

N° d'ordre :

Doc/530-29/03

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID  
FACULTE DES SCIENCES

THESE

Présentée par

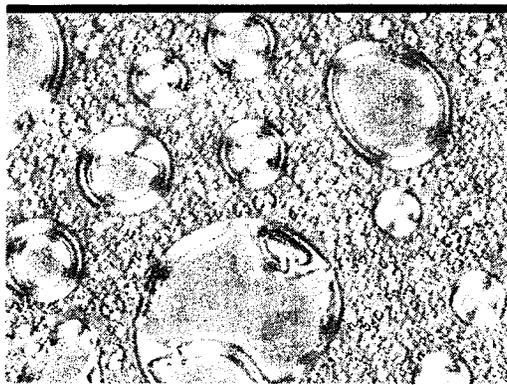
M<sup>me</sup>. Soufia KARA SLIMANE née BORSALI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

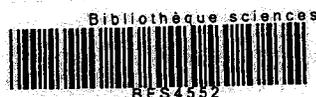
Spécialité Physique des Polymères

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE SEPARATION DE  
PHASES DES MELANGES DE POLYMERES RETICULES  
ET DES CRISTAUX LIQUIDES



Soutenue le 09 juillet 2005 devant la commission d'examen

<b>N.E. CHABANE SARI</b>	<i>Professeur</i> <i>Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEM</i>	Président
<b>M. BELBACHIR</b>	<i>Professeur</i> <i>Université Es-Senia ORAN</i>	Examineur
<b>D. BENACHOUR</b>	<i>Professeur</i> <i>Université SETIF</i>	Examineur
<b>S. KHALDI</b>	<i>Professeur</i> <i>Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEM</i>	Examineur
<b>U. MASCHKE</b>	<i>Chargé de Recherche au CNRS</i> <i>Laboratoire de Chimie Macromoléculaire LILLE</i>	Co-Directeur
<b>F. BENMOUNA</b>	<i>Maître de Conférences</i> <i>Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEM</i>	Directeur de Thèse



A la mémoire de mon Père

Inscrit Sous le N°: .....
Date le: 27 FEB 2011
Code: 4552

A mon Beau-père

A mes, Mère et Belle-mère

A mon Epoux

A mes Enfants

Abderrahim - Zahéra - Faïza



<b>Sommaire</b>	1
<b>Remerciements</b>	5
<b>Introduction Générale</b>	7
<b>CHAPITRE I: Concepts généraux</b>	
<b>I) L'état cristal liquide</b>	12
1) Généralités	
a) Les cristaux liquides Thermotropes	12
b) Les cristaux liquides Lyotropes	15
2) Les caractéristiques physiques des mésophases	
a) Anisotropie des indices de réfraction ou biréfringence	17
b) Anisotropie diélectrique	18
3) Action d'un champ électrique sur un cristal liquide	18
4) Action d'un champ magnétique sur un cristal liquide	19
5) Application	
a) Affichage par contrôle de la biréfringence d'un cristal liquide nématique	20
b) L'ancrage des molécules lors de la formation des cristaux twisted nématique	21
<b>II) Les composites polymères / cristaux liquides</b>	22
1) Emulsion	23
2) Séparation de phases ou démixtion	
a) La séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS	24
b) La séparation de phases induite par la température TIPS	25
c) La séparation de phases induite par polymérisation PIPS	25
3) Structure à l'intérieur des gouttes de CL : ancrages et configurations	26
4) Cellule PDLC	28
5) Applications	
a) Les vitrages à opacité contrôlée	29
b) Les écrans de visualisation	31
<b>III) Estimation de la miscibilité d'un mélange : paramètre de solubilité</b>	32



1) Rappel: enthalpie libre d'un mélange binaire	32
2) Définition du paramètre de solubilité	33
3) Détermination du paramètre de solubilité d'un composé	33
4) Variations en fonction de la température	35
<b>IV) Diagramme de phases pour des mélanges polymère / cristaux liquides</b>	<b>36</b>
1) Equilibre thermodynamique isotrope-isotrope	
a) La théorie matricielle	36
b) La théorie de Flory - Huggins	37
c) Diagramme de phases : exemples et description	39
d) Modélisation de la transition isotrope-isotrope	43
2) Transition nématique-isotrope	
a) Cas du CL seul : le modèle d'ordre nématique de Maier-Saupe	44
b) Mélange polymère linéaire / CL : travaux et théories	45
3) Cas où la matrice polymère est un réseau modèle : Théorie de Flory-Rehner : gonflement d'un réseau	48
<b>V) Exemple de diagrammes de phases théoriques</b>	<b>51</b>
1) Effets de $N_2$ et de $N_c$	53
2) Effets du paramètre d'interaction	54
Références: CHAPITRE I	56

## CHAPITRE II: Méthodes de Caractérisation

<b>I) Matériaux</b>	<b>61</b>
1) Les cristaux liquides	61
2) Monomères et polymères	
a) Monomères	62
b) Polymères	63
<b>II) Elaboration</b>	<b>63</b>
1) Préparation des échantillons par la combinaison de SIPS et TIPS	63
2) Préparation des échantillons par PIPS-UV	64
3) Préparation des échantillons par PIPS-EB	64

<b>III) Méthodes de caractérisation</b>	<b>65</b>
1) Caractérisation par Microscopie Optique à lumière polarisée MOP	
a) Généralités	65
b) Détermination de la température de transition	65
2) Caractérisation par analyse enthalpique différentielle	
a) Généralités	68
b) Principe de fonctionnement	68
c) Cycle de température appliqué en AED	69
d) Description d'un thermogramme	69
e) Calorimètre à Balayage Différentiel (DSC)	70
3) Photocalorimétrie	
a) Principe	71
b) Mesures	71
4) Caractérisation par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)	
a) Généralités	73
b) Principe	73
c) Dispositif expérimental	76
d) Description d'un spectre	76
Références: CHAPITRE II	78

**CHAPITRE III: Caractérisation par Microscopie Optique et Morphologie**

<b>I) Etude de diagrammes de phases par MOP</b>	<b>81</b>
1) Systèmes Monomériques	
a) Systèmes 2-EHA / CL	81
b) Systèmes TPGDA / CL non irradié	81
c) Conclusion	86
2) Systèmes Polymériques	
a) Systèmes PEHA / CL	86
b) Conclusion	90
3) Systèmes polymériques réticulés	
a) Systèmes TPGDA / E7	90
b) Systèmes 2-EHA-TPGDA / E7	91
<b>II) Etude de la morphologie</b>	<b>94</b>



1) Evolution de la morphologie en fonction de la composition	94
2) Evolution de la morphologie en fonction de la température	96
3) Evolution de la morphologie en fonction du taux de l'agent réticulant	98
Références: CHAPITRE III	100

## **CHAPITRE IV: Caractérisation Approfondie**

<b>I) Analyse Enthalpique Différentielle : DSC</b>	<b>103</b>
1) Systèmes TPGDA / E7	104
2) Systèmes PEHA / E7	
a) Thermogramme	106
b) Température de transition	107
c) Enthalpie libre de la transition nématique-isotrope	109
d) Calcul de la fraction de cristal liquide ségréguée	111
e) Conclusion	113
<b>II) Analyse des Spectres IRTF</b>	<b>113</b>
1) Généralité	113
2) Spectres IRTF des composés purs	114
3) Etude infrarouge du mélange 2-EHA-5CB	
a) Spectres IRTF du mélange 2-EHA-5CB	118
b) Evolution des spectres IRTF en fonction de la composition	119
c) Evolution des spectres IRTF en fonction de la température à une composition constante	121
d) Evolution des spectres IRTF en fonction du temps à température et composition constantes	123
Références: CHAPITRE IV	125
<b>Conclusion Générale et perspectives</b>	<b>126</b>
<b>Liste des Publications</b>	<b>128</b>
<b>Liste des Communications</b>	<b>130</b>



## REMERCIEMENTS

*Je tiens à remercier Mr Mustapha Benmouna, Professeur à l'Université de Tlemcen de m'avoir donné l'opportunité de réaliser le travail de cette thèse dans le cadre du Programme International de Coopération Scientifique (PICS) entre Tlemcen et Lille*

*Mes remerciements vont aussi à Mme Farida Benmouna, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir confié le projet de cette thèse et pour l'opportunité qu'elle m'a donnée de réaliser ce travail en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille."*

*Tous mes remerciements pour le MESR et les membres du comité mixte qui m'ont permis, par le biais d'une bourse FAD d'une durée de 22 mois de finaliser mon travail de thèse au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université de Lille. Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Jean-François Grunstein Responsable de la Coopération Scientifique de l'ambassade de France à Alger pour ses efforts concernant la prolongation de cette bourse.*

*Ils m'ont fait l'honneur de faire partie de mon Jury, Monsieur Mohamed Belbachir, Professeur à l'Université Es-senia Oran, Monsieur Djafer Benachour Professeur à l'Université de Sétif ainsi que Monsieur Smaïn Khaldi Professeur à l'Université de Tlemcen comme examinateurs. Qu'ils en soient remerciés pour le temps qu'ils ont consacré pour lire et juger ce manuscrit.*

*Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur Nasr Eddine Chabane Sari pour sa présidence de ce jury. Qu'il en soit remercié.*



*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mr Ulrich Maschke, chargé de recherche au CNRS, sur la thématique « PDLC élaborés par bombardement électronique » qui est à l'origine du projet de cette thèse et qui a dirigé ce travail pendant les cinq dernières années au cours de divers stages. En particulier, je le remercie pour sa grande disponibilité, sa grande patience de tous les jours, son esprit pédagogique et scientifique. Je le remercie aussi de m'avoir fait partager sa grande expertise du domaine des PDLC. Je n'oublierai pas de le remercier également de m'avoir donné l'opportunité de participer à de nombreuses conférences nationales et internationales notamment lors des congrès nationaux et internationaux en France, en Ecosse, en Allemagne et en Slovénie. Cela m'a permis de connaître de nombreuses personnalités scientifiques dans le domaine des cristaux liquides, ce qui est toujours très enrichissant.*

*Merci à Mr André Traisnel, Ingénieur de Recherche au CNRS, pour son expertise et sa gentillesse ainsi que sa grande disponibilité lors de ses interventions sur la machine de bombardement électronique.*

*C'est avec plaisir que je remercie Monsieur Frédéric Roussel, Maître de Conférences à l'Université du Littoral à Dunkerque, pour la gentillesse et l'aide qu'il m'a prodigués lors de mes différents passages au laboratoire de Matière Condensée de Dunkerque.*

*Enfin, je ne peux que remercier les personnes les plus chères à moi sans lesquels ce travail n'aurait pas vu le jour, en l'occurrence mon mari et mes très chers enfants qui m'ont soutenue vivement et dont l'apport affectif fût d'un grand soutien pour l'aboutissement de ma thèse.*



## INTRODUCTION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans la thématique « composites polymères / cristaux liquides » et plus particulièrement dans la thématique « séparation de phases et composites polymère-cristaux liquides ». Il poursuit et complète les études sur l'élaboration et la caractérisation de composites polymères / cristaux liquides connus sous l'abréviation PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals) élaborés pour la première fois en 1985 [1].

Les polymères cristaux liquides (LCS) ont été découverts vers la moitié des années 1980. C'est Craighead [2], Fergason [3,4] et Doane [5,6] qui ont publié les premiers travaux mettant en évidence les qualités électro-optiques des matériaux composites hétérogènes se composant de microgouttelettes de LC dispersées dans une matrice polymère [7-9]. Ces matériaux présentent des propriétés remarquables du point de vue fondamental et trouvent leurs applications dans divers domaines de technologie moderne tels que des dispositifs d'affichage et les fenêtres commutables [10,11]. La plupart des applications sont liées aux réponses électro-optiques [7 ;12-16] de ces matériaux sous l'effet d'un champ externe qui lui-même dépend crucialement des paramètres thermophysiques et des propriétés de phases de ces matériaux pour une température et une composition données.

L'étude bibliographique a montré que, l'objectif premier est d'élaborer un matériau optiquement performant, les études expérimentales des composites polymère-cristal-liquide ont surtout porté précédemment sur les propriétés électro-optiques souvent au détriment des phénomènes initiateurs de la séparation de phases.

Aussi, l'objectif de ce travail est de comprendre les différents processus qui ont lieu lors de la préparation des films PDLC par la méthode de séparation de phases [17-19] induite par irradiation. Les systèmes choisis sont des mélanges modèles qui peuvent servir pour mieux comprendre les cinétiques de polymérisation et de séparation de phases en mettant en évidence l'influence de la composition globale du système (nature et proportion du polymère et du cristal liquide) et des conditions d'élaboration sur la morphologie et la composition des phases ségréguées.

Compte tenu des objectifs de ce travail, une étude exhaustive a été entreprise pour des cas bien précis : monomère monofonctionnel - polymère linéaire - mélanges d'un monomère monofonctionnel avec un monomère difonctionnel afin d'étudier, entre autres les limites de la formation d'un polymère linéaire.



Les méthodes d'analyse vont nous permettre l'étude des propriétés thermodynamiques et thermo-optiques des cristaux liquides, des polymères et de leurs mélanges, réticulés ou non.

Ainsi, l'ensemble de ce travail sera présenté en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique : la première partie introduit et définit particulièrement les cristaux liquides et les mélanges polymères cristaux liquides en donnant leur domaine d'application. La deuxième partie développe la thermodynamique des mélanges, appliquée à ces matériaux.

Le deuxième chapitre présente les constituants de base choisis pour cette étude, ainsi que les différentes méthodes expérimentales de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la caractérisation de la miscibilité et la morphologie des différents systèmes modèles. Plusieurs systèmes sont considérés et une place importante est réservée à l'établissement de leurs diagrammes de phase (température en fonction de la composition). Ces diagrammes ont été établis par microscopie à lumière polarisée (POM) et les données expérimentales sont analysées à l'aide de modèles théoriques. Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons exposé et discuté les résultats expérimentaux obtenus par analyse enthalpique différentielle et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF des mélanges polymère - cristal liquide.

## Références Introduction

1. J. L. Fergason *SID Digest of Technical Papers* **16** (1985) 68.
2. H.G Graighead, J. Cheng in an inhomogeneous medium, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 22-4 (1982).
3. J. L. Fergason, *Encapsulated liquid crystal and method*. US Patent **4 435 047** (1984).
4. J. L. Fergason, *Polymer encapsulated nematic liquid crystals for display and light control applications*. *SID Digest*, 68-70 (1985).
5. J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu, S. Zumer, *Field controlled light scattering from nematic microdroplets*. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 269-71 (1986).
6. J. W. Doane, G. Chidichimo, , N. A. Vaz, *light modulating material comprising a liquid crystal dispersion in a plastic matrix*. US Patent **4 688 900** (1987).
7. J. W. Doane, "Polymer Dispersed Liquid Crystal Displays", in *Liquid Crystals: Their Applications and Uses*, B. Bahadur, Ed., World Scientific, Singapore (1990).
8. J. L. West, *Liquid Crystalline Polymers* Ed A. Weiss, CK. Ober, Washington **475** (1990).
9. H. S. Kitzerow *Liq. Cryst.*, **16** (1994).
10. Site Saint-Gobin. Glass: <http://www.Sggpriva-lite.com>
11. Site Polytronix, Inc: <http://www.polytronix.com/pdlc.html>
12. P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
13. *Chapitre 11: Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals dans the Optics of thermotropic liquid crystals*, S. Eston, R. Sambles (eds), Taylor & Francis, London (1998).
14. *Chapitre V: Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals dans Monlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals, series on Liquid Crystals*, H. L. Ong (ed), Volume 2, World Scientific, Singapore (1997).
15. L. Boutelier, P. Le Barny, *Liq. Cryst*, **21**, 157-174 (1996).



## INTRODUCTION

---

16. H. S. Kitzerow, *Polymer Dispersed Liquid Crystals - from the nematic curvilinear aligned phase to ferroelectric films*, *Liq. Cryst.*, **16**, 1-31 (1994).
17. D.A. Hyggins, *Probing the mesotropic chemical and physical properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals*, *Adv. Mat.* **12**, 251-264 (2000).
18. G. P. Crawford, S. Zumer, *Liquid Crystals in Complex Geometries*, Taylor & Francis, London (1996).
19. D. Coates, *Polymer Dispersed Liquid Crystals*, *J. Mater. Chem.* **5**, 2063-2072 (1995).

CHAPITRE I

*CONCEPTS GÉNÉRAUX*



## I) L'état cristal liquide

### 1) Généralités

La découverte des cristaux liquides remonte au XIX<sup>ème</sup> siècle. Ce sont les biologistes Planer, en 1861 [1], et Reinitzer [2], en 1888, qui rapportent les premières observations de l'opacité optique et de couleurs iridescentes qui apparaissent dans les esters de cholestérol lorsqu'ils fondaient à partir de la phase cristalline ou lorsqu'ils refroidissaient à partir de la phase liquide isotrope. Une correspondance abondante entre Reinitzer et Otto Lehmann [3], conduit ce dernier à publier en 1890 dans le *Zeitschrift für Physikalische Chemie* un article intitulé *Über fließende Kristalle* forgeant ainsi le nom de « Cristaux Liquides » [4]. Cependant, c'est Georges Friedel, célèbre cristallographe français du début de XX<sup>e</sup> siècle, qui le premier définit clairement les différentes catégories de cristaux liquides, expliqua l'effet du champ électrique sur l'orientation des molécules et parla d'« Etats Méso-morphes » dans un traité maintenant célèbre intitulé « Etats méso-morphes de la matière » publié aux Annales de Physiques en 1922 [5], en indiquant qu'il s'agissait de véritables états de la matière ayant des structures moléculaires intermédiaires (méso-morphes) entre celles des cristaux et des liquides ordinaires.

L'état de la matière appelé cristal liquide ou état méso-morphe possède des propriétés intermédiaires entre celles d'un cristal solide, constitué d'atomes ou de molécules rangées avec un ordre de position et d'orientation, et celles d'un liquide, où aucun ordre de position n'existe. Les cristaux liquides présentent un grand nombre de mésophases de symétries différentes. Pour préciser la nature du matériau mésogène, on fait la distinction entre :

- i. des cristaux liquides thermotropes [6-10] (molécules de faible masse moléculaire) : effet de la température.
- ii. des cristaux liquides lyotropes [6-10] (solutions aqueuses de molécules amphiphiles) : effet du solvant.
- iii. des cristaux liquides polymériques (réticulés ou non) ;
- iv. des cristaux liquides colloïdaux (suspensions de particules colloïdales dont la plus connue est le virus du tabac)

#### a) *Les cristaux liquides thermotropes*

Pour les cristaux liquides thermotropes, la température de transition est induite thermiquement en partant de l'état cristallin et en augmentant la température on peut rencontrer une ou plusieurs phases cristal liquide appelées mésophases. Ces mésophases ou ces différents états

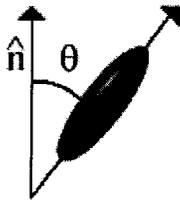


physiques sont caractérisés par l'existence d'une température de passage bien définie d'une phase à l'autre. Il s'agit de transitions thermodynamiques du premier ordre. Les cristaux liquides thermotropes peuvent être classifiés dans deux types :

- i) Cristaux liquides énantiotropiques : ils passent à l'état cristal liquide par refroidissement du liquide ou par chauffage du solide.
- ii) Cristaux liquides monotropiques : ils passent à l'état cristal liquide soit par chauffage du solide soit par refroidissement du liquide mais pas les deux à la fois.

Pour mesurer l'ordre présent dans un matériel, un paramètre d'ordre (S) est défini comme suit :

$$S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2\theta \rangle - 1) \quad (I-1)$$

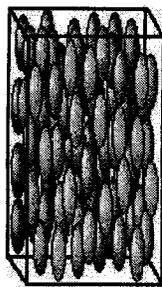


**Figure I-1** : Représentation de l'angle  $\theta$

La structure la plus courante des molécules qui possèdent cette propriété de s'organiser les unes avec les autres est celle du type bâtonnet. D'autres types de molécules comme les molécules discotiques peuvent également présenter des mésophases. La structure de type bâtonnet est constituée d'une partie centrale rigide contenant des noyaux aromatiques et d'une chaîne alkyle plus ou moins longue. Suivant la taille de la chaîne alkyle, on aura une possibilité d'organisation des molécules plus ou moins grande. Suivant les différents degrés de liberté de position de ces bâtonnets dans l'espace on définit différentes mésophases comme suit :

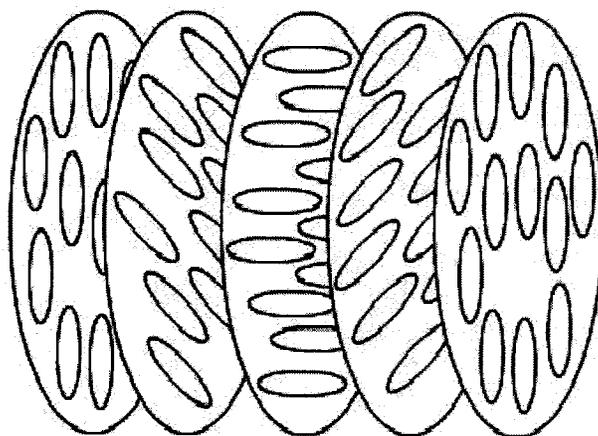
i) La phase nématique, qui est la moins ordonnée où les molécules ont simplement tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres, et présentant des défauts ressemblant à des fils (nematos en grec). Le grand axe des molécules s'oriente en moyenne le long d'une direction  $\underline{n}$  (ou  $-\underline{n}$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





**Figure I-2 : Phase Nématique**

ii 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-3: Phase Cholestérique**

iii La phase smectique, enfin, 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  $\underline{n}$  (ou  $-\underline{n}$ ) sans ordre de position mais cette fois-ci à l'intérieur de plans parallèles. Si la direction  $\underline{n}$  est perpendiculaire aux plans, on dit que l'on a une phase smectique A et si la direction fait un angle constant avec les plans, on dit que l'on a une phase smectique C.



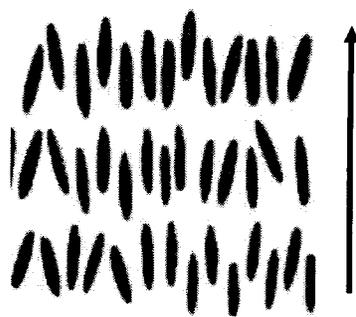


Figure I-4: Phase Smectique A

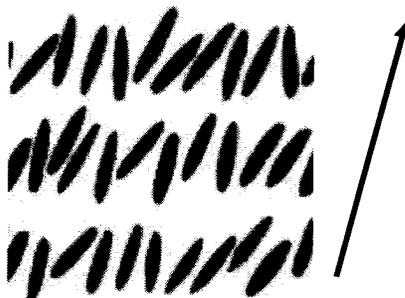


Figure I-5: Phase Smectique C

Par exemple pour la famille des n-cyanobiphényles où le cyanobiphényle constitue la partie rigide de la molécule, le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle (5CB) et le 4-cyano-4'-n-heptyl-biphényle (7CB) présentent une phase nématique, le 4-cyano-4'-n-octyloxy-biphényle (8OCB) et le 4-cyano-4''-n-pentyl-p-terphényle (5CT) présentent une phase nématique et une phase smectique.

A côté de ces molécules de faible masse molaire, on rencontre aussi une seconde grande famille de cristal liquide : les polymères cristaux liquides [11]. 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.

#### b) *Les cristaux liquides lyotropes*

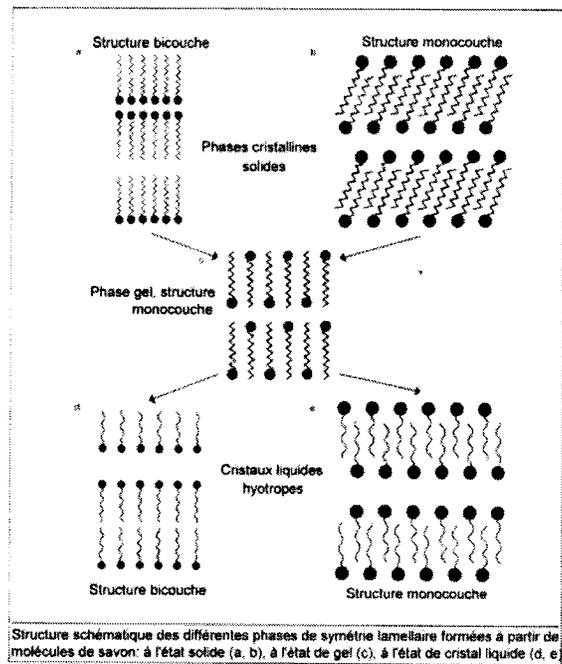
Les premières mésophases furent découvertes dans des mélanges de myéline et d'eau. Ces molécules biologiques appartiennent à la famille des molécules amphiphiles qui, par définition, possèdent deux parties d'affinité très différentes. Les molécules tensioactives appartiennent à cette catégorie de molécules, elles présentent :

Des parties hydrophiles qui tentent à s'agréger pour former des régions polaires.

Des parties hydrophobes qui s'associent pour former des zones apolaires.

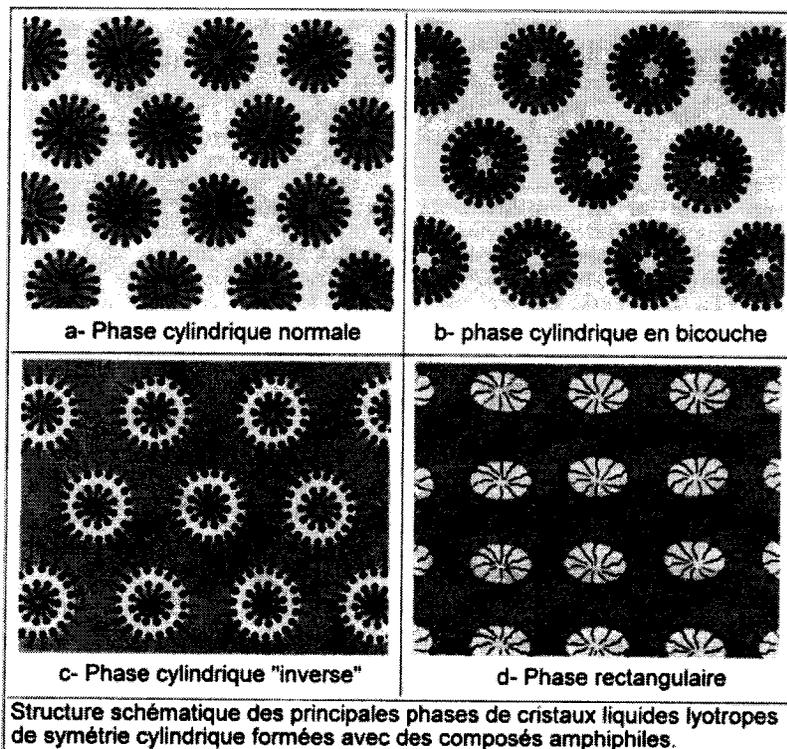


On distingue alors deux types d'organisation : les phases de symétrie lamellaire et cylindrique. La figure I-6 illustre les structures des différentes phases de symétrie lamellaire.



**Figure I-6** : Structure des différentes phases de symétrie lamellaire

La figure I-7 représente les structures des principales phases de cristaux liquides lyotropes de symétrie cylindrique formées avec des composés amphiphiles.



**Figure I-7**: Structure schématique des principales phases de cristaux liquides de symétrie cylindrique formée avec des composés amphiphiles.

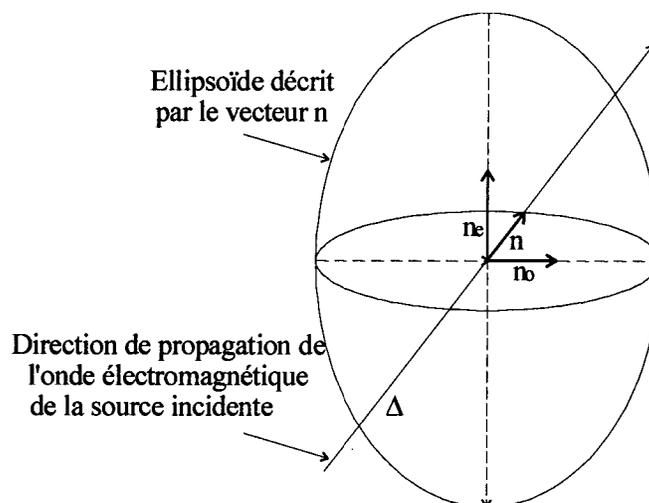
**2) Caractéristiques physiques des mésophases**

De par leur nature, les états cristaux liquides présentent une anisotropie de leurs propriétés physiques.

a) Anisotropie des indices de réfraction ou biréfringence :

Le cristal liquide est anisotrope. Cela implique qu'il possède la propriété d'être biréfringent: il possède deux axes optiques et deux indices de réfraction. De plus, la différence d'indice est élevée par rapport à d'autres matériaux biréfringents; effectivement la différence d'indice  $n$  peut valoir jusqu'à 0.5.

On définit la biréfringence [12,13] par  $\Delta n = n_e - n_o$  où  $n_e$  et  $n_o$  sont respectivement les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire du cristal liquide définis sur la figure I-8.  $\Delta n$  peut être positif ou négatif.



**Figure I-8:** Description de l'indice de réfraction moyen  $n$  d'une gouttelette de cristal liquide

Dans le cas simple d'une gouttelette unique de cristal liquide nématique orientée suivant une direction moyenne  $n$ , l'indice de réfraction de cette gouttelette suivant un angle  $\theta$  par rapport à  $n$  est donné par [14,15]:

$$n_{\theta} = \frac{n_e \times n_o}{(n_e^2 \sin^2 \theta + n_o^2 \cos^2 \theta)^{1/2}}$$



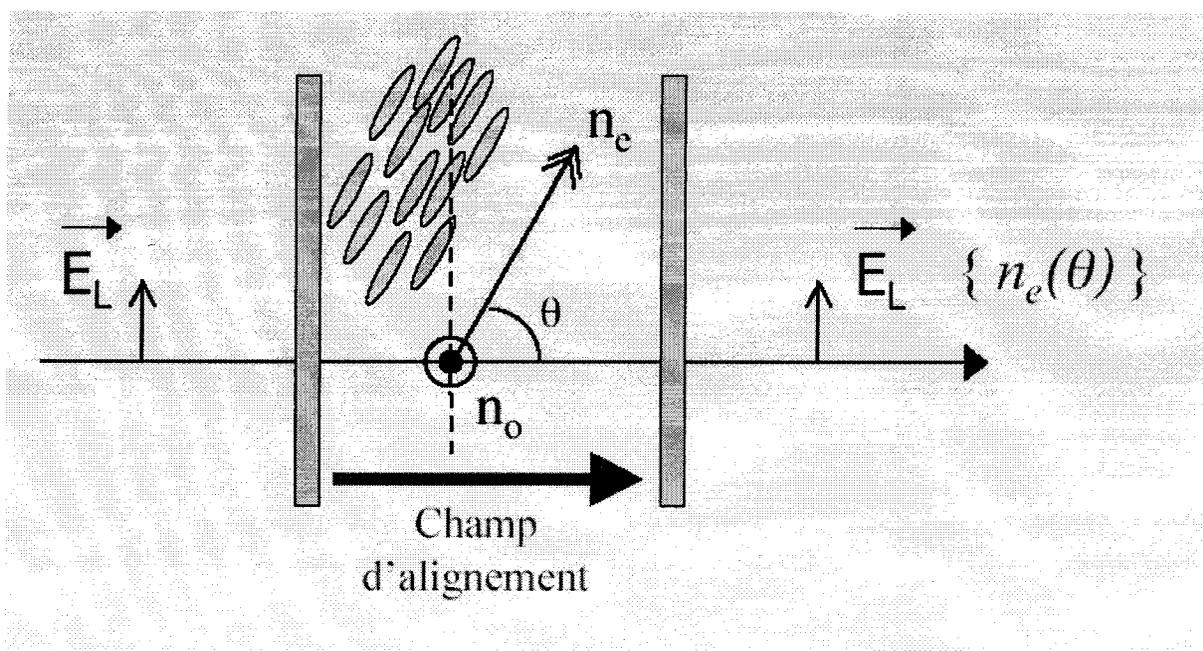


Figure I-9 : Déviation de l'indice de réfraction

(I-2)

b) Anisotropie diélectrique

L'anisotropie diélectrique  $\Delta\epsilon$  [12,13] caractérise la propriété intrinsèque d'une molécule lui permettant de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique. Elle est définie par  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ , où  $\epsilon_{\parallel}$  et  $\epsilon_{\perp}$  sont les constantes diélectriques mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe principal du cristal liquide nématique. Quand  $\Delta\epsilon$  est positive, les molécules s'orientent parallèlement à la direction du champ appliqué et, quand elle est négative, elles s'orientent de façon perpendiculaire à la direction du champ. Il est à noter qu'en général  $\epsilon_{\parallel}$  et  $\epsilon_{\perp}$  dépendent de la fréquence du champ électrique [16]. Ce type de comportement peut en particulier être utilisé dans des applications spécifiques aux composites polymères - cristaux liquides.

**3) Action d'un champ électrique sur un cristal liquide**

L'énergie d'un ensemble de molécules soumises à un champ électrique  $E$  s'écrit :

$$W = \sum - m_i E_i \quad (I-3)$$

où  $m_i$  est le moment électrique de la molécule  $i$  tel que

$$m_i = \alpha_{ij} E + m_o$$

où  $\alpha_{ij}$  est le tenseur de polarisabilité électrique,  $\alpha_{ij} E$  est le moment induit et  $m_o$  est le moment permanent. On a donc l'énergie de l'ensemble des molécules :

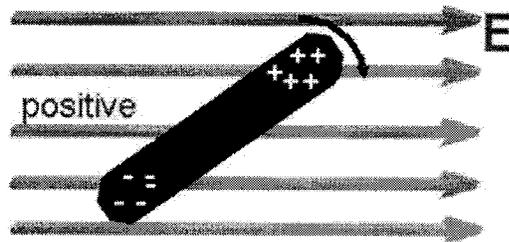
$$W = \sum - \alpha_{ij} E_i * E - m_o E_i \quad (I-4)$$

L'orientation coopérative des molécules  $i$  s'effectue de façon à minimiser la valeur de



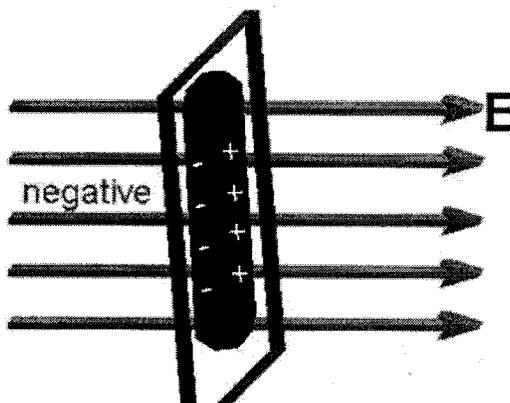
l'énergie  $W$ . Comme  $\alpha_{ij}$  est une quantité toujours positive, la valeur  $W$  dépend de l'importance des moments permanents et induits, qui peuvent parfois jouer un rôle antagoniste, d'autant plus que les dépendances fréquentielles et thermiques des contributions permanentes et induites sont très différentes. Suivant les molécules et les conditions expérimentales, on peut donc avoir deux comportements:

- a) l'alignement des molécules dans la direction du champ électrique (anisotropie diélectrique positive).



**Figure I-10:** Anisotropie diélectrique positive

- b) l'alignement des molécules dans la direction perpendiculaire du champ électrique (anisotropie diélectrique négative).



**Figure I-11:** Anisotropie diélectrique négative

De part l'importante stabilisation énergétique qu'autorise ce phénomène, un champ de faible intensité est suffisant pour réorienter les molécules.

#### 4) Action d'un champ magnétique sur un cristal liquide

La grande majorité des molécules mésomorphes ne possèdent pas de moment magnétique permanent, et ce sont généralement des molécules diamagnétiques qui possèdent uniquement un moment induit. On a donc :



$$W = \sum -\alpha_{ij} H_i * H_j \quad (I-5)$$

où  $\alpha_{ij}$  est une quantité toujours négative car le diamagnétisme est universel. Le comportement habituel correspond donc à l'alignement des molécules dans la direction du champ.

Remarque: Le désordre qui règne dans un liquide isotrope est tel qu'il empêche l'orientation selon un axe de l'ensemble des molécules, tandis que dans un solide, ce sont les liaisons intermoléculaires qui sont trop rigides. C'est donc en trouvant un juste milieu, grâce aux cristaux liquides, que l'on arrive à imposer une orientation aux molécules selon un certain axe directeur; cette remarque est à la base du principe des affichages à cristaux liquides.

### 5) Applications

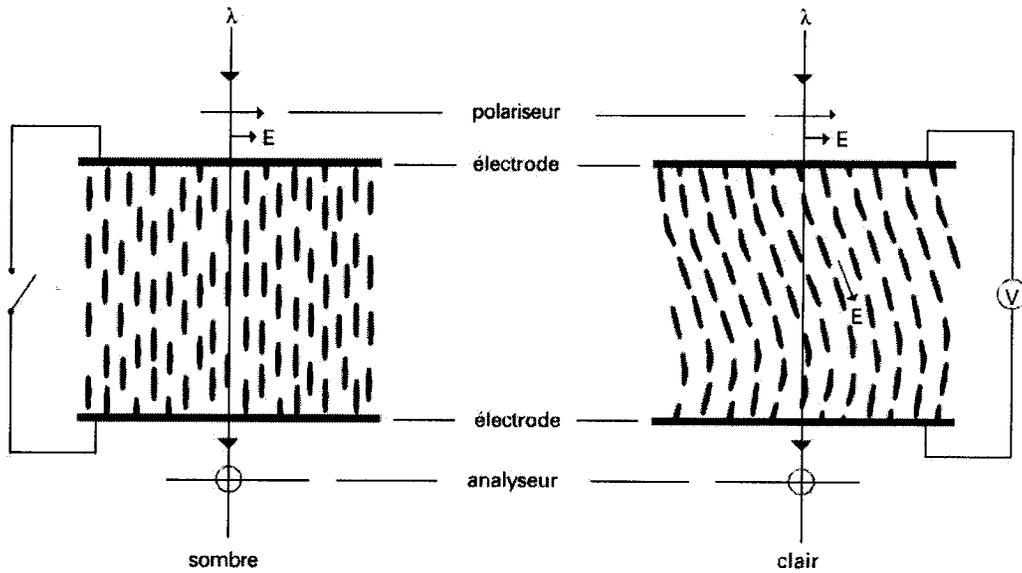
L'originalité des cristaux liquides tient au fait qu'il est très facile d'agir sur leur structure, par des agents physiques extérieurs. Découverts il y a plus d'un siècle, les cristaux liquides ont présenté pendant longtemps un intérêt purement académique. Mais à la suite de longs travaux et de la mise en évidence de nouveaux effets d'une importance technologique considérable, l'étude de ces corps connaît, depuis les années soixante dix, un développement rapide. En effet, le développement exponentiel des produits mobiles issus des nouvelles technologies est fortement lié à la qualité et au coût des afficheurs à cristaux liquides (LCD). Cette technologie est depuis la moins onéreuse en matière d'affichage à écran plat mais cette technologie présente toujours certains défauts que la science ne cesse de vouloir corriger. La recherche en ce domaine a encore beaucoup d'opportunités.

#### a) *Affichage par contrôle de la biréfringence d'un cristal liquide nématique*

Pour un affichage par contrôle de la biréfringence, une cellule contenant un cristal liquide nématique à anisotropie diélectrique négative est placée entre polariseurs et analyseurs croisés. Les faces de la cellule ont subi un traitement convenable afin que la structure du milieu soit homéotrope (les molécules sont perpendiculaires aux parois de la cellule). En l'absence de tension appliquée, la propagation de la lumière n'est pas affectée par le cristal liquide, elle est donc arrêtée par l'analyseur comme s'il n'y avait pas de cellule. Si on applique entre les électrodes une tension supérieure à une valeur seuil, les molécules tendent à s'orienter perpendiculairement au champ du fait de leur anisotropie négative en commençant par le centre du film. Le cristal liquide perd peu à peu sa structure homéotrope et devient biréfringent. Le plan de polarisation de la lumière tourne d'un angle qui dépend de l'épaisseur de la cellule, de la biréfringence  $\Delta n$  du milieu et de la longueur d'onde  $\lambda$  utilisée. La valeur



$\Delta n$  ( $n$  étant la variation d'indice) dépend de la distorsion du milieu, donc de la tension appliquée. En lumière monochromatique, ce dispositif est un modulateur de lumière ; en lumière blanche, c'est un filtre optique qui peut être utilisé pour faire de l'affichage en couleurs.



**Figure I-12 :** Montage d'un affichage utilisant la biréfringence d'un cristal liquide

b) *L'ancrage des molécules lors de la formation des twisted nématique*

En absence de champ extérieur, l'axe directeur des molécules n'a aucune orientation privilégiée, cependant P. Chatelain a trouvé une méthode pour forcer cet axe à prendre une direction spécifique dès la formation du cristal liquide.

En appliquant une fine couche d'un certain polymère (un polyimide) sur la paroi d'une cellule, et à l'aide d'une méthode de friction, il est possible de former des rangées de crevasses parallèles selon lesquelles les molécules de cristaux liquides vont s'aligner. Si l'on place ces cristaux entre deux plaques gravées de sillons de directions perpendiculaires entre eux, alors l'axe directeur des molécules va changer d'un plan à l'autre pour former un hélicoïde qui aura finalement tourné d'un angle de  $90^\circ$  entre les deux parois de la cellule. C'est ainsi que l'on obtient la structure twisted (torsadé) nématique [17].



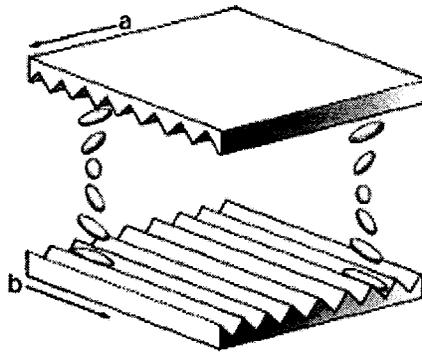


Figure I-13 : Structure twisted nématique

Pour un affichage utilisant un nématique en hélice, les polariseurs et analyseurs sont croisés, mais le matériau a, en revanche, une anisotropie diélectrique positive : les molécules sont parallèles au champ électrique. Si l'épaisseur de la cellule est grande devant la longueur d'onde, grâce au pouvoir rotatoire des cristaux liquides, la polarisation de la lumière va suivre l'hélicoïde et subira une rotation de  $90^\circ$  lors de la traversée de la cellule. La lumière sera ainsi transmise par l'analyseur si le plan de l'analyseur est bien croisé par rapport à celui du polariseur.

À la suite de l'application d'un champ électrique, les molécules s'alignent toutes parallèlement à la direction de celui-ci ; le plan de polarisation n'est ainsi plus modifié lors de la traversée de la cellule et l'analyseur arrête totalement la lumière.

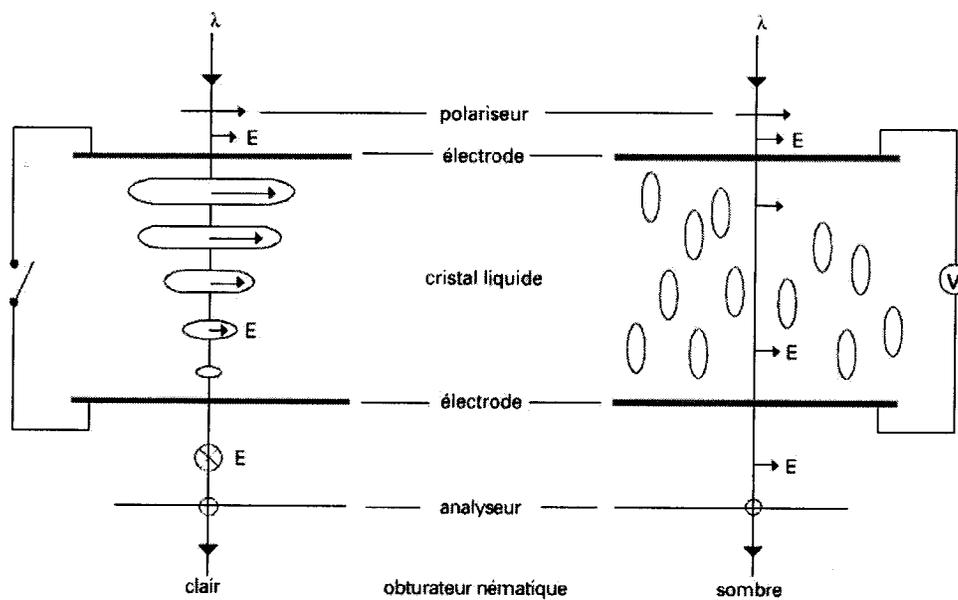


Figure I-14 : Montage d'un affichage par nématique en hélice



## II) Les composites polymères / cristaux liquides

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 microencapsulation et la séparation de phases.

### 1) L'émulsion

L'émulsion [18, 19] a été la première méthode utilisée pour l'élaboration de PDLC [20], elle consiste à disperser un cristal liquide (CL) dans un non solvant (ex. 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 [21,22] qui est souvent observée, peut réduire considérablement les performances électro-optiques du composite obtenu. Pour cette raison, et bien que la microencapsulation soit le seul procédé industriel de préparation de PDLC, cette méthode est en léger recul au profit des techniques de séparation de phase qui offrent un meilleur contrôle de la taille des inclusions de mésogène .

Le gros avantage [18] de cette méthode est la dissolution faible du CL dans la matrice et son application simple aux grandes surfaces rigides ou souples comme la fabrication de grandes enseignes lumineuses.

### 2) Séparation de phases ou démixion

Contrairement à la préparation par émulsion, la méthode par séparation de phases [15] 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 prépolymère ou d'un polymère [21,22]. La seconde étape consiste à induire un processus de démixion qui conduira à ségréguer le mésogène en microgouttelettes, soit par polymérisation PIPS [23,24]. (polymerization induced phase separation), soit par variation de la température [25] (thermally induced phase separation), soit enfin par évaporation d'un solvant SIPS [26] (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 microns [21,22]. Pour les systèmes d'affichage, ce diamètre doit être de l'ordre de 0,03 à 3 microns, alors que pour les filtres IR notamment, il doit être supérieur à 25 microns [21,22].

### a) *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 démixion 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 [26] 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, est petite. Plus tard, dans une étude électro-optique, B. K. Kim et al. [27] 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 [28], le mélange PMMA / CL a été étudié pour différentes masses molaires du polymère. Dans cet article, les auteurs mettent ainsi en évidence une diminution de la taille des gouttes avec une augmentation de la masse du polymère et ils attribuent ce phénomène à une élévation de la viscosité du milieu avec la masse du polymère.

D'autres auteurs [29] ont révélé que le changement de la polarité d'un copolymère par l'introduction d'un monomère polaire ou non polaire dans la chaîne polymère influe sur la



taille des gouttes de CL : la taille des domaines de la phase dispersée augmente lorsque l'interaction entre le copolymère et le cristal liquide diminue.

Mais le choix du couple polymère / CL qui contrôle cette interaction reste limité et l'étape d'évaporation du solvant est très délicate à maîtriser de façon reproductible. En général, la préparation d'échantillons à partir de la méthode SIPS est combinée avec la méthode TIPS.

### b) *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. [30] 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  $R^3(t) = R^3(0) + K * t$ .

Auparavant, Y. Hirai et al. [31] avaient observé par microscopie optique le refroidissement d'un mélange de prépolymère / monomère acrylique 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 [32] et la faible stabilité thermique du composite.

### c) *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 monomère et/ou de polymère. La polymérisation est ensuite amorcée soit par voie thermique, photochimique, ou encore par bombardement électronique [33,34]. Lors de l'avancement de la réaction, et donc l'allongement des macromolécules, la solubilité



[26,35] entre cristal liquide et 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 ou par nucléation - croissance. Plusieurs facteurs influencent la taille des gouttelettes et la densité. Ce sont la nature et la concentration des différents composants du mélange, mais 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 viscosités 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 [36]. 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 [37] ; 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 privilégiés, 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 démixion.

### **3) Structure à l'intérieur des gouttes de CL : ancrages et configurations**

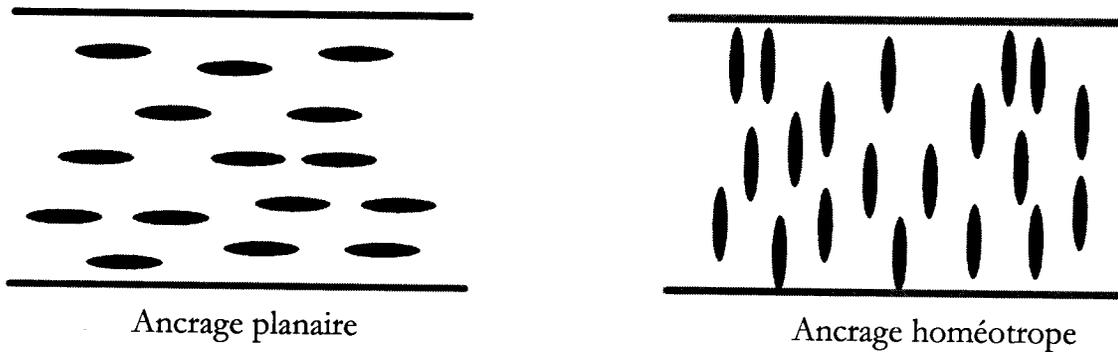
La nature de la matrice polymère influence non seulement la taille des gouttes de CL (effet vu dans la partie précédente), mais également l'organisation interne de la goutte. Cette dernière peut être observée et étudiée à l'aide de la microscopie polarisante [38], par diffusion de la lumière [39], micro-spectroscopie infrarouge [40] ou bien par résonance magnétique nucléaire [41] sur de grosses gouttes nématiques sphériques. A l'échelle de la goutte, les molécules de CL s'adsorbent avec une orientation à l'interface avec la matrice polymère qui exerce des forces de rappel. C'est ce qu'on appelle l'ancrage.

Deux types d'ancrage représentés ci-dessous sont définis :

- a) l'ancrage homéotrope : où l'axe des molécules de CL ancrées est perpendiculaire à la surface de la goutte, les structures radiales, twistées [42] ou non [43, 44] et axiales [43] sont favorisées.

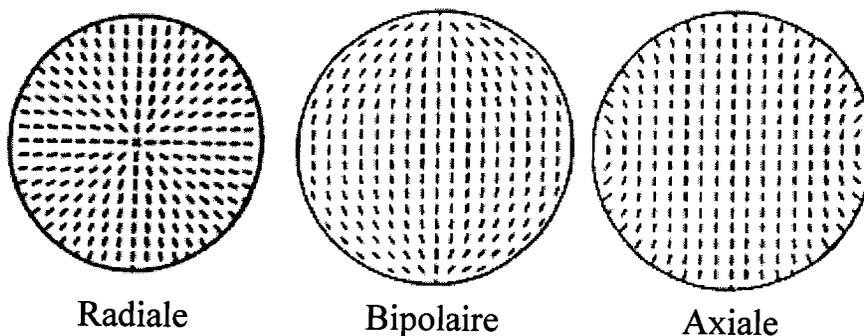


b) l'ancrage planaire : les molécules à l'interface sont parallèles à la surface de la goutte, les structures bipolaires, twistées [45-47] ou non [43], et concentriques [48] sont plus communément observées

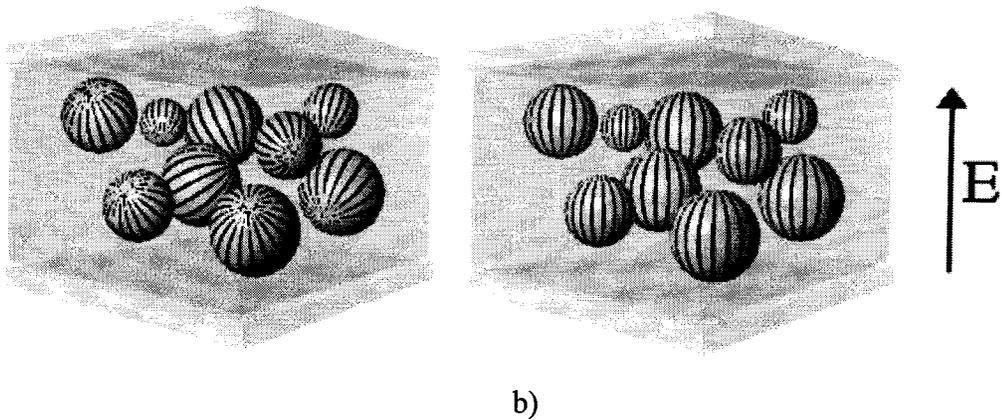


**Figure II-1** : Les deux types d'ancrage à l'interface entre le polymère et les cristaux liquides.

De plus, l'ordre de la mésophase est conservé par des forces élastiques qui existent entre les molécules de CL. Le cristal liquide va adopter une configuration qui minimise l'énergie entre, les forces élastiques et de rappel présentes à l'interface. La figure II-2 montre quelques exemples de configuration pour une goutte sphérique de cristal liquide. La texture bipolaire, qui est la plus fréquente, est généralement rencontrée pour un ancrage planaire. Lorsque l'ancrage est homéotrope, on observe d'autres textures, comme les structures radiale et axiale. L'observation d'une configuration parmi celles qui ont été présentées dépend, entre autres, de la nature du cristal liquide, la température et la forme ou la taille des domaines ségrégués. Il est possible de transformer une configuration en une autre par l'application d'un champ électrique suffisamment élevé [49] comme le montre la figure II-3.



**Figure II-2** : Quelques exemples de configuration pour une goutte de cristaux liquides.



**Figure II-3:** l'orientation du directeur dans une gouttelette, a) En absence du champ électrique, b) Sous l'effet d'un champ électrique  $E$ .

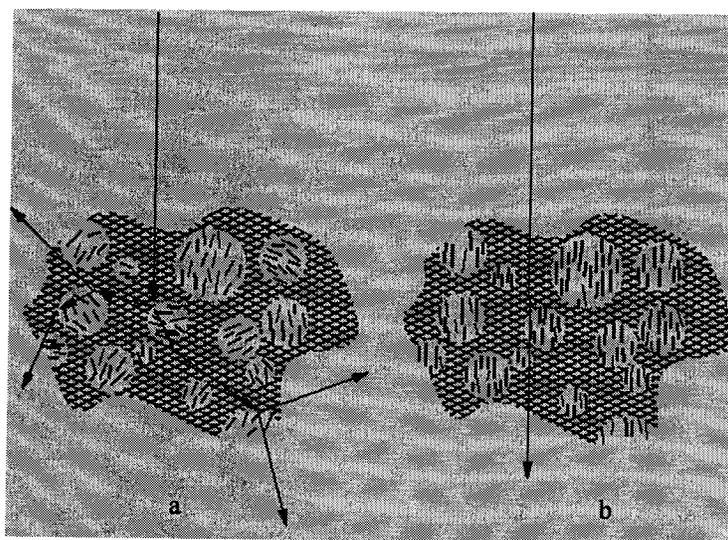
#### 4) Cellule PDLC

Pour fabriquer un PDLC, on mélange un monomère, un photoamorceur de polymérisation, et un cristal liquide. Puis on irradie le mélange pour effectuer une polymérisation à froid. Dans ces conditions, la matrice de polymère rejette le cristal liquide qui était dissous initialement dans le monomère, et le cristal liquide forme de multiples inclusions ellipsoïdales dans la matrice. La difficulté consiste à formuler un mélange initial et des conditions de polymérisation qui réalisent une bonne séparation des phases lors de l'irradiation, et une bonne répartition des gouttelettes de cristal liquide, ainsi qu'une bonne stabilité dans le temps. Une cellule à PDLC possède au moins trois avantages: elle utilise moins de cristaux liquides, son contenu ne peut pas couler, et elle ne nécessite pas de polariser la lumière. Son fonctionnement repose sur le fait que le cristal liquide est biréfringent. L'astuce est de trouver un polymère transparent dont l'indice optique est très proche de l'indice *minimal* du cristal liquide.

Si on a préparé le PDLC sans précaution particulière, les inclusions nématiques dans les gouttelettes possèdent des orientations aléatoires, si bien que le cristal liquide présente à la lumière un indice moyen, qui se situe entre les valeurs de son indice ordinaire et de son indice extraordinaire. Comme les inclusions n'ont pas le même indice que la matrice polymérique, l'ensemble se comporte comme du papier calque, et la cellule disperse la lumière, comme représenté sur la partie a de la figure (II-4).

Il suffit alors d'appliquer un champ électrique suffisant pour aligner les phases nématiques perpendiculairement au plan de la cellule, et les gouttelettes présentent à la lumière incidente un indice très proche de celui de la matrice polymérique. La lumière traverse alors la cellule directement, à peu près comme si celle-ci était faite d'un seul matériau transparent (voir la

partie a de la figure II-3). Il suffit alors d'appliquer un champ électrique suffisant pour aligner les phases nématiques perpendiculairement au plan de la cellule, et les gouttelettes présentent



**Figure II-4:** Schéma d'un fragment de PDLC

à la lumière incidente un indice très proche de celui de la matrice polymérique. La lumière traverse alors la cellule directement, à peu près comme si celle-ci était faite d'un seul matériau transparent, voir la partie b de la figure (II-4).

Partie ( a ) : lorsque les gouttelettes nématiques ne sont pas alignées avec la direction de propagation de la lumière, celle-ci rencontre sur son chemin plusieurs indices différents, ce qui la disperse;

Partie ( b ) : lorsque un champ électrique aligne les directions des nématiques, la lumière peut traverser le PDLC sans être déviée.

On remarque que la cellule à PDLC n'éteint pas la lumière. Cependant, comme elle laisse passer une lumière non polarisée sans rien y retrancher, elle ne divise pas par deux la lumière incidente comme le font les afficheurs plus traditionnels. Il est possible d'obtenir de bons contrastes en utilisant, par exemple, une lumière bien dirigée ; ce qui la distingue de beaucoup de la lumière dispersée.

### **5) Applications**

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.



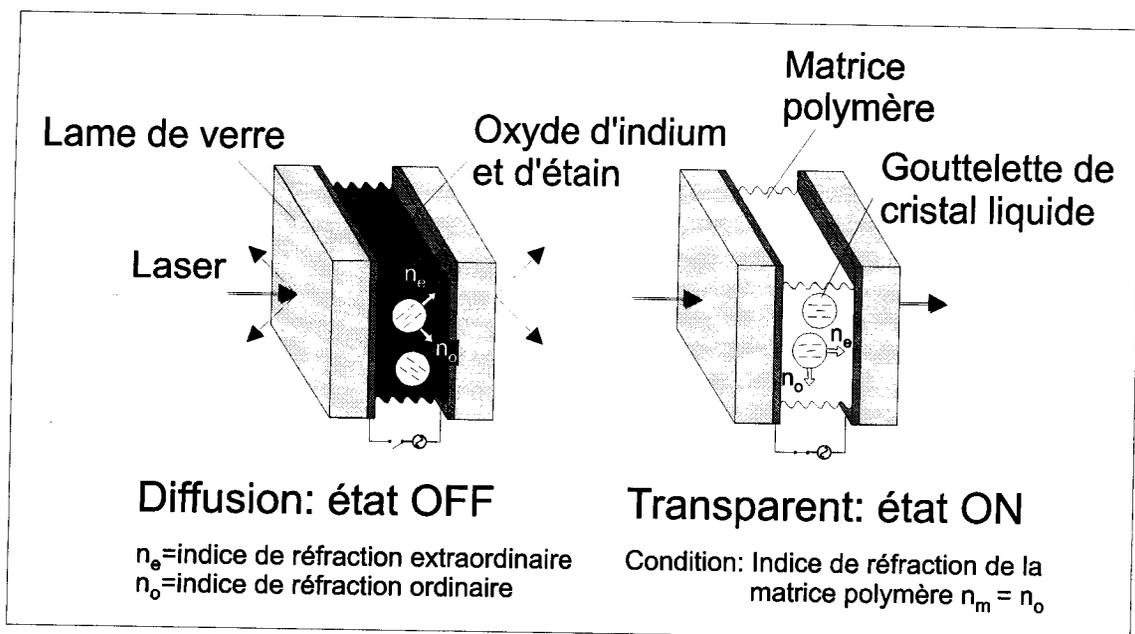
### *a) Les vitrages à opacité contrôlée*

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 illustré sur la figure (II-5). 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, dont le fonctionnement repose sur le fait que les PDLC deviennent opaques sous l'effet d'un champ électrique et transparents dans l'état non dressé (état ON) Ce mode de fonctionnement est rendu possible par l'utilisation de cristaux liquides dont l'anisotropie diélectrique est négative[50] ou est adressable à deux fréquences[51] (par exemple  $\Delta\epsilon > 0$  pour les basses fréquences et  $\Delta\epsilon < 0$  pour les hautes fréquences). Une autre variante, plus actuelle, consiste à synthétiser un polymère réticulé dans un cristal liquide d'anisotropie diélectrique négative. La polymérisation des monomères mésomorphes en faible quantité est effectuée lorsque le cristal liquide est orienté : le gel anisotrope et le CL conservent cette orientation en l'absence du champ électrique (état OFF) et la cellule est transparente. En appliquant un champ électrique, il apparaît différents domaines pour lesquels le cristal liquide, gêné par la présence du réseau, est orienté de manière différente : cette hétérogénéité optique est alors à l'origine de la diffusion de la lumière et l'échantillon apparaît opaque. Le PDLC est alors constitué le plus souvent d'un gel anisotrope 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.





**Figure II-5:** Principe de fonctionnement électro-optique d'une cellule PDLC en mode normal.

*b) 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 et la diminution de la quantité de CL utilisée.

### III) Estimation de la miscibilité d'un mélange : paramètre de solubilité

#### 1) Rappel de l'enthalpie libre d'un mélange binaire

La stabilité thermodynamique d'un mélange à une température T et une pression P est gouvernée par l'enthalpie libre F.

Considérons tout d'abord une solution idéale constituée de deux composés A et B. Son enthalpie libre molaire  $f^f$  peut s'exprimer [50] en fonction des potentiels chimiques standards des corps purs  $\mu_A^*$  et  $\mu_B^*$  et des fractions molaires  $x_A$  et  $x_B$  :

$$f^f = x_A \mu_A^* + x_B \mu_B^* + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (\text{II.1})$$

L'enthalpie libre molaire  $f^i$  du système des deux corps purs A et B avant mélange s'écrit :

$$f^i = x_A \mu_A^* + x_B \mu_B^* \quad (\text{II.2})$$

La différence  $f^f - f^i$  fournit l'enthalpie molaire de mélange  $\Delta f_m^{\text{idéal}}$  :

$$\begin{aligned} \Delta f_m^{\text{idéal}} &= RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ \Delta f_m^{\text{idéal}} &= -T (-R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)) \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

Pour tout système  $\Delta f_m = \Delta h_m - T\Delta s_m$  où l'entropie de mélange  $\Delta s_m$  est toujours positive et avec comme condition à la miscibilité que  $\Delta f_m$  soit négative.

Par conséquent, dans le cas d'une solution idéale :

- l'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$  est nulle ; la contribution à l'enthalpie libre est purement entropique.
- $\Delta f_m^{\text{idéal}} = -T\Delta s_m$  est toujours négative; le mélange est miscible en toute(s) proportion(s).

Dans une solution réelle, les interactions intermoléculaires de type A-A, B-B et A-B sont différentes. Un terme d'excès s'ajoute à l'expression de l'enthalpie libre de mélange de la solution idéale :

$$\begin{aligned} \Delta f_m^{\text{réelle}} &= \Delta f_m^{\text{idéale}} + \Delta f_m^{\text{excès}} \\ \Delta f_m^{\text{réelle}} &= -T\Delta s_m^{\text{idéale}} + (\Delta h_m^{\text{excès}} - T\Delta s_m^{\text{excès}}) \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

Il devient difficile d'évaluer la grandeur  $\Delta f_m$ . D'un autre côté, le cas de la solution idéale est limité à des mélanges très simples. Afin de palier cette difficulté, J. H. Hildebrand [51] a introduit le modèle de solutions régulières pour lesquelles les molécules ont des énergies d'interactions intermoléculaires différentes (cas réel :  $\Delta h_m^{\text{excès}} \neq 0$ ) mais sont distribuées de

manière aléatoire en solution (cas idéal :  $\Delta S_m^{\text{excès}}=0$ ) du fait d'une agitation thermique importante. L'enthalpie libre molaire de mélange d'une solution régulière devient :

$$\Delta f_m^{\text{régulière}} = \Delta h_m^{\text{excès}} - T\Delta s_m^{\text{idéale}} \quad (\text{II.5})$$

### **2) Définition du paramètre de solubilité**

La solubilité mutuelle des composés A et B n'est possible que pour des valeurs  $\Delta f_m^{\text{régulière}}$  négatives. Le deuxième terme de l'équation  $T\Delta s_m^{\text{idéale}}$  étant toujours positif, la miscibilité du mélange reposera sur la valeur de l'enthalpie de mélange exprimée en fonction des paramètres de solubilité notés  $\delta_A$  et  $\delta_B$  par l'équation de Scatchard – Hildebrand [50-52]:

$$\Delta h_m = v_m (\delta_A - \delta_B)^2 X_A X_B \quad (\text{II.6})$$

où  $v_m$  : volume molaire de la solution.

Si la dissolution est endothermique ( $\Delta h_m > 0$ ), la miscibilité des deux composés sera d'autant plus favorisée que les valeurs de leurs paramètres de solubilité  $\delta_A$  et  $\delta_B$  sont proches.

### **3) Détermination du paramètre de solubilité d'un composé**

Pour les liquides de faible masse molaire, le paramètre de solubilité  $\delta$  à une température T peut être déterminé expérimentalement à partir de l'enthalpie de vaporisation  $\Delta H_v$  [53] et du volume molaire V du composé :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V}} \quad (\text{II.7})$$

$\Delta E_v$  : 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 de  $\Delta H_v$  du polymère imprécise et difficile. D'autres méthodes expérimentales utilisant la viscosité intrinsèque [54-56], l'indice de réfraction [57] et le gonflement du polymère réticulé par des solvants de  $\delta$  connu [58, 59] (évaluation par dichotomie) peuvent être utilisées mais demandent beaucoup de temps et des efforts importants, d'où la nécessité d'introduire une méthode indirecte.

M. Dunkel fut le premier [61] à estimer le paramètre de solubilité en se basant sur le principe que chaque atome ou groupement d'atomes i d'une molécule participe individuellement à son enthalpie de vaporisation. Ces contributions notées  $\Delta h_i$ , déterminées à partir des enthalpies de vaporisation pour différents solvants connus, ont été répertoriées dans des tables de valeurs et permettent le calcul suivant :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta h_i}{V} - \frac{RT}{V}} \quad (\text{II.8})$$

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

$$\delta = \sqrt{\rho \frac{\Delta h_{ir}}{M_r}} \quad (\text{II.9})$$

avec  $\Delta h_{ir}$  : contribution de l'unité de répétition à l'enthalpie de vaporisation

De manière identique, P. A. Small [61] reutilise ce modèle avec comme contribution élémentaire le terme  $\Delta f_i$ , 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 [62] ont été par la suite développés, appliqués par exemple dans le cas des molécules fluorées [63], des composés purement paraffiniques [64] et prenant en compte des facteurs de corrections.

Le modèle de Fedors [65] 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 ( $\Delta h_i$ ,  $\Delta f_i$ ) 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  $\Delta e_i$ , le volume  $V$  du composé est considéré comme étant la somme des incréments volumiques molaires  $\Delta v_i$  de chaque atome ou groupe d'atomes d'où :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta v_i}} \quad (\text{II.10})$$

Grâce à la richesse de la table de valeurs des contributions du modèle de Fedors, 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 du segment équivalent au motif de répétition.

**4) Variation en fonction de la température**

Jusqu'à ce stade, aucun des auteurs n'avait encore décrit l'évolution du paramètre de solubilité avec la température; ils s'étaient contentés d'estimer ces valeurs à 25°C. Pour cela, R. F. Fedors entreprit la démarche suivante :

Tout d'abord, il relia à partir des travaux de J. F. Dugar [66], effectués sur des composés polaires et non polaires, la masse volumique  $\rho$  du liquide et la température critique  $T_c$ , pour deux températures différentes  $T_1$  et  $T_2$  :

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \left( \frac{T_c - T_2}{T_c - T_1} \right)^{0.3} \quad (\text{II.11})$$

D'après l'équation empirique de K. M. Watson [67]  $\frac{\Delta H_{v2}}{\Delta H_{v1}} = \left( \frac{T_c - T_2}{T_c - T_1} \right)^{0.38}$ , il est alors possible de s'affranchir de la température critique  $T_c$ :

$$\frac{\Delta H_{v2}}{\Delta H_{v1}} = \left( \frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{1.27} \quad (\text{II.12})$$

Sachant que  $\Delta H_v = \Delta E_v + RT$  et  $\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V}}$ , il en déduit que :

$$\delta_2^2 = \delta_1^2 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{2.27} + \frac{R}{V_2} \left[ T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{1.27} - T_2 \right] \quad (\text{II.13})$$

Pour les conditions de température suivantes,  $T_1$  et  $T_2$  en dessous du point d'ébullition (ce qui est souvent le cas des polymères) et  $|T_2 - T_1| \leq 150^\circ\text{C}$ , il proposa l'expression simple:

$$\delta_2 = \delta_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{1.13} = \delta_1 \left( \frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{1.13} \quad (\text{II.14})$$

Dans des intervalles de température plus étroits, la dépendance du volume molaire avec la température est donnée par  $V_2 = V_1 [1 + \alpha(T_2 - T_1)]$  d'où :

$$\delta_2 = \delta_1 [1 + 1.13\alpha(T_2 - T_1)] \quad (\text{II.15})$$

Finalement, connaissant uniquement la valeur du coefficient d'expansion  $\alpha$  du composé (accessible dans la littérature ou expérimentalement par tracé du diagramme PVT) et le paramètre de solubilité à la température  $T_1$  (par exemple, déterminé à l'aide du modèle à 25°C), il devient possible d'estimer ce dernier à une autre température  $T_2$ , dans un intervalle de température raisonnable (inférieur à 50°C).

#### IV) Diagramme de phases pour des mélanges polymères / cristaux liquides

Dans ce paragraphe, on décrit le formalisme théorique utilisé dans l'analyse des diagrammes de phase expérimentaux. Plusieurs cas sont considérés selon que le polymère est linéaire ou réticulé et que le cristal liquide possède un ordre nématique ou smectique-A.

Dans ce chapitre, on décrit la procédure permettant la construction du diagramme de phases. La première étape consiste à définir un modèle de l'énergie libre. La présence d'un ordre nématique ou smectique-A nécessite en plus d'une énergie libre isotrope, une contribution qui met en évidence les interactions anisotropes. Ainsi, en désignant la partie isotrope par (i) et la partie anisotrope par (a), la densité d'énergie libre  $f$  est la somme des deux termes

$$f = f^{(i)} + f^{(a)}$$

##### 1) Equilibre thermodynamique isotrope-isotrope

###### a) *La Théorie matricielle*

La théorie matricielle peut s'illustrer par le mélange d'un solvant (1) contenant  $N_1$  molécules et d'un soluté (2) contenant  $N_2$  molécules (IV-1) (Prausnitz et al., 1999). Les molécules 1 et 2 sont considérées sphériques, symétriques et de même taille. La matrice est faite de « cellules » de mêmes dimensions (représentées par les cases), également séparées et ne pouvant contenir qu'une molécule de solvant ou de soluté. Chacune des molécules de liquide est dans une cellule où le seul mouvement permis est la vibration. Le nombre de voisins immédiats est appelé nombre de coordination ( $z$ ). Le nombre de coordination varie entre 6 et 12 et dépend de l'organisation tridimensionnelle des molécules. Trois types de paires de voisins peuvent exister: 1-1, 2-2 et 1-2. Les théories matricielles s'appliquent aux solutions où le volume final est égal à la somme des volumes individuels des substances pures. Elles considèrent que la taille et la structure chimique des molécules de solvant et de soluté sont semblables. La position des molécules sur la matrice peut alors être considérée comme aléatoire. Les théories matricielles ne peuvent toutefois s'appliquer aux solutions de polymères puisque la taille des molécules ainsi que les interactions existant entre ces molécules, ne sont pas prises en compte.

2	2	1	1	1	1	2	1
1	1	2	1	2	1	1	1
2	1	2	2	1	1	1	1
1	1	1	1	2	1	2	1
2	1	1	2	1	1	1	1
1	1	1	1	1	2	1	1

**Figure IV-1** : Représentation schématique de différents systèmes binaires soluté-solvant : soluté=molécules de faible volume molaire.

*b) La théorie de Flory - Huggins*

La théorie de Flory-Huggins est basée sur les théories matricielles (Prausnitz et al., 1999). Flory (1942) et Huggins (1942) ont développé, indépendamment, une expression de l'entropie combinatoire de mélange s'appliquant aux molécules à chaînes flexibles dont les tailles sont différentes. Cette théorie est le premier modèle adapté aux solutions de polymères. La théorie de Flory-Huggins ne peut décrire précisément les propriétés thermodynamiques des solutions. Elle permet toutefois de prédire la stabilité d'une solution de macromolécules par rapport à celle observée dans une solution de molécules simples. La théorie de Flory-Huggins est aujourd'hui considérée comme la pierre angulaire de la thermodynamique des polymères en solution. Elle est à la base de plusieurs modèles modernes spécifiques aux solutions macromoléculaires.

Contrairement aux théories matricielles, la théorie de Flory-Huggins permet de décrire le comportement de solutions de polymères [68]. Tout comme les théories matricielles, les solutions contenant  $N_1$  molécules de solvant et  $N_2$  molécules de soluté sont représentées sous forme de matrices semi-solides composées de cellules d'égales dimensions (IV-2). Les molécules de solvant sont considérées comme sphériques alors que le polymère est considéré comme étant composé de chaînes flexibles. Les chaînes flexibles sont composées de  $r$  segments mobiles d'une taille équivalente à celle d'une molécule de solvant. Le nombre de cellules dans la matrice est égal à  $N_1 + rN_2$ . Une cellule peut contenir soit une molécule de solvant, soit un segment de molécule de soluté. L'entropie du système est inférieure à celle du modèle monomérique décrit précédemment et diminue drastiquement avec une augmentation de la longueur des chaînes du polymère. En effet, le nombre de conformations possible est limité par les segments d'une même molécule de polymère, lesquels doivent occuper des cellules adjacentes (IV-2).

2	2	2	2	1	1	1	1
1	1	1	2	1	1	1	1
1	1	1	2	2	2	2	1
1	1	1	1	1	1	2	1
1	1	1	1	1	1	2	1
1	1	1	1	1	1	1	1

**Figure IV-2:** Représentation schématique de différents systèmes binaires soluté-solvant : soluté = polymère.

L'énergie libre de l'ensemble du réseau, notée  $F=U-TS$ , constitué par  $N_T$  sites, pour un mélange polymère / solvant prend alors la forme suivante :

$$\frac{F}{k_B T} = N_T \left( \frac{\varphi_1}{n_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{n_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \right) = N_T f \quad (\text{II.16})$$

où

$f$ : densité d'énergie libre, ou énergie libre  $F$  par site du réseau

$n_1$  et  $n_2$  sont respectivement le nombre d'unités de répétition du solvant (en général égal à 1) et le degré de polymérisation

$\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont les fractions volumiques correspondant aux deux constituants

$T$  est la température absolue

$k_B$  est la constante de Boltzmann

Les deux premiers termes de l'équation représentent l'entropie de mélange  $\Delta S_m$  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 démixion des mélanges polymère / solvant. Le troisième terme de l'équation représente l'énergie du mélange  $\Delta U_m$ ,  $\chi$  est le paramètre d'interaction du couple polymère / solvant. Il peut être décrit comme étant la combinaison d'une composante entropique  $\chi_s$  à la chaleur de mélange et d'une contribution enthalpique  $\chi_H$ :

$$\chi = \chi_s + \chi_H \quad (\text{II.17})$$

$\chi_s$  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.

$\chi_H$  peut être évaluée à partir des paramètres de solubilité du polymère  $\delta_2$ , du solvant  $\delta_1$  et du volume molaire  $V_1$  de ce dernier par  $\chi_H = \frac{V_1}{RT}(\delta_2 - \delta_1)^2$ . En effectuant le lien avec le chapitre précédent, 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 :

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (\text{II.18})$$

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 [69,70] ont été proposées à partir de résultats expérimentaux:

$$\chi = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (\text{II.19})$$

et

$$\chi = \left( A + \frac{B}{T} + C \ln T \right) (1 + D\phi_s + E\phi_s^2) \quad (\text{II.20})$$

Les théories utilisant ces équations permettent d'améliorer la compréhension de certains comportements tels que la forme du diagramme LCST, 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.

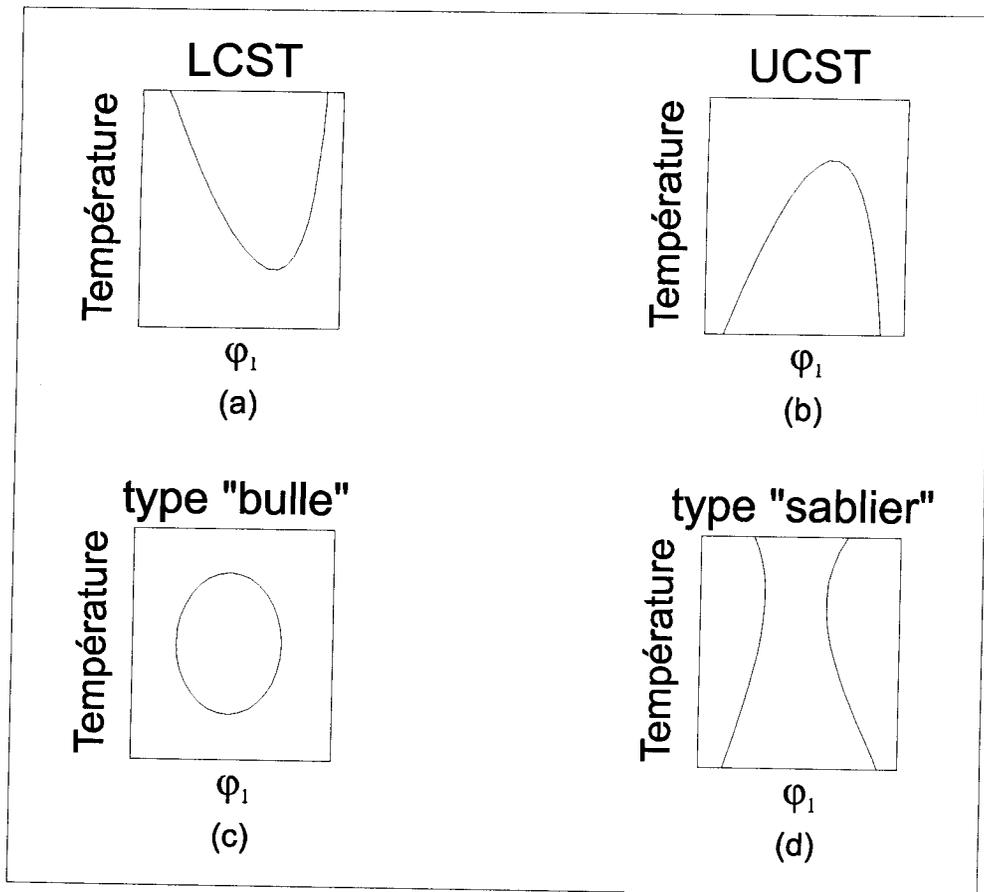
### *b) Diagramme de phases: exemples et description*

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

La figure IV-3-a illustre un exemple de système où le diagramme est de type LCST (Lower Critical Solution Temperature). Dans ce cas, la séparation de phases est induite en augmentant la température.

Généralement, les mélanges entre un polymère et une espèce de faible masse molaire montrent, comme dans l'exemple de la figure IV-3-b, un comportement de type UCST (Upper Critical Solution Temperature) où la séparation est induite en diminuant la température.





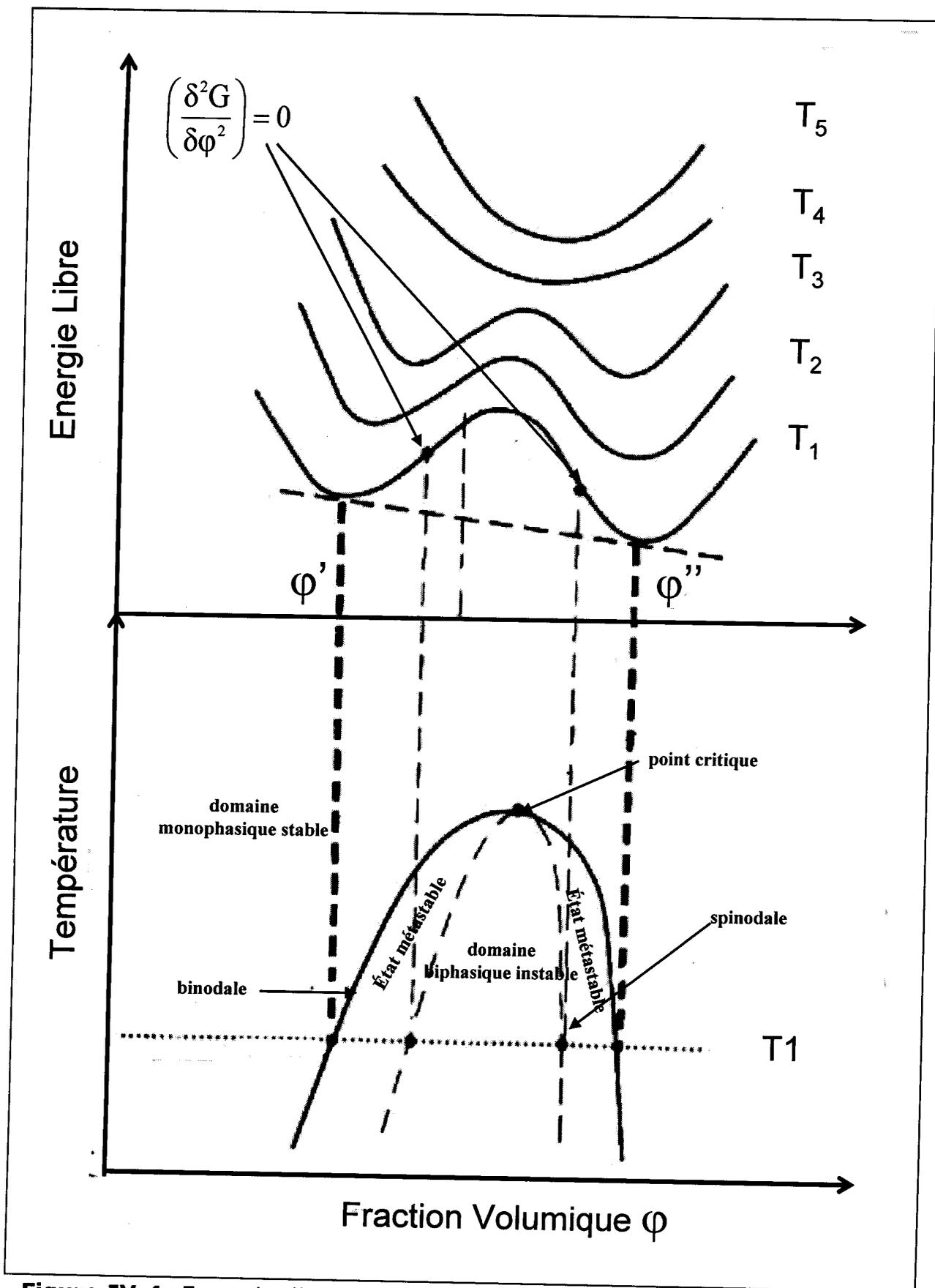
**Figure IV-3:** Différents types possibles de diagramme de phases.

Il est également possible mais très rare de trouver des systèmes pour lesquels les deux phénomènes coexistent. De tels mélanges sont à l'origine de diagrammes avec des allures de type « bulle » et « sablier » comme dans les figures IV-3-c et IV-3-d.

Dans notre étude, les diagrammes de phases rencontrés sont de types UCST. A l'aide de la figure IV-4 [71], nous allons décrire successivement les trois caractéristiques principales d'un diagramme de phases pour un mélange binaire, qui sont :

- i. 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 IV-4:** 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 ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ) à l'équilibre pour les composés 1 et 2 et est définie par :

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} \quad (\text{II.21})$$

$$\mu_2^{(\alpha)} = \mu_2^{(\beta)} \quad (\text{II.22})$$

où :

$\mu_1$  et  $\mu_2$  sont les potentiels chimiques du composé 1 et 2

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T} \quad (\text{II.23})$$

$$\mu_2 = \left( \frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{n_1, P, T} \quad (\text{II.24})$$

$n_1$  et  $n_2$  sont respectivement le nombre de molécules du solvant et de chaînes polymères

Où après dérivation de l'énergie libre  $F$  décrite par l'équation (II.16)

$$\frac{\mu_1}{k_B T} = \ln \varphi_1 + \left( 1 - \frac{n_1}{n_2} \right) \varphi_2 + \chi n_1 \varphi_2^2 \quad (\text{II.25})$$

$$\frac{\mu_2}{k_B T} = \ln \varphi_2 + \left( 1 - \frac{n_2}{n_1} \right) \varphi_1 + \chi n_2 \varphi_1^2 \quad (\text{II.26})$$

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

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_2^2} \right)_{P, T} = 0 \quad (\text{II.27})$$

Le domaine situé en dessous de la spinodale est le régime instable, dans lequel la séparation de phases est spontanée. Ce processus de démixion est appelé « décomposition spinodale (SD) » et fournit le plus souvent des particules de taille uniforme et interconnectées au cours de la séparation [72,73].

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 [74] (Nucleation and Growth NG). La démixion 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:

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

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_2^2} \right)_{P,T} = \left( \frac{\partial^3 f}{\partial \varphi_2^3} \right)_{P,T} = 0 \quad (\text{II.28})$$

on obtient l'expression de la composition critique  $\varphi_C$  et le paramètre d'interaction critique  $\chi_C$  :

$$\varphi_C = \frac{\sqrt{n_2}}{\sqrt{n_1} + \sqrt{n_2}} \quad (\text{II.29})$$

$$\chi_C = \left( \frac{1}{\sqrt{n_1}} + \frac{1}{\sqrt{n_2}} \right)^2 \quad (\text{II.30})$$

### *c) 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  $\chi$ . La démarche est la suivante :

- i. Dans le cas où le diagramme montre un point critique, l'équation (II.18) 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  $\chi_C$  sont encore inconnues.
- ii. En supposant que l'espèce de faible masse molaire possède une seule unité de répétition, c'est à dire  $N_1 = 1$ , on reporte la valeur expérimentale de la composition critique  $\varphi_C$  dans l'équation (II.29) pour parvenir à la valeur du nombre de segments  $N_2$ . En utilisant l'égalité (II.30), on parvient à la valeur de  $\chi_C$ .
- iii. Le paramètre d'interaction dépend alors de la seule variable  $A$  et de la température  $T$  :

$$\chi = A + (\chi_C - A) \frac{T_C}{T} \quad (\text{II.31})$$

A une température  $T$  inférieure à  $T_C$ , le mélange est constitué de deux phases coexistantes: l'une est riche en composé de faible masse molaire ( $\beta$ ) et l'autre pauvre en cette espèce ( $\alpha$ ) et

chacune vérifie une expression donnée par l'équation (II.25). La détermination du paramètre d'interaction est alors effectuée en utilisant dans ces deux expressions les compositions  $\varphi_\alpha$  et  $\varphi_\beta$  lues sur le diagramme de phases expérimental et en ajustant le paramètre d'interaction par le choix de la valeur A tel que l'égalité (II.21) est vérifiée. L'application répétée de cette procédure à la fois en fonction de la température et des compositions  $\varphi_\alpha$  et  $\varphi_\beta$  permet de construire différents tracés théoriques, chacun caractérisé par un paramètre d'interaction propre. Le choix de la courbe théorique pour modéliser le mieux la binodale du diagramme de phases expérimental conduit à l'expression finale du paramètre d'interaction.

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 (II.27) pour les différentes constantes déjà discutées:

$$T_S = 2(\chi_c - A)\Gamma_c \left( \frac{1}{r_1\varphi_1} + \frac{1}{r_2\varphi_2} - 2A \right)^{-1} \quad (\text{II.32})$$

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.

## **2) Transition nématique-isotrope**

### **a) Cas du CL seul : le modèle d'ordre nématique de Maier-Saupe**

La théorie de Maier-Saupe [75] considère un ensemble de molécules mésogènes en forme de bâtonnet dont les axes forment des angles  $\theta$  avec un axe de référence Oz. Après un calcul statistique en fonction de l'angle  $\theta$ , le comportement thermodynamique des molécules dans l'état nématique ou isotrope est décrit par la densité d'énergie libre :

$$\frac{f}{k_B T} = \left( -\ln Z + \frac{\nu S^2}{2} \right) \quad (\text{II.33})$$

$\nu$  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 :

$$\nu = 4.54 \frac{T_{NI}}{T} \quad (\text{II.34})$$

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

$$S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (\text{II.35})$$

S représente le paramètre d'ordre nématique et s'annule dans la phase isotrope. Dans l'équation (II-32), la fonction de partition appelée Z est définie par :

$$Z = \int_0^1 \exp \frac{m}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) d \cos \theta \quad (\text{II.36})$$

Le terme m est déterminé au minimum de l'énergie par rapport au paramètre d'ordre S. Il en résulte :

$$m = \nu S \quad (\text{II.37})$$

*b) 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. [76]. 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 (inférieure à 15%). Ils ont choisi comme soluté le polystyrène (PS) et le polyoxyéthylène (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 chaleur de la transition nématique-isotrope du cristal liquide pur. Ils introduisent alors deux paramètres d'interactions de Flory-Huggins  $\chi_I$  et  $\chi_N$ , 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. 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 [79] 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. Ballauff a examiné des mélanges de cristaux liquides nématiques avec des polymères isotropes [78-80]. 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 [79]. 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 [80], c'est-à-dire pour des interactions nématiques faibles, il montre que la démixion 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 le premier à développer une théorie basée sur une combinaison de la théorie de Flory-Huggins, terme qui se rapporte 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 [81] et généralise plus tard au cas de mélange avec des polymères cristal liquide à chaînes latérales [82]. Elle 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 [83,84].

La modélisation des résultats expérimentaux est basée comme précédemment sur l'expression de la densité de l'énergie libre totale  $f$  définie par la somme d'un terme de mélange isotrope-isotrope  $f^{(i)}$  (Flory-Huggins) et d'un terme de transition nématique  $f^{(n)}$  (Maier-Saupe):

$$f = f^{(i)} + f^{(n)} \quad (\text{II.38})$$

avec

$$\frac{f^{(i)}}{k_B T} = \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \quad (\text{II.39})$$



et

$$\frac{f^{(n)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{N_1} \left[ -\ln Z + \frac{1}{2} \nu \varphi_1 s^2 \right] \quad (\text{II.40})$$

On rappelle que  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont respectivement les fractions volumiques du cristal liquide et du polymère.

Nous supposons que le nombre d'unités répétitives du cristal liquide est  $N_1=1$  par simplicité,  $\nu$  est le paramètre d'interaction quadrupolaire

$$\nu = 4.54 \frac{T_{NI}}{T} \quad (\text{II.41})$$

$T_{NI}$  est la température à laquelle le cristal liquide subit une transition nématique-isotrope et  $s$  est le paramètre d'ordre nématique

$$s = \frac{1}{2} \left[ 3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1 \right] \quad (\text{II.42})$$

$\theta$  est l'angle que fait le directeur avec un axe de référence Oz. Le symbole  $\langle \dots \rangle$  indique qu'il faut prendre la moyenne par rapport à la distribution angulaire

$$\psi(\cos \theta) = \frac{e^{-U(\cos \theta) / (k_B T)}}{Z} \quad (\text{II.43})$$

$Z$  est la fonction de partition nématique

$$Z = \int d(\cos \theta) e^{-U(\cos \theta) / (k_B T)} \quad (\text{II.44})$$

$U(\cos \theta)$  est le potentiel de champ moyen de l'ordre nématique

$$\frac{U(\cos \theta)}{k_B T} = -\frac{m}{2} \left[ 3 \cos^2 \theta - 1 \right] \quad (\text{II.45})$$

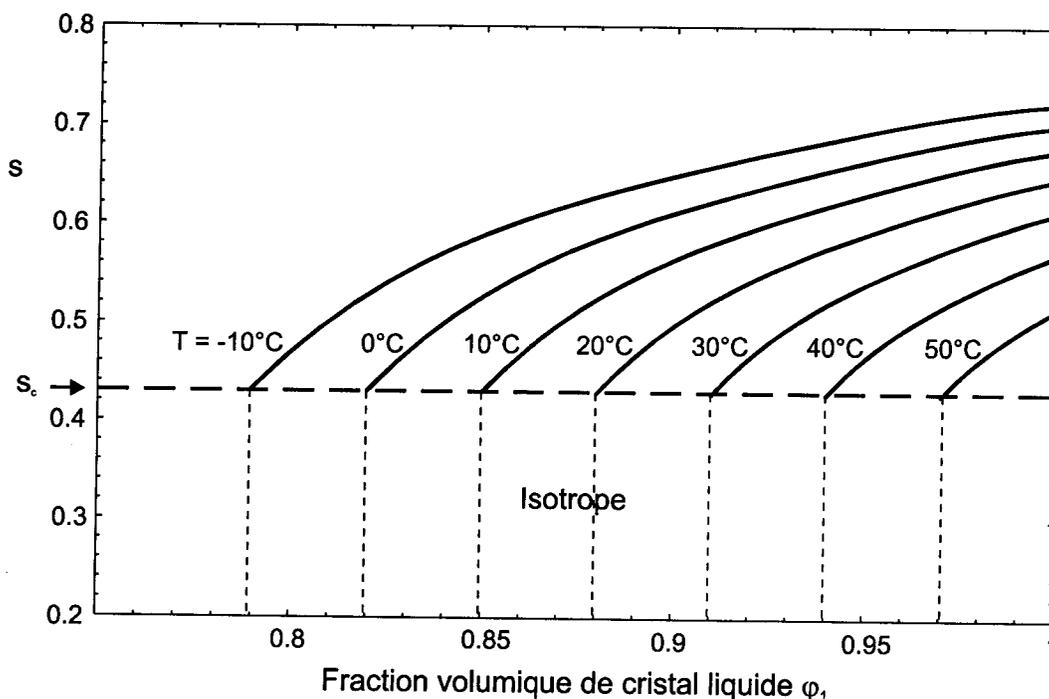
$m$  est un paramètre de champ moyen qui représente l'amplitude du potentiel d'interaction nématique. Il est exprimé en fonction de  $\nu$ ,  $\varphi_1$  et  $s$  après minimisation de l'énergie libre nématique par rapport à  $s$ . Cette opération donne le résultat suivant :

$$m = \varphi_1 \nu s \quad (\text{II.46})$$

La variation du paramètre d'ordre  $s$  en fonction de la température et de la composition peut être déterminée numériquement en résolvant l'équation

$$s = \frac{\partial \ln Z}{\partial m} \quad (\text{II.47})$$

Un exemple de cette variation est donné dans la figure II-4 pour un cristal liquide caractérisé par la température de transition  $T_{NI}=60^\circ\text{C}$ .



**Figure IV-5:** Le paramètre d'ordre nématique  $s$  pour un système polymère/cristal liquide en fonction de la fraction volumique de cristal liquide  $\phi_1$  pour plusieurs températures [85].

### 3) Cas où la matrice polymère est un réseau modèle

#### *Théorie de Flory-Rehner : gonflement d'un réseau*

Contrairement au cas des polymères linéaires, un réseau gonfle en présence de solvant. Au cours de cet événement, deux phénomènes sont en compétition :

- i. L'absorption du solvant, qui dépend de la nature de celui-ci et des chaînes linéaires élastiques. Phénomène rencontré dans une solution polymère linéaire / solvant.
- ii. l'élasticité du réseau qui dépend de la fonctionnalité de l'agent réticulant (points de jonction).

En se basant sur cette observation, Flory et Rehner [68] ont élaboré une théorie de gonflement en appliquant la théorie du réseau (III.16.a) aux mélanges entre un solvant isotrope et un réseau amorphe homogène. Dans ce modèle, l'énergie libre  $F$  du système est exprimée par la

combinaison de l'énergie libre de mélange isotrope-isotrope classique  $F_m$  et d'une énergie libre élastique  $F_{el}$  supplémentaire correspondant à l'expansion de la structure du gel :

$$F = F_m + F_{el} \quad (\text{III.48})$$

L'énergie élastique dans ce modèle s'écrit :

$$\frac{f^{(e)}}{k_B T} = \frac{\nu_e}{2} \left[ (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 1) + \ln \lambda_x \lambda_y \lambda_z \right] \quad (\text{II.49})$$

Les paramètres  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$ , et  $\lambda_z$  représentent les taux de gonflement de la chaîne suivant les 3 directions  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , et  $\nu_e$  est le nombre effectif de chaînes qui est directement relié à la masse moléculaire entre deux points de réticulation  $N_c$

$$\nu_e = 3k_B T / N_c \quad (\text{II.50})$$

En supposant que le gonflement est isotrope, on a  $\lambda = \lambda_x = \lambda_y = \lambda_z$  et on obtient

$$\lambda^3 = (\varphi_0 / \varphi_2) \quad (\text{II.51})$$

$\varphi_0$  représente la fraction volumique du polymère à l'état initial. Souvent  $\varphi_0$  est identifiée à la fraction volumique à la réticulation [86,87]. En remplaçant ces expressions de  $\nu_e$  et  $\lambda$  dans l'équation de l'énergie élastique, on obtient

$$\frac{f^{(e)}}{k_B T} = \frac{3\alpha\varphi_2}{2N_c} \left[ \left( \frac{\varphi_0}{\varphi_2} \right)^{2/3} - \varphi_2 \right] + \frac{\beta\varphi_2}{N_c} \ln \frac{\varphi_2}{\varphi_0} \quad (\text{II.52})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres caractérisant l'élasticité caoutchoutique du réseau et leur valeur dépend du modèle utilisé. Dans le modèle dit affiné [88], on a

$$\alpha=1 ; \beta=0 \quad (\text{II.53})$$

Dans le modèle dit fantôme [89], les quantités  $\alpha$  et  $\beta$  prennent les valeurs suivantes

$$\alpha=1 ; \beta=2/f \quad (\text{II.54})$$

où  $f$  est la fonctionnalité du monomère.

Un autre modèle a été suggéré par Erman et Flory [90] selon lequel  $\alpha$  et  $\beta$  dépendent de la fraction volumique du polymère  $\varphi_2$

$$\alpha = \frac{f-2+2\varphi_2}{f}, \quad \beta = \frac{2\varphi_2}{f} \quad (\text{II.55})$$

Notons que lorsque  $\varphi_2=0$ , on obtient le modèle affiné alors que si  $\varphi_2=1$ , on obtient le modèle fantôme. Ceci montre la complexité du cas où le polymère est réticulé. D'autres

complications existent et se manifestent par l'existence de deux formes de l'énergie élastique qui sont représentées par l'expression II-52 et la suivante :

$$\frac{f^{(e)}}{k_B T} = \frac{3\alpha}{2N_c} \left[ \varphi_0^{2/3} \varphi_2^{1/3} - \varphi_2 \right] + \frac{\beta \varphi_2}{N_c} \ln \frac{\varphi_2}{\varphi_0} \quad (\text{II.56})$$

L'énergie élastique dans ces deux expressions dépend en fait de la définition de  $\varphi_0$ . Dans le premier cas,  $\varphi_0$  représente la fraction volumique du polymère à la réticulation et dans le deuxième cas, c'est la fraction volumique initiale du réseau avant gonflement. Les deux modèles d'élasticité donnent des propriétés thermodynamiques d'autant plus différentes que le taux de réticulation du réseau est élevé et par conséquent  $N_c$  est petit. Si  $\varphi_0$  est constant, les deux modèles donnent des résultats proches avec de légères différences numériques. Le cas où les deux modèles sont complètement différents est celui où  $\varphi_0 = \varphi_2$  et la fraction volumique du polymère reste constante avant et après réticulation. Dans ce cas, le modèle décrit par l'équation (II.56) est erroné puisque le terme élastique est nul. Cependant, cette limite a été envisagée par Briber et al [86,87] qui ont calculé l'équation de la spinodale en ne posant  $\varphi_0 = \varphi_2$  qu'après double dérivation de l'énergie libre. Leur argument est que, dans une approche de champ moyen, les fluctuations de composition près de la spinodale demeurent faibles et on peut poser  $\varphi_0 = \varphi_2$  dans des conditions proches de la courbe spinodale.

Pour compléter l'énergie libre à l'état isotrope, en plus de la partie élastique, il faut considérer la partie de l'énergie libre de mélange avec les molécules de cristal liquide. Ainsi, pour un cristal liquide dispersé dans un réseau polymère réticulé, l'énergie libre isotrope s'écrit

$$\frac{f^{(i)}}{k_B T} = \frac{f^{(e)}}{k_B T} + \frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{N_1} + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{II.57})$$

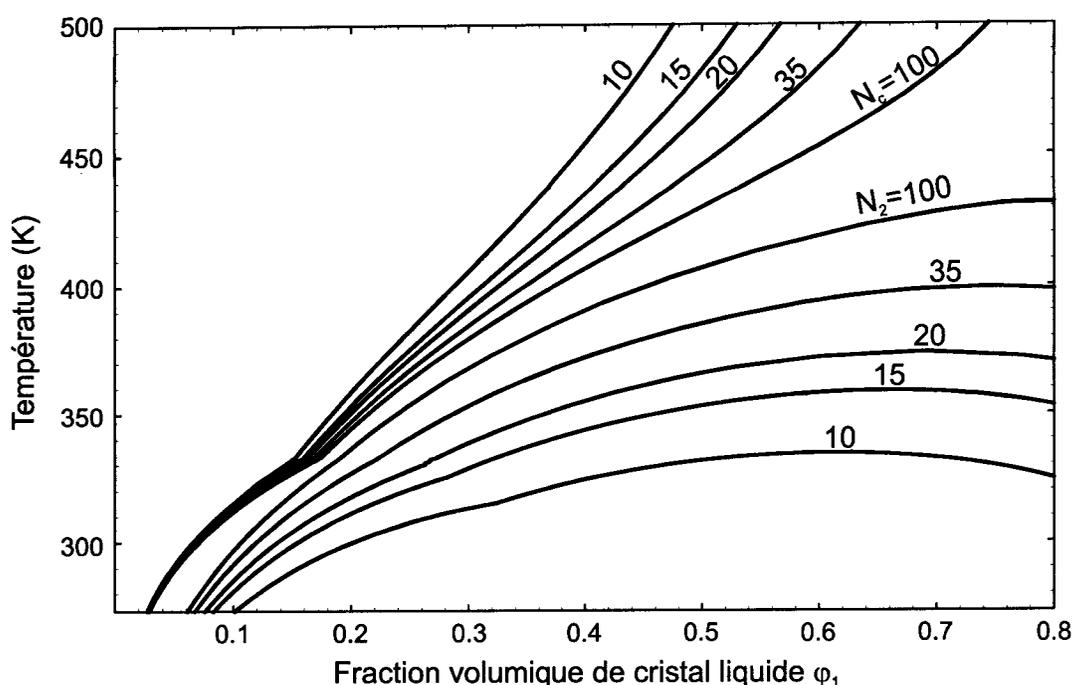
C'est l'expression II.56 de l'énergie élastique qui sera retenue dans la suite parce que c'est elle qui correspond à nos conditions dans les exemples d'application. Les potentiels chimiques sont déterminés par une simple dérivation de l'énergie libre. Cependant, si le polymère est un réseau réticulé, il faut modifier légèrement  $\mu_2$  qui devient :

$$\mu_2 = f - \varphi_1 \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} \quad (\text{II.58})$$

Mais le problème de  $\chi$  reste posé et les effets de réticulation sur sa valeur reste difficiles à évaluer. Nous supposons que le même type de variation de  $\chi$  avec  $T$  est valable avec des constantes  $A$  et  $B$  différentes selon que le polymère est linéaire ou réticulé. De plus,  $\chi$  peut dépendre de la composition du mélange si l'analyse des résultats expérimentaux le nécessite.

### V) Exemples de diagrammes de phases théoriques

Dans ce paragraphe, nous considérons l'exemple du diagramme de phases théorique sur un mélange hypothétique. Il concerne un système fait d'un cristal liquide nématique et d'un polymère linéaire flexible. Cet exemple nous permet d'étudier les effets du nombre d'unités répétitives du polymère sur la miscibilité du mélange. Nous examinons également la



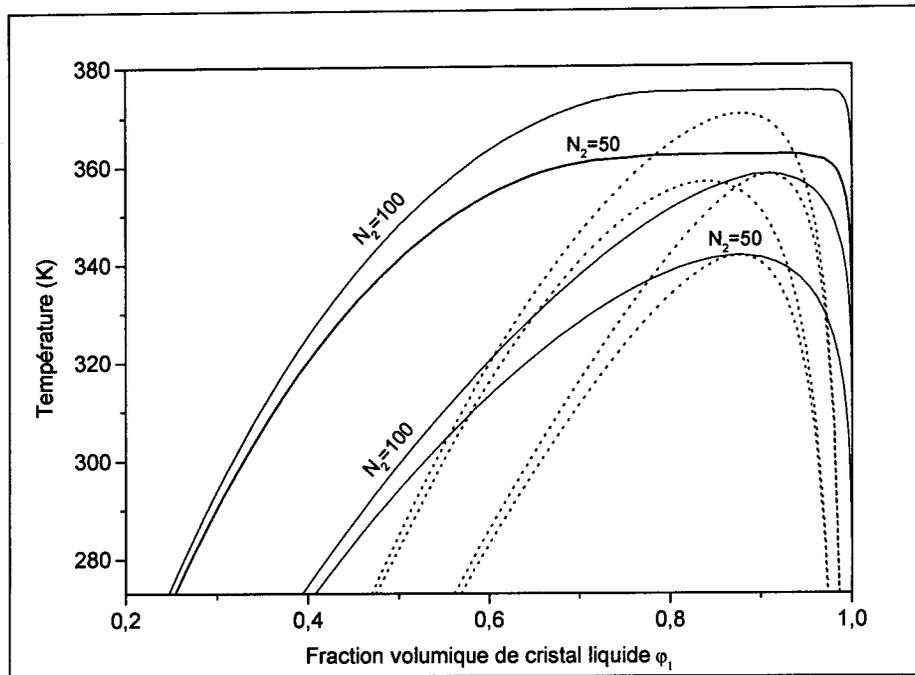
**Figure V-2:** Binodales de 2 systèmes polymère/cristal liquide incluant soit un polymère linéaire soit un polymère réticulé calculés avec  $N_1=4$ ,  $\chi=-0.34+225/T$  et  $T_{NI}=60^\circ\text{C}$  [85].

## 2) Effets du paramètre d'interaction $\chi$

Le choix des constantes  $A$  et  $B$  a un effet déterminant sur la miscibilité du système et ce choix peut donner lieu soit à une augmentation, soit à une diminution de  $\chi$  et donc de la tendance à la séparation de phases. Nous avons souligné précédemment que dans le cas du modèle de Flory-Huggins, une relation existe entre  $A$  et  $B$  à partir du moment où les coordonnées du point critique ( $T_C$ ,  $\phi_{2c}$ ) sont connues. Un seul paramètre est ajusté pour obtenir un bon accord avec les résultats expérimentaux. Si le point critique n'existe pas, la détermination de  $\chi(T)$  demeure arbitraire. Dans plusieurs cas réels, il est nécessaire de supposer que  $\chi$  est fonction de la composition du mélange. La variation de  $\chi$  avec  $\phi_2$  a été étudiée en détail dans les systèmes isotropes [91,92] mais rarement dans le cas où le solvant est nématique.

Pour ce faire une idée sur la manière dont le diagramme de phases dépend de  $\chi$ , nous avons choisi de montrer sur la figure (V-3) les diagrammes de phases correspondant à  $\chi=-0.35+342/T$ , et  $\chi=-0.35+342/T+0.3\phi_2+0.04\phi_2^2$ . Il est clair que les coefficients de  $\phi_2$  et de  $\phi_2^2$  ne jouent pas le même rôle. A gauche du diagramme de phases,  $\phi_2$  est proche de 1 et l'effet du coefficient de  $\phi_2^2$  est dominant. Dans la partie intermédiaire où  $\phi_2 \approx 0.5$  c'est l'effet du terme en  $\phi_2$  qui domine. Dans le cas où  $\phi_2 < 0.5$ , les deux termes de  $\chi$  en fonction de  $\phi_2$  sont

négligeables et le diagramme se rapproche de celui où  $\chi$  est fonction de  $T$  seulement. Dans cet exemple, nous avons ignoré l'ordre nématique en supposant que le solvant est isotrope.



**Figure V-3:** Diagramme de phases d'un système polymère linéaire/solvant en utilisant  $N_1=1$ , deux valeurs de  $N_2$  et deux modèles du paramètre d'interaction isotrope  $\chi$ . Les lignes continues représentent les binodales et les tirets les spinodales. Les deux paires de courbes situées en bas du diagrammes correspondent à  $\chi=0.35+342/T+0.3\phi_2+0.04\phi_2^2$  et les deux paires de courbes situées en haut du diagrammes correspondent à  $\chi=-0.35+342/T$  [85].

## Références Chapitre II

1. P. Planer, *Liebigs Ann.*, 118 (1861) 25.
2. F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* 9, 421 (1888).
3. O. Lehmann, *Z. Physikal. Chem.* 4, 462 (1889).
4. traduction anglaise de l'article original publié en 1888 dans *Monatshefte für Chemie*, vol. 9 pages 421-441
5. Georges Friedel, « Etats mésomorphes de la matière », *Annales de physique*, 18 (1922) 273.
6. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge (1992).
7. P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals – Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, London (1995).
8. *Liquid Crystals in the nineties and beyond*, S. Kumar (ed.), World Scientific, Singapore (1995).
9. P. G. De Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd edition, Clarendon Press Oxford (1995).
10. *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (eds.), Wiley-VCH, Weinheim (1998).
11. *Polymer Liquid Crystals*, A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer (eds.), Academic Press, New York (1982).
12. B. Scheuble, *Kontakte (Darmstadt)*, SID (1989).
13. Coates, *J. Mater. Chem.* 5, 2063-2072 (1995).
14. J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead, B. G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 165, 511-532 (1988).
15. P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
16. L. Zeyong, S. D. Heavin, B. M. Fung, *SPIE* 1665, 13-19 (1992).
17. J. Erdmann, J. W. Doane, S. Zumer, G. Chidichimo, *SPIE* 1080, 32-40 (1989).



18. J. L. Fergason, US Patent 4 435 047 (1984). J. L. Fergason, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* **16**, 68 (1985).
19. P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 2142
20. J. L. Fergason, US Patent 4 616 903 (1986). *SID Dig. Tech. Pap.* **16**, 68 (1985).
21. J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **157**, 427 (1988).
22. J. W. Doane, *Liquid Cryst Applications ad Uses Ed. B. Bahadur* 361 (1990)
23. J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu, S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 269 (1986).
24. N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **146**, 1 (1987).
25. B.-G. Wu, J. L. West, J. W. Doane, *J. Appl. Phys.* **62**, 3925 (1987).
26. B. K. Kim, Y. S. Ok, C. H. Choi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **33**, 707-713 (1995).
27. S. J. Im, J. H. Sung, W. Y. Park, D. S. Sakong., *Synth. Met.* **71**, 2203-2204 (1995).
28. S. R. Challa, S. Wang, J. L. Koenig, *Appl. Spectroscopy.* **49**, 3, 267-272 (1995).
29. Y. Hirai, S. Niiyama, H. Kumai, T. Gunjima, *Proc. SPIE 1257, Liquid Crystal Displays and Applications* (1990).
30. D. K. Rout, S. C. Jain, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, 8, 3161 (1991).
31. U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 12, 1547-1555 (1995).
32. N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **197**, 83 (1991).
33. N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **146**, 17 (1987).
34. J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Withehead, B. G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165**, 511 (1988).
35. F.G. Yamagishi, L.J. Miller, C.I. Van Ast Pro. *SPIE 1080*, 24 (1989)
36. J. Ding, Y. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 9A, 2837 (1992).



37. J. Ding, H. Zhang, J. Lu, Y. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 4A, 1928-1934 (1995).
38. C. A. Mc Farland, J. L. Koenig, J. L. West, *Appl. Spectr.* **47**, 588-605 (1993).
39. G. P. Crawford, D. K. Yang, S. Zumer, D. Finotello, J. W. Doane, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 6, 723 (1991).
40. S. Candau, P. Leroy, F. Debeauvais, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **23** (1973) 283
41. E. Dubois - Violette, *O. Parodi J. Phy., Paris*, 30 C 4 (1969) 57.
42. P. Leroy. F. Debeauvais S. Candau, M.A. Guinier *C.R.ACAD.SCI., Paris B* 274(1972)419.
43. S. Kralj, S. Zumer, D.W. Allender *Phys. A*, 43 (1986) 2943.
44. R.D. Williams *J. Phys. A*, 19 (1986) 321.
45. O.D. Lavrentovith, V.V. Sergan *Nuovo Cim.* **12** (1990) 1219.
46. P. S. Drzaic, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **154** (1988) 289.
47. E. Berggren, C. Zannoni, C. Chiccoli, P. Pasini, F. Seteria, *Phys. Rev. E* **49**, 614-622 (1994).
48. Y. D. Ma, B. G. Wu, G. Xu, *Proc. SPIE* **1257**, 46-57 (1990).
49. P. Nolan, D. Coates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **8**, 4, 75-83 (1991).
50. F P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6<sup>ème</sup> édition, Oxford University Press, Oxford (1998).
51. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Regular Solutions*, Prentice-Hall (1962).
52. G. Scatchard, *Chem. Rev.* **44**, 7 (1949).
53. J. M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **269** (1969).
54. C. J. Sheehan, A. L. Bisio, *Rub. Chem. and Tech.* **39**, 149 (1966).
55. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polym. Sci. C* **1**, 137 (1963).
56. U. Sieman, *Eur. Polym. J.* **28**, 293 (1992).
57. D. M. Koenhen, C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.* **19**, 1163 (1975).
58. Y. Yagi, H. Inomata, S. Saito, *Macromolecules* **25**, 2997 (1992).
59. M. S. Eroglu, O. Guven, B. Baysal, *Polymer* **38**, 1945 (1997).
60. M. Dunkel, *Z. Phys. Chem.* **A138**, 42 (1928).



61. P. A. Small, *J. Appl. Chem.* **3**, 71 (1953).
62. A. F. M. Barton, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Floride (1983).
63. D. D. Lawson, J. P. Ingham, *Nature* **223**, 614 (1969).
64. A. E. Rheineck, K. F. Lin, *J. Paint. Tech.* **40**, 611 (1968).
65. R. F. Fedors, *Polymer Engineering and Science* **14**, 2, 147-154 (1974).
66. J. F. Dugar, Jr., *J. Phys. Chem.* **62**, 634 (1958).
67. K. M. Watson, *Ind. Eng. Chem.* **35**, 398 (1943).
68. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1965).
69. O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic, New York (1979).
70. P. Chen, *Phase Diagram Module in BioSim, Silicon Graphics* (1990).
71. F. Benmouna et al., *Macromol. Theory. Simul.* **9**, 215-229 (2000).
72. S. Komura, H. Furukawa, *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*, New York, Plenum Press (1983).
73. Thèse de doctorat de M. Yves Lansac, Université de Nice (1993).
74. F. F. Abraham, *Homogeneous Nucleation Theory*, Academic Press, New York (1974).
75. W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforschung* **15A**, 287 (1960).
76. B. Kronberg, I. Bassignana, D. Patterson, *J. Phys. Chem.* **82**, 1714 (1978).
77. A. Dubault, C. Casagrande, M. Veyssie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **72**, 189 (1982).
78. M. Ballauff, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **90**, 1053 (1986).
79. M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **136**, 175 (1986).
80. M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **4**, 15 (1986).
81. F. Brochard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **289B**, 229 (1979).
82. F. Brochard, J. Jouffroy, P. Levinson, *J. Phys. (Paris)* **45**, 1125 (1984).
83. W.-K. Kim, T. Kyu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **250**, 131 (1994).
84. N. Gogibus et al., *Eur. Polym. J.* **37**, 6, 1079-1082 (2001).
85. F. Benmouna et al., *Macromol. Theory. Simul.* **7**, 599-611 (1998).



86. R. Briber, B.J.Bauer, *Small angle Neutron Scattering of blends of Cross-Linked and linear polystyrene*, *Macromolecules* **24**, 1989 (1991)
87. B.J.Bauer , R. Briber, C.C. Han, *Small angle Neutron Studies of compatible blends linear poly(vinyl methyl ether) and cross-linked deuterated polystyrene*, *Macromolecules* **22**, 940 (1989).
88. H. James, E.J. Guth, *J. Chem. Phys.* **15**, 669 (1947).
89. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **18**, 108 (1950).
90. Z.S. Petrovic, W;J. MacKnight, R. Koningsveld, K. Dusek, *Swelling of model Networks*, *Macromolecules* **20**, 1088 (1987)
91. R. Koningsveld, A.J. Starverman, *Liquid-Liquid phase separation in multicomponent polymer solutions.II. The critical state*, *J. Polym. Sci., part A2* **6**, 325 (1968).
92. R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, A. R. Shultz, *Liquid-Liquid phase separation in multicomponent polymer solutions. IX. Concentration-dependant pair interaction parameter from critical miscibility data on the system polystyrene-cyclohexane*, *J. Polym. Sci., part A2* **8**, 1261 (1970).



## CHAPITRE III

# *CARACTÉRISATION PAR MICROSCOPIE OPTIQUE ET MORPHOLOGIE*



Après avoir introduit dans le chapitre précédent les structures chimiques et les propriétés des différents constituants de départ (polymère et cristal liquide), nous allons présenter l'étude sur la séparation de phases à l'aide de l'élaboration et l'interprétation de diagrammes de phases expérimentaux par l'application de théories simples. Les systèmes étudiés sont de type acrylates / CL. Nous essayerons ensuite de caractériser la morphologie des systèmes modèles par la microscopie optique.

### **D) Etude de diagrammes de phases par MOP**

L'objectif de cette partie est d'établir les diagrammes de phases des systèmes, TPGDA / CL non irradié et soumis aux irradiations électroniques, EHA / CL et PEHA / CL où le CL peut être le cristal liquide 5CB ou E7, le PEHA est le polymère, commercial ou obtenu par irradiation. Ensuite, nous essayerons d'identifier les domaines de miscibilité observés et de modéliser les courbes d'équilibre à l'aide des théories présentées dans la partie bibliographique.

#### **1) Systèmes Monomériques**

##### **a) *Système 2-EHA/CL***

Les figures I-1 et I-2 illustrent les diagrammes de phases des systèmes EHA/E7 et EHA/5CB. Les symboles de ces figures représentent des résultats obtenus par MOP tandis que la ligne continue est la binodale [1-5] calculée théoriquement. En raison de la miscibilité relativement élevée du 2-EHA avec les deux CL, les mélanges ne montrent pas de zone de miscibilité (I+I), les objets CL nématiques dispersés dans le polymère (N+I) passent directement dans la phase isotrope (I), ceci est confirmé par la faible valeur du paramètre d'interaction. On note que les points critiques sont situés à basses températures [6] et par conséquent les spinodales s'avèrent être en dehors de la gamme de température et de composition étudiées.



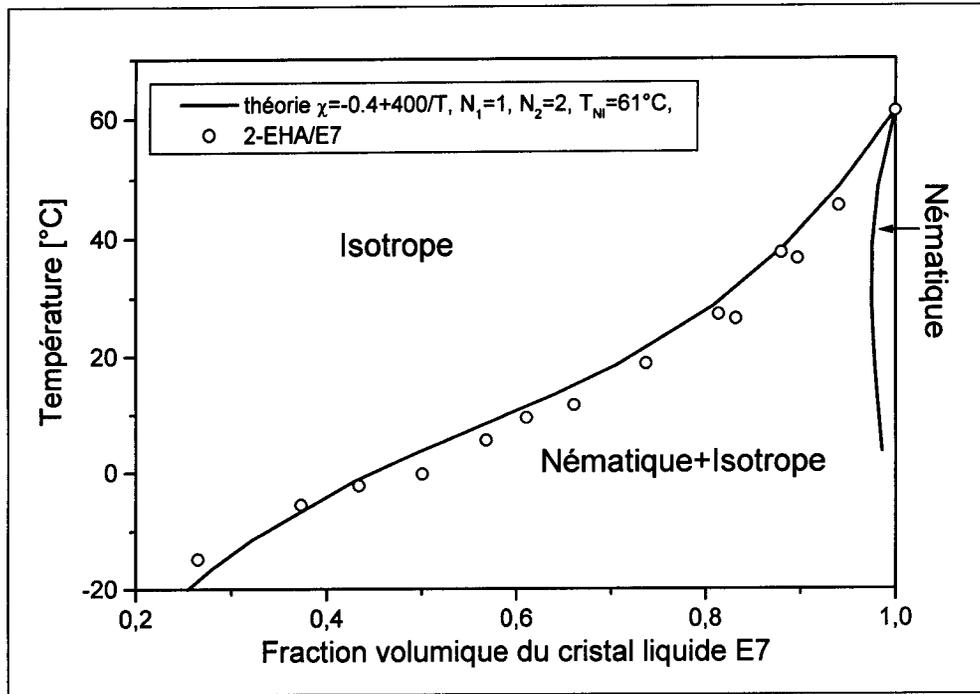


Figure I-1 : Diagramme de phases du système 2-EHA/E7

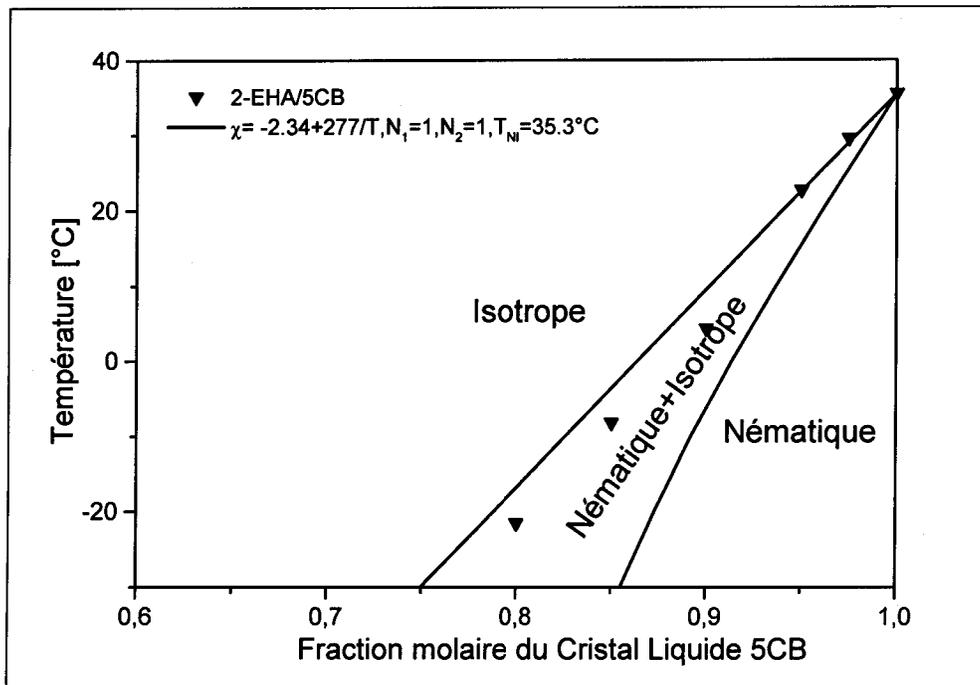
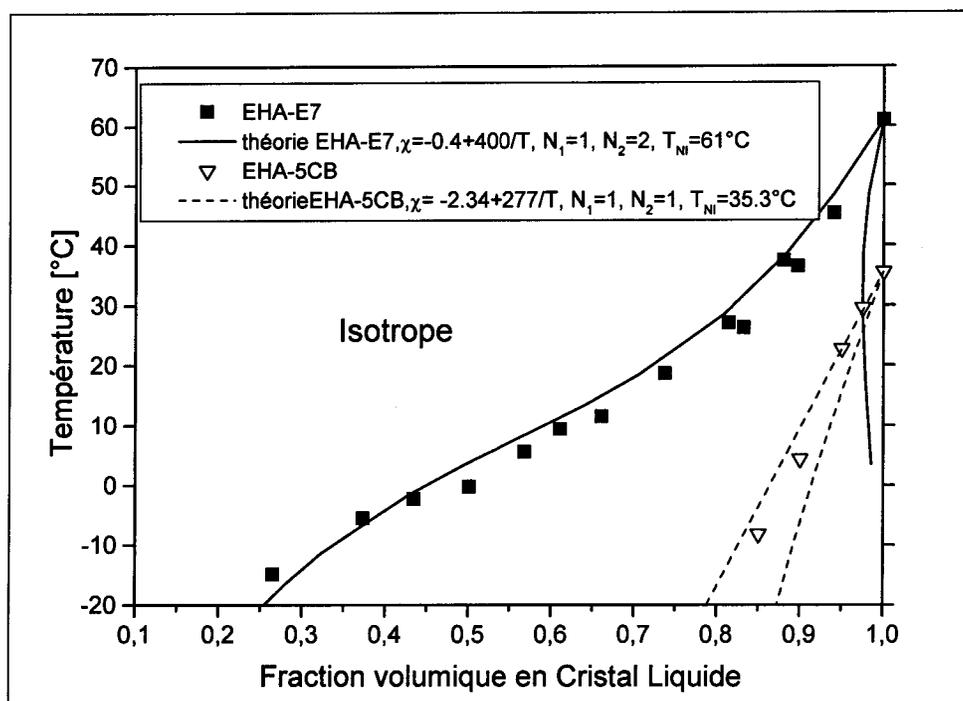


Figure I-2 : Diagramme de phase du système 2-EHA/5CB

Des calculs sont faits en utilisant le formalisme du chapitre I avec un choix judicieux des paramètres. On considère que pour le CL  $N_1 = 1$  tandis que le nombre d'unités répétitives pour 2-EHA/E7 est  $N_2 = 2$  et pour 2-EHA/5CB  $N_2 = 1$ . L'autre facteur important est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins [7] qui est lié à la température suivant l'équation  $\chi(T) = A + B/T$  où les constantes  $A$  et  $B$  montrent l'augmentation de la miscibilité du 2-EHA dans 5CB par rapport à 2-EHA dans E7. On constate ceci dans la figure I-3. Des difficultés ont été rencontrées pour des températures inférieures à 23°C où le 5CB montre une phase cristalline. C'est en partie la raison pour laquelle les résultats à basses températures de la figure sont légèrement moins précis que ceux des températures supérieures.

Les transitions de phases de la région (N+I) à la région nématique pure ne pourraient pas être distinguées. Effectivement, les difficultés dans la préparation des échantillons avec une teneur faible en monomère ne favorisent pas l'accès à ces transitions.

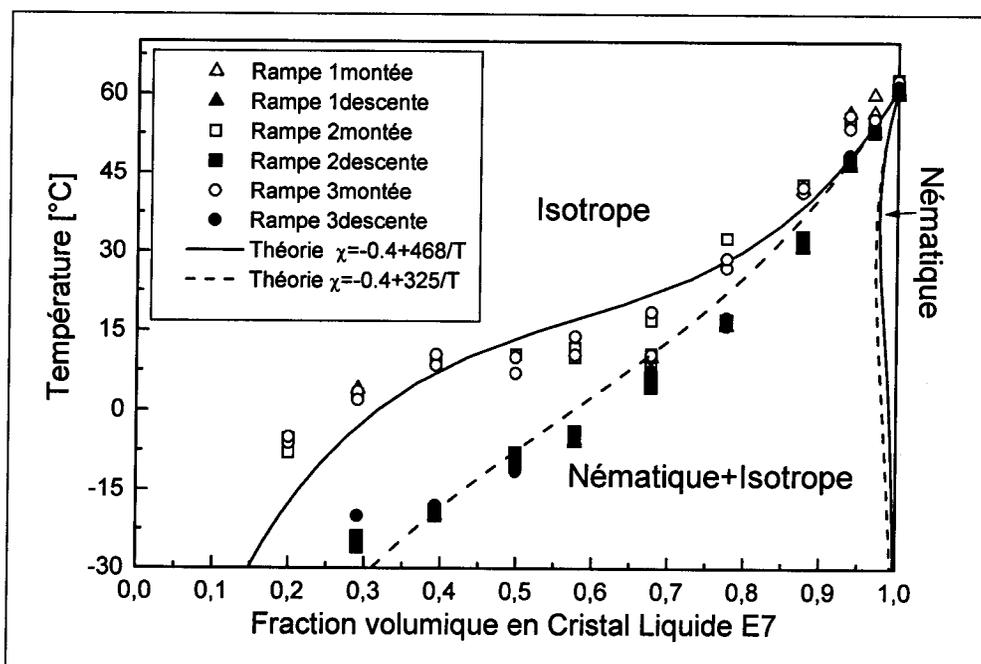


**Figure I-3:** Superposition des diagrammes de phase des systèmes 2-EHA/5CB et 2-EHA/E7

*b) Système TPGDA/CL non irradié*

La figure I-4 regroupe les diagrammes de phase expérimentaux montrant la température de transition de la région biphasé (N+I) vers la phase isotrope (I)  $T_{I \rightarrow N+I}$  lors du chauffage et la température de transition  $T_{N+I \rightarrow I}$  lors du refroidissement du système TPGDA/E7. Les deux séries de température de transition diminuent rapidement après l'ajout d'une petite quantité

TPGDA à E7. Pour des concentrations en polymère supérieures à 15% les deux séries de température s'écartent, l'allure de la courbe correspondant aux températures  $T_{I \rightarrow N+I}$  semble être plus raide que celle des températures de transition  $T_{N+I \rightarrow I}$ . A titre d'exemple, la  $T_{I \rightarrow N+I}$  passe de 61°C à -20°C lorsque la concentration en CL passe de 1 à 0,4 tandis que la  $T_{N+I \rightarrow I}$  descend jusqu'à 10°C seulement, ce qui représente un décalage 30°C entre les deux transitions. Ce comportement peut vraisemblablement être lié au fait que la vitesse des rampes est trop élevée et, par conséquent, l'état d'équilibre n'est pas encore atteint. Cette figure montre aussi les courbes théoriques obtenues par le formalisme cité précédemment et en utilisant deux expressions de  $\chi(T)=A+B/T$  où A et B sont des paramètres ajustables. Le changement du paramètre B seulement a permis de parvenir à une bonne corrélation entre la théorie et les résultats expérimentaux obtenus lors du chauffage et du refroidissement



**Figure I-4:** Diagrammes de phase du système TPGDA/E7 non irradié

A titre de comparaison, les figures I-5 et I-6 montrent les diagrammes de phase de deux mélanges monomères (TPGDA, 2-EHA)/E7 et (TPGDA, 2-EHA) / 5CB respectivement [8]. La tendance des diagrammes est semblable pour chacun des mélanges. Le système 2-EHA montre une miscibilité plus élevée avec le cristal liquide par rapport au mélange avec le monomère TPGDA; comme par exemple dans le cas du monomère avec le E7 et pour des concentrations en cristal liquide inférieures à 55% la température de transition de la phase

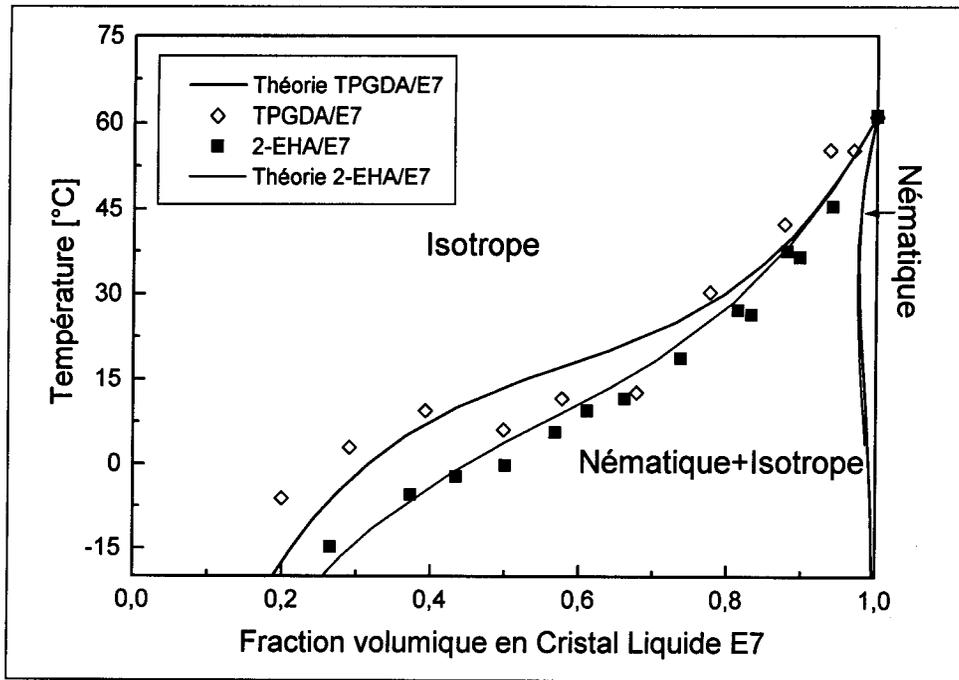


Figure I-5: Superposition des diagrammes de phase des systèmes 2-EHA/E7 et TPGDA/E7

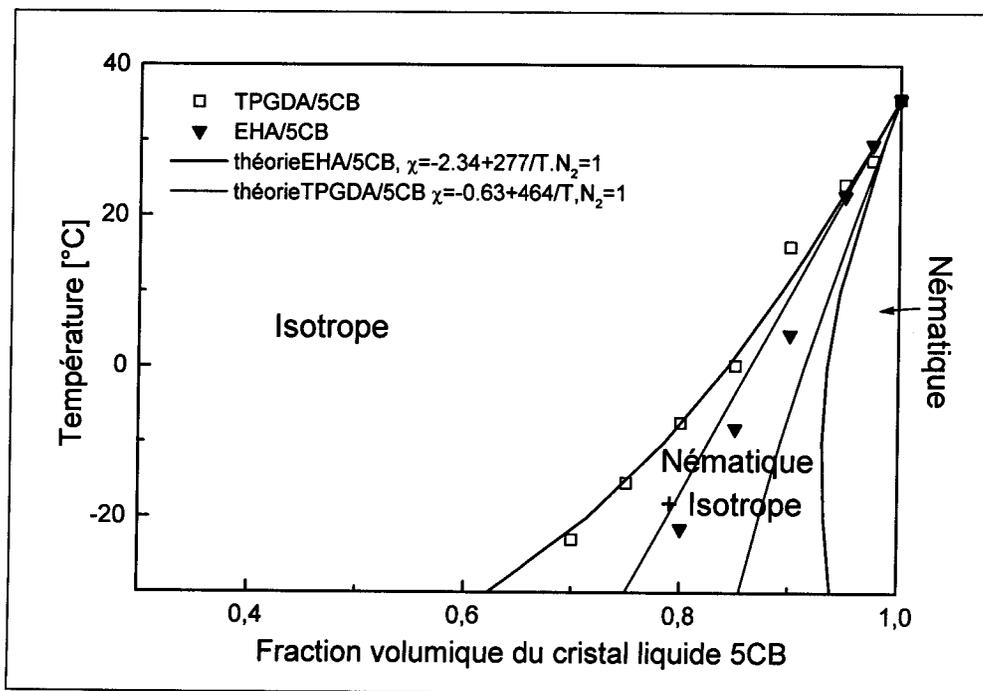


Figure I-6: Superposition des diagrammes de phase des systèmes 2-EHA/5CB et TPGDA/5CB

N+I vers I continue à descendre avec la même allure alors que pour le système avec le TPGDA elle diminue mais faiblement.

c) *Conclusion*

Les diagrammes de phases des systèmes monomères non irradiés /CL dépend crucialement du monomère et du cristal liquide étudiés. La température de transition de la phase N+I vers I du CL pur diminue brusquement après l'ajout d'une petite quantité de monomère. Dans le cas du E7, cette diminution est sensible à la nature du monomère seulement après une certaine concentration tandis que pour le 5CB cette chute de la température est significative après l'ajout d'une trace de monomère au cristal liquide.

1) **Systèmes polymériques linéaires**

a) *Systèmes PEHA/CL*

Le but de ce paragraphe est d'étudier l'influence de la méthode de préparation [9] sur le comportement des phases. En évaluant l'impact de la méthode de préparation sur le comportement de phase de ces systèmes, on sera en mesure de choisir les conditions appropriées à la préparation et concevoir des matériaux originaux avec une étendue d'applications. Deux méthodes de préparation sont adoptées. L'une est basée sur une combinaison de la séparation de phases induite par évaporation de solvant (SIPS) et de la séparation de phase induite thermiquement (TIPS) [10-15] en utilisant un cristal liquide (E7 ou 5CB) et un polymère commercial PEHA avec une masse molaire  $M_w=48,000\text{g/mol}$  et une polydispersité  $M_w/M_n = 3$ . L'autre méthode consiste à préparer des films par la technique de séparation de phases induite par polymérisation (PIPS) sous irradiation UV [10,11] à partir d'une solution homogène du monomère (2-ethylhexylacrylate) (EHA), du cristal liquide, et d'un photoamorceur le Darocur 1173. Les diagrammes de phases expérimentaux représentés sur les figures I-7 et I-8, sont établis par microscopie optique à lumière polarisée (MOP) et les résultats sont analysés par le modèle théorique [7,13,16]. Les diagrammes de phases de ces quatre systèmes à savoir 2-EHA/E7 irradié, 2-EHA/5CB irradié, PEHA/E7 et PEHA/5CB montrent, en dessous de la température de transition  $T_{NI}$  du cristal liquide, une région biphasique du type nématique+isotrope illustrée par le cliché I-1-a dont la texture du composite est formée d'inclusions de nématique réparties aléatoirement dans le matériau. Au dessus de la  $T_{NI}$ , on voit apparaître une région biphasique isotrope +isotrope montrée par le cliché I-1-b : effectivement, au dessus de la  $T_{NI}$  le cristal liquide passe à la phase isotrope, cependant le mélange n'est pas encore homogène. Au-delà d'une certaine température appelée température critique  $T_C$ , le mélange précurseur forme une seule phase homogène isotrope.



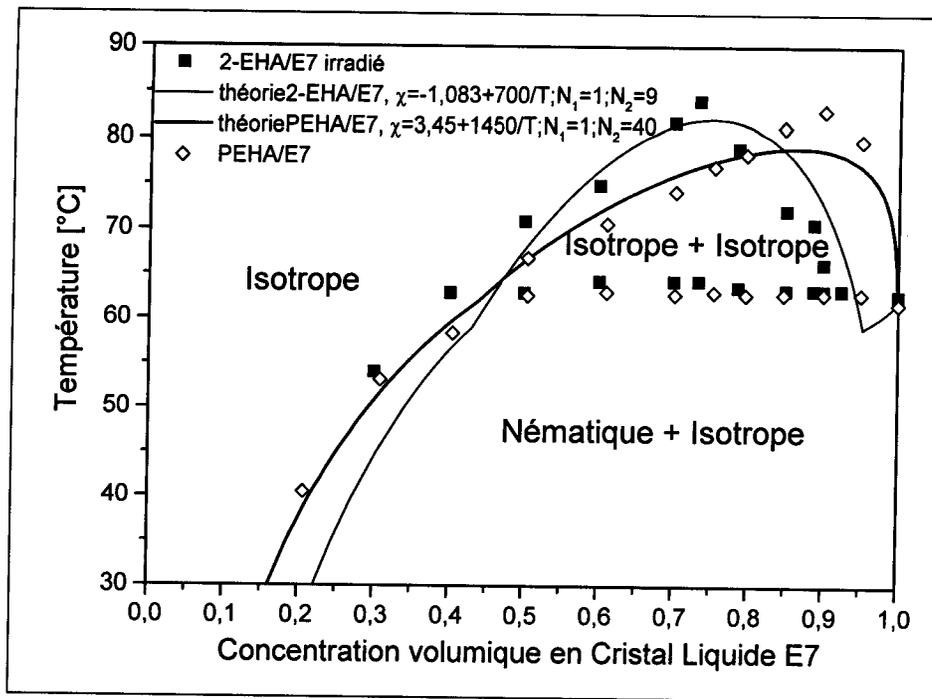


Figure I-7: Diagrammes de phases des systèmes 2-EHA/E7 irradié et PEHA/E7

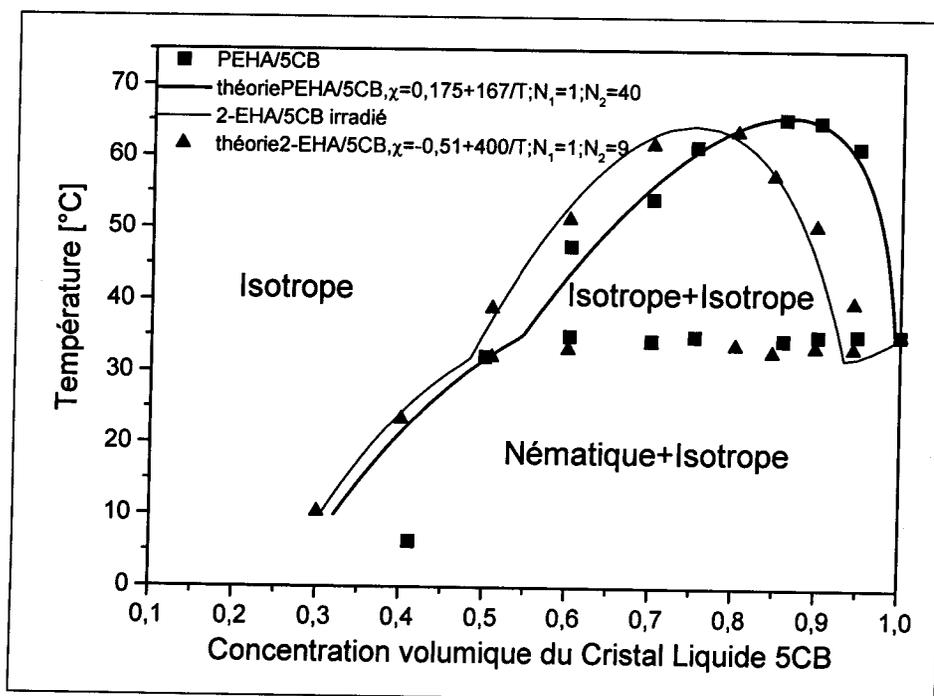
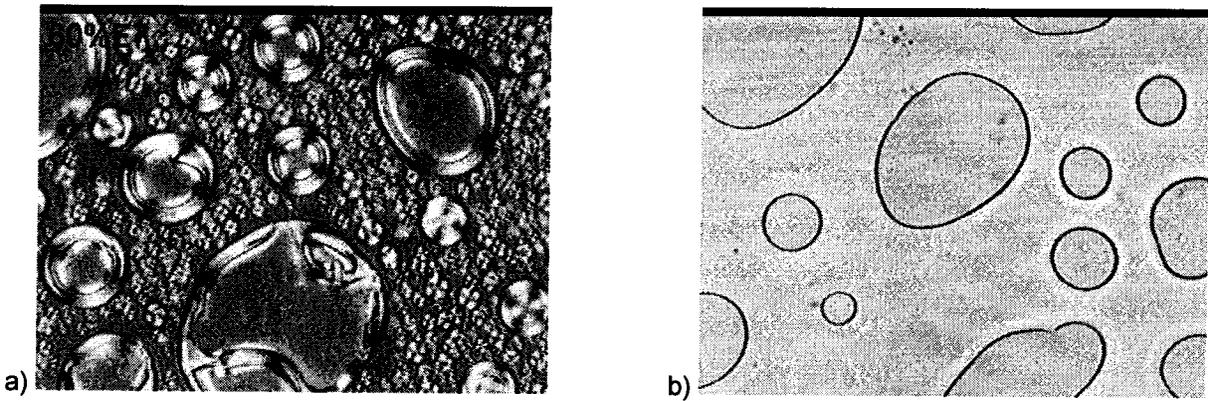


Figure I-8: Diagrammes de phases des systèmes 2-EHA/5CB irradié et PEHA/5CB



**Cliché I-1** : Clichés des différentes phases du système PEHA / E7 a) à  $T < T_{NI}$  ;  
b) à  $T > T_{NI}$

Les diagrammes des systèmes PIPS/UV et SIPS/TIPS se croisent à une certaine concentration. Ce phénomène peut vraisemblablement être lié à la dépendance de la concentration du cristal liquide avec le poids moléculaire du polymère obtenu par polymérisation. En effet, la masse molaire du polymère formé pendant la polymérisation pourrait changer en raison des changements des conditions de dilution du monomère dans les mélanges précurseurs. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures du poids moléculaire du polymère obtenu par le processus PIPS-UV [10,11], ont été effectuées par chromatographie par perméation de Gel (GPC) en fonction de la concentration initiale du CL. Les figures I-9 et I-10 montrent la variation du poids ( $M_w$ ) et de la moyenne en nombre ( $M_n$ ) en fonction de la concentration du cristal liquide. Pour de faibles concentrations en LC, c'est à dire en dessous de 30 % en poids  $M_w$  et  $M_n$ , demeurent constantes. Lorsque la concentration en CL excède 30 %, le poids moléculaire du polymère commence à diminuer. Ce comportement est plus prononcé aux concentrations élevées en CL. Par exemple à 80 % en poids de CL on a observé une valeur de  $M_w = 40.000$  g/mol qui signifie que le poids moléculaire a été réduit de plus de moitié. Le fait que le croisement mentionné ci-dessus a lieu approximativement à la concentration en CL où le poids moléculaire du polymère chute en dessous de  $M_w = 48000$ g/mol (c'est la masse du polymère commercial) n'est pas étonnant. En dessous de cette concentration en CL, le polymère obtenu par le processus PIPS/UV a une masse molaire plus élevée que le polymère commercial, par conséquent sa miscibilité avec le cristal liquide est plus basse. Ce comportement est inversé quand la concentration en CL dépasse cette limite. Dans ce cas, la masse molaire du polymère dans le système PIPS/UV est en dessous de  $M_w = 48000$ g/mol et sa miscibilité avec le CL est plus élevée que celle avec le polymère commercial.



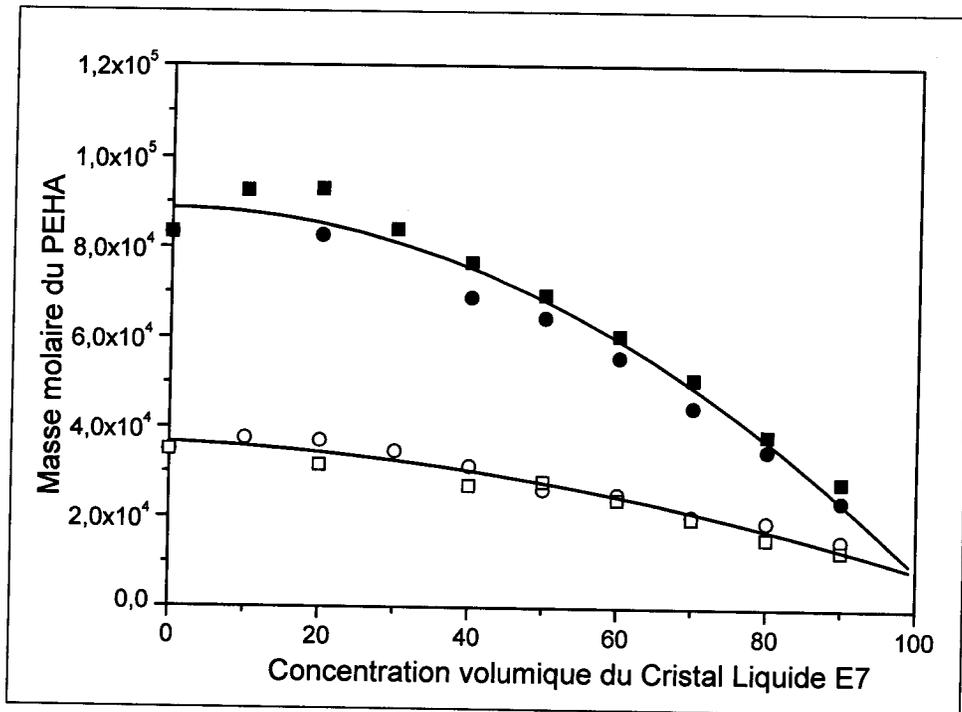


Figure I-9: Variation de la masse molaire du PEHA en fonction de la concentration du E7

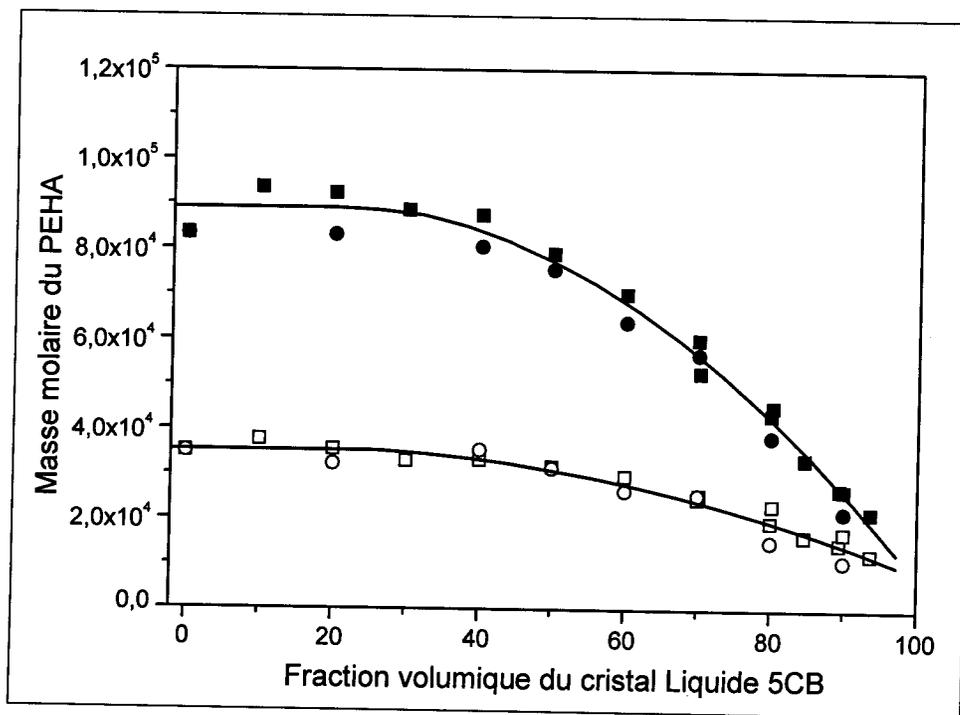


Figure I-10: Variation de la masse molaire du PEHA en fonction de la concentration du 5CB



***b) Conclusions***

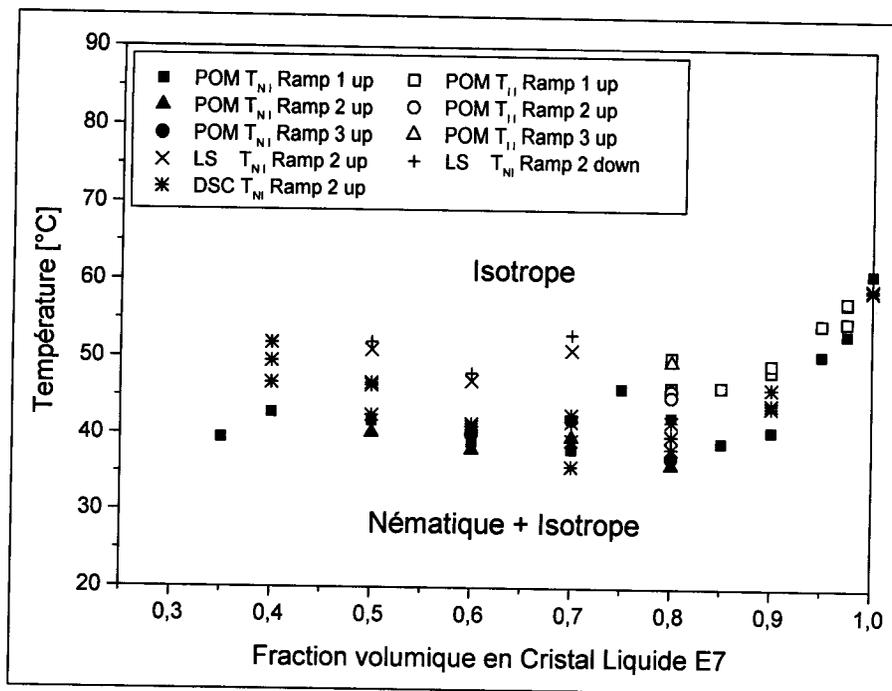
Les systèmes PEHA/E7 préparés par une combinaison des méthodes de SIPS/TIPS en utilisant un polymère de masse moléculaire fixe montrent des différences remarquables par rapport aux systèmes analogues élaborés par une combinaison des méthodes PIPS et irradiés au rayonnement UV. Dans le dernier cas, la masse molaire du polymère est déterminée par GPC et diminue avec la concentration en LC. Les diagrammes de phases de ces systèmes se croisent à la concentration où la masse de polymère du système de PIPS/UV est au-dessous de celle du polymère commercial. Les mélanges du polymère/LC étudiés dans ce paragraphe représentent les systèmes modèles pour analyser l'influence de la méthode de préparation sur le comportement de phases. Il serait intéressant de comparer les propriétés électro-optiques des systèmes SIPS et PIPS considérés, cependant les films correspondants dispersent faiblement la lumière [17] en raison du diamètre des gouttelettes compris entre 10 et 20  $\mu\text{m}$  dans la gamme de composition 40-60 % en poids du CL.

**3) Systèmes polymériques réticulés**

***a) Système TPGDA/E7***

La figure I-11 montre le diagramme de phases donnant la température en fonction de la composition pour le système TPGDA/E7 irradié sous EB, technique utilisée dans notre laboratoire pour différentes applications en particulier pour des films PDLC irradiés (cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère) [18-20, 11]. Ce diagramme est donné pour 3 rampes et pour différentes techniques telles que POM, DSC, et DDL. On constate une différence dans le comportement sous certaines conditions. Néanmoins, des tendances qualitatives semblables sont observées indépendamment des méthodes employées. Les résultats montrent une baisse significative de la température de la transition nématique vers l'isotrope pour des faibles concentrations en polymère. Au-dessus de 10% en polymère, la  $T_{NI}$  reste plus ou moins constante pour ensuite augmenter légèrement aux alentours de 50%. Lorsque la concentration en polymère dépasse 65%, la température de transition nématique/isotrope chute brusquement et l'observation de la température de transition  $N \rightarrow I$  devient plus difficile.





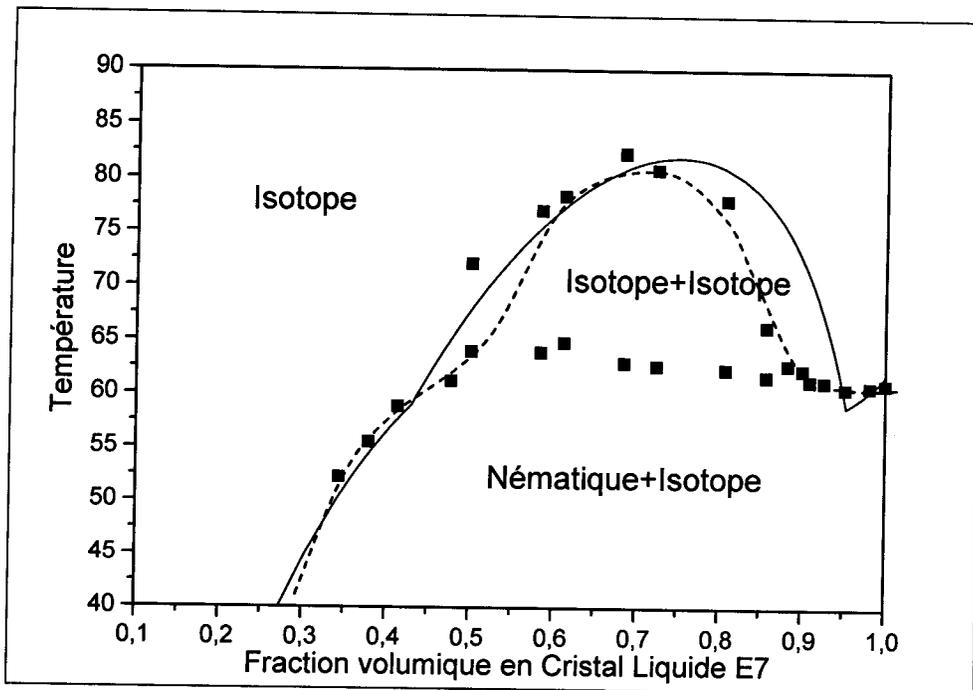
**Figure I-11** : Diagrammes de phase du système TPGDA/E7 irradié sous EB (dose 105 kGy). Les résultats sont obtenus par MOP, DSC et DDL.

On conclut que la température de transition de (N+I) à (I) dans le cas des échantillons irradiés varie faiblement avec la concentration du LC (La température varie à peu près entre 40 et 60°C avec la composition) comparativement aux systèmes non irradiés représentés sur la figure III-4 où cette variation est beaucoup plus grande (la T<sub>NI</sub> chute de plus de 100°C quand la concentration du TPGDA baisse à 30 % en poids).

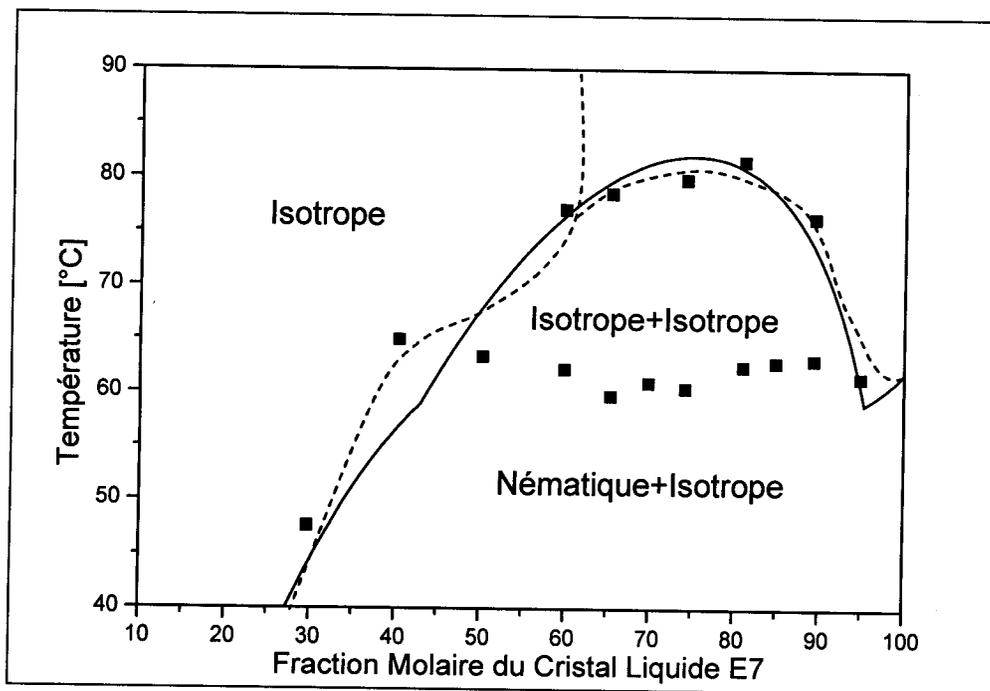
**b) Système 2-EHA-TPGDA/E7**

Cette partie est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats obtenus par la microscopie optique sur le mélange de deux monomères de fonctionnalité différente, avec le cristal liquide, le 2-EHA-TPGDA/E7 préparé par la méthode PIPS-UV citée précédemment, en présence du photoinitiateur (Darodur 1173). Le monomère difonctionnel est utilisé comme agent réticulant dans des proportions différentes.





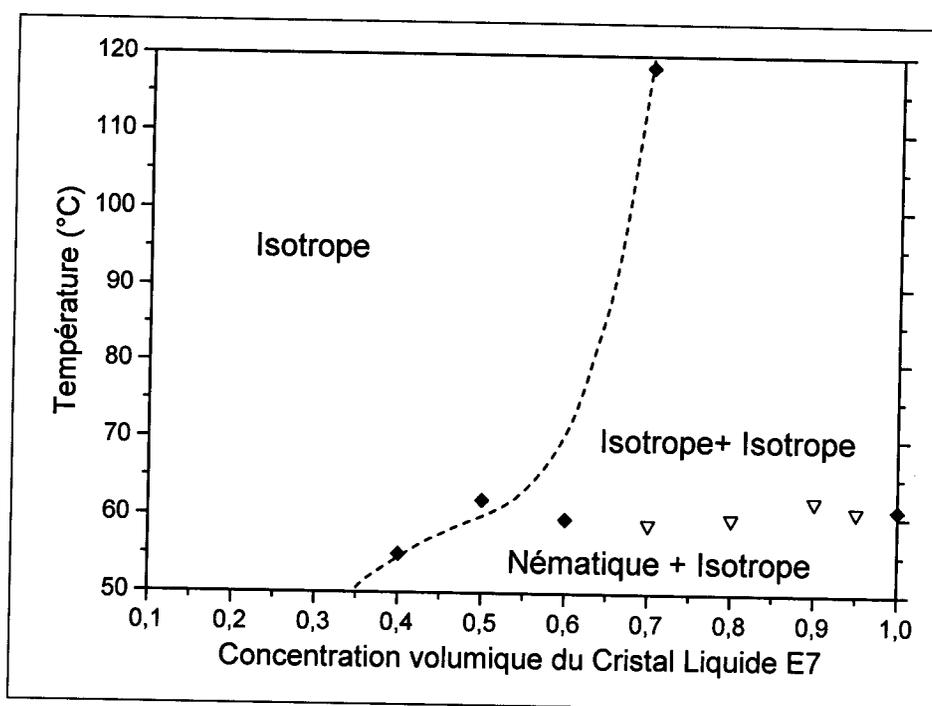
**Figure I-12:** Diagramme de phases du mélange 2-EHA-TPGDA (1%)/E7 (ligne continue : théorie du système linéaire 2-EHA/E7 irradié, tirets : guide pour les yeux)



**Figure I-13:** Diagramme de phases du mélange 2-EHA-TPGDA (2,5%)/E7 (ligne continue : théorie du système linéaire 2-EHA/E7 irradié, tirets : guide pour les yeux)



Le diagramme de phase du mélange précurseur avec 1% de TPGDA reporté sur la figure I-12 montre que jusqu'à une concentration de 70% en CL celui-ci présente la même allure que le polymère 2-EHA/E7 linéaire. Au-delà de 70% en CL, le mélange des deux monomères semble présenter une miscibilité plus importante. Le diagramme de phase du mélange avec 2,5% de TPGDA représenté sur la figure I-13 indique que, pour des faibles concentrations en cristal liquide, le mélange précurseur se comporte comme un réseau réticulé et au-delà de 60% en CL le diagramme de phase prend l'allure de celui d'un polymère linéaire. Pour une concentration plus importante en agent réticulant 5%, l'allure du diagramme de phase illustré sur la figure III-14 montre que le mélange est bien réticulé, la température de transition de la région biphasique N+I vers I devient impossible à détecter.



**Figure I-14:** Diagramme de phases du mélange 2-EHA-TPGDA (5%)/E7 polymérisé / réticulé (tirets : guide pour les yeux).

### *c) Conclusions*

Les diagrammes de phases des systèmes 2-EHA-TPGDA/E7, montrent que la limite de formation d'un polymère linéaire dépend de la composition du système et du taux de l'agent réticulant. En effet, au-delà d'un taux en agent réticulant (TPGDA) de 2,5% et d'une concentration de 40% en mélange monomérique, il n'est plus possible d'obtenir un polymère linéaire, le système formé semble être réticulé.

## **II) Etude de la morphologie.**

L'analyse par microscope optique à lumière polarisée munie d'un système vidéo (qui est lui-même relié à un ordinateur) permet de révéler la morphologie des différents systèmes. Cette analyse a été réalisée en fonction de, la température, la composition en cristal liquide, la méthode de préparation et la nature des mélanges précurseurs.

Dans cette partie, les échantillons ont été préparés au préalable et suivant la même procédure utilisée dans l'étude des diagrammes de phase. Les différentes photos montrées dans cette section sont représentatives des nombreuses études réalisées.

### **1) Evolution de la morphologie en fonction de la composition**

Sur le cliché II-1, on a rassemblé les photos prises pour des échantillons du PEHA mélangé au cristal liquide lors d'une rampe de chauffage de  $1^\circ/\text{min}$ . Ce cliché donne la texture des composites après observation en polarisation (polariseur et analyseur croisés), cette observation donne une image de la lumière polarisée transmise par la structure anisotrope. Pour cette méthode, la diffusivité des inclusions nématiques intervient, ce qui augmente artificiellement leur diamètre. Le diamètre des gouttelettes de cristal liquide peut être associé à une couleur de biréfringence donnée. En effet, la taille de l'inclusion et le directeur du nématique ségrégué influent sur le trajet de la lumière, qui, diffusé, conduit à l'observation des différentes longueurs d'onde du visible.

Sur la partie gauche du cliché II-1, le cristal liquide est le 5CB et la composition varie de 40% à 90% en CL à une température constante  $T=20^\circ\text{C}$ . Les photos de droite correspondent au PEHA mélangé au E7 et elles ont été réalisées pour une composition allant de 60% à 95% en E7 et pour une température constante de  $25^\circ\text{C}$ . Toutes les photos ont été prises dans la région biphasique (N+I).

Après une vue de l'ensemble des images obtenues on remarque:

Pour les concentrations en CL inférieures à 70% : la plus grande partie des objets CL sont sous forme de gouttes et sont répartis de façon aléatoire sur toute la surface de l'échantillon.

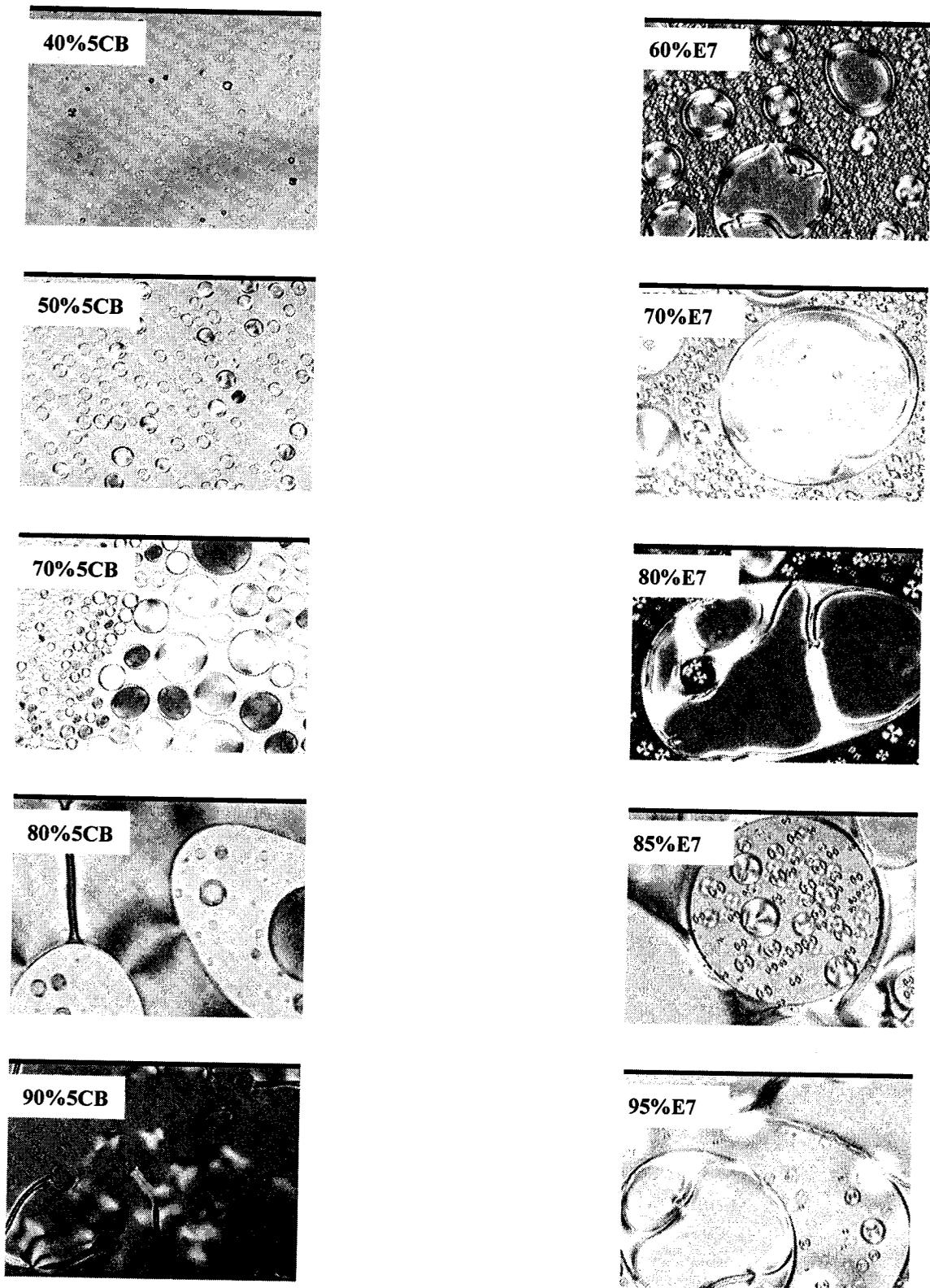
Les gouttes dans le cas du système avec le 5CB sont plus petites que dans le cas avec le E7.

Sans doute, le E7 est beaucoup moins soluble que le 5CB dans le PEHA.

Lorsque la concentration en CL augmente, les gouttes de ce dernier ont tendance à être moins nombreuses et plus grandes.



Caractérisation par Microscopie optique et Morphologie



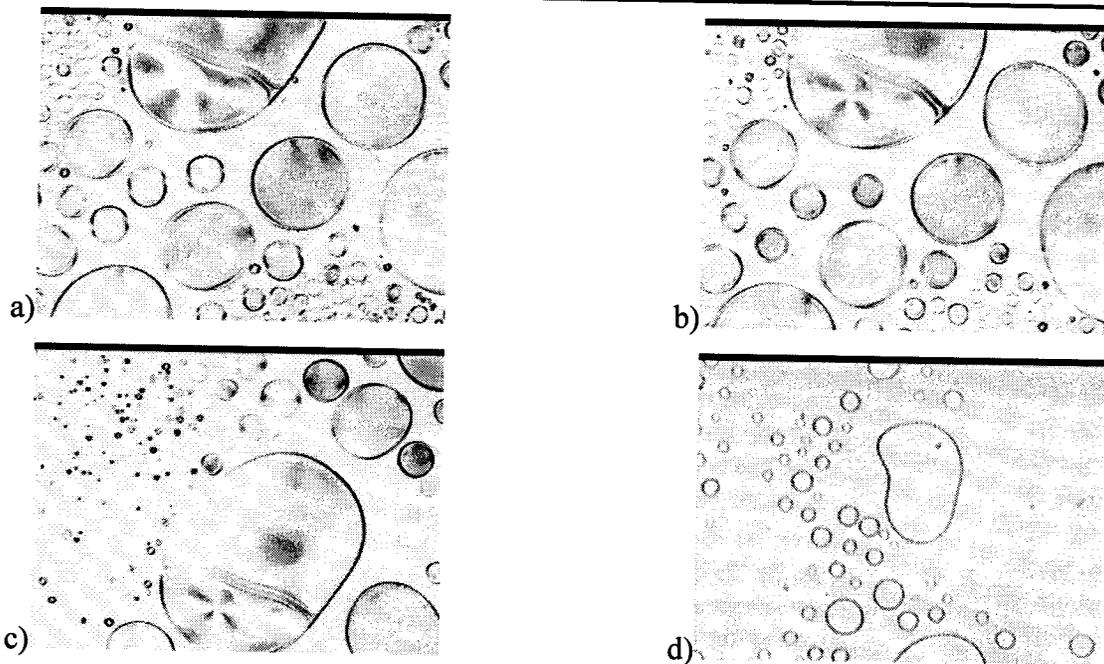
**Cliché II-1:** Morphologie des échantillons observés par microscopie optique en lumière polarisée (POM) pour différentes compositions en CL. Colonne de gauche: système PEHA / 5CB à  $T=20^{\circ}\text{C}$ , colonne de droite : système PEHA / E7 à  $T=25^{\circ}\text{C}$

A partir d'une certaine composition en CL qui est aux environs de 80% dans le cas du 5CB et de 85% dans le cas du E7, la texture est fortement biréfringente, avec des motifs de taille importante, cette évolution structurale conduit à une « morphologie inverse », la matrice polymère est sous forme de gouttelettes dispersées dans une phase continue de cristal liquide. Ce phénomène est dû probablement à l'augmentation exponentielle de la taille des gouttes de CL qui finiront par coalescer pour former des inclusions de tailles géantes.

## **2) Evolution de la morphologie en fonction de la température**

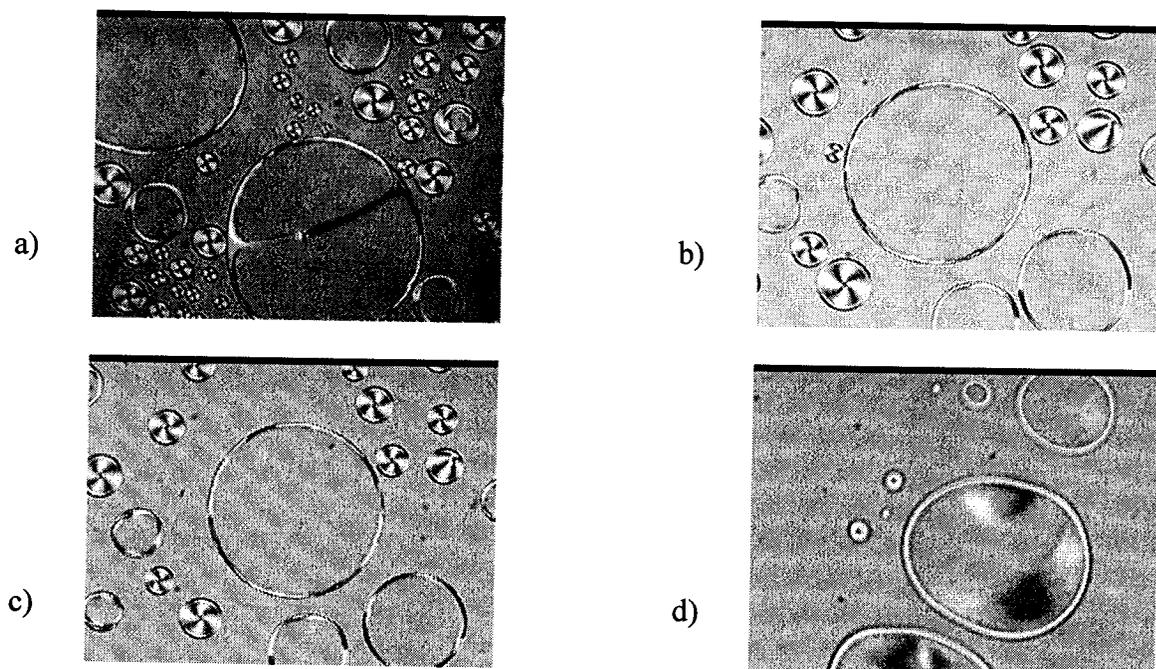
L'évolution de la morphologie en fonction de la température a été étudiée pour un ensemble des systèmes. Dans ce paragraphe nous avons considéré un système représentatif 2-EHA / CL élaboré par la méthode PIPS et pour une composition de 60% en CL. Le cliché II-2 montre la morphologie du mélange 2-EHA/5CB irradié à quatre températures différentes. Les clichés ont été pris lors d'un chauffage avec une rampe de 1°C/min. On constate sur ce cliché qu'au cours du chauffage de T=20°C (II-2-a) à T=30°C (II-2-c) en passant par T=25°C (II-2-b), une transformation est observée et se traduit par deux phénomènes concomitants : une partie des microgouttelettes (apparues à basse température) deviennent isotropes, alors que l'autre s'unifie pour former des inclusions de tailles supérieures. Ce comportement peut s'expliquer par un phénomène de séparation de phases qui s'opère en deux temps. La phase initialement isotrope comporte des microgouttelettes nématiques dont le nombre et la taille, ne sont pas suffisants pour que la démixtion soit perceptible macroscopiquement. Lors du chauffage, la coalescence entre les microgouttelettes et/ou la clarification de certaines d'autres conduisent à un système nettement biphasique macroscopiquement et observable aisément au microscopique. Lors du passage du système de T=30°C à T=40°C (cliché II-2-d), on observe une diminution de la taille des gouttelettes qui entraîne la disparition complète du nématique : il se forme alors la région biphasique de type (I+I).





**Cliché II-2:** Morphologie du système 2-EHA / 5CB irradié avec 60% en 5CB. a)  $T=20^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=25^{\circ}\text{C}$ , c)  $T=30^{\circ}\text{C}$  et d)  $T=40^{\circ}\text{C}$

La même évolution a été constatée pour le système 2-EHA / E7 irradié sous UV, cependant, la taille des domaines mésogènes, est plus importante. Le cliché II-3 regroupe les photomicrographies de ce système.



**Cliché II-3:** Morphologie du système 2-EHA / E7 irradié avec 60% en E7. a)  $T=25^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=35^{\circ}\text{C}$ , c)  $T=50^{\circ}\text{C}$  et d)  $T=60^{\circ}\text{C}$

**3) Evolution de la morphologie en fonction du taux d'agent réticulant TPGDA**

Dans cette section, nous avons analysé la morphologie des systèmes 2-EHA-TPGDA / E7 irradié en fonction du taux de TPGDA. Le cliché II-4 réuni les photos prises pour l'échantillon avec respectivement 0%, 1%, 2,5% et 5% de TPGDA en fonction de la composition en E7 (50, 70 et 80%). Les lignes, a) système 2-EHA-0%TPGDA / E7 irradié, b) système 2-EHA-1%TPGDA/E7 irradié, c) système 2-EHA-2,5%TPGDA/E7 irradié et d) système 2-EHA-5%TPGDA/E7 irradié.

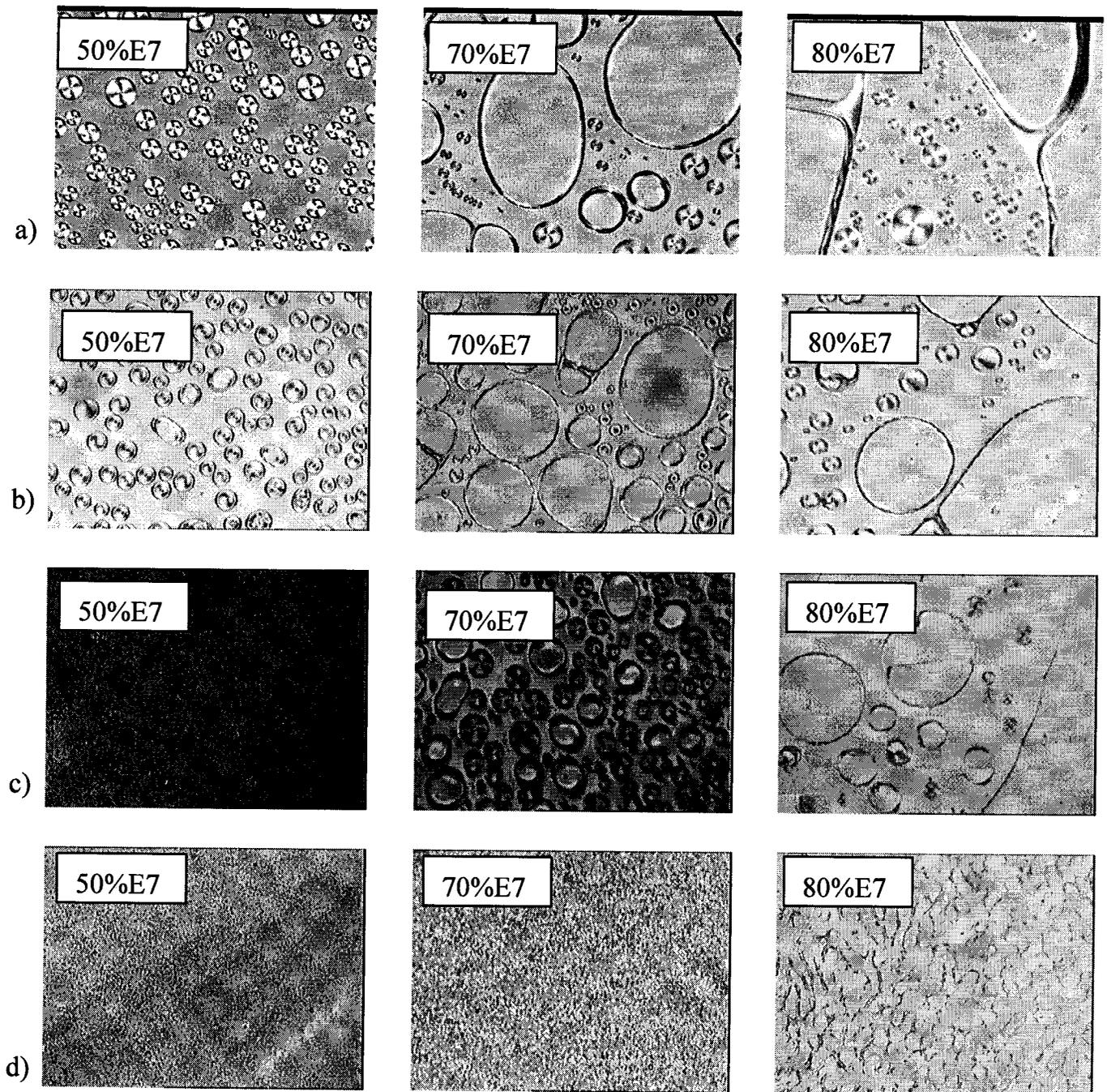
Après une vue globale de ces photos, on constate:

La texture des gouttelettes du système 2-EHA-1%TPGDA / E7 (cliché II-4 ligne b) est identique à celle obtenue pour les système 2-EHA-0%TPGDA / E7 (cliché II-4 ligne a), et correspond à une texture caractéristique d'un polymère linéaire.

Pour une concentration plus élevée en TPGDA (2,5%) (cliché II-4 ligne c) on constate que : pour, des concentrations élevée en mélange monomérique, le système est réticulée et présente une texture nommée « classique », elle se caractérise microscopiquement par une multitude de points biréfringents, attribuables à des microgouttelettes de cristal liquide, mais dont la morphologie ne peut-être déterminée en raison de leurs petites tailles et de leurs multiples superpositions dues à l'épaisseur du film. A partir de 70% en E7, la morphologie laisse supposer que le système formé est soit un réseau lâche soit un polymère linéaire.

Pour des concentrations encore plus élevées en TPGDA (5%), la morphologie montre bien que le système formé est un réseau assez dense et ceci quelle que soit la concentration du cristal liquide.

Caractérisation par Microscopie optique et Morphologie



**Cliché II-4:** Morphologie du système 2-EHA -x% TPGDA/ E7 irradié à T=25°C a) x=0, b)x=1, c) x=2,5 et d) x=5

### Références Chapitre IV

1. T. Bouchaour, F. Benmouna, L. Leclercq, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, *U. Maschke Liq. Cryst.*, **27**, 413 (2000).
2. F. Benmouna, A. Daoudi, F. Roussel, J.-M. Buisine, X. Coqueret, U. Maschke, a) *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **37**, 1841 (1999) and b) *Macromolecules* **33**, 960 (2000).
3. T. Bouchaour, F. Benmouna, F. Roussel, J.-M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Polymer* **42**, 1663-1667 (2001).
4. C. Shen, T. Kyu, *J. Chem. Phys.* **102**, 556 (1995).
5. F. Roussel, J.-M. Buisine, U. Maschke, X. Coqueret, F. Benmouna, *Phys. Rev. E* **F**.
6. Maschke U, Roussel F, Benmouna F, Daoudi A, Buisine JM, Coqueret X, Benmouna M, *Mol Cryst Liq Cryst*, accepted for publication.
7. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (1965).
8. Roussel F, Maschke U, Buisine JM, Coqueret X, Benmouna F, *Phys Rev E* **2000**, **62**, 2310-2316.
9. S. Kara Slimane, F. Benmouna, F. Roussel, J.-M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, and U. Maschke, *Macromolecules* **36**, 3443-3345 (2003).
10. Drzaic, P. S. *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific: Singapore, 1995.
11. Doane, J. W. *Polymer Dispersed Liquid Crystal Displays*, In: *Liquid Crystals: Their Applications and Uses*, Bahadur B. Ed.; World Scientific: Singapore, 1990.
12. Shen, C.; Kyu, T. *J. Chem. Phys.* 1995, **102**, 556-562.
13. Roussel, F.; Maschke, U.; Buisine, J.-M.; Coqueret, X.; Benmouna, F. *Phys. Rev. E*, **62**, 2310-2316 (2000)
14. Bouchaour, T.; Benmouna, F.; Roussel, F.; Buisine, J.-M.; Coqueret X.; Benmouna, M.; Maschke, U. *Polymer*, **42**, 1663-1667 (2001)



15. Benmouna, F.; Daoudi, A.; Roussel, F.; Leclercq, L.; Buisine, J.-M.; Coqueret, X.; Benmouna, M.; Ewen, B.; Maschke, U. *Macromolecules* **33**, 960-967 (2000)
16. a) Maier W, Saupe A, *Z Naturforschung* 1959;14a:882-889; b) Maier W, Saupe A, *Z Naturforschung* 1960;15a:287-295.
17. F. Roussel, U. Maschke, J.-M. Buisine, X. Coqueret, F. Benmouna, *Phys Rev E* **62**, 2310 (2000).
18. A. Olivier, T. Pakula, A. Best, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, article published in this series.
19. U. Maschke, A. Traisnel, J.-D. Turgis, X. Coqueret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **299**, 371 (1997).
20. U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 1547 (1995).

CHAPITRE IV

*CARACTERISATION*

*APPROFONDIE*



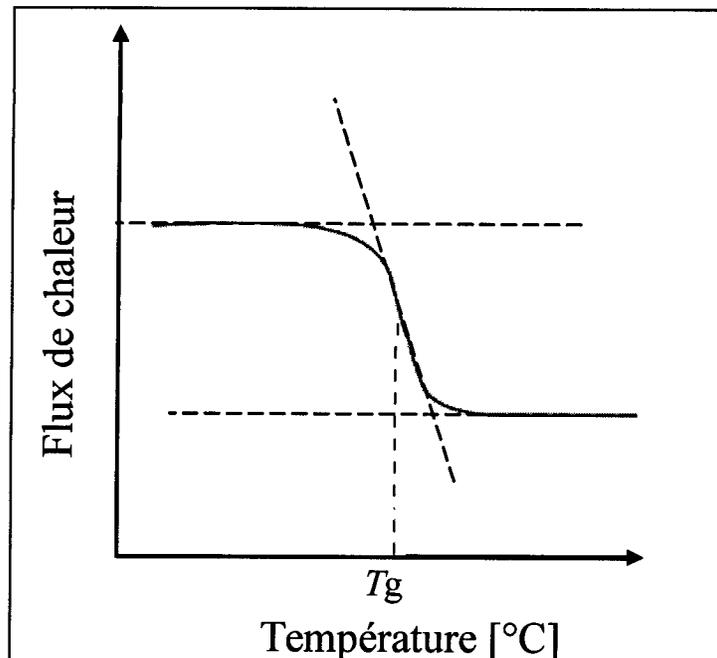
## I) Analyse Enthalpique Différentielle: DSC

Dans cette partie, les paramètres thermophysiques des constituants dans les mélanges sont discutés à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle. seuls les mélanges contenant le cristal liquide E7, ont été étudiés. Les systèmes contenant le 5CB ont montré une cristallisation lors des rampes à la montée ceci compromet l'exactitude des résultats. Par conséquent, l'analyse de ces systèmes n'a pu être réalisée.

Cette étude va nous permettre, dans un premier temps, de décrire puis d'exploiter les thermogrammes des systèmes TPGDA / E7 et PEHA / E7. Nous analyserons successivement les températures des différentes transitions et l'évolution de l'enthalpie de la transition nématique-isotrope du CL. Nous calculerons également la proportion de cristal liquide ségréguée sous forme de gouttelettes dans la matrice polymère.

Les polymères semi-cristallins et surtout les polymères amorphes présentent une transition vitreuse dont l'abréviation est  $T_g$  (transition de la phase amorphe correspondant au passage de l'état solide vitreux à basse température à l'état solide non rigide ou caoutchoutique à température élevée). Certains polymères sont utilisés au-dessus de leur température de transition vitreuse, certains au-dessous. Les plastiques durs comme le polystyrène et le polyméthacrylate de méthyle sont utilisés au-dessous de leur température de transition vitreuse; ils sont à l'état vitreux. Leurs  $T_g$  sont bien au-dessus de la température ambiante, de l'ordre de 100 °C. Les caoutchoucs élastomères comme le polyisoprène et le polyisobutylène, sont utilisés au-dessus de leur température de transition vitreuse, c'est-à-dire à l'état caoutchouteux et ils sont mous et flexibles. Par une mesure DSC, la température de transition vitreuse peut être déterminée. Effectivement, en chauffant un polymère et après une certaine température, il y a augmentation de la capacité calorifique du polymère. En d'autres termes, le polymère franchit à cet instant, la température de transition vitreuse. La  $T_g$  se traduit par un décrochement de la ligne de base (figure I-1) correspondant à un saut de la capacité calorifique du matériau.





**Figure I-1 :** Flux de chaleur en fonction de la température

Le flux de chaleur est la vitesse de chauffe et correspond à l'augmentation de la température par unité de temps :

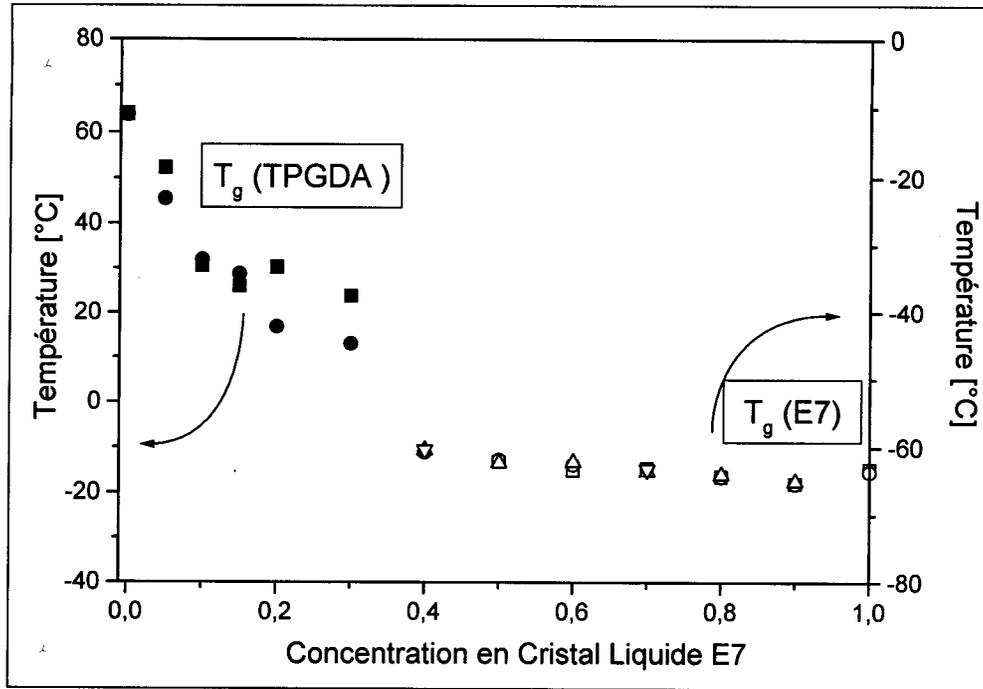
$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur}$$

Pour un cristal liquide, cette technique permet de mesurer les températures de transition de phases, de déterminer l'enthalpie de transition nématique-isotrope ( $\Delta H_{NI}$ ) qui doit être suffisamment élevée pour être décelée. Elle se traduit dans le thermogramme par un pic endothermique ou exothermique selon le cycle et dont l'aire correspond à l'énergie de la transition de phases.

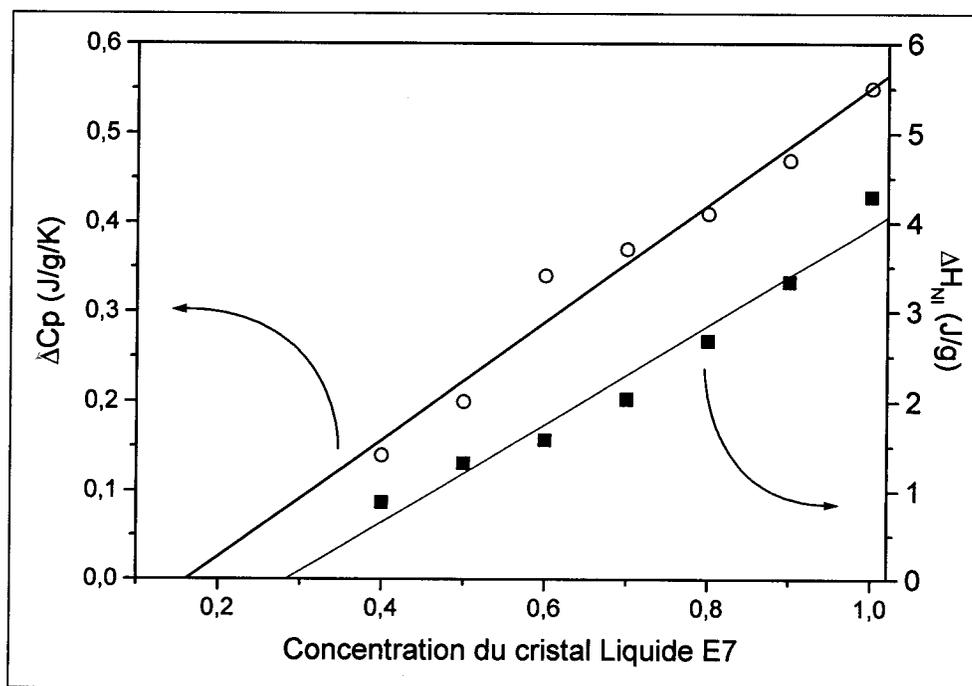
### **1) Système TPGDA/E7**

La figure I-2 montre la variation de la température de transition vitreuse de la matrice polymère TPGDA et du CL E7 en fonction de la concentration. Tandis que la  $T_g$  du CL, demeure pratiquement inchangée, la  $T_g$  du polymère subit une diminution sensible indiquant un effet de plastification [1] important.



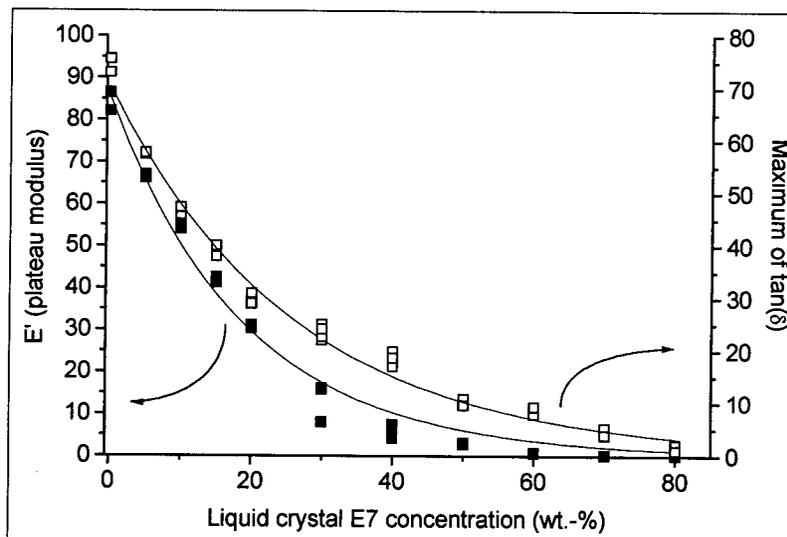


**Figure I-2:** Températures de transition vitreuse du polymère TPGDA et du E7 en fonction de la concentration en fraction massique du CL.



**Figure I-3:** Enthalpie de transition  $\Delta H_{NI}$  et la capacité calorifique  $\Delta C_p$  en fonction de la concentration en fraction massique du CL pour le système TPGDA/E7 irradié sous rayonnement EB.

La figure I-3 illustre l'enthalpie de transition  $\Delta H_{NI}$  (carrés pleins) de la température de transition nématique  $\rightarrow$  isotrope en fonction de la concentration du LC. Cette figure montre également la variation de la capacité calorifique  $\Delta C_P$  (cercles ouverts) en fonction de la concentration du LC. Le  $\Delta H_{NI}$  est une mesure directe de l'enthalpie de transition de la température de transition nématique-isotrope tandis que la capacité calorifique  $\Delta C_P$  est liée à la transition vitreuse du CL. Les limites de solubilité du cristal liquide dans la matrice polymère sont obtenues par la régression linéaire de ces données ( $\Delta C_P$  : 17%,  $\Delta H_{NI}$  : 28%) comme représenté sur La figure.I-3. La différence entre la température de transition vitreuse ( $T_g = -62^\circ\text{C}$ ) et la température de transition nématique-isotrope  $T_{NI}$  explique la solubilité



**Figure I-4** : Module du plateau  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la concentration en fraction massique du CL où  $\delta$  est l'angle de perte pour le système TPGDA/E7 irradié sous EB.

différente. D'autre part, nous trouvons une cohérence entre les résultats thermique et mécanique. La chute brusque du module du plateau et  $\tan \delta$  de l'angle avec la concentration du CL est une conséquence directe de l'effet de plastification [1]. Une illustration de ces résultats est donnée sur la figure I-4 où  $E'$  et  $\tan \delta$  sont montrés en fonction de la concentration. Ces quantités sont directement liées à  $T_g$  et leur diminution est évocatrice d'un effet de plastification fort.

## **2) Système PEHA/E7**

### a) *Thermogrammes*

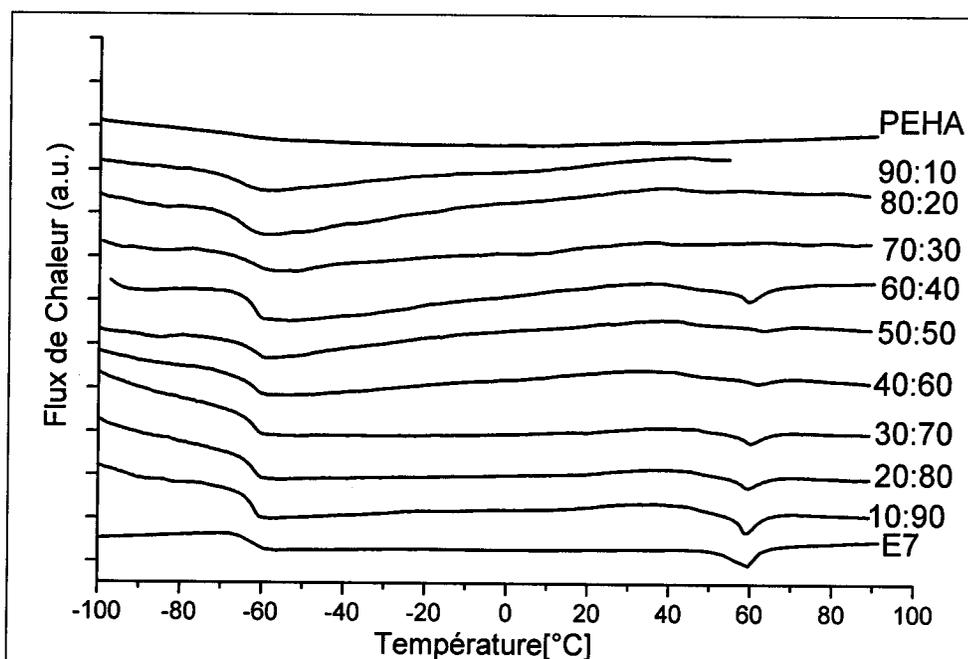
L'ensemble des thermogrammes obtenus pour les composites PEHA/E7 (0-100%) en fonction de la concentration est donné par la figure I-5. Les flux de chaleur indiqués sur cette figure



ont été au préalable normalisés par rapport aux masses des échantillons. La figure I-5 montre les thermogrammes AED de ce système dans toute la gamme de composition à partir du PEHA pur dans le mélange jusqu'au cristal liquide pur E7 avec un incrément en pourcentage massique de 10% couvrant ainsi un large intervalle de température dans lequel on peut distinguer sans ambiguïté les différentes transitions caractéristiques de tels mélanges.

Le PEHA présente une seule température de transition (transition vitreuse  $T_g$ ) tandis que le cristal liquide présente deux transitions : une transition vitreuse  $T_g$  et une transition nématique isotrope aux alentours de  $60^\circ\text{C}$ . Sur le thermogramme on distingue:

- Pour de faibles concentrations en CL jusqu'à 30%, la  $T_g$  à  $-64^\circ\text{C}$ . On constate l'absence de la  $T_{NI}$  du cristal liquide et ceci est en relation avec la solubilité limite du E7 dans la matrice
- Pour les mélanges avec plus de 30% en CL, la clarification des domaines ségrégués ( $T_{NI}$ ) dont le pic apparaît à  $60^\circ\text{C}$  et la température de transition vitreuse du E7 à  $-64.0^\circ\text{C}$ .



**Figure I-5:** Thermogramme du système PEHA/E7

b) *Températures de transition*

La figure I-6 met en évidence les transitions vitreuses du polymère  $T_{g_{matrice}}$  et du cristal liquide  $T_{g_{E7}}$  qui se superposent, effectivement le PEHA qui est un polymère thermoplastique et le E7 présentent une température de transition vitreuse à  $-67^\circ\text{C}$ . Sur cette figure, on constate que les  $T_g$  évoluent linéairement et restent presque constantes aux alentours des



valeurs correspondants au polymère pur et en même temps au cristal liquide pur quelle que soit la composition en CL ; ceci est dû probablement au faible effet de plastification et qui ne semble pas être détectable avec l'étude de la Tg.

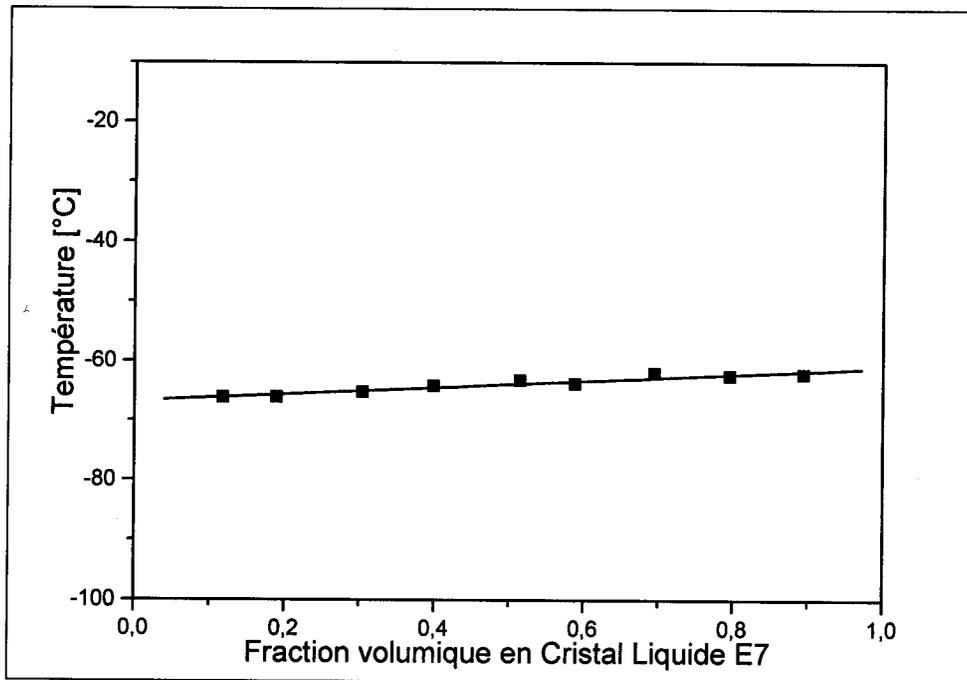
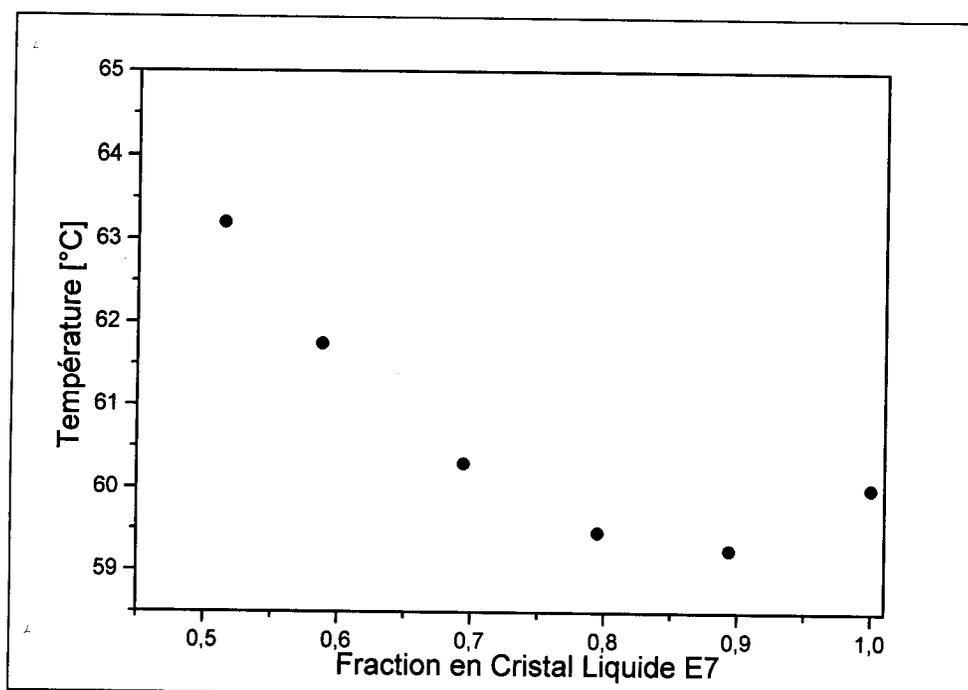


Figure I-6: Variation de Tg en fonction de la fraction volumique en CL

La figure I-7 représente l'évolution de la température de transition nématique-isotrope du E7 dans le mélange précurseur. On constate que la  $T_{NI}$  a tendance à augmenter lorsque la composition en CL diminue. Ce phénomène peut être attribué à la miscibilité préférentielle [2] du PEHA dans l'un des composants du E7. En effet, comme le CL E7 est un mélange eutectique de quatre cristaux liquides différents à savoir, 5CB, 7CB, 8OCB et 5CT dont la composition exacte figure dans le second chapitre, il est probable que chacun de ces quatre composés se mélange différemment avec le polymère. Actuellement, la quantification de cet effet sur des mélanges polyacrylates linéaires et de E7 fait l'objet d'une étude approfondie en utilisant principalement la chromatographie HPLC [2]





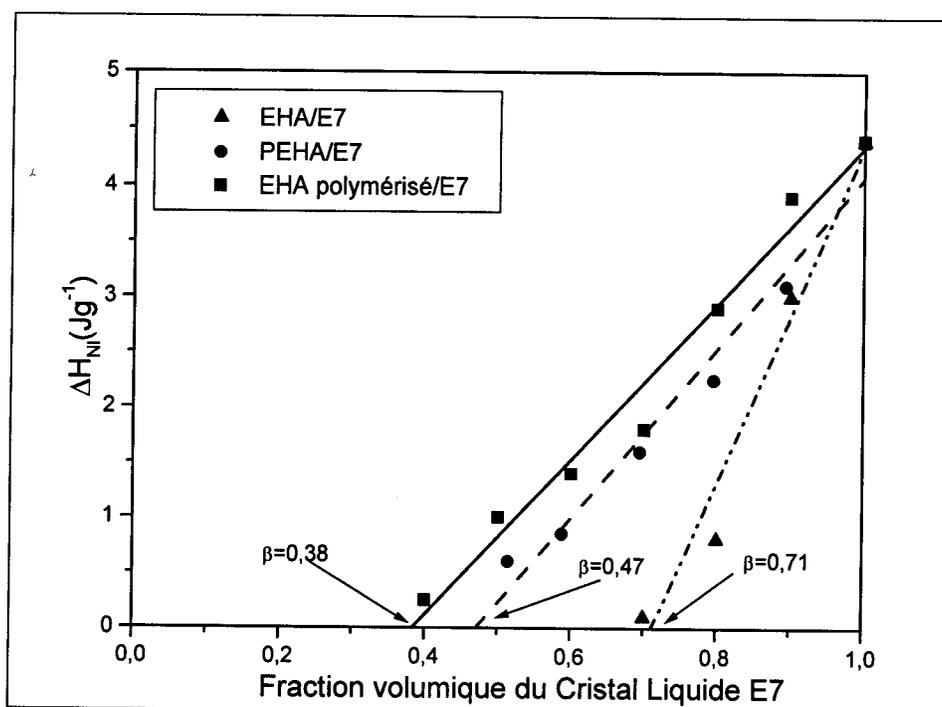
**Figure I-7:** Variation de  $T_{NI}$  du E7 en fonction de la fraction volumique en CL

*c) Enthalpie libre de la transition nématique-isotrope*

Les valeurs des enthalpies qui seront utilisées dans les graphes et calculs suivants, correspondent aux aires des pics de transition qui ont été normalisées au préalable (logiciel) par rapport à la masse de l'échantillon.

Afin de donner davantage de caractéristiques thermodynamiques des trois systèmes décrits précédemment 2-EHA/E7, 2-EHA polymérisé/E7 PEHA/E7, nous présentons sur la figure I-8 la variation de l'enthalpie  $\Delta H_M$ , déterminée à la transition nématique-isotrope de la phase cristal liquide, pour plusieurs pourcentages massiques du E7 mélangé dans chaque cas au polymère.





**Figure I-8:** Enthalpie libre  $\Delta H_{NI}$  de la transition nématique - isotrope pour le systèmes 2-EHA / E7, 2-EHA polymérisé / E7 et PEHA / E7

G. W. Smith [3,4] a montré que  $\Delta H_{NI}(\phi_{CL})$  peut être une fonction linéaire de la fraction volumique du CL définie par :

$$\delta = \frac{\Delta H_{NI}(\phi_{CL})}{\Delta H_{NI}(\phi_{CL} = 1)} = \frac{(\phi_{CL} - \beta)}{(1 - \beta)} \quad (IV-1)$$

Dans cette équation,  $\phi_{CL} > \beta$  sinon  $\delta=0$ . La quantité  $\beta$  correspond à la solubilité limite du CL dans le polymère à la température  $T_{NI}$  et sa valeur est déterminée pour  $\delta=0$ , c'est-à-dire par la lecture directe de  $\phi_{CL}$  à l'intersection entre la droite  $\Delta H_{NI}(\phi_{CL}) = f(\phi_{CL})$  et l'axe des abscisses. L'expression (IV.1) est basée sur les conditions suivantes :

- Le polymère et la fraction de cristal liquide dissoute dans celui-ci ne contribuent pas à l'enthalpie libre de la transition nématique-isotrope.
- Les densités du polymère et du cristal liquide sont semblables.
- Les cristaux liquides à l'intérieur des domaines nématiques montrent les mêmes propriétés thermophysiques que dans la phase pure.
- La température de la transition nématique-isotrope est constante quelle que soit la fraction volumique du CL et, elle n'est, pas influencée, par la présence du polymère dans les domaines nématiques.

Sur la figure I-8, on constate que  $\Delta H_{NI}$  augmente linéairement avec la concentration en CL indépendamment de la nature du polymère : le modèle (IV-1) est vérifié. Lorsque le E7 est mélangé au 2-EHA polymérisé (carrés) et au PEHA (cercles), les courbes représentant les deux masses  $M_w=77000\text{g/mol}$  (trait plein) et  $M_w=48000\text{g/mol}$  (tirets) évoluent parallèlement et interceptent l'axe des abscisses aux valeurs de la composition en CL  $\varphi_{CL} = 0,38$  et  $\varphi_{CL} = 0,47$  respectivement qui selon le modèle de Smith correspond à la solubilité limite  $\beta$ . Cette solubilité limite chute de 0,1 lorsque la masse molaire du polymère est réduite d'un facteur de 1,6. L'augmentation de  $\Delta H_{NI}$  avec la concentration du CL devient plus abrupte quand le monomère 2-EHA est utilisé. Dans ce cas, la valeur de  $\beta$  lue sur l'axe des compositions atteint la valeur de 0,71. Ce résultat peut en partie trouver son explication par le fait que les interactions sont élevées entre le monomère et une petite molécule, dont l'effet est assimilable à celui d'un solvant.

*d) Calcul de la fraction de cristal liquide ségréguée*

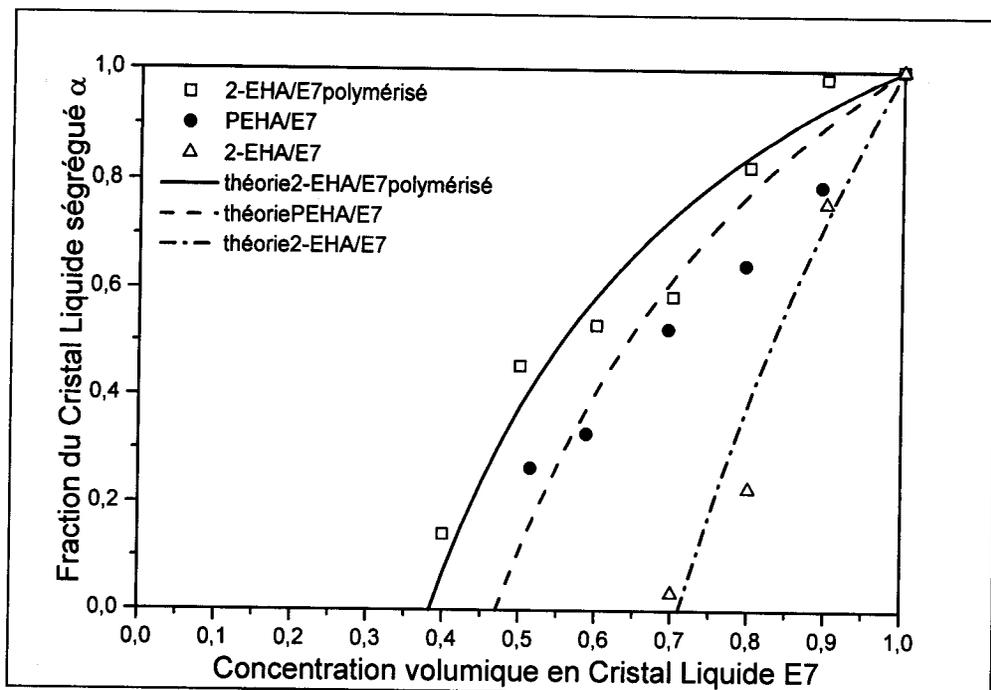
Une autre grandeur intéressante et abordable par l'AED est la valeur de la fraction de cristal liquide  $\alpha$  ségréguée sous forme de gouttelettes dans les composites polymères / cristaux liquides.

Le calcul de  $\alpha$  est également basé sur l'hypothèse que seule la fraction de cristal liquide ségréguée sous forme de gouttelettes va participer à la transition nématique-isotrope. On suppose que les molécules de cristal liquide dissoutes dans le polymère n'ont pas la possibilité de s'organiser entre elles pour former une phase ordonnée. Sachant que nos mesures AED sur plusieurs échantillons de E7 pur ont fourni la valeur moyenne de l'enthalpie  $\Delta H_{NI}=4,4\text{J/g}$  à la transition nématique-isotrope, on attend pour une ségrégation complète du CL dans un échantillon ayant une composition  $\varphi_{CL}$ , une endothermie de clarification égale à  $4,4 * \varphi_{CL}$ . Ainsi, les valeurs de la fraction  $\alpha$  sont déterminées de façon classique, c'est-à-dire en divisant la valeur de l'enthalpie mesurée sur le thermogramme par la quantité  $4,4 * \varphi_{CL}$  selon :

$$\alpha = \frac{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})}{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL} = 1) * \varphi_{CL}} = \frac{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})}{4,4 * \varphi_{CL}} \quad \text{(IV-2)}$$

Remarque : à la base, la fraction ségréguée  $\alpha$  est définie [5] par le rapport entre la masse du CL dans les domaines nématiques  $m_{CL}^D$  et la masse du CL présent dans tout le mélange  $m_{CL}$  :

$$\alpha = \frac{m_{CL}^D}{m_{CL}} \quad \text{(IV-3)}$$



**Figure I-9** : Evolution de la fraction du cristal liquide ségrégué : théoriques (trait) , expérimentales (symbole )

Les symboles sur la figure I-9 représentent la fraction ségréguée du E7  $\alpha$  dans chaque polymère, obtenue en utilisant l'expression (IV-2) en fonction du pourcentage massique qui a été assimilé à la fraction volumique  $\phi_{CL}$ . Par rapport à la figure IV-21, les données et les courbes du graphe fournissent directement la quantité de CL dans les domaines nématiques et informent de l'augmentation de cette quantité avec la nature et la masse du polymère. La condition d'utilisation de l'équation (IV-2)  $\Delta H_{NI}(\phi_{CL}) \leq \Delta H_{NI}(\phi_{CL} = 1)$  interdit à  $\alpha$  de prendre des valeurs supérieures à 1. L'allure de ces courbes confirme ce qui a été déduit auparavant à savoir une plus grande miscibilité du monomère dans le E7 par rapport au polymère correspondant dans le même cristal liquide, ainsi qu'une miscibilité proche pour les systèmes 2-EHA polymérisé et le PEHA à la température de transition  $T_{NI}$  (figure IV-7). Sur cette figure, les fractions expérimentales aux pourcentages élevés en mésogène s'écartent légèrement de leurs homologues théoriques ; ce résultat confirme que la mésophase dissout une proportion importante d'impuretés résiduelle quand elle est très majoritaire ; effectivement, afin d'atteindre une fraction importante de cristal liquide ségrégué, il est primordial que la proportion de mésogène dans la formulation soit très majoritaire.

*e) Conclusion.*

Cette analyse nous a fourni des informations importantes sur nos systèmes.

Les tendances que nous avons mentionnées dans le paragraphe «microscopie optique» à propos de la miscibilité entre le CL et les différents polymères ont été à nouveau retrouvées dans une analyse approfondie de l'enthalpie libre de la transition nématique-isotrope.

La caractérisation par analyse enthalpique différentielle a confirmé une caractéristique thermophysique importante qui est la solubilité préférentielle.

En plus, à partir du modèle de Smith, la solubilité limite du E7 a pu être précisément déterminée dans les polymères et a été estimée à :

- $\beta=38\%$  de E7 dans le 2-EHA irradié
- $\beta=47\%$  de E7 dans le PEHA
- $\beta=71\%$  de E7 dans le 2-EHA

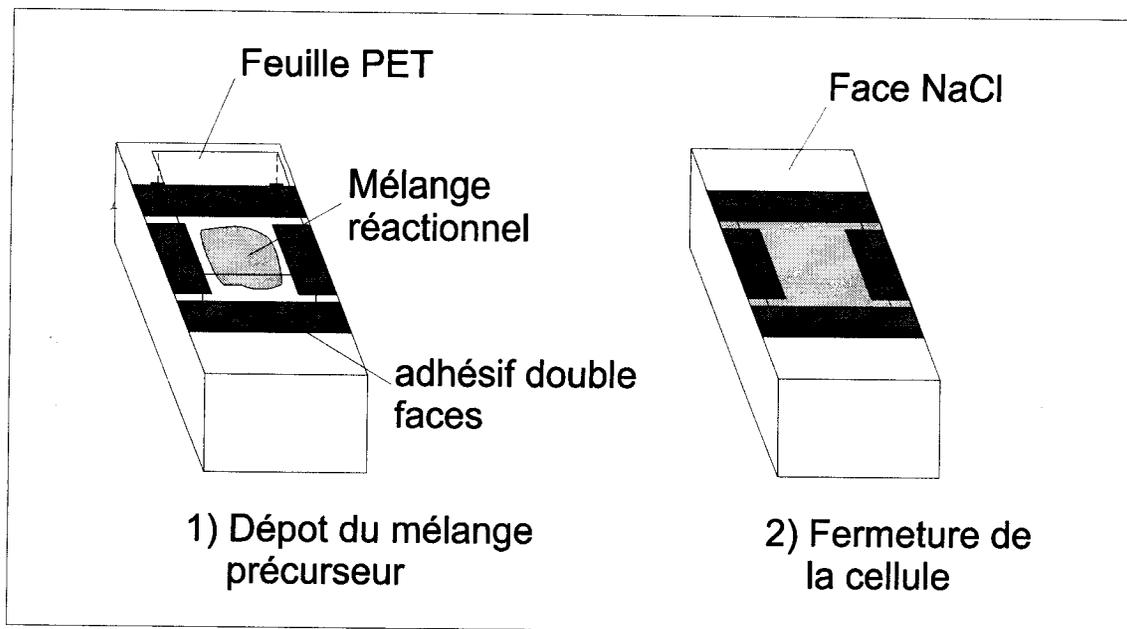
Lorsque la fraction de CL ségréguée sous forme de gouttelettes évolue en fonction de la composition du mélange, on observe un changement de la morphologie du système. Par exemple, la densité des objets nématiques augmente ou/et les tailles des domaines observés sont plus grandes. Selon la nature du système la variation de la morphologie est différente.

## **II) Analyse des spectres IRTF**

### **1) Généralités**

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la morphologie des systèmes polymères/cristaux liquides pour connaître la configuration des inclusions au sein de la matrice polymère. Dans ce paragraphe, nous avons utilisé la technique de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF afin de mieux comprendre les propriétés du système EHA/5CB.

La méthode choisie pour préparer la cellule de mesure est représentée sur la figure II-1. Sur une face NaCl, on applique quatre morceaux de ruban adhésif double face (épaisseur 25  $\mu\text{m}$ , 3M) de façon à former une cellule rectangulaire. Puis on dépose le mélange précurseur à l'aide d'un capillaire à l'intérieur et sur l'ensemble de la cellule. Enfin, on effectue la fermeture de la cellule en appliquant une feuille de Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) (épaisseur 50 $\mu\text{m}$ ) qui est recouverte d'une fine couche électro-conductrice d'oxyde d'indium et d'étain (ITO).



**Figure II-1** : Méthode de préparation des cellules de mesure infrarouge.

Les morceaux de ruban adhésif sont chargés du contrôle de l'épaisseur du film liquide. Les espacements entre ces morceaux permettent l'évacuation du surplus du mélange précurseur. L'analyse par spectroscopie infrarouge d'un échantillon liquide est généralement réalisée en confinant celui-ci entre deux faces NaCl.

## 2) Spectres IRTF des composés purs

Les figures II-2, II-3, II-4 et II-5 présentent respectivement les spectres IRTF [6,7] à température ambiante du E7, 5CB, TPGDA, 2-EHA purs.

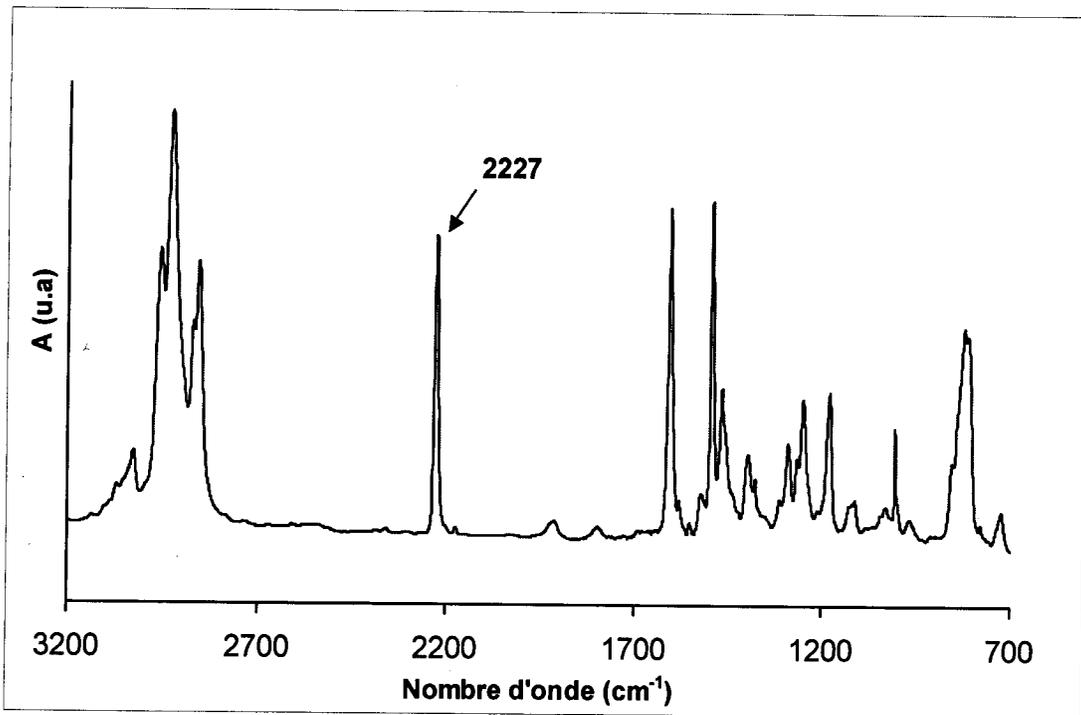


Figure II-2: Spectre IRTF de E7 pur

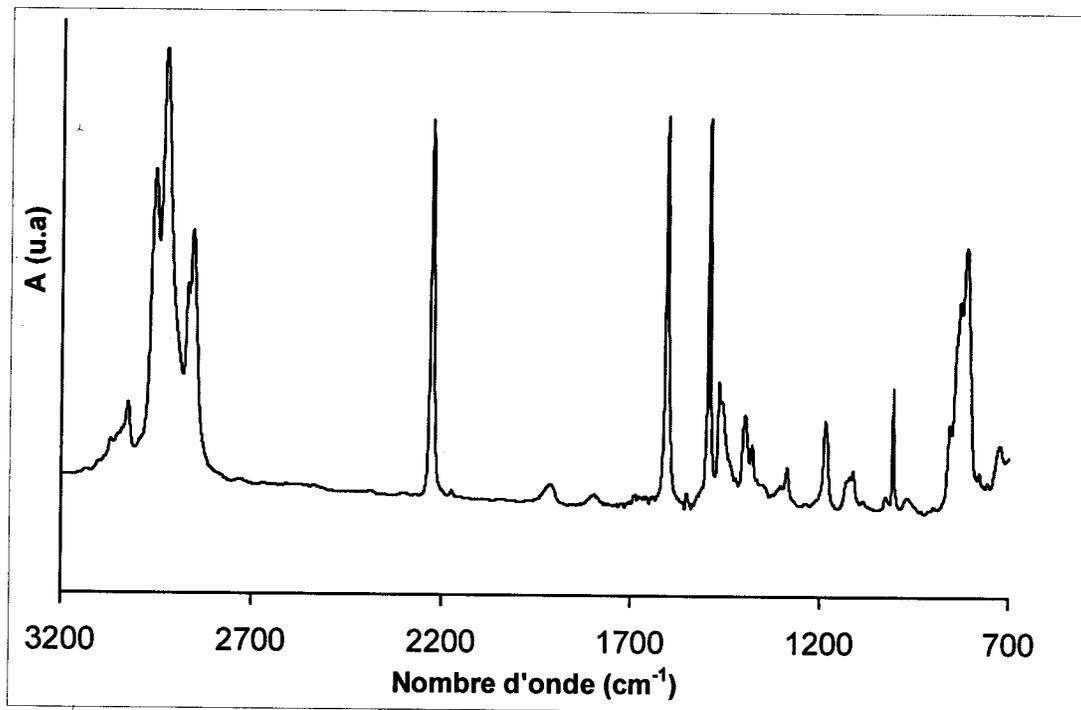


Figure II-3: Spectre IRTF de 5CB pur

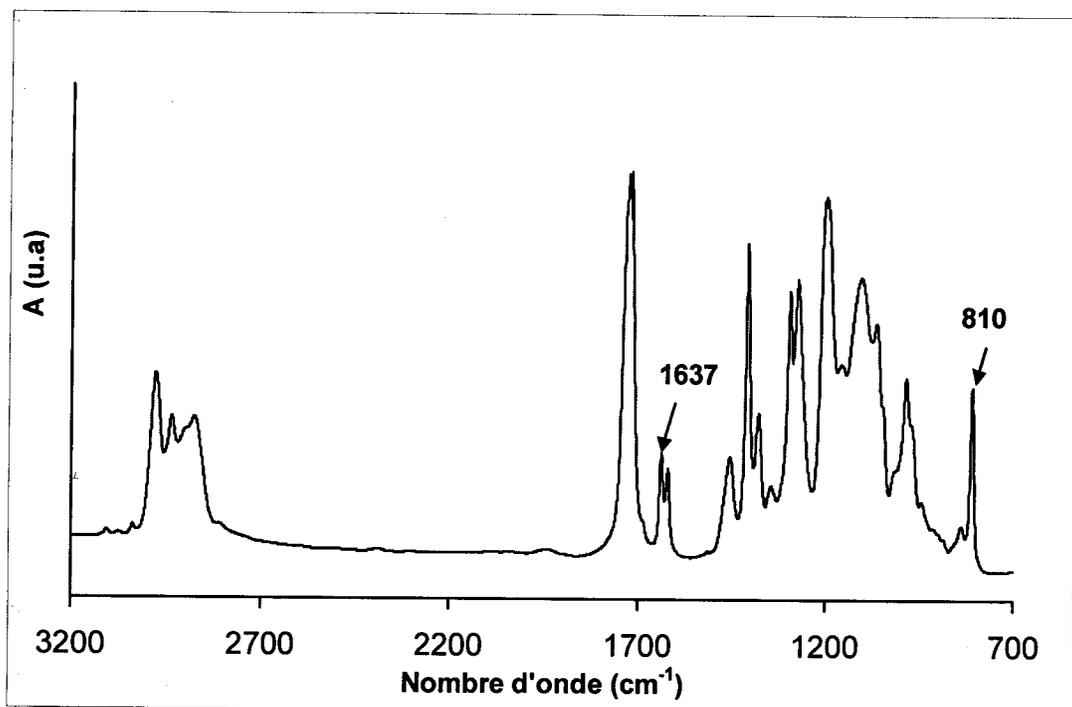


Figure II-4: Spectre IRTF de TPGDA pur

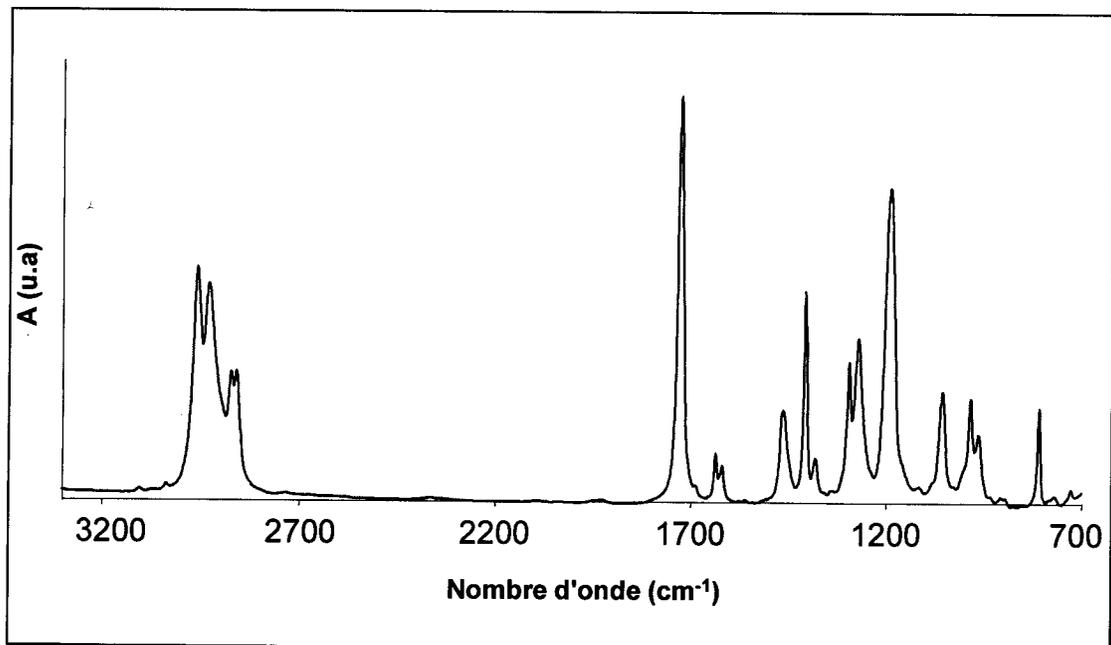


Figure II-5: Spectre IRTF du EHA pur

Le tableau II-1 représente l'attribution des bandes observées dans le 5CB:



**Tableau II-1** : L'attribution des bandes observées pour le 5CB.

Nom	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Description des vibrations
$\nu_{\text{C-H}}$	3072,3053, 3041, et 3029	Elongation du C-H aromatique
$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	2226	Elongation de cyanure
	1941	Bandes de combinaison
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	1607, 1495	Bandes d'élongation du phényle
$\nu_{\text{C}=\text{C}}, \delta_{\text{s}}\text{CH}_2$ et $\delta_{\text{asym}}\text{CH}_3$	1468, 1458	Elongation du phényle, déformation symétrique du $\text{CH}_2$ et déformation asymétrique du $\text{CH}_3$
$\delta_{\text{C-H}}$	1399	Déformation CH de la chaîne latérale
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1380	Déformation symétrique du $\text{CH}_3$
$\nu_{\text{C-C}}$	1291	Elongation de C-C du bi-phényle
$\delta_{\text{C-H}}$	1181, 1007	Déformation dans le plan du CH aromatique
$\rho_{\text{CH}_3}$	968	Balancement du $\text{CH}_3$ terminal

Les tableaux II-2 et II-3 représentent respectivement l'attribution des bandes observées dans le TPGDA pur et le EHA pur:

**Tableau II-2** : L'attribution des bandes observées pour le TPGDA pur.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Nom	Description des vibrations
2960	$\nu_{\text{asym}}\text{CH}_3$	Elongation asymétrique du $\text{CH}_3$
2937	$\nu_{\text{asym}}\text{CH}_2$	Elongation asymétrique du $\text{CH}_2$
2875	$\nu_{\text{sym}}\text{CH}_2$	Elongation symétrique du $\text{CH}_2$
1731	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	Elongation du C=O
1466	$\delta_{\text{asym}}\text{CH}_3$	Déformation asymétrique du $\text{CH}_3$
1387	$\delta_{\text{sym}}\text{CH}_3$	Déformation symétrique du



		CH <sub>3</sub>
1272	$\nu_{\text{asym}}\text{CCO}$ et $\nu\text{CO}$	Elongation du CO et asymétrique du CCO
1177	$\nu\text{C-C}$	Elongation du squelette C-C, torsion du CH <sub>2</sub> , déformation du CH et balancement du CH <sub>2</sub>
1637-810	$\nu\text{C=C}$	Elongation de l'acrylate

**Tableau II-3 :** Attribution des bandes observées pour le EHA pur.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Nom	Description
2960	$\nu_{\text{asym}}\text{CH}_3$	Elongation asymétrique du CH <sub>3</sub>
2937	$\nu_{\text{asym}}\text{CH}_2$	Elongation asymétrique du CH <sub>2</sub>
2875	$\nu_{\text{sym}}\text{CH}_2$	Elongation symétrique du CH <sub>2</sub>
1731	$\nu\text{C=O}$	Elongation du C=O
1466	$\delta_{\text{asym}}\text{CH}_3$	Déformation asymétrique du CH <sub>3</sub>
1387	$\delta_{\text{sym}}\text{CH}_3$	Déformation symétrique du CH <sub>3</sub>
1272	$\nu_{\text{asym}}\text{CCO}$ et $\nu\text{CO}$	Vibration d'élongation du CO et asymétrique du CCO
1177	$\nu\text{C-C}$	Elongation du squelette C-C, torsion du CH <sub>2</sub> , déformation du CH et balancement du CH <sub>2</sub>
812	$\nu\text{C=C}$	Vibration d'élongation de l'acrylate

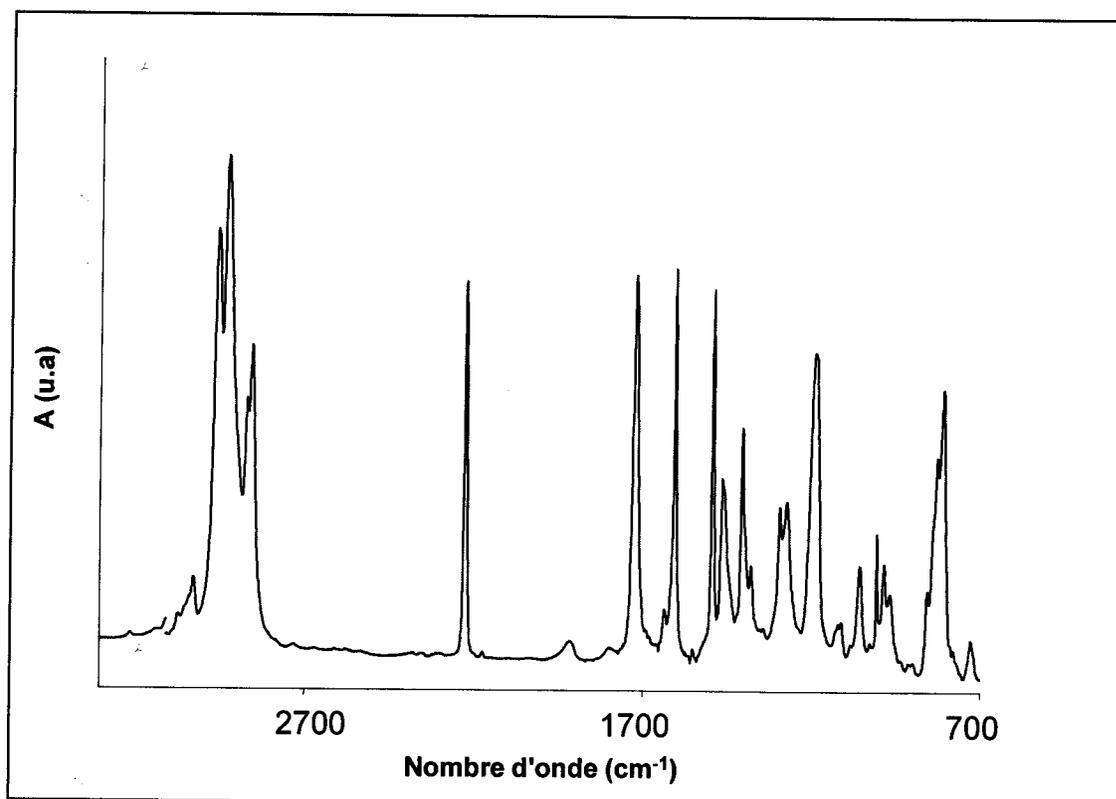
**Tableau II-2 :** L'attribution des bandes observées pour le TPGDA pur.



### 3) Etude Infrarouge du mélange 2-EHA-5CB

#### a) *Spectre IRTF du mélange 2-EHA-5CB*

La figure II-6 représente le spectre IRTF du mélange homogène 2-EHA/5CB à une composition de 75% en masse de 5CB à la température ambiante.



**Figure II-6:** Spectre IRTF d'un mélange homogène du système EHA/5CB à 75% en 5CB à température ambiante.

Sur ce spectre, on retrouve les bandes correspondantes aux corps purs. On remarque bien l'existence des bandes de cyanure de la liaison C=C et du phényle caractéristique du 5CB et la bande à  $1731\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison C=O du EHA. Ces bandes n'interfèrent pas entre elles ; ce qui permet de suivre les évolutions des deux composés indépendamment.

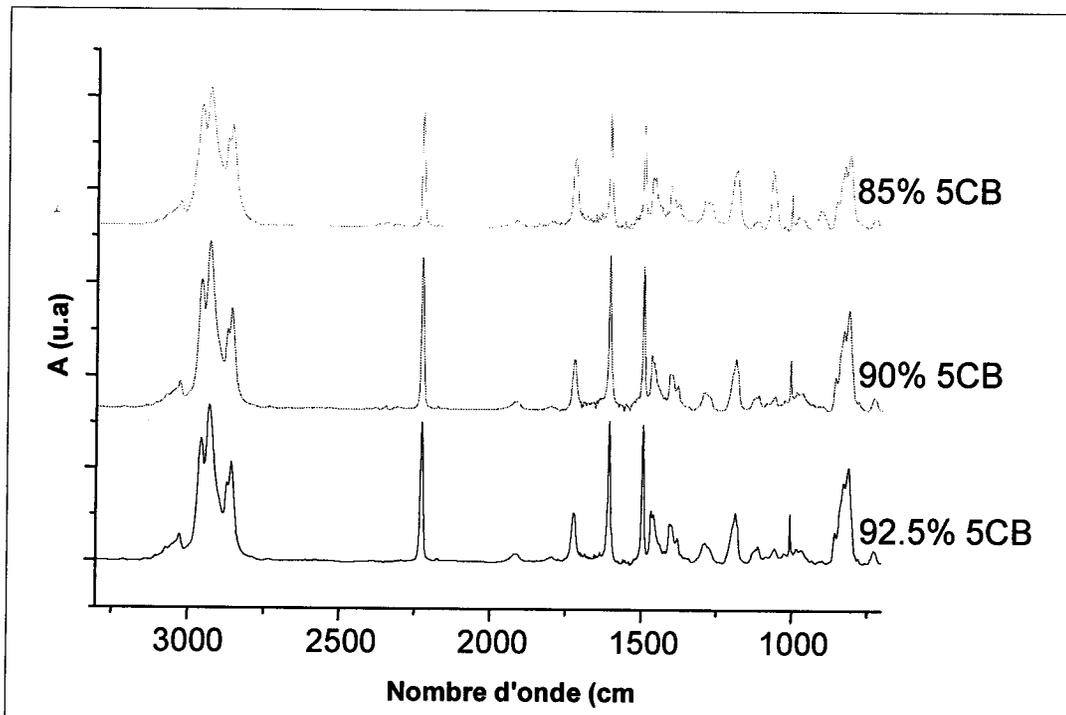
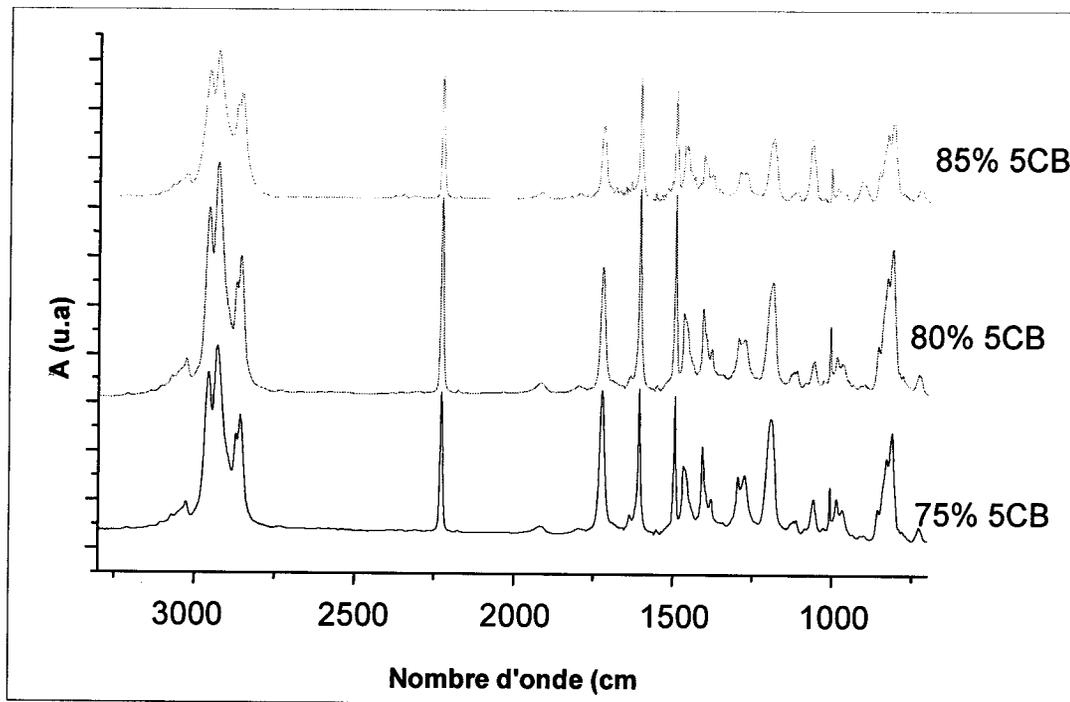
Le 5CB étant l'un des constituants majeurs du E7 (51%), on peut dire que la plupart des bandes d'absorption observées dans le E7 sont observées dans le 5CB. Les autres bandes d'absorption proviennent des autres molécules présentes dans le E7.

#### b) *Evolution des spectres IRTF en fonction de la composition*

Dans ce paragraphe, nous étudions les spectres IRTF des mélanges EHA/5CB pour les compositions 75%, 80%, 85%, 90% et 92.5% en masse de 5CB à température ambiante. Tous ces mélanges sont en phase isotrope à cette température.



La Figure II-7 représente l'évolution des spectres IRTF du système EHA/5CB à température ambiante en fonction de la composition du 5CB.



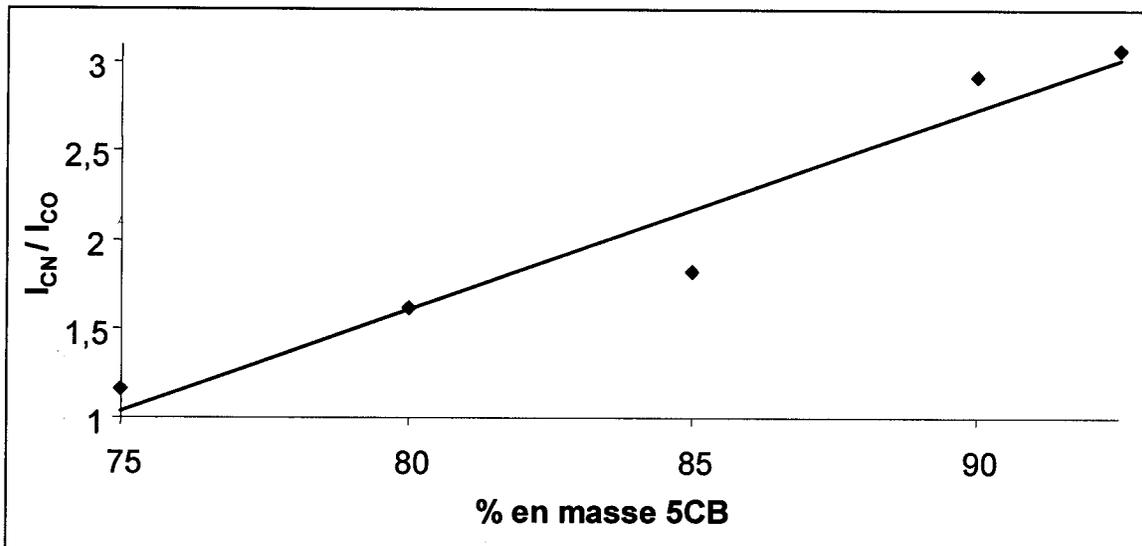
**Figure II-7:** Evolution des spectres IRTF du système EHA/5CB en fonction de la composition en masse de 5CB.

En augmentant la concentration en 5CB, on observe une diminution de l'intensité de la bande  $\nu_{C=O}$  caractéristique du EHA et une augmentation de l'intensité de la bande  $\nu_{C\equiv N}$  caractéristique du 5CB. La plupart des autres bandes enveloppent des composantes provenant



simultanément du 5CB et du EHA ; leurs changements ne seront donc pas significatifs. Une décomposition spectrale pourra aider à les comparer.

L'étude des rapports d'intensité en fonction de la composition massique en CL 5CB reportée sur la figure II-8 est utilisée pour obtenir des informations sur les changements structuraux qui ont eu lieu dans le mélange. Cette figure montre que le rapport  $I_{CN}/I_{CO}$  augmente de façon linéaire avec la composition du 5CB. On peut dire que la quantité en CN augmente et celle du CO diminue ; ce qui est prévisible puisque la composition en masse du 5CB augmente.



**Figure II-8:** Evolution du rapport d'intensité  $I_{CN}/I_{CO}$  en fonction de la composition du mélange en 5CB.

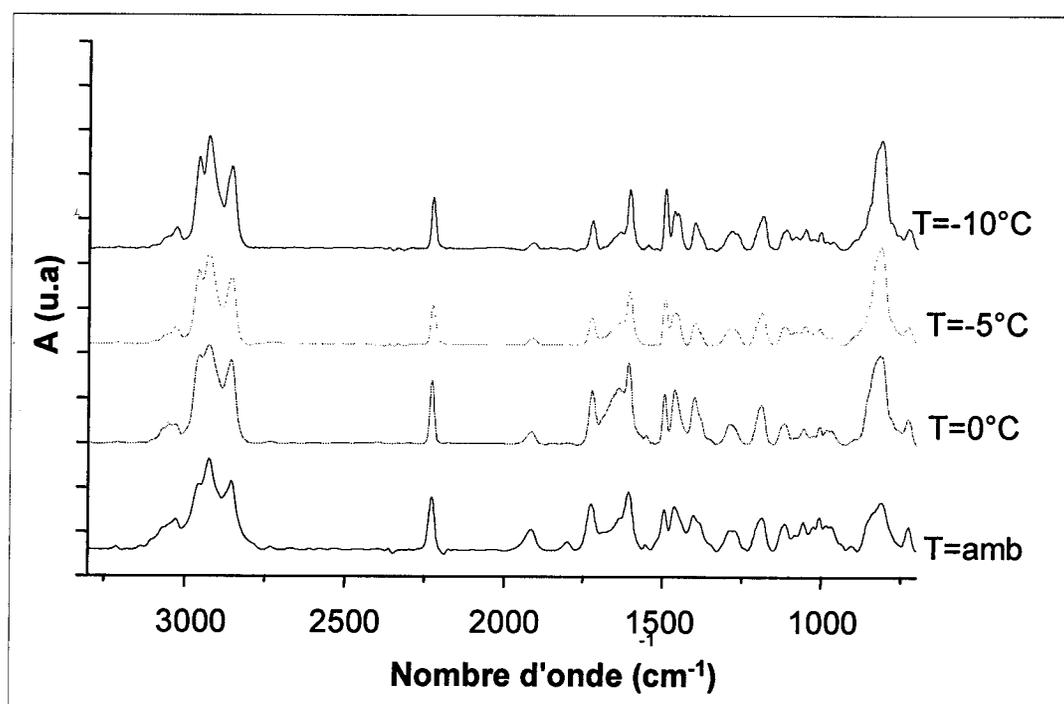
*c) Evolution des spectres IRTF en fonction de la température à une composition constante*

Un dispositif de contrôle de température a été utilisé pour accéder aux températures inférieures à la température ambiante. Dans ce cas, les mélanges EHA/5CB ont été placés entre deux pastilles de KBr et le sandwich résultant a été introduit dans le dispositif. Ensuite, un spectre IRTF a été enregistré à une température ambiante suivi par une rampe de refroidissement à température contrôlée. Plusieurs températures ont été choisies à l'intérieur de la zone nématique+isotrope (N+I) et nématique (N). Des spectres pris à température constante montrent l'évolution du système EHA/5CB dans la région de séparation de phases. Ensuite, une autre température a été sélectionnée après un passage dans la zone isotrope. La même procédure a été répétée plusieurs fois. Le système à 90% du 5CB a été analysé en fonction de la température sur une rampe de refroidissement à partir de la température ambiante. Ce mélange était suivi en fonction du temps à la température  $T=-5^{\circ}\text{C}$ .

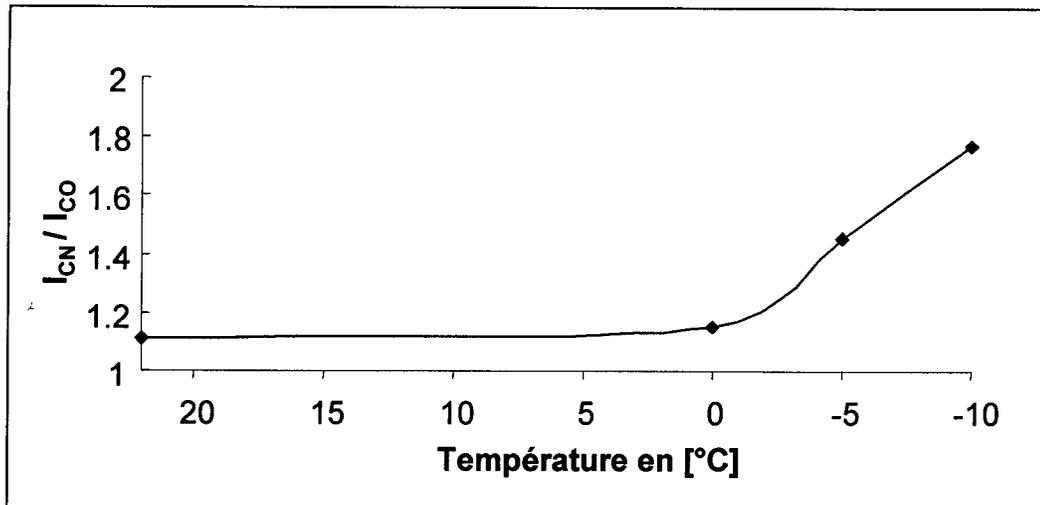
La Figure II-9 représente les différents spectres de l'échantillon à 90% en 5CB en fonction de la température. L'échelle des absorbances n'est pas identique pour les spectres superposés.



Ceci ne permet pas de suivre les intensités ou les aires des bandes individuellement en fonction de la température. C'est la raison pour laquelle, nous étions amené d'étudier les rapports d'intensités des bandes. Les rapports d'intensité  $I_{CN}/I_{CO}$  ont été calculés en fonction de la température. La Figure II-10 montre que ce rapport présente une légère augmentation pendant le traitement thermique de la température ambiante à une température  $T=0^{\circ}\text{C}$ , température à proximité de la zone de démixion. Une augmentation importante du rapport  $I_{CN}/I_{CO}$  de  $T=0^{\circ}\text{C}$  à  $T= -10^{\circ}\text{C}$  peut être constatée (la température de la fin de l'expérience correspondante à la phase nématique). A la même concentration en cristal liquide, la variation de la bande CO diminue par rapport à celle de CN.



**Figure II-9** : Evolution des spectres IRTF de 90% en 5CB en fonction de la température.



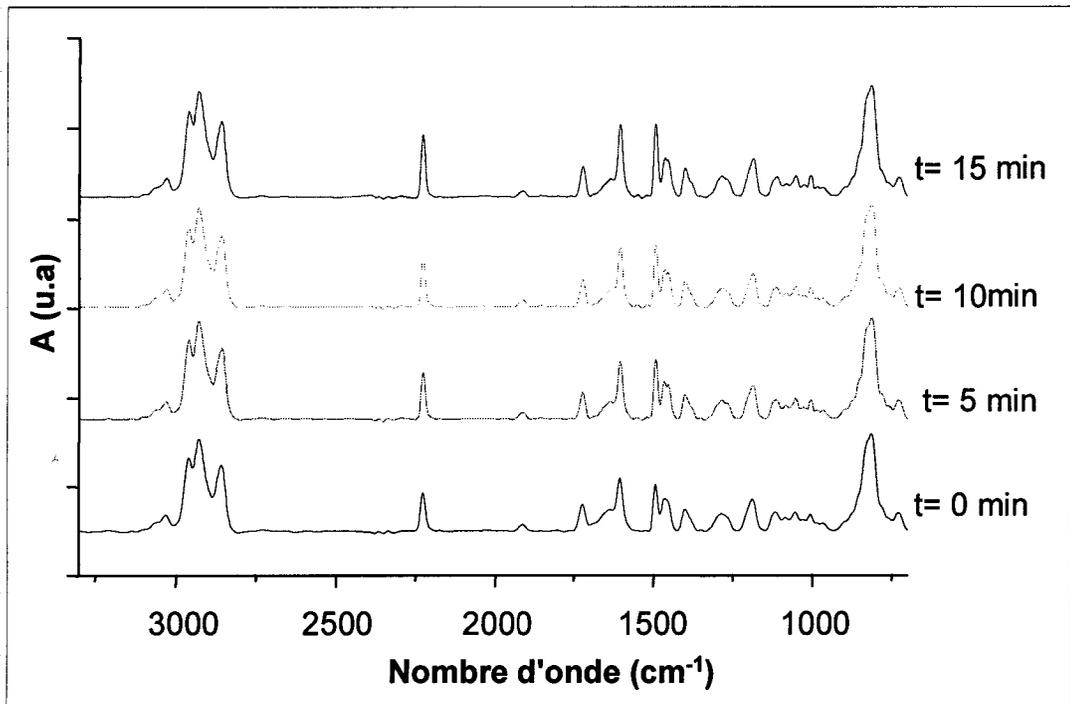
**Figure II-10:** Evolution du rapport  $I_{CN}/I_{CO}$  en fonction de la température.

Ce résultat peut être comparé avec les résultats obtenus par la microscopie optique. En effet, le mélange 90% 5CB/10% EHA montre, en descente, une phase isotrope de la température ambiante jusqu'à 0°C. Les molécules 5CB et EHA sont réparties d'une façon aléatoire. Au dessous de 0°C, la séparation de phases induit la formation des domaines de cristal liquide. L'environnement d'une molécule cristal liquide change: une telle molécule sera préférentiellement entourée par d'autres molécules de type cristal liquide. Par contre, l'environnement des molécules EHA ne change pas de façon importante à cause de la miscibilité élevée avec le cristal liquide. Comme conséquence, les intensités des bandes correspondantes au cristal liquide augmentent par rapport à celles du monomère.

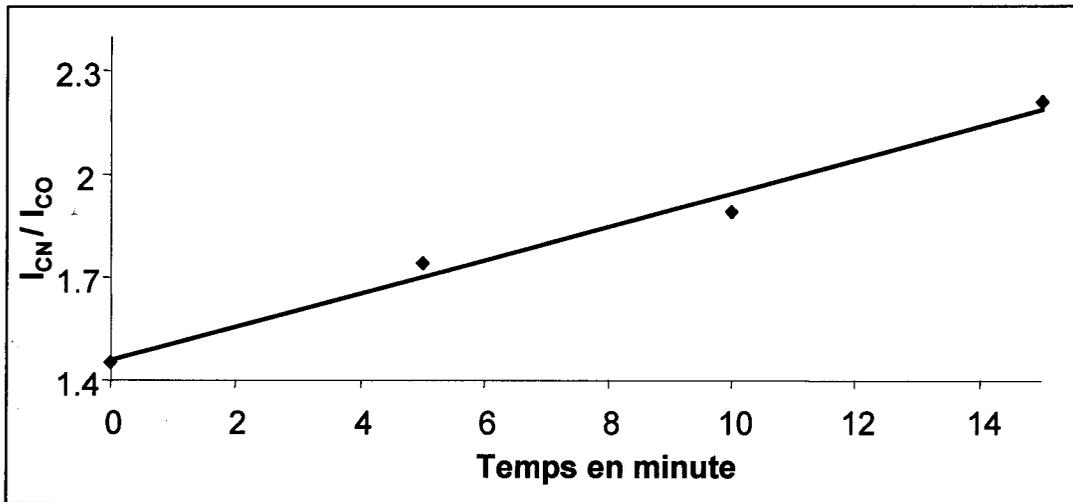
*d) Evolution des spectres IRTF en fonction du temps à température et composition constantes*

Afin d'étudier le facteur temps, nous avons pris des spectres toute les 5 min à une température constante. La Figure II-11 représente l'évolution des spectres IRTF à 90% en 5CB et à  $T=-5^{\circ}\text{C}$  en fonction du temps.

La figure II-12, présentant les rapports d'intensité, nous indique qu'il y a une augmentation progressive du rapport  $I_{CN}/I_{CO}$ . Ceci nous montre que l'équilibre thermodynamique n'est pas encore atteint pendant la période de l'expérience. En effet, la morphologie varie car les tailles des domaines de 5CB augmentent en fonction du temps.



**Figure II-11 :** Evolution des spectres IRTF en fonction du temps d'un échantillon à 90% en 5CB à T= -5°C.



**Figure II-12:** Evolution du rapport  $I_{CN}/I_{CO}$  en fonction du temps du système EHA/5CB à 90% en 5CB à T= -5°C.

Références Chapitre IV

1. A. Olivier, T. Pakula, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, in preparation. *Static and Dynamic Mechanical Behavior of Electron Beam-Cured Monomer and Monomer/Liquid Crystal Systems*
2. L. Bedjaoui, N. Gogybus, B. Ewen, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Polymer* **45**, 6555-6560 (2004).
3. G. W. Smith, N. A. Vaz, *Liquid Crystal* **3**, 543 (1988).
4. G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **180B**, 201 (1990).
5. G. W. Smith, G. M. Ventouris, J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **213**, 11 (1992).
6. W. Bentley, J. L. Koenig, *Appl. Spectroscopy* **51**, 1453-1459 (1997).
7. R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, *Macromolecules* **32**, 8982-8988 (1999).

## CONCLUSION GENERALE

De façon générale, le travail présenté dans cette thèse tente de contribuer à une meilleure connaissance des propriétés thermophysiques et structurales des composites polymères-cristaux liquides. Une détermination précise de la composition des phases en équilibre, leur texture et la morphologie des gouttelettes est nécessaire pour bien comprendre les caractéristiques électro-optiques, base des exploitations dans les dispositifs d'affichage et les fenêtres commutables.

Il est à remarquer que ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre plus général de l'étude des phénomènes de démixtion ou de miscibilité totale ou partielle réalisée au laboratoire.

Les cristaux liquides choisis pour cette étude étaient le 5CB et le E7 qui sont nématiques et couramment utilisés dans la préparation de ce type de matériaux. La matrice était soit, un monomère acrylique mono ou difonctionnel, un polymère linéaire ou un réseau polymère obtenu par polymérisation d'un mélange de deux monomères.

Pour tous les systèmes, nous avons réalisé une étude sur la séparation de phases à l'aide de l'élaboration de diagrammes de phases expérimentaux par la microscopie optique (MOP). Ces derniers ont été interprétés par application de théories simples. Les paramètres thermophysiques des constituants dans les mélanges ont également été obtenus à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle (AED) et la morphologie des systèmes a été caractérisée par MOP.

De cette étude nous pouvons retenir:

La caractérisation de la séparation de phases, observée pour les composites, polymère-cristal-liquide, a montré l'influence de la nature et la proportion des différents constituants sur la morphologie et la composition des phases ségréguées. Les diagrammes de phase des systèmes PEHA/LC préparés en utilisant des méthodes combinées SIPS/TIPS du polymère de poids moléculaire connu montrent des différences remarquables dans la miscibilité avec 5CB et E7. On observe une grande miscibilité dans le cas du système 5CB.

La variation de la masse molaire de la matrice polymère en fonction de la composition en cristal liquide a permis d'analyser et d'interpréter le diagramme de phases. Les diagrammes de phases obtenus par les méthodes PIPS-UV et SIPS-TIPS se croisent à une concentration de cristal liquide pour laquelle la masse molaire du polymère obtenu par PIPS-UV diminue au dessous de celle de l'échantillon commercial.

## CONCLUSION

---

Les propriétés thermophysiques, le comportement de phase et les réponses mécaniques sont étudiés pour les mélanges TPGDA/E7 irradiés sous EB. La température de transition de (N+I) à (I) dans le cas des échantillons irradiés varie faiblement avec la concentration du LC comparativement aux systèmes non irradiés où cette variation est beaucoup plus grande. La transition vitreuse chute de plus de 50°C en ajoutant 30 % en poids de LC au polymère ce qui indique un effet plastifiant fort. Dans le mélange précurseur,  $T_g$  est pratiquement indépendante de la composition. La limite de miscibilité n'est pas identique si on l'a déduit de l'enthalpie d'échange ou de la capacité calorifique. En l'absence du LC, les résultats mécaniques des systèmes irradiés montrent un plateau caoutchouteux avec un grand module indiquant une densité de réticulation élevée. Les molécules de LC dissoutes dans la matrice polymère entraînent une faible valeur du module et une baisse de la température de transition vitreuse évocatrice de l'effet plastifiant. Une cohérence complète est trouvée entre les résultats thermiques et les mesures mécaniques.

L'analyse des données en utilisant une combinaison des théories de Flory-Huggins et de Maier-Saupe montre une bonne corrélation avec un choix raisonnable des paramètres.

La modélisation des diagrammes de phases expérimentaux des mélanges monomériques (mono et difonctionnel) /CL à l'aide du formalisme théorique (présenté dans le premier chapitre) ainsi que d'autres analyses physico-chimiques de ces mélanges sont en cours de réalisation.

Dans l'avenir, une étude plus développée de la séparation de phase serait effectuée, en utilisant la polymérisation de nos mélanges par bombardement électronique. Les résultats obtenus seront comparés à ceux trouvés par polymérisation sous rayonnements UV.

Une analyse de la morphologie du matériau par microscopie électronique est à prévoir. En effet, des programmes spécifiques d'analyse et de traitement d'images peuvent être développés et, à partir de clichés de microscopie électronique, il sera donc, possible d'extraire les éléments principaux de l'image qui permettront d'avoir une idée précise et quantitative de la morphologie des textures étudiées.

**PUBLICATIONS**

1. Thermophysical behaviour of monofunctional acrylate and liquid crystal systems  
**S. KARA SLIMANE, U. MASCHKE, F. BENMOUNA, M. BACQUET, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, M. BENMOUNA**  
*Europ. Polym. J.* **38**, 461-466 (2002).
2. Effects of the method of preparation on the phase diagram and molar mass of poly(2-ethylhexylacrylate) in 5CB  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
*Macromolecules* **36**, 3443-3445 (2003).
3. Phase properties of poly(2-ethylhexylacrylate)/E7 systems  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **412**, 485-491 (2004).
4. Physical properties of electron-beam cured tripropyleneglycoldiacrylate and liquid crystal systems  
**S. KARA SLIMANE, A. OLIVIER, T. BOUCHAOUR, B. CARBONNIER, T. PAKULA, X. COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **413**, 1-8 (2004).
5. Phase diagrams of tripropyleneglycoldiacrylate/E7  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, U. MASCHKE, X. COQUERET, M. BENMOUNA**  
Article dans les actes des 7èmes Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux (JMSM 2000, Kenitra, Maroc).

6. Equilibrium phase diagram of poly(ethylhexylacrylate) and liquid crystals  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, U. MASCHKE**  
Article dans les actes du Congrès Euro Méditerranéen de la Matière Condensée 2001, Tlemcen, Algérie.
  
7. Phase diagrams of poly(2-ethylacrylate)/E7 blends  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, U. MASCHKE**  
Article dans les actes du colloque JEP 2002 (Journées d'Etudes sur les Polymères, Boumerdes, Algérie).
  
8. Etude comparative par microscopie optique à lumière polarisée et diffusion de la lumière de systèmes tripropylèneglycoldiacrylate-E7 monomère et photopolymérisés  
**B. CARBONNIER, S. KARA SLIMANE, M. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
Article dans les actes du colloque RNPP 2002 (Troisième Rencontre Nationale de Physique des Polymères, Oujda, Maroc).
  
9. Physical properties of electron beam-cured tripropyleneglycol-diacrylate and liquid crystal systems  
**S. KARA SLIMANE, A. OLIVIER, B. CARBONNIER, T. PAKULA, X. COQUERET, F. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
Article dans les actes du colloque allemand 2003 sur les cristaux liquides (31. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Mayence, Allemagne).
  
10. Effects of crosslinking agent on the phase behavior of polymer/liquid crystal systems  
**S. KARA SLIMANE, F. ROUSSEL, F. BENMOUNA, J.-M. BUISINE, U. MASCHKE**  
Article dans les actes du colloque allemand sur les cristaux liquides (32. Arbeitstagung Flüssigkristalle, mars 2004, Halle (Saale), Allemagne).

**COMMUNICATIONS**

1. Phase diagrams of tripropyleneglycoldiacrylate/E7  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, U. MASCHKE, X. COQUERET, M. BENMOUNA**  
Conférence, 7èmes Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux (JMSM 2000, Kenitra, Maroc).
  
2. Phase properties of poly(2-ethylhexylacrylate)/low molecular weight liquid crystal mixtures  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 25-30 mars 2001, 6<sup>th</sup> European Conference on Liquid Crystals, Halle (Saale), Allemagne.
  
3. Etude expérimentale et théorique des diagrammes de phases des mélanges de Poly(2-éthylhexylacrylate) et de cristal liquide  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 18-21 septembre 2001, 10<sup>ème</sup> Colloque Francophone sur les Cristaux Liquides, Toulouse, France.
  
4. Diagrammes de phases des mélanges de Poly(2-éthylhexylacrylate) et de cristal liquide  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 5-6 décembre 2001, 6<sup>ème</sup> Journées des jeunes chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.



## *Liste de Communications*

---

5. Phase diagrams of poly(2-ethylacrylate) and liquid crystals : theory and experiments  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 22-24 avril 2002, V<sup>ème</sup> Journées d'Etudes sur les Polymères (JEP 2002), Boumerdes, Algérie.
  
6. Physical properties of electron-beam cured tripropyleneglycoldiacrylate and liquid crystal systems  
**S. KARA SLIMANE, A. OLIVIER, T. BOUCHAOUR, B. CARBONNIER, T. PAKULA, X. COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 30 juin-5 juillet 2002, 19<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, Edimbourg, Ecosse.
  
7. Phase properties of poly(2-ethylhexylacrylate)/liquid crystal systems  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 30 juin-5 juillet 2002, 19<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, Edimbourg, Ecosse.
  
8. Etude comparative par microscopie optique à lumière polarisée et diffusion de la lumière de systèmes tripropylèneglycoldiacrylate-E7 monomère et photopolymérisés  
**B. CARBONNIER, S. KARA SLIMANE, M. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 30 octobre–1 novembre 2002, RNPP 2002 (Troisième Rencontre Nationale de Physique des Polymères, Oujda, Maroc).
  
9. Etude des propriétés thermodynamiques des mélanges de polymère et de cristal liquide  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 6 février 2003, 6<sup>ème</sup> Journée Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.



## *Liste de Communications*

---

10. Propriétés physiques du systèmes tripropylèneglycol-diacrylate/cristal liquide  
**S. KARA SLIMANE, A. OLIVIER, B. CARBONNIER, T. PAKULA, X. COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 6 février 2003, 6<sup>ème</sup> Journée Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.
  
11. Physical properties of electron beam-cured tripropyleneglycoldiacrylate and liquid crystal systems  
**S. KARA SLIMANE, A. OLIVIER, B. CARBONNIER, T. PAKULA, X. COQUERET, F. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 19-21 mars 2003, 31<sup>ème</sup> congrès allemand sur les cristaux liquides, Mainz, Allemagne.
  
12. Variation du taux de réticulation des réseaux polymères : effets sur les diagrammes de phases des mélanges de polymères et de cristaux liquides  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 23-25 septembre 2003, 11<sup>ème</sup> Colloque Francophone sur les Cristaux Liquides, Dunkerque, France.
  
13. Diagrammes de phases des polymères et des solvants isotropes et anisotropes  
**T. BOUCHAOUR, R. VENDAMME, S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, T. PAKULA, X. COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE**  
Conférence, 1 mars 2004, Université Aboubakr Belkaïd, Tlemcen, Algérie.
  
14. Effet de la réticulation sur l'étude des diagrammes de phases des systèmes polymères/cristaux liquides  
**S. KARA SLIMANE, F. BENMOUNA, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 16-17 mars 2004, 7<sup>ème</sup> Journées Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.



## *Liste de Communications*

---

15. Effects of crosslinking agent on the phase behavior of polymer/liquid crystal systems  
**S. KARA SLIMANE, F. ROUSSEL, F. BENMOUNA, J.-M. BUISINE, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 24-26 mars 2004, 32<sup>ème</sup> congrès allemand sur les cristaux liquides, Halle (Saale), Allemagne.
  
16. Matériaux composites cristaux liquides et polymères par polymérisation sous rayonnement  
**L. BENKHALED, F.Z. ABDOUNE, L. MECHERNENE, S. KARA SLIMANE, R. VENDAMME, T. BOUCHAOUR, T. PAKULA, X. COQUERET, U. MASCHKE**  
Conférence, 24-25 mars 2004, 2<sup>ème</sup> colloque du club PolyRay à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Villeneuve d'Ascq, France.
  
17. Phase diagrams and thermophysical properties of poly(2-ethylhexylacrylate) and liquid crystal systems  
**S. KARA SLIMANE, F. ROUSSEL, J.-M. BUISINE, X. COQUERET, U. MASCHKE**  
Communication par affiche, 4-9 juillet 2004, 20<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, Ljubljana, Slovénie.