Cette observation fut reprise en 1888 par Friedrich Reinitzer [80-81], un botaniste Autrichien, qui remarqua un phénomène similaire dans une substance organique s'apparentant au cholestérol. C'est seulement à partir de 1958, suivant un article de Glenn Brown dans *Chemical Reviews* que la recherche sur les cristaux liquides débuta officiellement [82-83]. En 1969, Meyer [84] proposa une structure de cristal liquide en gouttelettes dans lesquelles les molécules ont des orientations spécifiques. Plus tard cette année, Dubois-Violette et Parodi [85] publièrent un article théorique sur les énergies en jeu dans les différentes configurations de gouttelettes.

Il a cependant fallu attendre les années 70 pour que les premiers matériaux composites polymère/cristal liquide fassent leur apparition. Churchill et Shanks [86,87] proposèrent les premiers systèmes exhibant des propriétés électro-optiques, mais ces derniers n'étaient pas utilisables dans des configurations pratiques. C'est en 1981 que Ferguson [88] déposa un brevet faisant mention d'un nouvel effet électro-optique dans un système de cristal liquide dispersé dans une matrice de polymère (PDLC). En 1982, Craighead et al. [89], annonçaient un système diffusant créé à l'aide d'une membrane poreuse remplie de CL. Au repos, le système était très diffusant, mais lorsqu'un champ électrique était appliqué, la membrane devenait relativement transparente.

Doane et al. [90] Proposèrent en 1985 une méthode de création de films PDLC utilisant le principe de séparation de phases. Une colle époxy à deux composants était mélangée au cristal liquide pour former un mélange isotrope. Lorsque la colle durcit, le cristal liquide se sépare de la phase solide polymérique grandissante pour former des gouttelettes suspendues dans la matrice de polymère. Ce type d'échantillons possédait les mêmes propriétés de base que ceux faits par émulsion. Cependant, plusieurs différences subtiles ont pu être observées entre les deux méthodes. La complexité et la diversité de ces types de matériaux commençaient dès lors à apparaître.

Le procédé de séparation de phases dans les matériaux composites a rapidement permis de construire des systèmes photo-polymérisables [91]. Dans ces derniers, un laser est utilisé pour transférer de l'énergie à un complexe photo-initiateur qui transfère l'énergie du faisceau incident au monomère et déclenche une réaction en chaîne de polymérisation. Comme dans le cas précédent, le cristal liquide est choisi de sorte à ce qu'il ne soit pas soluble dans le polymère, le poussant à former des gouttelettes. À ce jour, l'étude des PDLC et des gouttelettes formées dans ces matériaux fait toujours l'objet de recherches avancées [92,93].

I.4.2 Définition :

Un cristal liquide est un état de la matière caractérisé par plusieurs états intermédiaires entre l'état cristallin, constitués d'atomes ou de molécules occupant une position fixe dans l'espace, où l'ordre est total et l'état liquide, où l'ordre est totalement absent [94-95].

Les cristaux liquides sont des molécules de grand axe moléculaire de type cyanobiphényle, généralement fortement polarisées. Les molécules représentatives d'un cristal liquide sont extrêmement nombreuses et il reste difficile de fixer une forme générique et des propriétés systématiques.

Elles sont généralement :

- ✓ D'une forme allongée, plus longue que large.
- ✓ Rigide en son cœur composé très courants des groupements aromatiques. Ils peuvent être isolés sous forme de bi ou ter phényles ou même de naphalènes. Le groupement central assure le lien entre les aromatiques, il est généralement rigide et polarisable.
- ✓ Flexible en ses extrémités. Les substituants externes peuvent avoir un effet stérique mais assurent plus largement un rôle donneur électronique.

I.4.3 Les différentes phases d'un cristal liquide :

Suivant les différents degrés d'organisation des molécules dans l'espace, différentes mésophases sont définies [96-100].

La phase nématique : qui est la moins ordonnée où les molécules ont simplement tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres, et présentant des défauts ressemblant à des fils (nematos en grec). Le grand axe des molécules s'oriente en moyenne le long d'une direction \mathbf{n} (ou $-\mathbf{n}$) sans ordre de position.

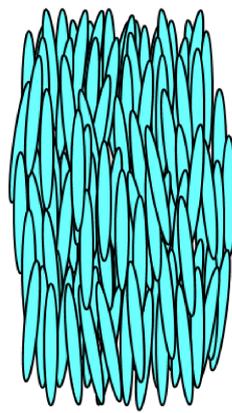


Figure I.3: Phase Nématique

La phase cholestérique : qui doit son nom à sa découverte dans des dérivés du cholestérol. Elle est faite d'un arrangement en hélice des molécules chirales. On la décrit comme un empilement continu de plans dans chacun desquels règne un ordre nématique. Friedel présentait la phase cholestérique comme une manière d'être spéciale de la phase nématique.

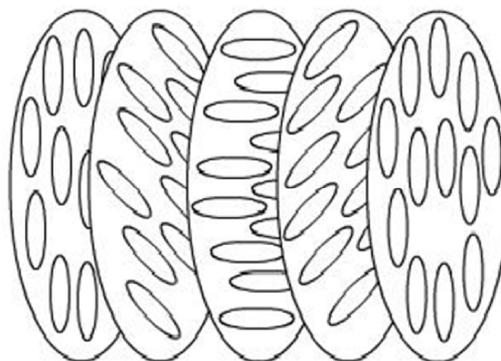


Figure I.4: Phase Cholestérique

La phase smectique : a été nommée ainsi à cause de propriétés mécaniques proches de celle d'un film savonneux (smectos en grec). Les molécules y sont alignées parallèlement les unes aux autres mais en étant regroupées en couches parallèles régulièrement espacées. L'axe des molécules s'oriente en moyenne le long d'une direction \mathbf{n} (ou $-\mathbf{n}$) sans ordre de position mais cette fois-ci à l'intérieur de plans parallèles.

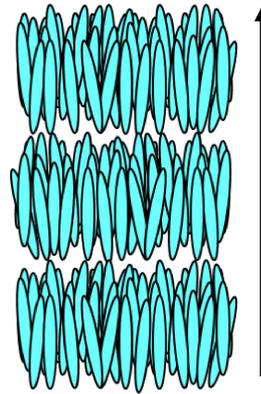


Figure I.5: Phase Smectique A

La phase isotrope : les grands axes des molécules ne présentent aucune direction particulière dans l'espace. Cette absence de direction préférentielle est caractéristique de l'état liquide.

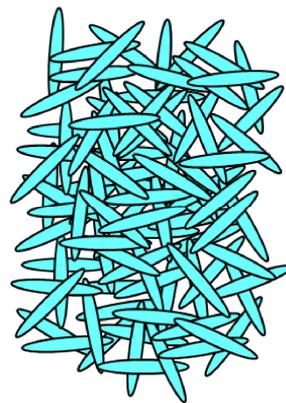


Figure I-6: Phase Isotrope

A côté de ces molécules de faible masse molaire, on rencontre aussi une seconde grande famille de cristal liquide : les polymères cristaux liquides [101]. Ils sont en général de deux types : ou la partie mésogène est incluse dans la chaîne principale

linéaire d'un polymère ou il s'agit d'un polymère branché avec la partie mésogène. Les espaceurs entre la chaîne principale et les groupes pendants sont assez souples pour permettre l'organisation de mésophases.

I.4.4 Les grandeurs caractéristiques d'une phase cristal liquide

Les cristaux liquides ont une géométrie et une nature particulière, les mésophases présentent des propriétés physiques anisotropes qui sont évaluées par les grandeurs caractéristiques décrites dans la suite. Seul le cas de la phase nématique a été considéré.

I.4.4.1 La biréfringence : anisotropie des indices de réfraction

Considérons une gouttelette de cristal liquide nématique orientée suivant le directeur \vec{a} . La biréfringence [102] est définie par $\Delta n = n_e - n_o$ où n_e et n_o sont les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire moyens de la mésophase définis sur la figure I.7.

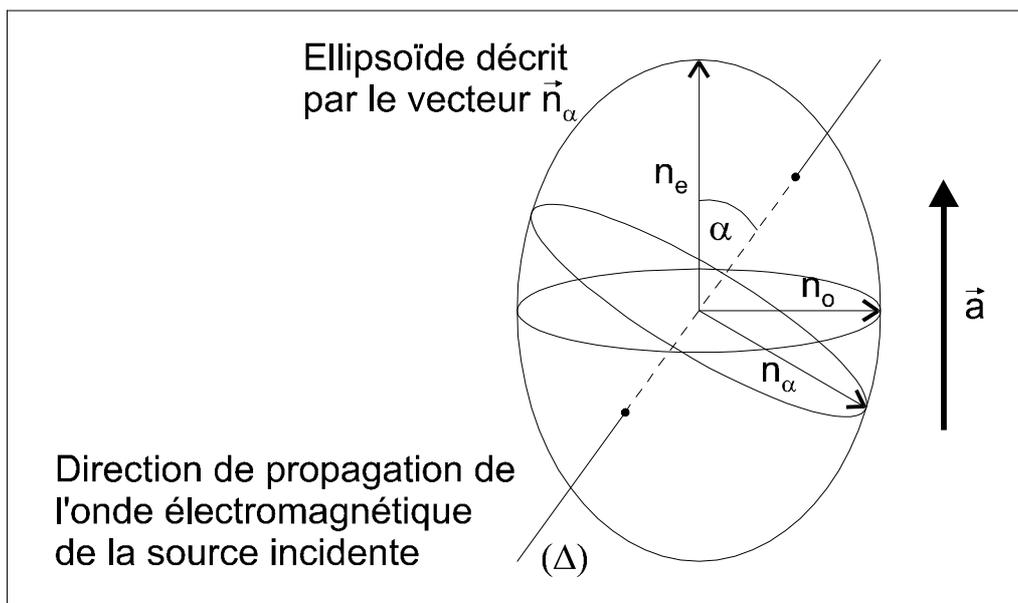


Figure I.7 : Modèle de l'indice de réfraction moyen n d'une gouttelette de cristaux liquides

La figure I.7 schématise l'indice de réfraction moyen n de la gouttelette du cristal liquide (phase nématique) vu par l'onde lumineuse Δ qui est inclinée d'un angle α par rapport à la direction privilégiée a de la gouttelette. La valeur de n est donnée par [104,105] :

$$n_{\alpha} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \sin^2 \alpha + n_o^2 \cos^2 \alpha}} \quad (\text{I.5})$$

Une variation typique [103] des valeurs de n_e et n_o avec la température est représentée par la figure I.8 où Δn est positive ou nulle. La biréfringence peut être également négative et sa valeur, pour la plupart des molécules de type cyanobiphényle dans l'état nématique, est comprise entre 0.05 et 0.3.

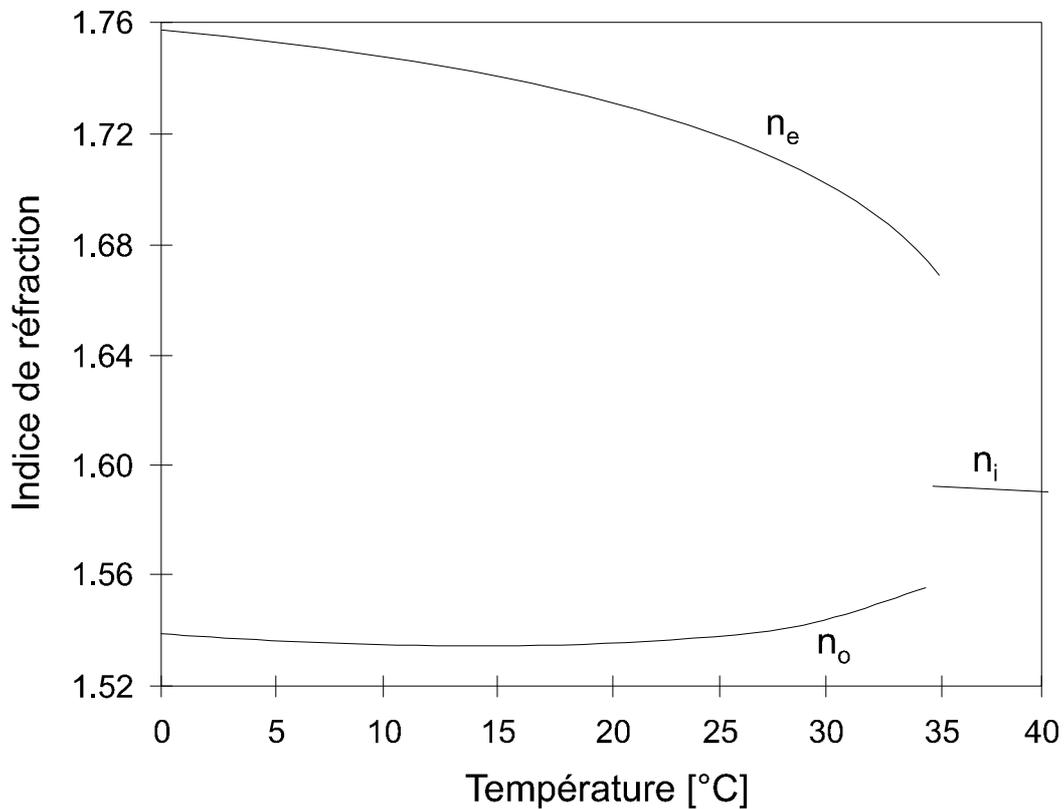


Figure I.8 : Dépendance des indices de réfraction n_e et n_o pour le cristal liquide 5CB avec la température ($\lambda=589\text{nm}$) [103].

1.4.4.1 L'anisotropie diélectrique :

L'anisotropie diélectrique [103] évalue la facilité et la façon qu'a une molécule à s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Elle est décrite $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ où ϵ_{\parallel} et ϵ_{\perp} sont

les permittivités moyennes mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique de la mésophase. Si $\Delta\epsilon$ est positive (cas des cyanobiphenyles) les molécules s'orientent parallèlement au champ appliqué et pour des valeurs négatives s'alignent selon la normale au champ. Aux basses fréquences, la composante ϵ_{\perp} peut être fortement influencée par le champ électrique. Il est alors possible d'observer un changement de signe de l'anisotropie diélectrique [106-107]. Ces comportements dépendant de la fréquence sont en particulier utilisés pour étudier la relaxation des cristaux liquides (mesures diélectriques).

Le couplage de l'anisotropie optique et diélectrique destine les cristaux liquides à de nombreuses applications électro-optiques. Ces propriétés sont également très développées dans des milieux confinés tels que les composites polymères / cristaux liquides.

I.4.5 Les systèmes PDLC :

I.4.5.1 Définitions :

Les PDLC sont des matériaux électro-optiques relativement nouveaux. Ce sont des matériaux hétérogènes constitués d'une dispersion de microgouttelettes de cristal liquide dans une matrice de polymère solide et plus ou moins flexible [108]. Ces matériaux présentent un intérêt considérable grâce à leurs propriétés électro-optiques. Ils peuvent en effet commuter entre un état opaque fortement diffusif (état off) et un état transparent (état on) après application d'un champ électrique [109].

Les systèmes PDLC qui sont toujours étudiés pour maintes applications (valves optiques, affichage, fenêtres commutables, polariseurs, filtres optiques, holographie,...etc.) comportent plusieurs avantages tels la facilité de fabrication, la facilité d'utilisation à grande échelle, la stabilité, la vitesse de leur temps de réponse et le fait de ne pas nécessiter l'emploi de polariseurs qui absorbent près de la moitié de la lumière incidente.

L'opacité (ou la transparence) d'un film PDLC est reliée aux indices de réfraction du polymère et du cristal liquide : lorsque les deux indices concordent, il en résulte de la transparence. Les gouttelettes de cristaux liquides sont anisotropes et ont ainsi des indices de réfraction différents selon qu'on les mesure parallèlement (indice de réfraction extraordinaire n_e) ou perpendiculairement (indice de réfraction ordinaire n_o) à l'axe directeur nématique. Notons que généralement n_e est d'environ 1,7 tandis que n_o et n_m , ce dernier étant l'indice de réfraction du polymère, sont environ 1,5. La matrice de polymères est choisie généralement en vue d'avoir un indice de réfraction le plus près possible de n_o . Il peut être bon de mentionner que les indices de réfraction du cristal liquide ainsi que du polymère sont dépendants de la température : l'indice de réfraction ordinaire du cristal liquide, n_o augmente avec la température tandis que celui du polymère, n_m diminue lorsqu'on augmente la température. Par conséquent, il est impossible d'avoir une concordance parfaite entre les deux indices dans un grand intervalle de la température [110].

Dans l'exemple de cellule électro-optique représentée à la figure I.9, la configuration des gouttelettes est bipolaire et la cellule électro-optique fonctionne en mode dit « normal » (anisotropie diélectrique positive). Lorsqu'il n'y a pas de tension électrique appliquée (état OFF), les gouttelettes sont orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres et il y a donc des différences d'indices de réfraction qui occasionnent la diffusion : la cellule apparaît opaque. En pratique, les gouttelettes ne sont jamais parfaitement sphériques et c'est ce qui explique leur orientation aléatoire. Les gouttelettes étant légèrement allongées, les molécules de cristal liquide s'orientent dans le sens du plus grand axe sous la configuration bipolaire. Par contre, lorsqu'on applique un champ suffisamment élevé (état ON), l'axe directeur de chaque gouttelette s'aligne dans la même direction et ainsi l'indice de réfraction entre chaque gouttelette est le même et la cellule apparaît transparente (état ON : disparition de la diffusion). Notons que pour que le film de PDLC agisse au champ, il doit être placé entre deux plaques de verre, recouvertes d'un matériau conducteur appelé ITO (indium tin oxide). Il existe des systèmes passant de l'état opaque à l'état transparent (fonctionnement dit en mode normal), d'autres passant de l'état transparent à l'état opaque (fonctionnement dit en mode inverse), et des systèmes bistables qui passent d'un état transparent à un

état opaque et de cet état opaque à un état transparent sous l'effet d'une nouvelle stimulation électrique.

Les films de PDLC peuvent aussi servir comme polariseur. Ici, le cristal liquide doit par contre être préalablement orienté. En effet, lorsque n_o est équivalent à n_m , les composants de la lumière perpendiculaires à l'axe directeur passent à travers le film sans être affectés tandis que les autres sont fortement diffractés étant donné que les indices de réfraction ne concordent plus. Ainsi le film, en ne laissant passer que la lumière où les indices concordent, polarise la lumière incidente. On peut également citer l'utilisation des PDLC comme écran de visualisation.

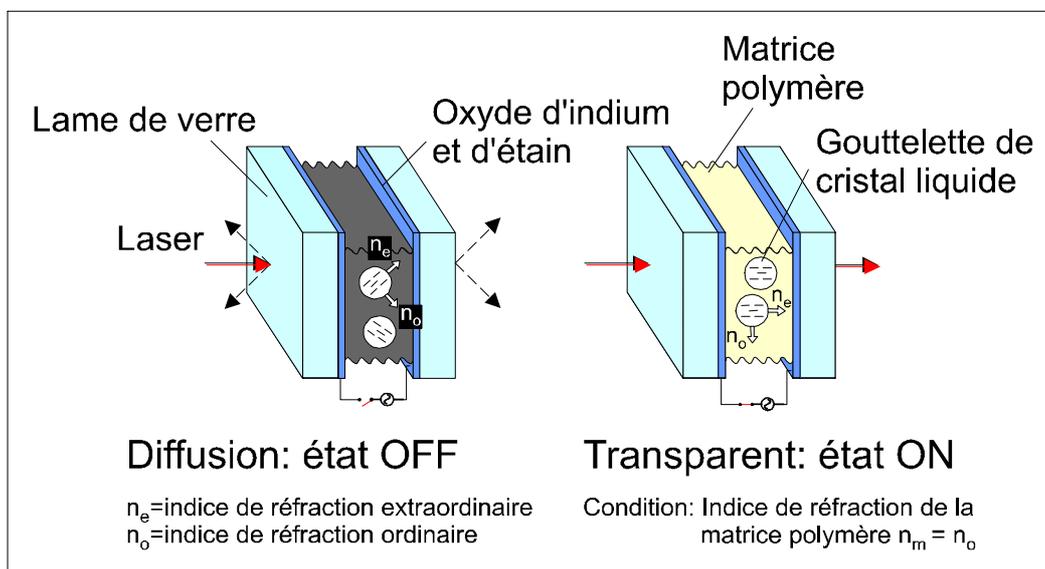


Figure I.9 : Principe de fonctionnement électro-optique d'une cellule PDLC en mode normal

1.4.5.2 Elaboration des matériaux PDLC :

L'encapsulation de cristaux liquides sous forme de gouttelettes dans une matrice de polymère permet de réaliser des afficheurs électro-diffusants connus sous le nom de polymer dispersed liquid crystal (PDLC). Ces composites constituent une nouvelle classe de matériaux électro-optiques qui suscite un grand intérêt en raison de leur fort potentiel d'applications dans des domaines variés, allant de l'afficheur à la fenêtre à opacité variable et sont d'une technologie plus simple que les afficheurs classiques à cristaux liquides. Leurs atouts reposent principalement sur un mode de fonctionnement

ne nécessitant pas l'emploi de polariseurs, leur bonne tenue mécanique, et la possibilité de réaliser des dispositifs flexibles

Ces matériaux électro-optiques sont réalisés à partir d'une quantité variable de cristal liquide de faible masse molaire et de polymère. Ils se présentent sous forme de films fins dont la morphologie est fonction de leur méthode de préparation. Il existe deux méthodes principales pour préparer ces composites dits PDLC : l'émulsion ou micro-encapsulation et la séparation de phases.

1.4.5.2.1 L'encapsulation :

L'émulsion [111-115] a été la première méthode utilisée pour l'élaboration de PDLC, elle consiste à disperser un cristal liquide dans un non solvant (exemple l'eau) contenant le polymère déjà formé et éventuellement un tensio-actif pour favoriser une dispersion du CL régulière. L'émulsion est ensuite appliquée sous forme d'un film, puis mise à sécher et laminé par un second substrat transparent. Le composite, formé après évaporation du solvant et laminage, présente une grande polydispersité au niveau de la taille des inclusions de cristal liquide. L'interconnexion des gouttelettes qui est souvent observée, peut réduire considérablement les performances électro-optiques du composite obtenu [112,116]. Pour cette raison, cette méthode est en léger recul au profit des techniques de séparation de phases qui offrent un meilleur contrôle de la taille des inclusions de mésogène.

Le principal avantage [114] de cette méthode est la dissolution faible du CL dans la matrice et son application simple aux grandes surfaces rigides ou souple comme la fabrication de grandes enseignes lumineuses.

1.4.5.2.2 La Séparation de phases ou démixtion :

Contrairement à la préparation par émulsion, la méthode par séparation de phases [103] a comme point de départ un mélange initialement homogène du cristal liquide avec un polymère ou un monomère; elle consiste, en premier lieu, à préparer un mélange homogène composé d'une part de cristal liquide de bas poids moléculaire et d'autre part d'un pré-polymère ou d'un polymère [116]. La seconde étape consiste à induire un processus de démixtion qui conduira à ségréguer le mésogène en

microgouttelettes, soit par polymérisation PIPS [117-118]. (polymerization induced phase separation), soit par variation de la température TIPS [119] (thermally induced phase separation), soit enfin par évaporation d'un solvant SIPS (solvent induced phase separation). La structure macromoléculaire s'édifie autour des inclusions, puis les figes dans une morphologie donnée. La taille des gouttelettes peut être monodisperse et avoir un diamètre compris entre 0,01 et 40 micromètre. Pour les systèmes d'affichage, ce diamètre doit être de l'ordre de 0,03 à 3 micromètres, alors que les filtres IR notamment, il doit être supérieur à 25 micromètres [116].

La séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS

Dans ce cas de figure, le polymère et le cristal liquide sont miscibles en présence d'un solvant organique commun. La solution ternaire de ces constituants devient homogène après l'ajout d'une quantité suffisante du solvant. L'évaporation de celui-ci conduit à la démixtion du CL sous forme de gouttes. La morphologie des films obtenus dépend de nombreux paramètres : la nature et la concentration du CL et du polymère, la nature du solvant et la vitesse d'évaporation.

J. L. West [116] a dissous le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le cristal liquide E7 dans le chloroforme et a montré que plus le temps d'évaporation du solvant est court, plus la taille des domaines séparés de CL, sont petits. Plus tard, dans une étude électro-optique, B. K. Kim et al. [120] confirment cette observation pour le même cristal liquide mélangé avec du polystyrène. Ils analysent également au microscope électronique la variation de la morphologie avec la fraction en CL. Pour une concentration inférieure à 50%, ils observent des gouttes de CL sphériques non connectées. En augmentant la proportion en CL, les gouttes grossissent et s'allongent pour former des domaines de CL larges séparés par une fine paroi de polymère.

Dans un autre article [121], le mélange PMMA/CL a été étudié pour différentes masses molaires du polymère. Ils mettent ainsi en évidence une diminution de la taille des gouttes avec une augmentation de la masse du polymère. Ils attribuent ce phénomène à une élévation de la viscosité du milieu avec la masse du polymère.

En général, la préparation d'échantillons à partir de la méthode SIPS est combinée avec la méthode TIPS.

La séparation de phases induite par la température TIPS

Cette méthode est utilisée le plus souvent pour les polymères thermoplastiques qui sont miscibles uniquement à haute température avec le cristal liquide. La solution isotrope des deux constituants est obtenue cette fois-ci par chauffage. Le refroidissement du mélange homogène conduit alors à la séparation de phases entre le polymère et le cristal liquide sous forme de gouttes. Un refroidissement rapide entraîne la formation de petites gouttes, les grandes particules n'ont pas le temps suffisant de se former. Par conséquent, la taille des gouttelettes et la vitesse de refroidissement sont inversement proportionnelles.

J. L. Koenig et al. [113] ont suivi la croissance des gouttes de CL pour le système Polybutylméthacrylate/E7. Ils observent que le rayon moyen R des gouttes augmente en fonction du temps avec une diminution du nombre des particules et obéit à la loi temporelle $R^3(t) = R^3(0) + K \cdot t$.

Auparavant, Y. Hirai et al. [122] avaient observé par microscopie optique le refroidissement d'un mélange de pré-polymère/monomère acryliques avec un CL. Pour une proportion en masse 40/60 de la solution, la formation des gouttes est immédiate, leur taille est régulière et déjà fixée. A partir d'une concentration en CL de 70%, la croissance des gouttes est très lente et la taille moyenne est fortement dispersée. Dans cet exemple, la proportion en CL gouverne le diamètre des gouttes mais également la dispersion de la taille.

Comme dans le mode de préparation SIPS, la nature des constituants (masse du polymère, interaction intermoléculaire) influence aussi la morphologie du PDLC. Mais les inconvénients majeurs de la méthode TIPS est la dissolution à froid d'une quantité non négligeable du CL dans la matrice polymère et la faible stabilité thermique du composite.

La séparation de phases induite par polymérisation PIPS

La séparation de phase est induite par la polymérisation de monomère soit par réaction en chaîne soit par polycondensation. Un cristal liquide de bas poids moléculaire est tout d'abord dissous dans la solution de monomères et/ou de polymères. La polymérisation est ensuite amorcée soit par voie thermique, photochimique, ou encore par bombardement électronique [123-124]. Lors de l'avancement de la réaction, la solubilité [116,118] entre le cristal liquide et le polymère diminue jusqu'au passage de la barrière de miscibilité, donnant alors naissance à la séparation de phases qui conduit à la formation de microgouttelettes de mésogènes.

La séparation de phases peut se dérouler selon deux processus : par décomposition spinodale et/ou par nucléation de croissance. Plusieurs facteurs influent sur la taille des gouttelettes et la densité : la nature et la concentration des différents composants du mélange, mais aussi et surtout les conditions expérimentales de synthèse. Parmi les effets thermodynamiques, la température, par sa contribution tant à la cinétique de réaction qu'aux phénomènes de viscosité et de diffusion moléculaire, est l'un des paramètres majeurs. L'expérience a montré que plus la polymérisation est rapide, plus les inclusions sont de petites tailles [105]. Classiquement, la matrice polymère constitue la phase continue tandis que le mésogène est sous forme de dispersions : morphologie « swiss cheese ». Avec de fortes concentrations en mésogène, la phase continue peut être le cristal liquide dans lequel il y'a une dispersion de billes de polymère [125] ; le composite après polymérisation présente une morphologie dite « inverse ».

L'élaboration des composites polymères - cristaux liquides par PIPS permet une bonne maîtrise de la synthèse (polymérisation), ainsi que l'emploi d'un grand nombre de monomères et de cristaux liquides. Aussi cette technique est devenue l'un des modes de préparation de PDLC privilégié, en dépit de nombreuses conditions expérimentales qui la régissent. Pour obtenir à coup sûr des composites aux performances électro-optiques exploitables, il s'avère important de bien maîtriser les différents paramètres qui induisent la démixtion.

I.4.5.3 Applications des composites PDLC [125-132]:

Les applications des composites PDLC sont très variées. Dans le domaine optique, les vitrages à opacité contrôlée et les écrans de visualisation sont toujours les plus étudiés et prometteurs.

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.

En fonction de l'utilisation souhaitée on choisit le mode de fonctionnement du composé. Par exemple, dans le cas de stores extérieurs ou de partitions de bureau on préfère le mode normal (figure I.9). Par application d'un champ électrique la fenêtre passe d'un état opaque à un état transparent. Certains produits comme les pare brises, nécessitent un fonctionnement en mode inverse. Le PDLC est alors constitué le plus souvent d'un gel anisotrope en solution dans un CL dont le principe de fonctionnement a été expliqué antérieurement.

La surface de tels vitrages est importante et impose certaines contraintes qui sont un angle de vue important et une miscibilité faible du cristal liquide avec la matrice polymère afin de réduire le coût de fabrication.

Les écrans de visualisation

Cette application également très recherchée dans les composites polymères/cristaux liquides présente un cahier des charges plus exigeant.

En effet, ce type d'écran utilise 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. Donc la tension d'adressage doit être dans cet ordre de grandeur, c'est à dire très faible. D'autres contraintes sont la cadence vidéo qui exige des temps de réponse très courts (<50ms), les niveaux de teintes qui demandent une hystérésis très faible et le contraste important. Enfin toutes ces

propriétés doivent être constantes dans un large domaine de température autour de 20°C.

Les écrans de visualisation actuels utilisent les nématiques en hélice (cholestériques) qui nécessitent un traitement de la surface des électrodes et l'emploi de polariseurs. Ce qui n'est pas le cas dans les PDLC qui présentent l'avantage d'être une technologie plus simple. La commercialisation à grande échelle de ces composites est possible mais nécessite encore l'amélioration de l'angle de vue, la technique de préparation et l'amélioration de la matrice de polymère servant comme support.

I.5 Approches théoriques des mélanges de polymères et de cristaux liquides

I.5.1 Equilibre thermodynamique isotrope-isotrope

I.5.1.1 Le modèle de réseau de Flory :

Dans le but d'analyser les diagrammes de phases des mélanges de polymères et de cristaux liquides, il est nécessaire dans un premier temps de caractériser leur équilibre thermodynamique dans l'état isotrope. Il est possible de définir l'enthalpie libre de mélange ΔG_m de deux composés isotropes à partir de l'énergie de Gibbs G . Suite à ce résultat, Flory et Huggins ont indépendamment développé une théorie [133] pour un mélange d'un soluté et d'un solvant basée sur un modèle de réseau (Simple Lattice Model) et schématisée sur la figure I.10.

Cette théorie répartit les molécules de solvant et de soluté dans un nombre de site N_T d'un réseau et dénombre tous les arrangements possibles. Les mêmes auteurs ont reconsidéré ce modèle avec une solution macromoléculaire, où le motif du polymère occupe un élément de volume équivalent à celui du soluté, en fixant les hypothèses suivantes : d'une part chaque segment du polymère occupe un site du réseau et d'autre part l'unité de répétition du solvant et celle du polymère ont le même volume molaire.

L'énergie libre de l'ensemble du réseau, notée G , constitué par N_T sites, pour un mélange polymère/solvant prend alors la forme suivante :

$$\frac{G}{k_B T} = N_T \left(\frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \right) = N_T g \quad (\text{I.6})$$

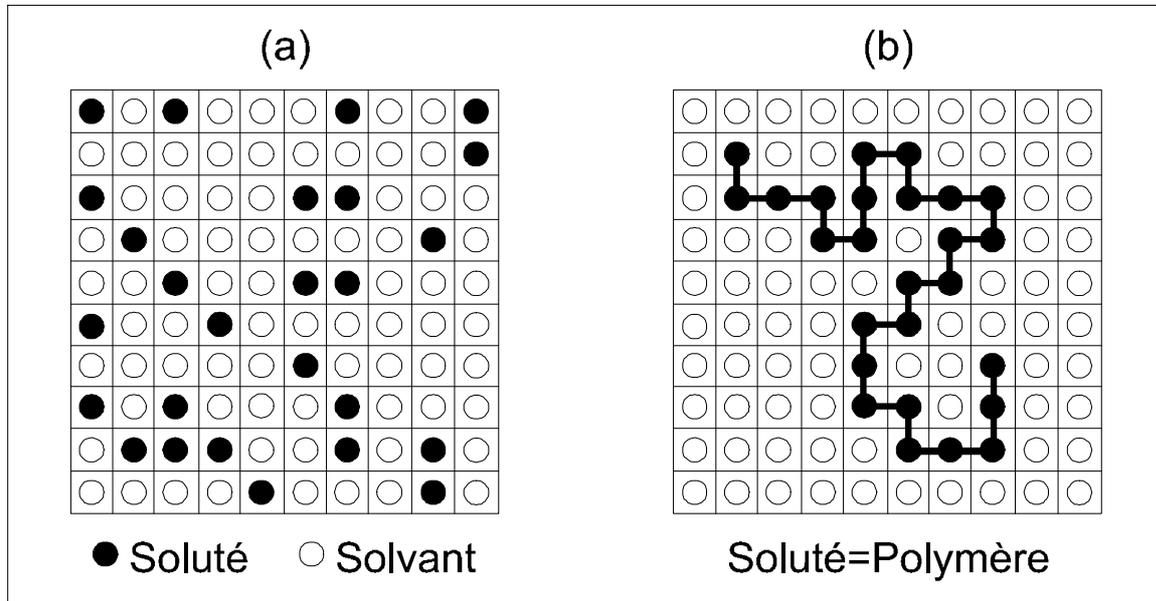


Figure I.10 : Représentation schématique de différents systèmes binaires soluté-solvant : a) soluté=molécules de faible volume molaire ; b) soluté=polymère.

Où g : densité d'énergie libre, ou énergie libre G par site du réseau

r_1 est le nombre de sites occupés par une molécule de cristal liquide et r_2 le nombre de segments statistiques ou le nombre de sites occupés par une chaîne de polymère. φ_1 et φ_2 sont les fractions volumiques des constituants 1 et 2 respectivement, données par

$$\varphi_1 = \frac{n_1 r_1}{n} \quad \text{et} \quad \varphi_2 = \frac{n_2 r_2}{n} \quad \text{et} \quad n = n_1 r_1 + n_2 r_2. \quad n_1 \text{ et } n_2 \text{ sont le nombre des molécules du CL et du polymère.}$$

T est la température

k_B correspond à la constante de Boltzmann

Les deux premiers termes de l'équation représentent l'entropie de mélange ΔS_m d'une solution macromoléculaire athermique (aucune interaction intermoléculaire ou $\Delta H_m=0$). Sa valeur sera d'autant plus faible que le degré de polymérisation est élevé.

Les polymères de taille importante conduisent fréquemment à la démixtion des mélanges polymère/solvant.

χ est le paramètre d'interaction du couple polymère/solvant. Il peut être décrit comme étant la combinaison d'une composante entropique χ_S à la chaleur de mélange et d'une contribution enthalpique χ_H :

$$\chi = \chi_S + \chi_H \quad (\text{I.7})$$

χ_S est représentative de l'entropie d'excès. Cette constante est généralement notée A. Dans le cas d'un système non polaire sa valeur est fixée entre 0.3 et 0.4.

χ_H peut être évaluée à partir des paramètres de solubilité du polymère δ_2 et du solvant δ_1 et du volume molaire V_1 de ce dernier par $\chi_H = \frac{V_1}{RT}(\delta_2 - \delta_1)^2$.

La miscibilité du système est d'autant plus grande que la valeur du terme $(\delta_2 - \delta_1)^2$ est faible. Ce paramètre situe donc la qualité du solvant au polymère considéré. On définit ainsi la constante $B = \frac{V_1}{R}(\delta_2 - \delta_1)^2$ d'où l'équation utilisée dans la théorie de Flory :

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (\text{I.8})$$

Mais un des défauts majeurs de la théorie de Flory-Huggins est l'expression du paramètre d'interaction qui en réalité n'est pas toujours aussi simple. D'autres équations [134-136] ont été proposées à partir de résultats expérimentaux :

$$\chi = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (\text{I.9})$$

et

$$\chi = \left(A + \frac{B}{T} + C \ln T \right) (1 + D \varphi_s + E \varphi_s^2) \quad (\text{I.10})$$

Les théories utilisant ces équations permettent d'améliorer la compréhension de certains comportements tels que la forme du diagramme LCST (discutée par la suite), qui est difficile à expliquer dans le cas de l'expression simple proposée par Flory et

Huggins. Cependant ces théories nécessitent la connaissance de propriétés caractéristiques des composants purs (reliées aux constantes A, B, C, D et E) dont la plupart sont parfois inconnues ou difficiles à évaluer. Souvent, la simple théorie de Flory modifiée est utilisée pour décrire l'état thermodynamique des systèmes.

1.5.1.2 Diagramme de phases : exemples et description

La plupart des diagrammes de phases observés à partir de mélanges de deux composés liquides présentent des comportements LCST ou UCST.

Dans notre étude les diagrammes de phases rencontrés sont de types UCST. A l'aide de la figure I.11 [137], nous allons décrire successivement les trois caractéristiques principales d'un diagramme de phases pour un mélange binaire, qui sont :

La courbe binodale, appelée encore courbe de coexistence ou lieu des points de trouble, représentée par un trait plein, qui sépare le domaine monophasique du domaine biphasique.

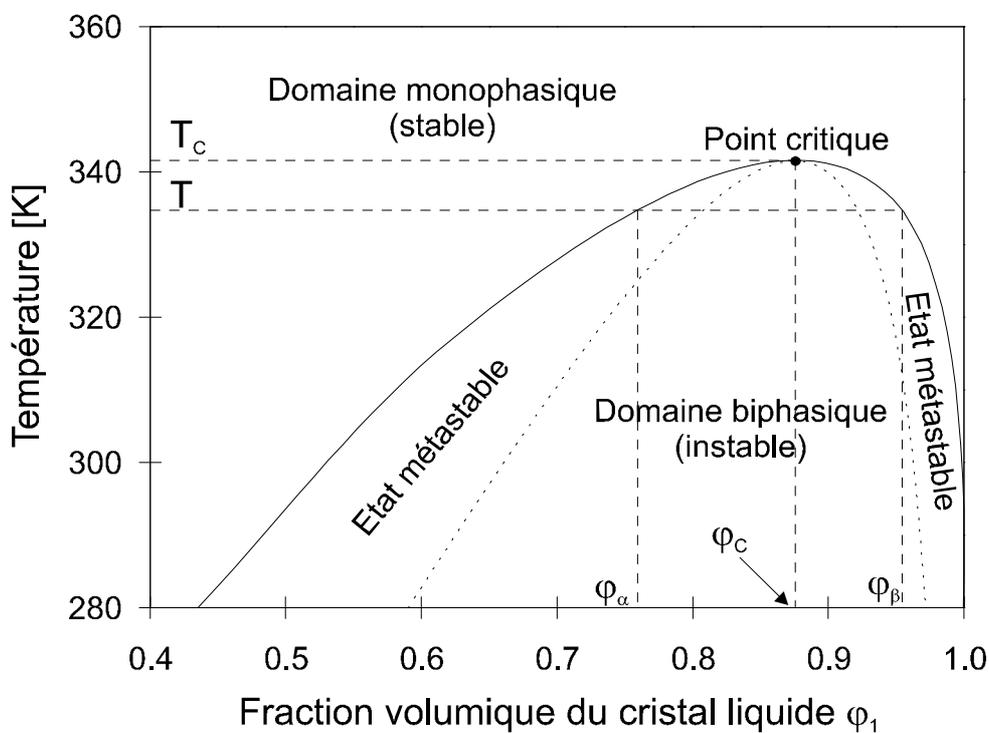


Figure I.11 : Exemple d'un diagramme de phases de type UCST modélisé pour un mélange polymère linéaire / solvant où les deux espèces sont isotropes. Le trait plein représente la binodale et les pointillés correspondent à la spinodale.

Cette courbe peut être déterminée par voie expérimentale et donne la composition des phases coexistantes (α) et (β) à l'équilibre pour les composés 1 et 2 et est définie par :

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} \quad (I.11)$$

$$\mu_2^{(\alpha)} = \mu_2^{(\beta)} \quad (I.12)$$

Où μ_1 et μ_2 sont les potentiels chimiques du composé 1 et 2

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T} \quad \text{et} \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{n_1, P, T} \quad (I.13), (I.14)$$

Où après dérivation de l'énergie libre G décrite par l'équation (I.6)

$$\frac{\mu_1}{k_B T} = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{r_1}{r_2} \right) \varphi_2 + \chi r_1 \varphi_2^2 \quad (I.15)$$

$$\frac{\mu_2}{k_B T} = \ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{r_2}{r_1} \right) \varphi_1 + \chi r_2 \varphi_1^2 \quad (I.16)$$

La courbe spinodale, tracée en trait pointillé, qui délimite les états stable et instable du système est donnée par l'équation :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_2^2} \right)_{P, T} = 0 \quad (I.17)$$

Le domaine situé en dessous de la spinodale est le régime instable, dans lequel la séparation de phases est spontanée. Ce processus de démixtion est appelé la décomposition spinodale (SD) et fournit le plus souvent des particules de taille uniforme et interconnectées au cours de la séparation [138-139].

Le régime se trouvant entre la courbe binodale et spinodale est appelé région métastable. Si on place le système dans ce domaine, la séparation de phases est gouvernée par le mécanisme de nucléation et croissance [140] (Nucleation and Growth NG). La démixtion dépend alors de l'importance des fluctuations de concentration pour le mélange et se produit par la croissance et la dissolution simultanées de noyaux. La morphologie observée durant le processus se présente sous forme de particules non-connectées.

La courbe binodale représente donc l'équilibre thermodynamique alors que la spinodale indique seulement les différents mécanismes de séparation. Ces deux courbes coïncident en un point commun dit le point critique.

Le point critique C de coordonnées (χ_C, T_C) . Après la résolution des équations

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_2^2} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial \phi_2^3} \right)_{P,T} = 0 \quad (\text{I.18})$$

On obtient l'expression de la composition critique ϕ_C et le paramètre d'interaction critique χ_C :

$$\phi_C = \frac{\sqrt{r_2}}{\sqrt{r_1} + \sqrt{r_2}} \quad (\text{I.19})$$

$$\chi_C = \left(\frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)^2 \quad (\text{I.20})$$

1.5.1.3 Modélisation de la transition isotrope-isotrope

Comme dans notre étude, le calcul des courbes pour un diagramme de phases est souvent réalisé en ajustant la valeur du paramètre d'interaction χ . La démarche est la suivante :

- Dans le cas où le diagramme montre un point critique, l'équation (I.8) appliquée à la température T_C (lue sur le diagramme) mène à l'expression de la contribution

enthalpique du paramètre d'interaction $\frac{B}{T} = \frac{(\chi_c - A)T_c}{T}$ où les constantes A et χ_c sont encore inconnues.

- En supposant que l'espèce de faible masse molaire possède une seule unité de répétition, c'est à dire $r_1 = 1$, on reporte la valeur expérimentale de la composition critique φ_c dans l'équation (I.19) pour parvenir à la valeur du nombre de segments r_2 . En utilisant l'égalité (I.20) on parvient à la valeur de χ_c .

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

$$\chi = A + (\chi_c - A) \frac{T_c}{T} \quad (\text{I.21})$$

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 (β) et l'autre pauvre en cette espèce (α) et chacune vérifie une expression donnée par l'équation (I.15). La détermination du paramètre d'interaction est alors effectuée en utilisant dans ces deux expressions les compositions φ_α et φ_β lues sur le diagramme de phases expérimental et en ajustant le paramètre d'interaction par le choix de la valeur A telle que l'égalité (I.11) est vérifiée. L'application répétée de cette procédure à la fois en fonction de la température et des compositions φ_α et φ_β 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.

Connaissant la valeur de la constante A, on parvient au tracé de la spinodale $T_S = f(\varphi_1, \varphi_2)$ définie par l'égalité (I.17) pour les différentes constantes déjà discutées:

$$T_S = 2 (\chi_c - A) T_c \left(\frac{1}{r_1 \varphi_1} + \frac{1}{r_2 \varphi_2} - 2A \right)^{-1} \quad (\text{I.22})$$

La théorie et la démarche décrites peuvent également être appliquées pour la transition isotrope-isotrope entre un cristal liquide de faible masse molaire dans l'état

isotrope et un polymère linéaire amorphe. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons au cas unique de mélanges polymère/CL.

I.5.2 Transition nématique-isotrope

I.5.2.1 Cas du CL seul : le modèle d'ordre nématique de Maier-Saupe

La théorie de Maier-Saupe [141] considère un ensemble de molécules mésogènes en forme de bâtonnet dont les axes forment des angles θ avec un axe de référence Oz. Après un calcul statistique en fonction de l'angle θ , le comportement thermodynamique des molécules dans l'état nématique ou isotrope est décrit par la densité d'énergie libre :

$$\frac{g}{k_B T} = \left(-\ln Z + \frac{\nu S^2}{2} \right) \quad (\text{I.23})$$

ν est le paramètre d'interaction quadripolaire en phase nématique dû aux seules forces de Van der Waals et est inversement proportionnel à la température T :

$$\nu = 4.54 \frac{T_{NI}}{T} \quad (\text{I.24})$$

Où T_{NI} est la température de la transition nématique-isotrope du cristal liquide pur

$S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$, représente le paramètre d'ordre nématique et s'annule dans la phase isotrope. Dans l'équation (I.23), la fonction de partition appelée Z est définie par :

$$Z = \int_0^1 \exp \frac{m}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) d \cos \theta \quad (\text{I.25})$$

Le terme m est déterminé au minimum de l'énergie par rapport au paramètre d'ordre S, il est défini comme paramètre représentant le potentiel d'interaction nématique.

$$m = \varphi \nu S \quad (\text{I.26})$$

I.5.2.2 Mélange polymère linéaire/CL : travaux et théories

L'étude de la transition nématique-isotrope pour un mélange composé d'un polymère amorphe et d'un cristal liquide à l'aide de la simple théorie de Flory-

Huggins ne suffit pas. Dans le but d'une meilleure compréhension de la séparation de phases de tels mélanges, de nombreux travaux et théories ont été et sont encore développés.

L'une des premières études sur le comportement de phase entre des polymères linéaires et des solvants nématiques a été publiée par B. Kronberg et al. [142]. Ils se sont intéressés à l'analyse de la courbure des binodales, obtenues par chauffage et refroidissement pour des mélanges d'un CL (p-éthoxy benzylidène-p-n-butylaniline, EBBA) et d'un soluté isotrope en faible concentration (inférieures à 15%). Ils ont choisi comme soluté le polystyrène (PS) et le polyoxyde d'éthylène (POE) pour des masses molaires de valeurs variées. Les auteurs ont analysé la forme de la courbure selon la nature et la composition du soluté à l'aide d'une théorie simple : la partie isotrope du potentiel chimique est fournie par le modèle de Flory-Huggins et la contribution nématique est reliée à la température de la transition nématique-isotrope du cristal liquide pur. Ils introduisent alors deux paramètres d'interactions de Flory-Huggins χ_I et χ_N , qui évaluent l'interaction entre les chaînes de polymère et le CL respectivement dans son état isotrope et nématique.

En considérant les travaux de B. Kronberg et al., Dubault et al. qui ont étudié des systèmes analogues (POE, PS/EBBA) avec également un autre CL (PS/PAA où PAA est le paraazoxyanisole), pour des domaines de température et de composition plus larges, ils montrent [143] que les régions biphasiques sont élargies par rapport à celles observées dans le cas du CL seul et que leur taille augmente avec la masse molaire du polymère.

M. Ballauf [144-146] a examiné des mélanges de cristaux liquides nématiques avec des polymères isotropes. En utilisant le modèle de réseau de Flory, il assimile les molécules CL à des bâtonnets et les répartit avec les segments du polymère sur les sites du réseau [145]. De plus, il traite les interactions anisotropes entre les molécules mésogènes en ajoutant un facteur supplémentaire dans la fonction de partition à la théorie de Flory. A l'aide de ce modèle, il trace des diagrammes de phases constitués des phases coexistantes isotrope-isotrope et isotrope-nématique. Dans le cas où le pouvoir du solvant du CL est assez faible [146], c'est à dire pour des interactions

nématiques faibles, il montre que la démixtion isotrope-isotrope a lieu dans la phase isotrope suivie par un point triple. En dessous de ce point triple, constitué de deux phases isotropes et d'une phase nématique, coexistent une phase nématique avec une phase isotrope riche en polymère. Les résultats théoriques de M. Ballauf montrent comme dans les études de A. Dubault et al. un élargissement du domaine biphasique avec la longueur de chaîne du composé polymère. Toutefois l'accord avec certains diagrammes de phases expérimentaux est semi-quantitatif.

F. Brochard fut la première à développer une théorie basée sur une combinaison de la théorie de Flory-Huggins, terme au mélange isotrope-isotrope, et du modèle de Maier-Saupe décrivant la transition nématique. Elle applique ce formalisme au mélange de polymères non nématogènes avec des cristaux liquides de faibles masses molaires [147] et le généralise plus tard au cas de mélange avec des polymères cristal liquide à chaînes latérales [148]. Il construit à partir de cette théorie et en changeant la longueur des chaînes polymères une grande variété de diagrammes de phases.

Depuis, de nombreux auteurs ont étendu cette théorie pour l'interprétation de diagrammes de phases expérimentaux de PDLC obtenus par microscopie optique, diffusion de la lumière et calorimétrie différentielle à balayage [149-155].

La modélisation de nos résultats expérimentaux est basée comme précédemment sur l'écriture de la densité de l'énergie libre totale g par la somme d'un terme de mélange isotrope-isotrope $g^{(I)}$ (Flory-Huggins) et d'un terme de transition nématique $g^{(N)}$ (Maier-Saupe):

$$g = g^{(I)} + g^{(N)} \quad (\text{I.27})$$

$$\text{avec } \frac{g^{(I)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{I.28})$$

$$\text{et } \frac{g^{(N)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{r_1} \left(-\ln Z + \frac{v \varphi_1 S^2}{2} \right) \quad (\text{I.29})$$

On rappelle que φ_1 et φ_2 sont respectivement les fractions volumiques du cristal liquide et du polymère.

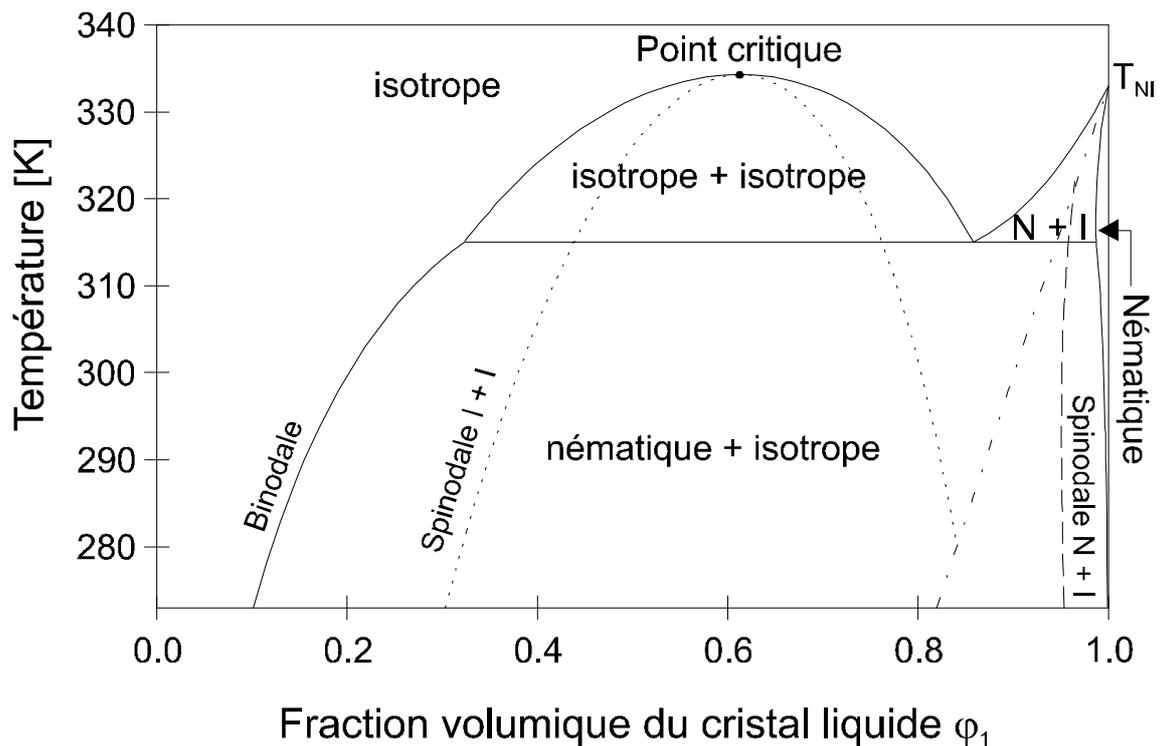


Figure I.12 : Diagramme de phases théorique « classique » pour un mélange polymère amorphe/cristal liquide.

La figure I.12 représente le diagramme de phases classique [156] d'un mélange polymère linéaire/CL calculé par ce modèle. On observe deux domaines biphasiques : une région notée (I+I) (pour isotrope+isotrope) suivie d'une région appelée (N+I) (pour nématique+isotrope) à des températures plus faibles. Dans la région (I+I), le cristal liquide est isotrope et dispersé dans le polymère amorphe. Seul le terme isotrope $g^{(I)}$ (I.28) qui dépend de la théorie de Flory-Huggins est suffisant pour décrire le comportement thermodynamique du mélange. La méthode pour calculer la courbe de coexistence (I+I)-(I) (en trait plein) et la spinodale correspondante (pointillé) est alors identique à celle discutée dans la modélisation de la transition isotrope-isotrope et les potentiels chimiques des deux espèces dans les phases (α) riche en polymère et (β) riche en CL vérifient :

$$\mu_1^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_1^{(I)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{I.30})$$

$$\mu_2^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_2^{(I)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{I.31})$$

Si le mélange est refroidi dans la région (N+I), sa densité d'énergie libre est exprimée par (I.27) et il est nécessaire d'ajouter une contribution nématique $\mu^{(N)}$ aux potentiels chimiques des deux composés définis à partir du terme de transition nématique $g^{(N)}$:

$$\frac{\mu_1^{(N)}}{k_B T} = \left(\frac{\partial g^{(N)}}{\partial \varphi_1} \right)_{\varphi_2, P, T} = -\ln Z + \frac{v \varphi_1^2 S^2}{2} \quad (\text{I.32})$$

$$\frac{\mu_2^{(N)}}{k_B T} = \left(\frac{\partial g^{(N)}}{\partial \varphi_2} \right)_{\varphi_1, P, T} = \frac{1}{2} \frac{r_2}{r_1} v \varphi_1^2 S^2 \quad (\text{I.33})$$

Il est alors possible de modéliser la courbe d'équilibre nématique-isotrope en ajustant également le paramètre d'interaction χ du terme entropique $f^{(I)}$ et les compositions des phases coexistantes (α) et (β) dans la nouvelle égalité :

$$\mu_1^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_1^{(I)}(\varphi_{1\beta}) + \mu_1^{(N)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{I.34})$$

$$\mu_2^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_2^{(I)}(\varphi_{1\beta}) + \mu_2^{(N)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{I.35})$$

En parallèle, sur la spinodale nématique-isotrope (représentée en pointillés), la dérivée seconde de la densité d'énergie libre $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \varphi_2^2} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial^2 g^{(N)}}{\partial \varphi_2^2} \right)_{P, T} + \left(\frac{\partial^2 g^{(I)}}{\partial \varphi_2^2} \right)_{P, T}$ s'annule et en se référant au calcul de la spinodale à l'équilibre isotrope-isotrope et à l'équation (I.22) on trace :

$$T_S = 2 (\chi_C - A) T_C \left(\frac{1}{r_1 \varphi_1} + \frac{1}{r_2 \varphi_2} - 2A - \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \ln Z \right)^{-1} \quad (\text{I.36})$$

La courbe représentée en trait mixte, située pour les concentrations riche en CL, donne la fraction volumique limite de cristal liquide, notée φ_{NI} , directement proportionnelle à la température :

$$\varphi_{NI} = \frac{T}{T_{NI}} \quad (\text{I.37})$$

Cette grandeur permet de déterminer la fraction volumique en CL, nécessaire pour la formation d'une phase nématique dans le mélange binaire. D'un point de vue théorique, pour $T \leq T_{NI}$, l'ordre nématique est observé dans la phase CL pure uniquement pour la valeur de la composition en CL φ_1 supérieure ou égale à φ_{NI} .

I.5.3 Cas où la matrice polymère est un réseau modèle :

I.5.3.1 Théorie de Flory-Rehner :

Un réseau tridimensionnel d'un polymère va gonfler au contact d'un solvant, de même que le solvant se mélange spontanément avec un polymère analogue pour former une solution polymérique ordinaire. Le gel gonflé a des propriétés élastiques. Au fur et à mesure que le solvant est absorbé par le polymère, la structure se détend progressivement. Les chaînes entre les points de réticulations sont ainsi poussées à adopter des configurations allongées. Une force élastique se développe alors en opposition au processus de gonflement. Au fur et à mesure que le polymère gonfle, cette force augmente et la force thermodynamique de mélange diminue.

À un certain point, les deux forces opposées deviennent égales et un état de gonflement à l'équilibre est alors atteint. A l'équilibre, le changement total de l'énergie libre ΔG est nul. Ainsi, en exprimant ΔG par la combinaison de l'énergie libre de mélange ($\Delta G_{mél}$) et de l'énergie libre d'élasticité ($\Delta G_{él}$), on aura à l'équilibre [133]:

$$\Delta G = \Delta G_{mél} + \Delta G_{él} \quad (I.38)$$

L'énergie libre de mélange peut être exprimée par la contribution de l'enthalpie de mélange $\Delta H_{mél}$ et l'entropie de mélange $\Delta S_{mél}$:

$$\Delta G_{mél} = \Delta H_{mél} - T\Delta S_{mél} \quad (I.39)$$

L'enthalpie de mélange peut être exprimée par :

$$\Delta H_{mél} = RT\chi_1 n_1 v_2 \quad (I.40)$$

Où :

R est la constante des gaz.

T est la température.

χ_1 est le paramètre d'interaction polymère/solvant de Flory.

n_1 est le nombre de moles de solvant.

v_2 est la fraction volumique du polymère.

L'entropie de mélange peut être déterminée à partir de l'équation (I.41) :

$$\Delta S_{mél} = -R(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (\text{I.41})$$

Où n_1 et n_2 sont respectivement le nombre de moles de solvant et de chaînes polymériques, et v_1 , v_2 les fractions volumiques correspondantes. Dans le cas d'un polymère réticulé, n_2 est égale à zéro. D'où l'équation (I.41) peut être écrite en remplaçant v_1 par $(1-v_2)$ et on aura :

$$\Delta S_{mél} = -R n_1 \ln (1 - v_2) \quad (\text{I.42})$$

L'énergie libre de mélange peut être maintenant écrite en regroupant les équations (I.38) ; (I.39) et (I.42) :

$$\Delta G_{mél} = RT (\chi_1 n_1 v_2 + n_1 \ln (1 - v)) \quad (\text{I.43})$$

D'autre part, l'énergie libre d'élasticité $\Delta G_{él}$ peut être exprimée par :

$$\Delta G_{él} = \Delta H_{él} - T\Delta S_{él} \quad (\text{I.44})$$

Où $\Delta H_{él}$ et $\Delta S_{él}$ correspondent respectivement au changement d'enthalpie et d'entropie durant la déformation des chaînes.

Dans le cas d'un réseau polymérique idéal, $\Delta H_{él}$ résultant de l'étirement ou de la courbure des liens est considérée comme négligeable. La seule contribution provient alors de la diminution de l'entropie de configuration des chaînes liées à une expansion du réseau polymérique. Ainsi, l'équation (I.44) se réduit à :

$$\Delta G_{él} = -T\Delta S_{él} \quad (\text{I.45})$$

Pour la condition d'un gonflement isotrope ($\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha_s$), l'énergie libre d'élasticité peut être exprimée par :

$$\Delta G_{el} = \frac{k_B T v_e}{2} (3\alpha_s^2 - 3 \ln \alpha_s^3) \quad (I.46)$$

Où v_e est le nombre effectif des chaînes dans le réseau, k_B est la constante de Boltzmann ($k = R/N$, où N est le nombre d'Avogadro) et α_s est le facteur de déformation linéaire du réseau polymérique due à un gonflement isotrope. $\alpha_s^3 = q$ où q est la capacité du gonflement et est égale au rapport V/V_0 des volumes des structures gonflées et non gonflées respectivement.

La théorie de Flory-Rehner fut le point de départ de nombreuses discussions et études de gonflement avec une grande variété de solvants, en particulier dans le domaine des cristaux liquides.

M. Ballauff [157] étendit la théorie de Flory-Rehner au gonflement des réseaux polymères dans des solvants nématiques à la fois dans leurs états mésomorphes et isotropes. Dans son nouveau modèle, M. Ballauff intègre dans la théorie de réseau de Flory des paramètres supplémentaires prenant en compte l'ordre du CL. En particulier, il calcule le degré de gonflement pour des réseaux de polystyrène immergés dans le cristal liquide nématique EBBA. Il vérifie également certaines hypothèses proposées par Flory et Rehner.

En se basant également sur les expressions modifiées de l'énergie libre de mélange et élastique, Warner et Wang [158] utilisent le modèle de Maier-Saupe pour prédire les diagrammes de phases pour des mélanges composés d'élastomères nématiques (groupements latéraux mésogènes) et de solvants standards. Plus tard [159], ils généralisent au cas de solvants nématiques et montrent que la modélisation devient très complexe.

H. M. J. Boots et al. simulent [160] la séparation de phases au cours de la formation d'un réseau isotrope en présence d'un cristal liquide de faible masse molaire. Dans un premier temps, pour formuler leur théorie, ils utilisent l'équation [161] de Dusek, qui

définit l'énergie libre élastique de Flory-Rehner en fonction de deux paramètres élastiques α et β indépendants :

$$\frac{f^{(e)}}{k_B T} = \frac{3\alpha}{2N_c} \varphi_0^{2/3} \left[\varphi_2^{1/3} - \varphi_2 \right] + \frac{\beta \varphi_2}{N_c} \ln \varphi_2 \quad (\text{I.47})$$

φ_0 est la fraction volumique du réseau de polymère dans l'état de référence (non gonflé).

En ajustant ces paramètres, ils proposent différentes expressions de l'énergie libre relatives à l'élasticité et le mode de polymérisation du système et tracent les diagrammes ternaires de conversion correspondante. Pour la première fois dans la littérature, ils montrent que l'élasticité du gel formé intervient dans la séparation de phases. Plus tard, avec la collaboration de J. G. Kloosterboer, ils étudient expérimentalement [162] cet effet et vérifient leur théorie sur des réseaux formés par la photopolymérisation du tétra-éthylène glycol diacrylate (TEGDA) sous Ultraviolet (UV) en présence du cristal liquide pur 5CB pour différentes concentrations et températures.

Récemment, M. Benmouna et al. ont effectué une étude comparative [156] à l'équilibre thermodynamique sur des mélanges polymère isotrope/CL où le polymère est linéaire ou réticulé. Ils exploitent l'équation de Dusek en supposant que les paramètres d'élasticité α et β sont constants, décrivent le terme de mélange isotrope par le modèle de Flory et calculent les diagrammes de phases pour l'ordre nématique à l'aide de la théorie Maier-Saupe. Ils prennent en compte également la nature du mésogène en utilisant un autre CL qui révèle une transition smectiqueA-nématique et nématique-isotrope et introduisent [163] la théorie de Maier-Saupe-McMillan. Ils remarquent une déviation entre les résultats expérimentaux d'autres études et théoriques et l'attribuent principalement à l'expression trop simple du paramètre d'interaction χ qui est linéairement dépendant de la température seulement.

Dans deux autres articles, ces auteurs corrigent et appliquent cette théorie en utilisant un paramètre d'interaction fonction à la fois de la température et de la composition pour le mélange du monomère glyceryl propoxy triacrylate (GPTA) dans

le cristal liquide 4-cyano-4'-n-octyl-byphényle [164-165] (8CB, $T_{KS}=21.5^{\circ}\text{C}$, $T_{SN}=33.5^{\circ}\text{C}$ et $T_{NI}=40.5^{\circ}\text{C}$) ou 5CB [164] ($T_{KN}=23.0^{\circ}\text{C}$ et $T_{NI}=35.3^{\circ}\text{C}$) irradié par bombardement électronique. De plus, ils choisissent les paramètres élastiques α et β du modèle de Petrovic et al. [166] qui dépendent de la fonctionnalité f du monomère et de la fraction volumique ϕ_2 du polymère. En procédant ainsi, ils obtiennent une meilleure corrélation entre les données expérimentales et la théorie.

I.6 Méthodes d'étude théorique de l'élasticité des réseaux de polymères

L'interprétation des propriétés élastiques des réseaux a donné lieu à un nombre considérable de développement théorique dont le but essentiel est de relier l'état de déformations des chaînes au niveau moléculaire à la déformation macroscopique externe appliquée au réseau [167-173]. Parmi les études consacrées à ce problème le modèle de réseau affine et fantôme restent les approches moléculaires les plus simples.

I.6.1 Modèle du réseau affine :

La grande capacité à se déformer des réseaux polymères vient de l'élasticité entropique des chaînes entre les points de réticulation [174]. Ce phénomène est appelé l'élasticité caoutchoutique. Le modèle le plus simple de ce phénomène, proposé par Kuhn [175], est le modèle de déformation affine. La principale hypothèse de ce modèle est de supposer que la déformation affine de chaque segment élastique est la même que la déformation relative appliquée à l'échantillon macroscopique. Ainsi, soit un réseau élastique de dimensions initiales L_{x0} , L_{y0} , L_{z0} dans les directions x, y et z du plan. Si le réseau est soumis à une déformation relative dans les trois directions avec les facteurs λ_x , λ_y , λ_z , alors les dimensions du réseau déformé sont :

$$L_x = \lambda_x L_{x0}, \quad L_y = \lambda_y L_{y0}, \quad L_z = \lambda_z L_{z0}, \quad V = V_0 \quad (\text{I.48})$$

Dans le cas d'un réseau incompressible, c'est-à-dire qui se déforme à volume constant (ce qui en pratique est généralement une hypothèse valide), on a :

$$V = L_{x0} L_{y0} L_{z0} = L_x L_y L_z = \lambda_x L_{x0} \lambda_y L_{y0} \lambda_z L_{z0} = \lambda_x \lambda_y \lambda_z V \quad (\text{I.49})$$

$$\text{D'où la condition } \lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1 \quad (\text{I.50})$$

Soit N le nombre de monomères d'un segment élastique. Soit \overline{R}_0 le vecteur bout à bout correspondant à l'état initial et R_{0x} , R_{0y} , R_{0z} , ses projections dans les trois directions du plan.

Dans le modèle du réseau affine, les positions des points de jonction sont fixes. Pour une déformation affine, les coordonnées du vecteur bout à bout \overline{R} dans l'état déformé sont :

$$R_x = \lambda_x R_{x0}, \quad R_y = \lambda_y R_{y0}, \quad R_z = \lambda_z R_{z0} \quad (\text{I.51})$$

En reprenant les considérations thermodynamiques précédentes, en considérant un réseau formé de n chaînes idéales réticulées de longueur N (c'est-à-dire que le nombre de monomères entre points de réticulation $N_c = N$ ici) se déformant à volume constant, on obtient pour la variation d'entropie globale du réseau le résultat bien connu :

$$\Delta S_{\text{réseau}} = -\frac{nk_B}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (\text{I.52})$$

Il vient donc, pour l'énergie libre du système :

$$\Delta F_{\text{réseau}} = -T \Delta S_{\text{réseau}} = -\frac{nk_B}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (\text{I.53})$$

1.6.1.1 Déformation uniaxiale

Si le réseau est étiré ou comprimé dans une seule direction (axe x), la déformation sera dite uniaxiale (il est à noter que la compression uniaxiale revient à étirer le réseau de façon isotrope selon les axes y et z , et est donc équivalent en termes de déformation à de la tension biaxiale). Dans le cas d'un volume constant ($\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$), on a donc par symétrie les relations suivantes :

$$\lambda_x = \lambda(1 + \varepsilon) \quad \lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (\text{I.54})$$

On obtient alors pour l'énergie libre :

$$\Delta F_{\text{réseau}} = \frac{nkT}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} + 3 \right) \quad (\text{I.55})$$

La force nécessaire pour déformer le réseau dans la direction x peut alors s'écrire :

$$f_x = \frac{\Delta F_{\text{réseau}}}{\partial L_x} = \frac{1}{L_{x0}} \frac{\partial \Delta F_{\text{réseau}}}{\partial \lambda} \frac{nkT}{L_{x0}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{I.56})$$

On définit la contrainte vraie, noté σ_{vrai} comme le rapport de la force sur la section déformée $L_y L_z$. La contrainte est un tenseur dont la composante ij est la force appliquée dans la direction i par unité d'aire du réseau perpendiculairement à l'axe j .

Ainsi, dans le cas d'une déformation uniaxiale selon l'axe x :

$$\sigma_{xx} = \frac{f_x}{L_y L_z} = \frac{nk_B T}{L_{x0} L_y L_z} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{nk_B T}{L_{x0} L_y L_z} \lambda \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{nk_B T}{L_{x0} L_y L_z} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \equiv \sigma_{\text{vrai}} \quad (\text{I.57})$$

On peut également utiliser la contrainte nominale, rapport de la force sur la section à l'état initial $L_{y0} L_{z0}$, soit $\sigma_{\text{nominal}} = \sigma_{\text{vrai}} / \lambda$.

Le coefficient constant reliant la contrainte à la déformation est équivalent au module de cisaillement:

$$G = \frac{nk_B T}{V} = \nu k_B T = \frac{\rho R T}{M_s} \quad (\text{I.58})$$

$\nu = n/V$ est le nombre de segments élastiques par unité de volume. ρ est la densité du réseau (masse par unité de volume) et M_s la masse molaire moyenne d'un segment élastique (R constante des gaz parfaits).

Le module augmente avec la température (origine entropique), linéairement avec la densité de segments élastiques. Cette équation souligne que le module d'un réseau polymère est $k_B T$ par segment élastique. On peut réécrire :

$$\sigma_{vrai} = G \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (I.59)$$

$$\sigma_{nominal} = G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (I.60)$$

La forme de cette équation est relativement générale et de nombreux autres modèles de l'élasticité prédisent des relations contrainte-élongation de cette forme avec différentes prédictions pour le module de cisaillement. Cette relation est généralement en bon accord avec les données expérimentales dans le domaine des petites déformations, les matériaux sont alors qualifiés de Néo-Hookéens (dans le cas des petites déformations, $\varepsilon \ll 1$, on retrouve la loi de Hooke, puis la contrainte évolue avec la déformation de façon non linéaire).

I.6.2 Modèle du réseau fantôme :

Dans le modèle de déformation affine, les terminaisons des segments élastiques sont fixes dans l'espace. Dans un réseau réel, ces terminaisons sont en fait des points de jonction de différents segments élastiques (points de réticulation). Ces points ne sont pas fixes mais peuvent se déplacer autour de leur position moyenne. Ces fluctuations conduisent à une nette diminution de l'énergie libre du système en réduisant l'étirement potentiel des segments.

Le modèle le plus simple pour prendre en compte ces fluctuations est appelé le modèle du réseau fantôme [176-177]. Dans ce modèle, les segments élastiques sont des chaînes idéales dont les extrémités forment des points de réticulation. A la surface du réseau, les extrémités sont fixes, ce qui permet de conserver le caractère incompressible du matériau. Le principal paramètre du réseau fantôme est la fonctionnalité f donnant le nombre de segments partant d'un point de réticulation qui

impose un terme correctif dans le module de cisaillement. Dans le cas du réseau fantôme, on a pour le module de cisaillement :

$$G = \nu k_B T \frac{f-2}{f} = \frac{\rho RT}{M_s} \left(1 - \frac{2}{f}\right) \quad (\text{I.61})$$

Dans le cas de très grandes fonctionnalités, les points de réticulation sont quasiment fixes et le modèle redevient équivalent au modèle affine. Cependant, la fonctionnalité typique d'un réseau est 3 ou 4. Pour $f = 4$, le module est moitié moindre que la prédiction affine.

Dans le cas d'un réseau réel, il faut également tenir compte des défauts, tels que les chaînes pendantes (chaîne attachée seulement par un bout, qui ne participe donc pas à l'élasticité) ou encore les boucles (réactions intramoléculaires) qui sont également élastiquement inactives, mais cela est généralement difficile à déterminer expérimentalement. Les éventuels enchevêtrements doivent également être pris en compte et s'avèrent être même le paramètre contrôlant le module de réseaux polymères lorsque les segments élastiques sont particulièrement longs (on peut alors approximer le module par $G = G_{\text{réseau}} + G_{\text{enchevêtrement}}$

où $G_{\text{enchevêtrement}}$ est de la forme $\frac{\rho RT}{M_e}$, M_e étant la masse molaire entre enchevêtrements).

I.6.3 Modèle de Mooney-Rivlin :

Ce modèle est une alternative phénoménologique aux modèles moléculaires présentés précédemment (il est à noter qu'il a été développé avant la théorie gaussienne (1940)). En effet, dans la pratique, le comportement des élastomères n'est qu'imparfaitement expliqué sur tout le spectre de déformation par les deux modèles précédents. Généralement, le modèle affine convient pour les faibles déformations où la libre fluctuation des nœuds est empêchée par la présence des enchevêtrements. A

plus grandes déformations, les chaînes se désenchevêtrent et le comportement expérimental (ramollissement) est alors proche du modèle du réseau fantôme.

Mooney et Rivlin [178-181] ont alors proposé une expression générale de l'énergie libre considérée sans interprétation moléculaire de ses termes. Les hypothèses principales de Mooney sont que l'élastomère est incompressible et isotrope dans son état non-déformé. Le modèle de Mooney et Rivlin a pour point de départ les trois invariants de déformation (indépendants du système de coordonnées choisi) :

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 \\ I_2 &= \lambda_x^2 \lambda_y^2 + \lambda_y^2 \lambda_z^2 + \lambda_z^2 \lambda_x^2 \\ I_3 &= \lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2 \end{aligned} \quad (\text{I.62})$$

La densité d'énergie libre du réseau F/V est écrite comme une série de puissances des différences de ces trois invariants avec leurs valeurs de l'état initial ($\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 1$, donc $I_{10} = I_{20} = 3$ et $I_{30} = 1$), soit :

$$\frac{F}{V} = C_0 + C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + C_3(I_3 - 1) + \dots \quad (\text{I.63})$$

Le second terme est analogue à l'énergie libre des modèles précédents :

$$\begin{aligned} C_1(I_1 - 3) &= C_1(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \\ \text{avec } C_1 &= G/2 \end{aligned} \quad (\text{I.64})$$

Le troisième terme décrit les déviations par rapport à ces mêmes modèles alors que le quatrième terme est nul dans le cas d'un réseau incompressible

$$I_3 = \lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2 = \left(\frac{V}{V_0} \right)^2 = 1 \quad (\text{I.65})$$

Dans le cas d'une déformation uniaxiale, en se limitant à l'ordre 1 dans la série de puissances

$$\frac{F}{V} \approx C_0 + C_1 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) + C_2 \left(2\lambda + \frac{1}{\lambda^2} - 3 \right) \quad (\text{I.66})$$

La contrainte vraie dans le cadre du modèle de Mooney-Rivlin vaut alors :

$$\sigma_{vrai} = \frac{1}{L_y L_x} \frac{\partial F}{\partial L_x} = \lambda \frac{\partial \left(\frac{F}{V} \right)}{\partial \lambda} = 2C_1 \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + 2C_2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (\text{I.67})$$

De la même façon, on peut accéder à la contrainte nominale. L'équation de Mooney-Rivlin s'écrit :

$$\frac{\sigma_{vrai}}{\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)} = \frac{\sigma_{nominal}}{\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)} = 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \quad (\text{I.68})$$

Avec deux paramètres C_1 et C_2 au lieu du seul G .

En portant la contrainte par $\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$ en fonction de l'inverse de la déformation $1/\lambda$, on obtient les représentations de Mooney-Rivlin, qui permet d'évaluer les déviations par rapport aux modèles classiques affines et fantômes.

Références Bibliographiques

- [1] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli « *Traité des matériaux. Vol1 : Introduction à la science des matériaux* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [2] A. Ram, *Fundamentals of polymer engineering*, Ed. Plenum Press, Chapter 1, 1-3 (1997).
- [3] B. Oudet « *Polymères, Structure et Propriétés* », Ed Masson (1994).
- [4] L. R. G. Treloar, «*The physics of rubber elasticity*», Oxford, Clarendon Press (1958)
- [5] J. D. Ferry, «*Viscoelastic properties of polymers*», John Wiley, NY (1960)
- [6] P.J. Flory, «*Principles of polymer chemistry*», Cornell University Press, Ithaca (1953)
- [7] P.G. de Gennes, «*Scaling concepts in polymer physics*», Cornell university Press, Ithaca (1979)
- [8] H. A. Stuart, *Die physic der hochpolymeren* , Ed. Springer Verlag, Berlin- Gottingem-Heidelberg, (1955)
- [9] G. Champetier, L. Monnerie, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Ed. Masson, (1969)
- [10] G. Champetier, *La Chimie Macromoléculaire*, Editions Hermann, Paris, (1970)
- [11] L. M. Ward, *Mechanical properties of solid polymers*, 2nd edition, J. Willey, NY (1985)
- [12] M. Doi, S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Clarendon Press, Oxford, (1986)
- [13] H. Mark et al., *Encycopaedia of polymer science and engineering*, Ed. John Wiley, NY (1987)
- [14] J. Perez, *Physique et mécanique des polymères amorphes*, Lavoisier, Techniques et Doc. Paris, (1992)
- [15] C. G'Sell, J. M. Naudin, *Introduction à la mécanique des polymères*, Institut National polytechnique de Lorraine (1995)
- [16] J. E. Mark, *Physical properties of polymers handbook*, American Institute of physics, NY (1996)
- [17] J. P. Trotingnon, J. Verdu et al., *Précis des matières plastiques*, Afnor, Paris, (1996)
- [18] C. G'Sell, A. Coupard, *Génie mécanique des caoutchoucs*, Apollor et INPL (1997)
- [19] P. C. Painter et M. M. Coleman, *Fundamentals of polymer science*, CRC Press (1997)
- [20] G. W. Ehrenstein, F. Montagne, *Matériaux polymères*, Ed. Hermès Science publication (2000)
- [21] R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to polymers*, Ed. Stauley Thornes, (2000)

- [22] J. Perez, *Matériaux non cristallins et science du désordre*, Presses polytechniques et universitaires romandes (2001)
- [23] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 12, 1547-1555 (1995)
- [24] U. Maschke et al., *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 1100-1104 (2001)
- [25] C. Serbutoviez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. J. Touwslager, *Macromolecules* **29**, 7690-7698 (1996)
- [26] S. Candau, J. Bastide, M. Delsanti, *Adv. Polymer Sci.* **44**, 27-71 (1982)
- [27] M. Zrinyi, F. Horkay, *Macromolecules* **22**, 394-400 (1989)
- [28] M. A. Lorente and J. E. Mark, *J. Chem. Phys.* **71**, 682-689 (1979)
- [29] B. Erman and J. E. Mark, *Structure and properties of rubber like networks*, Oxford University Press (1997)
- [30] B. Erman and J. E. Mark, *Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer*, Wiley (Interscience), New York (1988)
- [31] B. Erman and J. E. Mark, *Elastomeric Polymer Networks*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.(1992)
- [32] B. Erman, J. E. Mark, and F. R. Eiricheds, *Science and Technology of Rubber*, 2nd ed., Academic Press, San Diego (1994)
- [33] D. L. Brock, *Review of Artificial Muscle based on Contractile Polymers*, A.I.Memo No.1330 November (1991)
- [34] K. Dušek, *Responsive Gels: volume Transitions I*, Ed. Springer-V (1993)
- [35] M. Shibayma, T. Tanaka, *Volume phase transition and related phenomena of polymer gels*, Ed. Springer-Verlag (1993)
- [36] P. Keller, D. L. Thomsen, J. Naciri, B. Ratna, *Proceedings du 10ème colloque Francophone sur les Cristaux Liquides*, Toulouse 18-21 septembre (2001)
- [37] Hydrogels, *Encyclopedia of science and engineering, 2nd Edition*, **7** 783-806 (1987)
- [38] R. L. Sastre, M. D. Blanco, C. Gomez, J. M. Del Socorro, J. M. Teijon, *Polym. Int*, **48**, 843-850 (1999)
- [39] Y. Huang, I. Szleifer, N. A. Peppas, *Macromolecules* **35**, 1373-1380 (2002)
- [40] J. Zeng, J. R. Schulup, L. T. Fan, *J. of Appl. Polym. Sci.* **78**, 1224-1232 (2000)
- [41] L. H. Sperling, *Polymeric Materials Encyclopedia*, **Vol 5**, CRC Press: Boca Raton, FL, (1996)
- [42] I. Chikina, M. Daoud, *J. of Polym. Sci.: part B: Polymer Physics* **36** 1507-1512 (1998)
- [43] J. R. Millar, *J. chem. Soc.*, **1311** (1960)
- [44] J. R. Millar, *J. chem. Soc.*, **1789** (1962)

- [45] M. Li, P. R. Srikanth Sharma, H. L. Frisch, *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **36** 553-561 (1998)
- [46] S. J. Kim, S. G. Yoon, S. I. Kim, *Polym. Int.* **54** 149-152 (2005)
- [47] T. Jeevananda, Siddaramaiah, *Europ. Polym. Journal* **39** 569-578 (2003)
- [48] S. J. Kim, S. R. Shin, D. I. Shin, I. Y. Kim, S. I. Kim, *J. of Appl. Polym. Sci.* **96** 86-92 (2005)
- [49] L. H. Sperling, V Huelck, D. A. Thomas in S. Newman, A. J. Chomppff, *Polymer Networks: Structure and Mechanical Properties*. Plenum Press, New York (1971)
- [50] L. H. Sperling, R. Hu, *Polymer Blends Handbook*, Ed. Kluwer Academic Publishers, Chapter 6, 417-447, (2002)
- [51] L. A. Utracki, *History of commercial polymer blends*, Polymer Engineering and Science, Mid-January, Vol 35, N° 1, (1995)
- [52] J. W. Aylsworth, *U.S. Pat.* 1,111,284 (1914)
- [53] A. Millard, *Edison and the business of innovation*, Ed. John Hopkins University press, 70-73, (1993)
- [54] H. Hopff, *Ger. Pat.* 623-351 (1935)
- [55] J. J. P. Staudinger, H. M. Hutchinson, *U.S. Pat.* 2,539,377 (1951)
- [56] G. S. Solt, *Br. Pat.*, 728,508, (1955)
- [57] K. Shibayama, Y. Suzuki, *Kobanshi Kagaku*, 23 24 (1966)
- [58] D. Klemperner, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *J. Elastoplastics* **5**, 196 (1973)
- [59] D. Klemperner, H. L. Frisch, *J. of Polym. Sci.*, A-2 8, 921 (1970)
- [60] D. Chakrabarty, *Polymer Gels and Networks*, Vol 6, 191-204 (1998)
- [61] L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials.*, New York: Plenum Press. 265 (1981)
- [62] L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks: An Overview*, in *Interpenetrating Polymer Networks*, D. Klemperner, L. H. Sperling, and L. A. Utracki Editors, American Chemical Society: Washington, DC. p. 3-38 (1994)
- [63] L. H. Sperling, *Polymeric Multicomponent Materials: An Introduction*, New York: Wiley. 397 (1997)
- [64] H. L. Frisch, Y. Du and M. Schulz, *Interpenetrating Polymer Network (IPN) Materials*, in *Polymer Networks, Principles of Their Formation, Structure and Properties*, R.F.T. Stepto, Editor., Blackie Academic & Professional: London. p. 187-214 (1998)
- [65] A. Rudin, *The Elements of Polymer Science and Engineering* 2nd ed. Vol. 1, San Diego, CA: Academic Press. 509 (1999)

- [66] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*. 3 ed., New York: Wiley - Interscience. 671 (2001)
- [67] V. D. Athawale, S. S. Raut, *Eur. Polym. J.* **36** (7), 1379–1386 (2000)
- [68] G. V. N. Rathna, P. R. Chatterji *Journal of Macromolecular Science, Part A* **38**:1, 43–56 (2001)
- [69] Vilas D. Athawale,* Suresh L. Kolekar, and Sachin S. Raut, *Recent Developments in Polyurethanes and Poly(acrylates) Interpenetrating Polymer Networks, Polymer Reviews*, 43:1, 1–26 (2003)
- [70] M. Begum et al., *Journal of materials science* **39** 4615–4623 (2004)
- [71] Kim, Lee, and Kim, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **41**, 267–274 (2004)
- [72] S. J. kim et al., *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2:811–820, (2005)
- [73] El-Din, Alla, and El-Naggar, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **44**, 291–297 (2007)
- [74] A. Bartolotta et al., *Phase behaviour of thermoplastic interpenetrating polymer networks by thermal and mechanical measurements :Philosophical Magazine*, **87**, 723–730 (2007)
- [75] K. F. Mueller, S. J. Heiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4043–4 069 (1982)
- [76] F. D. Roemer, L. H. Tateosian, *Dental Appliances having Interpenetrating Polymer Networks. US Patent 4,396,377*, August 2, (1983)
- [77] Z. S. Akdemir and N. K. Apohan, *Polym. Adv. Technol.* **18**, 932–939 (2007)
- [78] L. V. Karabanova et al., *polymer engineering and science* (2008)
- [79] A. K. Bajpai and S. Kankane, *J. Mater. Sci: Mater. Med.* **19**, 1921–1933 (2008)
- [80] J. D. Bernai et I. Fankuchen, *J. Gen. Physiol.*, 25 111-165 (1941).
- [81] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888)
- [82] O. Lehmann, *Z. Physikal. Chem.* **4**, 462 (1889)
- [83] C. Robinson, J.C. Ward et R.B. Beevers, *Liquidcrystalline structure in polypeptide solutions. Part 2. Trans. Faraday Soc.*, **54** 29-42 (1958)
- [84] R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, **22** 918-921 (1969)
- [85] E. Dubois-Violette et E. Parodi, *Émulsions nématiques. Effets de champs magnétiques et effets piézoélectriques. J. Phys (Paris) Colloq*, 30, C4 57-64 (1969)
- [86] D. Churchill et J. V. Cartmell, *Display device containing minute droplets of cholesteric liquid crystals in a substantially continuous polymeric matrix. U.S. Patent 3, 600, 060*, (1971)

- [87] A. Shanks, *Liquid crystals devices. U.S Patent 4, 048,358*, (1977)
- [88] J. L Fergason, *Encapsulated liquid crystal and methods. U.S patent 4, 435,047*, (1984)
- [89] H. G. Craighead, J. Cheng et S. Hackwood, *Appl. Phys. Lett.* **40** 22-24 (1982)
- [90] J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu et S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.* **48** 269-271 (1986)
- [91] N. Vaz, G. W. Smith et G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **146** 1-15 (1987)
- [92] O. O. Prishchepa, A. V. Shabanov et V. Ya. Zyryanov, *Phys. Rev. E.* **72** (2005)
- [93] A. D. Kiselev, O. V. Yaroshchuk et L. Dolgov, *J. phys. Cond. Matt.* **16** 7183-7197 (2004)
- [94] M. Mucha, *Progr. Polym. Sci.* **28**, 837 (2003)
- [95] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995)
- [96] C. Shen, *Phase equilibrium and phase separation dynamics in PDLC*, (1995)
- [97] Y. S. Negi, I. Kawamura, Y. Suzuki, N. Yamamoto, Y. Yamada, M. Yakimoto, Y. Imai, *Mol. Cryst. Liq.* **239**, 11 (1994)
- [98] F. Roussel, *Thèse de Doctorat*, Université du Littoral, Dunkerque (1996)
- [99] J. Prost. *The Smectic State Advances in Physics* **33**.N°.1.146 (1984)
- [100] P.J. Collings, *Liquid Crystals, Nature's Delicate Phase of Matter*, 2nd edition, Princeton University Press (1990)
- [101] *Polymer Liquid Crystals*, A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer (eds.), Academic Press, New York (1982)
- [102] D. Coates, *J. Mater. Chem.* **5**, 2063-2072 (1995)
- [103] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995)
- [104] Merck, *Licrilite brochure* (1994) : H. A. Tarry, *The Refractive Indices of Cyanobiphenyl Liquid Crystals*, Merck Ltd, Merck House, Poole (1967)
- [105] J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Witthead, B. G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165**, 511-532 (1988)
- [106] G. P. Montgomery, *Proc. SPIE* **1080**, 242-249 (1989)
- [107] P. Nolan, D. Coates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **8**, 4, 75-83 (1991)
- [108] J. L. West, *Technological applications of dispersions*, Series: Surfactant Sciences Series **52**, 349-371 (1994)
- [109] L. Bouteiller, P. Le Barny, *Liq. Cryst.* **21**, 157 (1996)
- [110] Merck, *Licrilite brochure* (1994) : H. A. Tarry, *The refractive Indices of Cyanobiphenyl liquid Crystals*, Merck Ltd, Merck House, Poole (1967)
- [111] J. Billard, J. C. Buboïs, H. T. Nguyen. *Nouv. J. de chimie* **2**, 535 (1978)
- [112] J.W. Doane, *Liquid Crystal Applications and Uses*, Ed. B. Bahadur, 361 (1990)
- [113] S. R. Challa, S. Wang, J. L. Koenig, *Appl Spectroscop* **49.3**, 267-272 (1995)

- [114] J.L. Ferguson, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* **16**, 68 (1985)
- [115] P.S. Drzaic, *J. Appl. Phys.* **60**, 2142 (1986)
- [116] J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **157**, 427 (1988)
- [117] J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu, S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 269 (1986)
- [118] N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **146**, 1 (1987)
- [119] B.-G. Wu, J. L. West, J. W. Doane, *J. Appl. Phys.* **62**, 3925 (1987)
- [120] B. K. Kim, Y. S. Ok, C. H. Choi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **33**, 707-713 (1995)
- [121] S. J. Im, J. H. Sung, W. Y. Park, D. S. Sakong., *Synth. Met.* **71**, 2203-2204 (1995)
- [122] Y. Hirai, S. Niiyama, H. Kumai, T. Gunjima, Proc. SPIE 1257, *Liquid Crystal Displays and Applications* (1990)
- [123] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 12, 1547-1555 (1995)
- [124] N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **197**, 83 (1991)
- [125] F. G. Yamagishi, L. J. Miller, *C.I. Van Ast Pro. SPIE 1080* **24** (1989)
- [126] F. Gyselinck, *Thèse de doctorat*, Université de Lille 1 (2000)
- [127] N. Gogibus, U. Maschke, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **375**, 225-232 (2002)
- [128] T. Bouchaour, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (2003)
- [129] L. Bedjaoui, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (2006)
- [130] S. Kara Slimane, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2008)
- [131] R. Meziane, *Thèse de Doctorat*, Université de Lille 1 (2008)
- [132] B. Dali Youcef, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2009)
- [133] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1965)
- [134] O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic, New York (1979)
- [135] K. Kamide, *Thermodynamics of Polymer Solutions*, Chapitre 2, Elsevier Press, Tokyo, (1990)
- [136] P. Chen, *Phase Diagram Module in BioSim, Silicon Graphics* (1990)
- [137] F. Benmouna et al., *Macromol. Theory. Simul.* **9**, 215-229 (2000)
- [138] S. Komura, H. Furukawa, *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*, New York, Plenum Press (1983)
- [139] Yves Lansac, *Thèse de doctorat*, Université de Nice (1993)
- [140] F. F. Abraham, *Homogeneous Nucleation Theory*, Academic Press, New York (1974)
- [141] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforschung* **15A**, 287 (1960)

- [142] B. Kronberg, I. Bassignana, D. Patterson, *J. Phys. Chem.* **82**, 1714 (1978)
- [143] A. Dubault, C. Casagrande, M. Veyssie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **72**, 189 (1982)
- [144] M. Ballauff, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **90**, 1053 (1986)
- [145] M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **136**, 175 (1986)
- [146] M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **4**, 15 (1986)
- [147] F. Brochard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **289B**, 229 (1979)
- [148] F. Brochard, J. Jouffroy, P. Levinson, *J. Phys. (Paris)* **45**, 1125 (1984)
- [149] W.-K. Kim, T. Kyu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **250**, 131 (1994)
- [150] T. Kyu, C. Shen, H.W- Chiu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **287**, 27 (1996)
- [151] C. C. Ricardi et al., *Macromolecules* **31**, 1124-1132 (1998)
- [152] F. Roussel, U. Maschke, X. Coqueret, J.-M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **329A**, 811, Part2 (1999)
- [153] F. Benmouna et al., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **37**, 1841-1848 (1999)
- [154] N. Gogibus et al., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **39**, 581-588 (2001)
- [155] N. Gogibus et al., *Eur. Polym. J.* **37**, 6, 1079-1082 (2001)
- [156] F. Benmouna et al., *Macromol. Theory. Simul.* **7**, 599-611 (1998)
- [157] M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **196**, 47 (1991)
- [158] M. Warner, X.-J. Wang, *Macromolecules* **25**, 445 (1992)
- [159] X.-J. Wang, M. Warner, *Macromol. Theory. Simul.* **6**, 37-52 (1997)
- [160] H. M. J. Boots, J. G. Kloosterboer, C. Serbutoviez, F. J. Touwslager, *Macromolecules* **29**, 7683-7689 (1996)
- [161] K. Dusek, *J. Polym. Sci. C* **16**, 1289 (1967)
- [162] C. Serbutoviez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. J. Touwslager, *Macromolecules* **29**, 7690-7698 (1996)
- [163] F. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, M. Benmouna, *Macromolecules* **31**, 4879-4890 (1998)
- [164] U. Maschke et al., *Macromolecules* **32**, 8866-8871 (1999)
- [165] U. Maschke et al., *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 1100-1104 (2001)
- [166] Z. S. Petrovic, W. J. MacKnight, R. Koningsveld, K. Dusek, *Macromolecules* **20**, 1088 (1987)
- [167] L. R. G. Treolar, *"The physics of Rubber Elasticity"*, 3rd edition, Clarendon Press, Oxford 1975
- [168] E. M. Arruda, M. C. Boyce, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **41**(2), 389 (1993)
- [169] M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*, Clarendon Press, Oxford (1996)

- [170] B. Meissner, *Polymer* **41**, 7827 (2000)
- [171] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod (2002)
- [172] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics*, University Press, Oxford (2003)
- [173] I. M. Ward, J. Sweeney, *The mechanical properties of solid polymers*, Wiley (2004)
- [174] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of chain molecules*, Wiley, New York (1969)
- [175] V. W. Kuhn, F. Grunn, *Kolloid Zeitschrift*, 248 (1942)
- [176] H. James, E. J. Guth, *J. Chem. Phys.* **11**, 455 (1943)
- [177] H. James, E. J. Guth, *J. Chem. Phys.* **15**, 669 (1947)
- [178] M. Mooney, *J. App. Phys.* **11**, 582 (1940)
- [179] R. S. Rivlin, *J. App. Phys.* **18**, 44 (1947)
- [180] R. S. Rivlin, A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.* **10**, 3 (1952)
- [181] G. J. Lake, A. G. Thomas, *Proc. R. Soc. London A* **300**, 108 (1967)

Chapitre II

Synthèse et élaboration de réseaux de polymères interpénétrés

***Avant-propos :** Dans ce chapitre, on présente la méthodologie générale pour la préparation des échantillons de réseaux de polymères interpénétrés (IPN) à base de monomères *n*-EHA et *n*-ABu destinés pour la caractérisation. L'accent est mis sur la technique adoptée pour la préparation des échantillons.*

*Au mieux on peut inventer une chose
dans la vie, mais on peut en
perfectionner mille*
Proverbe Japonais

II.1 Monomères utilisés :

Les monomères choisis pour cette étude sont le n-Butyl-acrylate (ABu) et le 2-ethyl-hexylacrylate (EHA) de chez Aldrich avec une pureté de 99% et 98% respectivement. L'agent réticulant 1,6- Hexanediol diacrylate (HDDA) est fourni par Cray Valley (France). Le 2-hydroxy- 2-methyl-1-phenyl-propane-1 (DAROCUR 1173) de Ciba-Geigy est utilisé comme un photo-amorceur.

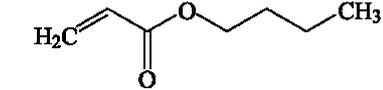
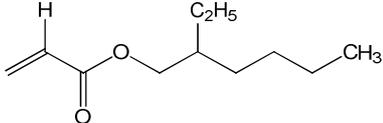
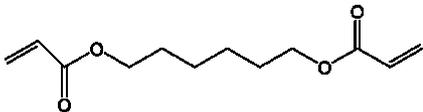
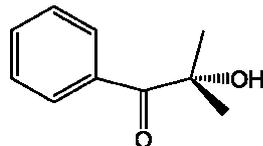
Monomère : Acrylate de n-Butyle (n-ABu)	
Monomère : Acrylate de 2-EthylHexyl (2-EHA)	
Agent réticulant : 1,6-Hexane-Diol- Di-Acrylate (HDDA)	
Photo-amorceur : 2-Hydroxy-2-Methyl- 1-Phenyl-Propane-1-one (Darocur 1173)	

Tableau II.1 : Matériaux utilisés en vue de la synthèse des réseaux de polymères.

II.2 Dispositif expérimental utilisé :

Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des réseaux de polymères est constitué de deux éléments principaux :

- la chambre réactionnelle (ou chambre de polymérisation) est constituée d'un boîtier en verre recouvert d'une autre plaque en verre. La polymérisation radicalaire étant sensible à la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel, il est nécessaire de faire circuler dans cette chambre un flux d'azote. Deux trous ont donc été percés à cet effet et permettent, par l'intermédiaire de tuyaux en téflon, une circulation régulière d'azote au sein de la chambre. A l'intérieur de cette chambre, un moule est placé au

milieu, ce moule sert comme porte échantillon et est constitué de deux plaques en téflon, l'une pleine (plaque inférieure) et l'autre percée d'un trou de diamètre de 27 mm (plaque supérieure), assemblées l'une sur l'autre par l'intermédiaire de pinces en métal et formant ainsi un moule cylindrique permettant l'obtention d'échantillons sous forme de pastilles.

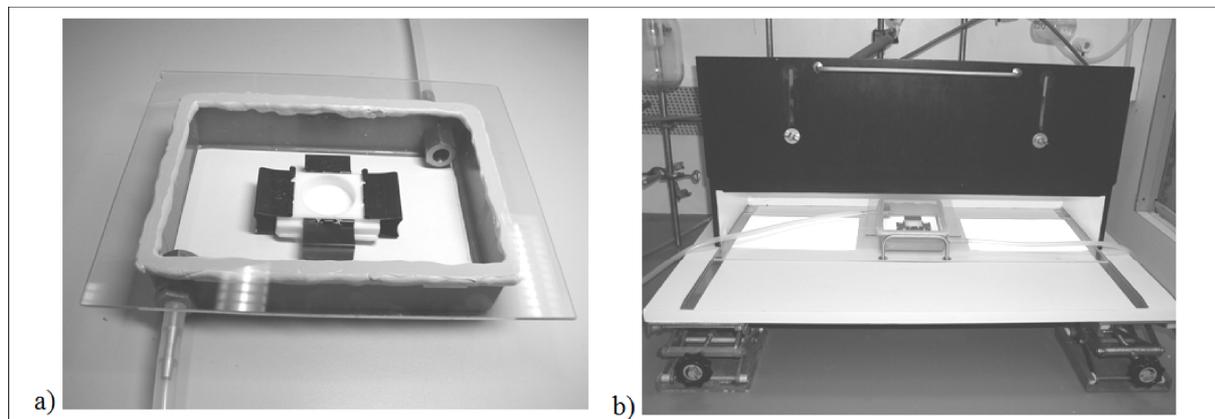


Figure II.1 : Dispositif expérimental utilisé pour la polymérisation induite par le rayonnement UV, a) Chambre réactionnelle, b) dispositif complet contenant la source lumineuse

- Le deuxième élément essentiel de notre dispositif UV est la source lumineuse. Nous avons utilisé dans notre étude une source lumineuse composée d'une lampe statique de type « Philips TL08 » ayant une longueur d'onde caractéristique $\lambda=365 \text{ nm}$ et une intensité $I_0=1.5 \text{ mW/cm}^2$.

Le dispositif est conçu pour recevoir la chambre réactionnelle (voir figure II.1). Par mesure de sécurité une porte frontale peut se fermer pendant que la polymérisation a lieu pour éviter que les radiations ne soient émises en dehors du dispositif.

II.3 Synthèse des réseaux Interpénétrés de Polymères :

Par définition un réseau interpénétré de polymère est une combinaison intime de deux réseaux de polymères (appelés réseaux précurseurs), au moins l'un d'eux est synthétisé en présence immédiate de l'autre [1-5].

Dans cette section nous allons en premier lieu donner en détail la méthodologie suivie pour l'élaboration des deux réseaux à base d'Acrylates qui sont le polyacrylate de n-butyle (PolyABu) et le polyacrylate de 2-éthylhexyl (PolyEHA) et ceci dans le but d'aboutir à la synthèse des réseaux IPNs séquentiels.

II.3.1 Formulation des solutions réactives :

La première étape de cette synthèse est la formulation des solutions photo-réactives. Dans le cas de notre étude, chaque solution réactive initiale est composée d'une quantité constante d'éléments qui sont: le monomère, l'agent réticulant et le photo-amorceur. Etant donné que les monomères n-ABu et n-EHA sont liquides à température ambiante, cette synthèse est réalisée en masse, c'est-à-dire sans l'ajout de solvant. Il faut donc formuler ces différents composés dans le but de préparer des réseaux possédant des architectures variées. Pour ce faire, la quantité de chaque constituant dans la solution est maintenue constante. En effet, les solutions contiennent respectivement 99%, 0.5%, 0.5% en masse de mélange de monomère, d'agent réticulant et de photo-amorceur. La pesée des trois constituants se fait dans une salle de très faible luminosité (salle rouge) afin d'éviter tout risque de dégradation du photo-amorceur et des fonctions acryliques. Enfin, les solutions obtenues après pesée sont mises dans des piluliers enrobés d'Aluminium qui sont placés dans un agitateur magnétique pour une période de 12h afin d'assurer l'obtention de solutions parfaitement homogènes avant de passer à l'étape de polymérisation.

II.3.2 Synthèse des réseaux polyacrylate de n-butyle et le polyacrylate de 2-éthylhexyl :

II.3.2.1 Mécanisme de l'amorçage et de polymérisation :

Une fois les solutions initiales préparées et agitées durant un temps suffisamment long pour être complètement homogènes, on peut alors entamer l'étape de polymérisation de ces solutions par le rayonnement UV dans le but d'obtenir des

réseaux. Pour cela on verse la quantité de 1 gramme environ d'une solution dans le moule en téflon décrit auparavant. D'un point de vue pratique, il est important de signaler ici que la quantité de solution que l'on verse dans le moule en téflon peut avoir une influence sur l'homogénéité des réseaux obtenus après la polymérisation. En effet, la dose de rayonnement reçu par l'échantillon dépend de son épaisseur. Par exemple, si l'échantillon à polymériser est très épais, la partie supérieure de l'échantillon recevra une dose plus importante que la partie inférieure et le réseau résultant ne sera pas réticulé de façon homogène. Pour éviter de former des gradients de polymérisation dans les échantillons, nous prêtons une attention particulière à ne pas synthétiser des réseaux dont l'épaisseur soit supérieure à 3 mm.

On place ensuite le moule en téflon dans la chambre réactionnelle : on laisse passer un flux d'azote pendant 5 minutes et ce pour éviter toute inhibition des processus radicalaires provoqués par l'Oxygène, puis on place la chambre réactionnelle dans le dispositif contenant la source lumineuse où se produisent les réactions radicalaires de polymérisation et de réticulation. Ces réactions sont déclenchées suite à l'absorption d'un photon par le photo-amorceur (Darocur 1173). Le mécanisme de décomposition de cette molécule est représenté sur la figure II.2.

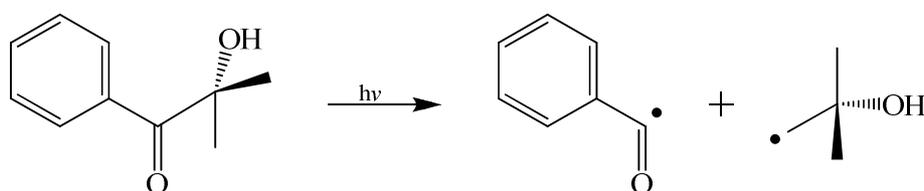


Figure II.2 : Mécanisme de décomposition du photo-amorceur Darocur 1173 suite à une irradiation UV

Au bout de 5 minutes déjà, on observe la formation des pastilles, mais pour s'assurer d'une conversion totale des monomères, on continue l'opération jusqu'à 30 minutes. Il a été démontré au laboratoire de Lille qu'une durée de 15 minutes était largement suffisante pour atteindre une conversion importante des fonctions acryliques contenues dans la solution initiale [6]. Durant ces 15 minutes, le faible flux d'azote est toujours maintenu dans la chambre de polymérisation. Une fois la polymérisation achevée, l'échantillon liquide au départ se solidifie et devient un élastomère transparent. Cet échantillon est alors extrait de la chambre de polymérisation puis du

moule en téflon. L'étape suivante de la synthèse consiste à extraire des monomères et des oligomères qui n'ont pas réagi et qui sont restés piégés à l'intérieur de la matrice. Avant de détailler cette étape, il faut toutefois signaler que la quantité de ces matériaux qui n'ont pas réagi est tout à fait négligeable.

II.3.3 Lavage et séchage des réseaux obtenus :

Une fois la polymérisation achevée et pour s'assurer que l'échantillon obtenu est complètement homogène, on le fait gonfler dans le THF (un bon solvant isotrope) pour une période de 4 heures pour extraire les monomères restés à l'état liquide dans le solide formé. Les échantillons dégonflés ont l'aspect d'un solide transparent homogène et sont prêts pour caractérisation comme illustrés dans la figure suivante.

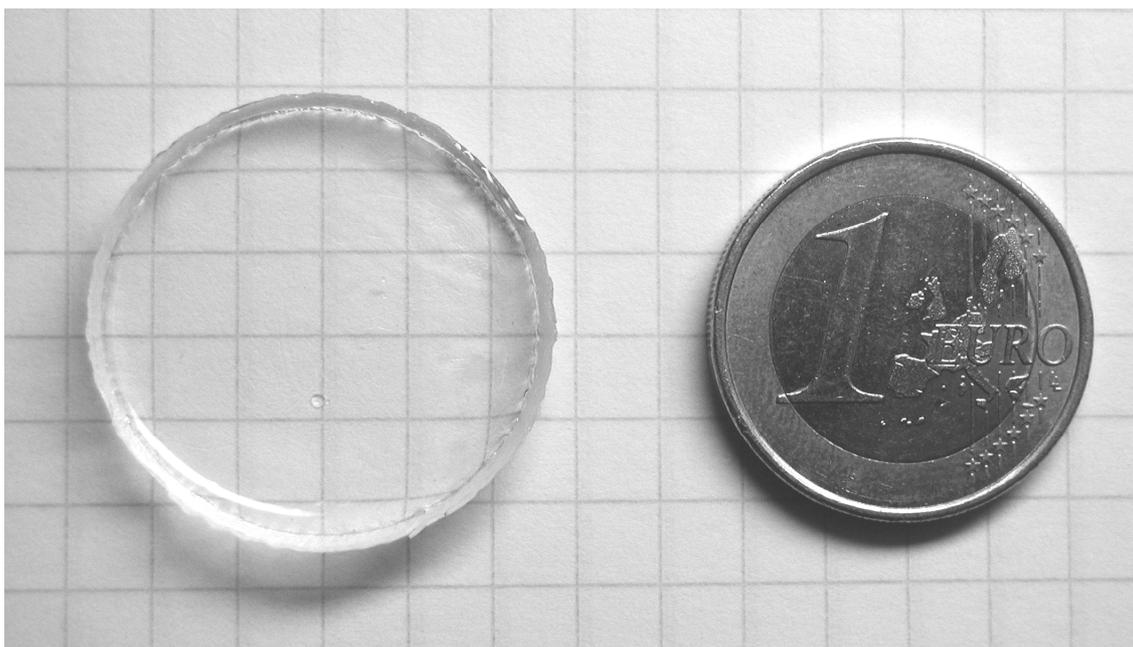


Figure II.3 : Photographie d'un réseau de PolyABu réticulé à 0.5% de HDDA après l'étape de polymérisation [7].

Plusieurs réseaux isotropes modèles ont été ainsi synthétisés en masse.

II.3.4 Synthèse des réseaux interpénétrés de polymères (IPN) à base des réseaux PolyABu et PolyEHA :

Après avoir synthétisé et caractérisé plusieurs échantillons différents de réseaux de polymères, l'étape suivante est la préparation des réseaux de polymères interpénétrés (IPN) à base de réseaux de polymères PABu et PEHA. La méthode de préparation est celle utilisée pour la synthèse d'IPNs séquentiels, c'est-à-dire que le premier réseau formé est mis en contact avec un excès de la solution réactive du deuxième réseau contenant le mélange du deuxième monomère, l'agent réticulant et le photo-amorceur pour une période de 72 heures pour s'assurer d'un maximum de gonflement et d'une complète saturation du réseau solide, puis le mélange est placé sous la lampe UV pour un temps de 30 minutes. Deux types d'IPNs sont ainsi élaborés :

- Le premier est constitué de réseau de polymère PABu constitué de 99% ABu+ 0,5% HDDA+ 0,5% Darocur synthétisé par photo-polymérisation puis gonflé dans une solution constituée de 99% EHA+ 0,5% HDDA+ 0,5% Darocur, Le réseau résultant après polymérisation est désigné durant cette étude par IPN1.

- Le deuxième réseau est obtenu de la même manière précédente, sauf que les mélanges initiaux sont inversés. Ainsi, le premier réseau est le PEHA synthétisé à partir du mélange de 99% EHA+ 0,5% HDDA+ 0,5% Darocur, gonflé par la suite dans une solution constituée de 99% ABu+ 0,5% HDDA+ 0,5% Darocur. Le réseau résultant après polymérisation est désigné par IPN2.

II.5 Analyse Spectroscopique à transformée de Fourier (FT-IR) :

Du point de vue de la caractérisation spectroscopique des monomères, une analyse par spectroscopie infrarouge des monomères est réalisée.

II.5.1 Introduction :

L'analyse par spectroscopie infrarouge d'absorption s'avère nécessaire et utile pour la caractérisation des produits initiaux et finaux (étudiés dans ce travail de thèse). Cette technique est très pratique et est réalisée en collaboration (L.I.A) au sein du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille (France). Plusieurs travaux de thèses dans le domaine des matériaux composites dites PDLC ont fait appel à cette technique [6-12].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle est largement utilisée pour la caractérisation des polymères [13-18]. Elle permet par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Cette méthode d'analyse simple à mettre en œuvre est non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface.

Une cinétique de polymérisation suivie par la spectroscopie infrarouge permettant la détermination du temps nécessaire pour une conversion totale des monomères (taux de conversion $\approx 100\%$) a été faite dans le cadre de ce travail.

II.5.2 Principe :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre alors une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} ($2.5 - 25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la *Théorie des Groupes*. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'ondes que le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure II.4 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et il est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

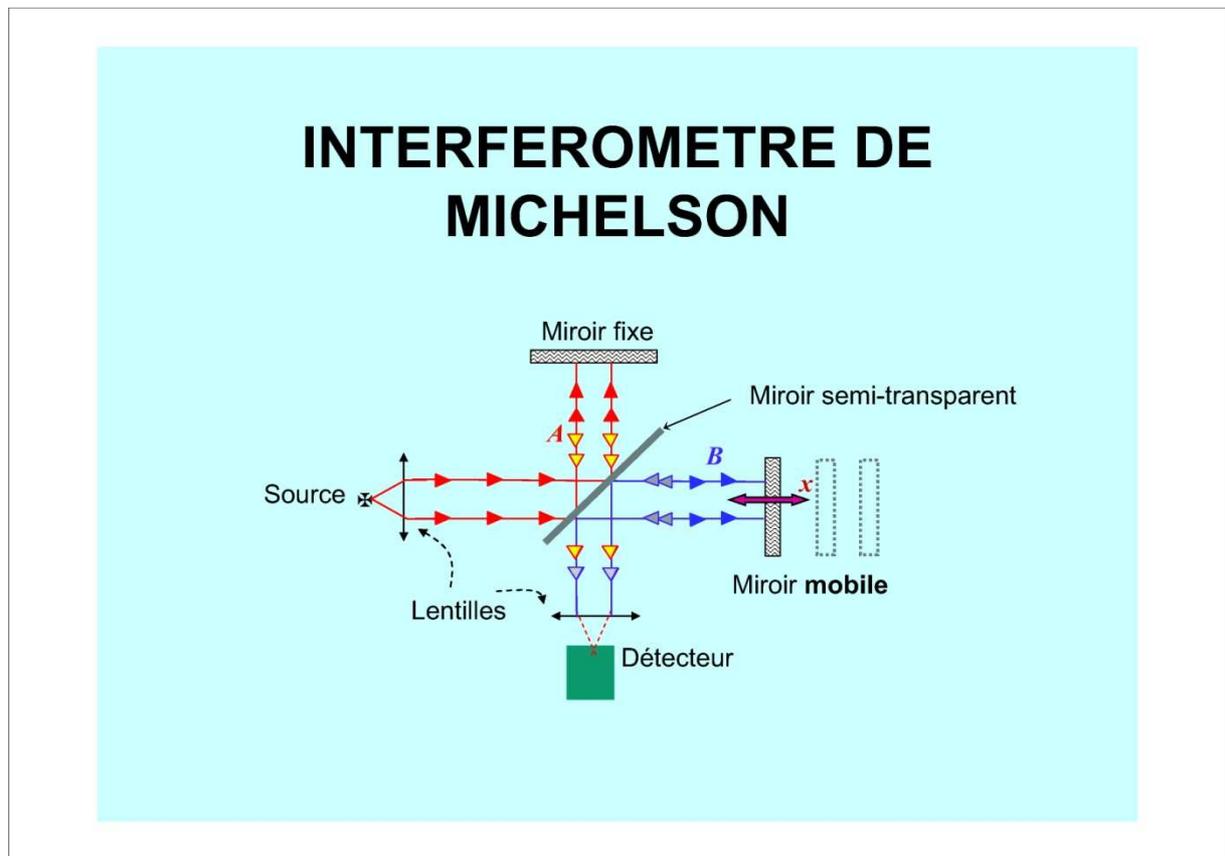


Figure II.4 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Lorsqu'on applique une dose D , sa disparition peut être évaluée par le taux de conversion :

$$C(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{(A_\lambda)_{(D)}}{(A_\lambda)_{(D=0)}} \right) \quad (\text{II.1})$$

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Informations qualitatives : les longueurs d'onde, que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques.
- Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption.

II.5.3 Suivi de la cinétique de polymérisation :

Les cellules à analyser sont préparées suivant l'état physique du matériau à analyser à température ambiante. Pour les matériaux liquides, on utilise souvent deux faces NaCl transparentes. Le matériau est mis en sandwich entre deux faces. Pour le cas de nos solutions et afin d'éviter tout problème d'évaporation du mélange entre le temps de préparation et le temps de la mesure en infrarouge, nous avons préféré fermer la cellule à l'aide d'un film Polyéthylène Téréphtalate (PET) d'une épaisseur de 0.013 mm.

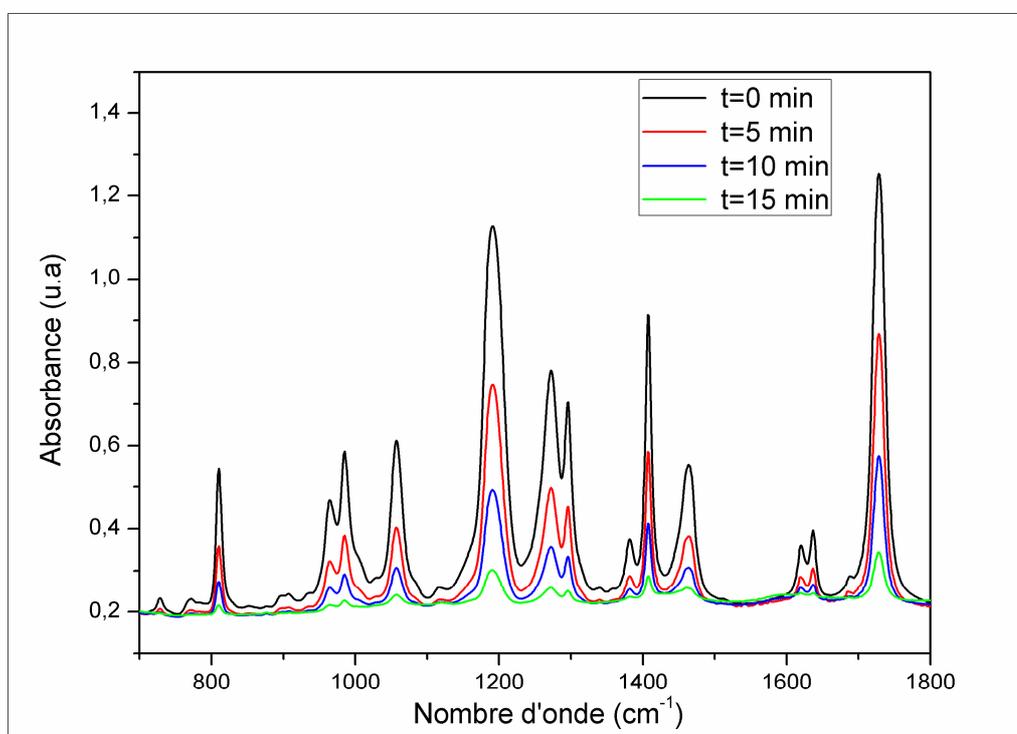


Figure II.5: Spectre infrarouge pendant la polymérisation du mélange n-EHA/HDDA/Darocur

La figure II.5 représente le suivi cinétique de la polymérisation du mélange n-EHA/HDDA/Darocur sous rayonnement UV en fonction de la dose d'irradiation appliquée. L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée toutes les 5 minutes durant la polymérisation pendant 15 minutes. La bande d'absorption du spectromètre infrarouge est comprise entre 700 et 4000 cm⁻¹. Nous nous sommes intéressés au spectre dans la bande 700-1800 cm⁻¹ pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques. En général, dans le cas des acrylates

à chaîne carbonée, on s'intéresse aux deux bandes d'absorption de la double liaison acrylique à 810 et 1637 cm^{-1} .

II.5.3.1 Cas du réseau PolyABu :

Les figures II.6 et II.7 représentent des agrandissements de la courbe du suivi de la cinétique de polymérisation du mélange n-ABu/0.5% HDDA/0.5% Darocur1173 sous rayonnement UV en fonction de la dose d'irradiation appliquée pour les bandes 810 et 1637 cm^{-1} .

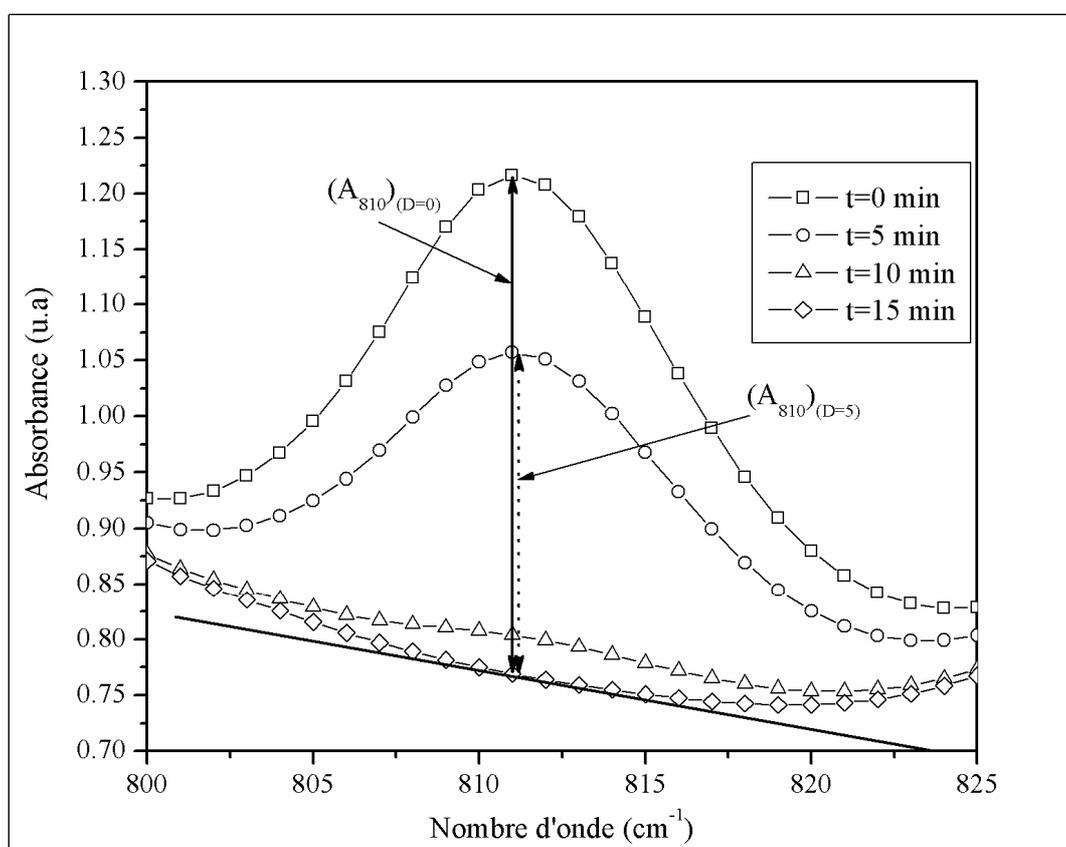


Figure II.6: Spectre infrarouge de la bande 810 cm^{-1} du mélange PolyABu/HDDA

Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement UV, ce qui explique la progression de la conversion du système analysé en réseau au bout de 15 minutes. Le pic correspondant à $t = 15$ minutes n'indique pas d'amplitude, voire amplitude nulle, ce qui veut dire que la quantité de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide et n'ayant pas pu se polymériser est vraiment négligeable.

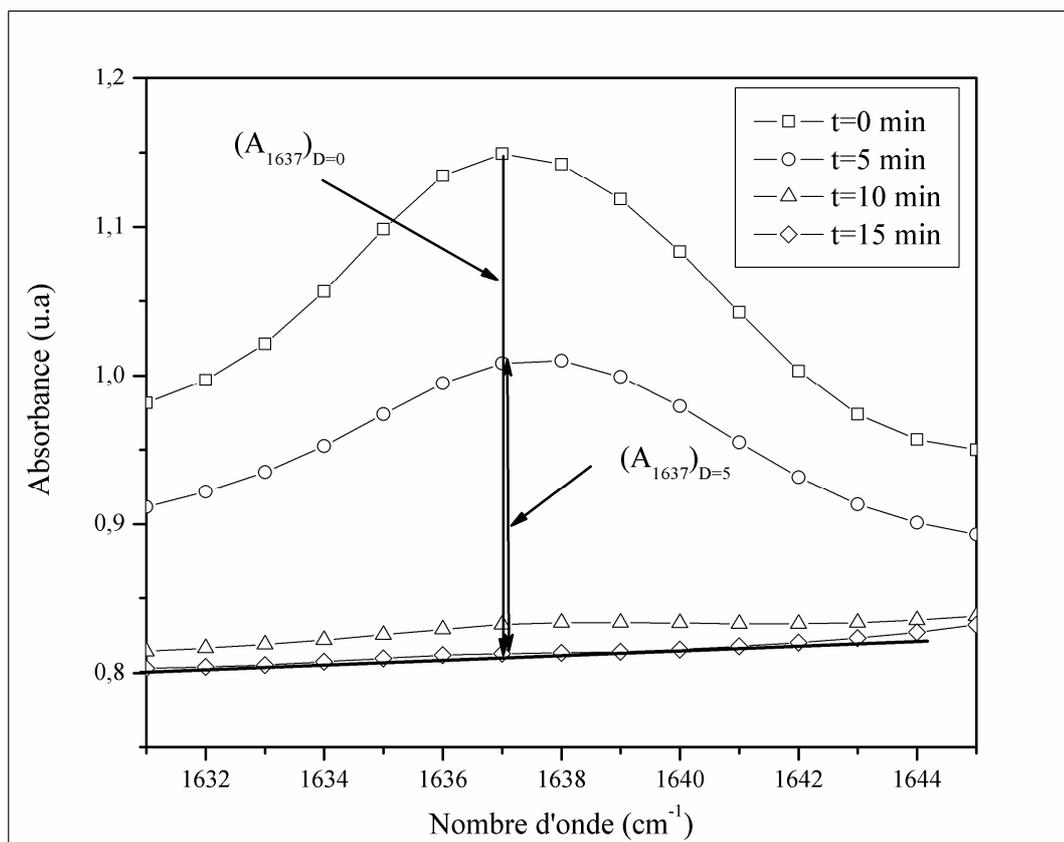


Figure II.7: Spectre infrarouge de la bande 1637 cm^{-1} du mélange PolyABu/HDDA

Nous effectuons quand même un calcul du taux de conversion à partir de la courbe II.6. A $t=0$ nous avons un $(A_{810})_{(D=0)} = 0,449262693$ u.a, et le $(A_{810})_{(D=15)} = 0,001638449$ u.a. En appliquant la relation précédente, on aboutit à $C(\%) = 99,6353\%$. Ceci révèle une polymérisation totale après 15 minutes d'irradiation.

Il est à noter que pour pouvoir calculer la valeur de $(A_{810})_{(D=15)}$, nous étions obligé de faire plusieurs agrandissements sur la zone appropriée.

II.5.3.2 Cas du réseau PolyEHA :

Comme pour le cas du mélange précédent, nous nous sommes intéressés au spectre dans la bande $700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques.

On calcule de la même façon que précédemment. A $t=0$ nous avons un $(A_{1637})_{(D=0)} = 0,44606772$ u.a, et le $(A_{1637})_{(D=15)} = 0,024107045$ u.a. En appliquant la relation précédente, on aboutit à $C(\%) = 94,5956\%$. Ce résultat révèle une conversion quasi-totale au bout de 20 minutes d'irradiation.

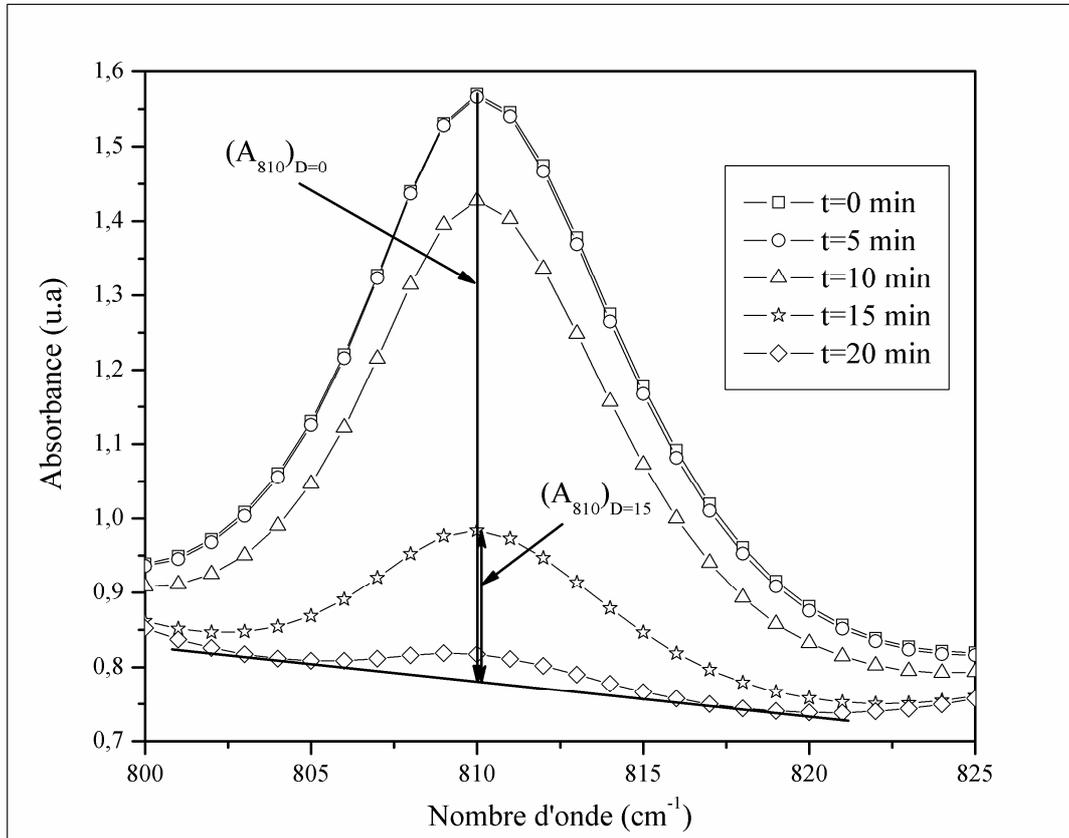


Figure II.8: Spectre infrarouge de la bande 810 cm⁻¹ du mélange PolyEHA/HDDA

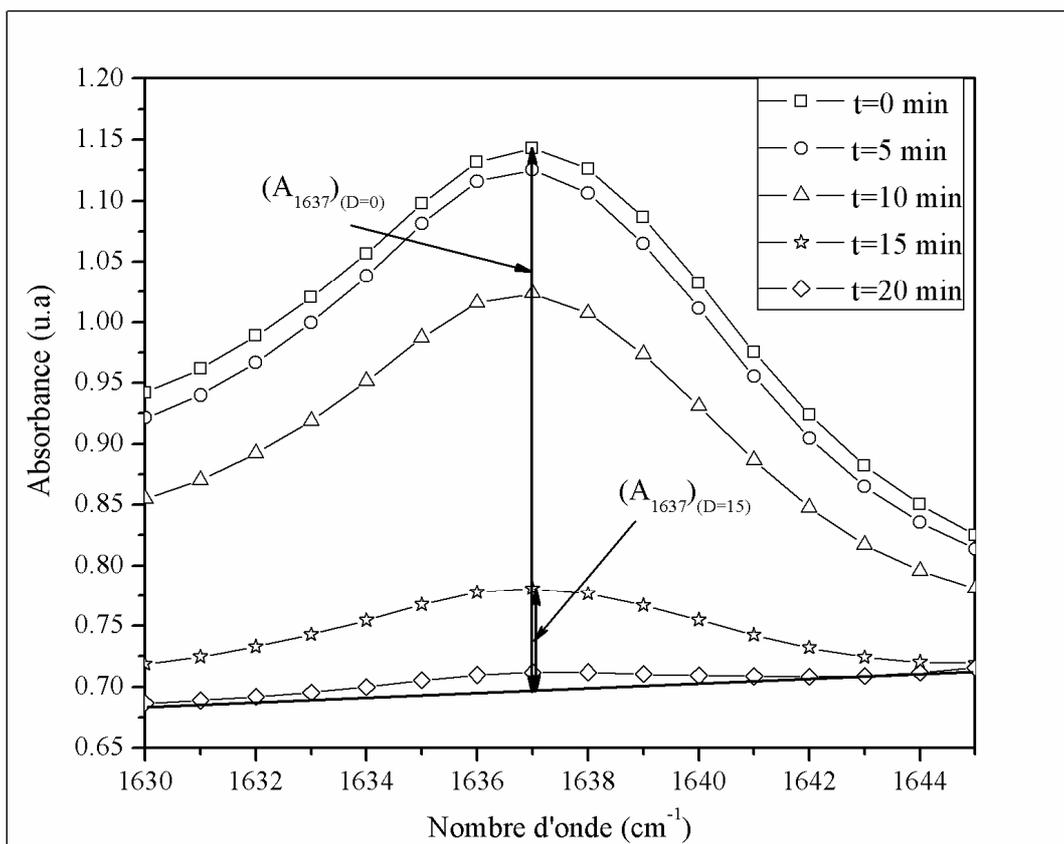


Figure II.9: Spectre infrarouge de la bande 1637 cm^{-1} du mélange PolyEHA/HDHA

II.6 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthodologie détaillée pour la synthèse de Réseaux Interpénétrés de Polymères modèles. Ces réseaux sont composés de chaînes polyacrylates de type isotrope. Nous avons réalisé cette synthèse de manière photochimique en polymérisant des solutions réactives par un rayonnement UV. Cette technique s'est avérée efficace et permet à la fois une bonne conversion des fonctions acryliques contenues dans les solutions réactives initiales et une structure des matrices obtenues homogènes.

Références Bibliographiques

- [1] J. Zeng, J. R. Schulup, L. T. Fan, *J. of Appl. Polym. Sci.* **78**, 1224-1232 (2000)
- [2] L. H. Sperling, *Polymeric Materials Encyclopedia*, **Vol 5**, CRC Press: Boca Raton, FL, (1996)
- [3] Chikina, M. Daoud, *J. of Polym. Sci.: part B: Polymer Physics* **36** 1507-1512 (1998)
- [4] L. H. Sperling, R. Hu, *Polymer Blends Handbook*, Ed. Kluwer Academic Publishers, Chapter 6, 417-447 (2002)
- [5] L. A. Utracki, *History of commercial polymer blends, Polymer Engineering and Science*, Mid-January, **Vol 35**, N° 1, (1995)
- [6] N. Gogibus, *Thèse de Doctorat*, Université de Lille1 (2002)
- [7] R. Vendamme, *Thèse de Doctorat*, Université de Lille1 (2004)
- [8] L. Benkhaled, *Thèse de Doctorat*, Université de Lille1 (2004)
- [9] S. Kara-Slimane, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2006)
- [10] L. Bedjaoui, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (2006)
- [11] F. Z Abdoune, *Thèse de doctorat*, Université de Tlemcen (2006)
- [12] R. Hadji, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2008)
- [13] M. Abbate et al., *J. Mater. Sci.* **35** 999-1008 (2000)
- [14] J. L. Koeing, *Spectroscopy of polymers*, ACS Professional Reference Book, Washington DC (1992)
- [15] D. Campbell, J. R. White, *Polymer characterization Physical Technics*, Chapman and Hall, London (1989)
- [16] W. Bentley, J. L. Koeing, *Appl. Spectroscopy* **51** 1453-1459 (1997)
- [17] R. Barghava et al., *Macromolecules* **32** 8989-8995 (1999)
- [18] R. Barghava et al., *Adv. Polym. Sci.* **163** 137-191 (2003)

Chapitre III

Etude de gonflement des Réseaux de Polymères Interpénétrés (IPNs) dans les solvants anisotropes (Cristaux liquides)

***Avant-propos :** Après avoir élaboré des réseaux de polymères acrylates, maintenant nous allons procéder à leur caractérisation. Dans ce chapitre nous allons étudier le gonflement des réseaux polymères dans des solvants anisotropes (CL).*

*On obtient des résultats en exploitant
des opportunités non en résolvants
des problèmes
P. Drucker*

III.1 Introduction :

Les mélanges de polymères et cristaux liquides constituent un domaine important dans la science des polymères, en particulier pour les systèmes PDLCs (Polymer Dispersed Liquid Crystals) [1-3]. Ces systèmes sont en général des films minces constitués de micro-domaines de petites molécules de cristal liquide dispersés dans une matrice de polymère. Récemment, une importance primordiale a été consacrée à ces systèmes d'un point de vue fondamental [4-7] et à cause de leurs nombreuses applications [8-12].

Les réseaux de polymères interpénétrés sont une nouvelle classe de mélanges de polymères composés de polymères réticulés, ils sont des mélanges plus ou moins intimes de deux réseaux réticulés ou plus [13]. Ce type de mélange de polymères, permet d'apporter de nouvelles performances supérieures à celles des matériaux de départ. Un engouement pour l'étude et le développement de ce type de matériaux a été constaté durant les dernières décennies [14-16] pour améliorer les propriétés physiques comme la résistance aux chocs, la flexibilité et la stabilité thermique. Ces propriétés dépendent non seulement des propriétés des polymères constitutifs, mais également de la manière dont ils sont mélangés. La cinétique de gonflement des réseaux de polymères interpénétrés ne reflète pas uniquement la structure de ces réseaux mais détermine aussi leurs applications potentielles. Bouchaour et al. [17] a présenté un travail sur le gonflement et le dégonflement du réseau PolyABu dans différents solvants isotropes et anisotropes, ce qui lui a permis de déduire les paramètres d'interactions polymère-solvant en fonction de la température. En effet, le gonflement des réseaux réticulés de PolyABu/5CB ne dépend pas seulement du degré de réticulation et de la température mais également de la nature du solvant. Ces dépendances sont confirmées en analysant le rapport des diamètres pour les échantillons secs et gonflés à deux concentrations de l'agent-réticulant. Nous avons entrepris une étude fondamentale [18] portant sur le gonflement des réseaux de polymères interpénétrés dans des solvants isotropes (Méthanol, Toluène et Cyclohexane). Il a été constaté que le gonflement des réseaux de polymères dépendait du degré d'enchevêtrement présent dans le réseau.

Dans ce chapitre nous allons faire une étude fondamentale de gonflement au cours du temps des réseaux de polymères interpénétrés dans des solvants anisotropes (Cristaux Liquides) qui sont le 5CB et E7 et ceci dans le but de comprendre (ultérieurement) le rôle des interactions de type cristal liquide sur les processus de gonflement.

III.2 Présentation du mode opératoire :

Pour l'étude du gonflement des réseaux dans les différents mélanges (monomère/agent réticulant, CLs), nous avons mis au point une technique de mesure appropriée. Premièrement, de très petits échantillons de réseaux de polymères réticulés ont été découpés (de l'ordre de 1mm de diamètre et une épaisseur de l'ordre de 150 μ m, coupés à partir des pastilles obtenues par polymérisation radicalaire). Ces derniers ont été ensuite placés dans des petites capsules contenant un excès du mélange (rempli soit par le mélange contenant la solution du deuxième monomère et l'agent réticulant, soit par une goutte de Cristal Liquide). La capsule est ensuite placée sous un microscope optique relié à une caméra. Cette analyse est basée sur l'observation oculaire des différentes transitions qui ont lieu lorsque l'échantillon est gonflé. (Voir figure III.1).



Figure III.1 : Microscope optique doté d'une webcam et relié directement à un ordinateur

On mesure systématiquement le diamètre de l'échantillon gonflé en suivant une cinétique de gonflement qui tend vers un plateau (pour s'approcher d'avantage du point d'équilibre thermodynamique). Puis on définit la valeur τ du taux de gonflement. Cette valeur est le rapport des diamètres de l'échantillon respectivement de l'état gonflé (D) sur l'état sec (D_0). Ainsi on peut calculer le taux de gonflement en volume, exprimé en termes de pourcentage, à partir de cette valeur τ donné par la relation suivante :

$$\text{Taux de gonflement} = \tau = \left(\frac{D - D_0}{D_0} \right) \times 100 \quad (\text{III.1})$$

III. 3 Etude de gonflement de réseaux de polymères dans un mélange de monomère/agent réticulant :

III.3.1 Etude du gonflement du réseau de polymère PolyABu dans le mélange constitué de 99% EHA/0.5% HDDA :

La figure III.2 montre la courbe expérimentale de la cinétique de gonflement du réseau de PolyABu à température ambiante ($T=21^\circ\text{C}$) dans un mélange constitué de 99% de monomère n-EHA + 0.5% d'agent réticulant HDDA. Dans ce mélange, nous n'avons pas ajouté de photo-amorceur pour éviter toute réaction avec la lumière du microscope et ainsi un déclenchement de la réaction de la polymérisation.

Cette figure nous montre une pente très raide, ceci est dû à une augmentation très rapide du taux de gonflement du PolyABu puisqu'il passe de 0% à 56% en un temps de 50 secondes. Le gonflement reste toujours très rapide et commence à atteindre un plateau à 500 secondes pour prendre une valeur équilibre à 97.77% à un temps équivalent à 2120 secondes.

On peut conclure de cette courbe que le mélange constitué du monomère n-EHA et l'agent réticulant HDDA avec les proportions 99% n-EHA et 0.5% HDDA peut être considéré comme un bon solvant pour le réseau de polymère PolyABu.

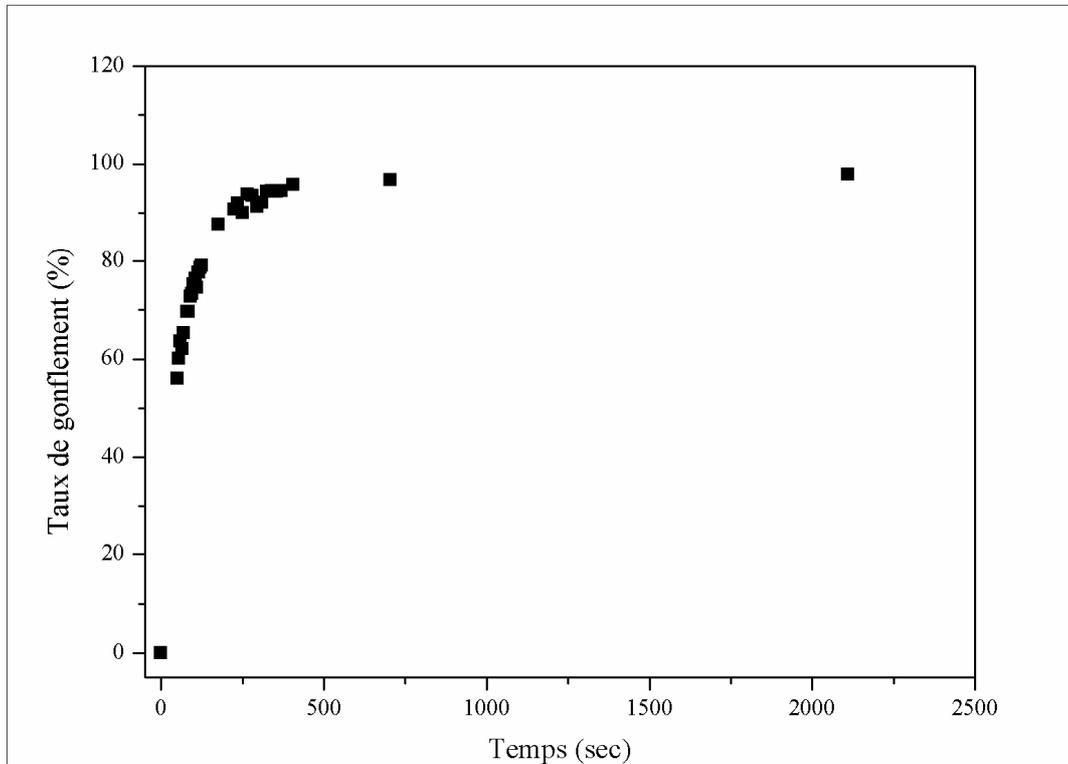


Figure III.2 : Cinétique de gonflement de réseau de polymère PolyABu dans un mélange n-EHA/HDDA en fonction du temps à T=21°C

III.3.2 Etude du gonflement du réseau de polymère PolyEHA dans le mélange constitué de 99% ABu/0.5% HDDA :

La figure III.3 montre la courbe expérimentale de la cinétique de gonflement du réseau de PolyEHA à température ambiante (T=20°C) dans un mélange constitué de 99% de monomère n-ABu + 0.5% d'agent réticulant HDDA. Comme précédemment, dans ce mélange, nous n'avons pas mis de photo-amorceur pour éviter toute réaction

avec la lumière du microscope et ainsi un déclenchement de la réaction de la polymérisation.

Une observation de cette figure nous montre un gonflement plus ou moins lent en le comparant à celui du cas précédent puisque dans le même laps du temps, c'est-à-dire 50 secondes, le taux de gonflement passe de 0% à 32%. Le gonflement continu et commence à s'approcher d'une valeur d'équilibre avoisinante les 89% (88.79% exactement) à 1600 secondes mais sans atteindre un réel plateau.

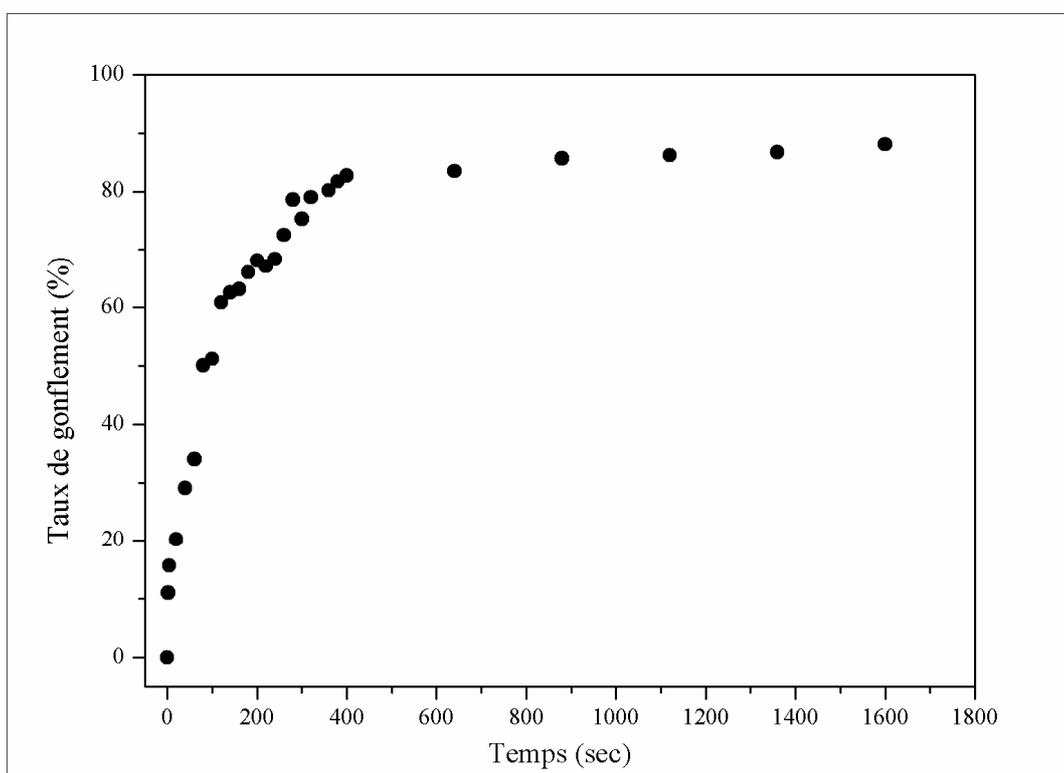


Figure III.3 : Cinétique de gonflement de réseau de polymère PolyEHA dans un mélange n-ABu/HDDA en fonction du temps à T=20°C

En guise d'analyse des figures relatives aux cinétiques de gonflement montrant la variation du taux de gonflement des réseaux de polymères dans les différents mélanges, nous avons présenté dans la figure III.4 une comparaison des deux taux de gonflement présentés par les deux réseaux dans chaque solution. On peut mentionner que le réseau de polymère PolyABu présente un plateau élevé comparé à celui présenté par le réseau de polymères PolyEHA.

L'expérience nous montre que le réseau IPN1 (où le réseau de PolyABu est synthétisé en premier puis gonflé dans la solution contenant le deuxième monomère n-EHA) est plus grand dans sa taille gonflée que le réseau IPN2.

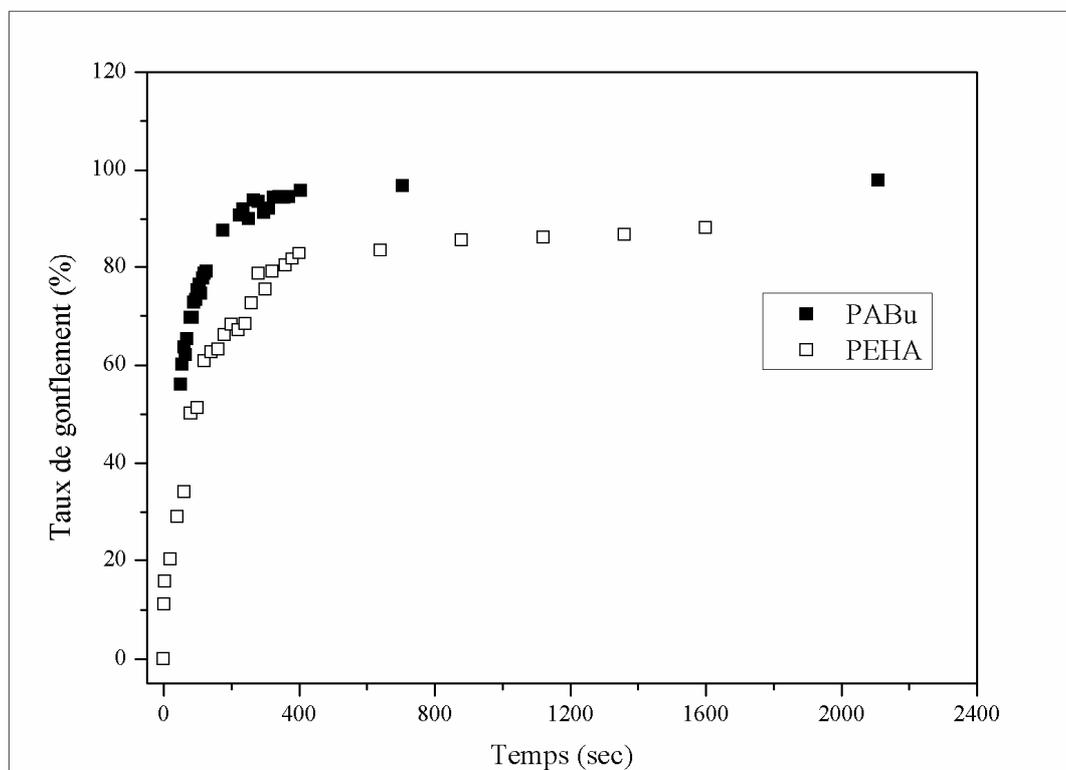


Figure III.4 : Comparaison de la cinétique de gonflement des réseaux de polymère au cours du temps

Une autre remarque est que le réseau de polymère PolyABu montre une cinétique de gonflement très rapide justifiée par la raideur de la pente par rapport à celle présentée par le réseau PolyEHA, mais qui atteint rapidement un plateau d'équilibre. Tandis que le réseau PolyEHA montre un autre comportement qui continue à gonfler pour atteindre progressivement plateau.

III.4 Cinétique de gonflement dans les solvants anisotropes (CLs) :

III.4.1 Présentation des solvants anisotropes :

Après avoir étudié la synthèse des réseaux de polymères, on s'intéresse maintenant aux solvants utilisés pour compléter notre étude. Au cours de ce travail, nous verrons deux types de solvants CLs qui sont soit un corps pur nommé 5CB, donné dans le tableau III.1, soit un mélange eutectique de quatre CLs, nommé commercialement E7 [19-21], qui présente de nombreux avantages (voir tableau III.2), tel le fait :

- ✓ d'être nématique sur un domaine de température important (-61 à +61 C°),
- ✓ de n'avoir aucune autre mésophase que la phase nématique,
- ✓ d'être stable thermiquement et photo chimiquement,
- ✓ de présenter une biréfringence importante $\Delta n \sim 0.22$,
- ✓ d'avoir une anisotropie diélectrique positive

Ces solvants sont de type anisotrope (CL).

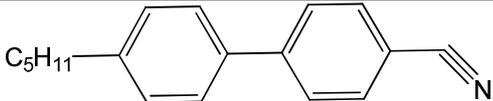
Dénomination (Abréviation)	Structure chimique
4-n-pentyl-4'-cyanobiphényle (5CB)	

Tableau III.1 : Dénomination et structure chimique du cristal liquide 5CB

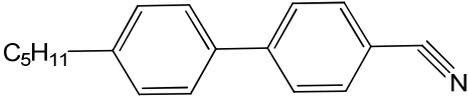
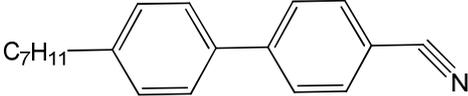
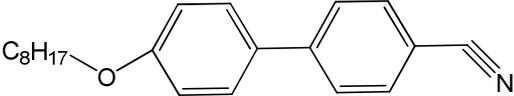
Dénomination (Abréviation)	Fraction massique (%)	Structure chimique
4-n-pentyl-4'- cyanobiphényle (5CB)	51	
4-n-heptyl-4'- cyanobiphényle (7CB)	25	
4-n-octyloxy-4'- cyanobiphényle (8OCB)	16	
4-n-pentyl-4'- cyanoterphényle (5CT)	8	

Tableau III.2 : Dénomination, abréviation, pourcentage massique et structure chimique du mélange eutectique E7

III.4.2 : Etude du gonflement dans les cristaux liquides (CLs) :

II.4.2.1 Cas du système IPN1/CLs :

La figure III.5 représente le taux de gonflement du réseau de polymères interpénétrés IPN1 dans les deux CLs 5CB et E7 à température ambiante pour une période de 24Heures. Dans chaque cas, le plateau est atteint après une immersion de 9Heures dans le CL. Le réseau de polymère présente un taux de gonflement assez élevé dans le 5CB par rapport à celui dans le E7. En effet, un plateau de ~22% est atteint après 24Heures de gonflement dans le CL E7, alors que pour le CL 5CB la valeur du plateau est de ~35%.

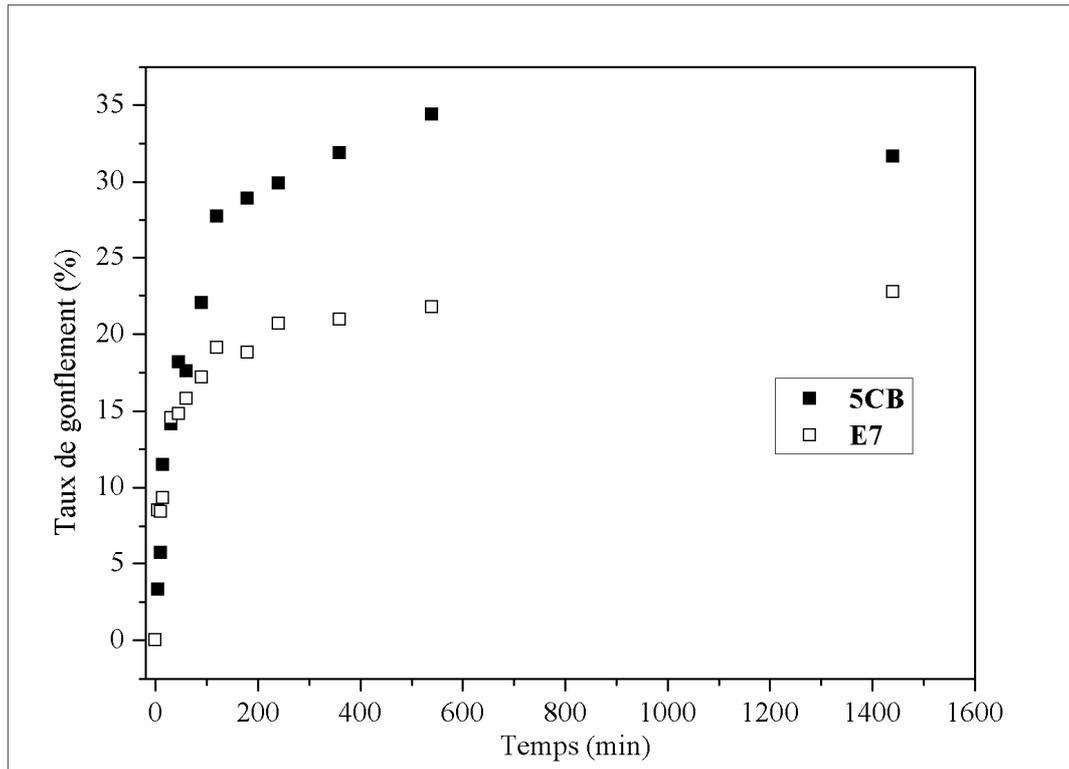


Figure III.5 : Cinétique de gonflement du réseau IPN1 dans des solvants anisotropes à T=24°C

II.4.2.1 Cas du système IPN2/CLs :

La figure III.6 représente le taux de gonflement du réseau de polymères interpénétrés IPN2 dans les deux CLs 5CB et E7 à température ambiante pour une période de 24Heures. Une observation de cette figure nous montre une variation très importante des deux taux de gonflement du réseau IPN2 dans les deux solvants. La différence entre les deux plateaux présentés par les deux solvants est grande et varie de ~55% pour le CL 5CB à ~20% pour le CL E7. La valeur du plateau présenté par le CL E7 est caractéristique puisqu'elle est près de celle donnée dans le cas de l'IPN1, alors que pour le cas du CL 5CB l'écart est flagrant.

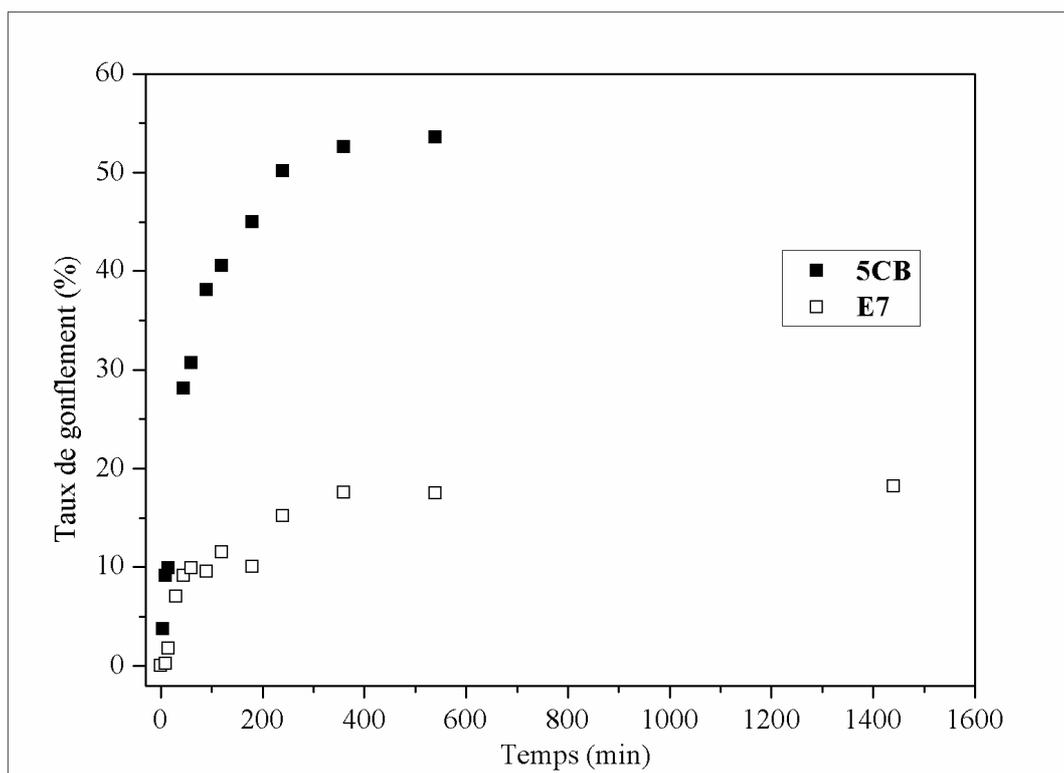


Figure III.6 : Cinétique de gonflement du réseau IPN2 dans des solvants anisotropes à T=24°C

III.5 Analyse qualitative :

Dans les figures III.7 et III.8 nous avons représenté des comparaisons entre les taux de gonflement des réseaux de polymères interpénétrés IPN1 et IPN2. En général les réseaux gonflés dans le 5CB présentent un taux de gonflement important en le comparant avec celui présenté par le solvant E7. Ceci est peut-être expliqué par la solubilité préférentielle des constituants du cristal liquide E7 qui sera vu en détail dans le chapitre 5.

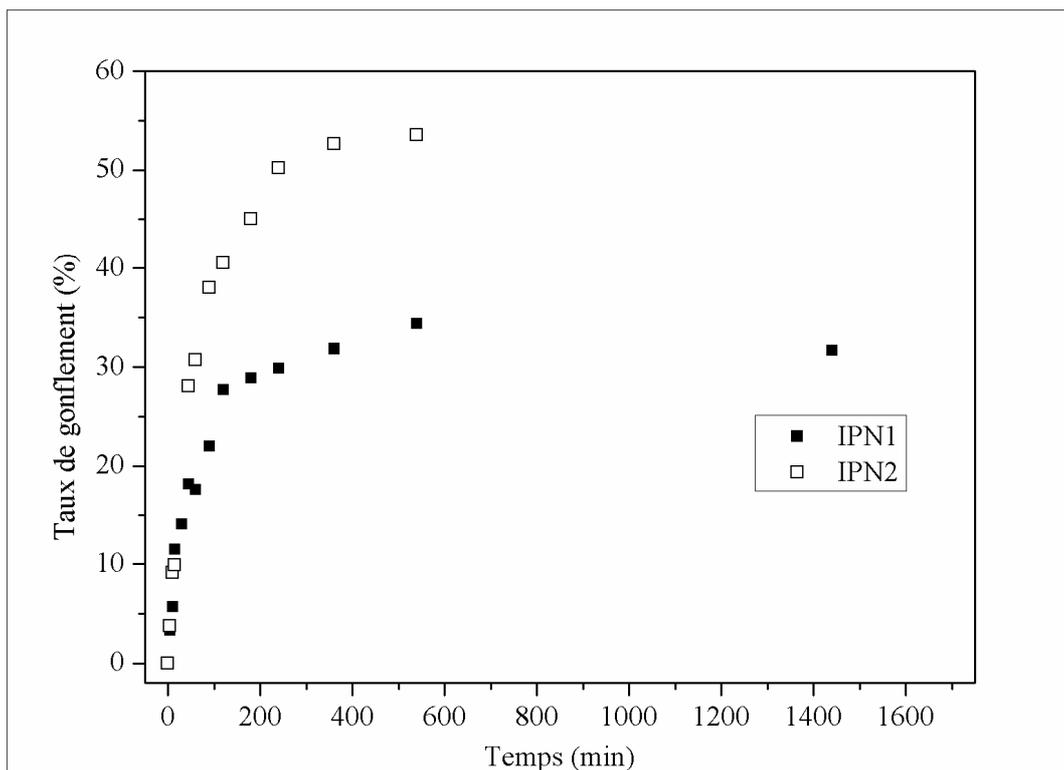


Figure III.7 : Comparaison de la cinétique de gonflement des IPNs dans le 5CB

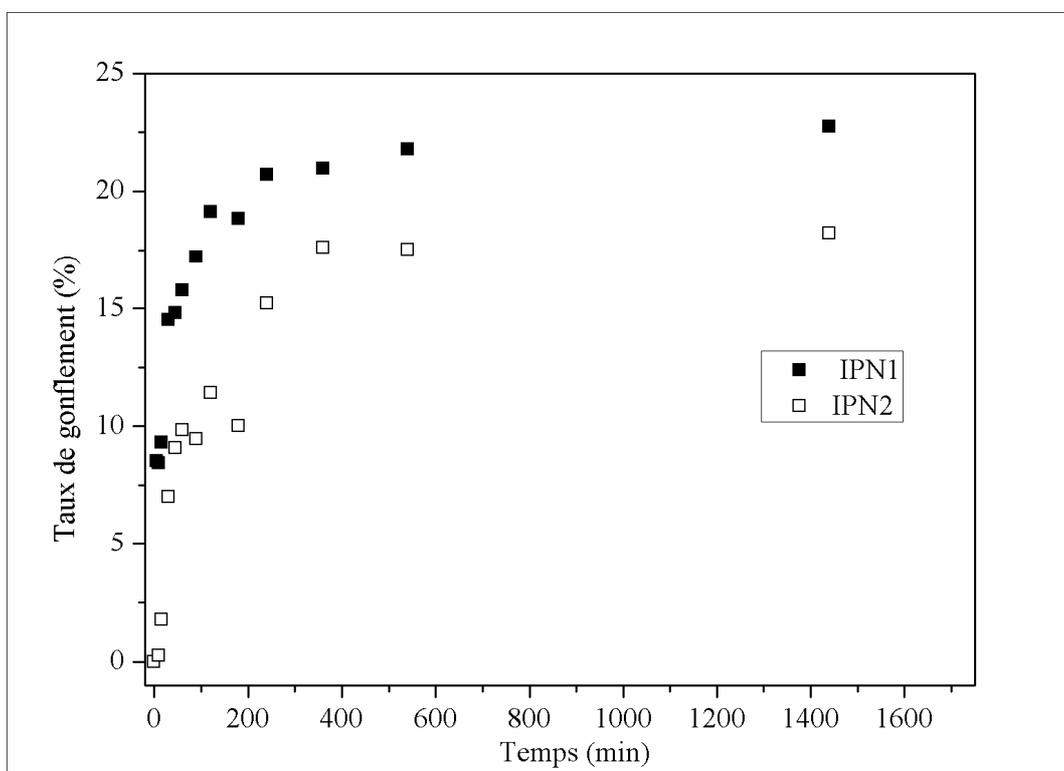


Figure III.8 : Comparaison de la cinétique de gonflement des IPNs dans le E7

Le réseau IPN2 présente un plateau élevé dans le CL 5CB par rapport à celui présenté par le réseau IPN1, ceci est dû principalement à la structure du réseau. En effet, dans le réseau IPN2, le réseau de polymère PolyABu qui représente la meilleure compatibilité avec les CLs [22] est prépondérant et le rend significativement miscible dans les CLs que le réseau IPN1 où le PolyEHA est le prépondérant. Par contre, dans le cas du CL E7, les plateaux présentés par les deux réseaux IPNs sont proches l'un de l'autre, ce qui nous mène à dire que les deux réseaux IPNs ont le même comportement dans ce solvant.

III.6 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons représenté de façon succincte la méthode utilisée pour la caractérisation par gonflement à température ambiante dans des différents solvants des réseaux interpénétrés de polymères synthétisés précédemment. L'étude du gonflement des réseaux de polymères simples dans les solutions réactives contenant les mélanges monomère/agent réticulant nous a montré que le réseau PolyABu présentait un gonflement meilleur par rapport à celui présenté par le réseau PolyEHA ce qui nous a permis de prédire la taille de l'IPN résultant. En faisant gonfler les réseaux IPNs dans les solvants anisotropes (Cristaux liquides), le taux de gonflement dans le 5CB était supérieur à celui dans le E7.

Références Bibliographiques

- [1] U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Polym. Networks Blends* **7**, 23 (1997)
- [2] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 1547 (1995)
- [3] U. Maschke, A. Trainseil, J.-D., Turgis, X. Coqueret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **299**, 371 (1997)
- [4] P. G. De gennes, J. Prost, *The physics of Liquid Crystals*, Oxford Science Publications, Clarendon Press : Oxford, (1995)
- [5] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals.*, 2nd ed., Cambridge University Press, (1992)
- [6] P. S. Drzaic, *Liquid Crystals Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995)
- [7] J. W. Doane, *Liquid Crystals-Applications and Uses*, B. Bahadur, Ed., World Scienti.c, Singapore 1990, **Vol. 1**, Chapter 14.
- [8] G. P. Montgomery, G. W. Smith, N. A. Vaz, In *Liquid Crystalline and Mesomorphic polymers*, V.P. Shibaev, L. Lam, Springer : New York, Chapter 5, P 149 (1994)
- [9] A. Isayev, T. Kyu, S. Z. D. Cheng, *Liquid Crystalline Polymer Systems : Technological Advances*, ACS Symposium Series, American Chemical Society : Washington, DC (1996)
- [10] G.P Crawford, S. Zumer, Eds. *Liquid Crystals in Complex Geometry Formed by polymer and porous Networks*, Taylor and Francis, London (1996)
- [11] C. M. Paleous, *Polymerization in Organized Media*, Gordon and Breach : Philadelphia (1992)
- [12] Y. J. Jeon, Y. Bingzhu, M. Jamil, *Macromol. Theory Simul.* **16**, 643–659 (2007)
- [13] L. H. Sperling, *Polymeric materials encyclopedia*, **5**, CRC Press, Boca Raton, FL (1996)
- [14] L. A. Utracki, “*History of commercial polymer blends*, Polymer Engineering and Science, Mid-January **35**, 81 (1995)
- [15] L. H. Sperling, R. Hu, *Polymer Blends Handbook*, Ed. Kluwer Academic Publisher, Chapter 6, 417-447 (2002)
- [16] A. A. Baidak, J. M. Liégeois, L. H. Sperling, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **35**, 1973-1984 (1997)
- [17] T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **411**, 545 (2004)
- [18] K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke, *Inter. Rev. Phys.* **1**, 345-349 (2007)
- [19] B. Carbonnier, A. Best, T. Pakula, M. Benmouna, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **409**, 183-189 (2004)

- [20] N. Gogibus et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **411**, 545-551 (2004)
- [21] L. Mechernene et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **422**, 143-151 (2004)
- [22] B. Dali Youcef, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2009)

Chapitre IV :

Exploitation théorique des résultats de gonflement avec le modèle théorique de Fick

Avant-propos : Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le comportement de la cinétique de gonflement de gels de polyacrylates dans des solvants anisotropes. Ce phénomène est régi par une loi exponentielle croissante qui tend vers un plateau représentant le maximum de gonflement du réseau de polymères qui est la loi de diffusion de Fick.

Dans ce chapitre, nous allons vérifier ces résultats en calculant la solubilité de chaque système dans chaque solvant et appliquer le modèle de diffusion de Fick pour voir sa compatibilité avec nos systèmes étudiés.

*Il faut parfois longtemps pour
qu'une vérité démontrée devienne
une vérité acceptée.*
G. Le Bon, Les incertitudes de
l'heure présente

IV.1 Rappels sur la solubilité et le paramètre de solubilité :

IV.1.1 Introduction :

Le comportement de solubilité d'une substance inconnue nous donne souvent un indice à son identification, et le changement de la solubilité d'un matériau connu peut fournir des informations essentielles au sujet de ses caractéristiques de vieillissement. Souvent l'efficacité d'un solvant dépend de sa capacité de dissoudre en juste proportion un matériau tout en laissant d'autres matériaux inchangés. Le choix des solvants ou des mélanges de solvants pour satisfaire un tel critère est un art fin, basé sur l'expérience, l'épreuve et l'erreur, et l'intuition guidée par des principes de base.

IV.1.2 Définition de la solubilité :

Un produit chimique sera un solvant pour un autre matériau si les molécules des deux matériaux sont compatibles [1], c'est-à-dire qu'elles peuvent coexister sur l'échelle moléculaire et qu'il n'y a aucune tendance à se séparer. Ce rapport indique la vitesse à laquelle la solution peut avoir lieu puisqu'il dépend des considérations additionnelles telles que la taille des molécules du solvant et de la température. Les molécules des deux espèces différentes peuvent coexister si la force d'attraction entre les différentes molécules n'est pas inférieure à la force d'attraction entre deux molécules commune d'une ou de l'autre espèce.

IV.1.3 Mesure de la solubilité :

Plusieurs modèles et approches ont été décrits dans la littérature pour la mesure de solubilité de systèmes soluté solvant, mais le modèle de Hildebrand [2] est le plus utilisé.

✓ Paramètre de solubilité d'Hildebrand : [3] En 1936 H. Hildebrand (qui a créé la base pour la théorie de solubilité dans son travail classique sur la solubilité des non électrolytes en 1916) a proposé la racine carrée de la densité d'énergie cohésive comme valeur numérique indiquant le comportement de solvabilité d'un solvant spécifique.

$$\delta = \sqrt{C} = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V_m}} \quad (\text{IV.1})$$

Ce n'était que jusque à la troisième édition de son livre en 1950 que le terme " *paramètre de solubilité* " a été proposé pour cette valeur et la quantité représentée par un delta (δ).

Les auteurs suivants ont proposé que les limites d'Hildebrand soient adoptées pour des unités de paramètre de solubilité, afin d'identifier la contribution énorme que Dr. Hildebrand a apportée à la théorie de solubilité.

✓ Le paramètre de solubilité d'Hansen : [4-5] Un autre travail très intéressant à citer est celui de Charles Hansen en 1966. Dans son modèle, il propose la division de la valeur du paramètre d'Hildebrand en trois parties : une partie représentant les forces de dispersion, une autre représentant les forces de liaisons d'hydrogène et la troisième représentant les forces polaires.

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_H^2 + \delta_p^2 \quad (\text{IV.2})$$

Où :

δ_T^2 est le paramètre de solubilité d'Hildebrand.

δ_d^2 représente les forces de dispersion.

δ_H^2 représente les forces de liaisons Hydrogène.

δ_p^2 représente les forces polaires.

IV.1.4 Détermination du paramètre de solubilité d'un composé [6]:

Pour les liquides de faible masse molaire, le paramètre de solubilité δ à une température T peut être déterminé expérimentalement [7-9] à partir de l'enthalpie de vaporisation ΔH_v et du volume molaire V du composé :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V}} \quad (\text{IV.3})$$

Où

ΔE_v : Densité d'énergie cohésive

R : constante des gaz parfaits

La volatilité des composés macromoléculaires est très faible. Ceci rend la détermination du paramètre de solubilité par la mesure ΔH_v du polymère imprécise et difficile. D'autres méthodes expérimentales utilisant la viscosité intrinsèque [10-11], l'indice de réfraction [12] et le gonflement du polymère réticulé par des solvants de δ connu [13-14] peuvent être utilisées mais demandent beaucoup de temps et des efforts importants, d'où la nécessité d'introduire une méthode indirecte.

M. Dunkel [15] fut le premier à estimer le paramètre de solubilité en se basant sur le principe que chaque atome ou groupement d'atomes i d'une molécule participent individuellement à son enthalpie de vaporisation. Ces contributions notées Δh_i , déterminées à partir des enthalpies de vaporisation pour différents solvants connus, ont été répertoriées dans des tables de valeur et permettent le calcul suivant :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta h_i}{V} - \frac{RT}{V}} \quad (\text{IV.4})$$

Le modèle appliqué aux molécules de haute masse molaire, de masse volumique ρ et dont la masse molaire de l'unité de répétition est M_r fournit l'expression :

$$\delta = \sqrt{\rho \frac{\Delta h_{ir}}{M_r}} \quad (\text{IV.5})$$

Avec Δh_{ir} : contribution de l'unité de répétition à l'enthalpie de vaporisation

De manière identique, P.A. Small [16] reprit ce modèle avec comme contribution élémentaire le terme Δf_i , appelé constante d'attraction moléculaire, obtenue à partir de la grandeur $F = \sqrt{V\Delta E_v}$ mesurée pour des solvants connus. Toutefois, comme pour le modèle de Dunkel, il se limite à la connaissance de la masse volumique du polymère.

De nombreux modèles ont été par la suite développés, appliqués par exemple dans le cas des molécules fluorées [17], des composés purement alcanes [18] et prenant en compte des facteurs de corrections.

Le modèle de Fedors [19] qui est le plus utilisé nécessite uniquement la connaissance de la structure chimique de la molécule. En effet, dans les autres modèles, seules les contributions atomiques (Δh_i , Δf_i) au terme énergétique relatif à la vaporisation sont prises en compte. Dans le cas de Fedors, en plus de ce type de contribution, ici à l'énergie de cohésion, notée Δe_i , le volume V du composé est considéré comme étant la somme des incréments volumiques molaires Δv_i de chaque atome ou groupe d'atomes d'où :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}} \quad (\text{IV.6})$$

Grâce à la richesse de la table des valeurs des contributions du modèle de Fedors [19]; il est possible de calculer la valeur du paramètre de solubilité pour de nombreuses molécules. Toutefois, il faut rappeler que pour les polymères dont la température de transition vitreuse T_g est supérieure à 25°C. Il est nécessaire d'ajouter une correction sur la valeur du volume molaire, qui est proportionnelle à la taille de segment équivalent au motif de répétition.

IV.2 Calculs des paramètres de solubilité des différents systèmes :

Des études préalables [20-21] nous ont permis d'obtenir les paramètres de solubilité des réseaux de polymères PolyEHA et PolyABu en ayant recours à la méthode de détermination de Fedors citée auparavant. En effet, les valeurs sont données dans le tableau suivant :

Réseau de polymère	Paramètre de solubilité (δ)
PolyEHA	$17.198 \text{ j}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$
PolyABu	$18.957 \text{ j}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$

Tableau IV.1 : Paramètres de solubilité calculés à partir de la méthode de détermination de Fedors

IV.2.1 : Calcul des paramètres de solubilité des différents composés :

IV.2.1.1 Paramètre de solubilité des solvants étudiés :

Tout d'abord le modèle de Fedors est appliqué au cas simple d'une petite molécule, le mésogène standard 5CB. Les valeurs [22] des contributions ΔE_i et ΔV_i à 25°C des atomes et groupements fonctionnels ont été reportées dans le tableau IV.2 ci-dessous :

Nombre d'atomes ou groupement	Nature du groupement	ΔE_i (kJ/mol)	ΔV_i (cm ³ /mol)
1	-CH ₃	4.71	33.5
4	-CH ₂ -	4.94	16.1
2	Cycle de 6 atomes	1.05	16
6	C=C (cycle)	1.67	-2.2
8	-CH=	4.31	13.5
4	>C=	4.31	-5.5
1	-C≡N	25.5	24
Total		113.81	226.7

Tableau IV.2 : Valeurs des contributions ΔE_i et ΔV_i à 25°C des atomes et groupements fonctionnels

Donc :

$$\delta_{5CB,T=25^{\circ}C} = \sqrt{\frac{113.81 \times 10^3}{226.7}} = 22.4 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}.$$

Le deuxième cristal liquide utilisé est le mélange commercial E7 dont la composition chimique en pourcentage massique est : 51% en 4-n-pentyl-4'-cyanobiphényle 5CB, 25% en 4-n-heptyl-4'-cyanobiphényle (7CB), 16% en 4-noctyloxy-4'-cyanobiphényle (8OCB) et 8% en 4-n-pentyl-4'-cyanoterphényle (5CT).

Les valeurs des contributions obtenues avec la même méthode de calcul appliquée au 5CB sont résumées dans le tableau IV.3:

Nature du cristal liquide	Pourcentage massique	ΔE_i (kJ/mol)	ΔV_i (cm ³ /mol)
5CB	0.51	113.81	226.7
7CB	0.25	123.69	258.9
8OCB	0.16	131.98	278.8
5CT	0.08	145.73	279.1

Tableau IV.3 : Valeurs des contributions ΔE_i et ΔV_i à 25°C des atomes et groupements fonctionnels

En faisant l'hypothèse que les contributions ΔE_i et ΔV_i de chaque constituant du mélange sont additives, une proposition de l'évaluation pour le paramètre de solubilité du E7 est :

$$\delta_{E7} = \sqrt{\frac{0.51 \times \Delta E_{5CB} + 0.25 \times \Delta E_{7CB} + 0.16 \times \Delta E_{8OCB} + 0.08 \times \Delta E_{5CT}}{0.51 \times \Delta V_{5CB} + 0.25 \times \Delta V_{7CB} + 0.16 \times \Delta V_{8OCB} + 0.08 \times \Delta V_{5CT}}}$$

D'où l'estimation :

$$\delta_{E7,T=25^{\circ}C} = \sqrt{\frac{121.74 \times 10^3}{247.28}} = 22.2 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}.$$

Les paramètres de solubilités des solvants anisotropes (CLs) calculé à partir de cette méthode ont été comparés avec ceux de la littérature [23] et le résultat était

satisfaisant. En effet dans leurs travail, les auteurs ont pu calculer les paramètres de solubilité des deux CLs 5CB et E7 en faisant recours à des calculs basés sur la dynamique moléculaires. Le résultat obtenu par ces auteurs est identique au résultat de calcul fait dans notre laboratoire, ce qui nous confirme l'efficacité de la méthode choisi et nous encourage à étendre les calculs avec la même méthode pour les autres systèmes de notre travail.

IV.2.1.2 Paramètre de solubilité des Réseaux Interpénétrés de Polymères :

Nous allons maintenant donner en détail les étapes suivies pour le calcul du paramètre de solubilité des réseaux interpénétrés de polymères, en premier temps pour le réseau IPN2, puis en fera de même pour l'IPN1.

On a vu dans le chapitre précédent la méthodologie de préparation des réseaux interpénétrés de polymères (IPN1 et IPN2), qui sont obtenus en faisant gonfler un réseau de polymère en état solide dans un mélange contenant le deuxième monomère mais en solution (état liquide). Après polymérisation, le réseau résultant est un solide gonflé que sa masse a augmenté, ce qui veut dire que le premier réseau a absorbé une certaine masse de la solution et que dans chaque IPN obtenu on peut calculer le pourcentage de chaque réseau présent dans l'autre. Ce pourcentage est effectivement calculé à partir de la masse de la pastille finale obtenue.

Dans cet exemple, nous avons pris une pastille de réseau de PolyEHA gonflé dans une solution de mélange de monomère n-ABu et 0.5% d'agent réticulant HDDA. En effet, la masse initiale de la pastille du PolyEHA est $m_{\text{PolyEHA}} = 0.935\text{g}$ et la masse finale de l'IPN (IPN2) obtenu après polymérisation est $m_{\text{IPN2}} = 4.982\text{g}$. Donc, la quantité (en masse) du deuxième réseau présente dans l'IPN2 est $m_{\text{PolyABu}} = 4.047\text{g}$.

En d'autres termes, un petit calcul nous donne le pourcentage de chaque réseau dans l'IPN2. Pour 1gramme de l'IPN2, nous avons $m_{\text{PolyABu}} = 0.812\text{g}$ et $m_{\text{PolyEHA}} = 0.187\text{g}$. Ce sont ces deux dernières valeurs qui vont nous permettre, dans ce qui va suivre, de calculer exactement le paramètre de solubilité du réseau IPN2 et en déduire ainsi la solubilité de chaque réseau dans le solvant choisi.

Nous allons maintenant calculer le paramètre de solubilité de l'IPN2. En effet, en faisant l'hypothèse que les contributions ΔE_i et ΔV_i de chaque constituant du mélange sont toujours additives, on écrit :

$$\delta_{IPN2} = \sqrt{\frac{0.812 \times \Delta E_{ABu} + 0.187 \times \Delta E_{EHA}}{0.812 \times V_{ABu} + 0.187 \times V_{EHA}}}$$

Avec :

$$\text{Pour le PolyEHA : } \begin{cases} \Delta e_T = 61.000345 (Kj / mol) \\ \Delta v_T = 206.218 (cm^3 / mol) \end{cases}$$

$$\text{Pour le PolyABu : } \begin{cases} \Delta e_T = 51.53255 (Kj / mol) \\ \Delta v_T = 143.3827 (cm^3 / mol) \end{cases}$$

Ce qui nous permet d'écrire :

$$\delta_{IPN2} = \sqrt{\frac{0.812 \times 51.53255 + 0.187 \times 61.000345}{0.812 \times 143.3827 + 0.187 \times 206.218}} = 18.535 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}.$$

Finalement, on peut écrire :

$$\delta_{IPN2} = 18.535 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}.$$

Le paramètre de solubilité du réseau de polymère interpénétré IPN1 est calculé de la même manière. On écrit alors :

$$\delta_{IPN1} = 17.435 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}.$$

Le tableau IV.4 rassemble les paramètres de solubilité des différents systèmes.

Composé	δ ($\text{j}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$)
PolyEHA (0.5% HDDA)	17.198
PolyABu (0.5% HDDA)	18.957
IPN1	17.435
IPN2	18.535
5CB	22.4
E7	22.2

Tableau IV.4 : Paramètres de solubilité des différents constituants calculés à partir de la méthode de Fedors

IV.3 La solubilité (S) :

Par définition, la solubilité S d'un polymère P (linéaire ou réticulé) dans un solvant S est donnée par :

$$S \sim (\delta_p - \delta_s)^2$$

Avec :

δ_p est le paramètre de solubilité du polymère.

δ_s est le paramètre de solubilité du solvant donné.

En appliquant cette loi pour calculer la solubilité de chaque réseau (PolyEHA, PolyABu, l'IPN1 et l'IPN2), on pourra prédire le comportement de chaque constituant dans un solvant choisi. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.5 :

Solvant	S (PolyEHA)	S (PolyABu)	S (IPN1)	S (IPN2)
5CB	27.06	11.85	24.65	14.93
E7	25.02	10.517	22.70	13.43

Tableau IV.5 : La solubilité de chaque réseau dans un solvant donné

Ce tableau qui définit la différence entre les paramètres de solubilités des solvants indiqués avec ceux des réseaux de polymères étudiés, autrement dit la solubilité des réseaux de polymères dans les différents solvants, nous prédit, avec une certitude plus ou moins bonne, le comportement de chaque polymère dans un solvant choisi.

Du tableau IV.5, on peut classer, de façon plus simple, le comportement de chaque réseau de polymère dans chaque solvant comme suit :

La solubilité diminue de gauche à droite	
5CB	PEHA - IPN1 - IPN2 - PABu
E7	PEHA - IPN1 - IPN2 - PABu

Tableau IV.6 : Classification de la solubilité des réseaux de polymères

IV.4 Application du modèle de diffusion de Fick aux résultats expérimentaux de la cinétique de gonflement dans les solvants anisotropes :

IV.4.1 Modèle de diffusion de Fick :

La diffusion est le processus par lequel la matière migre d'une zone à l'autre d'un système constitué d'un soluté et d'un solvant sous l'effet de mouvement brownien moléculaire [24]. Chacun d'eux migre (diffuse) vers les régions de plus faibles concentrations afin que la répartition des forces moléculaires soit uniforme dans la totalité du mélange.

Le transport de matières par diffusion a été quantifié par Fick dès 1855. [25] Des lois empiriques, qui ont reçu une démonstration théorique par Albert Einstein avec ses travaux sur le mouvement brownien [26]. En effet, il a établi sa formule qui définit la densité de flux de particules notée \vec{j}_n qui représente la quantité de matière traversant, par seconde, l'unité d'aire d'une surface normale à la direction de propagation des particules. D'après Fick, \vec{j}_n est proportionnelle au gradient de concentration de particules suivant la direction normale à la surface : [27]

$$j_n = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{IV.7})$$

Dans le cas des échantillons étudiés la diffusion s'effectue selon une seule direction, ce qui permet de décrire la seconde loi de Fick sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{IV.8})$$

La détermination de D (coefficient de diffusion) s'effectue expérimentalement à partir des points obtenus lors des diverses expériences. La formule à appliquer pour

déterminer D est différente en fonction des points choisis sur la courbe [28]. Il faudra donc veiller à choisir la bonne formule pour le tracé des courbes de Fick. Les relations suivantes ont été obtenues avec une bonne approximation [29-30]:

$$\frac{m_t}{m_\infty} < 0.5 \quad \text{où} \quad \frac{\sqrt{Dt}}{L} \leq 0.2 \quad \text{on a :} \quad \frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (\text{IV.9})$$

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 0.5 \quad \text{on a :} \quad D = \frac{0.05}{\left(\frac{t}{L^2}\right)_{1/2}} \quad (\text{IV.10})$$

$$\frac{m_t}{m_\infty} > 0.5 \quad \text{on a :} \quad \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{Dt \pi^2}{L^2}\right) \quad (\text{IV.11})$$

m_t et m_∞ sont respectivement la masse de l'échantillon à l'instant t et à l'infini.

IV.5 Exploitation Théorique des résultats expérimentaux :

IV.5.1 Modèle mathématique :

Nous avons effectué une série d'expériences en immersion dans des solvants anisotropes, à une température ambiante des pastilles de PolyEHA, PolyABu, IPN1 et IPN2. Le but étant de pouvoir vérifier la validité du modèle de Fick dans notre cas (c'est-à-dire si les courbes expérimentales obtenues pour la cinétique de gonflement sont identiques à celles des courbes théoriques correspondant au modèle de Fick : courbe de la fonction exponentielle).

Le gonflement du réseau peut être exprimé par le rapport de gonflement en longueur/diamètre donné auparavant :

$$\lambda = \frac{l}{l_0} = \frac{D}{D_0} \quad (\text{IV.12})$$

Où :

D est le diamètre du gel contenant le solvant.

D_0 est le diamètre du réseau polymérique à l'état sec.

La portion de la courbe d'absorption $\frac{D_t}{D_f}$ du solvant est donnée par l'équation suivante

[31] :

$$\frac{D_t}{D_\infty} = k_1 t^n \quad (\text{IV.13})$$

Où :

D_t est la quantité du solvant absorbée à l'instant t.

D_∞ est la quantité du solvant absorbé à l'équilibre.

k_1 est une constante caractéristique du gel.

n est une exposante caractéristique décrivant le mode de mécanisme de diffusion. $n=0.5$ indique une diffusion Fickienne, $n>0.5$ indique une diffusion non-Fickienne et $n=1$ indique le cas de la relaxation contrôlée.

Les constantes n et k_1 sont calculées à partir des graphes de $\ln\left(\frac{D_t}{D_f}\right)$ en fonction de $\ln(t)$.

Le comportement dynamique du gonflement du réseau de polymère dépend de la contribution relative du solvant entrant et de la relaxation des chaînes de polymères. Des modèles discutés précédemment [32-41], n'arrivait pas à donner une analyse adéquate pour un $\frac{D_t}{D_f} = 0.60$. Pour obtenir un modèle décrivant ce comportement, on suppose que pour les longues périodes, l'absorption du solvant a été dominée par la relaxation du réseau de polymère et que le processus d'absorption du polymère par relaxation est du premier ordre. Donc, l'équation différentielle de Berens-Hopfenberg [42] pour les processus de relaxation s'écrit comme suit :

$$\frac{dD_t}{dt} = k_2 (D_\infty - D_t) \quad (\text{IV.14})$$

Où :

k_2 est la constante du taux de relaxation.

L'intégration de cette équation ramène à :

$$\frac{D_t}{D_\infty} = 1 - A \exp(-k_2 t) \quad (\text{IV.15})$$

Où :

A est une constante.

Dans cette étude, les constantes A et k_2 sont calculées à partir des graphes de $\ln\left(1 - \frac{D_t}{D_f}\right)$ en fonction de t à des temps supérieurs à ceux correspondants à $\frac{D_t}{D_f} = 0.60$.

IV.5.2 Résultats et discussions :

IV.5.2.1 Cas du système IPN/5CB :

Les Figures IV.1 et IV.2 représentent une superposition des courbes théoriques obtenues avec le modèle de Fick avec les courbes expérimentales pour les systèmes IPNs/5CB. Une très bonne corrélation entre les deux courbes pour les deux réseaux de polymères est signalée.

On remarque aussi l'absence de la portion de la courbe $\frac{D_t}{D_f} < 0.60$ ce qui nous mène à dire que le phénomène de diffusion dans ce solvant est géré par la relaxation des chaînes. Donc le solvant anisotrope 5CB est un mauvais solvant à température ambiante pour les deux réseaux de polymères interpénétrés. Cette conclusion est tirée de l'étude faite précédemment [43] de gonflement des réseaux interpénétrés de polymères dans des solvants isotropes.

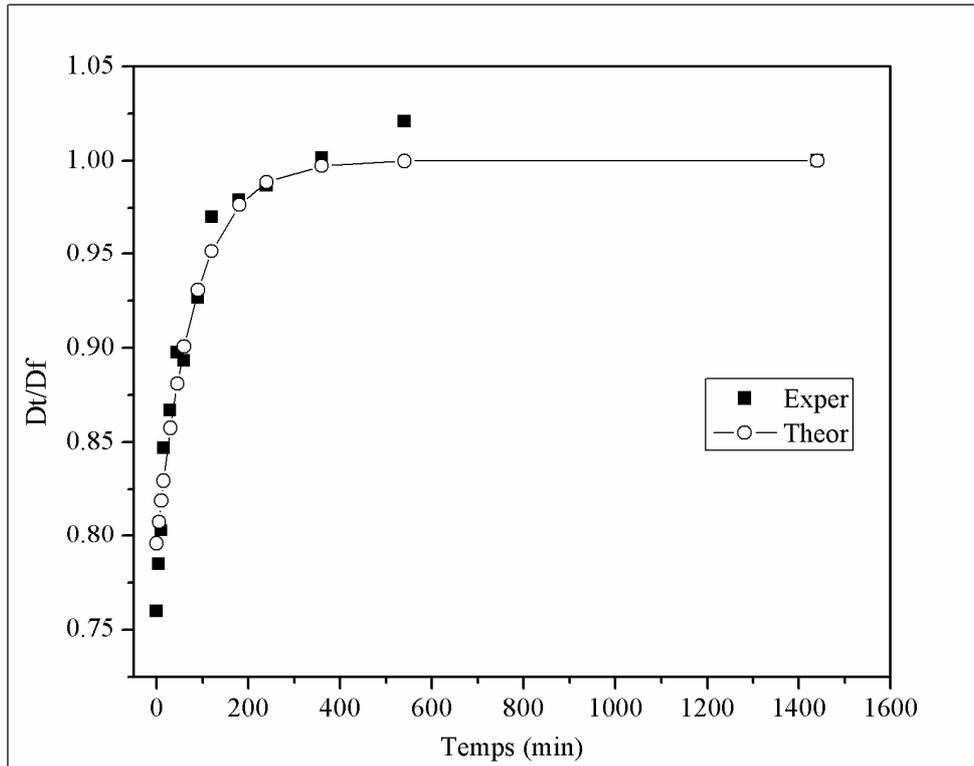


Figure IV.1 : Courbe normalisée pour le système IPN1/5CB

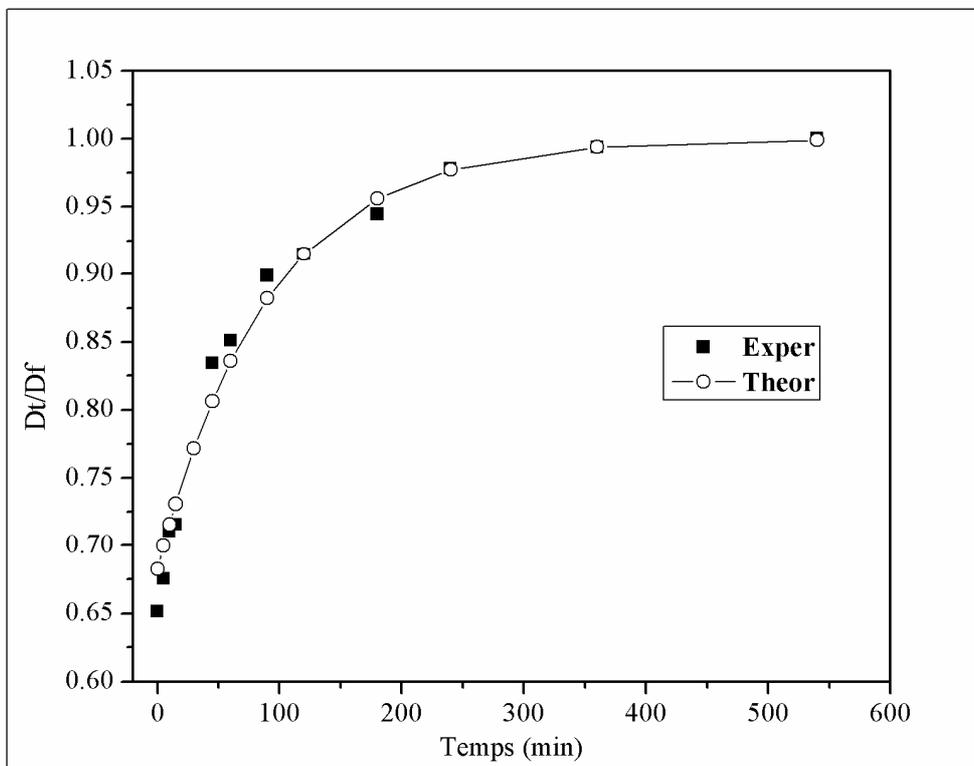


Figure IV.2 : Courbe normalisée pour le système IPN2/5CB

IV.5.2.2 Cas du système IPN/E7 :

Les Figures IV.3 et IV.4 représentent une superposition des courbes théoriques obtenues avec le modèle de Fick avec les courbes expérimentales pour les systèmes IPNs/E7. Une très bonne concordance entre l'expérience et la théorie est signalée. La même remarque que dans le cas du système IPN/5CB, est que le phénomène de diffusion est géré par la relaxation des chaînes. Donc le solvant anisotrope est un mauvais solvant pour les réseaux IPNs lorsqu'il est à une température ambiante.

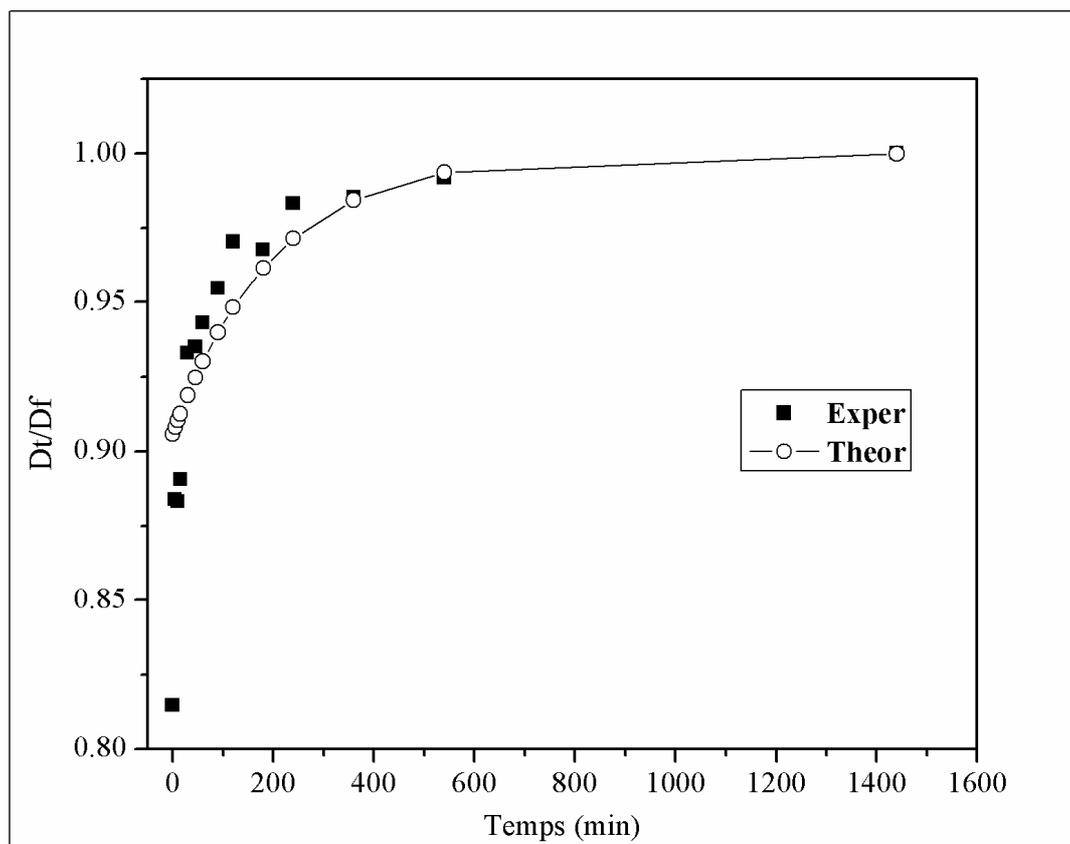


Figure IV.3 : Courbe normalisée pour le système IPN1/E7

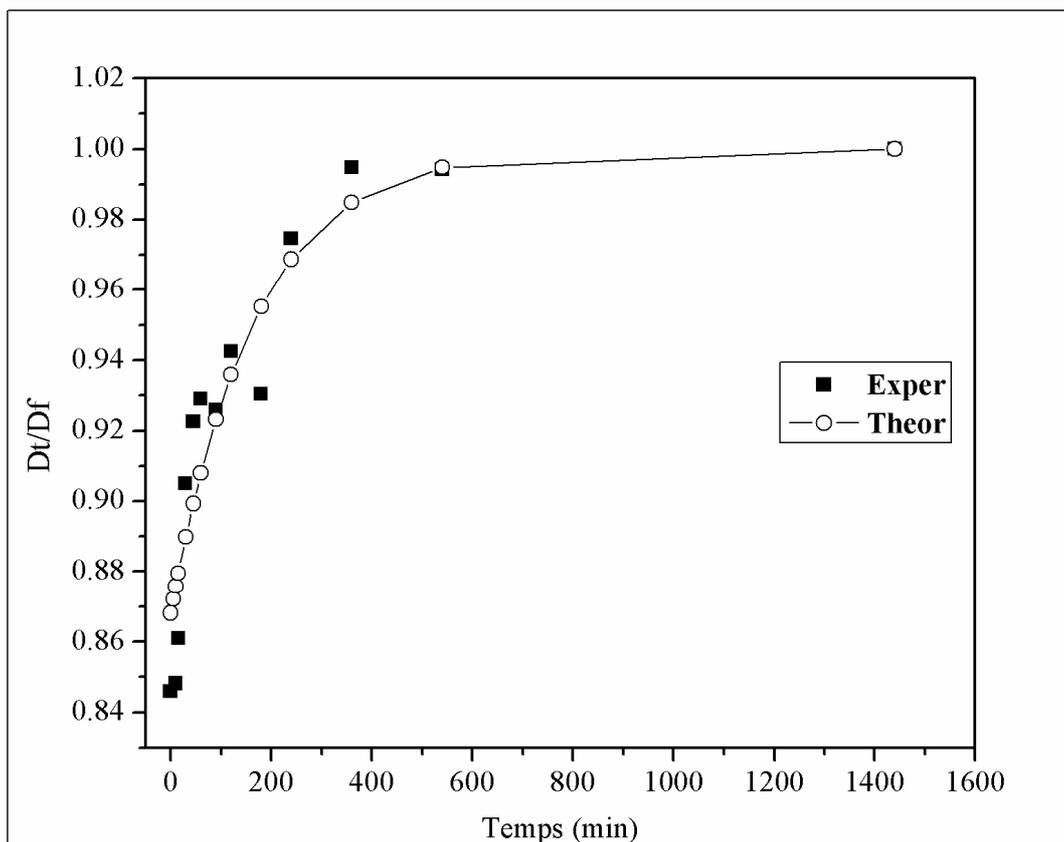


Figure IV.4 : Courbes de gonflement expérimental et théorique pour le système IPN2/E7

Le tableau IV.7 rassemble les différents paramètres k_2 et A calculés à partir du modèle appliqué.

	IPN1		IPN2	
	k_2 (min^{-1})	A	k_2 (min^{-1})	A
5CB	0.012	0.2041	0.006	0.1319
E7	0.009	0.1177	0.011	0.3175

Tableau IV.7 : Les paramètres k_2 et A pour les réseaux IPNs dans les différents solvants

IV.6 Analyse qualitative :

L'analyse des résultats de solubilité et de la superposition entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques du gonflement des réseaux (PolyEHA, PolyABu, IPN1 et IPN2) dans les CLs 5CB et E7 nous mènent à noter les remarques suivantes : en général, les réseaux de polymères immergés dans le 5CB montrent un taux de gonflement plus important que celui présenté par les réseaux immergés dans le solvant anisotrope E7 (Voir en détail le chapitre précédent). La variation du taux de gonflement des deux réseaux de polymères interpénétrés IPN1 et IPN2 dans les deux solvants 5CB et E7 peut être expliqué par le calcul de la solubilité des réseaux dans ces LCs. En effet, Si on prend en compte le classement donné dans le tableau IV.6 on note clairement que le PolyABu représente le réseau de polymère le plus soluble dans les deux CLs, suivi par l'IPN2 où le réseau PolyABu est dominant (puisque la composition du départ était le réseau PEHA synthétisé puis gonflé dans un mélange constitué de 99% ABu+ 0,5% HDDA+ 0,5% Darocur). Le réseau IPN1 (où le réseau PEHA est dominant) est moins soluble dans les deux CLs en le comparant avec l'IPN1 et enfin le réseau PEHA qui présente la plus faible solubilité avec les deux CLs considérés.

Les courbes expérimentales sont en bon accord avec les courbes théoriques calculées à partir du modèle de diffusion de Fick. La diffusion des solvants dans les réseaux de polymères au cours du temps est gouvernée par la relaxation des chaînes de polymères, ce qui nous a poussé à conclure que les deux CLs 5CB et E7 sont de mauvais solvants pour nos systèmes à température ambiante.

IV.7 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons donné en détail les étapes suivies pour le calcul des paramètres de solubilités des réseaux interpénétrés de polymères ainsi que les solvants anisotropes étudiés en faisant recours à la méthode empirique de Fedors. Il a été

montré qu'il est possible de prédire avec une assez bonne précision le comportement de chaque réseau dans chaque solvant et de déterminer la nature de chaque solvant qu'il soit bon ou mauvais pour chaque réseau. Le résultat était que les CLs 5CB et E7 sont de mauvais solvants à la température ambiante et ce pour tous les réseaux de polymères.

L'exploitation des différents résultats expérimentaux par le modèle de FICK nous suggère une corrélation satisfaisante entre l'expérience et la théorie de diffusion du solvant dans un réseau de polymère.

Dans le chapitre suivant, nous allons faire un suivi de la cinétique de gonflement des réseaux de polymères en fonction de la température pour pouvoir construire des diagrammes de phases expérimentaux.

Références Bibliographiques :

- [1] F. M. Allan, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., (1983)
- [2] H. Burrell, *Journal of Paint Technology* **40** No. 520, (1968)
- [3] J. H. Hildebrand, *the Solubility of Non-Electrolytes*. New York: Reinhold, (1936)
- [4] Hansen, *Journal of Paint Technology* **39** No. 505, (Feb 1967)
- [5] C. Hansen, *Hansen Solubility Parameters-a User's Handbook*, CRC Press, Boca Raton, (1999)
- [6] Zuo Ju, Zhang Yue et al., *Chem. J. Chin. Univ.* **15** 620-623 (1994)
- [7] T.B. Nielsen, C.M. Hansen, *Polymer Testing* **24** 1054–1061 (2005)
- [8] T. Bouchaour, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (2003)
- [9] J. M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 269 (1969)
- [10] C.J. Sheehan, A. L. Bisio, *Rub .Chem. and Tech.* **39** 149 (1966)
- [11] U. Sieman, *Eur. Polym. J.* **28** 293 (1992)
- [12] D. M.Koenhen, C. A. Smolders, *J.Appl.Polym.Sci.* **19** 1163 (1975)
- [13] Y. Yagi, H. Inomata, S. Saito, *Macromolecules* **25** 2997 (1992)
- [14] M. S. Erogu, O. Guven, B. Baysal , *Polymer* **38** 1945 (1997)
- [15] M. Dunkel, *Z. Phys. Chem.* **A138**, 42 (1928)
- [16] P. A. Small, *J. Appl. Chem.* **3** 71 (1953)
- [17] D. D. Lawson, J. P. Ingham, *Nature* **223** 614 (1969)
- [18] E. Rheineck, K. F. Lin, *Paint. Tech.* **40** 611 (1968)
- [19] R. F. Fedors, *Polymer Engineering and Science* **14** 2,147-154 (1974)
- [20] Y. Meghraoui, *Mémoire magister*, Université de Tlemcen, (2005)
- [21] K. Boudraa, *Mémoire magister*, Université de Tlemcen (2006)
- [22] D. W. Van Krevelen, *Properties of polymers*, Ed. Elsevier, New-York 412 (1990)
- [23] S. S. Patanaik, R. Patcher , *Polymer* **40** 6507-6519 (1999)
- [24] G. Champetier, *Chimie Macromoléculaire II*, Ed. Hermann, Paris, 269 (1972)
- [25] Fick, *Uber diffusion*, *Annalen Phys.* **170**, 59 (1855)
- [26] Monier, *Rapport Final du Studienarbeit*, Laboratoire de Transformation et de Vieillessement des Polymères, ENSAM, Paris (2000)
- [27] J. N. Israelachvill, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London, (1985)

- [28] F. Brochard, J.-M. di Meglio, D. Quéré, P.-G. de Gennes, Spreading of convolatile liquids in a continuum picture, *Langmuir* **7**, 335 (1991)
- [29] Crank, « *The mathematics of diffusion* », 42-61 (1956)
- [30] N. Chaupard, « *Vieillissement Hydrolytique du Polyamide* » 23 (1995)
- [31] P. L. Ritger, N. A. Peppas, *J. Controlled Release* **5** 37 (1987)
- [32] M. Morishita, A. M. Lowman, K. Takayama, T. Nagai, N. A. Peppas, *J. Controlled Release* **81**, 25 (2002)
- [33] N. A. Peppas, K. B. Keys, M. Torres-Lugo, A. M. Lowman, *J. Controlled Release* **62**, 81 (1999)
- [34] M. Torres-Lugo, N. A. Peppas, *Macromolecules* **32**, 6646 (1999)
- [35] A. M. Lowman, M. Morishita, M. Kajita, T. Nagai, N. A. Peppas, *J. Pharm. Sci.* **88**, 933 (1999)
- [36] A. M. Lowman, N. A. Peppas, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed* 10, 999 (1999)
- [37] L. Brannon-Peppas, N. A. Peppas, *J. Controlled Release* **8**, 267 (1989)
- [38] J. H. Ward, N. A. Peppas, *Macromolecules* **33**, 5137 (2000)
- [39] R. A. Scott, N. A. Peppas, *Macromolecules* **32**, 6149 (1999)
- [40] B. Kim, N. A. Peppas, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed* 13, 1 (2002)
- [41] B. Kim, N. A. Peppas, *Macromolecules* **35**, 9545, (2002)
- [42] A. R. Berens, H. B. Hopfenberg, *Polymer* **19** 489 (1978)
- [43] K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke, *Inter. Rev. Phys.* **1**, 345-349 (2007)

Chapitre V

Equilibres de gonflement et diagrammes de phases de Réseaux de Polymères Interpénétrés gonflés dans les solvants anisotropes

***Avant-propos :** Dans ce chapitre, nous allons présenter la cinétique de gonflement des réseaux de polymères dans des solvants anisotropes (Cristaux liquides). Une attention particulière sera apportée aux variations de volume des gels dans les différentes régions notamment autour des températures de transition pour enfin déterminer les diagrammes de phases complets des différents systèmes envisagés.*

*En fait, il s'agit de tout autre chose,
et de quelque chose d'infiniment
plus intéressant que ne seraient de
simples cristaux plus ou moins fluides.
G. Friedel, Les états
mésomorphes de la matière*

V.1 Introduction :

Nous avons étudié dans le chapitre III le gonflement au cours du temps des réseaux de polymères interpénétrés dans des solvants anisotropes à température ambiante. Cette étude nous allons l'étendre dans ce chapitre en étudiant l'équilibre de gonflement de ces réseaux de polymères isotropes dans des solvants nématiques en fonction de la température. Des études similaires ont déjà été entreprises au sein de notre laboratoire (L.R.M de l'Université de Tlemcen) sur ce type de systèmes [1-3]. Bouchaour et al. [4-5] ont reporté une étude sur le gonflement de réseaux de PABu dans divers solvants isotropes. Ces mêmes auteurs ont élargi leur travail au cas où les réseaux sont gonflés dans des CL de faibles masses moléculaires de types cyanobiphenyles. Récemment, Dali Youcef [6] a reporté dans sa thèse de Doctorat une caractérisation par microscopie optique des systèmes PABu et PEHA gonflés dans les cristaux liquides E7 et 5CB qui a révélé que ces derniers présentent une meilleure compatibilité avec le PABu. En outre, l'étude comparative du gonflement, dans les solvants isotropes et anisotropes, a mis en évidence, en termes de miscibilité, que le E7 et le 5CB se situent entre le bon solvant isotrope (toluène) et le mauvais solvant (méthanol). Ces études ont donné des résultats prometteurs qui nous ont poussé à poursuivre et à approfondir ce travail et l'élargir au domaine des réseaux de polymères interpénétrés.

V.2 Première approche du gonflement :

Avant d'aborder une étude détaillée du diagramme de phases de nos systèmes, nous allons dans un premier temps étudier le gonflement de ces systèmes immergés dans un excès de CL et noter les premières observations que nous pouvons réaliser.

V.2.1 Choix du mode opératoire :

Le mode opératoire utilisé ici est très similaire à celui décrit dans le chapitre III pour visualiser les différentes zones des diagrammes de phases. En effet, cette

technique présente de nombreux avantages dans le cas des CLs. Premièrement, elle permet de visualiser clairement les différentes phases du mélange et de déterminer avec précision les températures de transition [7-8]. Ensuite, la possibilité de coupler le microscope à une caméra (Voir Figure V.1) nous autorise à prendre des photos à des intervalles réguliers et de suivre avec précision l'évolution des textures observées en fonction de la température. Enfin, l'étude microscopique permet de travailler avec des petites quantités de produit ce qui est préférable compte tenu du fait que les CL sont en général des matériaux coûteux.

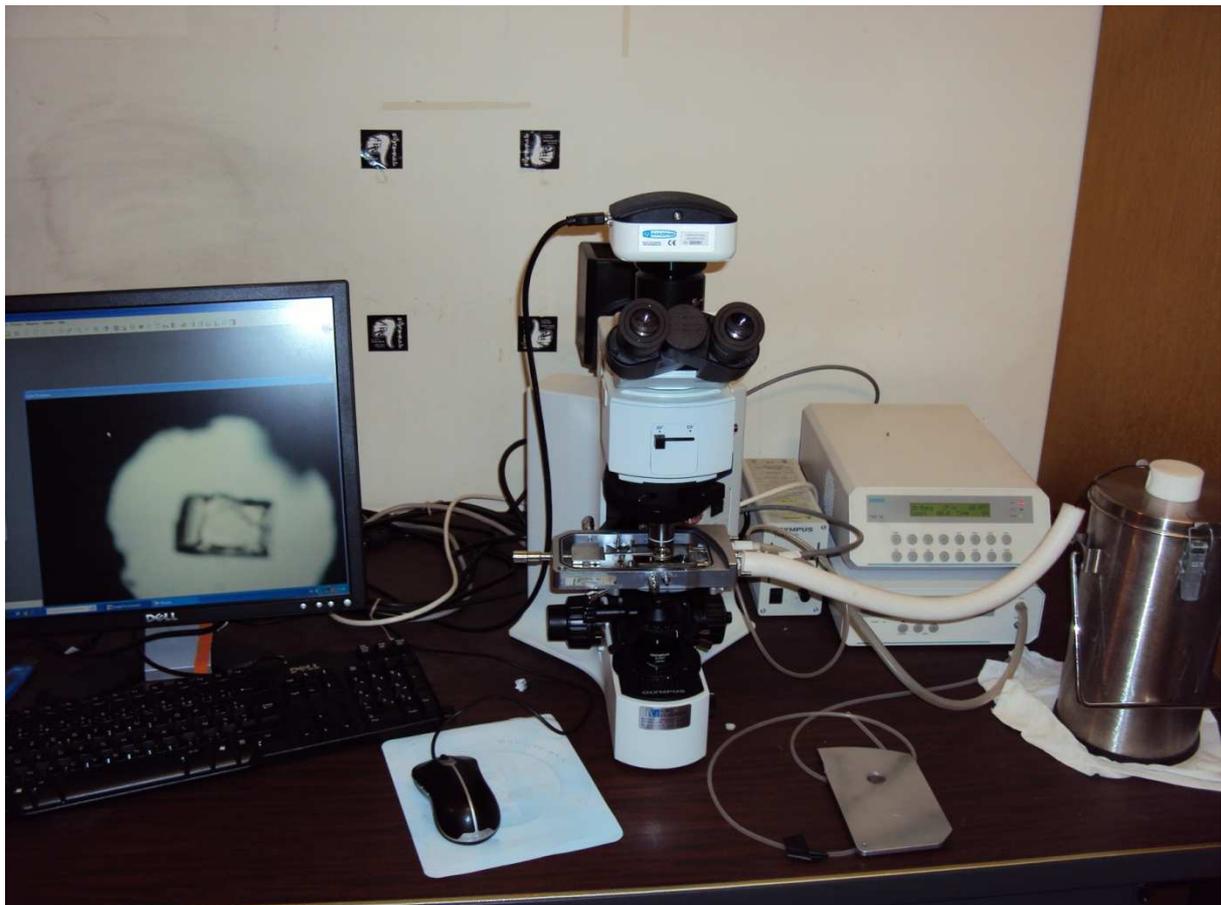


Figure V.1 : Microscope optique doté d'une cellule Linkam reliée à un programmeur de température pour l'analyse thermo-microscopique (Unité Matériaux et Transformation, Lille)

V.2.2 Description du mode opératoire :

La figure suivante représente de façon simplifiée la préparation de la cellule de mesure ainsi que la rampe de température appliquée à l'échantillon.

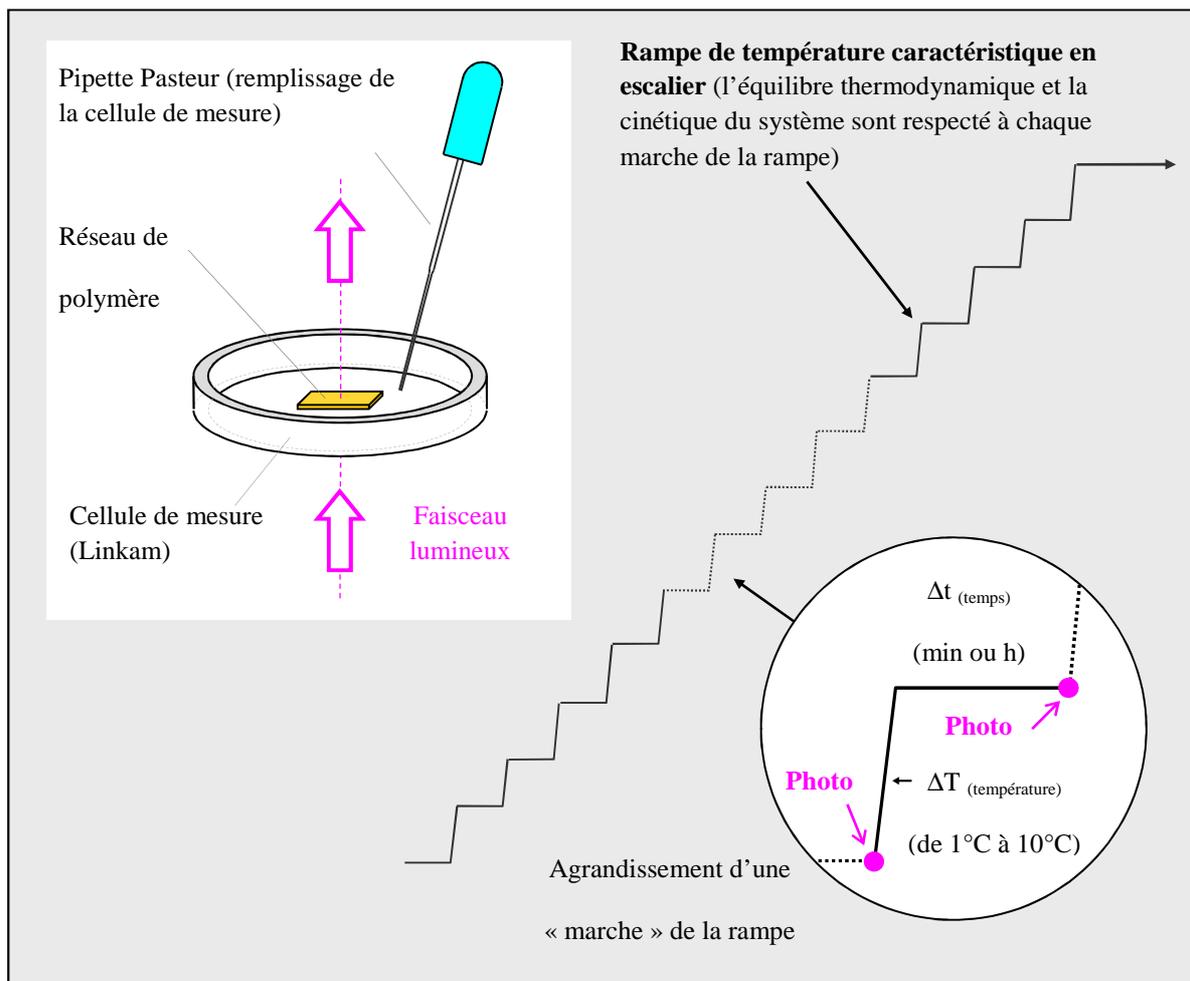


Figure V.2 : Représentation schématique de la préparation de la cellule de mesure pour l'étude

Pour la préparation de l'échantillon et la cellule de mesure on suit plusieurs étapes. On coupe d'abord une fine lamelle dans le réseau choisi de $50\mu\text{m}$ d'épaisseur approximativement. On découpe ensuite dans ce film un rectangle de $500\mu\text{m}$ de côté environ. L'échantillon obtenu est de forme rectangulaire et est alors placé dans la cellule de mesure (cellule linkam THMS 600 dont la température est contrôlée par un programmeur de température (TMS 92)). On remplit alors la cellule de CL avec une pipette Pasteur. Après avoir placé la cellule de mesure dans la platine Linkam, on chauffe notre échantillon en réalisant des rampes de température en escalier de 2°C par minute avec un palier de 2 minutes. Il est essentiel de signaler que la hauteur des marches de cet escalier est variable et diminue dans la zone de transition T_{NI} du CL. En effet, la hauteur des marches est de 5°C par minute au-dessus de la zone de transition et de 1°C par minute aux alentours de cette zone. A la fin de chaque palier, quand l'équilibre thermodynamique est atteint, on prend des photos de l'échantillon.

On mesure, à l'aide d'un logiciel approprié, six dimensions caractéristiques du gel comme le montre l'exemple sur la figure V.3. On mesure d'abord ces six dimensions pour le réseau de polymère non gonflé puis ensuite aux différentes températures pour les gels. On définit ensuite la valeur λ qui est la moyenne des six rapports des dimensions dans l'état gonflé sur les dimensions dans l'état initial. Cette valeur qui représente le taux de gonflement unidirectionnel n'est autre que la racine cubique du taux de gonflement.

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{l}{l_0} \quad (\text{V.1})$$

Où Q est le taux de gonflement en volume du gel.

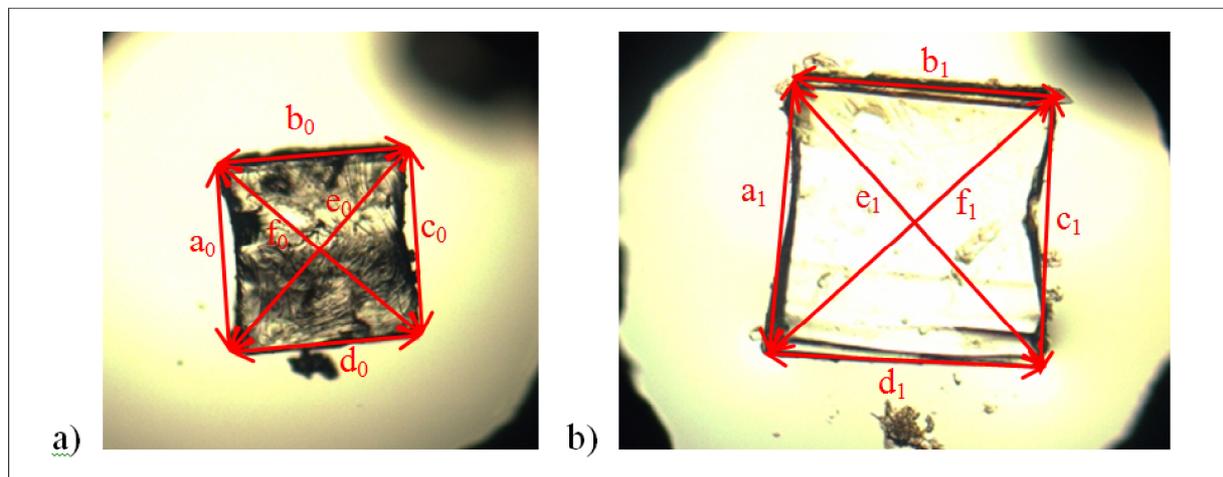


Figure V.3 : Photos d'un échantillon de IPN2 à l'état sec a) (état initial) et à l'état d'équilibre thermodynamique b) (état gonflé) dans le E7.

La valeur de λ peut être écrite en d'autre terme comme suit :

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{1}{6} (\lambda_a + \lambda_b + \lambda_c + \lambda_d + \lambda_e + \lambda_f) \quad (\text{V.2})$$

Ce qui ramène à écrire :

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{1}{6} \left(\frac{a_1}{a_0} + \frac{b_1}{b_0} + \frac{c_1}{c_0} + \frac{d_1}{d_0} + \frac{e_1}{e_0} + \frac{f_1}{f_0} \right) \quad (\text{V.3})$$

La figure V.4 illustre les photos des échantillons IPN gonflés dans le CL E7, à différentes températures.

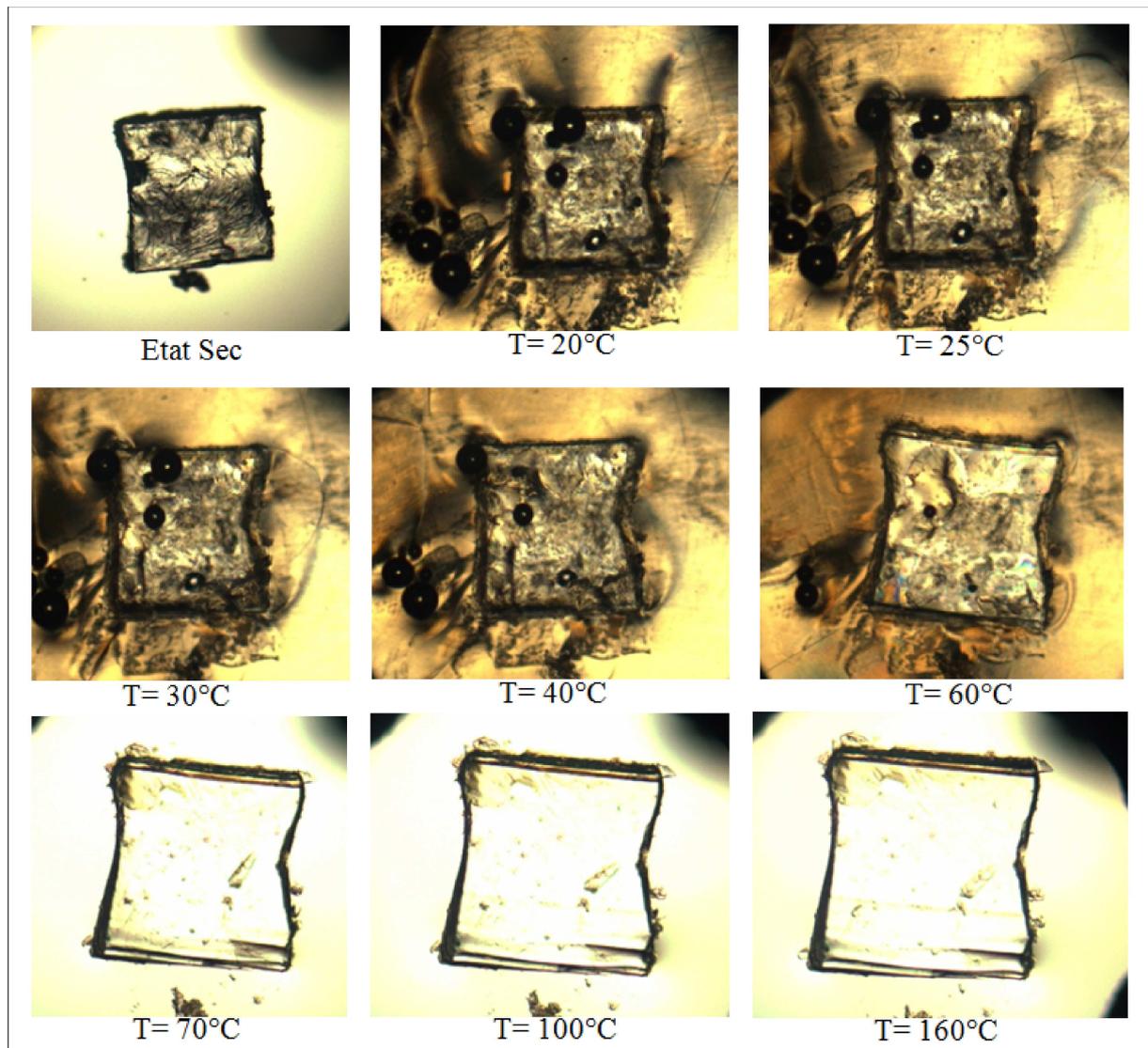


Figure V.4 : Photos de cinétique de gonflement à l'équilibre, du système IPN2/E7, en fonction de la température

V.3 Etude du système Réseau de Polymère-5CB :

La figure V.5 représente l'évolution du taux de gonflement dans le 5CB des réseaux interpénétrés de polymère ainsi que leurs réseaux précurseurs en fonction de la température. Ces courbes constituent ainsi une mesure de la quantité de 5CB absorbée

par les différents réseaux. Il est à signaler que chaque courbe obtenue est une moyenne des résultats obtenus avec plusieurs échantillons différents préparés et analysés dans les mêmes conditions. La température de transition T_{NI} du solvant 5CB ($35,5^{\circ}\text{C}$) est visualisée sur cette figure par un trait vertical en pointillé. La première chose à remarquer est qu'en dessous de la T_{NI} du 5CB le taux de gonflement des réseaux polymériques est assez faible, ce qui nous mène à dire que le solvant anisotrope 5CB est un mauvais solvant dans sa phase nématique et ce pour les quatre réseaux de polymères étudiés. Lorsqu'on augmente la température, on remarque une augmentation significative dans le taux de gonflement jusqu'aux alentours de la T_{NI}^{5CB} où la taille des réseaux augmente rapidement notamment celle de l'IPN2 qui passe de 1.21 (34°C) à 1.31 (36°C) et celle de l'IPN1, de 1.24 (34°C) à 1.29 (36°C). Après cette brusque augmentation le gonflement commence à atteindre un plateau à environ 100°C .

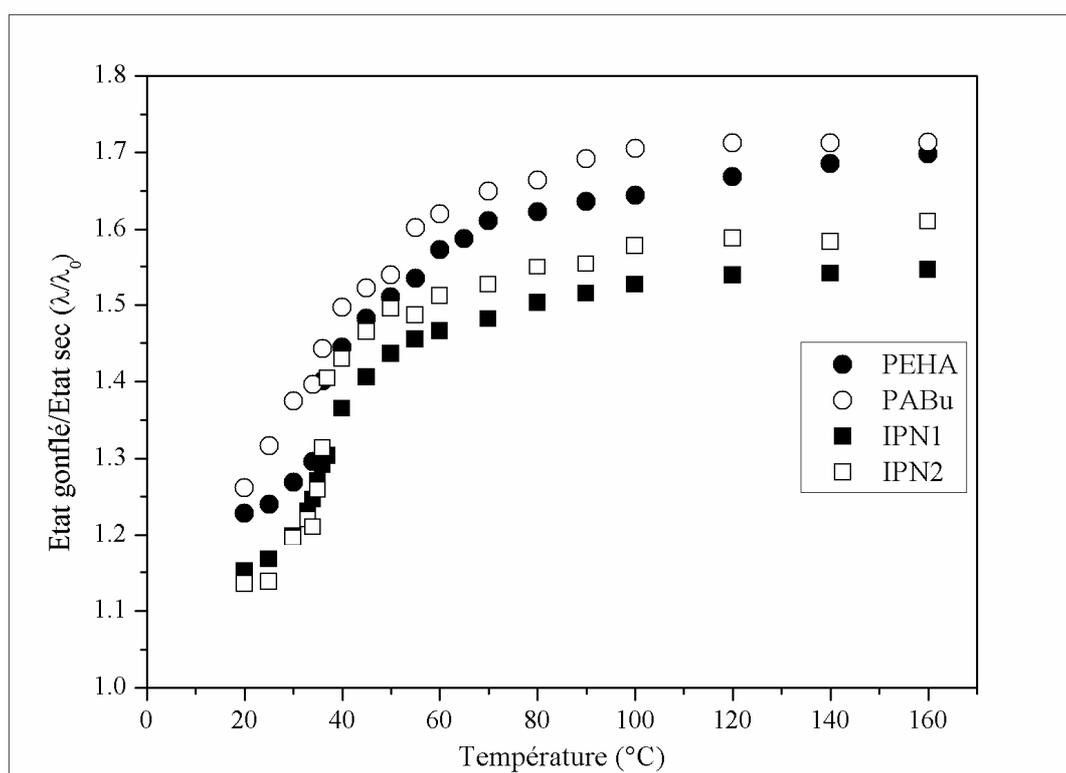


Figure V.5 : Evolution du taux de gonflement unidirectionnel des différents réseaux de polymères étudiés dans le solvant anisotrope 5CB en fonction de la température

Il est à noter que nous avons ici un contrôle du volume du gel par la quantité d'enchevêtrement (densité de réticulation) qui varie de l'IPN au réseau simple. On a pour le cas des deux réseaux PolyABu et PolyEHA, des taux de gonflement plus ou moins assez élevés en les comparants à ceux des IPNs (IPN1 et IPN2); ces derniers commencent à prendre une valeur plateau aux alentours de 100°C pour les deux IPNs et le réseau PolyABu, mais qui continuent à augmenter significativement pour le réseau PolyEHA.

V.4 Etude du système Réseau de Polymère-E7 :

Dans la figure V.6, nous avons représenté l'évolution du taux de gonflement des réseaux interpénétrés de polymère ainsi que leurs réseaux précurseurs en fonction de la température dans le mélange eutectique E7. L'analyse des différents graphes de cette figure confirment les observations réalisées pour le cas du 5CB. En effet, au-dessous de la T_{NI}^{E7} ($T_{NI}^{E7} = 60^{\circ}C$) les taux de gonflement des différents gels sont très bas. Au fur et à mesure que la température augmente et s'approche de la T_{NI}^{E7} , on remarque une augmentation assez visible mais qui reste quand même lente. Ce qui nous pousse à conclure que le E7 est un mauvais solvant pour les quatre réseaux dans sa phase nématique. En revanche, une fois au-dessus de la T_{NI}^{E7} la miscibilité du solvant dans le polymère augmente de manière remarquable mais qui reste faible en la comparant avec les résultats obtenues dans le cas du 5CB. Donc, le E7 est un solvant de qualité moyenne pour nos systèmes.

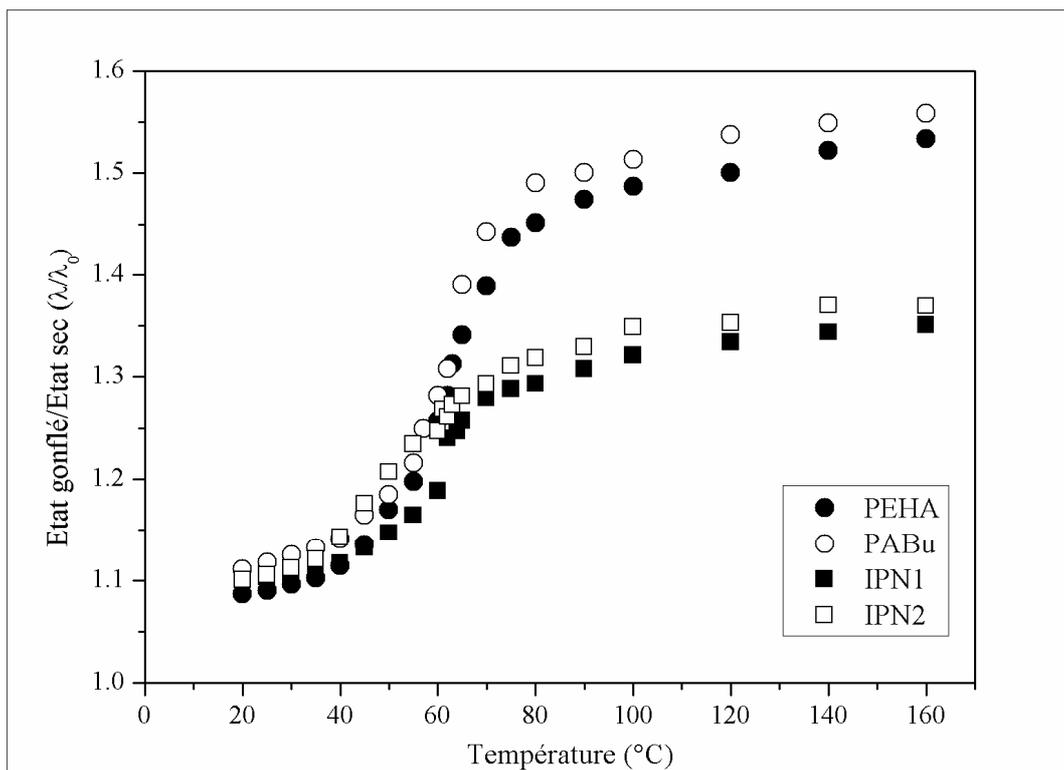


Figure V.6 : Evolution du taux de gonflement unidirectionnel des différents réseaux de polymères étudiés dans le solvant anisotrope E7 en fonction de la température

La variation du volume des gels autour de la température de transition nématique-isotrope du CL est également contrôlée par la densité de réticulation du réseau. Pour les IPNs, l'augmentation rapide du gonflement du réseau autour de la T_{NI}^{E7} est beaucoup moins marquée que pour leurs réseaux précurseurs. Au-dessus de cette température, le gonflement des réseaux IPNs est remarquable mais ne subit pas de grandes modifications par rapport à celui de leurs réseaux précurseurs.

V.5 Etude du système modèle IPN-CL :

Dans les figures V.7 et V.8, nous avons représenté l'évolution du taux de gonflement unidirectionnel des réseaux de polymères interpénétrés IPNs dans les différents solvants anisotropes 5CB et E7 en fonction de la température.

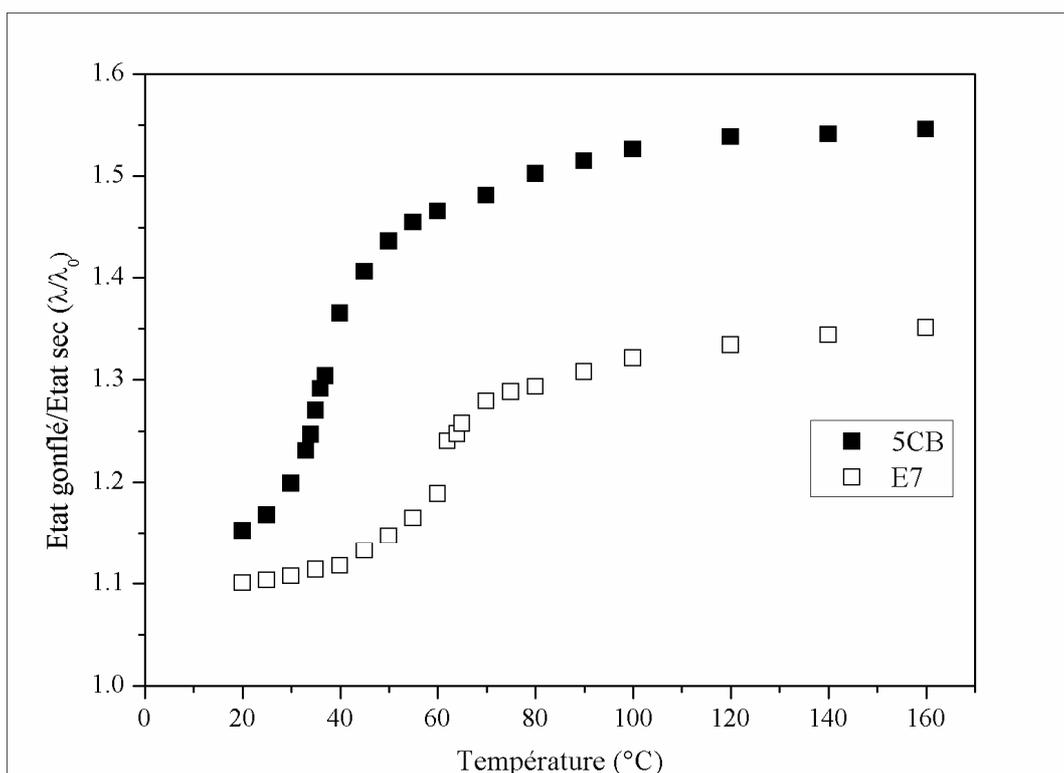


Figure V.7 : Evolution du taux de gonflement unidirectionnel du réseau de polymères interpénétrés IPN1 dans les différents solvants anisotropes 5CB et E7 en fonction de la température

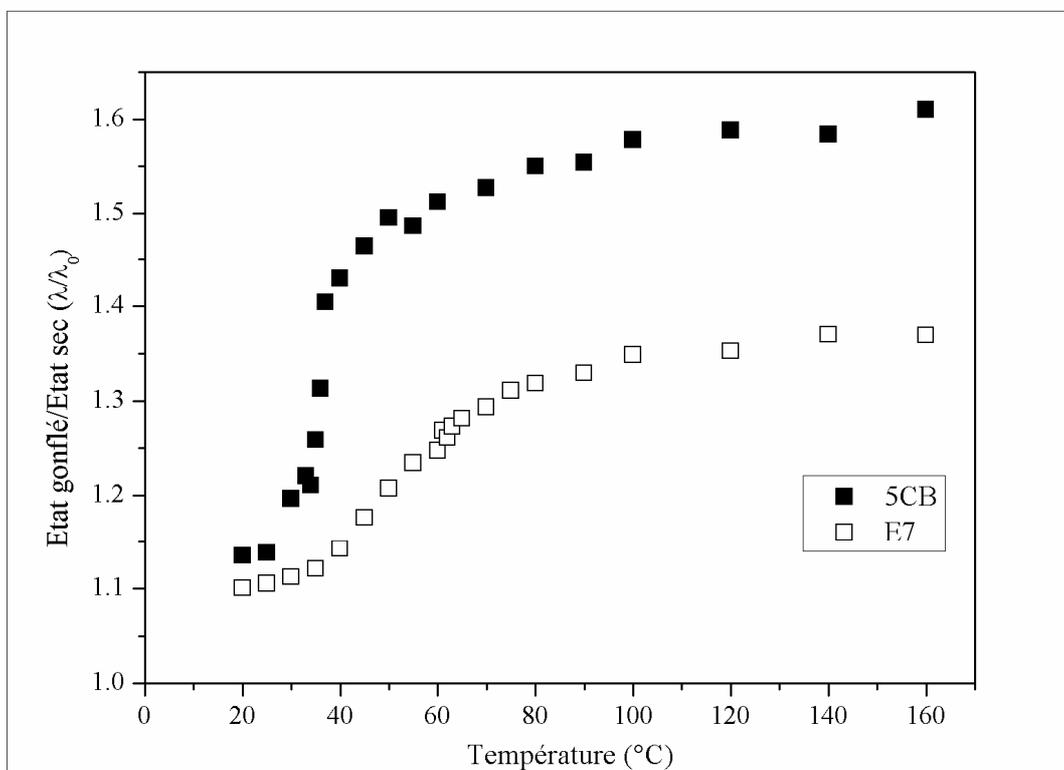


Figure V.8 : Evolution du taux de gonflement unidirectionnel du réseau de polymères interpénétrés IPN2 dans les différents solvants anisotropes 5CB et E7 en fonction de la température

En observant ces figures, quel que soit le solvant nématique choisi, on remarque que l'augmentation du taux de gonflement commence à devenir significative toujours au niveau de la température de transition du solvant. Au-dessous de cette température où le solvant est dans sa phase nématique, le gonflement est assez faible. Ceci est attribué à l'impossibilité pour le solvant de former une phase CL stable à l'intérieur du réseau à cause de la présence des chaînes de polymères et qui jouent le rôle d'impuretés [10]. En effet, si la température du système est inférieure à la T_{NI} du solvant, le solvant se trouve dans un état nématique alors que le réseau de polymère est toujours dans un état isotrope quel que soit la température, ce qui engendre une incompatibilité entre les deux systèmes, et ce qui est le cas ici. On a bien remarqué que tant que le solvant est nématique, le taux de gonflement reste assez faible. En revanche, au-dessus de la T_{NI} du solvant les deux systèmes sont dans le même état isotrope et la miscibilité entre les deux devient importante. Pour le cas du 5CB, qui représente une meilleure compatibilité pour les quatre systèmes que le E7, le gonflement dans cette zone est un peu élevé par rapport à l'autre E7.

D'autre part, les courbes des réseaux de polymères interpénétrés présentent toujours des plateaux très proches mais qui restent toujours inférieurs à ceux présentés par leurs réseaux précurseurs, ce qui rend de façon logique la densité de réticulation des réseaux de polymères ou le degré d'enchevêtrements le premier responsable de cette situation, c'est-à-dire que si le réseau est fortement réticulé, le gonflement de ce dernier ne subit pas de modifications majeures dans la zone de température envisagée.

V.6 Détermination des diagrammes de phases expérimentaux :

Pour la présentation des diagrammes de phases expérimentaux, nous avons calculé la fraction volumique du solvant dans le gel en fonction de la température. Pour cela nous avons stipulé d'une part que le gel est un système incompressible et d'autre part qu'il y a additivité des volumes dans le gel [9]. Donc on écrit la relation suivante :

$$\Phi_{\text{solvant}} = 1 - \Phi_{\text{réseau}} = 1 - \left(\frac{1}{\lambda^3} \right) \quad (\text{V.4})$$

Avec $\lambda^3 = Q_v$

Dans cette relation, Φ_{solvant} et $\Phi_{\text{réseau}}$ représentent respectivement la fraction volumique du solvant et celle du réseau de polymère dans le gel. La fraction volumique du polymère dans le gel est obtenue en calculant l'inverse du taux de gonflement en volume, donc $\Phi_{\text{réseau}} = \frac{1}{Q_v} = \left(\frac{1}{\lambda^3} \right)$ (où Q_v est le taux de gonflement en volume et $\lambda = Q_v^{1/3}$ est le taux de gonflement unidirectionnel du gel). Grâce à ces considérations, nous pouvons aisément déterminer les courbes de coexistence de diagrammes de phases à partir des courbes de gonflement.

V.6.1 Présentation d'un diagramme de phases modèle d'un réseau isotrope dans un solvant isotrope :

Dans ce paragraphe nous allons présenter un diagramme de phases modèle d'un réseau isotrope en présence d'un solvant isotrope et ceci pour voir la différence entre ce diagramme et celui qu'on va présenter dans le paragraphe suivant. Pour cela, nous avons pris comme modèle un diagramme de phases déjà présenté dans la thèse de

Doctorat de Vendamme [10] et qui représente un diagramme de phases expérimental du système PABu (0.5% HDDA)/Toluène.

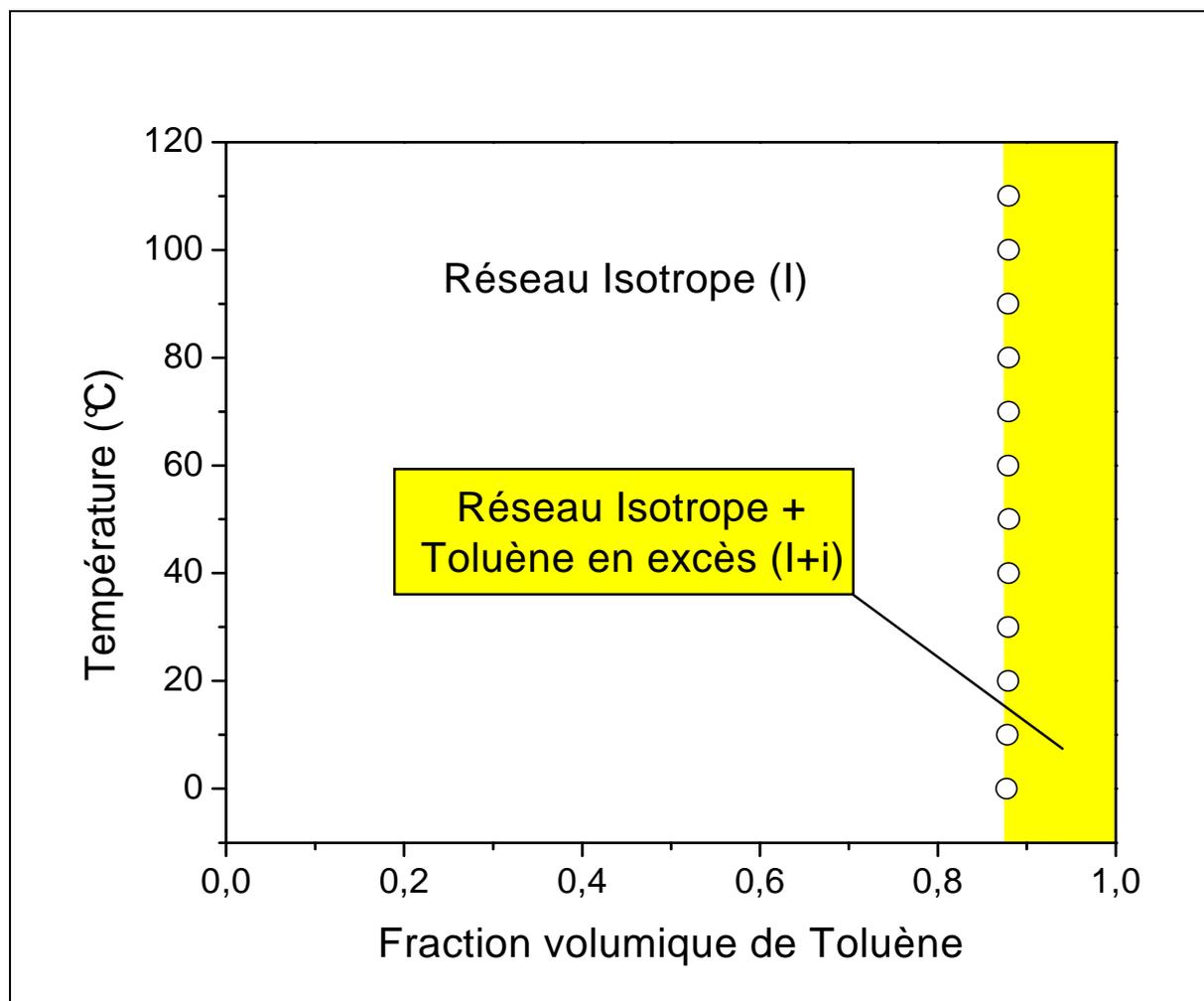


Figure V.9 : Diagramme de phases expérimental du système « réseau isotrope (PABU 0,5% réticulé) + solvant isotrope (toluène) ».

Ce système classique a déjà fait l'objet de travaux dans notre laboratoire [11-12] et ne présente pas de difficulté particulière. Ce type de diagramme ne comporte que deux phases distinctes, la première est la phase de « réseau isotrope » (Phase I) et se caractérise par un réseau de polymère gonflé par une certaine quantité de solvant isotrope. La seconde phase est la phase de « réseau isotrope + solvant isotrope » (Phase I+I) et apparaît pour des fractions volumiques importantes en solvant. La frontière entre les deux zones I et I+I correspond donc à un état d'équilibre et est par conséquent la courbe de coexistence du système (Binodale). On peut d'ores et déjà noter que l'on retrouvera ces deux phases I et I+I dans tous les diagrammes des phases de notre étude, et ce quel que soit la nature du réseau et du solvant.

V.6.2 Diagramme de phases d'un réseau isotrope dans un solvant nématique :

Dans ce paragraphe nous allons présenter des diagrammes de phases d'un réseau de polymère isotrope dans un solvant qui présente une phase nématique dans une certaine gamme de température et une phase isotrope dans une autre gamme de température.

V.6.2.1 Cas du système réseau de polymère-5CB :

Dans la figure V.10, un diagramme de phases expérimental pour les réseaux de polymères interpénétrés ainsi que leurs réseaux précurseurs en fonction de la température dans le 5CB est présenté.

Ce diagramme comporte trois domaines caractéristiques, le premier correspond à la phase isotrope (Phase I). Cette phase occupe la partie gauche du diagramme et s'étend sur toute la gamme de température, elle apparaît même en dessous de la température de transition nématique-isotrope du solvant, ceci est parce qu'un solvant nématique qui pénètre un réseau constitué de chaîne de polymère isotrope perd son ordre CL. La zone (I+I) qui se trouve dans la partie en haut et à droite du diagramme, qui ressemble à celle déjà rencontrée dans l'exemple donné précédemment, apparaît pour des températures supérieures à la T_{NI} et correspond à un réseau de polymère isotrope gonflé à l'équilibre dans un excès de CL isotrope. Dans la zone (I+N), qui se trouve en bas à droite du diagramme, la fraction volumique du CL augmente rapidement en fonction de la température. Le solvant en excès est nématique car la température est maintenant inférieure à T_{NI} . Cependant le gel reste toujours isotrope car les chaînes de polymères isotropes jouent le rôle d'impuretés qui empêchent la formation d'une phase liquide cristalline stable à l'intérieur du réseau.

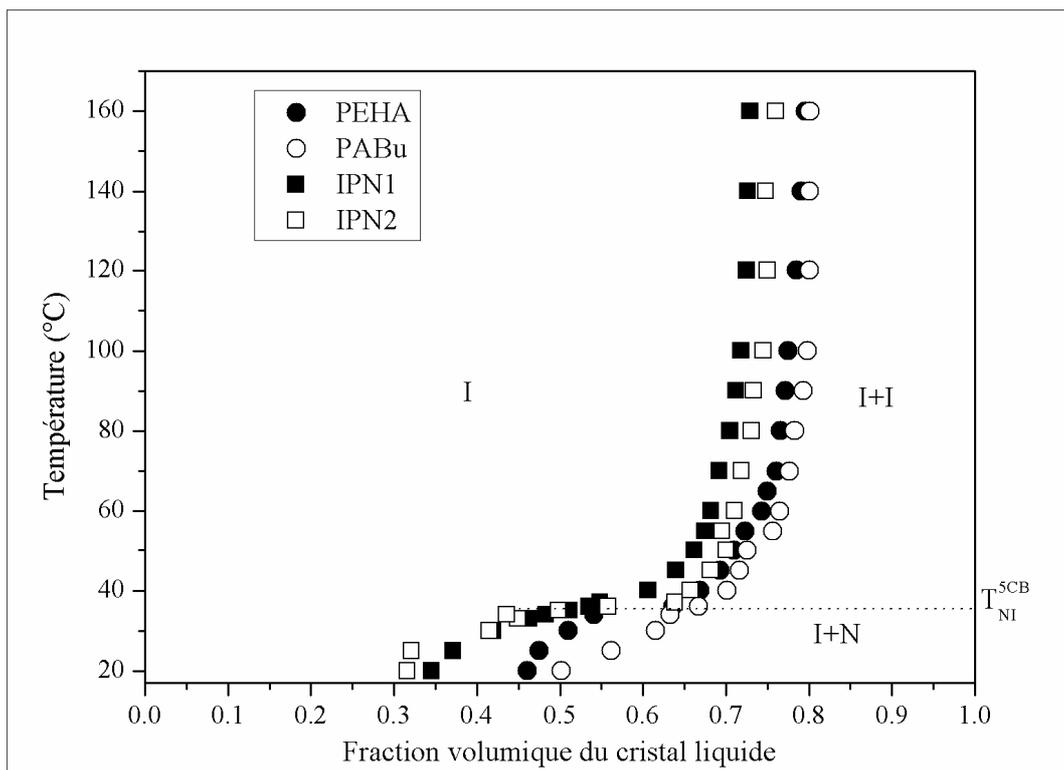


Figure V.10 : Diagramme de phases expérimental pour les différents systèmes dans le 5CB en fonction de la température

V.6.2.2 Cas du système réseau de polymère-E7 :

Les courbes de la figure V.11 représentent les diagrammes de phases des systèmes IPNs/E7 ainsi que leurs réseaux précurseurs. Ils montrent la même allure que celle du système précédent. En effet, il y'a une apparition de trois zones différentes, la zone isotrope (Phase I) qui s'étend toujours sur toute la gamme de température. On retrouve aussi la phase I+N et qui occupe la partie bas en droite du diagramme, qui est cette fois ci large en la comparant avec celle du dernier diagramme puisque la $T_{NI}^{E7} = 60^{\circ}C$. Et enfin la partie de la phase I+I qui est en bas et à droite du diagramme représente un gel isotrope en excès avec un solvant dans un état isotrope.

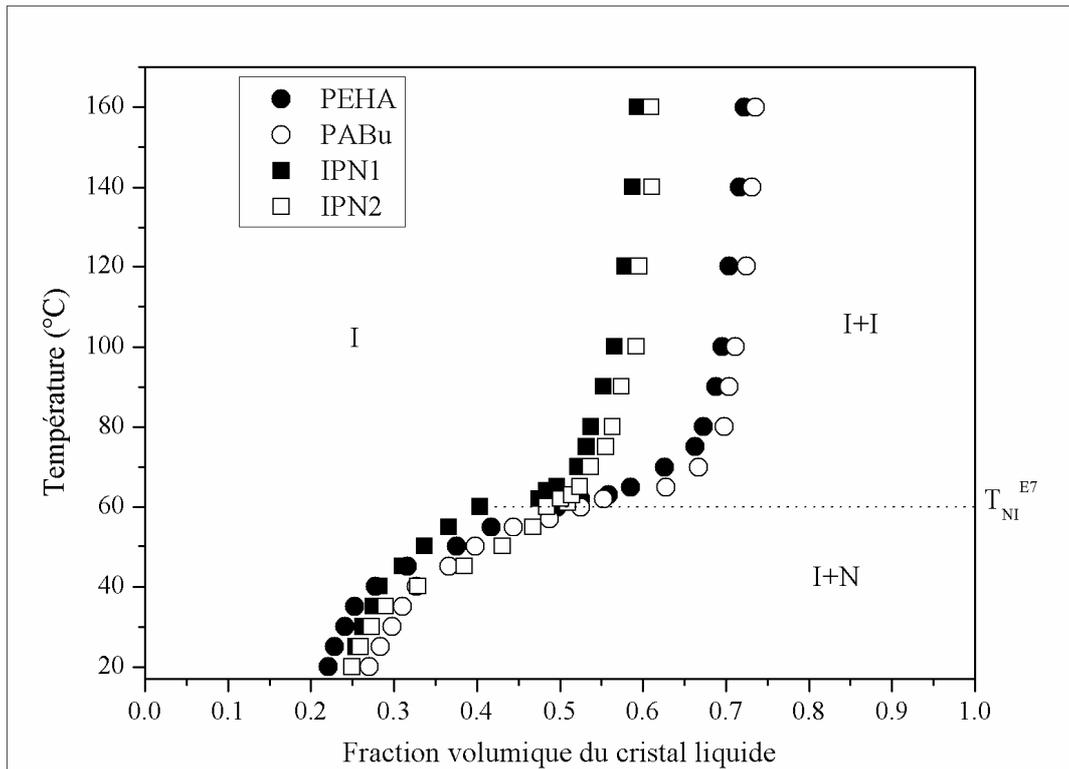


Figure V.11 : Diagramme de phases expérimental pour les différents systèmes dans le E7 en fonction de la température

On observe une augmentation de la fraction volumique du cristal liquide E7 lorsque la densité d'enchevêtrement diminue. Dans la zone (I+N), la fraction volumique du CL augmente rapidement en fonction de la température. Dans la zone (I+I), la fraction volumique tend vers un plateau et l'écart entre les courbes représentant les IPNs et les courbes représentant les réseaux de polymères PolyEHA et PolyABu devient plus important. Cela explique que le E7 est un bon solvant dans sa phase isotrope que dans sa phase nématique. En outre, l'augmentation de la densité de réticulation diminue la compatibilité polymère/solvant vu que les réseaux interpénétrés de polymères sont considérés des réseaux denses.

V.7 Comparaison des systèmes IPNs-CLs :

La figure V.12 représente une comparaison des diagrammes des phases expérimentaux des réseaux IPNs dans les différents CLs (5CB et E7) en fonction de la température.

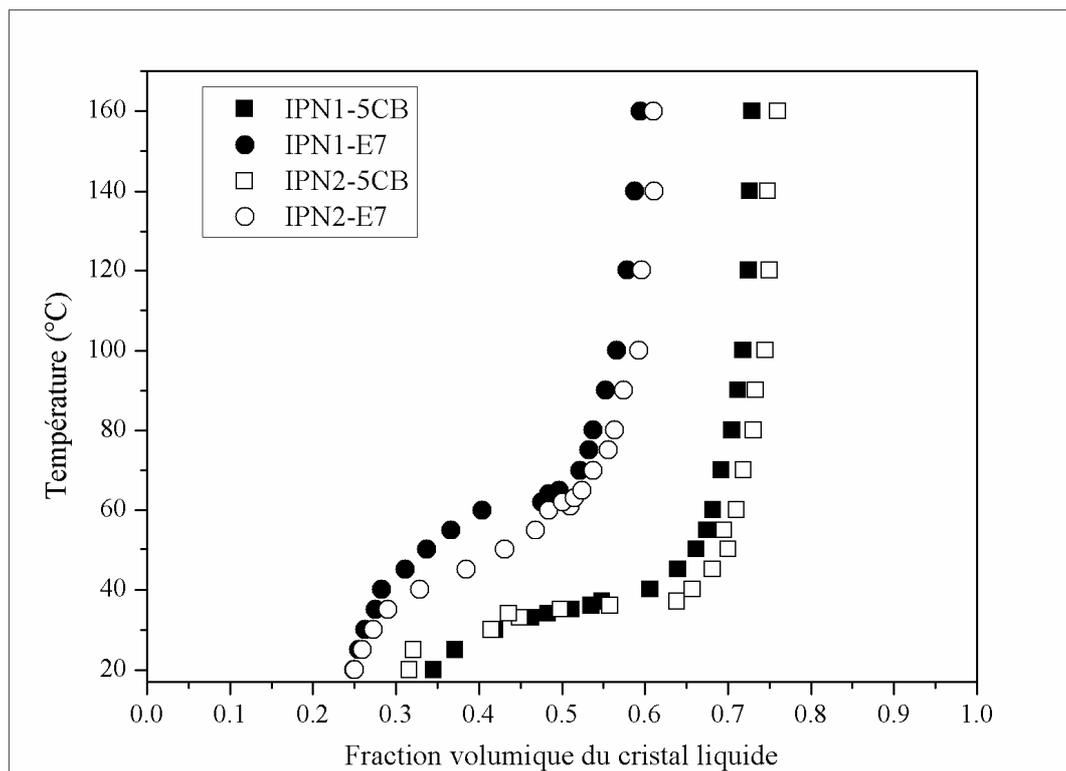


Figure V.12 : Diagramme de phases expérimental pour les différents réseaux IPN dans le 5CB et E7 en fonction de la température

En comparant ces diagrammes, on constate que les deux CLs sont des mauvais solvants dans leurs phases nématiques. L'IPN2 présente toujours une binodale un peu élevée que celle de l'IPN1 est ceci est dû (comme expliqué précédemment dans le chapitre IV) à la solubilité du réseau lui-même dans le solvant, ainsi dans l'IPN2, le réseau de polymère PolyABu qui représente la meilleure compatibilité avec les CLs est prépondérant et le rend significativement mieux soluble dans les CLs que l'IPN1 où le PolyEHA est le prépondérant.

De façon générale, le diagramme de phases du système IPN/E7 possède globalement les mêmes caractéristiques que le système IPN/5CB. Le 5CB présente un plateau plus élevé que celui présenté par le E7, ceci peut être expliqué par la taille de la molécule du cristal liquide E7. En effet, le solvant E7 est un mélange de quatre CL différents (5CB, 7CB, 8OCB et 5CT) (dont la composition exacte figure dans le troisième chapitre), ceci rend la taille de sa molécule (d'un point de vu physique) proportionnellement grande par rapport à celle du 5CB engendrant ainsi moins d'espace pour se mouvoir dans le réseau interpénétrés de polymère menant à une saturation rapide de ce dernier.

V.8 Conclusion :

Nous venons de définir les taux de gonflement de différents réseaux isotropes (Le PolyABu, le PolyEHA, l'IPN1 et l'IPN2) dans deux solvants anisotropes (Cristaux liquides E7 et 5CB). L'étude quantitative des taux de gonflement de ces réseaux nous a permis de conclure que l'augmentation de la densité de réticulation a pour conséquence de diminuer la miscibilité entre les réseaux de polymères et le solvant.

Il est apparu aussi que le gonflement était plus important dans la phase isotrope du solvant que dans sa phase nématique. Le changement de comportement entre ces deux régimes se traduit par une inflexion très nette de la courbe de gonflement au niveau de la température de transition nématique-isotrope du solvant CL.

Cette analyse nous a permis de confirmer encore une fois que le réseau de polymère PolyABu présente la meilleure miscibilité dans les solvants CLs que pour le PolyEHA. L'IPN2 où le PolyABu est prépondérant présente une légère miscibilité pour les solvants CLs que l'IPN1.

Références Bibliographiques

- [1] L. Bedjaoui, T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **411**, 537-544 (2004)
- [2] F. Benmouna, L. Bedjaoui, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromol. Theor. Simul.* **7**, 599-611 (1998)
- [3] S. Kara Slimane, U. Maschke, F. Benmouna, M. Bacquet, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, *Eur. Polym. J.* **38** 461-466 (2002)
- [4] T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **411**, 545 (2004)
- [5] T. Bouchaour et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 1 (2004)
- [6] B. Dali Youcef, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2009)
- [7] R. Vendamme et al., *Macromol. Mater. Eng.* **289**, 153-157 (2004)
- [8] R. Vendamme et al., Conference Proceedings, 31. *Arbeitstagung Flüssigkristalle, Mayence, Germany* (2003)
- [9] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1965)
- [10] R. Vendamme, *Thèse de Doctorat*, Université de Lille1 (2004)
- [11] Y. Meghraoui, *Mémoire Magister*, Université de Tlemcen (2005)
- [12] K. Boudraa, *Mémoire Magister*, Université de Tlemcen (2006)

Chapitre VI

Exploitation théorique des diagrammes de phases expérimentaux

Avant-propos : Nous avons vu dans le chapitre précédant la méthodologie d'obtention des diagrammes de phases expérimentaux des systèmes mélange de Polymères/CLs et en particulier les systèmes IPNs/CLs (5CB et E7). Il s'est avéré que chaque diagramme présentait trois phases distinctes (Isotrope, Isotrope-Isotrope, et Isotrope-Nématique).

Dans ce chapitre, nous allons essayer d'exploiter ces diagrammes obtenus expérimentalement avec la théorie de Flory-Rebner pour la partie Isotrope et la combinaison de cette même théorie avec celle de Maier-Saupe pour la partie Nématique.

*Un préjugé, c'est une vérité qu'on
affirme trop. Il y a des vérités
partout, mais il ne faut pas trop y
croire, ni surtout y tenir.*

J. Renard, Journal

VI.1 Introduction :

Le comportement de phase des systèmes de mélanges de polymères/solvants présente des applications industrielles importantes pour la production et le traitement de beaucoup de matières plastiques [1-4]. D'un point de vue fondamental, il soulève des questions fondamentales au sujet des propriétés de phase des systèmes à plusieurs éléments avec des caractéristiques différentes. D'un point de vue de leurs applications, ces systèmes sont utiles dans divers champs tels que les fenêtres à opacité contrôlée et technologie de reproduction d'image [5-6].

Les diagrammes de phases fournissent des informations sur la stabilité thermodynamique des phases de coexistence en fonction de la température et de la composition. L'établissement des diagrammes de phase est ainsi le point de départ dans n'importe quelle recherche sur des mélanges de CLs et de polymères (linéaire ou réticulé).

Beaucoup d'études théoriques ont été rapportées sur le comportement de phase d'équilibre des mélanges de polymères/CLs [7-15]. Benmouna et al. [16-18] ont réalisé une étude sur les diagrammes de phase théoriques des mélanges de polymère réticulé et du mélange eutectique de CLs nommé commercialement E7. Ils ont observé des différences substantielles par rapport au cas où les polymères sont linéaires. Ces différences sont illustrées en montrant les diagrammes de phase dans des conditions semblables pour les deux mélanges. D'autres travaux entrepris par Bouchaour et al. [19-22] sur les diagrammes de phase expérimentaux du PolyABu avec différents solvants isotropes et cristaux liquides (E7 et 5CB), ont montré que le gonflement des réseaux de polymère dépend non seulement du degré d'enchevêtrements et de la température mais également de la nature du solvant. En analysant le rapport des diamètres pour les échantillons secs et gonflés à deux concentrations de l'agent réticulant, une tentative de confirmer ces dépendances est faite. Bedjaoui et al. [23] ont réalisé une étude détaillée sur les diagrammes de phase des mélanges du polyABu linéaire et du CL E7. Ils ont observé des différentes régions dans les diagrammes de phase. Ils expliquent ce comportement avec la solubilité préférentielle des constituants

E7 avec le polyABu et ils valident ces résultats avec une analyse HPLC. Kara Slimane et al. [24] ont travaillé sur les diagrammes de phase théoriques des systèmes composés des mélanges binaires de PEHA linéaire et des cristaux liquides 5CB et E7. Ils ont trouvé une bonne concordance entre les diagrammes de phase expérimentaux et théoriques avec un choix raisonnable des paramètres.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude comparative des diagrammes de phase théoriques sur des systèmes de réseaux de polymère interpénétrés et des cristaux liquides en utilisant la combinaison de la théorie de Flory-Rehner de l'élasticité caoutchoutique et la théorie de Maier-Saupe d'ordre nématique. L'analyse des résultats nous permet d'obtenir les informations utiles sur les interactions mélange de polymères/CLs.

VI.2 Modèle théorique générale:

VI.2.1 Binodale isotrope :

Pour un réseau de polymère réticulé, l'existence des réticulations chimiques impose les limites élastiques sur le gonflement du polymère et modifie sensiblement le comportement de phases [25-27]. Pour examiner ce problème en plus de détails, on se base sur la théorie de Flory-Rehner [28].

La densité d'énergie libre est la somme des deux contributions isotrope et élastique :

$$f^{(i)} = f^{(e)} + f^{(m)} \quad (\text{VI.1})$$

Où $f^{(e)}$ est la densité d'énergie libre élastique donnée par [28-29]:

$$\frac{f^{(e)}}{k_B T} = \frac{3\alpha}{2N_c} \varphi_0^{2/3} \left[\varphi_2^{1/3} - \varphi_2 \right] + \frac{\beta \varphi_2}{N_c} \ln \varphi_2 \quad (\text{VI.2})$$

α et β sont les paramètres d'élasticité. Ils ont des valeurs qui changent selon le modèle. D'après Flory qui proposa le modèle de réseau affine [30], ces paramètres prennent les valeurs $\alpha=1$ et $\beta=2/f$, f étant la fonctionnalité des monomères. Le modèle de réseau fantôme proposé par James et Guth [31] suggère d'autres valeurs de ces paramètres. En effet, ces auteurs proposent $\alpha=1$ et $\beta=0$. Récemment, Petrovic et al. [32] a proposé une dépendance linéaire de α et de β à l'égard de la fraction volumique du réseau de polymère de la forme $\alpha = \frac{f-2+2\varphi_2}{f}$ et $\beta = \frac{2\varphi_2}{f}$. Il est à noter que dans le dernier modèle, la limite $\varphi_2 \rightarrow 1$ correspond au modèle de réseau affine de Flory, tandis que la limite $\varphi_2 \rightarrow 0$ correspond au modèle de James et Guth dit modèle de réseau fantôme. Ceci montre la complexité du cas où le polymère est réticulé.

Puisque les trois modèles de réseau sont sensiblement différents, il est intéressant d'étudier leur effet sur la construction du diagramme de phases d'un mélange de polymère réticulé et d'un CL. Pour cela une étude détaillée sera présentée dans ce qui suit.

φ_0 est la fraction volumique du réseau de polymère dans l'état de référence (non gonflé). Selon Boots et al. [33], Bauer et Briber [34-35], si la réticulation du réseau s'est faite en présence des molécules de CL et que le réseau ne gonfle pas pendant la photo-polymérisation, alors $\varphi_0 = \varphi_2$. Ce système est dit pseudo-binaire. D'autres auteurs tels que Benmouna et al. [36-37] proposent la valeur de $\varphi_0 = \frac{1}{2}$ et précisent ainsi que le choix de ce paramètre affecte le diagramme de phase résultant. Dans le cas présent, le réseau de polymères est synthétisé puis gonflé dans le CL, ce qui nous mène à prendre la valeur de 1 pour ce paramètre [38-39].

La seconde contribution de l'énergie libre isotrope donnée par l'équation (1) est donnée par l'énergie de mélange :

$$f^{(m)} = \frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{N_1} + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{VI.3})$$

χ étant le paramètre d'interaction de Flory-Huggins. Ce paramètre qui gouverne la miscibilité du système isotrope est assumé en fonction de la température et est donné par :

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (\text{VI.4})$$

La variation du paramètre d'interaction de Flory-Huggins avec plusieurs quantités comme par exemple la concentration a fait l'objet de plusieurs débats dans la littérature [40-44]. Koningsveld et al. [45-46] étaient probablement parmi ceux qui ont donnés une grande importance à ce problème. Ils ont reporté une étude systématique de séparation de phase Liquide-Liquide dans des systèmes de plusieurs composés de polymères et de copolymères. En considérant les données du système Polystyrène/Cyclohexane, Ils aboutissent à la conclusion que ces données ont un meilleur fit avec la forme suivante du paramètre d'interaction :

$$\chi = 0.2035 + \frac{90.55}{T} + 0.3091\phi_2 + 0.1554\phi_2^2$$

Van Emmerik et Smolders [47] ont étudiés l'équilibre de phase des solutions de Poly(dimethylphenyleneoxide)/Toluène en faisant recours à la diffusion de lumière, et leur analyse de données leur a imposée d'introduire un paramètre d'interaction en fonction de concentration du polymère. Benoît et al. [48] proposa aussi une expansion du paramètre d'interaction avec la concentration en polymère. Récemment, Moerkerke et al. [49-50] ont considérés l'équilibre de phases du système Poly(N-isopropylacrylamide)/Eau. Ils analysent les données expérimentales obtenues en supposant que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins varie avec la concentration en polymère suivant:

$$\chi = A + \frac{B}{T} + \chi_1\phi_2 + \chi_2\phi_2^2 \quad (\text{VI.5})$$

Dans les deux formes du paramètre d'interaction donné par les expressions (4) et (5), A et B sont des constantes indépendantes de la température et sont choisis de

façon à obtenir le meilleur fit de courbes expérimentales dans la partie du diagramme où l'interaction isotrope est la plus dominante.

Ainsi la densité d'énergie libre isotrope donnée par l'équation (1) est écrite sous la forme :

$$f^{(i)} = \frac{\Delta F^{(i)}}{n_0 k_B T} = \frac{3\alpha}{2N_c} \varphi_0^{2/3} \left[\varphi_2^{1/3} - \varphi_2 \right] + \frac{\beta \varphi_2}{N_c} \ln \varphi_2 + \frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{N_1} + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{VI.6})$$

Les indices inférieurs 1 et 2 désignent le cristal liquide et le polymère respectivement.

Nous considérons que le mélange est constitué de n_1 molécules de CL possédant N_1 unités répétitives et un réseau considéré comme une molécule géante composée de n_2 monomère, où le nombre total de molécules est donné par $n_0 = n_1 N_1 + n_2$.

$$\begin{cases} \varphi_1 = 1 - \varphi_2 = \frac{n_1 N_1}{n_0} \\ \varphi_2 = \frac{n_2}{n_0} \end{cases} \quad (\text{VI.7})$$

VI.2.2 Binodale nématique :

La théorie de Maier-Saupe [51-52] a été vue en détail dans le premier chapitre, nous donnerons quand même la forme de la densité d'énergie libre nématique comme rappel.

$$\frac{f^{(n)}}{k_B T} = \frac{F^{(n)}}{N_T k_B T} = \varphi_1 \left[-\ln Z + \frac{1}{2} v \varphi_1 s^2 \right] \quad (\text{VI.8})$$

Où $F^{(n)}$ représente l'énergie libre nématique pour tous les réseaux moléculaires et $f^{(n)}$ est sa valeur pour un seul réseau (c'est-à-dire, la densité de l'énergie libre).

VI.2.3 Etablissement des diagrammes de phases :

Le calcul des binodales est obtenu en résolvant l'ensemble des équations exprimant l'égalité des potentiels chimiques entre les phases de coexistence. Ces derniers sont donnés en différenciant l'énergie libre par rapport au nombre de molécules n_1 et n_2 . Dans le cas isotrope, on a :

$$\begin{cases} \mu_1^{(i)} = \left(\frac{\partial \Delta F^{(i)}}{\partial n_1} \right)_{n_2} \\ \mu_2^{(i)} = \left(\frac{\partial \Delta F^{(i)}}{\partial n_2} \right)_{n_1} \end{cases} \quad (\text{VI.9})$$

Ce qui peut être écrit en termes de $f^{(i)}$ et sa dérivée par rapport φ_2

$$\begin{cases} \mu_1^{(i)} = N_1 \left(f^{(i)} - \varphi_2 \frac{df^{(i)}}{d\varphi_2} \right) \\ \mu_2^{(i)} = N_2 \left(f^{(i)} - \varphi_1 \frac{df^{(i)}}{d\varphi_1} \right) \end{cases} \quad (\text{VI.10})$$

Le réseau de polymère peut être vu comme étant une molécule géante, ce qui réduit sa taille à 1, donc l'équation précédente peut être écrite comme suit :

$$\begin{cases} \mu_1^{(i)} = N_1 \left(f^{(i)} - \varphi_2 \frac{df^{(i)}}{d\varphi_2} \right) \\ \mu_2^{(i)} = f^{(i)} - \varphi_1 \frac{df^{(i)}}{d\varphi_1} \end{cases} \quad (\text{VI.11})$$

Pour un système Polymère réticulé/CL nématique, nous avons une phase de réseau gonflé ou gel isotrope (phase α) en équilibre avec une phase de CL pur (phase β). Dans cette phase appelée β , l'équilibre est atteint en égalisant les potentiels chimiques (c'est-à-dire, $\varphi_2^{(\beta)} = 0$, $\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} = 0$).

Au-dessous de T_{NI} où l'ordre nématique est présent, nous devons retrouver l'équation de l'égalité du potentiel chimique du CL dans le réseau et dans la phase nématique du CL pur [16, 53-54]. En effet :

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} \quad \text{avec} \quad \varphi_1^{(\beta)} = 1 \quad (\text{VI.12})$$

Dans la phase (α) on se met sous la condition :

$$\varphi_1^{(\alpha)} + \varphi_2^{(\alpha)} = 1 \quad (\text{VI.13})$$

De même, dans la phase (β), nous avons les conditions suivantes :

$$\varphi_1^{(\beta)} = 1 \quad \text{et} \quad \varphi_2^{(\beta)} = 0 \quad (\text{VI.14})$$

$\varphi_2^{(\beta)} = 0$ implique que le réseau de polymère ne peut pas être diffusé dans le CL. Autrement dit dans la phase (α), on trouve le CL dans le réseau mais on ne trouve pas le réseau dans le CL dans la phase (β).

VI.3 Influence des différents paramètres sur la construction d'un diagramme des phases théorique :

Dans cette section, nous allons présenter des diagrammes de phases typiques de systèmes réseaux de polymères/CLs en faisant varier les paramètres clés qui sont N_c , N_l , α , β , χ et f . Pour cela, nous avons opté pour la procédure suivante : pour chaque modèle théorique des modèles de la théorie d'élasticité qui sont les modèles affine, fantôme et intermédiaire (c'est-à-dire on fait changer les paramètres élastiques α et β et éventuellement f) on fait varier les paramètres restant N_c , N_l et χ .

Pour tous les systèmes étudiés, les valeurs des constantes A et B du paramètre d'interaction de Flory-Huggins sont prises du travail présenté par Kyu et al. [40-41] et le système considéré est le système réseau de polymère/E7 qui présente une $T_{NI}=60^\circ\text{C}$.

VI.3.1 Cas du modèle théorique de Flory dit affine [30]:

La figure VI.1 montre un diagramme de phases théorique en prenant en compte la théorie du réseau affine de Flory avec $f=3$ et $N_I=4$. Une analyse rapide de cette figure nous renseigne que la région au-dessous de la T_{NI} est à peine sensible à la variation de N_c .

Par contre au-dessus de la T_{NI} , nous observons que la région isotrope devient sensible avec l'augmentation de N_c . Cette sensibilité n'est pas observée dans le cas où χ est fonction de la fraction en polymère.

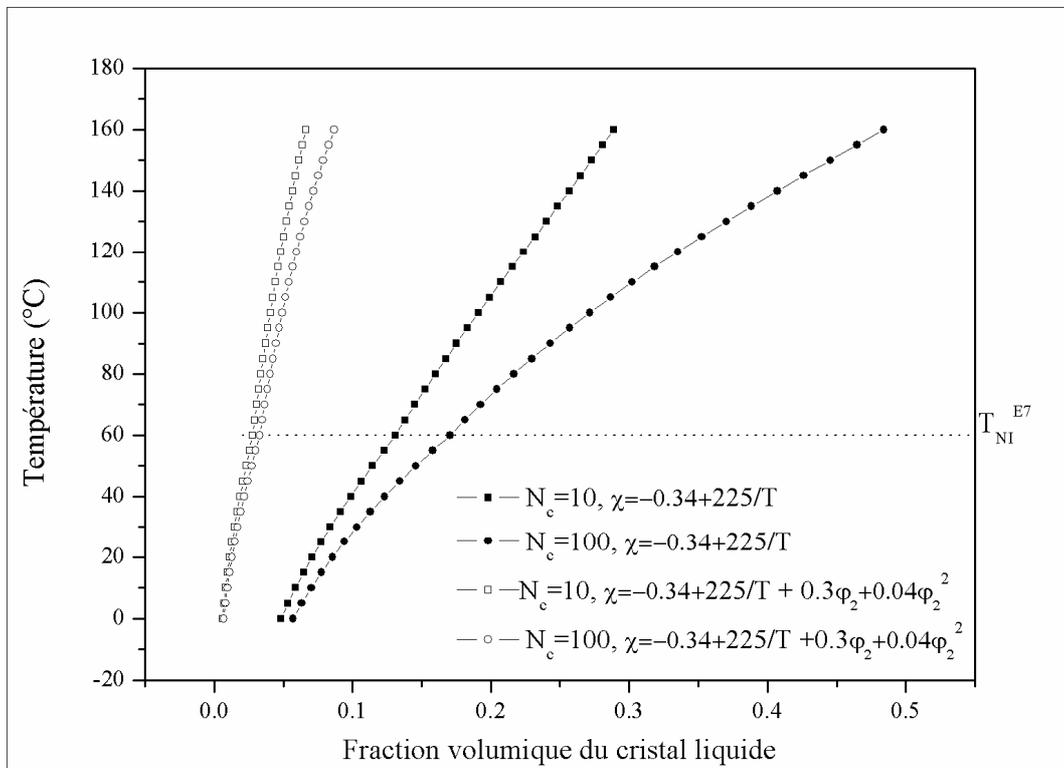


Figure VI.1 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau affine de Flory en prenant en considération la taille du CL E7 $N_I=4$.

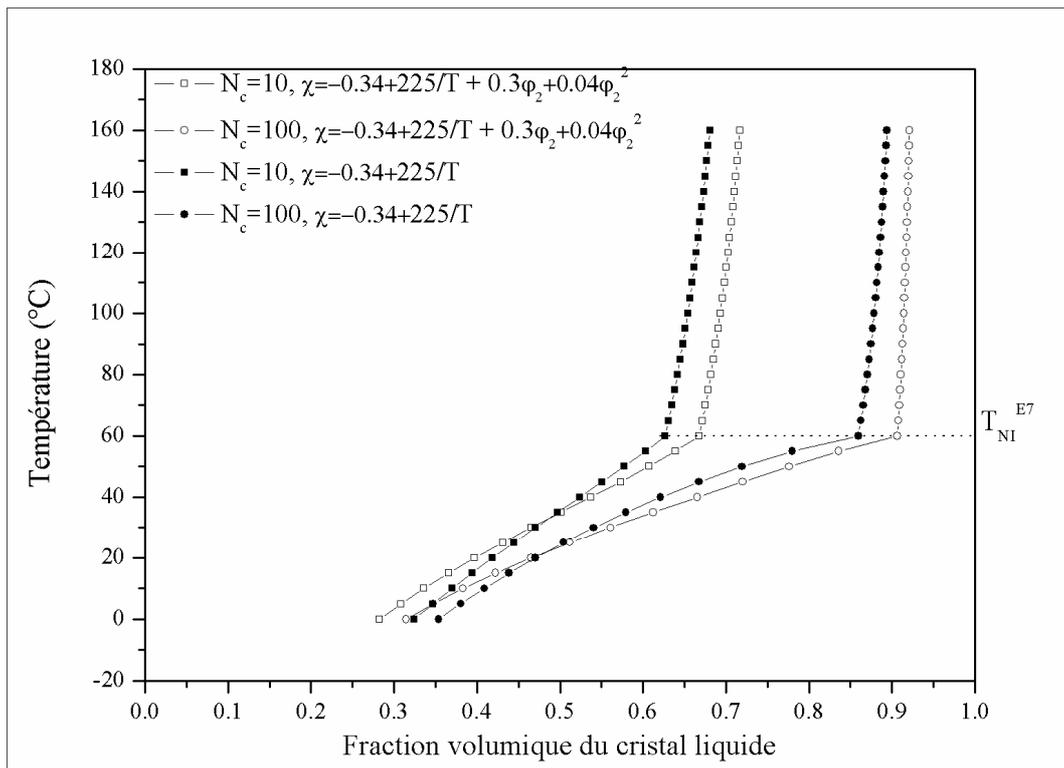


Figure VI.2 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau affine de Flory en prenant en considération la taille du CL E7 $N_I=1$.

La figure VI.2 montre un diagramme de phases théorique en prenant en compte la théorie du réseau affine de Flory avec $f=3$ et $N_I=1$. Nous remarquons que la région Isotrope (à gauche des binodales) devient plus large lorsque N_c augmente. A droite de la binodale, et au-dessus de la T_{NI} , où le polymère et le CL coexistent à l'état isotrope diminue au fur et à mesure que N_c augmente. La troisième partie qui est en bas à gauche du diagramme devient plus en plus petite avec l'augmentation de N_c .

De manière générale, si la taille du CL est grande ($N_I=4$) les binodales ont tendance à s'approcher des limites de petites fractions de CL (c'est-à-dire que le domaine isotrope est petit). Ce domaine devient encore plus petit lorsque le paramètre d'interaction de Flory-Huggins est en fonction de la fraction en polymère.

Lorsque la taille du CL est petite ($N_I=1$), la dépendance de N_c devient importante, puisque le réseau devient plus lâche et ainsi il y'aura plus d'espace pour les molécules de CL pour se déplacer. Le fait de rendre le paramètre d'interaction dépendant de la

fraction en polymère engendre une petite variation du diagramme. Donc on peut dire que le paramètre N_c est un paramètre important à prendre en considération.

VI.3.2 Cas du modèle théorique de James et Guth dit modèle du réseau fantôme :

La Figure VI.3 montre un diagramme de phases théorique en prenant en compte la théorie du réseau fantôme proposé par James et Guth [31] en 1941 en prenant en considération la taille des molécules du CL $N_l=4$.

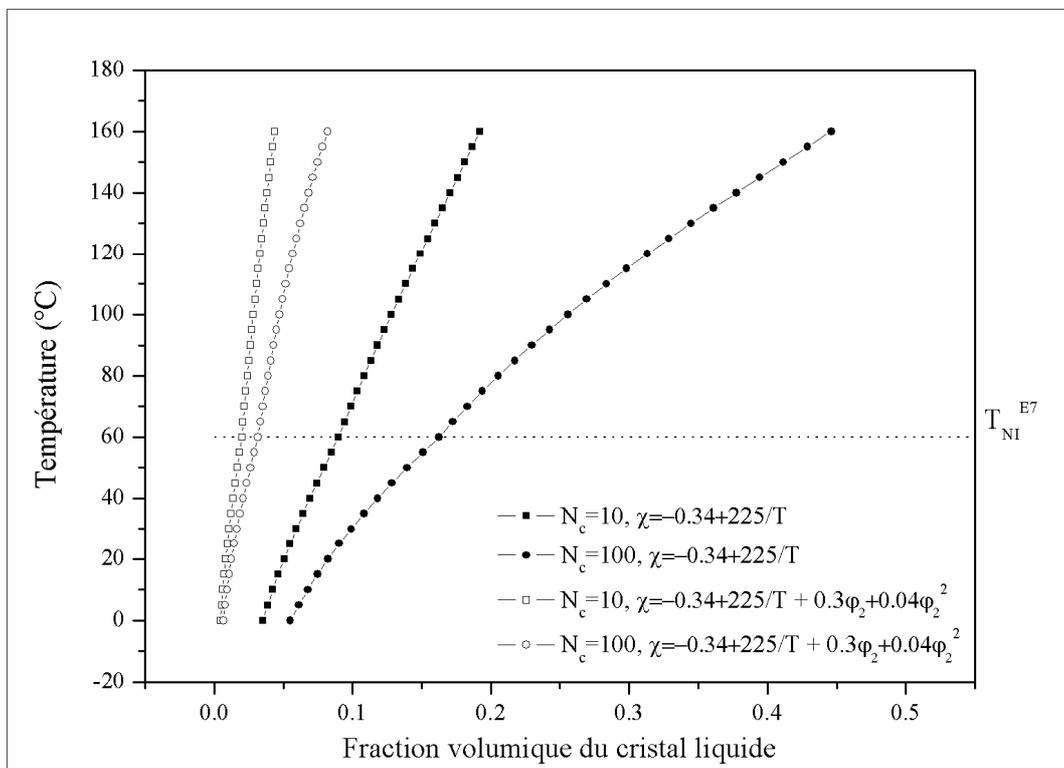


Figure VI.3 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau fantôme de James et Guth en prenant en considération la taille du CL E7 $N_l=4$.

Les mêmes remarques que dans le cas du modèle présenté précédemment peuvent être tirées. Le diagramme comporte toujours trois régions distinctes qui varient sensiblement au changement de chaque paramètre. En effet, la région isotrope montre une sensibilité tapante au paramètre N_c , cette zone devient plus large et les courbes

binodales s'éloignent les unes des autres avec l'augmentation de ce dernier mais ne montre pas un grand changement au cas où le paramètre χ est fonction de la fraction en polymère. La zone I+N qui est en bas à droite du diagramme, présente aussi un léger changement en faisant varier N_c . Ce changement n'est pas clair lorsque le paramètre d'interaction de Flory-Huggins (χ) est fonction de la fraction en polymère.

La Figure VI.4 montre un diagramme de phases calculé en considérant la théorie du réseau fantôme avec cette fois-ci la taille du CL $N_l=1$.

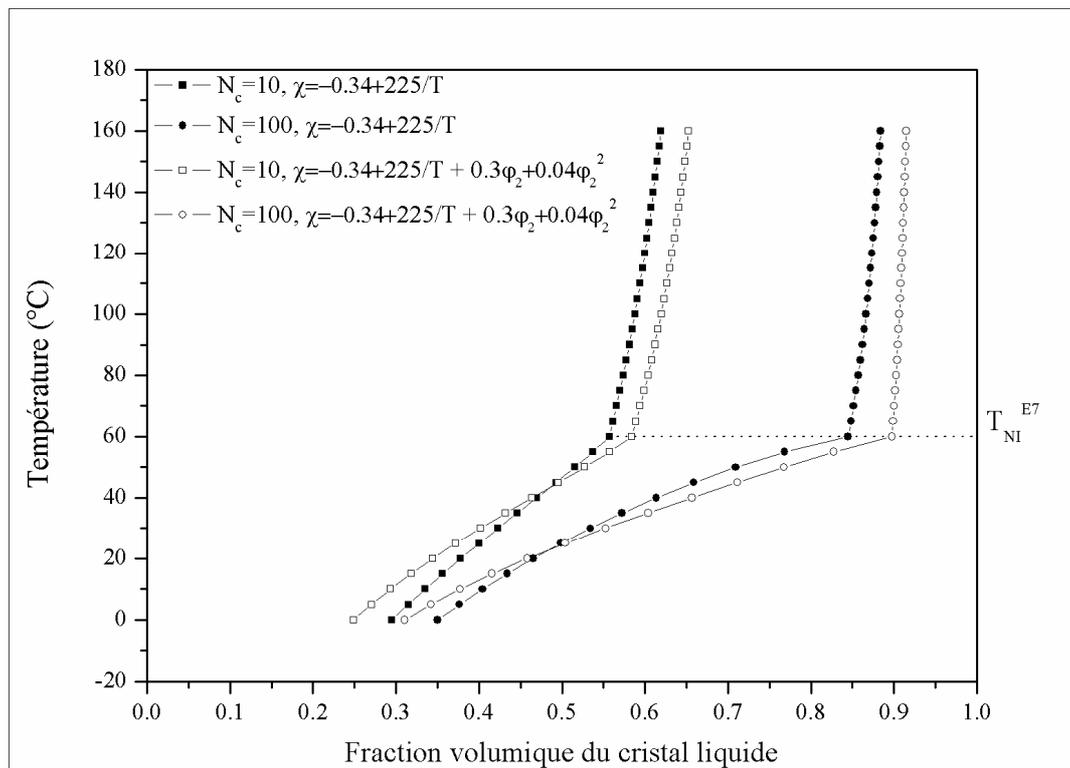


Figure VI.4 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau fantôme de James et Guth en prenant en considération la taille du CL E7 $N_l=1$.

Il est clair que la taille du CL affecte l'allure présenté par le diagramme de phases. Des différences substantielles par rapport au diagramme rapporté auparavant avec la taille du CL $N_l=4$. En effet, la zone isotrope devient plus large en augmentant N_c . Par contre, on ne remarque pas de grandes différences lorsque le paramètre χ est en fonction de la fraction en polymère ou non. Les zones I+N et I+I quant à elles deviennent inversement proportionnelles à l'augmentation de N_c . Ainsi, si N_c prend

une petite valeur, ces zones deviennent plus larges. Le fait de rendre le paramètre d'interaction χ dépendant de la fraction en polymère rend la zone (I+N) plus large.

VI.3.3 Cas du modèle théorique de Petrovic dit intermédiaire [32]:

Dans la figure VI.5 nous avons représenté un diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau dit intermédiaire de Petrovic en prenant en considération la taille du CL E7 $N_I=4$.

Les premières remarques que nous pouvons citer dans ce cas est que le fait de varier les paramètres N_c et χ n'affecte pas le diagramme de phases dans la zone (I+N) (au-dessous de la T_{NI}^{CL}). Par contre, au-dessus de la T_{NI}^{CL} , le paramètre d'interaction contribue à la constitution du diagramme de façon remarquable (comme d'ailleurs il a été le cas dans les deux derniers modèles lorsque $N_I=4$). Cette contribution devient claire lorsqu'il n'est pas en fonction de la fraction en polymère. La variation de N_c et l'effet de ce dernier sur le diagramme ne devient important que lorsque le paramètre χ est indépendant de la fraction en polymère et ne dépend que de la température.

La figure IV.6 illustre un diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau dit intermédiaire proposé par Petrovic en prenant en considération la taille du CL $N_I=1$.

On observe que la zone I devient plus large avec l'augmentation de N_c . Dans cette même région le changement dans le paramètre d'interaction mène à de petites différences visibles entre les deux binodales présentées par deux valeurs différentes de N_c . Au-dessous de la T_{NI}^{CL} , les binodales nématiques ne présentent pas de grandes variations pour les différentes formes du paramètre d'interaction, mais en agissant sur le paramètre N_c , cette variation devient claire.

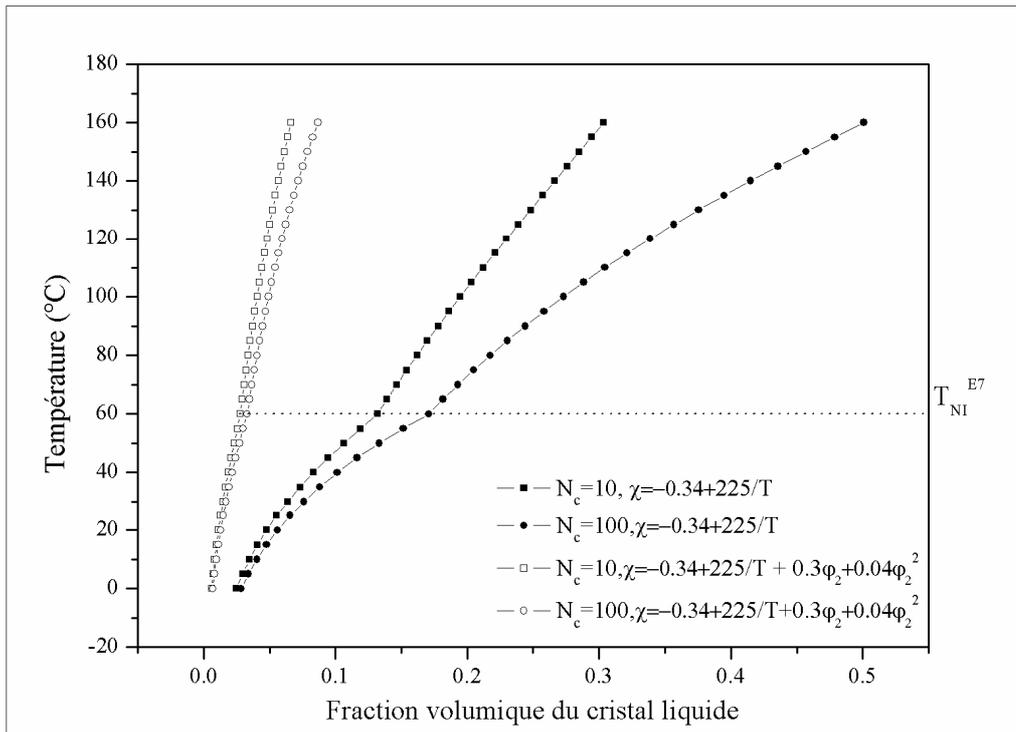


Figure VI.5 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau dit intermédiaire de Petrovic en prenant en considération la taille du CL E7 $N_I=4$.

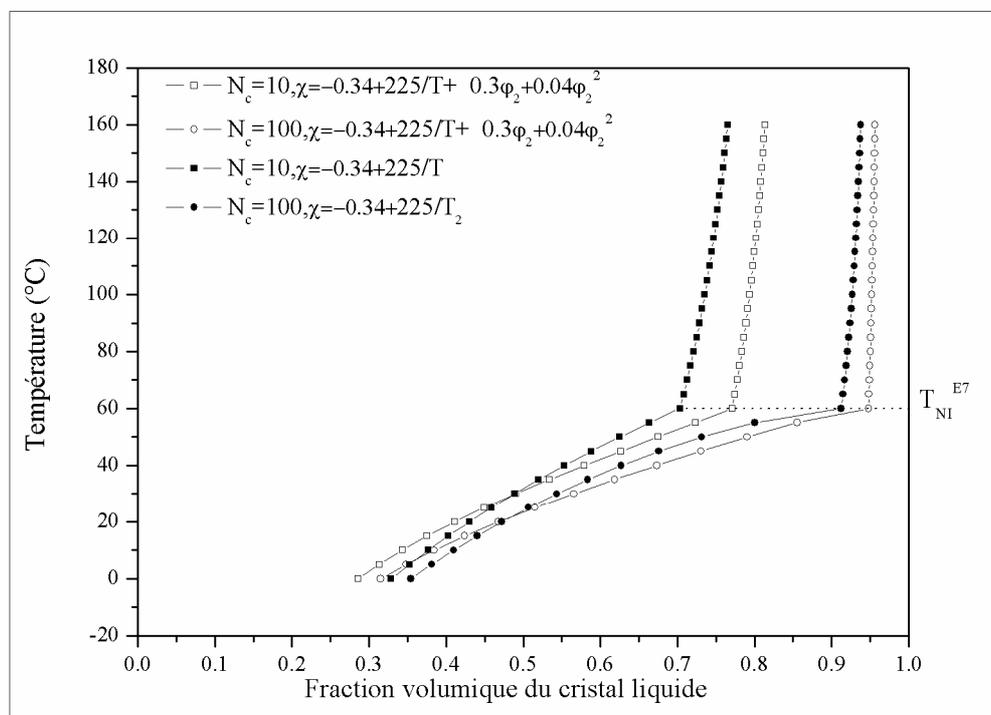


Figure VI.6 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau dit intermédiaire de Petrovic en prenant en considération la taille du CL E7 $N_I=1$.

VI.3.5 Influence de f et ainsi les différents paramètres d'élasticité :

Malgré le fait qu'on a fait une étude exhaustive sur l'influence des différents paramètres sur la construction d'un diagramme théorique d'un système réseau de polymère/CL et ceci pour trois modèles d'élasticité différents, l'effet des paramètres d'élasticité et la fonctionnalité du réseau de polymère nous reste indéfini. Pour cela nous avons reporté dans la figure VI.7 les différents diagrammes de phases théoriques des trois modèles d'élasticité en tenant en compte la taille du CL $N_I=1$ pour deux valeurs de N_c .

La fonctionnalité f d'un réseau nous renseigne sur son architecture. En d'autres termes, les fortes valeurs de f correspondent à un réseau serré ou dense, tandis que les faibles valeurs correspondent à un réseau lâche. Qualitativement parlant, l'effet de f sur les diagrammes de phases nous montre une tendance semblable à celle de N_c . C'est à dire que lorsque f (ou N_c) devient grand, la miscibilité entre le réseau de polymère et le CL devient grande et par conséquent la zone I devient plus large. Ceci peut être prévu puisque les deux effets sont complémentaires. Cependant, les effets de f sur un réseau ayant un N_c grand sur le diagramme de phases, sont moins prononcés que dans le cas des effets de N_c pour un réseau ayant une fonctionnalité f fixe, au-dessus de la T_{NI} où le CL est isotrope. A de petites valeurs de N_c , la zone I devient plus petite au fur et à mesure que f devient grand. Ceci est dû à la densité du réseau qui s'est vu augmenter et ainsi engendrer une diminution de la miscibilité entre les deux systèmes.

Au-dessous de la T_{NI} , les effets de N_c et f ne montrent aucune différence significative pour les grandes valeurs de N_c . Par contre, pour des petites valeurs de N_c , une légère modification est signalée.

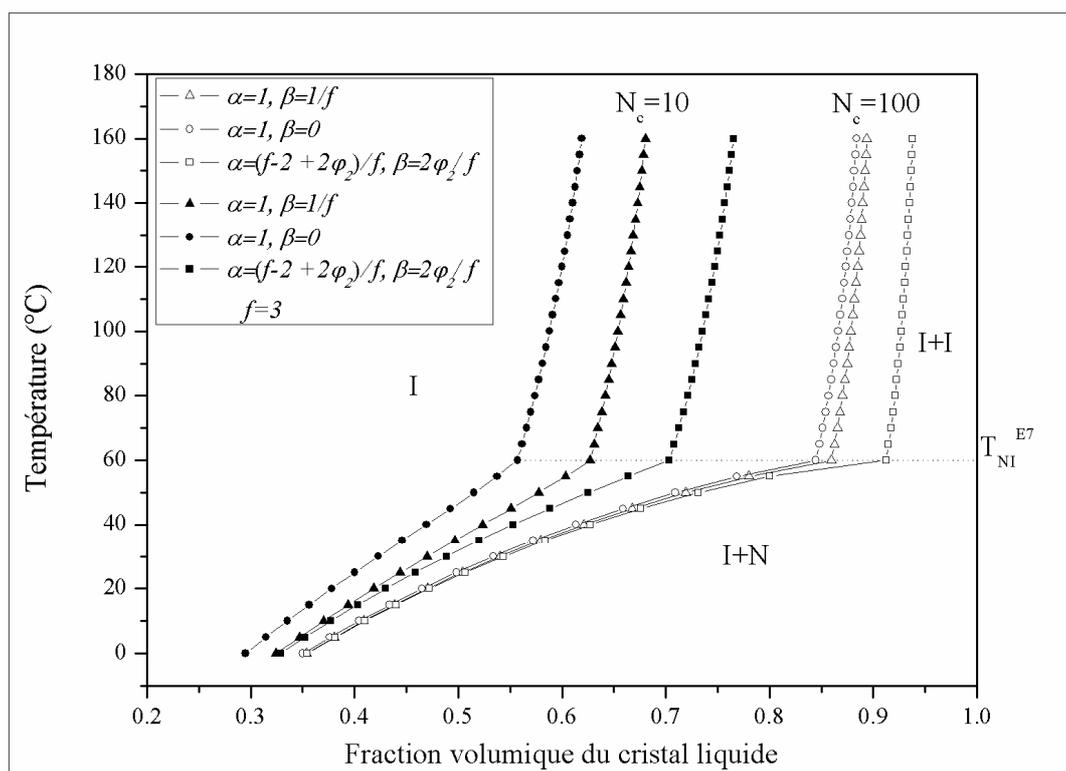


Figure VI.7 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 pour deux valeurs de N_c en prenant en considération la taille du CL E7 $N_I=1$.

VI.4 Analyse :

Dans le paragraphe précédent nous avons essayé d'étudier l'influence des différents paramètres sur la construction d'un diagramme de phases d'un système réseau de polymère/solvant nématique E7. Nous avons remarqué de manière générale que la nature du diagramme de phases est affectée en faisant varier en premier lieu le paramètre de la taille du CL (N_I). Si on considère $N_I=4$, et si on se situe dans la zone au-dessous de la T_{NI}^{CL} , le nombre moyen de monomères entre deux points de réticulations consécutives (N_c) s'est avéré un paramètre clé et que son effet est important d'un modèle à un autre. i.e. En faisant varier les paramètres d'élasticité du réseau. La construction du diagramme de phases dans la zone où le solvant présente un comportement nématique, n'a pas montré une très grande sensibilité à la nature du

paramètre d'interaction de Flory-Huggins, c'est-à-dire qu'il soit en fonction de la fraction en polymère ou non.

La miscibilité entre les deux systèmes, pour les trois modèles, n'est pas grande puisque la taille du CL est grande, ce qui laisse moins d'espace pour ces molécules de s'intégrer dans le réseau. Ceci explique pourquoi la zone I est petite et devient encore de plus en plus petite en augmentant la densité du réseau (f grand ou bien N_c petit) ou bien en considérant le paramètre d'interaction en fonction de la fraction en polymère. La zone (I+N) où le solvant présente une phase nématique en coexistence avec une phase isotrope du réseau est large dans les trois cas discutés. Ceci est dû toujours à la taille des molécules du CL qui est grande, ce qui engendre une saturation rapide du réseau et ainsi une séparation de phases permettant au CL de former une phase CL pure à l'intérieur du réseau. Au fur et à mesure que la température augmente, la miscibilité entre les deux systèmes augmente de manière significative (surtout pour des grandes valeurs de N_c). Ce qui explique pourquoi la zone I+I devient petite de plus en plus.

Si on considère la taille du CL $N_l=I$, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins a montré une légère contribution dans la construction du diagramme des phases. En effet, une petite modification est signalée dans l'allure du diagramme présenté lorsque ce dernier est considéré fonction de la fraction en polymère. Par contre, le choix du paramètre N_c s'est avéré important.

La miscibilité entre les deux systèmes augmente. Ceci est dû à la taille du Cristal Liquide qui a diminué et libérant ainsi plus d'espace pour se mouvoir à l'intérieur du réseau. Ce qui explique pourquoi la zone I devient très large (surtout dans le cas du réseau intermédiaire) pour un réseau lâche (valeur de N_c grande). En augmentant la température, la région où le réseau et le solvant sont dans leur état isotrope ne montre pas une variation claire. Elle est représentée pour les trois modèles par une allure rigide presque verticale, ce qui explique la grande miscibilité qui existe entre les deux constituants. Par contre, cette miscibilité augmente de manière visible dans la zone I+N.

D'une manière globale et en faisant varier les paramètres pour chacun des modèles de l'élasticité caoutchoutique, le paramètre d'interaction χ de Flory-Huggins a montré une légère influence sur la construction du diagramme de phase théorique. En effet, qu'il soit uniquement en fonction de la température ($\chi = A + \frac{B}{T}$) ou bien en lui ajoutant la dépendance de la fraction en polymère ($\chi = A + \frac{B}{T} + \chi_1\phi_2 + \chi_2\phi_2^2$), une légère modification a été observée mais qui doit être prise en compte. Deux paramètres qui nous ont paru essentiels et qui doivent être considérés avec affinité sont la taille des molécules du cristal liquide (N_l) et le nombre de segment entre deux points de réticulations (N_c).

Le diagramme présenté par le réseau intermédiaire a montré généralement un meilleur gonflement dans le solvant anisotrope en le comparant avec celui du réseau affine suivi de celui présenté par le réseau fantôme.

VI.5 Diagramme de phases des systèmes

IPNs/CLs :

Pour la modélisation des diagrammes de phases expérimentaux, notre choix s'est porté sur certaines conclusions tirées du travail présenté dans le paragraphe précédent. Ainsi à partir des diagrammes de phases expérimentaux, nous pourrions déterminer le nombre de monomères entre deux nœuds consécutives (N_c) et aussi de trouver les paramètres d'interactions pour différentes densités et les différents CLs utilisés. Nous avons opté pour le modèle du réseau intermédiaire proposé par Petrovic et al. [32].

Pour le tracé des diagrammes de phases théoriques on reprend l'ensemble des équations (VI.6) et (VI.8) données précédemment et en appliquant les équations (VI.9) et (VI.11), en prenant en considération l'ensemble des conditions données par les équations (VI.12), (VI.13) et (VI.14).

Dans la région où le CL et le réseau de polymère présentent un ordre isotrope, l'équation du potentiel chimique est donnée par :

$$\begin{aligned} \mu_1^{(i)} = & \frac{1}{N_1} [\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 (\ln \varphi_1 + 1)] \\ & + \frac{1}{2fN_c} \left[\varphi_0^{2/3} \left(2\alpha f \varphi_2^{1/3} + 3\beta \varphi_2 - 6\varphi_2^{4/3} \right) - 2f \varphi_2 (\beta + \beta \ln \varphi_2 - \chi N_c) \right] \end{aligned} \quad (\text{VI.15})$$

Pour le cas où le paramètre d'interaction de Flory-Huggins est en fonction de la température et la fraction en polymère, nous avons :

$$\begin{aligned} \mu_1^{(i)} = & \varphi_2^{1/3} + \varphi_2^{1/3} \varphi_1 \ln \varphi_1 \\ & + \frac{\varphi_0^{2/3} \varphi_2^{1/3} (f \alpha - 3\varphi_2 + 3\varphi_2^{5/3}) - \varphi_2 (f \beta + 2\varphi_2 \ln \varphi_2)}{fN_c} \\ & + \varphi_2^{4/3} \left(\ln \varphi_1 + N_1 \varphi_2^{1/3} \left((\varphi_1 - 1) \chi + \varphi_2^{4/3} (2\chi - 2\chi_1 + \varphi_2 (3\chi_1 - 3\chi_2 + 4\chi_2 \varphi_2)) \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{VI.16})$$

Puisque le réseau de polymère gonflé est en équilibre avec une phase de solvant pur, cette équation peut être directement utilisée pour calculer la courbe de coexistence (la binodale) en posant $\mu_1^{(i)} = 0$ sans recourir à résoudre un ensemble d'équations simultanées [34-35]. Cette équation est valable pour toutes les températures supérieures à la T_{NI} du CL. Il est clair que la résolution de cette équation est beaucoup plus simple que celle dans le cas où le polymère est linéaire où nous devons résoudre numériquement deux équations à deux inconnues. Cette simplicité disparaît lorsque les forces d'ordre nématique du CL doivent être prises en compte. En effet, au-dessous de la T_{NI} du CL nous devons introduire le terme du potentiel chimique nématique et ainsi écrire l'égalité de potentiel chimique du CL dans le réseau et dans la phase nématique du CL pur. Cependant, puisque la fraction volumique dans la phase nématique pure est $\varphi_1^{(\beta)} = 1$, on a toujours une simplification substantielle puisqu'on récupère une équation avec une seule variable (Equation (VI.12)). Ce qui nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \mu_1^{(n)} = \mu_1^{(i)} \Rightarrow & \frac{1}{N_1} [\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 (\ln \varphi_1 + 1)] \\ & + \frac{1}{2fN_c} \left[\varphi_0^{2/3} \left(2\alpha f \varphi_2^{1/3} + 3\beta \varphi_2 - 6\varphi_2^{4/3} \right) - 2f \varphi_2 (\beta + \beta \ln \varphi_2 - \chi N_c) \right] = -\ln Z + \frac{\nu \varphi_1^2 S^2}{2} \end{aligned} \quad (\text{VI.17})$$

De même en considérant la dépendance de la fraction du polymère pour le paramètre χ , on écrit :

$$\begin{aligned} \mu_1^{(n)} = \mu_1^{(i)} \Rightarrow & \varphi_2^{1/3} + \varphi_2^{1/3} \varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_0^{2/3} \varphi_2^{1/3} (f \alpha - 3\varphi_2 + 3\varphi_2^{5/3}) - \varphi_2 (f \beta + 2\varphi_2 \ln \varphi_2)}{fN_c} \\ & + \varphi_2^{4/3} \left(\ln \varphi_1 + N_1 \varphi_2^{1/3} \left((\varphi_1 - 1) \chi + \varphi_2^{4/3} (2\chi - 2\chi_1 + \varphi_2 (3\chi_1 - 3\chi_2 + 4\chi_2 \varphi_2)) \right) \right) = -\ln Z + \frac{\nu \varphi_1^2 S^2}{2} \end{aligned} \quad (\text{VI.18})$$

VI.5.1 Diagramme de phases du système IPN/E7 :

Les Figures VI.8 et VI.9 représentent une comparaison du diagramme de phases expérimentale du système IPN/E7 et un diagramme des phases calculé théoriquement en faisant recours à la théorie du réseau intermédiaire.

Les calculs sont faits en utilisant le formalisme précédent avec un choix judicieux des paramètres donnés dans les tableaux VI.1 et VI.2. Puisque le cristal liquide E7 est un mélange eutectique de quatre CLs, nous avons pris pour les calculs $N_1 = 4$.

	N_c	A	B
IPN1	22	-0.037	54
IPN2	25	-0.04	55

Tableau VI.1 : Différents paramètres obtenues lors de l'ajustement des données expérimentaux des

systèmes IPNs/E7 considérant $\chi = A + \frac{B}{T}$

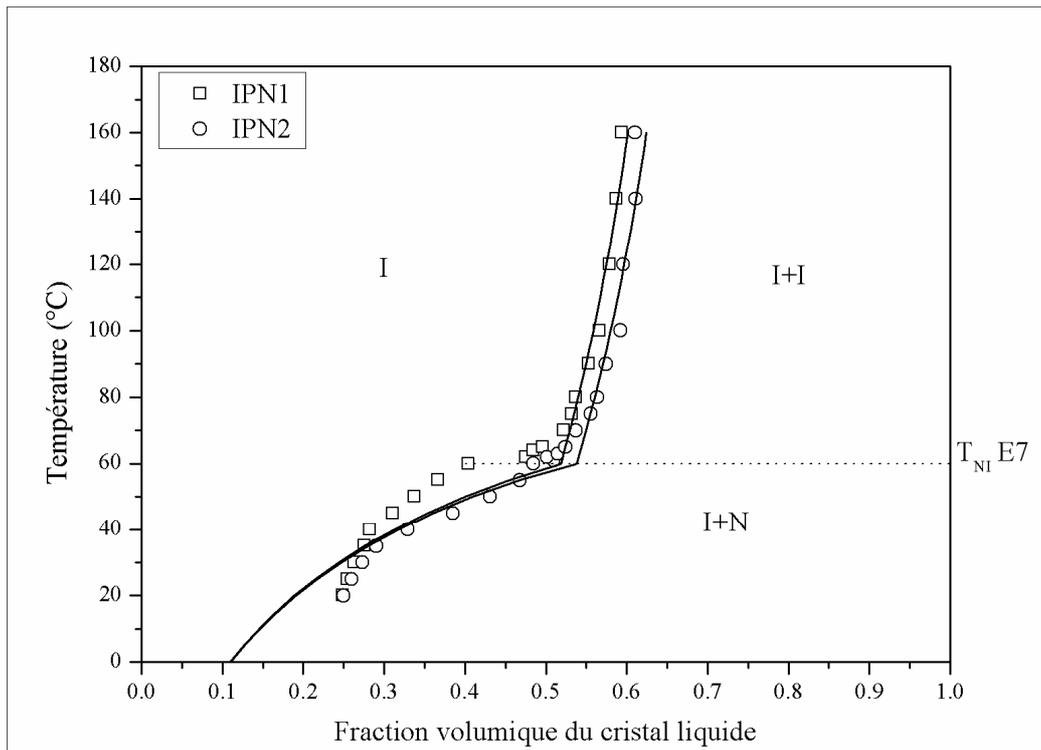


Figure VI.8 : Ajustement des diagrammes de phases des systèmes IPNs/E7 considérant $\chi = A + \frac{B}{T}$

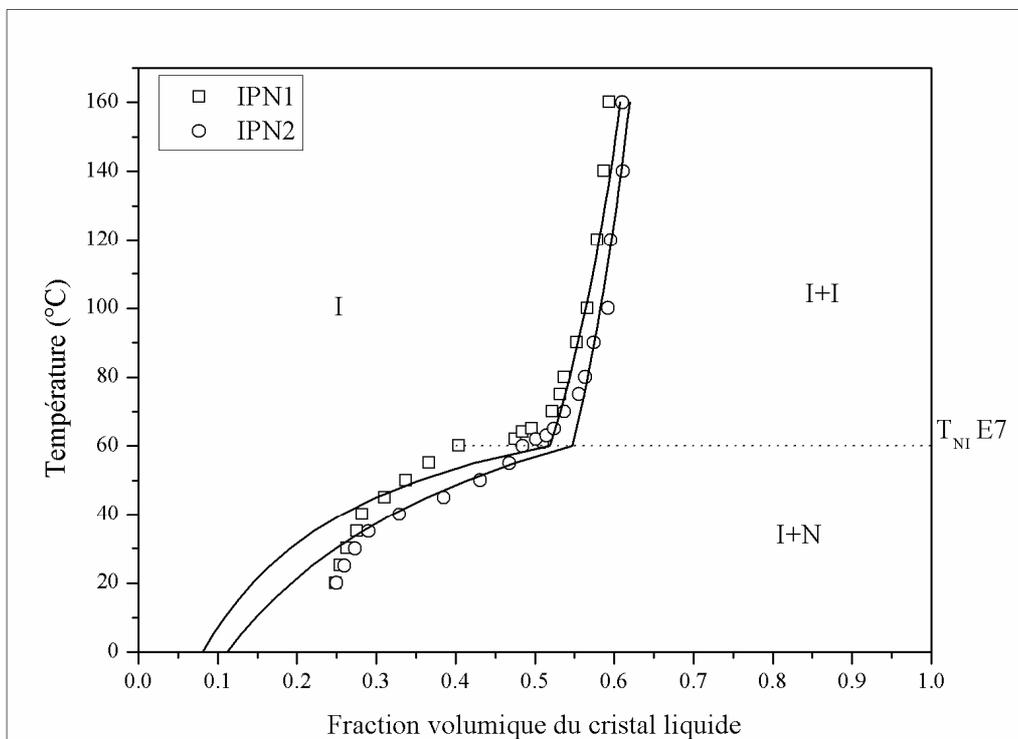


Figure VI.9 : Ajustement des diagrammes de phases des systèmes IPNs/E7 en considérant le

$$\text{paramètre d'interaction } \chi = A + \frac{B}{T} + \chi_1\phi_2 + \chi_2\phi_2^2$$

	N_c	A	B	χ_1	χ_2
IPN1	20	0.01	38	0.09	0.008
IPN2	25	-0.01	44	0.009	0.0004

Tableau VI.2 : Différents paramètres obtenues lors de l'ajustement des données expérimentaux

$$\text{des systèmes IPNs/E7 considérant } \chi = A + \frac{B}{T} + \chi_1\varphi_2 + \chi_2\varphi_2^2$$

Au-dessus de la T_{NI}^{E7} , une bonne corrélation entre la théorie et l'expérience est signalée où les points obtenus théoriquement sont presque superposés aux points expérimentaux et ceci dans les deux cas considérés. Cependant ces points s'éloignent les uns des autres au fur et à mesure qu'on baisse la température. Ceci est peut être dû à la nature des constituants du E7. En effet, le solvant E7 est un mélange de quatre CL différents (5CB, 7CB, 8OCB et 5CT), par conséquent il est très probable que chacun de ces quatre composés possède une miscibilité différente avec le réseau interpénétré de polymères. Ainsi, la composition du E7 dans les trois zones du diagramme de phases peut varier. On parle alors de solubilité préférentielle [23] d'un des CLs dans le réseau de polymère. On peut toutefois imaginer par exemple que le 5CB pénètre beaucoup plus facilement la matrice que le 5CT et que par conséquent la composition du E7 qui gonfle le réseau est très différente de la composition initiale.

VI.5.2 Diagramme de phases du système IPN/5CB :

Dans les figures VI.10 et VI.11, nous avons représenté une comparaison du diagramme de phases expérimentale du système IPN/5CB présenté dans le chapitre précédent et un diagramme des phases calculé théoriquement à partir de la théorie du réseau intermédiaire présenté par Petrovic et al.

Les résultats de nos ajustements issus du même formalisme précédent sont donnés dans les tableaux VI.3 et VI.4 en considérant la taille de la molécule du 5CB $N_I=1$.

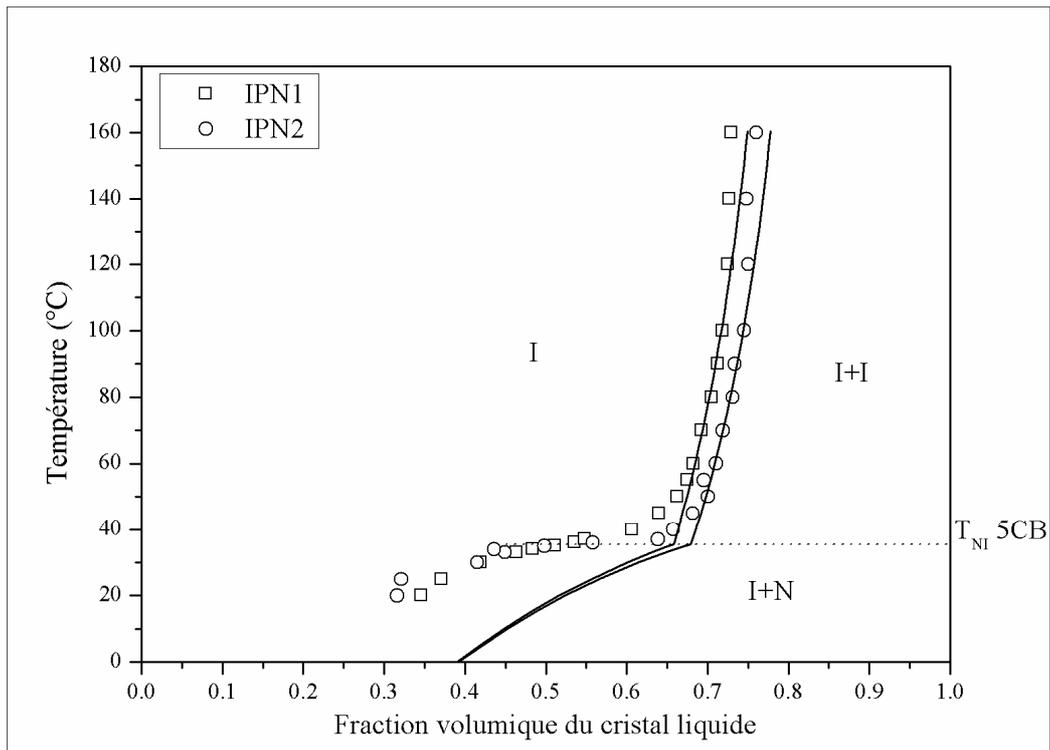


Figure VI.10 : Ajustement des diagrammes de phases des systèmes IPNs/5CB considérant $\chi = A + \frac{B}{T}$

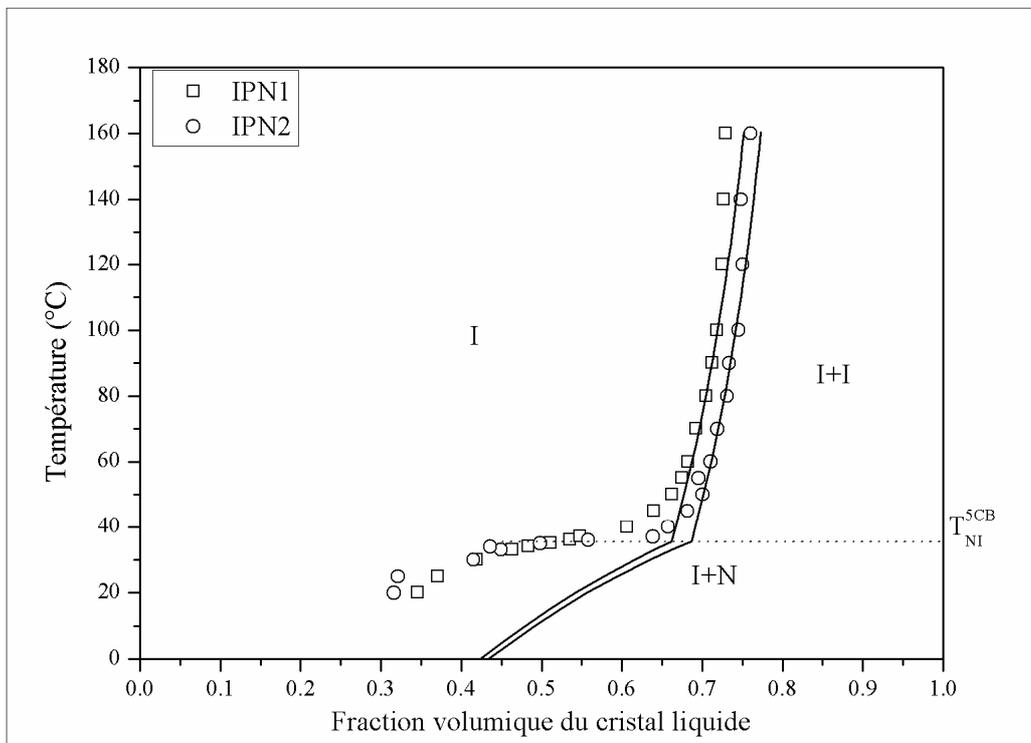


Figure VI.11 : Ajustement des diagrammes de phases des systèmes IPNs/5CB en considérant le

$$\text{paramètre d'interaction } \chi = A + \frac{B}{T} + \chi_1\phi_2 + \chi_2\phi_2^2$$

	N_c	A	B
IPN1	20	0.115	130
IPN2	25	0.09	138

Tableau VI.3 : Différents paramètres obtenues lors de l'ajustement des données expérimentaux des

$$\text{systèmes IPNs/5CB considérant } \chi = A + \frac{B}{T}$$

Des difficultés ont été rencontrées pour des températures inférieures à 35.5°C où le 5CB montre une phase nématique. C'est en partie la raison pour laquelle les résultats à basses températures des figures sont moins précis que ceux des températures supérieures. En effet, nous signalons une bonne superposition des diagrammes théoriques avec les diagrammes expérimentaux au-dessus de la T_{NI}^{5CB} . Par contre dans la zone du diagramme inférieur à la T_{NI}^{5CB} , les points expérimentaux ne s'accordent pas avec la courbe théorique, le CL 5CB présente une température de transition cristalline/nématique à 23°C.

	N_c	A	B	χ_1	χ_2
IPN1	20	-0.07	170	- 0.2	0.04
IPN2	25	-0.05	160	- 0.2	0.04

Tableau VI.4 : Différents paramètres obtenues lors de l'ajustement des données expérimentaux des

$$\text{systèmes IPNs/5CB considérant } \chi = A + \frac{B}{T} + \chi_1\phi_2 + \chi_2\phi_2^2$$

VI.6 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons examiné l'effet des différents paramètres sur la construction du diagramme de phases théorique du système Réseau Interpénétrés de Polymères/Cristal liquide en se basant sur une simple combinaison de la densité d'énergie libre du mélange isotrope avec la densité d'énergie libre élastique et la densité d'énergie libre d'ordre nématique. Les calculs ont montré que les diagrammes de phases résultants sont fonction essentiellement de la taille du solvant, du nombre de

segments entre deux points de réticulation, la fonctionnalité du réseau et éventuellement les paramètres du modèle.

Le diagramme des phases présente trois phases en coexistence : phase Isotrope (I), réseau isotrope + solvant isotrope (I+I), et réseau isotrope + solvant nématique (I+N). Ces trois phases sont délimitées avec une courbe de coexistence appelée binodale. Les résultats expérimentaux, reportés dans le chapitre précédent, ont été exploités avec un modèle théorique. Il y'a une bonne corrélation des diagrammes de phases calculés pour des températures supérieures à la T_{NI} du solvant et les diagrammes de phases expérimentaux, par contre au-dessous de cette température, les diagrammes montrent une meilleure corrélation dans le cas du E7 que dans le cas du 5CB. Cela nous amène à dire que l'hypothèse du modèle doit tenir compte des propriétés intrinsèques des cristaux liquides, à savoir pour le CL E7 qui est nématique sur toute la gamme de température allant de -62°C à $+61^{\circ}\text{C}$, alors que le 5CB présente une transition cristal/nématique à $T_{cr}=23^{\circ}\text{C}$ et nématique/isotrope à $T_{NI}=35,5^{\circ}\text{C}$, ce qui influe sur le comportement thermique du système IPN/5CB.

Références bibliographiques :

- [1] S. Chandrasekhar, ‘*Liquid Crystals*’, 2nd ed., Cambridge University Press (1992)
- [2] T. Bouchaour, F. Benmouna, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Polymer* **42**, 1663–1667 (2001)
- [3] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 1547 (1995)
- [4] U. Maschke, A. Traisnel, J.-D. Turgis, X. Coqueret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **299**, 371 (1997)
- [5] J. W. Doane, ‘*Liquid Crystals-Applications and Uses*’, B. Bahadur, Ed., World Scientific, Singapore, **Vol. 1**, Chapter 14 (1990)
- [6] P. S. Drzaic, ‘*Liquid Crystals Dispersions*’, World Scientific, Singapore (1995)
- [7] S. K. Das, A.D. Rey, *Computational Materials Science* **38**, 325–339 (2006)
- [8] S. Elliniadis et al., *Polymer* **38**, N°19 4855-4862 (1997)
- [9] D. Nwabunma, T. Kyu, *Polymer* **42**, 801–806 (2001)
- [10] K. Murata et al., *Polymer* **43**, 2845-2859 (2002)
- [11] A. Habenschuss et al., *Polymer* **47**, 2369–2380 (2006)
- [12] J. J. Choi, Y.C. Bae, *Fluid Phase Equilibria* **245**, 102–108 (2006)
- [13] X. Li et al., *Carbohydrate Polymers* **66**, 473–479 (2006)
- [14] J. He et al., *European Polymer Journal* **43**, 2745–2749 (2007)
- [15] H. Duran et al., *Polymer* **49**, 534-545 (2008)
- [16] F. Benmouna, L. Bedjaoui, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromol. Theory Simul.* **7**, 599–611 (1998)
- [17] F. Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromol. Theory Simul.* **8**, 479–491 (1999)
- [18] F. Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromol. Theory Simul.* **9**, 215–229 (2000)
- [19] T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret and U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **411**, 553-559 (2004)
- [20] T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 1–9 (2004)
- [21] T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, V. Ratchet, P. Le Barny, and P. Feneyrou, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **413**, 29–34 (2004)
- [22] R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Macromol. Mater. Eng.* **289**, 153–157 (2004)

- [23] L. Bedjaoui, T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **411**, 537–544 (2004)
- [24] S. Kara Slimane, U. Maschke, F. Benmouna, M. Bacquet, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, *Eur. Polym. J.* **38**, 461–466 (2002)
- [25] L. R. G. Treolar, “*The physics of Rubber Elasticity*”, 3rd edition, Clarendon Press, Oxford (1975)
- [26] L.R.G. Treloar, G. Riding, *A non-Gaussian theory of rubber in biaxial strain. I. Mechanical properties*, Proc. R. Soc. London Ser. A 369 261–280 (1979)
- [27] H. Bechir et al., *International Journal of Engineering Science* **48**, 265–274 (2010)
- [28] P. J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **12**, 412 (1944)
- [29] P. J. Flory, “*Principles of Polymer Chemistry*”, Cornell University Press, Ithaca 1965
- [30] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **18**, 108 (1950)
- [31] H. James, E. J. Guth, *J. Chem. Phys.* **15**, 669 (1947)
- [32] Z. S. Petrovic, W. J. MacKnight, R. Koningsveld, K. Dusek, *Macromolecules* **20**, 1088 (1987)
- [33] H. M. J. Boots, J. G. Kloosterboer, C. Serbutoviez and F. J. Touwslager, *Macromolecules* **29**, 7683 (1996)
- [34] R. Briber, B. J. Bauer, *Macromolecules* **24**, 1899 (1991)
- [35] B. J. Bauer, R. Briber, C. C. Han, *Macromolecules* **22**, 940 (1989)
- [36] F. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, M. Benmouna, *Macromolecules* **31**, 4879 (1998)
- [37] F. Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromolecules* **33**, 1054-1062 (2000)
- [38] D. Nwabunma, T. Kyu, *Macromolecules* **32**, 664 (1999)
- [39] D. Nwabunma, *PhD thesis*, University of Akron (1999)
- [40] C. Shen, T. Kyu, *J. Chem. Phys.* **102**, 556 (1995)
- [41] H. W. Chiu, T. Kyu, *J. Chem. Phys.* **103**, 7471 (1995)
- [42] D. Nwabunma, H. W. Chiu, T. Kyu, *J. Chem. Phys.* **113**, 6429-6436 (2000)
- [43] H. Tompa, *Polymer Solutions*, Butterworth: London, (1956)
- [44] H. Benoît, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. Iib*, 327, 139 (1999)
- [45] R. Koningsveld, A. J. Staverman, *J. Polym. Sci., Part A2* **6**, 325 (1968)
- [46] R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, , A. R. Shultz, *J. Polym. Sci., Part A2* **8**, 1261 (1970)
- [47] P. T. Van Emmerik, C. A. Smolders, *J. Polym. Sci., Part C* **39**, 311 (1972)
- [48] H. Benoît, C. Strazielle, M. Benmouna, *Acta Polym.* **39**, 75 (1988)

- [49] R. Moerkerke, R. Koningsveld, H. Berghmans, K. Dusek, K. Solc, *Macromolecules* **28**, 1103 (1995)
- [50] R. Moerkerke, F. Meeussen, R. Koningsveld, H. Berghmans, W. Mondelaers, E. Schacht, K. Dusek, K. Solc, *Macromolecules* **31**, 2223 (1998)
- [51] W. Maier, A. Z. Saupe, *Naturforsch* **14a**, 882 (1959)
- [52] W. Maier, A. Z. Saupe, *Naturforsch* **15a**, 287 (1960)
- [53] L. Bedjaoui, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (2004)
- [54] N. Berryahe, *Mémoire de Magister*, Université de Tlemcen (2009)

Conclusion générale

Dans ce manuscrit nous avons considéré deux approches différentes mais complémentaires pour caractériser le comportement thermophysique de mélanges des réseaux interpénétrés de polymères et des solvants anisotropes (Cristaux liquides) de bas poids moléculaire :

- la première approche consiste à considérer la matrice de réseau de polymère interpénétré (IPN) élaborée sans solvant et de voir son comportement en étudiant son gonflement dans des solvants anisotropes. La matrice (ou IPN) est obtenue par la méthode de préparation pour la synthèse d'IPNs séquentiels, c'est-à-dire que le premier réseau formé est mis en contact avec un excès de la solution réactive contenant le mélange du deuxième monomères, agent réticulant et photo-amorceur ; Puis le mélange est placé sous une lampe UV pour procéder ainsi à la photopolymérisation. Cette technique s'est avérée très efficace et permet à la fois une bonne conversion des fonctions acryliques contenues dans les solutions réactives initiales et une structure homogène des matrices obtenues. L'analyse spectroscopique infrarouge des réseaux élaborés nous a permis de vérifier la conversion des monomères en un réseau réticulé isotrope transparent.

L'étude du gonflement de ces réseaux IPNs dans des solvants nématiques (5CB et E7) s'est faite par microscopie optique par mesure de la variation de la taille des échantillons avant et après gonflement. Les résultats obtenus nous ont permis de définir le taux de gonflement de chaque réseau IPN dans chaque solvant. L'analyse de ces résultats nous a suggéré que les deux solvants sont de mauvais solvants dans leur état nématique. Ceci est dû à la structure de chaque système. En effet, Lorsque le réseau isotrope est gonflé par un solvant CL, il est apparu que ce solvant perd complètement ses propriétés liquides cristallines quand il pénètre le réseau. Le CL 5CB présente toujours un taux de gonflement supérieurs à celui présenté par le CL E7. Ceci est dû à la taille du CL lui-même ; Puisque le CL E7 est un mélange eutectique de

quatre CLs, ceci rends sa taille proportionnellement grande ce qui ne favorise pas sa miscibilité avec le réseau IPN vu la densité de ce dernier.

Ces résultats ont été confirmés en calculant la solubilité de chaque réseau dans le solvant considéré. Il a été montré qu'il est possible de prédire le comportement de chaque réseau IPN dans chaque solvant et de déterminer la nature de chaque solvant qu'il soit bon ou mauvais pour chaque réseau considéré. Par la suite, ces résultats ont été confrontés au modèle théorique de Fick. Il est apparu que ce modèle mathématique dépend étroitement de l'architecture du système étudié. Il montre, en effet, un phénomène de diffusion dominant la relaxation des chaînes. Une corrélation satisfaisante entre l'expérience et la théorie de diffusion du solvant dans un réseau interpénétré de polymère a été signalée.

La même étude par microscopie optique nous a permis d'établir des diagrammes de phases expérimentaux réseau interpénétré de polymère/solvant, de mettre en valeur et de comprendre le rôle des interactions anisotropes sur le diagramme de phases des gels. Pour réaliser cette étude thermodynamique, nous avons dans un premier temps étudié de façon systématique les courbes de gonflement des différents gels en fonction de la température. Il est apparu que le gonflement était plus important dans la phase isotrope du solvant que dans sa phase nématique, le changement de comportement entre ces deux régimes se traduit par une inflexion de la courbe de gonflement au niveau de la T_{NI} du solvant. L'augmentation de la densité de réticulation (pour le cas des IPNs) a pour effet de diminuer la miscibilité entre le réseau et le solvant. Nous avons ensuite établis les diagrammes de phases expérimentaux des systèmes réseaux et réseaux de polymères interpénétrés/Solvants CLs.

- La deuxième approche était d'examiner l'effet des différents paramètres sur la construction du diagramme de phases théorique du système réseau interpénétrés de polymères/Cristal liquide on se basant sur une simple combinaison de la densité d'énergie libre du mélange isotrope avec la densité d'énergie libre élastique et la densité d'énergie libre d'ordre nématique. Les calculs nous ont montré que les diagrammes de phases résultant sont en fonction essentiellement de la taille du solvant,

du nombre de segments entre deux points de réticulation, la fonctionnalité du réseau et éventuellement les paramètres du modèle.

Perspectives et pistes de recherche futures

Dans l'avenir, plusieurs axes de recherche pourront nous permettre d'élargir et de compléter ce travail de thèse vers différentes directions :

- ✓ Approfondir l'étude actuelle en utilisant d'autres techniques de caractérisation de polymères, à savoir l'analyse enthalpique différentielle (DSC), la diffusion de lumière (DDL) et la DMA.
- ✓ Etendre cette étude à des systèmes IPNs/CLs qui présentent un ordre smectique.
- ✓ Penser à synthétiser d'autres réseaux interpénétrés de polymères en faisant varier les solutions réactives de départ, en faisant changer par exemple la nature de l'agent réticulant, la nature des monomères de départ ainsi que la méthode de synthèse.

Ces différentes considérations laissent donc présager un avenir prometteur aux réseaux interpénétrés de polymère, aussi bien que sur les plans théoriques qu'expérimentaux, sans oublier les éventuelles applications de ces matériaux dans des domaines aussi variés que les nanotechnologies, les écrans d'affichage ou la biologie.

Liste des publications

1- *Kinetics of Swelling of Interpenetrating Polymer Networks Samples in Isotropic Solvents.*

Authors: T. Bouchaour, K. Boudraa, O. Belaidi, B. Dali Youcef, U. Maschke

Article dans les actes du «International Conference on Electrical Engineering Design & Technologies » (ICEEDT'07)

Date: Novembre 2007

2- *Elaboration de réseaux de polymères Biocompatibles à base de PolyHEMA* Caractérisation par gonflement dans des solvants.

Authors: Bouchaour Tewfik, Bedjaoui Lamia, Mohammedi Nawel, Boudraa Kamel et Maschke Ulrich

Article dans les actes du Colloque International de Biotechnologie (BioTech World 2007)

Date: Novembre 2007

3- *Swelling of Poly (Acrylates) Interpenetrating Polymer Networks in Isotropic Solvents*

Authors: K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke

Journal: International Review of Physics (Int. Rev. of Phy., 2007, 1(5), 345–349)

Date: December 2007

4- *Swelling of acrylic interpenetrating polymer networks in liquid crystals*

Authors: Kamel Boudraa, Tewfik Bouchaour, Ulrich Maschke

Journal: Macromolecular Symposia, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (Macromol. Symp. 2008, 273, 33-37)

Date: Décembre 2008

Liste des communications

1- 13 à 14 Avril 2006

Investigation of chemically crosslinked polymer networks in the presence of solvents

Société Française de Chimie (France)

Communication par Affiche : Journées Nord-Ouest Européennes des jeunes chercheurs

2- 24 à 26 Novembre 2006

Etude de la cinétique de gonflement de pastilles de réseaux interpénétrés de polymères (Acrylates) dans des solvants isotrope

Université de Meknès (Maroc)

Communication par Affiche : Xème Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux

3- 21 à 23 Mars 2007

Kinetic studies of anisotropic and isotropic solvent diffusion in acrylate based interpenetrating polymer networks

Université de Bayreuth (Allemagne)

Communication par Affiche : 35 Topical meeting on Liquid Crystals

4- 21 à 24 Mai 2007

Swelling of poly(Acrylates) interpenetrating polymer networks in isotropic solvents

Université de Tlemcen (Algérie)

Communication orale : The International Conference for Renewable Energies and Sustainable Development (ICRESO_07)

5- 21 à 24 Mai 2007

Etude de la cinétique de diffusion de solvants organiques dans des nanodomains de réseaux de polymères réticulés obtenus par photo-polymérisation UV à base d'EtylHexyl Acrylate et de TripropyleneGlycoldiAcrylate

Université de Tlemcen (Algérie)

Communication par Affiche : The International Conference for Renewable Energies and Sustainable Development (ICRESD_07)

6- 4 à 06 Novembre 2007

Kinetics of swelling of interpenetrating polymer networks samples in isotropic solvents

ICEEDT (Tunisie)

Communication par Affiche : The International Conference on Electrical Engineering Design and Technologies (ICEEDT)

7- 24 à 25 Novembre 2007

*Elaboration de réseaux de polymères biocompatibles à base de PolyHEMA–
Caractérisation par gonflement dans des solvants*

Université d'Oran (Algérie)

Communication par Affiche : Colloque International de Biotechnologie (BioTech World 2007)

8- 21 à 23 Mai 2008

Swelling of interpenetrated polymer networks in anisotropic solvents (Liquid Crystals)

Marrakech (Maroc)

Communication par Affiche : Polymer-Solvent complexes and Intercalates II (Marrakech2008)

9- 21 à 23 Mai 2008

Swelling of polyacrylic networks in isotropic solvents- Influence of the chemical nature of the components of the network

Marrakech (Maroc)

Communication par Affiche : Polymer-Solvent complexes and Intercalates II (Marrakech2008)

10-04 à 8 Novembre 2008

Diagrammes de Phases de mélanges de réseaux interpénétrés de polymères et de cristaux liquides

Mahdia (Tunisie)

Communication par Affiche : XIème Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux

11-16 à 18 Novembre 2008

Détermination des paramètres de relaxation des réseaux de polymères de structures hétérogènes sans application de tension mécanique

Tizi Ouzou (Algérie)

Communication par Affiche : Colloque international Caractérisation et Modélisation des matériaux et Structures (CMMS08)

12-28 Septembre à 02 Octobre 2009

Phase behavior of mixtures of low molar mass nematic liquid crystal and photochemically crosslinked polymer

Erice (Italie)

Communication par Affiche : 13th Topical meeting on the Optics of Liquid Crystals

Résumé :

Le présent travail est relatif à une étude thermophysique de réseaux de polymères interpénétrés séquentiels élaborés par photo-polymérisation dans des solvants isotropes ou anisotropes (cristaux liquides). La matrice de polymère est obtenue par photo-polymérisation UV à partir de monomères acryliques (acrylate de butyle, éthyl-héxyl acrylate ...) en présence d'agent réticulant difonctionnel et d'un photo-amorceur. L'accent est mis sur la méthodologie de préparation des échantillons, et sur la technique utilisée pour étudier leur gonflement dans différents solvants. L'exploitation des résultats de gonflement permet d'obtenir des informations très utiles pour la compréhension des interactions réseau interpénétré de polymère/solvant (solubilité, paramètre d'interaction, diagrammes de phases...). La confrontation des différents résultats avec le modèle de diffusion de Fick et les différentes théories de l'élasticité caoutchoutique nous permet d'établir les diagrammes de phases théoriques pour les systèmes étudiés (IPNs/solvants anisotrope).

Mots clés : Réseaux interpénétrés de polymères, acrylate de butyle, éthyl-héxyl-acrylate, Diagramme de phases, Gonflement, Cinétique, Solvant isotrope, Modèle de FICK.

Abstract:

This work is related to a thermophysical study of sequential interpenetrating polymer networks obtained by photo-polymerisation in isotropic and anisotropic (liquid crystals) solvents. The crosslinked polymer is obtained by UV-Curing of acrylic monomers (Butyl Acrylate, Hexyl-Ethyl-Acrylate....) in the presence of a crosslinker and a photoinitiator. We focus on the methodology of the preparation of the samples, and on the technique used to study their swelling in the different solvents. The analysis of the swelling results makes it possible to obtain very useful information for the comprehension of the interactions IPNs/solvent (solubility, interaction parameter, phase diagrams...). The confrontation of the different results with the model of diffusion of Fick and the various theories of rubber elasticity allows us to establish the theoretical phase diagrams for the studied systems (IPNs/anisotropic solvents).

Keywords : Interpenetrating polymer network, Butyl Acrylate, ethyl-hexylacrylate, Phase diagrams, Swelling, Kinetics, Isotropic solvent, FICK Model

ملخص

في هذه المذكرة نقدم دراسة فزيائية-حرارية لشبكة متشابكة المبلمرات مركبة بواسطة التبلمر الضوئي في مذيبات متماثلة وغير متماثلة (البلورات السائلة). المبلمر المتشابك حصلنا عليه بواسطة التبلمر الضوئي لوحيد المبلمر اكريليت (بوتيل اكريلات، ايتل-هيكزيل-اكريلات....) بحضور عامل مشبك ومشغل ضوئي. لقد ركزنا على الطريقة المستعملة لتحضير العينات، ثم على التقنية المتبعة لدراسة انتفاخ هذه الشبكات في مختلف المذيبات. تحليل النتائج المحصل عليها يمكننا من الحصول على معلومات قيمة لفهم مختلف التفاعلات لشبكة متشابكة/مذيب (ذوبان، عامل التفاعلات، مخططات الأطوار....). مقارنة مختلف النتائج المحصل عليها مع نظرية النشر ل FICK ومختلف نظريات مرونة المطاط تسمح لنا برسم مختلف مخططات الأطوار النظرية للأنظمة المدروسة (شبكة متشابكة/مذيب غير متماثل).

الكلمات الرئيسية: شبكة متشابكة المبلمرات، بوتيل اكريلات، ايتل-هيكزيل-اكريلات، مخططات الأطوار، انتفاخ، مذيبات متماثلة، نظرية FICK