



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID-TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MAGISTER EN PHYSIQUE

OPTION: PHYSIQUE DES POLYMERES

Par

M^{lle} Fatima SEMDANI

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA NATURE
DU CRISTAL LIQUIDE SUR LES DIAGRAMMES
DE PHASES DE TYPE PDLC

Soutenu en 10 juin 2010 devant le jury composé de :

M ^r M. BENMOUNA	Professeur à l'UABB	Président de Jury
M ^{lle} L. NEGADI	Professeur à l'UABB	Examineur
M ^{lle} A. NEGADI	Professeur à l'UABB	Examineur
M ^r T. BOUCHAOUR	Professeur à l'UABB	Examineur
M ^{me} L. BEDJAOU	Maître de conférences à l'UABB	Directrice de Thèse

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de recherches sur les macromolécules du département de physique de la faculté des sciences de l'Université de Tlemcen.

*Mes plus vifs remerciements vont à **Madame Lamia BEDJAOU**, directrice de ce mémoire, avec laquelle j'ai pris un très grand plaisir à travailler. Je la remercie d'avoir toujours été disponible malgré les nombreuses autres responsabilités, aussi pour la confiance qu'elle m'a accordée pendant mon magister. Elle m'a toujours guidée, soutenue et encouragée. Je la remercie de ses conseils, de ses explications tant sur un plan scientifique qu'humain pendant ces deux années.*

*Je voudrais remercier sincèrement **Monsieur Mustapha BENMOUNA**, professeur à l'université de Tlemcen pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail avec efficacité et de présider mon jury de cette thèse.*

Je veux également associer à ces remerciements les différents membres de jury :

***Mademoiselle Latifa NEGADI**, professeur à l'université de Tlemcen pour avoir accepté de juger ce travail et honorer de sa participation cette soutenance, je l'en remercie vivement.*

***Mademoiselle Amina NEGADI**, professeur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

***Monsieur Tewfik BOUCHAOUR**, professeur à l'université de Tlemcen pour avoir accepté de faire partie de mon jury et d'examiner ce travail.*

Je les remercie pour les nombreuses remarques dont ils auront à me faire part pour une amélioration et une meilleure compréhension de mon manuscrit.

Une forte pensée pour tous les enseignants qui m'ont fait découvrir les sciences, qui ont su me faire aimer ces matières.

Remerciements	1
Sommaire	2
Liste des Figures	7
Introduction générale	12

Chapitre I : Concepts généraux sur les cristaux liquides, les polymères, les réseaux des polymères et les composites polymères/cristaux liquides.

I. Les cristaux liquides	15
I.1 Historique	15
I.2 Définition	16
I.3 La classification moderne des cristaux liquides	16
I.3.1 La phase nématique (N).....	17
I.3.2 La phase cholestérique (N [*]).....	17
I.3.3 Les phases smectique (S).....	18
I.3.4 La phase colonnaire	19
I.4 Les différents types de mésophases.....	20
I.4.1 Les cristaux liquides thermotropes	20
I.4.2 Les cristaux liquides lyotropes	22
I.4.3 Les cristaux liquides de copolymères diblocs	22
I.4.4 Les cristaux liquides colloïdaux	23
I.5 Les caractéristiques physiques des mésophases	23
I.5.1 La biréfringence d'un nématique.....	24
I.5.2 L'anisotropie diélectrique	25

I.6 Les applications des cristaux liquides	26
II. Généralités sur les polymères, les réseaux et gels de polymères	28
II.1 Les polymères.....	28
II.1.1 Définition.....	28
II.1.2 Classification des polymères	29
II.1.3 Fonctionnalité.....	31
II.1.4 Le point de vue thermique.....	31
II.1.5 Synthèse des polymères.....	32
II.1.6 Application des polymères	33
II.2 Les réseaux des polymères	33
II.2.1 Description des réseaux.....	33
II.2.2 Caractérisation des réseaux	34
II.3 Les gels.....	35
III. Les systèmes PDLC	37
III.1 Définition	37
III.2 Elaboration des matériaux PDLC	37
III.2.1 L'encapsulation.....	38
III.2.2 La séparation de phases.....	38
III.2.2.a Séparation de phases induite par polymérisation PIPS	38
III.2.2.b Séparation de phases induite par la température TIPS	39
III.2.2.c Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS.....	39
III.3 Principe électro-optique des composites PDLC	40

III.4 Applications des systèmes PDLC	41
III.4.1 Visualisation.....	42
III.4.2 Vitrage à opacité variable	42

**Chapitre II: Etude théorique des mélanges de polymères et de cristaux
liquide.**

I. Etude théorique des diagrammes de phases	43
I.1. La théorie de Flory-Huggins.....	43
I.2. La théorie de Flory-Rehner.....	47
I.3. La théorie de Maier-Saupe.....	48
I.4. La théorie de Maier-Saupe-McMillan	50
II. Composite polymère linéaire/ cristal liquide nématique.....	53
II.1. Le paramètre d'ordre nématique S	55
II.2. Les énergies libres	59
II.3. Les diagrammes de phases	62
III. Composite polymère linéaire nématique/ solvant isotrope.....	66
IV. Mélange de polymère linéaire/Cristal liquide smectique	68
IV.1. Les paramètres d'ordre S et σ	68
IV.2. Les énergies libres	70
IV.3. Diagramme de phases	72
V. Mélange de polymère réticulé/ cristal liquide nématique	73

Chapitre III : Confrontation des résultats théoriques avec les résultats expérimentaux.

I. Matériaux	75
I.1. Présentation de cristal liquide étudié	75
I.2. Présentation des polymères étudiés	77
I.2.a. Le polystyrène.....	77
I.2.b. Polystyrène deutérié.....	77
I.2.c. Poly(n-butyl-acrylate) PABu et la formulation des solutions photo-réactives.....	79
II. Méthodes de caractérisations.....	80
II.1. Caractérisation par microscopie à lumière polarisé (MOP)	80
II.2. Caractérisation par analyse enthalpique différentielle (DSC).....	81
II.3. Diffusion du neutron	82
III. Etude des diagrammes de phases expérimentale du système dPS/8CB par MOP	83
IV. Analyse structurale par diffusion des neutrons par le système dPS/8CB....	86
V. Modélisation des diagrammes de phases	88
VI. Analyse calorimétrique	90
VI.1. Enthalpie libre de la transition nématique-isotrope	91
VI.2. Etude de la solubilité et de la ségrégation du 8CB	94
VII. Equilibre de gonflement d'une matrice de poly-(n-butyl acrylate) dans un solvant smectique	97
VII.1. Description du mode opératoire	97
VII.2. Description d'une courbe de gonflement	100
VII.3. Détermination du diagramme de phases expérimentale	101

VII.4. Modélisation de diagramme de phases.....	104
Conclusions générales et perspectives.....	106
Références bibliographiques	108

Liste des Figures

Figure I.1 : Le Cristal liquide est une phase intermédiaire aux phases solide et liquide	16
Figure I.2 : Disposition des molécules dans la mésophase nématique N	17
Figure I.3 : Disposition des molécules dans la mésophase cholestérique (nématique chirale) N^*	18
Figure I.4 : Disposition des molécules dans la mésophase smectique A (S_A)	18
Figure I.5 : Disposition des molécules dans la mésophase smectique C (S_C)	19
Figure I.6 : Disposition des molécules dans la mésophase smectique C chirale (S_C^*)	19
Figure I.7 : Disposition des molécules dans la mésophase colonnaire	20
Figure I.8 : Séquence de phases de trois substances organiques	21
Figure I.9 : Exemple de molécules amphiphiles : (a) Phospholipide à une chaîne saturée contenant entre 10 et 16 carbones (Lysolécithine), (b) Phospholipide à deux chaînes. La chaîne R_1 est saturée contrairement à R_2 qui contient une double liaison $C=C$. Chaque chaîne contient 12 carbones	22
Figure I.10 : Formule développée du PS (Polystyrène) et PMMA (Poly-méthyle-métacrylate)	23
Figure I.11 : Ellipsoïdes des indices pour deux milieux biréfringents positif et négatif	24
Figure I.12 : Structure générale du réseau chimique	35
Figure I.13: Classification des réseaux selon le type des liaisons	36

Figure I.14: Les trois voies de préparation d'un film composite polymère/cristal liquide.....40

Figure I.15: Principe de fonctionnement électro-optique d'une cellule PDLC en mode normal41

Figure II.1: Le thermogramme de cristal liquide E7 pur 54

Figure II.2 : la variation du paramètre d'ordre en fonction de la température pour un système de PDLC ayant une $T_{NI} = 60^{\circ}\text{C}$ 56

Figure II.3 : La variation du paramètre d'ordre nématique S pour un système polymère/CL en fonction de la fraction volumique φ_1 pour différentes températures avec $T_{NI} = 60^{\circ}\text{C}$ 57

Figure II.4 : la variation du paramètre d'ordre en fonction de la température pour un système de PDLC ayant une $T_{NI} = 80^{\circ}\text{C}$ 58

Figure II.5 : La variation du paramètre d'ordre nématique S pour un système polymère/CL en fonction de la fraction volumique φ_1 pour différentes températures avec $T_{NI}=80^{\circ}\text{C}$ 59

Figure II.6 : la variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide φ_1 à une température $T= 17^{\circ}\text{C}$, $T_{NI}= 80^{\circ}\text{C}$, $N_1 = 10$, $N_2 = 1$ et $\chi = -0.35 + 408/T$ 60

Figure II.7: la variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide φ_1 à une température $T = 13^{\circ}\text{C}$, $T_{NI} = 80^{\circ}\text{C}$, $N_1 = 10$, $N_2 = 1$ et $\chi = -0.35 + 408/T$ 61

Figure II.8 : la variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide φ_1 à une température $T= 37^{\circ}\text{C}$, $T_{NI}= 80^{\circ}\text{C}$, $N_1 = 10$, $N_2 = 1$ et $\chi = -0.35 + 408/T$ 62

Figure II.9: Diagramme de phases des mélanges polymère/CL caractérisé par $N_1=4$, $N_2=10$, $T_{NI}=60^\circ\text{C}$ et $\chi = -0.34 + \frac{225}{T}$. La ligne continue correspond à la binodale et la courbe en tiret est la spinodale avec ses branches isotrope et nématique 64

Figure II.10 : diagramme de phases des mélanges polymère isotrope et un cristal liquide nématique caractérisé par $N_1=10$, $N_2=1$, $T_{NI}=80^\circ\text{C}$ et $\chi = -0.35 + 408/T$. La ligne continue correspond à la binodale et la courbe en tiret est la spinodale avec ses branches isotrope et nématique..... 66

Figure II.11 : diagramme de phases des mélanges polymère nématique et un CL isotrope caractérisé par $N_1=1$, $N_2=10$, $T_{NI}=80^\circ\text{C}$ et $\chi = -0.35 + 408/T$. La ligne continue correspond à la binodale et la courbe en tiret est la spinodale avec ses branches isotrope et nématique..... 67

Figure II.12 : la variation des paramètres d'ordres nématique S et smectique σ en fonction de la température à différents valeurs de la fraction volumique 68

Figure II.13 : la variation des paramètres d'ordres nématique S et smectique σ en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à différents valeurs de températures 70

Figure II.14 : la variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à $T = 30^\circ\text{C}$ 71

Figure II.15 : la variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à $T = 38^\circ\text{C}$ 71

Figure II.16 : diagramme de phases pour un mélange de polymère linéaire/cristal liquide smectique caractérisé par : $N_1=1$, $N_2= 32$, $\chi = -2.408 + 1010.76/T$. La ligne continue correspond à la théorique 72

Figure II.17 : Diagramme de phases du système polymère réticulé/cristal liquide donné par $N_C = 70$ et $\chi = -0.2 + 235/T$ 74

Figure III.1 : Molécules du 8CB comprenant une chaîne aliphatique de 8 carbones, deux cycles aromatiques et un groupe CN	75
Figure III.2 : Composition chimique du polystyrène (PS).....	77
Figure III.3 : Structure chimique du polystyrène deutérié (dPS).	78
Figure III.4 : Thermogramme de polystyrène deutérié (dPS).	78
Figure III.5 : Matériaux contenus dans une solution photo-réactive en vue de la synthèse de poly(n-tylacrylate)	79
Figure III.6 : Dispositif de mesure pour analyse thermo-microscopique	81
Figure III.7 : Photos MOP du 8CB pur montrant une structure smectique A : a) P/A croisés ; b) P/A parallèles	83
Figure III.8 : Photos MOP du dPS pur avec bulle d'air comme référence à température ambiante : a) P/A croisés ; b) P/A parallèles	84
Figure III.9: Photos MOP du système 8CB/dPS en P/A croisés à 25°C (a) et 41°C (b).....	85
Figure III.10: Diagramme de phases de mélange PS/8CB pour $M_w = 59000 \text{ g/mol}$, $N_1 = 1$, $N_2 = 38$, $\chi = -2.93 + 1179.98$	85
Figure III.11: Evolution de l'épaisseur « d » de la couche smectique-A du 8CB en fonction de la température dans les domaines smectique et nématique (les traits sont des guides pour les yeux).....	88
Figure III.12 : Diagramme de phases de mélange PS/8CB pour les quatre systèmes suivantes : $M_w = 200000, 59000, 44000 \text{ et } 4000 \text{ g/mol}$. Les symboles représentent les mesures expérimentales obtenus par POM et DSC et les lignes continues sont des retenues théoriques calculées avec les paramètres donnés précédemment	90
Figure III.13 : Comparatif des thermogrammes des constituants purs et d'un composite 82,5% 8CB / 17,5% dPS faisant apparaître les différentes transitions de la matière	91

Figure III.14 : la variation d'enthalpie de transition nématique-isotrope en fonction de la fraction volumique de cristal liquide 8CB, pour les quatre système..... 93

Figure III.15 la variation de la fraction ségrégué α en fonction de la fraction volumique de cristal liquide 8CB 96

Figure III.16 : la variation de la solubilité limite de fraction volumique de cristal liquide 8CB en fonction de la fraction volumique 97

Figure III.17 : illustration de la méthode utilisé pour déterminer le taux de gonflement unidirectionnel λ des réseau dans le cristal liquide à l'aide du microscopie optique, (a) : échantillon pur de PABU réticulé à 0.5% dans l'état sec, (b) : le même échantillon gonflé dans le 8CB à 140..... 99

Figure III.18 : L'évolution du taux de gonflement dans le 8CB de réseau PABU en fonction de la température et de la densité de réticulation 101

Figure III.19 : Les diagrammes de phases expérimentaux de système PABU/8CB pour différentes densités 103

Figure III.20 : L'ajustement des diagrammes de phases du composite PABU/8CB pour différentes densités de réticulation 104

***Introduction
générale***

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, beaucoup de scientifiques ont consacré l'effort au développement de nouveaux matériaux pour des applications de l'électrooptique c'est le cas de mélanges des polymères et des cristaux liquides qui est intéressant non seulement d'un point de vue fondamental mais également de ces nombreuses applications, spécialement dans les usages de la visualisation et les vitrages à opacité contrôlée.

Les composites polymères/cristaux liquides appelés Cristal Liquide Dispersé dans une matrice Polymère (PDLC : Polymer Dispersed Liquid Crystal), sont des films minces qui se composent de gouttelettes de taille micrométrique, des molécules en cristaux liquides ordonnées dans une matrice de polymère [1-3]. Une des applications principales de ces films est liée à leurs propriétés électrooptiques et thermodynamiques. Ce large panel de matériaux à base de cristal liquide propose des propriétés dépendant de leurs modes de préparation. Si on se limite à notre étude, le PDLC offre des réponses variables à un stimulus selon qu'il a été obtenu par séparation de phases induite par refroidissement, par évaporation de solvant ou par polymérisation d'un oligomère en présence d'un cristal liquide.

D'autre part, le diagramme de phases des mélanges de polymères et de cristaux liquides est un domaine de recherche en plein expansion pour plusieurs raisons. Les modèles décrivant les diagrammes de phases les plus connus reposent sur des différents paramètres comme le paramètre d'interaction, le paramètre d'ordre du mésogène et même sur la température et la composition.

Le sujet de ce travail concerne la caractérisation d'un cristal liquide smectique dispersé dans un milieu polymérique (linéaire ou réseau). L'étude de structures de ces mélanges est faite en fonction de deux variables : la température et la composition.

Les étapes suivies dans ce mémoire sont :

- ✓ Etablir des modèles théoriques pouvant expliquer le comportement des diagrammes de phases expérimentaux de ces matériaux.
- ✓ Les points expérimentaux ont été déterminés en combinant la microscopie à lumière polarisée et l'analyse enthalpique différentielles dans le cas des systèmes polystyrène deutérié (dPS)/8CB et le polyacrylate (PABu)/8CB.
- ✓ Les diagrammes de phases expérimentaux ont été confrontés à la théorie en utilisant le paramètre d'interaction de Flory-Huggins en fonction juste de la température.

Ce travail rentre dans le cadre de la collaboration qui existe entre le laboratoire de recherche sur les macromolécules et l'unité des matériaux et de transformations à l'université des sciences et la technologie à Lille.

Ce travail est organisé de la manière suivante :

Pour bien comprendre les généralités des cristaux liquides, des polymères et des réseaux de polymères, *le premier chapitre* présentera leurs caractéristiques principales, ainsi que les différentes méthodes de préparations des composites polymères/cristaux liquides et leurs divers domaines d'applications.

Le deuxième chapitre sera dédié à l'étude théorique des mélanges de polymères et des cristaux liquides pour l'élaboration des diagrammes de phases, en se basant sur différentes théories comme celle de Flory-Huggins [4] pour les mélanges isotropes constitués de polymères linéaires et de cristal liquide, celle de Maier-Saupe pour décrire l'ordre nématique du cristal liquide dans le système polymère linéaire/cristal liquide et de Maier-Saupe- McMillan pour décrire l'ordre smectique du cristal liquide [5-7] dans le système polymère linéaire/cristal liquide et en fin la théorie de Flory et Rehner pour le cas des réseaux [8,9].

Le troisième chapitre sera centré sur la description des préparations des composites. Pour cela, les matériaux employés dans cette étude (cristal liquide,

polymères, monomère, photoamorceur) seront décrits ainsi que les méthodes de séparation de phases induite par refroidissement dans le cas du polymère linéaire et dans le cas du gonflement du réseau par un cristal liquide seront successivement détaillés. Le principal objectif de ce chapitre sera consacré à l'établissement des diagrammes de phases du système polystyrène deutérié/cristal liquide dPS/8CB par microscopie optique à lumière polarisée (MOP) et l'analyse enthalpique différentielle (DSC), qui nous renseigneront respectivement sur la morphologie des composites pour différentes fractions volumiques en fonction de la température et la formation des domaines ségrégués. La diffusion des neutrons a été utilisée pour caractériser la phase smectique en apportant une idée sur l'évolution de sa structure dans les différentes compositions du mélange. Une comparative a été menée, en considérant l'effet des masses molaires du système polystyrène/8CB obtenu par plusieurs chercheurs.

En parallèle, ce travail a été étendu en variant l'architecture du polymère.

Enfin, nous terminerons cette étude par une conclusion générale qui résume notre travail, en présentant aussi les principaux résultats obtenus avec quelques perspectives.

*Concepts généraux sur les
cristaux liquides, les polymères,
les réseaux des polymères et les
composites polymères/cristaux
liquides*

Dans ce chapitre, les principales caractérisations des matériaux constituant les composites PDLC : les cristaux liquides et les polymères sont tout d'abord rappelés. Un accent particulier est donné aux propriétés électrooptiques et diélectriques des cristaux liquides ainsi que leurs applications. Les méthodes d'élaboration et les propriétés des composites PDLC sont ensuite décrites.

I. Les cristaux liquides

I.1. Historique

L'existence des cristaux liquides a été mise en évidence pour la première fois par R. Virchow (médecin) en 1854, sur des fibres nerveuses. Ensuite, en 1888 Friedrich Reinitzer, en étudiant une molécule dérivée du cholestérol, a observé que cette molécule présentait deux points de fusion, et que lors de la première fusion le liquide était opaque, et qu'il ne devenait clair qu'au delà du deuxième point de fusion. Il a discuté ses constatations avec Otto Lehmann, qui a approfondi ses études, en utilisant un microscope optique équipé de polariseurs croisés, et a été le premier à introduire le terme de cristal liquide [10]. En 1922, Georges Friedel écrit un article historique intitulé «Les Etats Méso-morphes de la Matière», il s'oppose avec véhémence à l'appellation «cristaux liquides», association de deux termes contradictoires, source de confusion pour comprendre la nature de ces corps si curieux sur lesquels Lehmann a eu le grand mérite d'attirer l'attention, mais qu'il a eu le tort de mal nommer. Faisant fi de tout discours aseptisé, Friedel ne cache pas son courroux et regrette vivement que Lehmann ne fit les cristaux liquides, bientôt acceptés un peu par tout, soit par les savants qui n'eurent pas l'occasion de voir par eux-mêmes, soit par ceux qui, ayant vu, n'avaient au sujet du cristal et de la matière cristallisée que des idées troubles. Ensuite, il parla d'« états méso-morphes » dans un traité célèbre intitulé « Etats méso-morphes de la matière », en indiquant qu'il s'agissait de véritables états de la matière ayant des structures

moléculaires intermédiaires (mésomorphes) entre celles des cristaux et des liquides ordinaires [11].

I.2. Définition

Le cristal liquide est un nouvel état de la matière, n'entrant pas dans la classification habituelle distinguant trois états: solide, liquide, et gaz, et les faisant entrer dans la grande famille de la matière molle.

Cet état possède une phase intermédiaire entre deux phases (solide et liquide) (figure I.1), aussi il combine à la fois les propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé. Ces états baptisés cristaux liquides par Lehmann sont dits aussi mésomorphes (du grec : de forme intermédiaire) ou mésophases qui présente certains composés organiques.

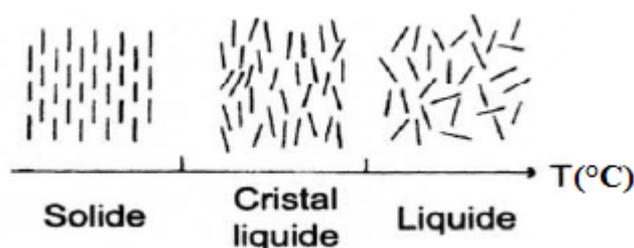


Figure I.1 : Le Cristal liquide est une phase intermédiaire aux phases solide et liquide.

I.3. La classification moderne des cristaux liquides

Le cristal liquide peut se subdiviser en trois catégories (phases) suivant l'orientation et la disposition des molécules. Les principales mésophases sont les phases nématique, cholestérique et smectique [12,13], ayant toutes des degrés d'ordre différent. Evidemment, toutes ces phases ne sont pas présentes chez tous les cristaux liquides en même temps.

I.3.1. La phase nématique (N)

La première phase que l'on peut observer lorsqu'on part de la phase liquide et que l'on diminue la température est la phase nématique. Cette phase est la plus connue, la plus simple et aussi celle que l'on retrouve le plus souvent dans les cristaux liquides. Les centres de gravité des molécules dans cette phase ne présentent aucun ordre de position, par contre les molécules possèdent un ordre d'orientation à longue distance (figure I.2). En effet, leur grand axe est parallèle à une direction moyenne définie par le vecteur directeur \vec{n} .

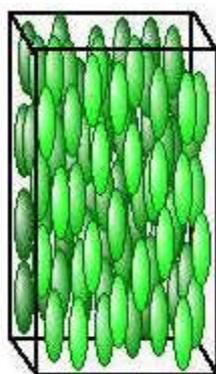


Figure I.2 : Disposition des molécules dans la mésophase nématique N .

I.3.2. La phase cholestérique (N^*)

La phase cholestérique (N^*) aussi appelée phase nématique chirale est obtenue, par exemple, en introduisant un carbone asymétrique dans une des chaînes latérales de la molécule, ainsi la molécule et la phase deviennent chirales. Dans ce cas la mésophase cholestérique (N^*) présente une structure hélicoïdale. Dans chaque plan de la phase (N^*), nous retrouvons la structure de la phase nématique. Nous pouvons aussi constater que l'orientation moyenne des molécules tourne d'un plan à l'autre autour d'un axe qui leur est perpendiculaire et que l'on nomme axe d'hélice. Le pas d'hélice correspond à la distance qui permet au vecteur directeur \vec{n} de faire une rotation de 360° (figure I.3).

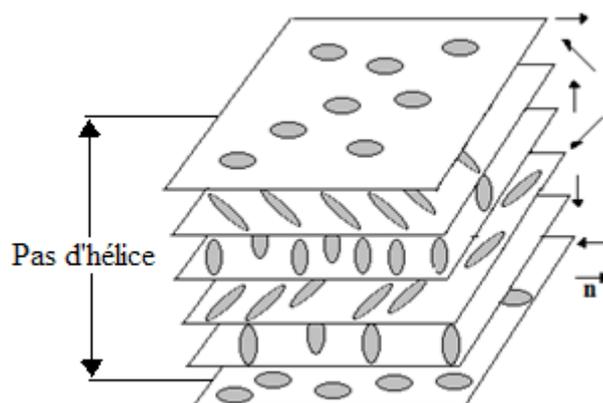


Figure I.3 : Disposition des molécules dans la mésophase cholestérique (nématique chirale) N^* .

I.3.3. Les phases smectique (S)

Les mésophases smectiques (S) sont nombreuses et elles se caractérisent par un ordre lamellaire, nous ne présentons que la phase smectique A (S_A), la phase smectique C (S_C) et la phase smectique C chirale (S_C^*). Les plus utilisées de ces phases sont (S_A) et (S_C), dans ces deux cas les molécules sont organisées comme en phase nématique mais présentent en plus une organisation en couches parallèles et équidistantes.

- La mésophase smectique A (S_A) : le vecteur directeur \vec{n} est parallèle à la normale aux plans des couches \vec{N} , la distance intercouches est en général proche de la longueur d'une molécule (figure I.4).

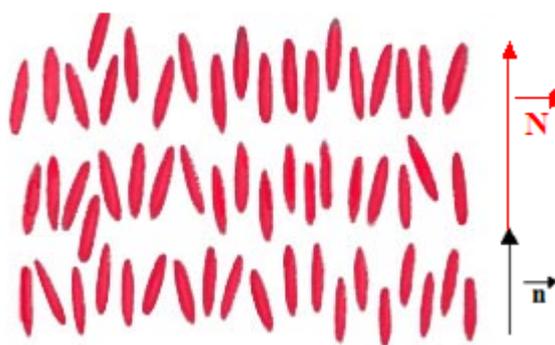


Figure I.4 : Disposition des molécules dans la mésophase smectique A (S_A).

- La mésophase smectique C (S_C) : le vecteur directeur \vec{n} est incliné d'un angle θ par rapport à la normale aux couches (figure I.5).



Figure I.5 : Disposition des molécules dans la mésophase smectique C (S_C).

- La mésophase smectique C chirale (S_C^*) : la phase (S_C^*) est caractérisée par une inclinaison des molécules d'un angle θ par rapport à la normale des couches comme la phase (S_C) et une variation de l'angle azimutal de couche en couche formant un arrangement en hélice (figure I.6).

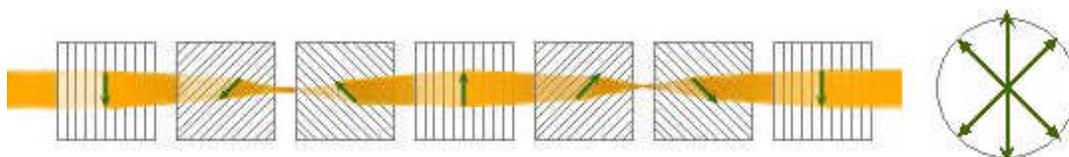


Figure I.6 : Disposition des molécules dans la mésophase smectique C chirale (S_C^*).

I.3.4. La phase colonnaire

Dans l'état de cristal liquide, les disques sont empilés en colonnes et les colonnes forment un réseau régulier. A l'intérieur de la colonne, les disques gardent une certaine liberté de mouvement qui varie selon le type de phase cristal liquide. Ils perdent cette liberté pendant la cristallisation. L'état cristallin peut être soit d'une structure totalement différente, soit d'une structure colonnaire très semblable, qui se distingue de la phase cristal liquide essentiellement par la place et l'orientation bien définie de chaque molécule.

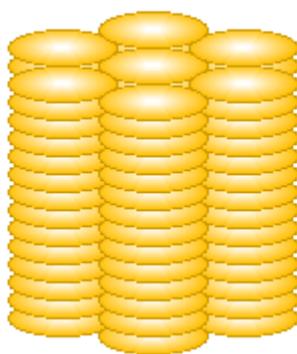


Figure I.7 : Disposition des molécules dans la mésophase colonnaire.

I.4. Les différents types de mésophases

Les mésophases ont été trouvées peu à peu dans toutes sortes de matériaux.

Pour préciser la nature du matériau mésogène on fait la distinction entre :

1. Les cristaux liquides thermotropes (molécule de faible masse moléculaire) ;
2. Les cristaux liquides lyotropes (solutions aqueuses de molécules amphiphiles) ;
3. Les cristaux liquides polymériques (réticulés ou non) ;
4. Les cristaux liquides colloïdaux dont la plus connue est le virus de la mosaïque du tabac.

Il existe plusieurs types de cristaux liquides, on distingue :

I.4.1. Les cristaux liquides thermotropes

Pratiquement toutes les substances mésogènes connues aujourd'hui ont été obtenues par voie de synthèses [14,15]. Leur nombre est impressionnant : on dit qu'elles représentent environ 5% des produits organiques synthétisés.

Le travail des chimistes force l'admiration car ils ont su créer et créent toujours de nouvelles molécules mésogènes génératrices de nouvelles phases.

Considérons les séquences de la figure I.8. Les deux premières séquences sont celles de deux substances organiques non mésogènes et très dissemblables, l'heptane (a) et le 4 cyanobiphényle (b). La séquence (c) est obtenue en liant chimiquement les deux substances (a) et (b). C'est une substance mésogène connue sous le nom 7CB, entre dans la composition de nombreux mélanges nématiques utilisés dans les afficheurs à cristaux liquides.

Les cyanobiphényles se distinguent par leur stabilité chimique et leurs grandes anisotropies diélectriques. Le paramètre déterminant la phase d'un matériau donné est dans ce cas la température.

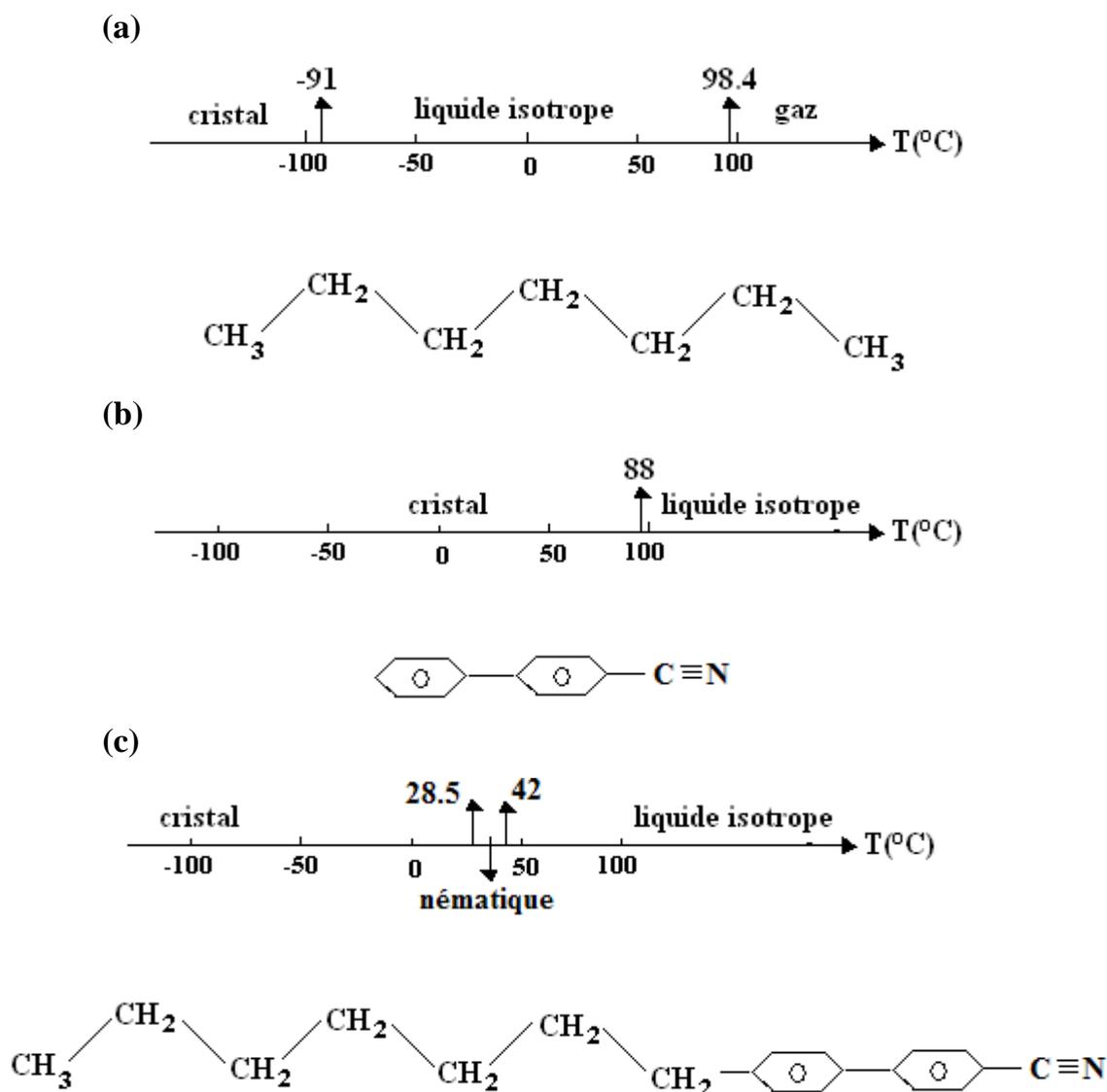


Figure I.8 : Séquence de phases de trois substances organiques.

I.4.2. Les cristaux liquides lyotropes

Les premières mésophases furent découvertes dans les mélanges de myéline et d'eau. Ces molécules biologiques appartiennent à la famille des molécules amphiphiles qui, par définition, possèdent deux parties d'affinité différentes. Dans les phospholipides par exemples, qui sont les principaux constituants des membranes cellulaires, une partie de la molécule est hydrophobe (et fuit l'eau par tous les moyens) tandis que l'autre est hydrophiles (et recherche un environnement aqueux). Ces molécules se regroupent alors en plus grandes entités qui peuvent s'arranger spatialement. La concentration de soluté est le paramètre déterminant l'apparition d'une mésophase dans ce type de composé [16-20].

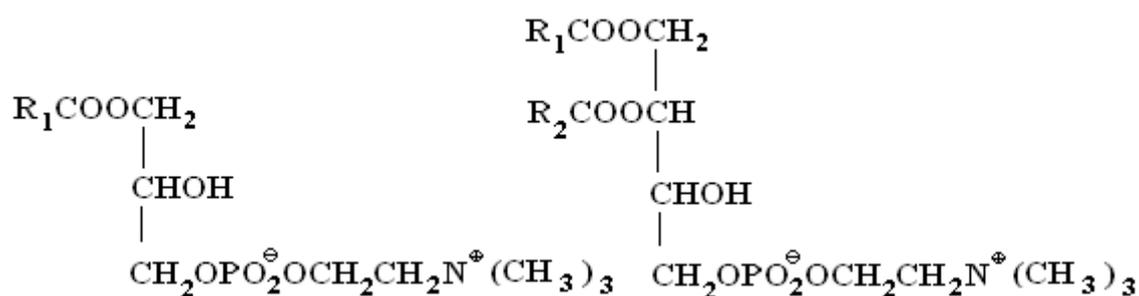


Figure I.9 : Exemple de molécules amphiphiles

- Phospholipide à une chaîne saturée contenant entre 10 et 16 carbones (Lysolécithine).
- Phospholipide à deux chaînes. La chaîne R_1 est saturée contrairement à R_2 qui contient une double liaison $C=C$. Chaque chaîne contient 12 carbones.

I.4.3. Les cristaux liquides de copolymères diblocs

Ces matériaux appartiennent à la grande famille des cristaux liquides polymériques. Considérons deux polymères A et B qui possèdent peu d'affinité l'un pour l'autre. Lorsqu'on les mélange, A et B se séparent, comme le feraient l'eau et l'huile. Si A et B sont reliées par une liaison covalente, nous obtenons un copolymère A-B. Ce système va chercher à limiter le contacts

entre A et B en formant des domaines riches en A ou en B. la structure de la phase obtenue dépend alors fortement des tailles respectives des séquences A et B. Si A et B sont de tailles voisines, on obtiendra une phase lamellaire du type AA-BB-AA-BB- de périodicité A-B. Si l'une des parties, A par exemple, est plus petite que l'autre, l'interface A-B va se courber pour former des cylindres, voire des micelles. Les trois types de conformations ont été rencontrés expérimentalement [21,22].

Un exemple de copolymère (PS-PMMA) donnant une phase lamellaire est donnée dans la figure I.10.

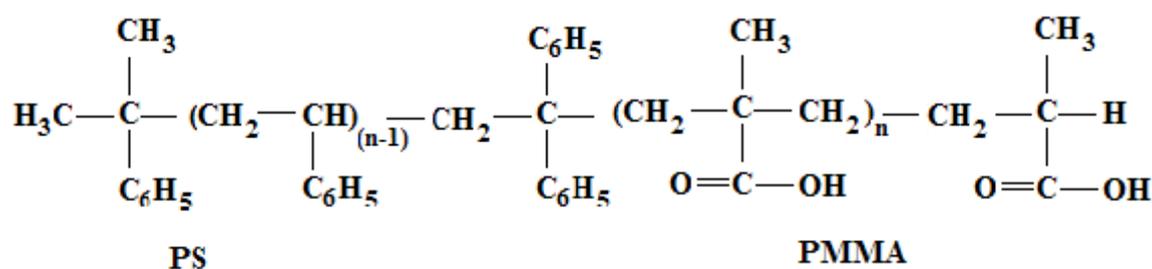


Figure I.10 : Formule développée du PS (Polystyrène) et PMMA (Poly-méthyle-métacrylate).

I.4.4. Les cristaux liquides colloïdaux

Il est connu depuis 1936 [23] que le virus de la mosaïque du tabac en suspension dans l'eau peut former une phase nématique pourvu que sa concentration soit suffisante et que le pH soit maintenu entre 7 et 8. Dans ces conditions, le virus se présente sous forme de cylindres rigides monodisperses (de longueur 3000 Å et de diamètres 180 Å) chargés négativement.

I.5. Les caractéristiques physiques des mésophases

Avant de s'intéresser à la réponse d'un cristal liquide à une sollicitation extérieure, interrogeons-nous sur des propriétés intrinsèques des cristaux liquides. Nous introduirons auparavant, sous forme de rudiments, les concepts

fondamentaux de *biréfringence* (*anisotropie des indices de réfraction*) et *anisotropie électrique*.

I.5.1. La biréfringence d'un nématique

La phase nématique est un milieu biréfringent, c'est à dire qu'elle présente deux axes optiques privilégiés d'indice de réfraction différent, n_o et n_e les indices ordinaire et extraordinaire.

On définit l'anisotropie des indices de réfraction [24,25] par :

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (\text{I. 1})$$

L'indice de réfraction du milieu sera donc différent selon la direction de propagation de la lumière, de sa polarisation et de l'orientation moléculaire. La meilleure représentation de cette anisotropie d'indice est l'ellipsoïde des indices (figure I.11).

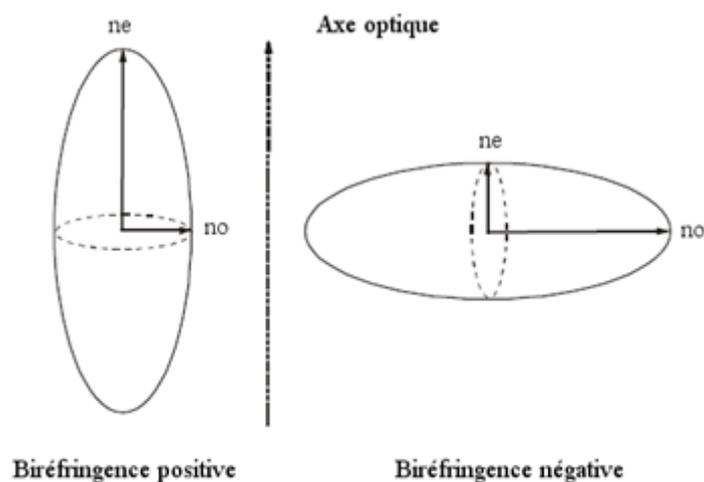


Figure I.11 : Ellipsoïdes des indices pour deux milieux biréfringents positif et négatif.

Un faisceau lumineux non polarisé incident à une couche CL est donc séparé en deux composantes, les composantes ordinaires, suivant l'axe optique et extraordinaires, perpendiculaire à l'axe optique. Chaque composante se propage dans le milieu biréfringent à deux vitesses différentes suivant l'indice considéré, l'indice du milieu est alors une composition des deux axes principaux selon l'axe optique et il devient [2,26]:

$$n(\theta) = \frac{n_e \cdot n_o}{\sqrt{n_e^2 \cdot \cos^2(\theta) + n_o^2 \cdot \sin^2(\theta)}} \quad (I.2)$$

Où θ est l'angle entre l'axe optique et la direction de propagation du faisceau.

I.5.2. L'anisotropie diélectrique

L'anisotropie diélectrique caractérise la propriété intrinsèque d'une molécule lui permettant de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique [25]. La différence $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ est appelée *anisotropie diélectrique*.

La *permittivité diélectrique* ε [10] est un paramètre physique qui reflète la facilité pour un champ électrique à induire une polarisation dans un milieu, elle a une dimension *Farad par mètre*. La permittivité diélectrique d'un milieu anisotrope tel qu'un cristal liquide s'exprime de façon un peu plus complexe à partir de deux composantes principales ε_{\parallel} et ε_{\perp} , elles correspondent à la valeur de la permittivité diélectrique mesuré suivant une direction parallèle ε_{\parallel} ou perpendiculaire ε_{\perp} au grand axe de la molécule. Le signe de $\Delta\varepsilon$ indique l'orientation préférentielle de la molécule par rapport à la direction du champ électrique [27] :

- ✓ si $\Delta\varepsilon > 0$: les molécules s'orientent parallèlement à la direction du champ appliqué.
- ✓ Si $\Delta\varepsilon < 0$: les molécules s'orientent de façon perpendiculaire à la direction du champ.

I.6. Les applications des cristaux liquides

Les applications des cristaux liquides se sont très largement développées au cours de ces dernières années. Nous n'en évoquerons ici que quelques exemples :

- *Affichage par contrôle de la biréfringence d'un cristal liquide nématique [19]*

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 en commençant par le centre du film. Le cristal 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 Δn du milieu et de la longueur d'onde λ utilisée.

- *Affichage à l'aide de smectique A effets thermo-optiques* [28]

Pour opérer un affichage par effets thermo-optiques, on utilise une cellule contenant un matériau smectique A d'anisotropie diélectrique positive et de structure homéotrope. Un faisceau laser crée un échauffement local dans la cellule, à l'origine transparente, et induit une désorganisation de la structure par passage à l'état isotrope. Au refroidissement, la phase smectique réapparaît avec une structure différente stable, d'où manifestation d'un effet de mémoire. L'application d'un champ électrique faible permet un effacement sélectif : il est possible d'obtenir un effacement total par application d'un champ électrique intense en phase smectique.

- *En médecine*

Les cristaux liquides se révèlent très efficaces pour réaliser une vraie carte de températures du corps, en transformant les rayons infrarouges émis par la chaleur corporelle en couleurs visibles. On peut ainsi détecter des tumeurs, qui ont une température élevée, ou de visualiser le parcours du sang lorsque l'organisme est soumis à des conditions extrêmes.

- *Dans l'industrie*

Les cristaux liquides sont largement utilisés dans l'industrie parce qu'ils peuvent aisément être mis sous forme de films très fins mais néanmoins très efficaces pour des températures élevées, car les influences extérieures sont alors négligeables. Appliqués sur un circuit électronique ou sur métal il permet de visualiser les défauts points chauds pour les circuits électroniques ou vice de conductivité thermique pour un métal.

- *L'utilisation des cristaux cholestériques comme détecteurs de température*

Les cristaux liquides permettent, en effet, de réaliser des thermomètres grâce à la phase cholestérique. Suite à leurs propriétés optiques, les cristaux liquides

cholestériques, vérifient la relation de Bragg et renvoient par conséquent une longueur d'onde de lumière définie en fonction de la longueur du pas de l'hélice formée par les molécules et de l'angle d'incidence de la lumière qui les éclaire. Or la longueur du pas de l'hélice est très sensible aux variations de la température. La substance à cristaux liquides ne renverra que la lumière de couleur caractérisée par une certaine longueur d'onde, caractéristique d'une température donnée...

II. Généralités sur les polymères, les réseaux et gels de polymères

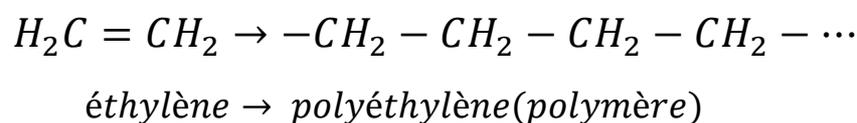
II.1. Les polymères

II.1.1. Définition

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base [29]. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) (exemple sur le polyéthylène) est le degré de polymérisation.

- ✓ Si le degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères.
- ✓ Si le degré de polymérisation est faible, le composé est un oligomère.

Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type de monomère dont le motif se répète dans la molécule ; les copolymères sont constitués de plusieurs types de monomères.



II.1.2. Classification des polymères [30,31]

a. Selon leur origine

On peut les classer en trois catégories :

- *les polymères naturels* : sont issus des règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc.
- *les polymères artificiels* : sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certains de leurs propriétés ; les esters cellulosiques ont toujours connu une certaine importance économique.
- *les polymères synthétiques* : totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères.

b. Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, il est cependant possible de regrouper les polymères en trois catégories :

- *les polymères de grande diffusion* : dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Comme le polyéthylène, le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle).
- *Les polymères techniques* : ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer. Comme les polyamides, les polyacétals.

- *Les polymères spéciaux* : présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. Comme les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables.

c. Selon leur structure

Cette classification est extrêmement importante puisque toutes les propriétés des systèmes macromoléculaires, les propriétés mécaniques en particulier, sont très fortement influencées par la dimensionnalité des systèmes polymères. Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

- *les polymères linéaires (monodimensionnels)* : chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun comme une unité monomère.
- *les polymères bidimensionnels* : peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine,...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples.
- *les polymères tridimensionnels* : qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires.

II.1.3. Fonctionnalité

C'est le nombre de liaisons potentielles qu'un monomère peut établir, au cours de la polymérisation.

Il faut au minimum une fonctionnalité égale à 2 ($f=2$) pour que l'extension des chaînes continues. Généralement f peut prendre les valeurs suivantes :

- $f=2$: c'est le cas des liaisons doubles, des cycles tendus susceptibles de s'ouvrir et des molécules difonctionnelles.
- $f=3$: pour les monomères trifonctionnels.
- $f=4$: pour des structures portant par exemple deux doubles liaisons.

II.1.4. Le point de vue thermique

On sépare les matériaux organiques polymères en deux catégories : les thermoplastiques et les thermodurcissables [32,33].

a. Thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des matériaux qui se ramollissent par élévation de leur température ; leur module d'élasticité diminue ; ils se déforment et présentent des viscosités décroissantes. Si la méthode expérimentale implique une déformation croissante, comme c'est le cas des essais d'étirement ou de compression, la déformation connaît sa limite à la rupture. Cette limite est repoussée plus loin par l'élévation de la température de l'essai, jusqu'à ce que le matériau se comporte comme un liquide visqueux. Cette viscosité diminue encore jusqu'à une température qui n'est plus supportable sans dégradation chimique de la matière.

b. Thermodurcissables

Les thermodurcissables, au contraire, ne peuvent jamais revenir à l'état initial quand leur température a été augmentée : ils sont transformés irréversiblement. En effet la nature chimique du produit initial fait qu'à

température constante, et surtout au-dessus de sa température de transition vitreuse, une transformation chimique se produit qui élève de façon irréversible cette transition vitreuse. Comme pour les thermoplastiques, une élévation instantanée de la température diminue le module d'élasticité et la viscosité en écoulement ; mais, au cours du temps, les valeurs observées de ces paramètres à cette température changent et évoluent vers une augmentation.

II.1.5. Synthèse des polymères

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe deux types de polymérisation [34,35] :

- ❖ la polycondensation.
- ❖ la polymérisation en chaîne, couramment appelée polymérisation.

a. Polycondensation

Au cours de polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes.

Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation. Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation appelées réactions d'initiation, sont ioniques. Par choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est-à-dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée. C'est la seule façon d'obtenir des polymères semi-cristallins aux propriétés mécaniques particulières, et qui ont par exemple, donné lieu à des applications dans le domaine des élastomères de synthèse.

b. Polymérisation en chaîne

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène,... sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes suivantes :

- l'amorçage : formation des centres à partir du monomère.
- la propagation : croissance des chaînes de polymère par addition successives
- la terminaison : destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes.

II.1.6. Application des polymères [36]

La science de la macromolécule a eu un impact majeur sur la façon dont nous vivons. Il est difficile de trouver un aspect de nos vies qui n'est pas affecté par les polymères. Il y a tout juste 50 ans, les matériaux que nous tenons aujourd'hui pour acquis ont été inexistants. Avec les progrès dans la compréhension des polymères, et avec de nouvelles applications à l'étude, il n'y a aucune raison de croire que la révolution va s'arrêter de si tôt.

Les polymères présentent de larges applications, ils sont fortement utilisés dans les secteurs de l'emballage (transport, produits alimentaires, usage ménage...), du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, de l'électronique ou de la médecine, du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager,....

II.2. Les réseaux des polymères [32]

II.2.1. Description des réseaux

Les chaînes polymères peuvent former un réseau tridimensionnel dès lors que chacune d'entre elles est connectée à plus de deux de ses homologues

par l'intermédiaire d'unités monomères de valence égale ou supérieure à trois, appelées *nœuds de réticulation*. A l'inverse des réseaux cristallins, le terme de réseau polymère n'implique aucunement une notion d'ordre à longue distance ; il est utilisé pour signifier que l'édifice macromoléculaire ainsi créé s'étend dans les trois directions de l'espace, jusqu'à occuper les dimensions de son contenant, c'est-à-dire celle de l'objet. On parle alors de réseau infini car on peut parcourir le chemin d'une extrémité à l'autre de l'échantillon sans jamais quitter une même macromolécule.

La condition première pour obtenir une macromolécule tridimensionnelle infinie et donc un réseau, est d'introduire dans le système de polymérisation un agent de ramification de valence au moins égale à trois, dont le rôle est de permettre une croissance non-linéaire des chaînes. Mais cette condition ne suffit pas à engendrer une macromolécule infinie. Il faut, par ailleurs, que la probabilité qu'une chaîne en croissance rencontre un agent de ramification, soit supérieure à une valeur critique pour que le système diverge vers l'infini.

La nature tridimensionnelle des réseaux a deux conséquences immédiates :

- la masse moléculaire d'un réseau est infinie.
- le réseau est insoluble et infusible.

Cependant, bien qu'un réseau ait une masse moléculaire infinie, le paramètre qui gouverne ses propriétés est la masse moléculaire entre nœuds de réticulation.

II.2.2. Caractérisation des réseaux

En raison de leur taille infinie qui leur confère insolubilité et infusibilité, les réseaux polymères ne se prêtent pas aux méthodes classiques de caractérisation des polymères ; c'est principalement à travers l'étude de leurs propriétés mécaniques que l'expérimentateur peut accéder à une meilleure connaissance de la structure des réseaux. Ainsi que d'autres matériaux solides, les réseaux polymères se comportent comme des corps hookéens, c'est-à-dire

que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte. Il faut à ce stade faire une distinction entre les réseaux rigides, constitués de chaînes cristallisées ou dont la température de transition vitreuse est plus élevée que l'ambient, et les réseaux élastomères dont les chaînes se caractérisent par une température de transition vitreuse inférieure à celle de travail. Les différences marquées qui caractérisent ces deux types de réseaux tiennent à la nature de leur élasticité ; elle est d'origine enthalpique pour les réseaux à chaînes rigides (masse moléculaire entre nœuds élevée) et d'origine entropique pour ceux des réseaux qui sont constitués de chaînes souples (masse moléculaire entre nœuds faible).

II.3. Les gels

Les réseaux gonflés dans un solvant sont connus sous le nom de *gels*, on peut définir aussi par un réseau de chaînes de polymères possédant une masse moléculaire faible entre les points de réticulation. Un gel a la structure générale décrite sur la figure I.12 [38]. Cette structure en réseau peut être obtenue par des processus chimique ou physique [39]. Naturellement, les propriétés finales du gel sont sensibles à la méthode de préparation.

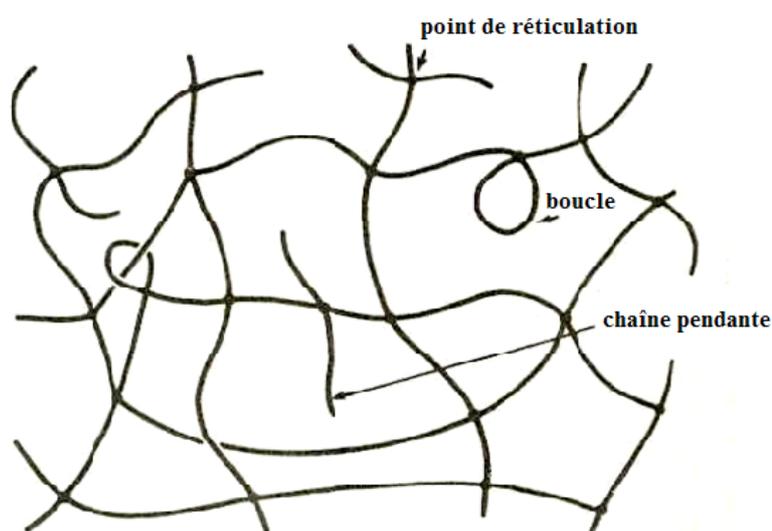


Figure I.12 : Structure générale du réseau chimique.

Un gel chimique est irréversible, alors qu'un gel physique est plutôt réversible. Le premier résulte d'un processus de réactions chimiques entre monomères ou entre chaînes comportant un certain nombre de sites réactifs. L'une des manières d'obtenir un gel physique consiste à mélanger un polymère avec un solvant adéquat, de telle manière que ce dernier favorise la formation de petites régions cristallines. Celles-ci jouent alors le rôle de vrais points de réticulation. La structure gel est retrouvée très largement dans les cas des solutions de protéines seules. L'obtention de ces structures est souvent couplée à une dénaturation de la protéine [40]. Mais cette structure a également été observée pour des complexes polyélectrolyte-protéine et surtout été caractérisée par le biais de mesures rhéologiques [41].

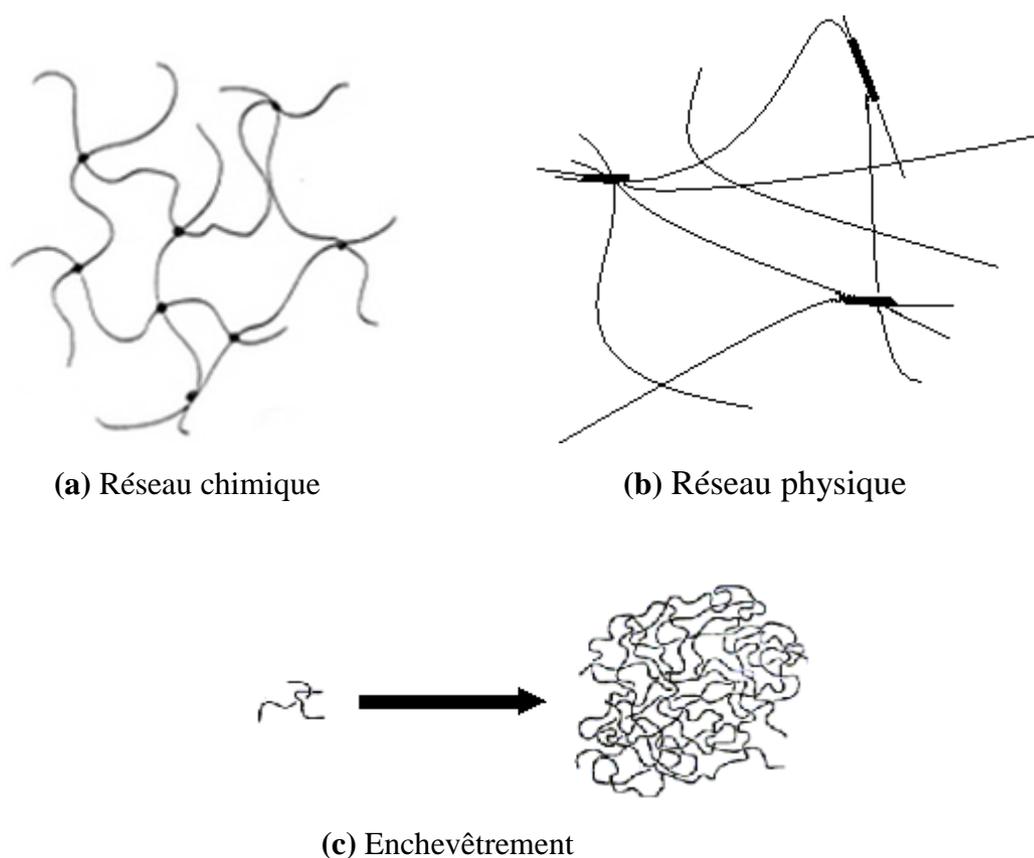


Figure I.13 : Classification des réseaux selon le type des liaisons [42].

III. Les systèmes PDLC

III.1. Définition

Les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère connus sous le nom PDLC (polymer dispersed liquid crystal). Il est appelé ainsi lorsque le composite polymère cristal liquide est formé d'une dispersion de gouttelettes (ayant quelques microns de diamètre) de cristal liquide au sein d'une phase macromoléculaire continue. L'opacité (ou la transparence) d'un film PDLC est reliée aux indices de réfraction du polymère et du cristal liquide : lorsque les deux concordent, il en résulte de la transparence. Les gouttelettes de cristaux liquides sont anisotropes et elles ont ainsi des indices de réfraction différents selon qu'on les mesure parallèlement (indice de réfraction extraordinaire n_e) ou perpendiculairement (indice de réfraction ordinaire n_o) à l'axe directeur nématique. Notons que généralement n_e , est d'environ 1.7 tandis que n_o et n_m , ce dernier étant l'indice de réfraction du polymère, sont d'environ 1.5. La matrice de polymère est choisie généralement en vue d'avoir un indice de réfraction le plus près possible de n_o . Il peut être bon de mentionner que les indices de réfraction du cristal liquide ainsi que du polymère sont dépendants de la température [1,43].

Leurs applications sont reliées principalement à l'affichage. Une autre application pratique et commercialisée est reliée aux fenêtres privées, c'est-à-dire que ces fenêtres peuvent être opaques ou transparentes selon les intentions de l'utilisateur et selon que l'on applique un champ électrique ou non.

III.2. Elaboration des matériaux PDLC

Ces matériaux électro-optiques se présentent sous forme de films fins dont la morphologie est fonction de leur méthode de préparation. La préparation des PDLC peut s'effectuer de deux manières : l'émulsion ou encapsulation et la séparation de phases.

III.2.1. L'encapsulation

Appelée aussi émulsion [44,45], a été la première méthode utilisée pour l'élaboration de PDLC, elle consiste à mélanger un cristal liquide avec un polymère dissous dans un non solvant (l'eau). Puis, en laissant l'eau s'évaporer, les gouttelettes de cristal liquide restent piégées dans la matrice de polymère dans laquelle elles sont insolubles.

Le principal avantage [46,47] de cette méthode est la dissolution faible du cristal liquide dans la matrice et son application simple aux grandes surfaces rigides ou souple comme la fabrication de grandes enseignes lumineuses.

III.2.2. La séparation de phase

Les processus conduisant à une séparation de phases consistent dans un premier temps à préparer une solution homogène d'un cristal liquide de bas poids moléculaire et d'un polymère [1, 48]. La seconde étape consiste à induire un processus de démixtion qui conduira à la formation de gouttelettes de cristal liquide, soit par polymérisation (PIPS : Polymerization Induced Phase Separation), soit par variation de température (TIPS : Thermally Induced Phase Separation), ou encore par évaporation d'un solvant (SIPS : Solvant Induced Phase Separation).

III.2.2.a. Séparation de phases induite par polymérisation PIPS

Lors de ce processus, le composite est obtenu par séparation de phases induite par polymérisation d'un mélange homogène de cristal liquide et de monomères, puis on initie une réaction de polymérisation. Dans le cas d'une réticulation du prépolymère sous rayonnement U.V, on ajoute un photo-amorceur.

Au fur et à mesure que la réaction avance, les molécules de cristaux liquides commencent à se dissocier de la matrice de polymère en formation. Ainsi, les molécules commencent à se rassembler pour former des gouttelettes

de cristaux liquides. La taille des gouttelettes dépend notamment de la nature et de la concentration des constituants et de la vitesse de polymérisation [49,50].

III.2.2.b. Séparation de phases induite par la température TIPS

La séparation de phases induite par la température est obtenue à partir d'un mélange homogène d'un cristal liquide et d'un polymère thermoplastique fondu [1,48]. Le refroidissement de ce mélange en dessous de la barrière de miscibilité entraîne une séparation de phases et donc l'apparition de gouttelettes de cristal liquide dans la matrice polymère. Les paramètres régissant le processus de séparation de phases sont la cinétique de refroidissement et la concentration du cristal liquide et du polymère. Généralement, plus la vitesse de refroidissement est grande, plus la taille des gouttelettes est petite [48].

III.2.2.c. Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS

La troisième manière d'induire une séparation de phases est par l'évaporation d'un solvant qui a préalablement servi à solubiliser le cristal liquide et le polymère. Au fur et à mesure que l'on laisse le solvant s'évaporer, les molécules du cristal liquide forment des gouttelettes qui vont continuer de grandir aussi longtemps qu'il y aura évaporation du solvant. Ainsi, si l'évaporation est rapide, les gouttelettes n'auront pas beaucoup de temps pour grossir et elles seront petites. Par contre, si l'évaporation est très lente, les molécules du cristal liquide auront le temps de se rassembler pour former des gouttelettes relativement grosses. Donc, la taille des gouttelettes dépend de la vitesse d'évaporation.

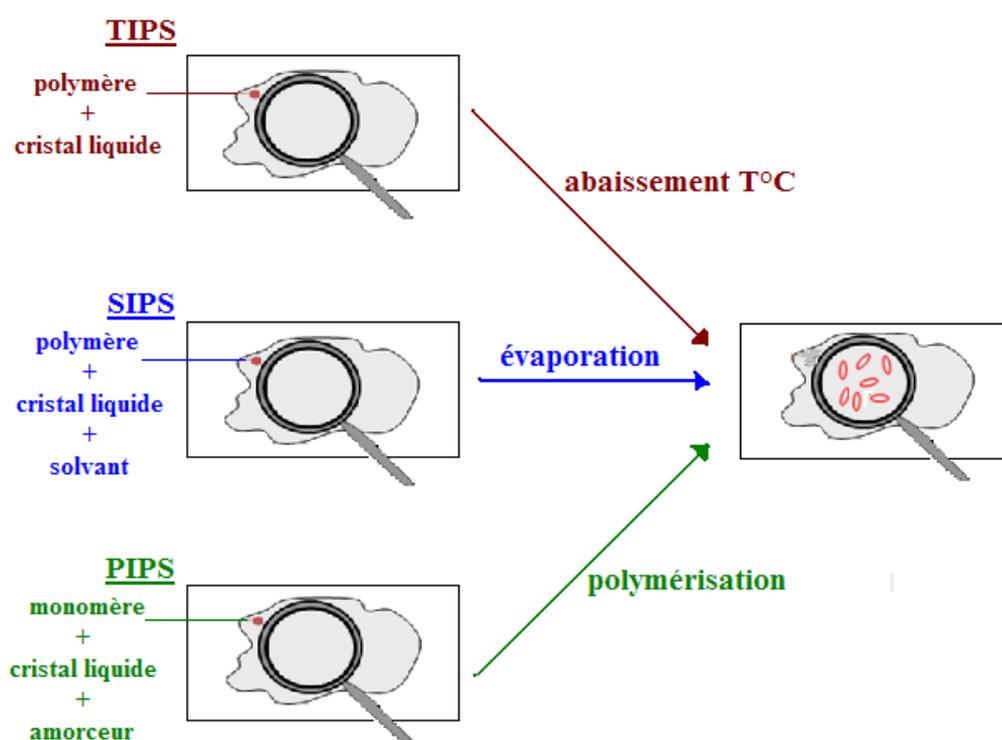


Figure I.14 : Les trois voies de préparation d'un film composite polymère/cristal liquide.

III.3. Principe électro-optique des composites PDLC

Un schéma de principe des systèmes électro-optiques utilisant un PDLC est présenté (figure I.14) [51,52]. Le composite est placé en sandwich entre deux électrodes, constituées de lames de verre dont une face est recouverte d'une couche conductrice et transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). En l'absence de champ électrique, l'orientation moyenne des directeurs moléculaires de cristal liquide dans les gouttelettes est aléatoire. La différence d'indice de réfraction entre le cristal liquide ségrégué et la matrice macromoléculaire conduit à un matériau d'aspect laiteux et opaque et qui va diffuser la lumière (état OFF).

Lors de l'application d'un champ électrique entre les électrodes de la cellule, les directeurs moléculaires s'orientent dans la direction du champ. Un faisceau d'incidence normal traverse les gouttelettes avec un indice de réfraction égal à n_o , indice ordinaire des molécules de cristal liquide. Si cet indice est proche de celui de la matrice polymère, le film apparaît clair et transparent (état ON). Après extinction du champ, les directeurs retournent à leur état aléatoire et le film redevient laiteux et opaque (état OFF).

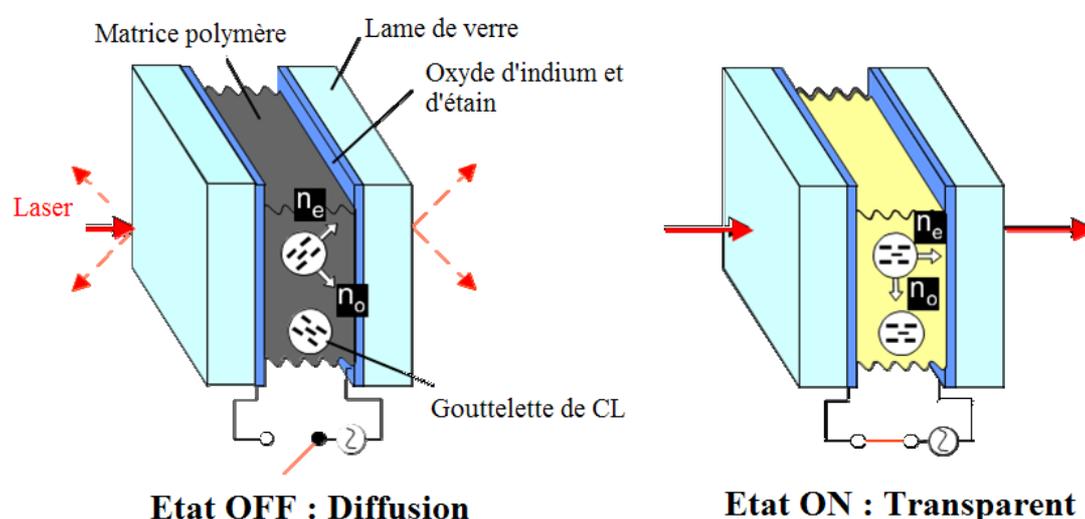


Figure I.15: Principe de fonctionnement électro-optique d'une cellule PDLC en mode normal.

III.4. Applications des systèmes PDLC

Ces systèmes présentent donc un grand intérêt pour les applications tels que les dispositifs d'affichage ou encore les vitrages à opacité réglable.

Ils peuvent également être utilisés dans la conception de modulateurs optiques, d'interrupteurs optiques, de capteurs, de protections solaires, de polariseurs non absorbants, de dispositifs à effet mémoire [1].

Les deux applications des composites polymère/cristal liquide les plus recherchées sont la visualisation et les vitrages à opacité contrôlée.

III.4.1. Visualisation

Dans la réalisation des écrans de visualisation à base de PDLC deux procédés optiques entrent en jeu : le procédé électrooptique diffusif et la modulation de l'absorption par un colorant dichroïque incorporé en faible pourcentage dans le film permettant d'avoir une visualisation en couleur. Notons aussi que ces matériaux composites s'adaptent aisément à la technologie des matrices actives grâce à leurs faibles tensions de commande et leurs temps de réponse compatibles avec la vidéo.

III.4.2. Vitrage à opacité variable

Cette application des PDLC est la fabrication de vitrages à opacité contrôlable électriquement. En fonction de l'utilisation souhaitée on peut utiliser le mode normal comme dans le cas de stores extérieurs ou partition de bureaux, ou le mode inverse comme pare-brise d'automobile par exemple. La surface de vitrage 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 la fabrication. Les contraintes électrooptiques sont différentes de celles imposées par la visualisation : la tension seuil et les temps de réponse ont peu d'importance alors que l'angle de vue, la simplicité de la mise en œuvre sur de très grandes surfaces et le coût des matériaux sont cruciaux.

*Etudes théoriques
des mélanges de
polymères et de
cristaux liquides*

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'équilibre de phase et le comportement des propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères et de cristaux liquides. Pour ces mélanges, nous avons étudié les polymères (linéaires, réticulés) et les cristaux liquides nématique et smectique.

Pour la première partie de notre travail, nous avons examiné l'influence des paramètres d'ordre avec la température et la composition ensuite les interactions isotrope et nématique. Dans la deuxième partie de ce chapitre, on a traité d'une part le mélange de polymère linéaire (polystyrène deutérié dPS) et d'autre part le mélange de polymère réticulé (polyacrylate de butyle PABU) avec le cristal liquide smectique 8CB (4- cyano -4'-n- octyl - biphenyl).

Nous avons tracé les diagrammes de phases des mélanges polymère/CL qui en se basant sur des travaux parus dans la littérature, et le choix des valeurs pour la modélisation n'est pas forcément propre à un comportement thermodynamique réel des films PDLC mais plutôt pour étudier l'effet de ces paramètres sur les propriétés thermodynamiques.

I. Etude théorique des diagrammes de phases

Le formalisme théorique qui décrit le comportement des phases des mélanges de polymère linéaire et de cristal liquide avec des transitions smectique-nématique et nématique-isotrope est essentiellement similaire à ceux rapportés dans la littérature [53,54]. L'information valable est obtenue dans l'analyse de données expérimentales en tenant compte des effets de la taille de polymère, des températures de transition, des interactions isotropes et anisotropes combinées, et ainsi de suite.

I.1. La théorie de Flory-Huggins

La théorie de Flory-Huggins a été couramment employée pour décrire l'énergie libre de mélange de polymères et de cristaux liquides, il est nécessaire de caractériser leur thermodynamique à l'état isotrope.

Pour le système entier contenant un nombre total des molécules dans le mélange n_0 , il est constitué de n_1 molécules de cristal liquide possèdent N_1 unités répétitives dispersées dans une matrice de polymère monodisperse avec n_2 chaînes linéaires et flexibles ayant N_2 comme degré de polymérisation.

$$n_0 = N_1 n_1 + N_2 n_2 \quad (\text{II. 1})$$

Les symboles 1 et 2 désignent respectivement le solvant et le polymère.

L'entropie du mélange est purement combinatoire, est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta S_M = -k_B (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (\text{II. 2})$$

Où

$$\varphi_1 = \frac{n_1 N_1}{n_1 N_1 + N_2 n_2} \quad \varphi_2 = \frac{n_2 N_2}{n_2 N_2 + N_1 n_1} \quad (\text{II. 3})$$

φ_1 et φ_2 sont respectivement les fractions volumiques du solvant et du polymère.

k_B est la constante de Boltzmann.

Il est supposé que tous les segments occupent le même volume et que le mélange est incompressible, impliquant que

$$\varphi_2 = 1 - \varphi_1 \quad (\text{II. 4})$$

L'enthalpie de mélange s'écrit

$$\Delta H_M = k_B T \chi N_2 \varphi_1 = k_B T \chi N_1 \varphi_2 \quad (\text{II. 5})$$

χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins qui introduit le bilan énergétique des interactions. Il sera considéré comme une fonction de la température. Dans ce cas

$$\chi = A + B/T \quad (\text{II. 6})$$

A et B sont des constantes indépendantes de la température. Elles sont choisies pour obtenir le meilleur accord avec les données expérimentales dans la partie du diagramme où l'interaction isotrope est la plus importante.

En conséquence l'énergie libre de Flory-Huggins pour un mélange binaire s'écrit donc :

$$f^{(i)} = k_B T [n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi N_1 \varphi_2] \quad (\text{II. 7})$$

En divisant $f^{(i)}$ sur $n_0 k_B T$, nous retrouvons l'équation (II.7) qui redonne l'expression de l'énergie libre de mélange des solutions régulières des petites molécules :

$$\frac{f^{(i)}}{n_0 k_B T} = \frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{II. 8})$$

La connaissance de l'énergie libre $f^{(i)}$ permet de calculer les potentiels chimiques de la substance qui, à leur tour, sont utilisés pour déterminer la composition des phases en équilibre.

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial \frac{f^{(i)}}{n_0 k_B T}}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, P} \quad (\text{II. 9})$$

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial \frac{f^{(i)}}{n_0 k_B T}}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, P} \quad (\text{II. 10})$$

Où T : la température du système.

P : la pression.

Il est parfois maniable d'exprimer les potentiels chimiques par la dérivé de l'énergie libre :

$$\frac{\mu_1}{N_1} = \frac{f^{(i)}}{n_0 k_B T} - \varphi_2 \frac{\partial \frac{f^{(i)}}{n_0 k_B T}}{\partial \varphi_2} \quad (\text{II. 11})$$

$$\frac{\mu_2}{N_2} = \frac{f^{(i)}}{n_0 k_B T} - \varphi_1 \frac{\partial \frac{f^{(i)}}{n_0 k_B T}}{\partial \varphi_1} \quad (\text{II. 12})$$

Les formules finales des potentiels chimiques de la partie isotrope sont :

$$\mu_1^{(i)} = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{N_1}{N_2} \right) \varphi_2 + \chi N_1 \varphi_2^2 \quad (\text{II. 13})$$

$$\mu_2^{(i)} = \ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{N_2}{N_1} \right) \varphi_1 + \chi N_2 \varphi_1^2 \quad (\text{II. 14})$$

I.2. La théorie de Flory-Rehner

Pour décrire les polymères réticulés, la théorie de Flory- Rehner [55,56] est l'une des théories adaptée dues à la présence des forces élastiques, qui résiste au gonflement du polymère et modifie le comportement de phases [57].

Dans ce cas, l'énergie libre isotrope est sous la forme suivante [55,58] :

$$\frac{f^{(i)}}{n_0 k_B T} = \frac{3\alpha\varphi_0^{2/3}}{2N_c} [\varphi_2^{1/3} - \varphi_2] + \frac{\beta\varphi_2}{N_c} \ln\left(\frac{\varphi_2}{\varphi_0}\right) + \frac{\varphi_1 \ln\varphi_1}{N_1} + \chi\varphi_1\varphi_2 \quad (\text{II. 15})$$

- α et β sont les paramètres d'élasticité. Habituellement, $\alpha = 1$ et β prend différentes valeurs suivant le modèle étudié.
- James and Guth [59] proposent que $\alpha = 1$ et $\beta = 0$.
- Hermans [60] et Kuhn [61] considèrent que $\alpha = 1$ et $\beta = 1$.
- Flory [62] propose que β dépend de la fonctionnalité f , $\beta = 2/f$.
- Selon Petrovic et al [63] ces paramètres sont exprimés comme suit :

$$\alpha = \frac{f - 2 + 2\varphi_2}{f} \quad \beta = \frac{2\varphi_2}{f} \quad (\text{II. 16})$$

- N_c présente le nombre moyen de monomères entre deux points de réticulation consécutifs.
- Les indices 1 et 2 indiquent le cristal liquide et le polymère, respectivement.
- Le nombre total des molécules est

$$n_0 = n_1 N_1 + n_2 \quad (\text{II. 17})$$

Nous considérons que le mélange est constitué de n_l molécule de cristal liquide possédant N_1 unités répétitives et le réseau considéré comme une seule molécule composée de n_2 monomères.

Pour la simplicité, on supposera que toutes les unités occupent le même volume qui signifie que $N_i=1$.

- Le paramètre d'interaction χ est en fonction de la température [63-65] suivant l'équation (II.6) : $\chi = A + B/T$. Il régit la miscibilité du système isotrope.

Les potentiels chimiques isotropes d'un réseau sont donnés en dérivant l'énergie libre par rapport à φ_1 et φ_2 , comme il est présenté sur les équations (II.13) et (II.14).

I.3. La théorie de Maier-Saupe

L'énergie libre anisotrope est obtenue à partir de la théorie de Maier-Saupe d'ordre nématique [66-68]. Le paramètre nécessaire pour décrire la transition du diagramme de phases est le paramètre d'ordre nématique « S ».

Cette théorie considère un ensemble de molécules mésogènes en forme de bâtonnet dont les axes forment des angles θ avec un axe de référence Oz .

$$S = \frac{1}{2} [3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1] \quad (\text{II. 18})$$

- Le symbole $\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne par rapport à la distribution angulaire θ .

$g(\theta)$ représente la fonction de distribution, donné par la formule suivante :

$$g(\theta) = \frac{\exp[-U(\theta)/k_B T]}{Z} \quad (\text{II. 19})$$

$U(\theta)$ est un potentiel orientationnel du champ moyen donné pour les interactions nématiques, il est exprimé en fonction de l'amplitude du potentiel d'interaction nématique m qui est déterminé à partir de la théorie du champ moyen de Gennes-Brochard [69] comme suit

$$U(\theta) = -\frac{m}{2}(3\cos^2\theta - 1) \quad (\text{II.20})$$

Z représente la fonction de partition anisotropique.

$$Z = \int \exp\left[\frac{-U(\theta)}{k_B T}\right] d(\cos\theta) \quad (\text{II.21})$$

D'après la théorie de Maier-Saupe, on écrit l'énergie libre anisotrope en fonction du paramètre d'ordre nématique et de la fonction de partition comme suit :

$$\frac{f^{(a)}}{n_0 k_B T} = \frac{\varphi_1}{N_1} \left[-\ln Z + \frac{1}{2} \nu \varphi_1 S^2 \right] \quad (\text{II.22})$$

Le premier terme de l'équation (II.22) est une contribution d'énergie et le second terme représente l'entropie d'ordre nématique.

Où ν est le paramètre d'interaction quadrupolaire dans la théorie de Maier-Saupe, la formule est donnée par

$$\nu = 4.54 \frac{T_{NI}}{T} \quad (\text{II.23})$$

Avec T_{NI} : la température de transition nématique-isotrope.

La minimisation de l'énergie libre donne l'amplitude du potentiel d'interaction nématique m en fonction du paramètre d'ordre S

$$m = \nu S \varphi_1 \quad (\text{II.24})$$

Les potentiels chimiques sont obtenus par la dérivée première de l'énergie libre, les formes explicites les potentiels chimiques anisotropes sont :

$$\mu_1^{(a)} = -\ln Z + \frac{1}{2} v \varphi_1^2 S^2 \quad (\text{II. 25})$$

$$\mu_2^{(a)} = \frac{1}{2} \frac{N_2}{N_1} v \varphi_1^2 S^2 \quad (\text{II. 26})$$

I.4. La théorie de Maier-Saupe-McMillan

Afin de décrire l'ordre smectique A, McMillan a étendu la théorie de Maier-Saupe pour obtenir l'énergie libre anisotrope [66-68]. Deux paramètres sont importants pour tracer les diagrammes de phases : le paramètre d'ordre nématique « S » qui est présenté dans la théorie de Maier-Saupe équation (II.18) et le paramètre d'ordre smectique-A « σ » qui décrit l'organisation dans les couches des cristaux liquides.

$$\sigma = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \cos \frac{2\pi z}{d} \rangle \quad (\text{II. 27})$$

- Le symbole $\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne par rapport à la distribution angulaire θ et la coordonnée z le long de la direction de l'ordre smectique.
- d représente la distance entre les couches des phases smectiques.

$g(z, \mu)$ représente la fonction de distribution, donné par la formule suivante :

$$g(z, \mu) = \frac{\exp[-(u_n + u_s)/k_B T]}{4\pi Z} \quad (\text{II. 28})$$

u_n et u_s sont les potentiels du champ moyen donné pour des interactions nématique et smectique, ils sont exprimés en fonction des paramètres du champs m_n et m_s comme suit

$$\frac{u_n}{k_B T} = -\frac{m_n}{2}(3\mu^2 - 1) \quad (\text{II. 29})$$

$$\frac{u_s}{k_B T} = -\frac{m_s}{2}(3\mu^2 - 1)\cos^2 \frac{2\pi z}{d} \quad (\text{II. 30})$$

Avec $\mu = \cos\theta$.

Z représente la fonction de partition et elle dépend des ordres nématique et smectique.

$$Z = \iint \exp\left[\frac{m_n}{2}(3\mu^2 - 1)\right] \exp\left[\frac{m_s}{2}(3\mu^2 - 1)\cos \frac{2\pi z}{d}\right] d\mu dz \quad (\text{II. 31})$$

A partir de la théorie de Maier-Saupe-McMillan, on écrit l'énergie libre anisotrope en fonction des deux paramètres d'ordres nématique et smectique et de la fonction de partition :

$$\frac{f^{(a)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{N_1} \left[-l n Z + \frac{1}{2} \nu \varphi_1 (S^2 + \xi \sigma^2) \right] \quad (\text{II. 32})$$

Le premier terme de l'équation (II.32) est une contribution enthalpique et le second terme est une contribution entropique.

Où ν et ξ représentent respectivement le paramètre d'interaction quadrupolaire dans la théorie de Maier-Saupe et la force d'interaction smectique dans le modèle de McMillan.

$$\nu = 4.54 \frac{T_{NI}}{T} \quad (\text{II. 33})$$

ξ dépend du rapport $\frac{T_{SN}}{T_{NI}}$

- Si $0.7 < \xi < 0.98$, on aura une transition de smectique à nématique ensuite de nématique à isotrope.
- Si $\xi > 0.98$, on aura une transition directe de smectique à isotrope.

Avec T_{NI} : la température de transition nématique-isotrope.

T_{SN} : la température de transition smectique-nématique.

La minimisation de l'énergie libre rapporte l'amplitude du potentiel d'interaction nématique m_n et smectique m_s en fonction des paramètres d'ordre S et σ

$$m_n = \nu S \varphi_1 \quad (\text{II. 34})$$

$$m_s = \xi \nu \sigma \varphi_1 \quad (\text{II. 35})$$

Les potentiels chimiques sont obtenus par la dérivée première de l'énergie libre anisotrope, les formes explicites des potentiels chimiques sont :

$$\mu_1^{(a)} = -\ln Z + \frac{1}{2} \nu \varphi_1^2 (S^2 + \xi \sigma^2) \quad (\text{II. 36})$$

$$\mu_2^{(a)} = \frac{1}{2} \frac{N_2}{N_1} \nu \varphi_1^2 (S^2 + \xi \sigma^2) \quad (\text{II. 37})$$

II. Composite polymère linéaire/cristal liquide nématique

Dans cette section, nous décrivons le formalisme théorique utilisé dans l'analyse des diagrammes de phases. La procédure permettant la construction du diagramme de phases comporte plusieurs étapes.

- On définit le modèle de l'énergie libre : pour un polymère linéaire, la théorie de Flory-Huggins est validée.
- La présence des paramètres d'ordres sont très intéressants dans la partie isotrope et même nématique.

La combinaison des théories de Flory-Huggins et Maier-Saupe décrivent le diagramme de phase des mélanges de polymère linéaire/solvant comme il sera représenté ci-dessous où les cristaux liquides sont de température de transition nématique différentes.

On utilise comme un cristal liquide nématique le E7 qui est fabriqué par la compagnie Merck et disponible dans le commerce. C'est un mélange eutectique de 4 molécules différentes : une molécule du type cyanoterphényle 5CT et trois molécules du type cyanobiphényle (5CB, 7CB et 8OCB) (tableau II.1).

La stabilité thermique du cristal liquide a été testée par une mesure calorimétrique différentielle [70]. La figure (II.1) présente la variation du flux de chaleur de cristal liquide E7 pur en fonction de la température, ce thermogramme couvre un large intervalle de température. Les pics observés sur la courbe correspondent à la température de la transition vitreuse et de la transition nématique-isotrope, qui sont environ de -62°C et 60°C , respectivement.

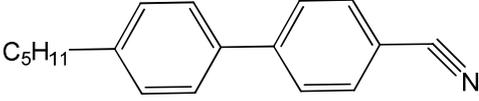
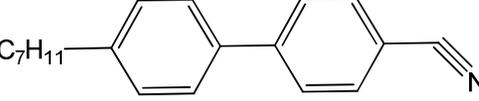
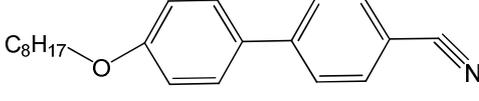
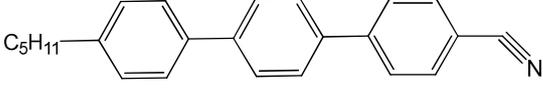
Composantes du mélange eutectique E7	Structure chimique	Fraction massique (%)
5CB		51
7CB		25
8OCB		16
5CT		8

Tableau II.1 : Composite chimique des différents constituants du cristal liquide E7.

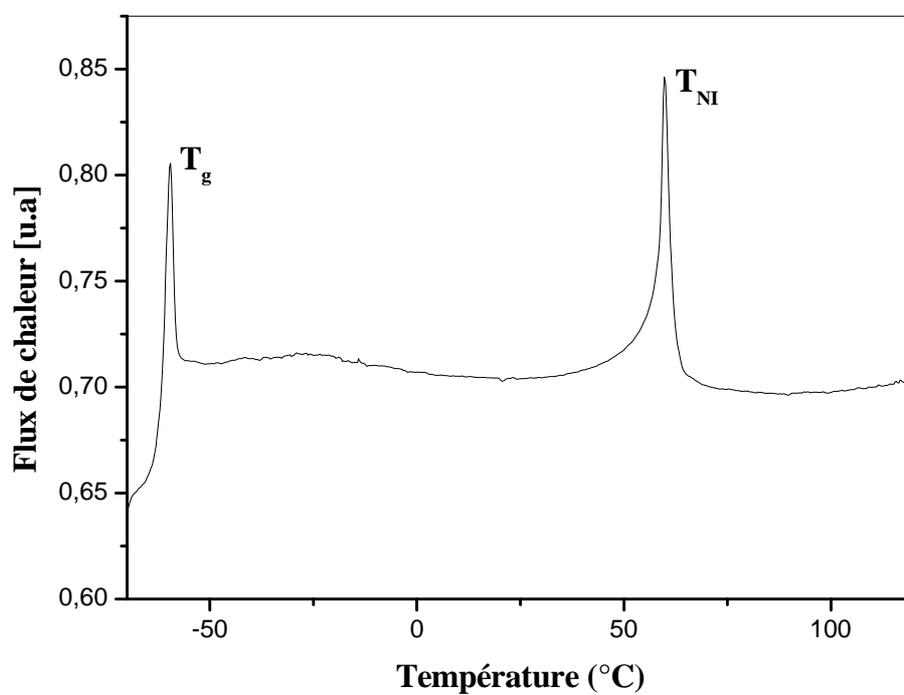


Figure II.1: Le thermogramme de cristal liquide E7 pur [71].

Le deuxième cristal liquide est le RO571 commercialisé par RODIC, Inc [72]. C'est aussi un mélange eutectique de trois cyanobiphényle et un cyanoterphényle (tableau II.2).

La température de la transition nématique isotrope est de 80°C.

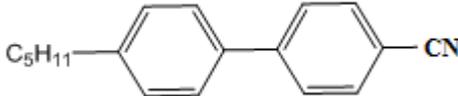
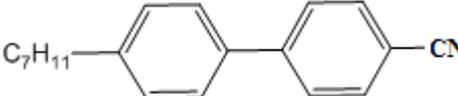
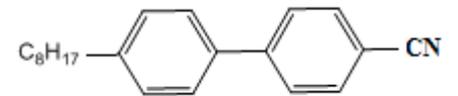
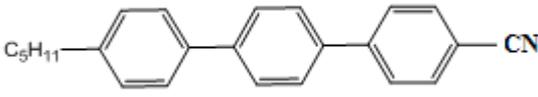
Composantes du mélange eutectique RO571	Structure chimique	Fraction massique (%)
5CB		45
7CB		29
8CB		15
5CT		11

Tableau II.2 : Structure chimique du cristal liquide RO571.

II.1. Le paramètre d'ordre nématique S

Avant d'établir les diagrammes de phases, il serait nécessaire de comprendre d'abord le comportement thermodynamique pour les différentes températures et fractions volumiques.

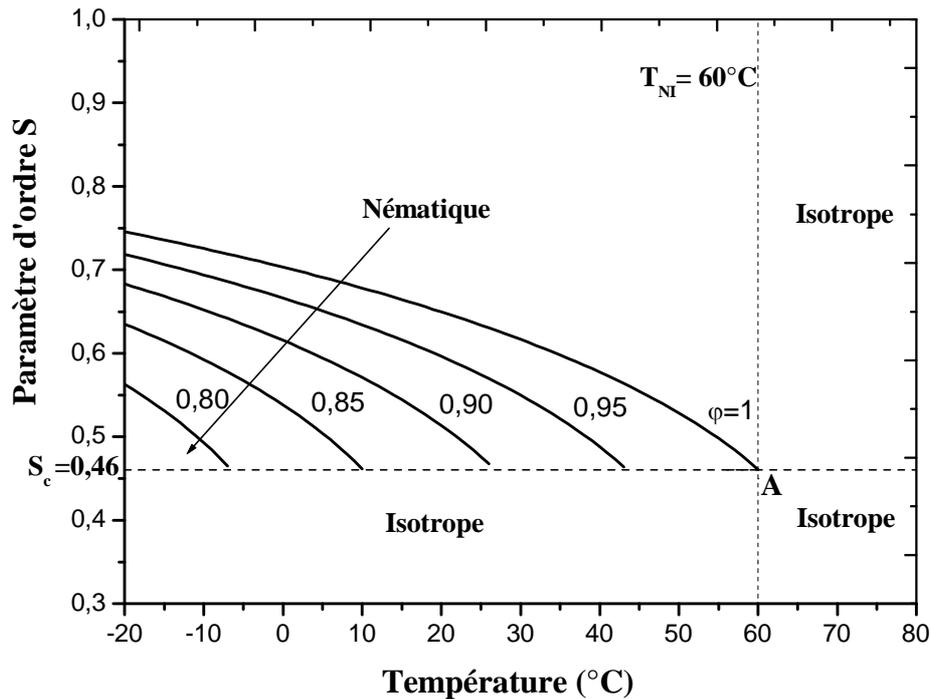


Figure II .2 : La variation du paramètre d'ordres en fonction de la température T pour le système polymère linéaire/cristal liquide nématique ayant une $T_{NI} = 60^{\circ}\text{C}$.

La figure (II .2) représente la variation du paramètre d'ordre S en fonction de la température T pour quelques fractions volumiques (0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 1). La température de la transition nématique-isotrope pour le cristal liquide est égale à 60°C . Pour cette valeur de la température de transition, nous avons tracé la droite qui coupe le graphe ($\varphi=1$) en un point A. Après on a tracé la deuxième droite qui est perpendiculaire à la première au point d'intersection A et comme ça nous avons obtenu la valeur de S_c par la lecture du point d'intersection de la deuxième droite avec l'axe des ordonnées Oy.

Le calcul pour ce cristal liquide donne le résultat $S_c = 0.46$. Pour une fraction volumique φ_{NI} donnée, le paramètre d'ordre S diminue quand la température augmente.

Physiquement, S_c signifie que la phase du cristal liquide est instable au dessous de ce point mais elle est stable au dessus. Ceci donnera les limites du paramètre d'ordre orientationnel où l'ordre nématique existe $S_c \leq S \leq 1$.

φ_{NI} correspond à la plus faible composition de la phase nématique de la mélange polymère/cristal liquide. Elle peut être calculée à partir de la valeur critique S_c de l'équation II.38 comme suit

$$\left(\frac{\varphi S_c}{T}\right)_{\varphi=\varphi_{NI}} = \left(\frac{\varphi S_c}{T}\right)_{\varphi=1} \quad (\text{II. 38})$$

à $T = T_{NI} \rightarrow \varphi = 1$.

à $T \rightarrow \varphi = \varphi_{NI}$.

Ainsi, l'intervalle de la fraction volumique du cristal liquide à une température constante est donnée par $\varphi_{NI} \leq \varphi \leq 1$.

Si le système possède φ en dehors de cet intervalle, nous n'aurons pas la contribution de l'énergie libre nématique (elle sera nulle).

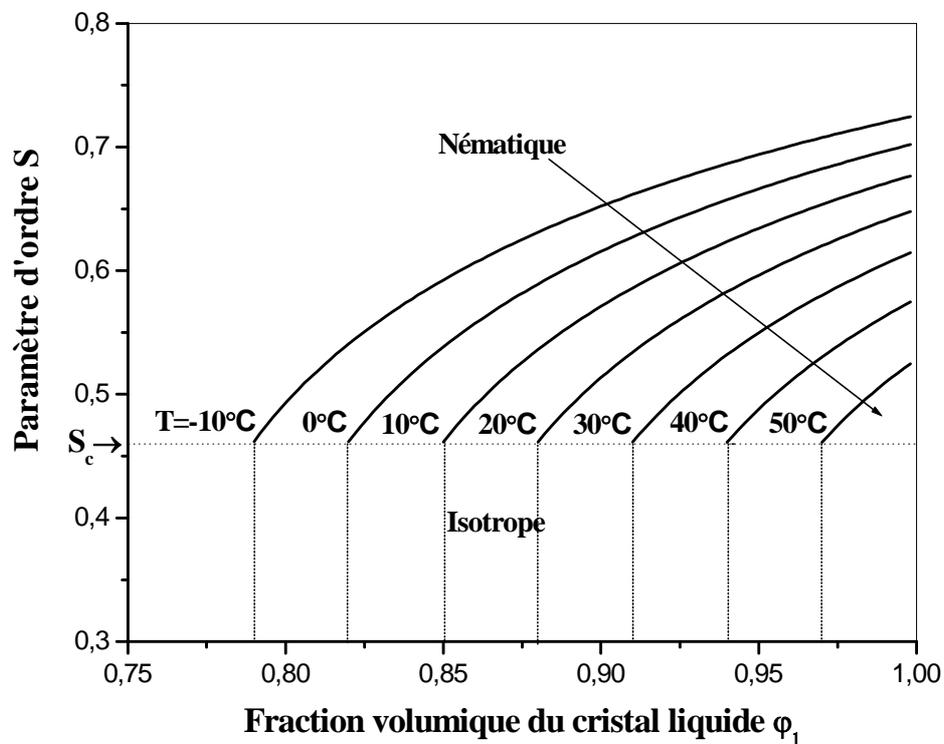


Figure II.3 : La variation du paramètre d'ordre nématique S en fonction de la fraction volumique φ_1 pour le système polymère linéaire/cristal liquide ayant $T_{NI} = 60^\circ\text{C}$.

La figure (II.3) montre la variation du paramètre d'ordre nématique S en fonction de la fraction volumique du cristal liquide φ_1 pour différentes températures (-10, 0, 10, 20, 30, 40, 50°C). Elle indique comment ce paramètre augmente avec la composition du cristal liquide à partir d'une fraction volumique seuil φ_{NI} , pour les températures au-dessous de la transition nématique-isotrope T_{NI} .

La figure (II.4) montre la variation du paramètre d'ordre S en fonction de la température T pour quelques fractions volumiques (0.80, 0.85, 0.90, 0.95 et 1) du deuxième cristal liquide qui possède une température de la transition nématique-isotrope égale à 80°C. Pour cette température, nous avons déterminé la valeur du paramètre d'ordre nématique critique $S_c = 0.455$. Pour une fraction volumique donnée de la même manière que précédemment, le paramètre S diminue quand la température augmente.

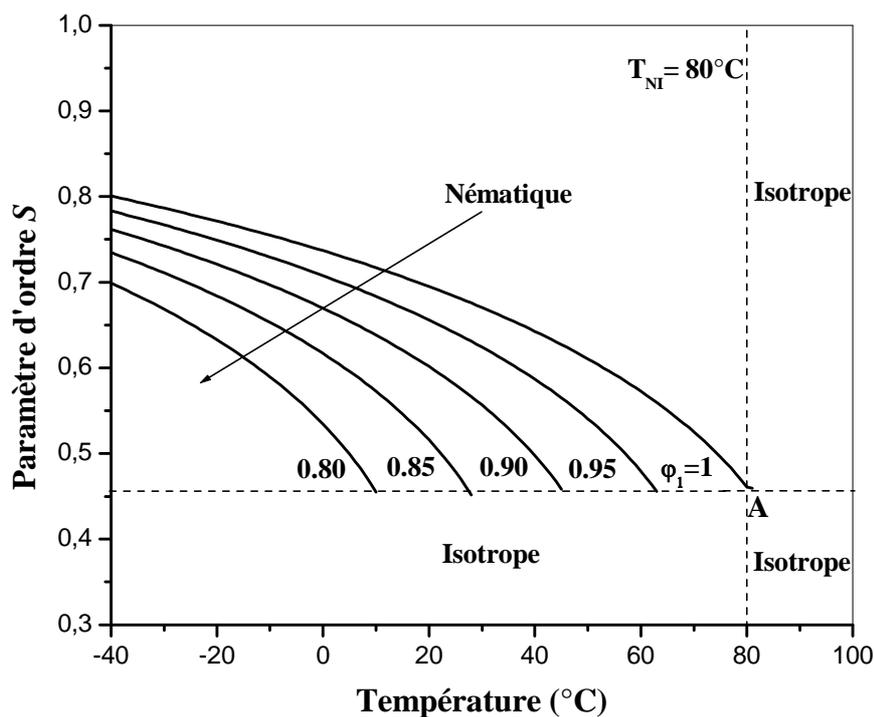


Figure II.4 : La variation du paramètre d'ordre nématique S en fonction de la température pour le système polymère linéaire/cristal liquide ayant une $T_{NI} = 80^\circ\text{C}$.

La figure II.5 montre la variation du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique pour différentes températures.

Dans ce cas là aussi, on montre l'augmentation du paramètre d'ordre avec la fraction volumique du cristal liquide à partir d'une composition seuil φ_{NI} à plusieurs températures.

Si nous comparons les paramètres d'ordre dans le cas des deux cristaux liquides, on remarque que plus la T_{NI} augmente plus l'ordre est important à une température donnée.

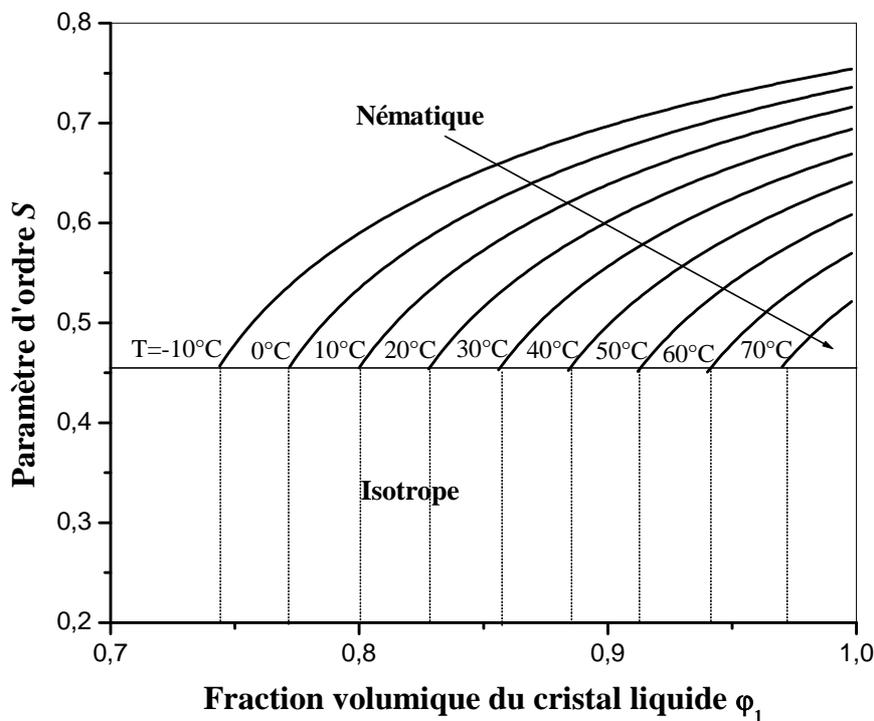


Figure II.5 : La variation du paramètre d'ordre nématique S en fonction de la fraction volumique φ_1 pour le système polymère linéaire/CL ayant une $T_{NI}=80^\circ\text{C}$.

II.2. Les énergies libres

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

Les figures (II.6, II.7 et II.8) représentent les énergies libres en fonction des fractions volumiques pour différents températures ($T = 13^\circ\text{C}$, 17°C et 37°C). Pour vérifier la validité du calcul de diagramme de phase, nous devons envisager une problématique du système PDLC avec les paramètres suivants $T_{NI} = 80^\circ\text{C}$, $N_1 = 1$, $N_2 = 10$ et $\chi = -0.35 + 408/T$.

A $T = 17^\circ\text{C}$ (figure II.6), on remarque une triple tangente aux points A, B et C. Au dessous du point A, il existe une seule phase isotrope qui montre que le polymère et le cristal liquide sont mélangés totalement. Entre A et B, deux phases isotropes coexistent, une riche en polymère et l'autre en cristal liquide. A une certaine valeur de fraction volumique au point B trois phases coexistent, une nématique et deux isotropes. Dans l'intervalle de fraction volumique qui borné par B et C, existe l'équilibre entre deux phases isotrope et nématique donc une nouvelle phase nématique qui apparaît et pour des fractions volumiques supérieures au point C, une seule phase nématique existe.

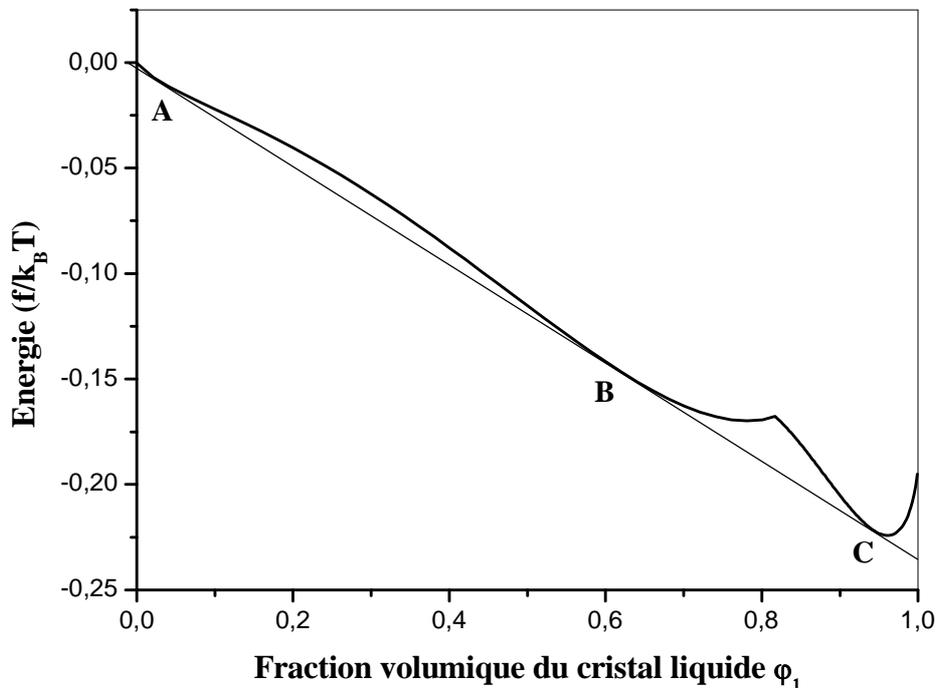


Figure II.6 : la variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide ϕ_1 à une $T = 17^\circ\text{C}$, $T_{NI} = 80^\circ\text{C}$, $N_1 = 1$, $N_2 = 10$ et $\chi = -0.35 + 408/T$.

Au dessous de $T = 17^\circ\text{C}$, on trouve une représentation qui ressemble à la figure II.7 où l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du CL est tracée à une température de 13°C . Une tangente commune aux points A et C est présente et montre la coexistence de deux phases entre A et C: isotrope et nématique. Au dessous de la fraction volumique au point A, une seule phase isotrope existe et à droite du point C, la phase nématique. On remarque que lorsque la température décroît, la région où les phases nématique et isotrope coexistent, s'étale et la région isotrope-isotrope disparaît.

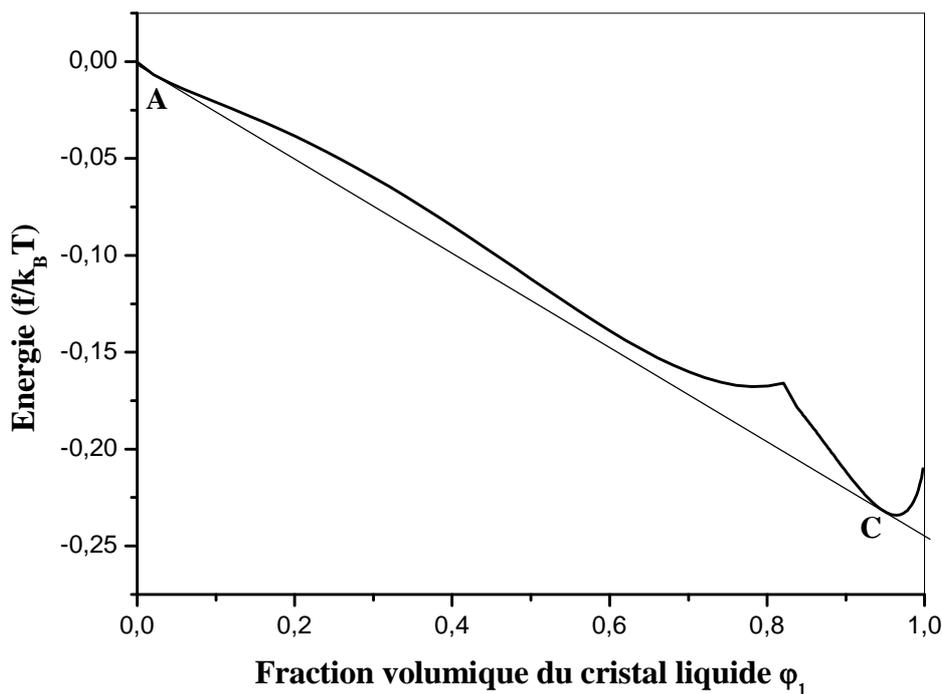


Figure II.7: La variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide ϕ_1 à une $T = 13^\circ\text{C}$, $T_{NI} = 80^\circ\text{C}$, $N_1 = 1$, $N_2 = 10$ et $\chi = -0.35 + 408/T$.

Les énergies libres à des températures supérieures à $T = 17^\circ\text{C}$ ont un comportement différent des autres températures (au dessous de $T = 17^\circ\text{C}$). Au lieu de voir une seule tangente, on remarque deux doubles tangentes qui apparaissent. Elle est représentée sur La figure II.8, la première joint les points A et B et la deuxième relie les points B' et C. Au dessous du point A, une seule phase isotrope existe alors qu'entre A et B, deux phases isotropes coexistent. Une seule phase isotrope apparaît entre B et B'

et deux phases coexistent entre B' et C : nématique et isotrope. A droite de C, nous observons la phase nématique. Cette dernière région rétrécit pour correspondre à un point quand $\varphi_1 = 1$ et $T = T_{NI}$. A partir de ces courbes des énergies libres, la construction du diagramme de phase sera facile à obtenir.

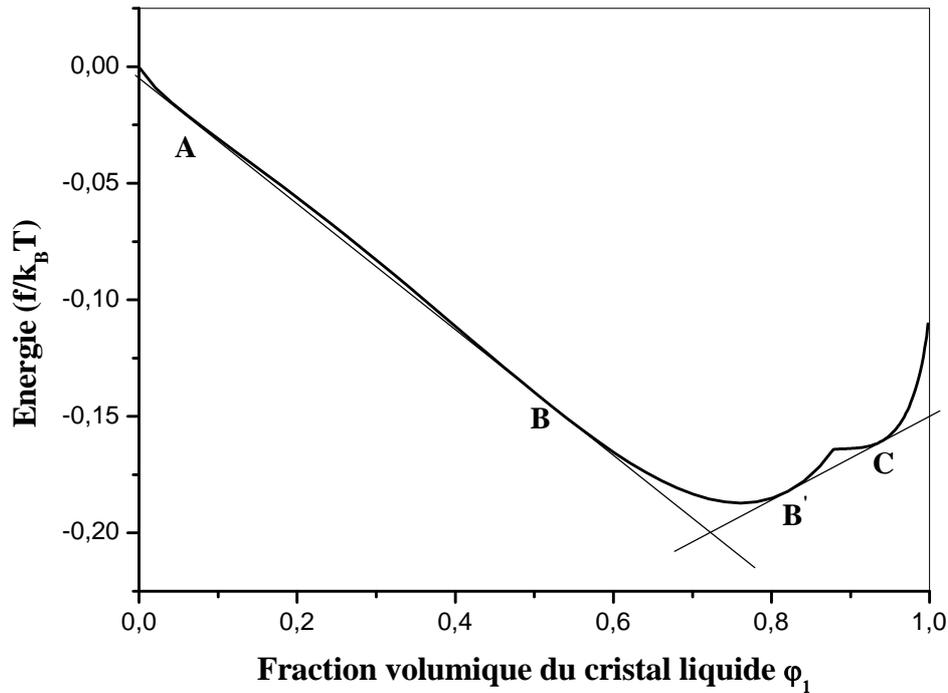


Figure II.8 : la variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide φ_1 à une $T = 37^\circ\text{C}$, $T_{NI} = 80^\circ\text{C}$, $N_I = 1$, $N_2 = 10$ et $\chi = -0.35 + 408/T$.

II.3. Les diagrammes de phases

La binodale du mélange d'un polymère linéaire et d'un cristal liquide nématique est obtenue en égalisant les potentiels chimiques de chacun des constituants dans les deux phases coexistantes. Si les deux phases qui désignées par (α) et (β) sont en équilibre, leurs compositions sont données par les équations de la forme :

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} \quad (\text{II. 39})$$

$$\mu_2^{(\alpha)} = \mu_2^{(\beta)} \quad (\text{II. 40})$$

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

$$\varphi_2^{(\alpha)} = 1 - \varphi_1^{(\alpha)} \quad (\text{II. 41})$$

$$\varphi_2^{(\beta)} = 1 - \varphi_1^{(\beta)} \quad (\text{II. 42})$$

Les contributions isotropes sont déduites du modèle de Flory-Huggins par les équations (II-13) et (II-14), alors que les contributions nématiques sont données par les équations de Maier-Saupe (II-25) et (II-26), (α) et (β) représentent soit une phase isotrope soit une phase nématique.

La combinaison de ces résultats fournit un ensemble de deux équations à deux inconnues $\varphi_1^{(\alpha)}$ et $\varphi_1^{(\beta)}$. Ses solutions donnent la binodale des figures II.9, II.10 et II.11.

La figure II.9 montre le diagramme de phases du mélange polymère linéaire/cristal liquide, d'une transition nématique-isotrope ayant les conditions suivantes $N_1 = 4$, $N_2 = 10$, $T_{NI} = 60^\circ\text{C}$ et $\chi = -0.34 + 225/T$ [73].

Ce diagramme de phases de type UCST représente un large domaine, où une seule phase isotrope et plusieurs régions biphasiques apparaissent. Il présente un point triple B à $T = 315$ K, où trois phases coexistent, le polymère ainsi que le cristal liquide à l'état isotrope et le cristal liquide à l'état nématique. Au-dessous de cette température, deux phases coexistent : une phase isotrope riche en polymère en équilibre avec une phase de cristal liquide pur à l'ordre nématique (I+N). Au-dessus de $T = 315$ K et entre A et B, la miscibilité entre le polymère et le cristal liquide diminue et ce dernier se comporte essentiellement comme un mauvais solvant isotrope+isotrope (I + I). À droite du point B, l'effet du cristal liquide apparaît où les phases nématique et isotrope coexistent ainsi que la phase nématique seule qui apparaît entre D et l'axe $\varphi_1 = 1$.

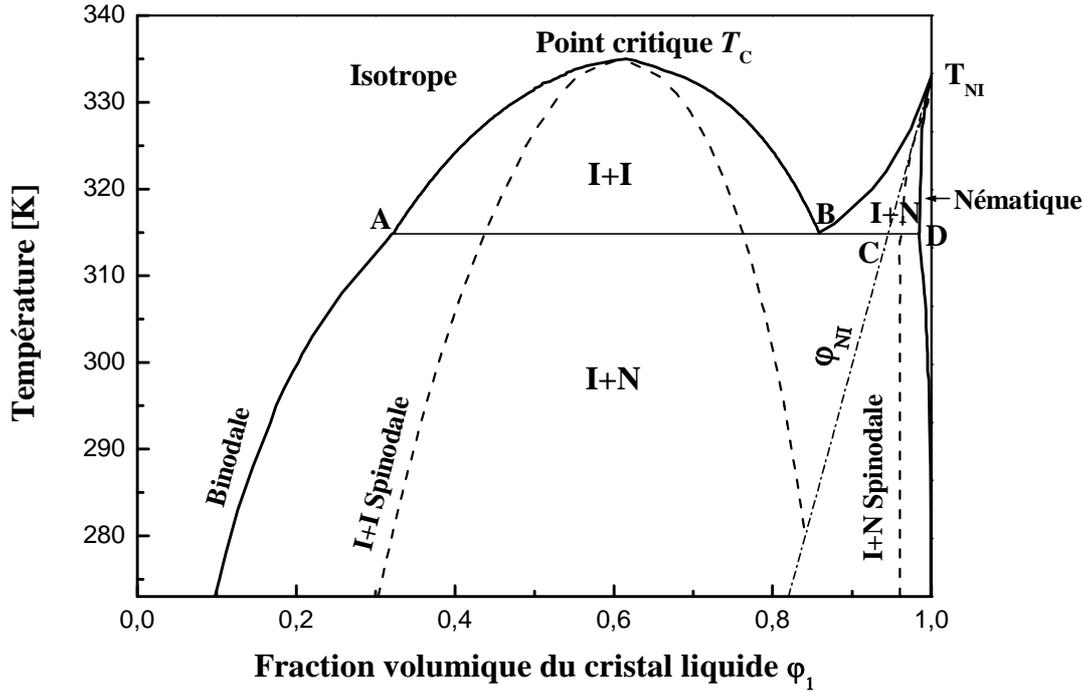


Figure II.9: Diagramme de phases des mélanges polymère/CL caractérisé par $N_1=4$, $N_2=10$, $T_{NI}=60^\circ\text{C}$ et $\chi = -0.34 + \frac{225}{T}$. La ligne continue correspond à la binodale et la courbe en tiret est la spinodale avec ses branches isotrope et nématique [73].

Pour le calcul de la spinodale, l'état stable exige que la dérivé seconde de l'énergie libre totale soit supérieure à zéro ($\partial^2 f > 0$), tandis que l'état instable donne la convexité de la courbe d'énergie libre. La spinodale qui sépare l'état métastable de l'état instable est définie comme point d'inflexion de la courbe d'énergie libre ($\partial^2 f = 0$), son équation est :

$$T = 2B \left[\frac{1}{N_1 \phi_1} + \frac{1}{N_2 \phi_2} - 2A - \frac{\nu S}{N_1} \left(S + \phi_1 \frac{dS}{d\phi_1} \right) \right]^{-1} \quad (\text{II. 43})$$

La courbe spinodale admet deux branches séparées par la ligne de transition $\phi_{NI} = T / T_{NI}$, une branche isotrope apparaît à des fractions volumiques inférieures à ϕ_{NI} , alors que la branche nématique commence à partir de cette ligne et s'étend à la région où la composition du cristal liquide est proche de $\phi_1 = 1$.

Le maximum de la binodale et de la spinodale correspond à la température critique T_c et à la fraction volumique critique φ_c , qui sont calculés par le nombre d'unité de répétition de polymère N_2

$$\varphi_{1c} = \frac{\sqrt{N_2}}{\sqrt{N_1} + \sqrt{N_2}} \quad \varphi_{2c} = \frac{\sqrt{N_1}}{\sqrt{N_1} + \sqrt{N_2}} \quad (\text{II. 44})$$

Et à partir de φ_c et N_2 , on peut déterminer le paramètre d'interaction critique

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_1}} + \frac{1}{\sqrt{N_2}} \right)^2 \quad (\text{II. 45})$$

T_c est défini en terme de paramètre critique χ_c comme

$$T_c = B/A - \chi_c \quad (\text{II. 46})$$

La figure II.10 montre le diagramme de phases d'un polymère linéaire avec un cristal liquide possédant une température de transition nématique-isotrope $T_{NI}=80^\circ\text{C}$.

Le même calcul a été repris afin d'établir le diagramme de phases dans le cas du deuxième cristal liquide possédant une température de transition nématique isotrope égale à 80°C .

Le diagramme de phase est de type UCST comportant les mêmes phases déjà décrites pour la figure II.9. Cependant le deuxième cristal liquide possède une région nématique plus large ainsi que des régions isotrope-isotrope et isotrope-nématique plus larges au dessus de 15°C .

Contrairement au premier mélange, la température critique est au dessous de la température de transition nématique isotrope montrant que pour une certaine composition et à une température supérieure à 62°C le cristal liquide se comporte comme un solvant isotrope pour la matrice polymère.

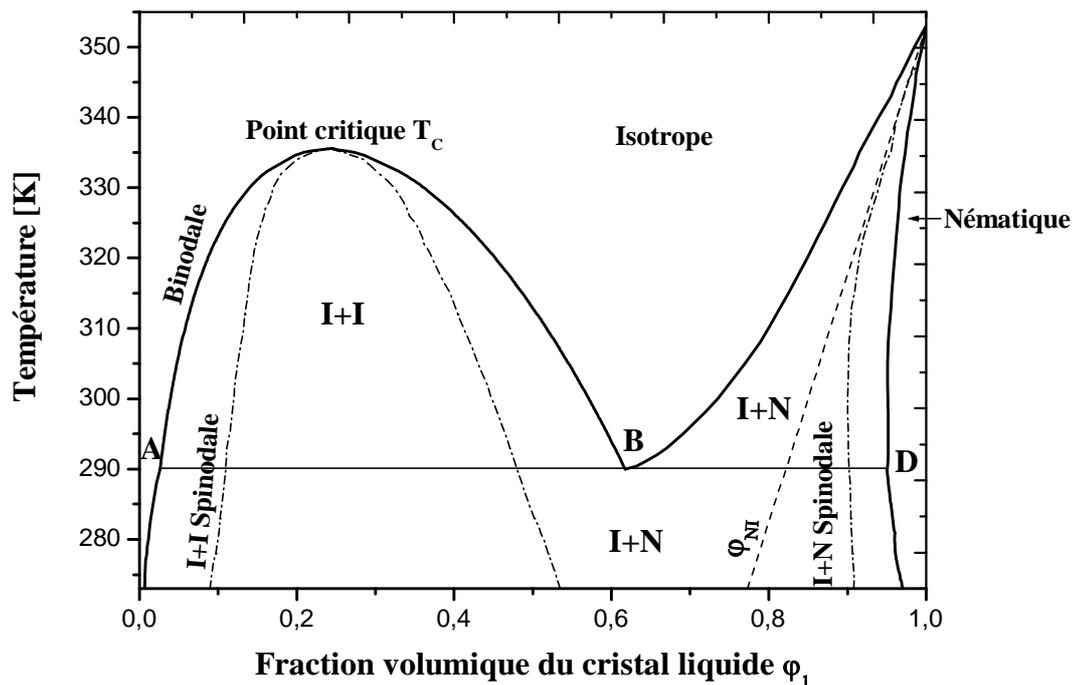


Figure II.10 : Diagramme de phases des mélanges polymère isotrope et un cristal liquide nématique caractérisé par $N_1=1$, $N_2=10$, $T_{NI}=80^\circ\text{C}$ et $\chi = -0.35 + 408/T$. La ligne continue correspond à la binodale et la courbe en tiret est la spinodale avec ses branches isotrope et nématique.

III. Composite polymère linéaire nématique/ solvant isotrope

La figure II.11 représente le diagramme de phases d'un mélange polymère linéaire de type SCLCP (Side Chain Liquid Crystal Polymers) et d'un solvant isotrope aux conditions suivantes : une température de transition nématique-isotrope $T_{NI} = 80^\circ\text{C}$, $N_1=1$, $N_2=10$ et $\chi = -0.35 + 408/T$.

Ce diagramme de phases des mélanges polymère cristal liquide et un solvant isotrope présente plusieurs régions biphasiques et une seule phase isotrope.

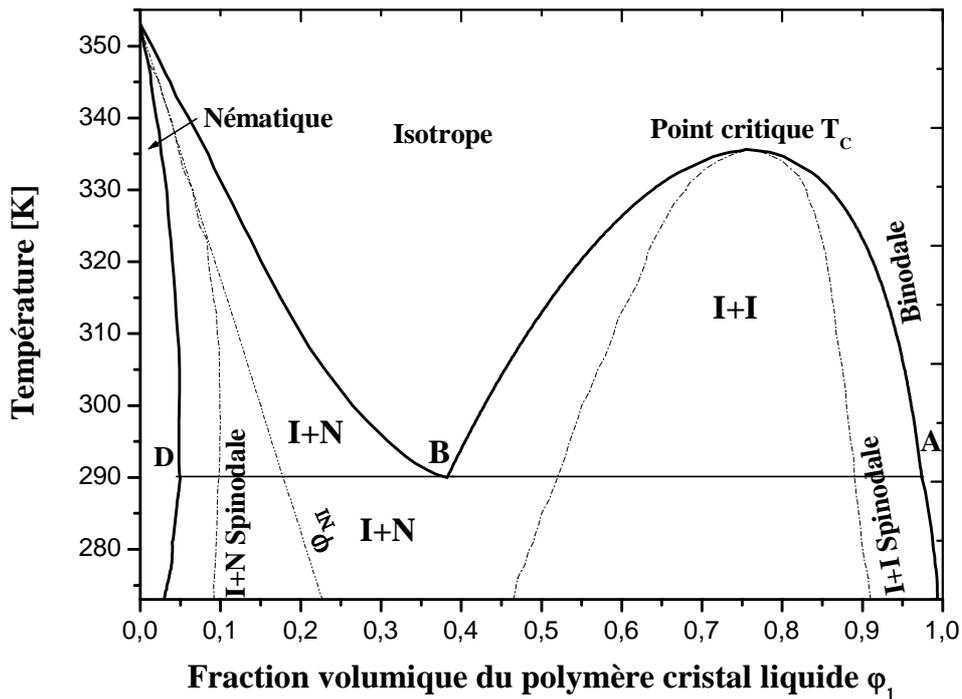


Figure II.11 : diagramme de phases des mélanges polymère nématique et un solvant isotrope caractérisé par $N_1=10$, $N_2=1$, $T_{NI}=80^\circ\text{C}$ et $\chi = -0.35 + 408/T$. La ligne continue correspond à la binodale et la courbe en tiret est la spinodale avec ses branches isotrope et nématique [75].

A gauche du point B présenté sur la figure II.11, les phases nématique et isotrope coexistent ainsi une seule phase nématique apparaît entre le point D et l'axe $\varphi_1 = 0$, à droite de A, on observe une phase homogène où le polymère est bien décomposé par le cristal liquide. Au dessus de $T = 15^\circ\text{C}$ et entre les deux points A et B, une région biphasique isotrope-isotrope (I+I) apparaît qui explique que la miscibilité entre le polymère et le cristal liquide est toujours faible pour devenir totalement miscible au-delà T_C .

L'obtention de ce diagramme inversé par rapport à celui de la figure II.10 était prévisible puisque nous avons gardé les mêmes conditions sauf que l'organisation du polymère et celle du solvant ont changé.

IV. Mélange de polymère linéaire/Cristal liquide smectique

Pour décrire ce système, notre choix s'est porté sur un mélange de polystyrène et de cristal liquide smectique 8CB réalisé expérimentalement. Le diagramme de phases est obtenu en essayant de comprendre d'abord la relation entre les paramètres d'ordres avec la température et la fraction volumique.

IV.1. Les paramètres d'ordres S et σ

Le cristal liquide 8CB possède deux paramètres d'ordres nématique S et smectique σ dûs à la présence d'une température de transition smectique-nématique $T_{SN} = 33.5^\circ\text{C}$ et une température de transition nématique-isotrope $T_{NI} = 40.5^\circ\text{C}$.

La figure II.12 présente la variation de ces deux paramètres S et σ en fonction de la température pour cinq valeurs de fractions volumiques $\varphi_1 = 0.80, 0.85, 0.90, 0.95$ et 1 .

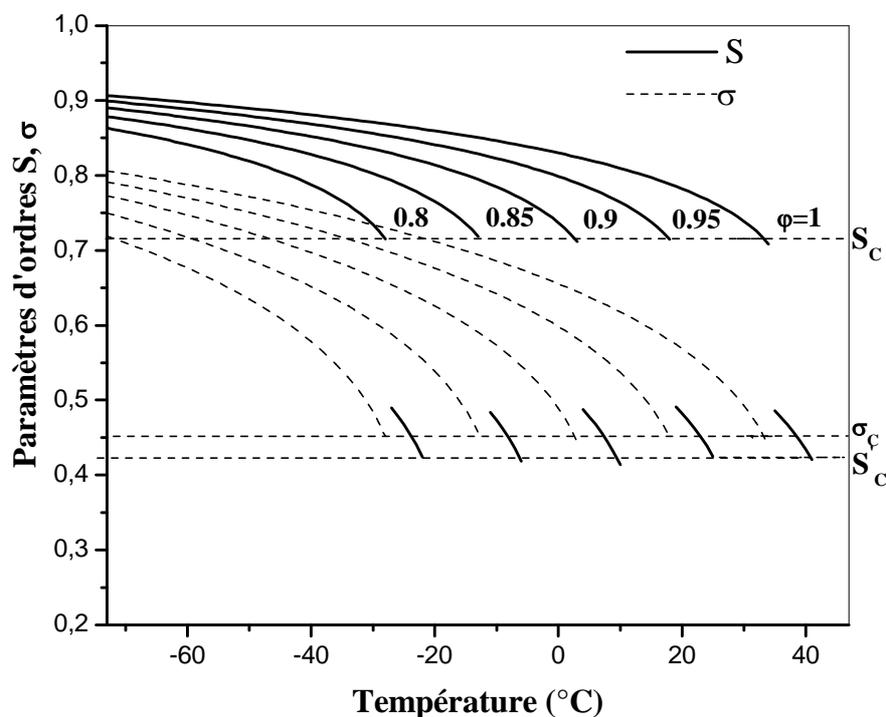


Figure II.12 : La variation des paramètres d'ordres nématique S et smectique σ en fonction de la température à différentes valeurs de la fraction volumique.

D'après la figure II.12, la ligne continue présente le paramètre d'ordre nématique S et le trait en pointillé présente le deuxième paramètre d'ordre smectique σ . La phase nématique comprise entre T_{SN} et T_{NI} contient un seul paramètre d'ordre nématique S , qui est représenté sur la figure par des petites branches en trait continu. Dans la phase smectique située au dessous de T_{SN} , un deuxième paramètre d'ordre σ est introduit et par conséquent cette région contiendra deux paramètres S et σ (l'ordre nématique est induit par l'ordre smectique). Pour des températures supérieures à T_{NI} , les deux paramètres s'annulent pour ne montrer qu'une phase isotrope.

Nous avons déterminé les valeurs critiques de ces paramètres S_c et σ_c avec les mêmes étapes étudiées précédemment. Le calcul de S_c et σ_c caractérisant le mélange 8CB donne les résultats suivants :

- Pour la phase nématique $S'_c = 0.42$
- Pour la phase smectique $S_c = 0.71$ et $\sigma_c = 0.45$

La figure II.13 présente la variation des paramètres d'ordre en fonction de la fraction volumique pour trois températures. S subit deux discontinuités à φ_{SN} et φ_{NI} . Au dessous de la fraction volumique $\varphi_{SN} = T/T_{SN}$, il n'y a pas d'ordre smectique c'est-à-dire $\sigma = 0$. Au dessous de la fraction volumique nématique $\varphi_{NI} = T/T_{NI}$, on remarque l'absence de l'ordre nématique $S = 0$ et l'ordre smectique disparaît car $\sigma = 0$. L'augmentation de l'ordre nématique S en présence des interactions smectiques dépend du paramètre couplé ξ qui est une fonction du rapport T_{SN}/T_{NI} . Pour notre cas $\xi = 0.9375$ selon la théorie de McMillan [58].

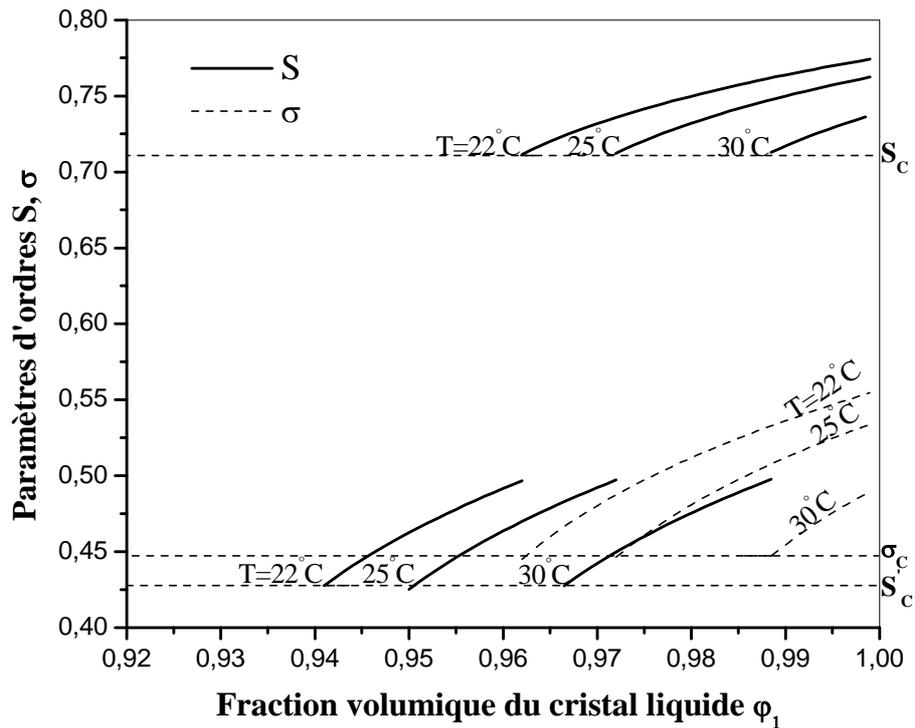


Figure II.13 : La variation des paramètres d'ordres nématique S et smectique σ en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à différentes valeurs de températures [75].

IV.2. Les énergies libres

La détermination des paramètres d'ordres S et σ , permet de tracer les énergies libres dans le cas de mélange polystyrène ayant un poids moléculaire $M_w = 44000\text{g/mol}$ et de cristal liquide 8CB (PS44000/8CB). La figure suivante présente les énergies libres du système PS44000/8CB à différents températures.

Pour cette étude les différents paramètres ont été utilisés: $N_1 = 1$, $N_2 = 32$, $\chi = -2.408 + 1010.76/T$. Les figures II.14 et II.15 présentent la variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique à une température de 30°C et 38°C , respectivement. Nous observons une seule tangente commune au point A et C. A $T = 30^\circ\text{C}$ où la coexistence de la phase isotrope et smectique est présente et pour $T = 38^\circ\text{C}$, nous avons la coexistence de la phase isotrope et nématique.

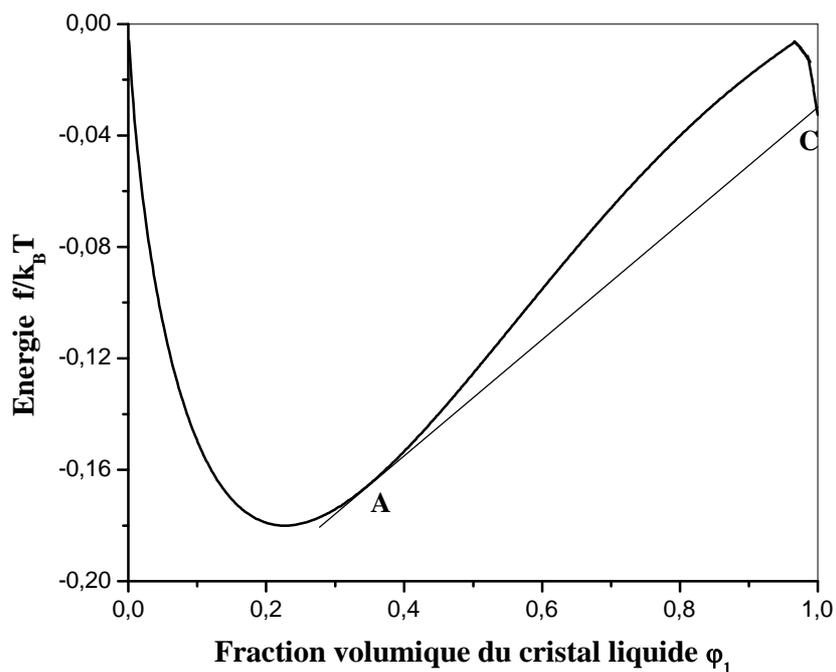


Figure II.14 : La variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à $T = 30^\circ\text{C}$.

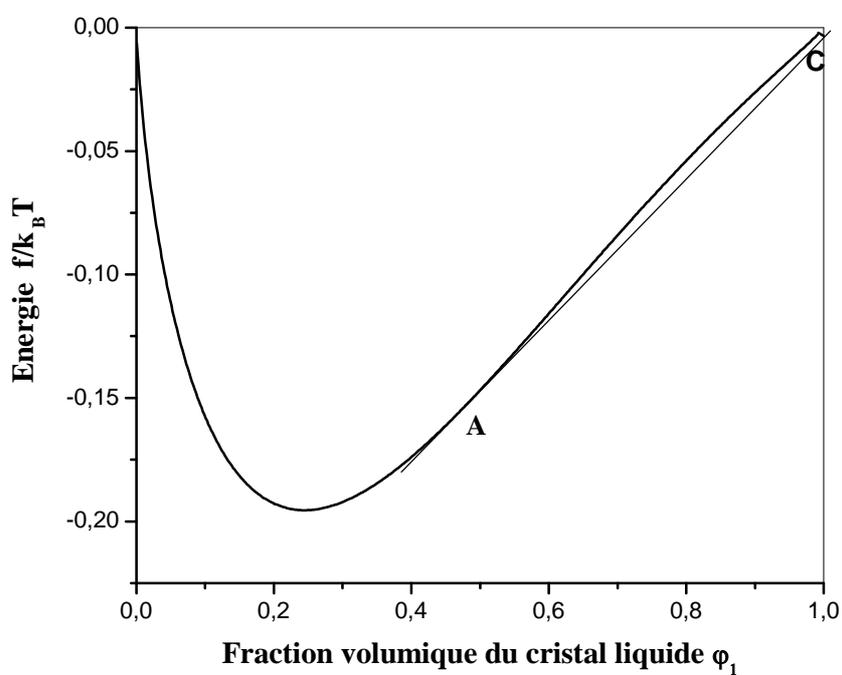


Figure II.15 : la variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à 38°C .

IV.3. Diagramme de phases

L'établissement du diagramme de phases de mélange polymère linéaire et de cristal liquide smectique a été établi en utilisant la théorie de Flory-Huggins et celle de Maier-Saupe-McMillan.

La figure II.16 présente le diagramme de phases de mélange PS44000/8CB ayant les conditions suivantes : $N_1=1$, $N_2= 32$, $\chi = -2.408 + 1010.76/T$ [74]. Nous observons la présence d'une seule phase isotrope et de trois régions biphasiques.

Au dessous de la température de transition smectique-nématique T_{SN} , les phases smectique et isotrope coexistent. Entre T_{SN} et T_{NI} les deux phases nématique et isotrope existent. Au-delà de la température T_{NI} , on observe la coexistence de deux phases isotrope-isotrope. Au dessus de la température critique T_C , une seule phase homogène isotrope apparaît où le polymère est bien dissout par le cristal liquide.

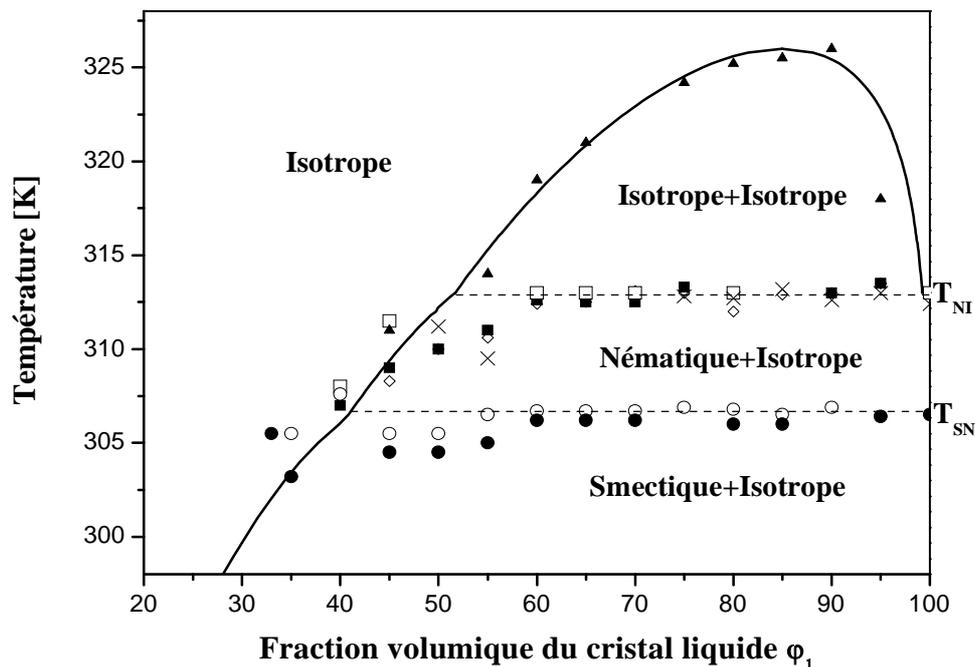


Figure II.16 : diagramme de phases pour un mélange de polymère linéaire/ cristal liquide smectique caractérisé par : $N_1=1$, $N_2= 32$, $\chi = -2.408 + 1010.76/T$. La ligne continue correspond à la théorie [74].

V. Mélange de polymère réticulé/ cristal liquide nématique

Le comportement d'un réseau gonflé est gouverné par le bilan des forces de gonflement (forces de mélange) et de contraction (force élastique).

En se basant sur cette observation, Flory et Rehner ont appliqué la théorie de gonflement en appliquant la théorie du réseau aux mélanges entre un solvant isotrope et un réseau homogène. L'énergie libre est donnée par l'équation II.15.

Pour établir le diagramme de phases dans le cas des réseaux, nous considérons que les chaînes libres ne se présentent pas dans le mélange, ainsi la région biphasique consiste en un polymère gonflé par le solvant et une phase de cristal liquide pure c'est-à-dire que le réseau de polymère ne peut pas diffuser dans le cristal liquide indiquant la fraction volumique du polymère $\varphi_2^{(\beta)}=0$. Dans la phase β , l'équilibre est atteint en égalisant les potentiels chimiques ($\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} = 0$).

L'équation finale qui fournit la définition de la binodale dans la partie isotrope est :

$$T^{-1} = -\frac{A}{B} - \frac{\varphi_0^{2/3}}{BN_c\varphi_2} \left[\alpha\varphi_2^{2/3} - \frac{3\varphi_2^{1/3}}{f} \left(1 - \varphi_2^{2/3} \right) \right] + \frac{\beta}{B\varphi_2 N_c} (1 + \ln\varphi_2) - \frac{1}{B\varphi_2^2} \left(\frac{\varphi_2 + \ln\varphi_1}{N_1} \right) \quad (\text{II. 47})$$

Au dessous de T_{NI} où l'ordre nématique est présent, la fraction volumique du cristal liquide pure dans cette phase [67] est $\varphi_1^{(\beta)} = 1$. Donc pour cette valeur de fraction volumique on doit trouver l'équation de l'égalité du potentiel chimique du cristal liquide dans le réseau et dans la phase nématique du cristal liquide pur ($\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)}$).

La figure II.17 représente la binodale pour ces paramètres $N_c = 70$ et $\chi = -0.2 + 235/T$. Le diagramme de phases de ce mélange est composé de trois parties, au dessus de T_{NI} et à gauche de la binodale se trouve une seule phase isotrope, même en dessous de la température de transition nématique-isotrope du cristal liquide qui correspond aux

$T_{NI}=60^{\circ}\text{C}$, s'explique par un solvant nématique pénétrant un réseau constitué de chaînes de polymère isotrope qui perd son ordre. Cette région devient plus petite lorsque le taux de réticulation augmente c'est-à-dire que N_C diminue puisque le réseau devient plus rétréci et offre moins d'espace pour les molécules de cristal liquide.

La région trouvée au dessus de la T_{NI} , délimitée à gauche par la binodale est caractérisée par la coexistence de deux phases isotropes. Au dessous de la T_{NI} , une région biphasique isotrope-nématique existe entre la binodale et l'axe $\varphi_1 = 1$, elle est caractérisée par un équilibre entre le réseau gonflé et la phase nématique du cristal liquide pur, le gel reste toujours isotrope car les chaînes de polymères isotropes empêchent la formation d'une phase liquide cristalline stable à l'intérieur du réseau.

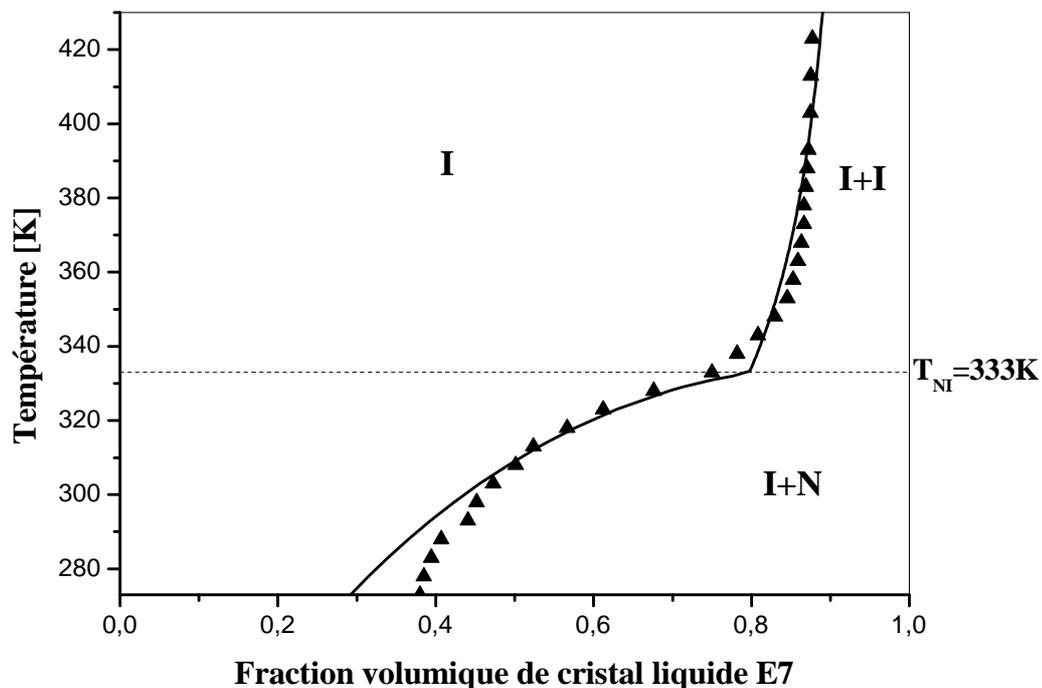


Figure II.17: Diagramme de phases du système polymère réticulé/cristal liquide donné par

$$N_C = 70 \text{ et } \chi = -0.2 + 235/T.$$

*Confrontation des
résultats
expérimentaux et
théoriques*

Ce chapitre est partagé en deux sections essentielles, la première sur le mélange de polymère linéaire/cristal liquide smectique, sa méthode de préparation et son diagramme de phases obtenu par différentes techniques d'analyse. L'autre partie sur le gonflement d'un réseau isotrope dans un solvant (cristal liquide smectique). Pour les deux composites, nous ajusterons les diagrammes de phases expérimentaux à la base de la combinaison de Flory-Huggins [62], Flory-Rehner [55] et celle de Maier-Saupe-McMillan [66-68,76].

I. Matériaux

I.1. Présentation de cristal liquide étudié

Le cristal liquide étudié dans ce travail est le 8CB, il est utilisé très souvent dans la littérature et ses propriétés caractéristiques sont bien connues.

La série des cyanobiphényles a été synthétisée par *Gray et al.* en 1973 [61]. La famille des cyanobiphényles s'appuie sur la même architecture moléculaire : deux cycles aromatiques encadrés par une fonction cyano et par une chaîne aliphatique comme représenté sur figure III.1.

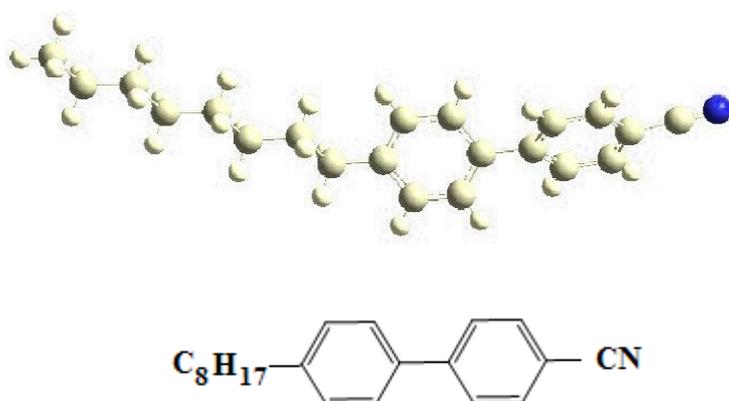


Figure III.1 : Molécules du 8CB comprenant une chaîne aliphatique de 8 carbones, deux cycles aromatiques et un groupe CN.

La capacité des nCB à former des phases mésomorphes dépend de la longueur de la chaîne aliphatique. L'existence de phases mésomorphes est observée pour des chaînes aliphatiques constituées d'au moins 5 carbones (n=5). Pour n compris entre 5 et 7, la phase mésomorphes constituée est la phase nématique. Pour n égale à 8, 9 et 11, deux mésophases sont formées : la phase nématique et la phase smectique. Le 10CB et 12CB forment, quand à eux, seulement la phase smectique A.

La longueur de la chaîne composée de 8 atomes de carbone fait 10,3 Å et est plus importante que la partie rigide de la molécule (fonction cyano avec deux cycles aromatiques dont la longueur est proche de 9,7 Å). La longueur de la molécule est donc voisine de 20Å [77].

Le diagramme de phases du 8CB déterminé par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montre que le système passe par la température d'une phase cristalline à la phase smectique A ($T_{Cr-S}=294.5$ K) qui transite vers la phase nématique ($T_{SN}=306.5$ K) pour obtenir par la suite à $T_{NI}=313.5$ K la phase isotrope (liquide).

CL	$T_g(^{\circ}C)$	$T_{Cr-S}(^{\circ}C)$	$T_{Cr-N}(^{\circ}C)$	$T_{SN}(^{\circ}C)$	$T_{NI}(^{\circ}C)$	$M_m(g.mol^{-1})$	$\zeta(g.cm^{-3})$
8CB	–	21.5	–	33.5	40.5	291,44	0,87

Tableau II.1: Les grandeurs caractéristiques du CL 8CB.

De nombreux modèles ont été proposés pour rendre compte de l'organisation des molécules de 8CB dans les couches smectiques. *Leadbetter et al.* [78-79], de même que d'autres groupes ont mesuré par diffraction RX un paramètre de maille compris entre 1,4 et 1,7 fois la taille des molécules [78,80], la longueur de la molécule 8CB est 22°A [81,82]. *Leadbetter et al.* propose une organisation des molécules en paires avec un recouvrement des cycles aromatiques. *Guillon et al.* [83] ont émis une conjoncture concernant l'assemblage des molécules de 8CB en phase smectique où la représentation des couches smectiques convient à un mélange de molécules simples et

de paires de molécules associées anti-parallèlement par leurs groupes CN sans recouvrement des cycles aromatiques.

I.2. Présentation des polymères étudiés

I.2.a. Le polystyrène

Le polystyrène de base, appelé PS cristal, est une matière dure et cassante, pouvant être transparente ou colorée. Ses propriétés mécaniques et thermiques peuvent être modifiées par l'ajout de plastifiants ou de butadiène (caoutchouc) pour en faire un polystyrène dit choc. C'est un matériau très facile à transformer, par injection ou extrusion par exemple.

Le polystyrène est obtenu par polymérisation du styrène figure III.2. C'est dans un autoclave, machine à la panse concave que la réaction aboutit au polystyrène.

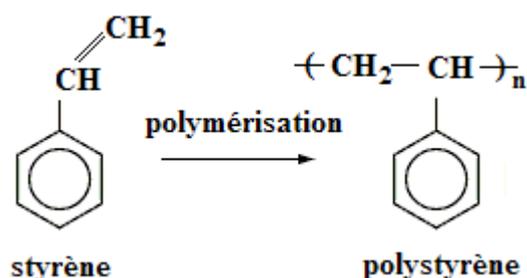


Figure III.2 : Composition chimique du polystyrène (PS).

I.2.b. Polystyrène deutérié

Le second polymère utilisé dans cette étude est le polystyrène totalement deutérié (dPS). Ce polymère a été préparé par B. Ewen de l'institut Max-Planck [84], possédant une masse $M_n=58000\text{g/mol}$ et $M_w=59000\text{g/mol}$ pour une polydispersité de 1,024. Ce choix a été décidé en raison de l'utilité d'avoir une molécule deutériée pour augmenter le contraste lors des expériences de diffusion de neutrons.

La différence qui existe entre le polystyrène non deutérié et deutérié est le remplacement de H par D, c'est-à-dire au lieu des liaisons C-H, on observe des liaisons C-D comme l'illustre la figure III.3.

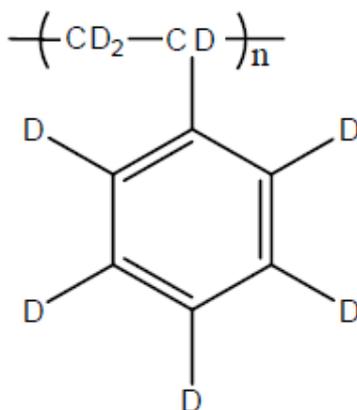


Figure III.3 : Structure chimique du polystyrène deutérié (dPS).

Ces deux polymères amorphes possèdent une transition vitreuse proche de 100°C (figure III.4).

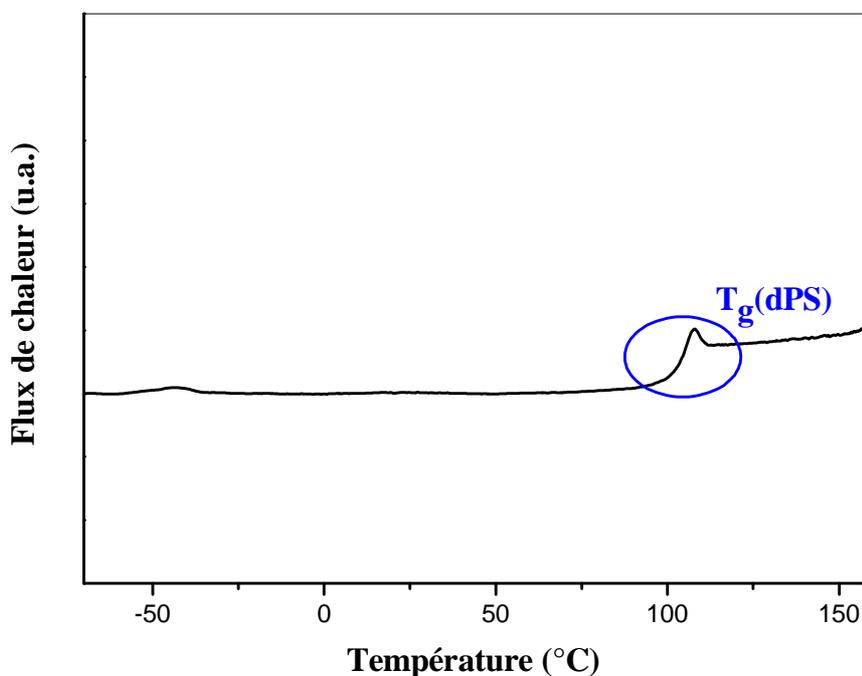
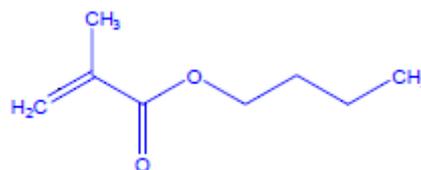


Figure III.4 : Thermogramme de polystyrène deutérié (dPS).

I.2.c. Poly(n-butyl-acrylate) PABu et la formulation des solutions photo-réactives

Notre réseau est obtenu par la polymérisation radicalaire, c'est une méthode qui se développe fortement depuis quelques années et qui permet de synthétiser de nombreux polymères fonctionnalisés de longueurs maîtrisées. En particulier, la polymérisation radicalaire par transfert d'atome.

Monomère : n-butyl acrylate (n-ABU)



Agent réticulant : 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)



Photo-initiateur : Darocur 1173 (2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1)

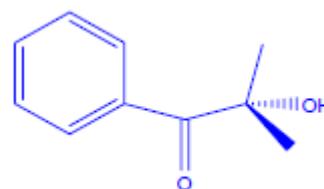


Figure III.5 : Matériaux contenus dans une solution photo-réactive en vue de la synthèse de poly(n-butyl-acrylate).

Afin d'obtenir le réseau PABu, nous avons choisi le monomère monofonctionnel n-butyl-acrylate, l'agent réticulant difonctionnel hexane-diol- di-acrylate (HDDA) et le photo initiateur 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1 (Darocur 1173). Pour préparer des réseaux possédant des densités de réticulation différentes, la quantité du monomère n-ABu a été maintenue constante dans la formulation initiale alors que la quantité du réticulant HDDA a été ajustée à la valeur désirée. Dans le but de préparer plusieurs réseaux isotropes possédant différents degrés de réticulation, cinq solutions différentes ont ainsi été formulées et sont récapitulées dans le tableau II.2 [85].

°/-masse n-ABU	n (mmol) n-ABU	masse (mg)n-ABU	°/-masse HDDA	n(mmol) HDDA	m.HDDA (mg)	°/-masse Darocur	n (mmol) Darocur	Masse(mg) Darocur
99.4	9.26	1000	0.1	4.5 ^{E-03}	1.02	0.50	3.07 ^{E-02}	5.03
99.0	9.26	1000	0.5	2.2 ^{E-02}	5.08	0.50	3.08 ^{E-02}	5.05
97.0	9.26	1000	2.5	1.1 ^{E-01}	25.76	0.50	3.15 ^{E-02}	5.16
94.5	9.26	1000	5.0	2.3 ^{E-01}	52.95	0.50	3.23 ^{E-02}	5.29
92.0	9.26	1000	7.5	3.6 ^{E-01}	81.47	0.50	3.32 ^{E-02}	5.44

Tableau II.2 : Liste des différentes formulations photo-réactives à base de n-ABU réalisées en vue de la synthèse de réseaux isotrope.

Une étude extensive a été effectuée dans le mémoire de M^{elle} N. Berriah où l'effet de la densité de réticulation a été examiné dans le cas du cristal liquide pur 5CB et dans le cas d'un mélange de cristaux liquides E7.

II. Méthodes de caractérisation

De différentes techniques d'analyse ont été utilisées, telles que l'analyse enthalpique différentielle DSC (Differential Scanning calorimetry) et la microscopie optique à lumière polarisée MOP (Polarized Optical Microscope) pour établir les diagrammes de phases. La diffusion de neutrons permet de suivre l'évolution de la structure smectique.

II.1. Caractérisation par microscopie à lumière polarisé (MOP)

La microscopie optique à lumière polarisée est un outil idéal pour déterminer les transitions de phases ainsi que la morphologie des composites, la limite d'observation des objets est de l'ordre du micromètre. La connaissance des températures de transition en fonction de la composition du PDLC permet alors de tracer les diagrammes de phases correspondants.

Les expériences sont réalisées à l'aide d'un montage classique, représenté sur la figure III.6. Les échantillons sont placés dans une platine de chauffage et de

refroidissement dont la température est contrôlée par un programmeur de température. Les échantillons sont observés avec un microscope à lumière polarisée équipé éventuellement d'un système vidéo pour la prise de photos. En général, les températures de transition d'un matériau sont déterminées en chauffant l'échantillon jusqu'à l'observation d'un changement de la structure, considéré comme la transition. La rampe de température appliquée est choisie en fonction du type de matériau étudié et de la cinétique de son équilibre thermodynamique.

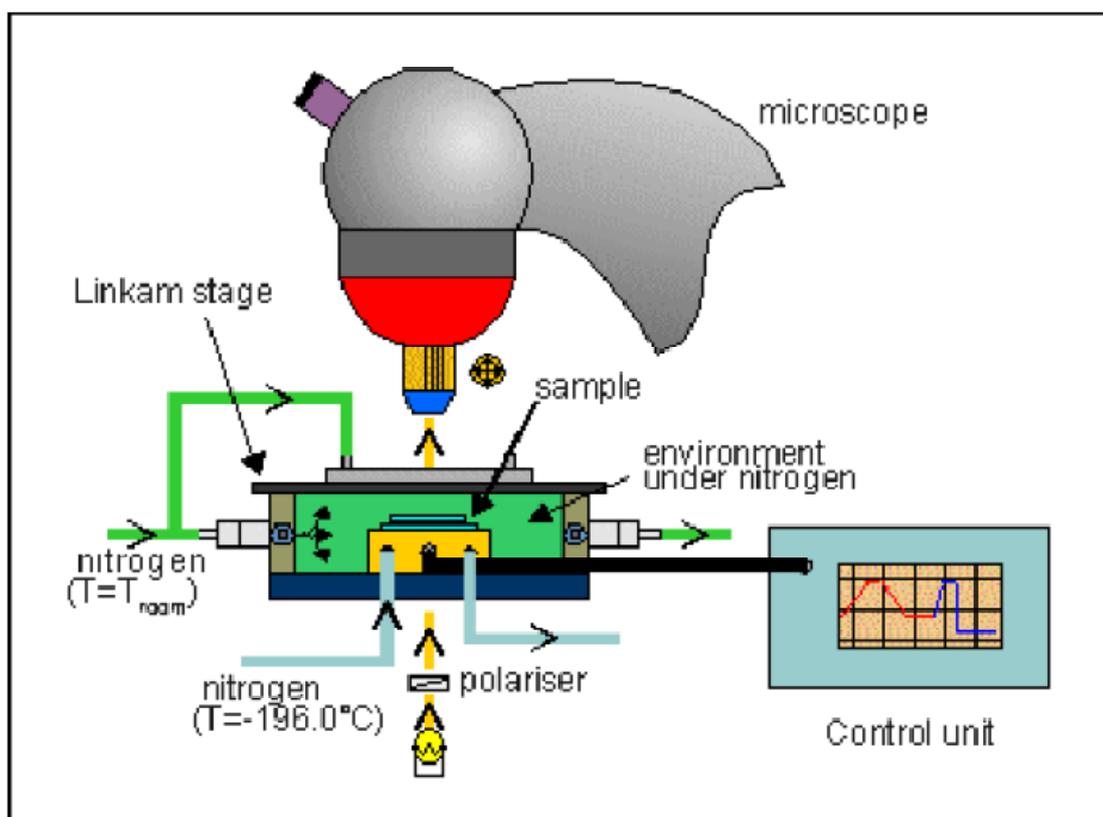


Figure III.6 : Dispositif de mesure pour analyse thermo-microscopique.

II.2. Caractérisation par analyse enthalpique différentielle (DSC)

Le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à

celle apportée à un corps inerte appelé témoin, pour imposer un programme de température contrôlée.

De façon générale, l'analyse enthalpique différentielle fournit des informations sur les transitions de phases [86,87]. Elle offre, en plus, des données quantitatives ; ce que le MOP ne peut faire. Cette méthode permet d'estimer le pourcentage de cristallinité dans un polymère semi-cristallin et est particulièrement utilisée dans les composites polymère/cristaux liquides pour quantifier la fraction massique du cristal liquide ségrégué entre le polymère et le cristal liquide [88,89].

Un calorimètre classique est constitué d'un four à l'intérieur duquel se trouvent deux cellules qui mesurent le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Il est en général piloté par un ordinateur et équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide. Dans cette étude, deux appareils différents un de type PYRIS Diamond DSC (Perkin Elmer Instruments) pour le mélange dPS/8CB et Mettler DSC 30 pour le réseau PABu/8CB ont été utilisés.

Comme pour la microscopie optique, il convient d'adapter la vitesse de refroidissement et de chauffage aux types d'échantillons et aux phénomènes à étudier. Par exemple, dans certains cas, la transition vitreuse lors du chauffage est uniquement observée après un refroidissement très rapide (trempe) de l'échantillon. Les rampes de chauffage et de refroidissement ont été choisies de façon à faire apparaître chaque contribution ; elles ont été fixées à 10°C/minute. Dans le domaine des matériaux complexes comme celui des PDLC, l'analyse du thermogramme peut parfois être rendue difficile par une éventuelle superposition entre les pics de transition de la partie riche en polymère et du domaine en cristal liquide ou par un signal trop faible d'un des constituants en petite proportion dans le mélange.

II.3. Diffusion de neutrons

Les dimensions caractérisant les polymères en solution dans une gamme étendue de concentrations, sont obtenues par la diffusion de neutrons aux petits angles. En effet, la gamme des longueurs d'ondes utilisables (1 à 20 Å) autorise la mesure des dimensions dans le domaine décrivant la forme des objets (sphère, bâtonnet,...) mais

aussi de déterminer les caractéristiques des structures de matériaux amorphes et cristallins. Son grand avantage est de permettre l'étude des échantillons opaques pour lesquels la diffusion de la lumière n'est pas applicable. Le développement de cette technique a contribué en particulier à la compréhension théorique de la physique des polymères [38].

Le faisceau incident de neutrons monochromatique et collimaté bombarde l'échantillon. À la sortie de l'échantillon, le multi détecteur permet de mesurer la distribution de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de déviation 2θ des neutrons par rapport au faisceau incident.

III. Etude du diagramme de phases expérimental du système dPS/8CB par MOP

Les observations par MOP ont été effectuées en faisant varier la concentration du 8CB, couvrant la gamme de 45 à 100% en 8CB. Le diagramme de phases est construit en identifiant les structures des domaines de cristal liquide ; en effet le 8CB pur présente différentes structures caractéristiques de la phase smectique A, nématique et isotrope selon le domaine de température. La texture montrée dans les clichés et du type conique focale typique de la phase smectique A (figure III.7).

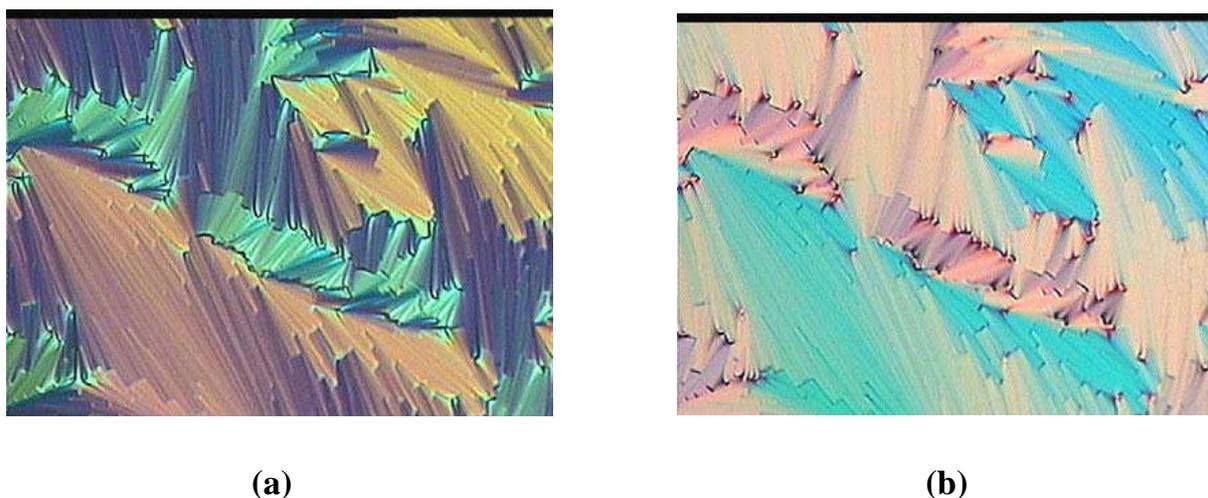


Figure III.7 : Photos MOP du 8CB pur montrant une structure smectique A :

a) P/A croisés ; b) P/A parallèles.

Pour la matrice pure dPS, figure III.8, la phase est isotrope. A part le léger contraste, on ne remarque aucun changement quand on passe de la polarisation parallèle au croisée.

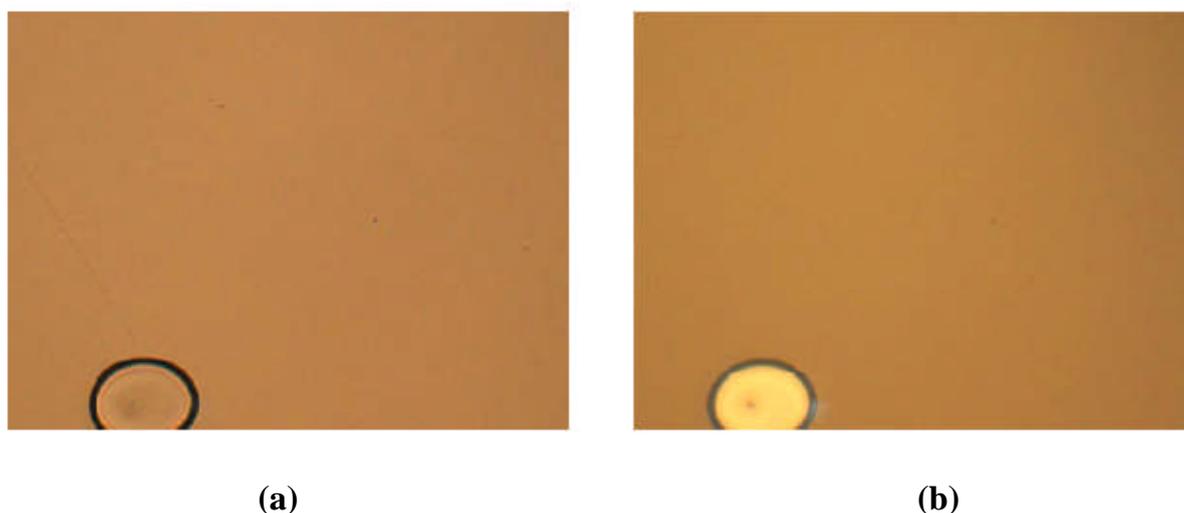


Figure III.8 : Photos MOP du dPS pur avec bulle d'air comme référence à température ambiante : a) P/A croisés ; b) P/A parallèles.

Quand on ajoute du cristal liquide avec une composition de 45%, le cliché pris en P/A croisés (figure III.9.a) à 25°C montre une illumination colorée des objets. On distingue plusieurs domaines du composite; il s'agit du cristal liquide confiné dans des gouttelettes, reconnaissable par les textures coniques focales de la phase smectique A. La partie non colorée correspond au polymère. A la phase isotrope-isotrope, le cristal liquide perd sa biréfringence et devient donc transparent. Néanmoins, il y a, à cette température, une ségrégation du mésogène qui est illustrée par les domaines circulaires incolores à la figure III.9.b.

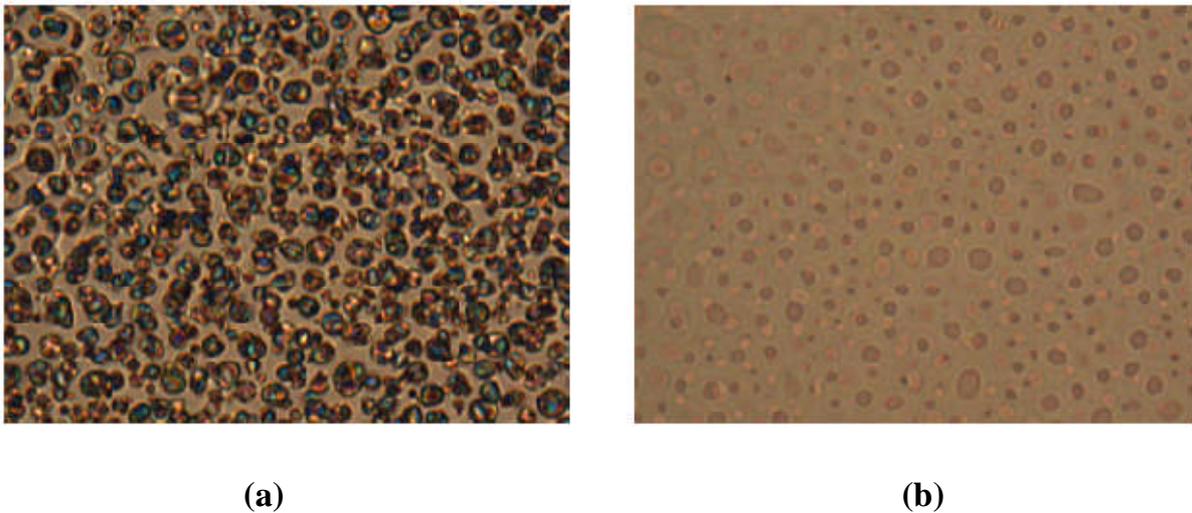


Figure III.9 : Photos MOP du système 8CB/dPS en P/A croisés à 25°C (a) et 41°C (b).

A partir de toutes ces considérations, le diagramme de phases est construit en analysant pour chaque composition, les composites subissant une diminution constante de la température, c'est-à-dire les données concernent la rampe de refroidissement. Le résultat de ces analyses est illustré dans la figure III.10.

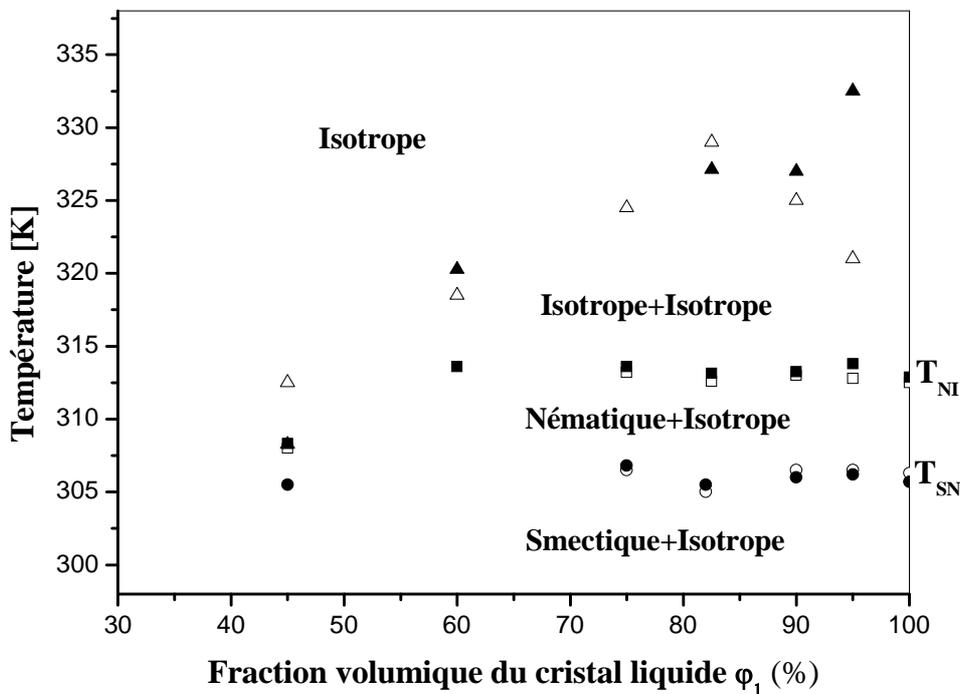


Figure III.10: Diagramme de phases de mélange dPS/8CB pour $M_w = 59000$ g/mol.

Le diagramme de phases de ce système à savoir dPS/8CB, montre une forme dissymétrique du type UCST avec quatre régions distinctes. Au-delà d'une certaine température appelée température critique T_c le mélange forme une seule phase homogène. Aux plus basses températures, une région biphasique (isotrope + isotrope) est observée. Ensuite on atteint un système composé de polymère à l'état isotrope et le cristal liquide à l'état nématique.

Les températures de transitions de phases smectique-nématique et nématique-isotrope varient très peu avec la composition du mélange et ont des valeurs très proches de ceux obtenues pour le 8CB pur ; mais ils semblent se chevaucher à l'approche de la concentration de 45% en 8CB. A cette concentration, la phase nématique est à peine visible, les limites du microscope ne permettent plus de distinguer la phase smectique de la phase nématique.

Les symboles dans ce diagramme de phases présentent des résultats expérimentaux obtenus par MOP et DSC, le tableau suivant définit les différents symboles :

Symboles	Technique d'analyse	Transition
○-●	MOP	S+I à N+I
□-■	MOP	N+I à I+I
△-▲	MOP	I+I à I

Tableau III.3 : Définition des différents symboles dans les diagrammes qui présentent des résultats expérimentaux obtenus par MOP.

IV. Analyse structurale par diffusion des neutrons par le système dPS/8CB

La diffusion de neutrons sera utilisée pour l'investigation de la phase smectique en apportant une idée sur l'évolution de sa structure dans les différentes compositions du mélange.

La configuration optimale du spectromètre correspond à une longueur d'onde des neutrons de 5 \AA et à une distance D entre le détecteur et l'échantillon de 2 m . le domaine de vecteur de diffusion ainsi accessible s'étend de 0.04 à 0.3 \AA^{-1} correspondant dans l'espace réel à des distances de 21 et 157 \AA . L'orientation du mésogène est assurée par l'application d'un électro-aimant délivrant un champ magnétique de $H = 1 \text{ Tesla}$. Les expériences de diffusion de neutrons sont réalisées lors de la rampe de refroidissement de l'échantillon.

Le champ magnétique H est appliqué à tous les échantillons dans les mêmes conditions d'orientation et de puissance. A 70°C , les molécules de cristal liquide n'adoptent aucune orientation privilégiée, le spectre de diffusion de neutrons est isotrope.

Le vecteur de diffusion q correspondant au pic de réflexion, donne un accès direct au paramètre de distance d intercouche : $q = 2 \pi/d$.

L'exploitation des diffractions de Bragg permet de suivre l'évolution de la structure smectique dans la matrice. La figure III.11 regroupe les grandeurs de taille de la couche smectique en fonction de la température pour plusieurs compositions.

Dans la phase smectique, la distance des couches smectique croît légèrement avec l'augmentation de la température [90]. L'énergie de liaison dipôle-dipôle diminue lorsque la température augmente permettant ainsi l'augmentation de d . L'ensemble des échantillons possède la même grandeur d'épaisseur, il n'y a pas d'effet de concentration sur les distances des couches.

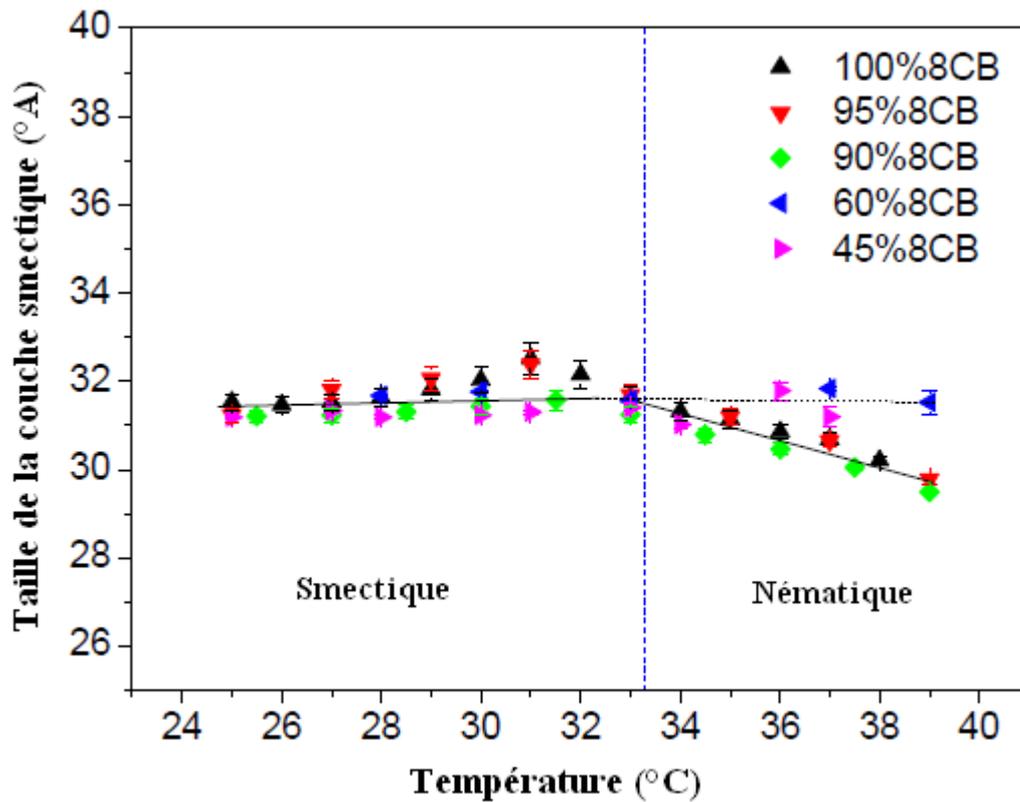


Figure III.11 : Evolution de l'épaisseur « d » de la couche smectique-A du 8CB en fonction de la température dans les domaines smectique et nématique (les traits sont des guides pour les yeux) [84].

V. Modélisation du diagrammes de phases

A fin de modéliser l'allure des points expérimentaux du diagramme de phases dPS/8CB, il est nécessaire de déterminer N_1 , N_2 , χ (A et B inclus), ν (T_{NI}), d et ξ (T_{SN}).

N_2 est déterminé à partir des compositions du point critique (II.44).

Les paramètres A et B du paramètre d'interaction de Flory-Rehner sont reliés à la température critique T_C (II.45 et II.46).

Dans un diagramme de phases de type UCST, la valeur de A négative la plus élevée en valeur absolue correspond à une lacune de miscibilité (I+I) le plus large. A la base des

travaux antérieurs, le paramètre A a été ajusté de façon à obtenir une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et théoriques.

Les différents paramètres retenus pour le système dPS/8CB ainsi que les trois autres systèmes PS4000/8CB, PS44000/8CB et PS200000/8CB sont rassemblés dans le tableau III.4.

M_w (g/mol)	4000	44000	59000	200000
N_1	1	1	1	1
N_2	15	32	38	361
A	-0.93	-2.408	-2.93	-4.558
B	531.3	1010.76	1179.98	1733.14

Tableau III.4 : Les paramètres des systèmes polystyrène/8CB et polystyrène deutérié/8CB.

Pour illustrer l'effet de masse sur le comportement de la phase des quatre systèmes nous les avons reporté sur la figure III.12.

La courbe supérieure représente le plus haut poids moléculaire (200000 g/mol) et montre une transition de la phase isotrope-isotrope à une région isotrope, alors que pour la courbe qui correspond au bas poids moléculaires (4000 g/mol), on a une transition directe à partir d'une région nématique-isotrope à une seule phase isotrope. Une perte de miscibilité suit une augmentation de taille de polymère, par conséquent, la quantité de cristal liquide dissoute dans la matrice de polymère diminue sensiblement. La quantification de ces tendances a un impact important sur la qualité de ces systèmes dans des applications pratiques. Ils représentent des modèles valables pour le choix des matériaux appropriés à certaines applications.

Contrairement à la courbe du bas poids moléculaire (4000 g/mol), les trois autres courbes (pour des poids moléculaires 44000, 59000 et 200000 g/mol) ont un point critique et une région biphasique isotrope-isotrope. La température et la fraction volumique au point critique augmente avec la masse moléculaire.

Le système ayant un poids moléculaire M_w le plus élevé (200000 g/mol) présente le plus grand écart de la miscibilité, qui couvre une plage de température jusqu'à la température critique de 66.2°C, et un domaine de la composition du cristal liquide d'environ 15 à 100%.

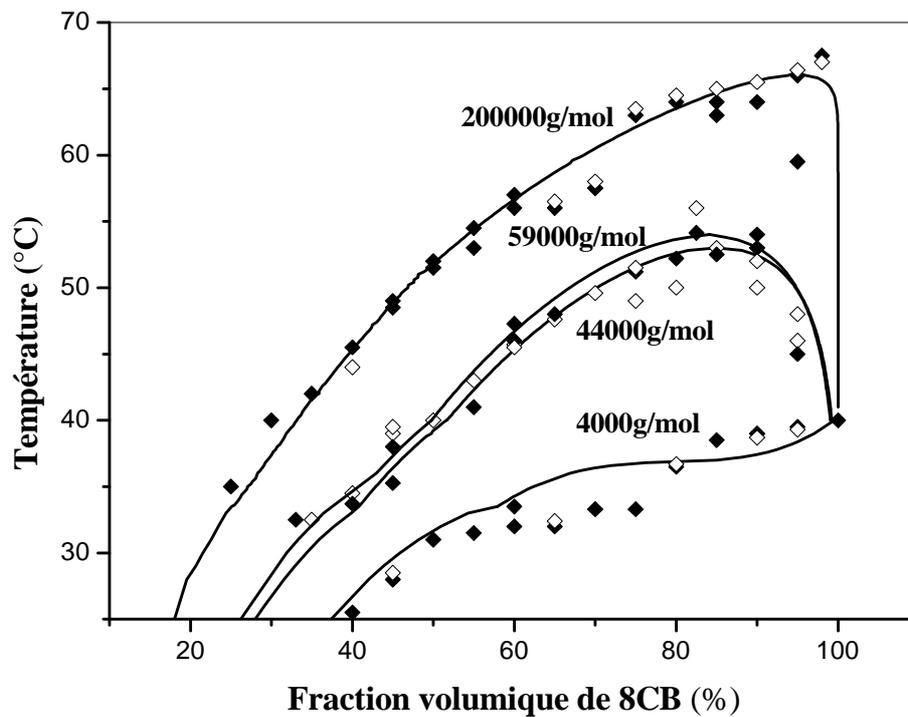


Figure III.12: Diagramme de phases de mélange PS/8CB pour les quatre systèmes suivantes : $M_w = 200000, 59000, 44000$ et 4000 g/mol. Les symboles représentent les mesures expérimentales obtenus par MOP et DSC et les lignes continues sont des retenués théoriques calculées avec les paramètres donnés précédemment.

VI. Analyse calorimétrique

Les thermogrammes du système dPS/8CB ont été obtenus à Lille, dans toute la gamme de composition à partir du système du dPS seul jusqu'au 8CB pur avec un incrément en pourcentage massique de 5% à partir de 45% de 8CB [84].

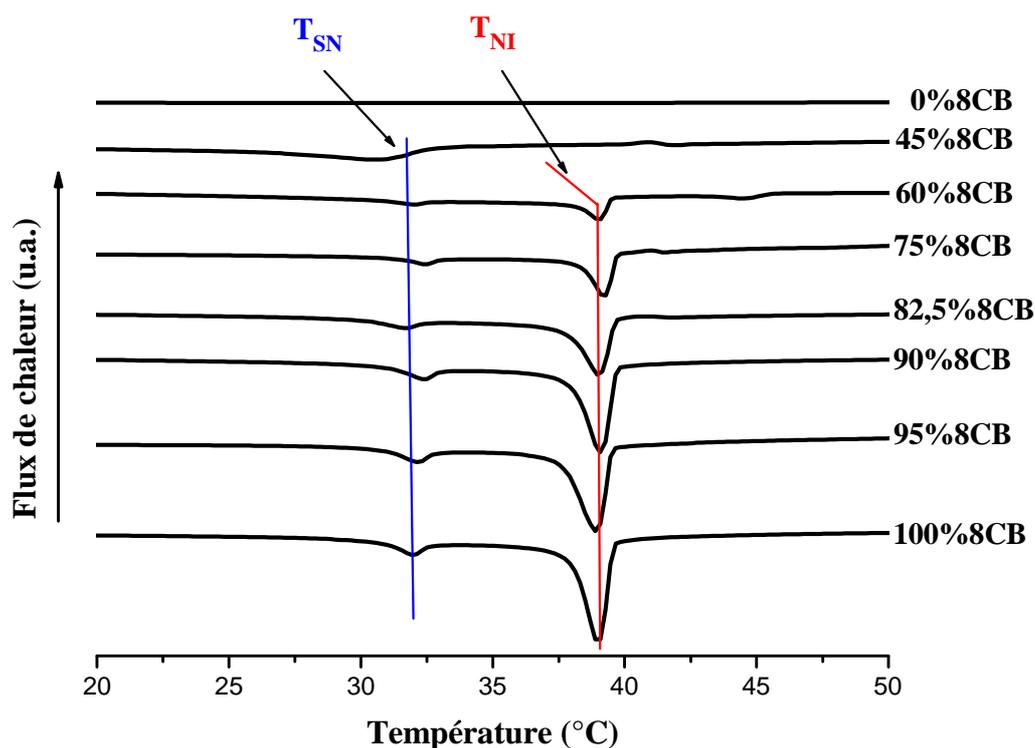


Figure III.13 : Thermogrammes du système 8CB/dPS.

Sur la figure III.13, les parties correspondant à la cristallisation ont été volontairement retirées pour éviter que l'échelle de flux de chaleur s'agrandisse, rendant difficilement observable les transitions moins énergétiques. Les flux de chaleur ont été normalisés par rapport aux masses des échantillons. La T_{SN} et T_{NI} sont clairement identifiables alors que la température de transition isotrope+isotrope à isotrope, à cette échelle, l'est moins.

VI.1. Enthalpie libre de la transition nématique-isotrope

Les valeurs des enthalpies sont déterminées à partir du calcul des aires des pics de la transition nématique-isotrope. Cette aire a été normalisée par rapport à la masse de l'échantillon.

La figure III.14 présente la variation de l'enthalpie libre qui correspond à la transition nématique-isotrope en fonction de la concentration du 8CB dans les mélanges de

cristal liquide 8CB et pour les quatre systèmes. La dépendance entre l'enthalpie libre $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})$ à la transition nématique-isotrope et la concentration en cristal liquide est linéaire. Smith [91,92] a déjà montré cette fonction linéaire en la définissant par :

$$\delta = \frac{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})}{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL} = 1)} = \frac{(\varphi_{CL} - \beta)}{(1 - \beta)} \quad (\text{III. 1})$$

Avec $\varphi_{CL} > \beta$

β correspond à la solubilité limite du cristal liquide dans le polymère à la température de transition nématique-isotrope T_{NI} , sa valeur déterminée pour $\delta = 0$, c'est-à-dire par la lecture directe de φ_{CL} à l'intersection entre la droite $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}) = f(\varphi_{CL})$ et l'axe des abscisses (comme elle est représentée sur la figure III.14).

L'équation (III.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 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 cristal liquide et n'est pas influencée par la présence du polymère dans les domaines nématiques.

La mesure des changements d'enthalpie de la transition nématique-isotrope sont beaucoup plus précises que ceux de la transition smectique-isotrope, les observations faites à partir des données de ΔH_{NI} sont plus fiables et donc nous poursuivrons la

discussion des propriétés thermophysiques extraites à partir des données d'énergie de nématique-isotrope seulement.

Nous nous présentons la figure III.14 pour comparer les résultats obtenus pour des différents poids moléculaires 4000 g/mol, 44000 g/mol, 59000 g/mol et 200000 g/mol. On observe que ΔH_{NI} augmente linéairement avec la concentration du cristal liquide. L'augmentation de l'enthalpie libre de transition nématique-isotrope est plus raide pour le poids moléculaire inférieur à mesure que la concentration du cristal liquide augmente.

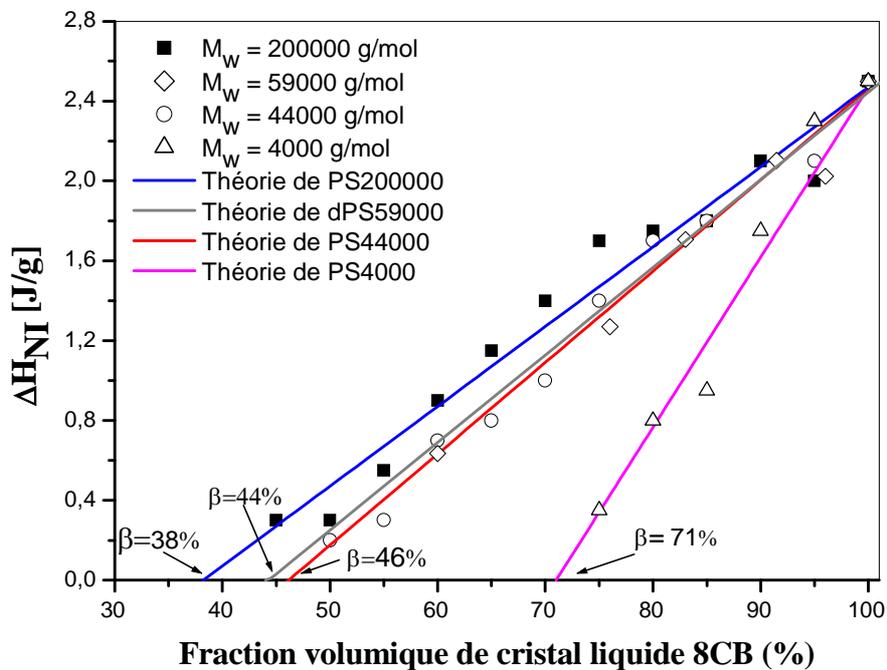


Figure III.14 : La variation d'enthalpie de transition nématique-isotrope en fonction de la fraction volumique de cristal liquide 8CB, pour les quatre systèmes.

On considère que l'équation III.1 est applicable pour le système polystyrène deutérié/8CB, puisque que l'évolution de $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}) = f(\varphi_{CL})$ est linéaire.

La phase nématique n'existe pas au-dessous d'une proportion de 38% de cristal liquide dans la composition dans le cas du PS 200000, au-dessous de 44 % dans le cas du dPS 59000, au-dessous de 46% dans le cas du PS 44000 et au-dessous de 71% dans le cas

du PS 4000, ces valeurs qui selon le modèle de Smith correspondent à la solubilité limite β . Les résultats expérimentaux pour les trois poids moléculaires 4000 g/mol, 44000 g/mol et 200000 g/mol sont tirés des travaux de F. Benmouna et al [86].

D'après les courbes représentées sur la figure III.14, on remarque que la miscibilité du cristal liquide 8CB diminue avec l'augmentation de la taille du polymère. A partir d'une certaine masse molaire, la solubilité du cristal liquide dans le polymère atteint la limite de saturation [80]. Ce résultat peut avoir des conséquences intéressantes sur le choix du système et la taille du polymère pour les applications des matériaux type PDLC.

VI.2. Etude de la solubilité et de la ségrégation du 8CB

Un paramètre thermophysique très important dans l'étude des composites polymères/ cristaux liquides [92] qu'on peut facilement déterminer par le DSC est la fraction de cristal liquide ségréguée α sous forme de gouttelettes.

Le calcul de α est basé sur l'hypothèse que seule la fraction de cristal liquide ségrégué sous forme de gouttelettes va participer à la transition nématique-isotrope et 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.

Les mesures de DSC sur plusieurs échantillons de 8CB pur ont fourni la valeur moyenne de l'enthalpie $\Delta H_{NI} = 2.6 \text{ J/g}$ à la transition nématique-isotrope. Pour une ségrégation complète du cristal liquide dans un échantillon ayant une composition φ_{Cl} , l'enthalpie de clarification est de $2.6 \times \varphi_{Cl}$. Pour obtenir les valeurs de la fraction α en divisant la valeur de l'enthalpie mesurée sur le thermogramme par la quantité $2.6 \times \varphi_{Cl}$, comme elle est représentée :

$$\alpha = \frac{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})}{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL} = 1) \times \varphi_{CL}} = \frac{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})}{2.6 \times \varphi_{CL}} \quad (\text{III. 2})$$

D' autre part, la fraction α ségréguée de 8CB contenu dans le domaine nématique est donnée par le rapport de la masse du cristal liquide dans le domaine nématique m_{CL}^D et celui du cristal liquide dans le mélange entier m_{CL} selon

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

La figure III.15 présente la fraction du cristal liquide ségréguée α_{NI} dans le polymère pour les différentes masses molaires en fonction de la concentration du 8CB, les résultats expérimentaux obtenus par l'ajustement de l'équation III.2. Les points expérimentaux et les courbes du graphe fournissent directement la quantité de cristal liquide dans les domaines nématiques et informent de l'augmentation non linéaire de cette quantité avec la concentration du 8CB dans le mélange.

La limite d'utilisation de l'équation III.2 $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}) \leq \Delta H_{NI}(\varphi_{CL} = 1)$ interdit à α de prendre des valeurs supérieures à un (1). Si on combine les deux équations III.1 et III.2, on trouve :

- pour $\varphi_{CL} \geq \beta$

$$\alpha = \frac{\varphi_{CL} - \beta}{1 - \beta} \times \frac{1}{\varphi_{CL}} \quad (\text{III. 4})$$

- pour $\varphi_{CL} < \beta$

$$\alpha = 0 \quad (\text{III. 5})$$

D'après l'équation III.4, on déduit que la fraction du cristal liquide contenue dans la gouttelette est fonction de la fraction volumique et de la solubilité limite, elle montre bien que la fraction de cristal liquide dans les gouttelettes augmente très rapidement avec la concentration en cristal liquide dans le mélange et montre comment cette quantité augmente avec la taille de polymère.

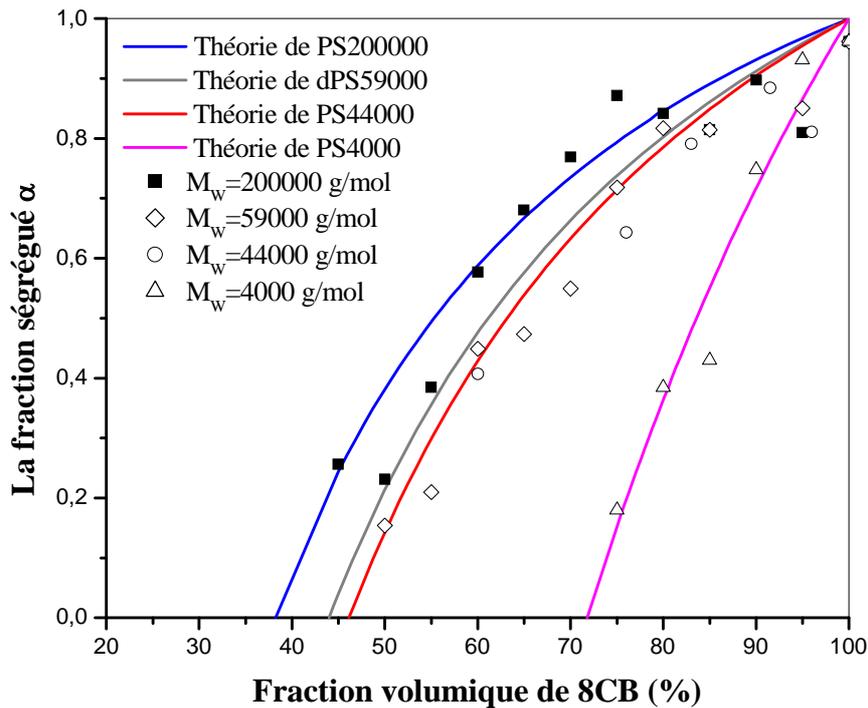


Figure III.15 : La variation de la fraction ségrégué α en fonction de la fraction volumique de cristal liquide 8CB.

Dans le cas d'un polymère de faible poids moléculaire, α peut être décrite par une droite linéaire, mais à mesure que la taille de polymère augmente, les données montrent que α augmente et pour se stabiliser pendant que la concentration du cristal liquide devient élevée. Pour un polymère de haut poids moléculaire et au-dessous de $\varphi_{CL} = 0,7$, il y a une forte augmentation de la fraction du cristal liquide α . Au-dessus de cette concentration, la valeur de α reste approximativement constante, témoin de la saturation de la phase riche en polymère. Cette tendance est également

observée pour des tailles de polymère intermédiaire, mais la concentration du cristal liquide où la saturation est atteinte est plus élevée.

La figure III.16 représente la variation de la solubilité limite β du cristal liquide à une température de transition nématique-isotrope avec le poids moléculaire de polymère. A partir d'une taille de polymère, la solubilité limite du cristal liquide dans le polymère atteint un plateau.

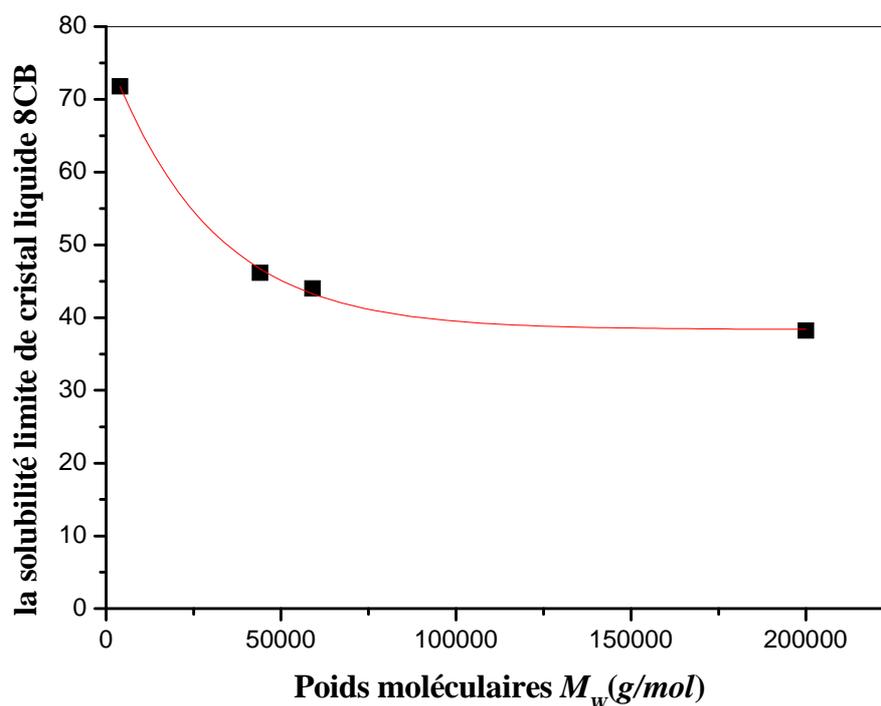


Figure III.16 : La variation de la solubilité limite de cristal liquide 8CB en fonction de la poids moléculaires.

VII. Equilibre de gonflement d'une matrice de poly-(n-butyl acrylate) dans un solvant smectique

VII.1. Description du mode opératoire

Pour l'étude du gonflement d'un réseau de polymère isotrope dans un solvant smectique, Richard Vendamme [93] a mis au point une technique de mesure spéciale. Les étapes suivies pour cette technique après élaboration des réseaux sont :

- découper des pièces de réseaux en forme rectangulaire ou carré.
- Placer ces lamelles dans des tubes en verre que l'on remplit par le solvant smectique.
- Immerger les tubes contenant le réseau et le solvant dans un bain d'huile thermostaté.
- Contrôler précisément la température du bain d'huile à l'aide d'une plaque chauffante et d'un agitateur magnétique.
- Observer l'augmentation de la température du bain par paliers successifs.
- Mesurer la longueur de l'échantillon gonflé à différentes températures dans la gamme de mesure définie par les températures caractéristiques du solvant (température de cristallisation et d'ébullition).
- Définir la valeur du taux de gonflement unidirectionnel λ .

Cette valeur est le rapport des longueurs de l'échantillon respectivement de l'état gonflé (l) sur l'état sec (l_0) et aussi est la racine cubique du taux de gonflement Q qui s'exprime par la relation suivante :

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{l}{l_0} \quad (\text{III. 6})$$

Q est le taux de gonflement en volume du gel. En effet, des rampes de températures ont été réalisées en escalier et des photos de l'échantillon ont été prises à la fin de chaque palier, quand l'équilibre thermodynamique est atteint. Puis chaque photo a été imprimée sur des feuilles en format A4. Sur chaque image agrandie, six dimensions caractéristiques du gel ont été mesurés comme le montre l'exemple de la figure III.17. Les quatre premières dimensions correspondent aux quatre côtés du réseau de forme rectangulaire ou carrée alors que les deux autres sont les deux diagonales. Ils mesurent d'abord ces six dimensions pour le réseau de polymère pur (non gonflé) puis ensuite aux différentes températures pour les gels.

Après une étude qualitative de la miscibilité entre le réseau de polymère et le solvant anisotrope, l'absorption de solvant à l'intérieur du gel a été déterminée quantitativement, en fonction de la densité de réticulation et de la température.

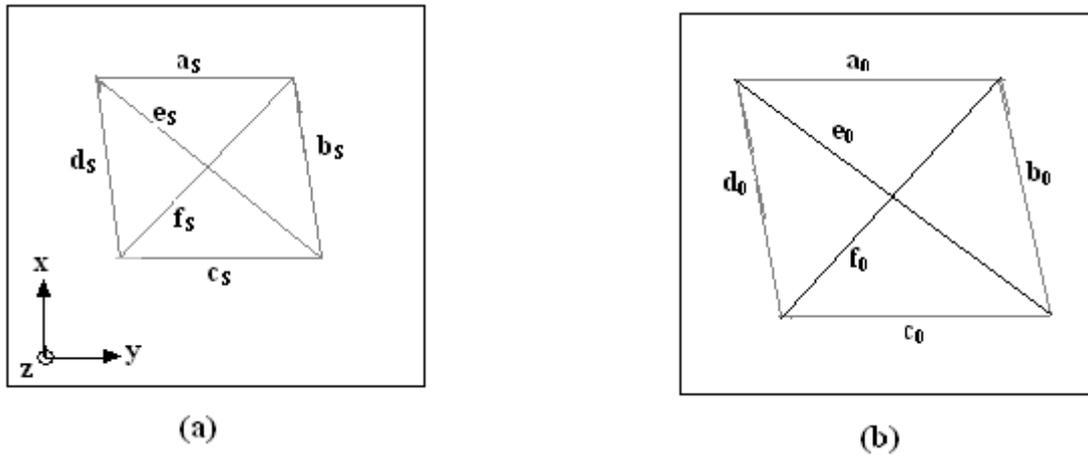


Figure III.17 : illustration de la méthode utilisée pour déterminer le taux de gonflement unidirectionnel λ des réseaux dans le cristal liquide à l'aide du microscope optique, (a) : échantillon pur de PABU réticulé à 0.5% dans l'état sec, (b) : le même échantillon gonflé dans le 8CB à 140°C.

La définition de la valeur λ qui est la moyenne des six rapports des dimensions dans l'état gonflé sur les dimensions dans l'état initial est présentée par l'équation III.7 :

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{1}{6} \times (\lambda_a + \lambda_b + \lambda_c + \lambda_d + \lambda_e + \lambda_f) \quad (\text{III. 7})$$

D'où

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{1}{6} \times \left(\frac{a_T}{a_S} + \frac{b_T}{b_S} + \frac{c_T}{c_S} + \frac{d_T}{d_S} + \frac{e_T}{e_S} + \frac{f_T}{f_S} \right) \quad (\text{III. 8})$$

VII.2. Description d'une courbe de gonflement

La Figure III.18 représente une moyenne de plusieurs données mesurées à partir d'au moins trois échantillons distincts, préparés et analysés séparément, mais dans les mêmes conditions. Ces courbes représentant l'évolution du taux de gonflement unidirectionnel du réseau dans le cristal liquide 8CB en fonction de la température subit une nette inflexion aux alentours de la température de transition nématique-isotrope T_{NI} du 8CB. Cela explique que la miscibilité entre le 8CB et la matrice de poly (ABu) diminue de façon importante en dessous de la température de transition nématique-isotrope du cristal liquide. Quand le 8CB est refroidi d'une phase nématique à une phase smectique, sa miscibilité avec le réseau isotrope diminue. La courbe de gonflement du réseau augmente rapidement jusqu'à une température maximale de 80°C, au-delà de cette température, le plateau correspond à la limite élastique du réseau. Les forces osmotiques qui tendent à dissoudre le polymère dans le solvant sont compensées par les forces élastiques induites par les points de réticulation et qui empêchent la dissolution complète de la structure tridimensionnelle.

Le taux de gonflement est important pour les matrices faiblement réticulées dans la phase isotrope de cristal liquide 8CB et pour les matrices fortement réticulées demeure très faible. Ce qui signifie que l'augmentation de la densité de réticulation conduit à une diminution du taux de gonflement. Pour des températures inférieures à la température de transition nématique-isotrope du solvant, l'influence de la réticulation est beaucoup moins visible et a même tendance à disparaître complètement. Les valeurs du gonflement unidirectionnel λ tendent à ce rejoindre quelque soit la densité de réticulation des réseaux, autour de la valeur 1,18.

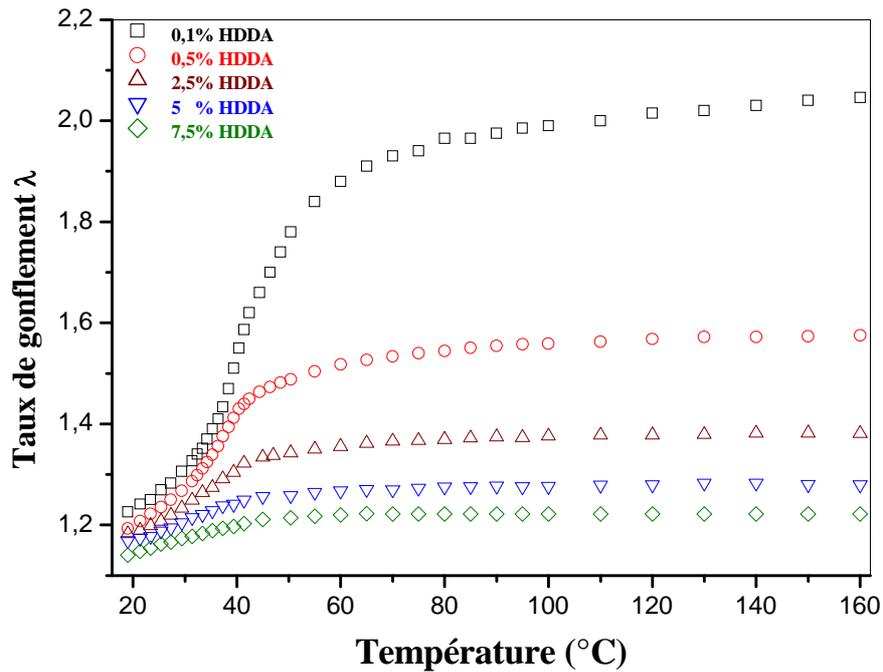


Figure III.18 : L'évolution du taux de gonflement dans le 8CB de réseau PABu en fonction de la température et de la densité de réticulation.

VII.3. Détermination du diagramme de phases expérimentale

L'obtention du diagramme de phases expérimental, il nous faut calculer la fraction volumique de solvant dans le réseau en fonction de la température. Pour cela les auteurs se basent sur deux hypothèses simplificatrices, d'une part que le réseau est un système incompressible d'autre part qu'il y a additivité des volumes dans le réseau. Elles nous amènent à la relation suivante :

$$\varphi_{\text{Solvant}} = 1 - \varphi_{\text{Réseau}} = 1 - (1/\lambda^3) \quad (\text{III. 9})$$

Avec

$$\lambda^3 = Q_V \quad (\text{III. 10})$$

- φ_{Solvant} : la fraction volumique de solvant.
- $\varphi_{\text{Réseau}}$: la fraction volumique de réseau de polymère.
- λ : le taux de gonflement unidirectionnel de réseau.
- Q_V : le taux de gonflement en volume.

La figure III.19 présente l'influence de la densité de réticulation sur la courbe binodale du diagramme de phases du système PABU réticulé-8CB. Ces diagrammes de phases comportent typiquement quatre régions distinctes [76,94] où une large phase monophasique est située au-dessus des courbes de coexistence et trois domaines biphasiques sont situés sous ces courbes de coexistence. Le premier domaine correspond à la phase isotrope, elle occupe la partie gauche du diagramme et s'étend sur toute la gamme de température, même en dessous de la température de transition nématique-isotrope du solvant. Le cristal liquide smectique 8CB qui pénètre un réseau constitué de chaîne de polymère isotrope perd son ordre cristal liquide, ce qui explique que la zone isotrope apparaît même en dessous de la température de transition nématique-isotrope. A droite du diagramme de phases et en haut, on observe la région biphasique isotrope-isotrope, qui apparaît pour des températures supérieures à la température de transition nématique-isotrope et correspond à un réseau de polymère isotrope gonflé à l'équilibre dans un excès de cristal liquide isotrope. Dans la partie constituée à droite et comprise entre les températures de transition nématique-isotrope et de transition smectique-nématique, on observe une nouvelle phase isotrope-nématique. Quand la température devient inférieure à la température de transition smectique-nématique, on observe une région biphasique qui se trouve en bas et à droite du diagramme, elle se caractérise par un réseau isotrope gonflé dans un excès de solvant smectique. Le cristal liquide smectique perd son orientation et devient isotrope lorsqu'il pénètre un réseau constitué de chaînes de polymère isotrope réticulées.

Cependant la raison majeure de cette perte d'orientation est que les chaînes de polymères isotropes jouent le rôle d'impuretés qui empêchent la formation d'une phase liquide cristalline stable à l'intérieur du réseau.

On remarque que l'incompatibilité entre le réseau et le solvant augmente avec le taux de réticulation par contre la miscibilité diminue lorsque le solvant passe successivement de la phase isotrope à la phase nématique et de la phase nématique à la phase smectique. La miscibilité entre le réseau et le solvant diminue beaucoup et de façon non linéaire quand la température passe sous la température de transition nématique-isotrope, on observe aussi que la miscibilité est moins nette autour de la température de transition smectique-nématique. La courbe de gonflement évolue de façon non-linéaire autour de la température de transition nématique-isotrope.

Quelque soit la densité de réticulation sous T_M , les courbes binodales ont tendance à se rejoindre dans une zone où la fraction volumique de 8CB est comprise entre 0,36 et 0,51. Les réseaux moins réticulés (plus lâches) absorbent une quantité plus importante de solvant et les courbes binodales ont tendances à devenir des droites verticales.

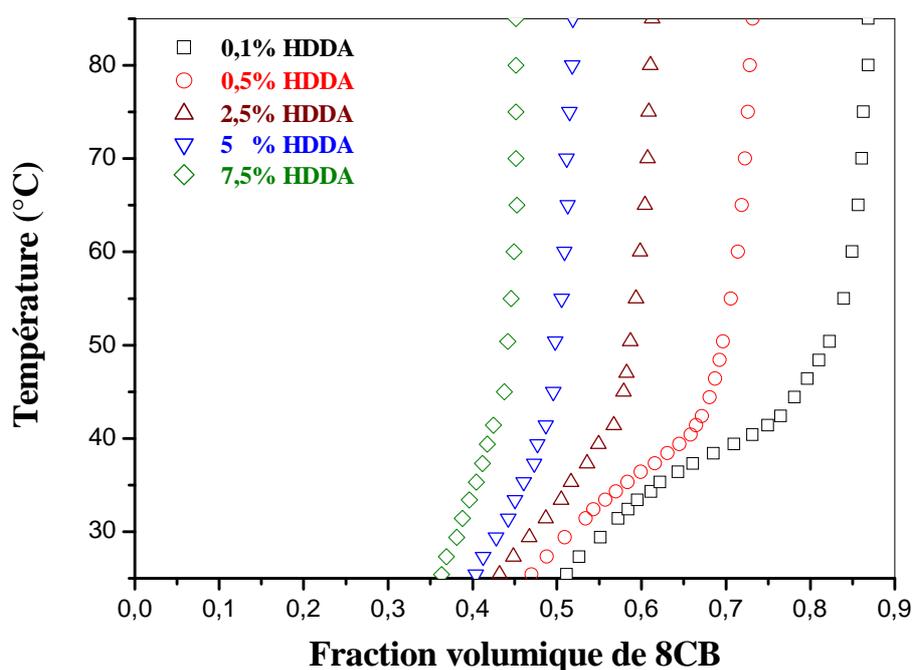


Figure III.19 : Les diagrammes de phases expérimentaux de système PABu/8CB pour différentes densités.

VII.4. Modélisation de diagramme de phases

La modélisation des diagrammes de phase expérimentaux consiste à déterminer certains paramètres comme le nombre de monomères entre deux nœuds consécutifs N_C , le paramètre d'interaction χ qui est juste fonction de la température. Pour cela nous avons combiné cette fois là la théorie de Flory-Rehner (II.15) pour décrire le mélange isotrope et celle de Maier-Saupe-McMillan pour décrire l'ordre smectique (II.32).

En considérant α et β en fonction de φ_2 , donnés par l'équation II.16.

Pour pouvoir ajuster les trois parties expérimentales (isotrope, nématique et smectique) un compromis a été appliqué.

Sur la figure III.20 nous avons représenté la courbe théorique que dans le cas du réseau à 0.5 % HDDA.

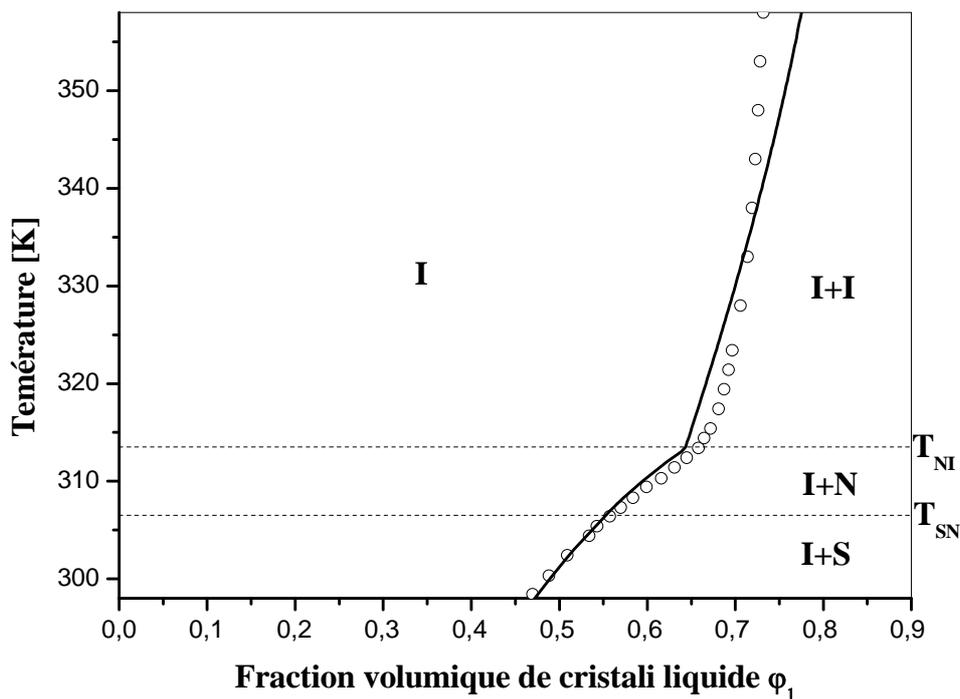


Figure III.20 : L'ajustement des diagrammes de phases du composite PABu/8CB pour une densité de réticulation égale à 0.5%, $N_1 = 1$, $N_C = 55$, $f = 3$, $\varphi_0 = 1$, $\chi = -0.289 + 286/T$.

Le paramètre d'interaction qui reflète l'expérience pour la partie nématique et smectique ne présente pas convenablement la partie isotrope comme la montre la figure III.20. Le calcul d'erreur correspondre est 2.7%.

Ce diagramme de phases comporte quatre régions caractéristiques : le premier domaine correspond à la phase isotrope (I), cette phase occupe la partie gauche du diagramme et s'étend sur toute la gamme de température, même en dessous des températures de transition nématique-isotrope et de transition smectique-nématique du cristal liquide 8CB. On observe aussi quatre régions biphasiques isotrope-isotrope (I+I), isotrope-nématique (I+N) et isotrope-smectique (I+S), pour des températures différentes.

*Conclusion
générale et
perspectives*

Conclusions Générales et Perspectives

Les objectifs principaux de ce travail sont l'étude du comportement thermodynamique des diagrammes de phases d'une part, des composite polymères linéaires/cristaux liquides et d'autre part des composites polymères réticulés/cristaux liquides. Ces matériaux présentent un intérêt très vaste grâce à leurs importantes et nombreuses applications.

Dans le premier chapitre, nous avons réalisé une étude bibliographique sur le thème des polymères, des réseaux de polymères, des cristaux liquides et des composites polymères/cristaux liquides avec leurs applications.

Les études théoriques sont présentées au deuxième chapitre, elles ont montré les propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères et des cristaux liquides. Le formalisme suivi se base sur les théories de Flory-Huggins, Flory-Rehner, Maier-Saupe et McMillan-Maier-Saupe, permettant de tracer une large variété de diagrammes de phases des mélanges de polymères/cristaux liquides pour différents architectures du polymères, les diagrammes de phases ne sont pas les mêmes, cette différence est dûe principalement à la présence des forces élastiques dans le réseau.

La maîtrise de la formulation d'un mélange précurseur à un PDLC est essentielle. Le cristal liquide choisi pour cette étude est le smectique 8CB, qui est couramment utilisé pour des études théoriques. Les matrices sont utilisées le polystyrène deutérié dPS et le polyacrylate de butyle PABu, qui sont respectivement des polymères linéaire et réticulé.

L'élaboration des diagrammes de phases expérimentaux a été réalisée en utilisant au moins deux techniques d'analyse complémentaires : analyse enthalpique différentielle DSC et la microscopie à lumière polarisée MOP. Un bon accord est obtenu entre les résultats théoriques et expérimentaux. L'analyse thermodynamique de ces résultats permet également de déduire des paramètres importants tels que l'enthalpie, la limite de solubilité de cristal liquide dans le polymère ainsi que la fraction de cristal liquide ségréguée dans le mélange. L'effet du poids moléculaire de polystyrène sur ces propriétés thermiques a été identifié par l'intermédiaire d'une perte de miscibilité avec l'augmentation du poids moléculaire.

Le choix de la matrice polystyrène deutérié a permis de mener une étude comparative avec le polystyrène hydrogéné.

Le comportement du système dPS/8CB et PS/8CB est le même en incluant l'étude de l'effet de la masse moléculaire par MOP et DSC. Le polystyrène deutérié a permis de déterminer la distance d entre les couches smectiques. Cette valeur est nécessaire pour la modélisation.

Nous avons ensuite poursuivi notre travail par l'étude de gonflement de réseaux isotropes dans un cristal liquide smectique. Le choix de nombre des nœuds entre deux points consécutifs N_C et le paramètre d'interaction de Flory-Huggins pose un problème dans le cas des mélanges de polymères réticulés/cristaux liquides car les définitions de ces paramètres peuvent dépendre d'autres paramètres comme le module de Young, la masse molaire entre deux points de réticulations et de la densité du réseau pour N_C ainsi que la température et la composition pour le paramètre d'interaction.

Tout au long de notre étude, nous avons utilisé des mélanges d'un cristal liquide smectique (8CB) et d'un polymère linéaire (polystyrène deutérié et polystyrène hydrogéné) et d'un polymère réticulé (PABu). Dans un futur proche, la modélisation des diagrammes de phases expérimentaux à l'aide du formalisme théorique nous permettra d'approfondir notre compréhension de ces systèmes complexes que sont les polymères réticulés.

*Références
bibliographiques*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. W. Doane, in *Liquid Crystals - Applications and Uses*, edited by B. Bahadur, World Scientific, Singapore (1990).
- [2] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
- [3] G. P. Crawford and S. Zumer, *Liquid Crystals in Complex Geometrie*, London (1996).
- [4] Huggins ML. *Theory of Solutions of High Polymers*. J Am Chem Soc, 64:1712-9 (1942).
- [5] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforschung* 14a, 882 (1959).
- [6] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforschung* 15a, 287 (1960).
- [7] W. L. McMillan, *Phys. Rev. A*4, 1238 (1971).
- [8] P. J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.* 12, 412 (1944).
- [9] P. J. Flory, *Principles of polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (1965).
- [10] M. Mitov, *Les cristaux liquides*, (2000).
- [11] G. Friedel, «*Etats mésomorphes de la matière*», *Annales de physiques*, 18, 273 (1922).
- [12] Fergason, J.L., *Liquid crystals*. Scientific. Am 211 pp 76-85 (1964).
- [13] A. A. Collyer (Ed.). *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications*, Elsevier Applied Science, London (1992).

- [14] G. W. Gray, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, (1962).
- [15] D. Denus, *100 Years of Liquid Crystals Chemistry*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 165, 45 (1988).
- [16] L. Bouteiller et P. Le Barny, *Liq. Cryst.*, 21, 157 (1996).
- [17] P. G. De Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed., Clarendon Press Oxford (1995).
- [18] G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic liquid crystals*, Fundamentals (Springer-Verlag, Berlin, Ch. 5 – 8 (1988).
- [19] G. W. Gray (Ed), *Crit. Rep. Appl. Chem.* 22, *Thermotropic Liquid Crystals*, John Wiley, New York (1987).
- [20] E. B. Priestly, P. J. Wojtowicz, P. Sheng (Eds), *Introduction To Liquid Crystals*, Plenum, New York (1974).
- [21] H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Macromolecules*, 18, 589 (1985).
- [22] H. Henke, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *J. Mater. Sci.*, 23, 1685 (1988).
- [23] F.C. Bawdeu, N. W. Ririe, J. D. Bernal, I. Fankeuchen, *Nature* 138, 1051 (1991).
- [24] B. Scheuble, *Kontakte*, Darmstadt, SID (1989).
- [25] D. Coates, *J. Mater. Chem.*, 5, 2063 (1995).
- [26] J. W. Doane, A. Golemme, J.L. West, J.B. Whitehead, B.G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 165, 511 (1988).
- [27] L. Zeyong, S.D. Heavin, B.M. Fung, *SPIE*, 1665, 13-19 (1992).
- [28] G. Meier, E. Sack-Mann et J. G. Grabmaier, *Applications of Liquid Crystals*, Springer Verlag (1975).

- [29] W. Kurz, J.P. Mercier, G. Zambelli, *Traité des matériaux. Voll : Introduction à la science des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [30] J. C. Richer, *Compendium de terminologie chimique*, Technique et Documentation, Paris (1999).
- [31] IUPAC, *Définitions de base en terminologie des polymères et nomenclature des polymères organiques monocaténares* (traduction de la Commission « Enseignement » du GFP.), *Makromol. Chem.* 180, 9 (1979).
- [32] H. H. Kausch, Ed. Crazing in Polymers, *In Advances In Polymer Science* 52/53 (1983) et 91/92, Springer-Verag, Berlin Heidelberg, ch. 2 (1990).
- [33] M. Carrega, Ingénieur Ecole Polytechnique, *Les polymères De La Molécule A l'objet*, EDP. Sciences (1999).
- [34] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, New York (1953).
- [35] J. P. Mercier, E. Maréchal « *Traité des matériaux. Voll13 : Chimie des polymères* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [36] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, « *Traité des Matériaux. Voll14 : Matériaux Polymères : Propriétés Mécaniques et Physiques* » Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001).
- [37] J. M. Lehn, *Chimie et Physico-Chimie des Polymères*, Dunod, Paris (2002).
- [38] P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca and London, (1979).
- [39] M. Benhamou, *Introduction a la Physique des Polymères*, Université Hassen II mohammedia, Casablaca (2004).

- [40] C. Le Bon, T. Nicolai, D. Durand, *Macromolecules*, 32, 6120-6127 (1999).
- [41] R. Borrega, C. Tribet, R. Audebert, *Macromolecules*, 32, 7798-7806, (1999).
- [42] Ross-Murphy, *Polymer Networks: Principles of their Formation, Structure and Properties of Physical Networks*, blackie Academic and Professionnal, London, p 289-315, (1998).
- [43] Merck, Licrilite brochure (1994): H.A. Tarry, *the Refractive Indices of Cyanobiphenyl Liquid Crystals*, Merck Ltd, Merck House, Poole (1967).
- [44] J. L. Fergason, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* 16, 68 (1985).
- [45] P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.*, 60, 2142 (1986).
- [46] N. Mizoshita, K. Hanabusa, T. Kato, *Adv. funct. Mater.*, **13**, 313 (2003).
- [47] J. L. WEST, *ACS. Symp. Ser.*, 435, 475 (1990).
- [48] J. L. West, *Liquid Crystalline polymers*, Ed. A. Weiss, C.K. Ober, Washington, 475 (1985).
- [49] N. A. Vaz, G. W. Smith, and G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 197, 83 (1991).
- [50] J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Inc.Nonlin. Opt., 157, 427 (1988).
- [51] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci* 56 (12), 1547 (1995).
- [52] H. Finkelmann, *Liquid Crystals of One Or Two Dimensional Order*, Springer Verlag, Berlin (1980).
- [53] P. G. De Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* ; oxford science publications: oxford, U.K. (1994).

- [54] F. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, M. Benmouna, *Macromolecules*, 31,4879 (1998).
- [55] J. P. Flory, J. J. Rehner, *Chem. Phys*, 12, 412 (1944).
- [56] S. Kumer, *Liquid Crystals in The Nineties and Beyond*, Word Scientific, Singapore (1995).
- [57] R. M. Briber, B. J. Bauer, *Macromolecules*, 24, 1899 (1991).
- [58] L. R. G. Treolar, *The pyysic of Rubber Elasticity*, 3rd ed: Clarendon Press: Oxford (1975).
- [59] H. James, E. J. Guth, *J. Chem. Phys.*, 15, 669 (1947).
- [60] J. J. Hermans, *J. Polym. Sci.*, 59, 197 (1962).
- [61] G. W. Gray, K. J. Harrison, and J. A. Nash. in *International Conferences on Liquid Crystals*. Bangalore: Bangalore Book Printers (1973).
- [62] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 18, 108 (1950).
- [63] Z. S. Petrovic, R. W. Macknight, R. Koningsveld, K. Dusek, *Macromolecules*, 20, 1088 (1998).
- [64] R. Moerkerke, F. Meeussen, R. Koningsveld, H. Berghmans, W. Mondelaers, E. Schaht, K. Dusek, K. Solc, *Macromolecules*, 31, 2223 (1998).
- [65] R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, A. R. Shultz, *J. Polym. Sci., Part A2*, 8, 1261 (1970).
- [66] T. Kyu, H.W. Chiu, *Phys.Rev.E*, 53, 3618 (1996).
- [67] H.W. Chiu, T. Kyu, *J. Chem. Phys.*, 107, 6859 (1997).
- [68] H.W. Chiu, T. Kyu, *J. Chem. Phys.*, 108, 3249 (1998).
- [69] F. Brochard, C. R. Hebd, *Seances Acad. Sci.*, 289B, 229 (1979).
- [70] J. T. Mansare, R. Decressain, C. Gors, and V.K. Dolganov. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* 382, 97–111 (2002).
- [71] L. Bedjaoui, *Thèse de doctorat*, Université de Tlemcen (2006).

- [72] M. molyamer, *Computational and Theoretical Polymer Science* 10, 287-297, (2000).
- [73] F. Benmouna, L. Bedjaoui, *Macromolecules*, (1998).
- [74] F. Benmouna, A. Daoudi, F. Roussel, L. Leclercq, J. M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, B. Ewen, U. Maschke, *Macromolecules*, 33, 960-967 (2000).
- [75] F. Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromol. Theory Simul.* 8,479-491 (1999).
- [76] H.W. Chiu, T. Kyu, *J. Chem. Phys.*, 103, 7471 (1995).
- [77] R. Guegan, *Thèse de doctorat*, Laboratoire Groupe Matière Condensée et Matériaux. U.M.R. 6626. Université de Rennes I (2006).
- [78] A., Leadbetter, et al., *Journal de Physique*, 40: p. 375 (1979).
- [79] A., Leadbetter, M. Richardson, and C. Colling, *Journal de Physique*, 36(C1): p.37 (1975).
- [80] J. Lydon, and C. Coakley, *Journal de Physique*, 36(C1): p. 45 (1975).
- [81] G. J. Brownsey, A. J. Leadbetter, *Phys.Rev. Lett.*, **44**, 1608 (1980).
- [82] H. J. Coles, C. Strazielle. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **49**, 259 (1979).
- [83] D. Guillon, and A. Skoulios, *Journal de Physique*, 45: p. 604-621 (1984).
- [84] R. Meziane, *Structure, Dynamique et Transition de Phases d'un Cristal Liquide Smectique en Milieu Polymérique*, Université Lille I, Octobre (2008).
- [85] J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring-Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers, München (1995).
- [86] F. Benmouna, A. Daoudi, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, U. Maschke, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 37, 1841 (1999).
- [87] F. Roussel et al., *Physical Review E* 65, 11706 (2001).
- [88] U. Maschke, F. Roussel, J.M. Buisine, X. Coqueret, *J. Thermal Anal.* 51, 737 (1998).

- [89] V. Allouchery, F. Roussel, J.M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 329, 227 (1999).
- [90] S. Urban, J. Przedmojski, J. Czub, *Liquid Crystals*, 32, 5, 619 (2005).
- [91] G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* 180B, 201 (1990).
- [92] G. W. Smith, G. M. Ventouris, J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* 213, 11 (1992).
- [93] R. Vendamme, *Thèse de doctorat*, de l'université de Lille 1 (2004).
- [94] R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, U. Maschke, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 295,113-122 (2007).

Résumé :

L'étude approfondie du comportement thermodynamique des mélanges polymère/cristal liquide a été effectuée pour deux polymères ayant une architecture différente : linéaire et réticulé. L'équilibre des diagrammes de phases et des propriétés thermophysique des mélanges poly(styrène) deutérié (dPS) et poly(n-butyl acrylate) avec 4-cyano-4'-n-octyl-biphenyl (8CB), respectivement, a été étudiée. Les diagrammes de phases expérimentaux sont établis par l'utilisation de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et de la microscopie à lumière polarisée (MOP) et les résultats ont été analysés avec les études des théories de Flory-Huggins pour le mélange isotrope, de Flory-Rehner pour les réseaux de polymères et de la théorie de Maier-Saupe d'ordre nématique généralisée par McMillan pour inclure l'ordre smectique-A. Elle montre une différence claire des diagrammes des phases entre ces deux cas qui est due principalement à la présence des forces élastiques dans le réseau. Les diagrammes de phase ont été discutés en fonction de la température et du poids moléculaires de polymère pour le cas linéaire et en fonction de la température et du degré de réticulation du réseau.

Mots clés : Diagramme de phases, cristal liquide, la théorie de Flory-Huggins, Flory-Rehner, Maier-Saupe-McMillan, Séparation de phases, Réticulation, Miscibilité, Gonflement.

Sommary :

The comprehensive study of the thermodynamic behavior of polymer blends/liquid crystal was performed for two polymers with different architecture: linear and crosslinked. Equilibrium phase diagrams and thermophysical properties of mixtures of poly(styrene) deuterium and poly(n-butyl acrylate) with 4-cyano-4'-n-octyl-biphenyl (8CB), respectively, are investigated. The experimental phase diagrams are established using differential scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscopy (POM), and the results were analyzed with the predictions of the Flory-Huggins theory of isotropic mixing; the Flory-Rehner theory of polymer network and the Maier-Saupe theory of nematic order generalize by McMillan to include smectic-A order. It shows a clear difference diagrams of the phases between these two cases are mainly due to the presence of elastic forces in the network. Phase diagrams were discussed as a function of temperature and the polymer molecular weight for the case linear and as a function of temperature and crosslinking degree of the polymer network.

Keywords: Phase diagrams, Liquid crystal, Flory-Huggins Theory, Flory-Rehner, Maier-Saupe-McMillan, Phase separation, Crosslinking, Miscibility, Swelling.

المخلص:

في دراسة شاملة للسلوك الحراري الذي يمزج بين المبلمرات/ البلورات السائلة، وقد أجريت لاثنتين من البوليمرات مع بنية مختلفة : خطية ومعقدة. التوازن في المخططات والخصائص الفيزياء الحرارية للمخاليط (PABU/8CB,PS/8CB) على التوالي، قد تمت دراستها. تحدد المخططات البيانية للمرحلة التجريبية باستخدام (DSC) و (POM) ، ويتم التحليل و المقارنة بين النتائج التجريبية و الدراسات النظرية لفلوري هيقتز، للخليط موحد الخواص ، و فلوري رينر لشبكات المبلمرات ونظرية ماير صوب المعممة من طرف ماك ميلان لتشمل رتب smectic . انه يظهر فرقا واضحا في المخططات بين هاتين الحالتين ويرجع ذلك أساسا إلى وجود قوات مرنة في الشبكة. تمت مناقشة المخططات من حيث درجة الحرارة والوزن الجزيئي للبوليمر في الحالة الخطية وتبعاً لدرجة الحرارة ودرجة تشابك الشبكة في الحالة المعقدة.

الكلمات الرئيسية: مخطط الطور، بلور سائل، نظرية فلوري هيقتز، فلوري رينر، ماير صوب ماك ميلان، عزل الطبقات، تشابك، مزيج، انتفاخ.