

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : Physique des matériaux

Par

ZOUATI Nouredine

Sur le thème

**Exploitation théorique des diagrammes de phases des systèmes
polymères/Cristaux liquides**

Soutenu le --/06/2018 devant le jury composé de :

LASRI Boumédiene	Pr	U. Saida	Président
BOUDRAA Kamel Eddine	M.C.A	U. Saida	Rapporteur
MESKINE Mohamed	M.C.A	U. Saida	Examineur
SAHLAOUI Mohammed	M.C.A	U. Tlemcen	Examineur

Année Universitaire 2017 - 2018

Remerciements

Ce travail a été effectué au Département de physique au sein de l'université Dr Tahar Moulay de Saida, sous la direction de Monsieur Kamel Eddine BOUDRAA, Maitre de Conférences à l'université de Saida.

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

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

Je remercie Monsieur MESKINE Mohamed, Maitre de Conférences à l'université de Saida, qui malgré ses nombreuses fonctions s'est intéressé à ce travail en acceptant aussi d'en être examinateur.

Mes vifs remerciements vont également à Mr SAHLAOUI Mohammed, Maitre de Conférences à l'université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

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

J'exprime ma profonde sympathie à tous mes collègues qui ont toujours été là pour moi avec leurs conseils et encouragements aux moments difficiles.

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

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

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	3
I.1. Polymères.....	4
I.1. Définition	4
I.2. Fonctionnalité	4
I.3. Classification des polymères.....	4
I.4. Applications des polymères	5
I.2 Généralités sur les Cristaux Liquides et les systèmes PDLC:	6
I.2.1 Introduction :.....	6
I.2.2 Définition :	7
I.2.3 Les différentes phases d'un cristal liquide :.....	8
I.2.4 Application des cristaux liquides :	9
I.2.4 Les systèmes PDLC :	10
I.2.4.1 Définitions :	10
I.2.4.2 Elaboration des matériaux PDLC :	12
I.2.4.3 Applications des composites PDLC :	15
Références Bibliographiques	17
Chapitre II : Modèles théoriques des diagrammes des phases	19
II.1 Introduction :	20
II.2 Approches théoriques des mélanges de polymères et de cristaux liquides	20
II.2.1 Equilibre thermodynamique isotrope-isotrope	20
II.2.1.1 Le modèle de réseau de Flory :.....	20
II.2.1.2 Diagramme de phases : exemples et description	22
II.2.1.3 Modélisation de la transition isotrope-isotrope	24
II.2.2 Transition nématique-isotrope	25
II.2.2.1 Cas du CL seul : le modèle d'ordre nématique de Maier-Saupe	25
II.2.2.2 Mélange polymère linéaire/CL : travaux et théories	26
II.2.3 Cas où la matrice polymère est un réseau modèle :.....	30
II.2.3.1 Théorie de Flory-Rehner :	30

II.3 Méthodes d'étude théorique de l'élasticité des réseaux de polymères	33
II.3.1 Modèle du réseau affine :	33
II.3.1.1 Déformation uniaxiale	34
II.3.2 Modèle du réseau fantôme :	36
II.3.3 Modèle de Mooney-Rivlin :	37
Références Bibliographiques	39

Chapitre III : Résultats et Discussions	41
III.1 Introduction :	42
III.2 Modèle théorique général :	43
III.2.1 Binodale isotrope :	43
III.2.2 Binodale nématique :	45
III.2.3 Etablissement des diagrammes de phases :	45
III.3 Influence des différents paramètres sur la construction d'un diagramme des phases théorique :	47
III.3.1 Cas du modèle théorique de Flory dit affine :	47
III.3.2 Cas du modèle théorique de James et Guth dit modèle du réseau fantôme :	49
III.3.3 Cas du modèle théorique de Petrovic dit intermédiaire :	51
III.3.5 Influence de f et ainsi les différents paramètres d'élasticité :	53
III.4 Analyse :	54
Références bibliographiques :	58
CONCLUSION GENARALE	60

Introduction générale

INTRODUCTION GENARALE

Les mélanges de polymères et de cristaux liquides nématiques (CL) font l'objet de nombreuses recherches dans de différents laboratoires du monde entier. Cet intérêt est motivé par leur utilisation potentielle dans de nombreux domaines de haute technologie impliquant des équipements électroniques, des systèmes d'affichage, des fenêtres commutables. En particulier, les systèmes PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal) sont des mélanges multi-composants qui, parmi leurs applications, peuvent être commutés électriquement d'un état de dispersion «*off*» de la lumière à un état «*on*» transparent. Dans ce manuscrit, une étude théorique traitant des mélanges polymères / CLs hypothétiques est réalisée. Le choix des valeurs de paramètres dans les applications numériques n'est pas motivé principalement par une simulation du comportement thermodynamique réel des films PDLC mais plutôt par l'étude des effets des paramètres pertinents qui entrent directement dans la description théorique de leurs propriétés thermodynamiques. Le but de notre travail ainsi est d'identifier les tendances dans le comportement de phase qui pourraient aider à la conception de nouveaux matériaux avec des performances élevées et caractéristiques physiques particulières.

Les mélanges de polymères et de CL nématiques appartiennent à la classe des matériaux composites constitués de composés ayant des caractéristiques différentes. Ils combinent la richesse du comportement en phase des polymères ayant des différentes architectures et les caractéristiques fascinantes des structures ordonnées des molécules CL nématiques. En tant que tels, ils sont extrêmement intéressants à partir d'un point de vue fondamental. Le comportement

en phase thermodynamique de ces mélanges est généralement décrit en combinant les différents schémas théoriques développés séparément pour les polymères et les CLs. Si le polymère est constitué de chaînes linéaires flexibles, l'énergie libre du mélange dans l'état isotrope est décrite dans l'approximation de champ moyen par le modèle de réseau de Flory-Huggins. Si le polymère est constitué de chaînes connectées entre elles, il est appelé réseau de polymère, et dans ce cas l'énergie libre du mélange dans l'état isotrope est décrite par le modèle de réseau de Flory-Rehner. Lorsque la température descend au-dessous d'une certaine limite notée T_{NI} , une phase nématique apparaît et on doit ajouter à l'énergie libre un terme décrivant les effets de forces motrices pour l'ordre nématique. Habituellement, on suppose que l'énergie libre totale est la somme de ces deux contributions et les propriétés de phase peuvent être déduites en utilisant des méthodes thermodynamiques standards. Ces propriétés sont très sensibles à la nature et à l'architecture du polymère et du CL dans le mélange. De grandes différences sont observées en changeant l'un de ces deux constituants.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique du sujet. En premier lieu, nous présentons les polymères de façon générale, puis nous introduisons le concept des réseaux de polymères et décrivons quelques propriétés de tels matériaux. En second lieu, nous décrivons les caractéristiques principales des cristaux liquides et des composites polymères/cristaux liquides.

Dans le deuxième chapitre une étude détaillée des différents modèles permettant de déterminer les diagrammes de phases théoriques des systèmes réseau de polymères/cristal liquide est présentée.

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

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

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1. Polymères

I.1. Définition

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

I.2. Fonctionnalité

La fonctionnalité d'un monomère, c'est-à-dire son nombre de sites réactifs, est une caractéristique très importante. Une molécule de monomère contient au moins un groupe fonctionnel. Chaque groupe contient un ou plusieurs sites réactifs capables de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère.

Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomères possède une fonctionnalité moyenne inférieure à deux, il ne se forme que des composés de faible masse moléculaire ou des polymères formés d'un nombre relativement peu élevé de molécules composantes (oligomères). Une fonctionnalité égale à deux permet la synthèse de polymères linéaires. Ils sont appelés polymères thermoplastiques, car ils ont la particularité de fondre et de se solubiliser dans les solvants organiques.

La polymérisation de mélanges de monomères ayant une fonctionnalité moyenne supérieure à deux, entraîne la formation de réseaux tridimensionnels infinis par rapport à la dimension d'une molécule de polymère thermoplastique. Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieure à deux, génère un point de réticulation reliant plusieurs chaînes de polymère entre elles. Les élastomères et les résines thermodurcissables appartiennent à cette famille de polymères réticulés.

I.3. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon différents critères [2]. Ils peuvent être classés selon leur origine. On distingue alors les polymères naturels, artificiels (élaborés chimiquement à

partir d'un monomère naturel) ou synthétique (les monomères utilisés n'existent pas dans la nature). Ils peuvent être également classés en fonction des géométries qu'ils adoptent. Ils se différencient alors selon que leur structure est mono, bi ou tridimensionnelle. Mais en vue de leurs applications industrielles, la classification selon leurs propriétés physico-chimique est la plus utilisée. Les polymères se répartissent en trois grandes familles :

- Les polymères thermoplastiques (ou thermoplastes), qui sont constitués de macromolécules de taille limitée linéaires ou ramifiées. Ils peuvent passer de l'état rigide à l'état malléable par une faible élévation de la température. Ce processus est en général réversible, ce qui confère à ces polymères une certaine facilité de mise en œuvre et de recyclage.
- Les élastomères, matériaux obtenus à partir des polymères linéaires ayant des liaisons secondaires très faibles. Ces matériaux sont ainsi considérés comme des liquides très visqueux. L'introduction d'un certain nombre de liaisons pontales entre les chaînes confère aux élastomères une structure tridimensionnelle. Leur caractéristique principale est leur grande déformabilité. Ceci est principalement dû à leur faible densité de réticulation. Par ailleurs, le pontage rend les élastomères difficilement recyclables.
- Les polymères thermodurcissables, qui sont des polymères fortement réticulés.

En effet, leur taux de réticulation est de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères. Ils forment un réseau tridimensionnel et on peut considérer qu'ils ne sont constitués que par une macromolécule d'une taille infiniment grande à l'échelle atomique. Les fortes liaisons qui existent entre les chaînes confèrent à ces polymères une résistance mécanique et une résistance thermique nettement supérieures à celles des thermoplastes. Les polymères thermodurcissables sont insolubles, infusibles et non recyclables.

I.4. Applications des polymères

Grâce à leur diversité et à leurs nombreuses propriétés mécaniques, thermiques, optiques, électriques et chimiques, les polymères présentent de larges applications. Ils sont ainsi fortement utilisés dans l'industrie de l'emballage, que ce soit l'emballage des produits alimentaires ou à usage ménager ou l'emballage de transport. Ils sont également employés dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, du loisir et de l'agriculture [3]. A des fins industrielles, certains polymères sont modifiés, notamment par addition ou par greffage de réactifs. Les plastiques allégés et les mousses, qui

peuvent être considérées comme des mélanges polymère/air, permettent également la création de nouveaux matériaux.

Par ailleurs, les polymères conducteurs [4] font l'objet d'un grand intérêt, notamment dans le secteur de l'électronique. La conductivité de tels matériaux est obtenue soit grâce à un dopage, soit à l'aide de l'apport d'une charge conductrice. Des études sont en cours pour utiliser ces polymères dans la réalisation d'écrans plats électroluminescent, de piles rechargeables, de circuits imprimés ou encore de dispositifs de redressement tels que les diodes à jonction et les diodes Shottky.

I.2 Généralités sur les Cristaux Liquides et les systèmes PDLC:

I.2.1 Introduction :

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

L'étude des cristaux liquides débuta en 1850 lorsque W. Heinzt observa que la stéarine fondait en un liquide brumeux à 52 degrés celcius et devenait claire à 62.5 °C. Cette observation fut reprise en 1888 par Friedrich Reinitzer [5-6], un botaniste Autrichien, qui remarqua un phénomène similaire dans une substance organique s'apparentant au cholestérol. C'est seulement à partir de 1958, suivant un article de Glenn Brown dans *Chemical Reviews* que la recherche sur les cristaux liquides débuta officiellement [7-8]. En 1969, Meyer [9] proposa une structure de cristal liquide en gouttelettes dans lesquelles les molécules ont des orientations spécifiques. Plus tard cette année, Dubois-Violette et Parodi [10] publièrent un article théorique sur les énergies en jeu dans les différentes configurations de gouttelettes.

Il a cependant fallu attendre les années 70 pour que les premiers matériaux composites polymère/cristal liquide fassent leur apparition. Churchill et Shanks [11-12] proposèrent les premiers systèmes exhibant des propriétés électro-optiques, mais ces derniers n'étaient pas utilisables dans des configurations pratiques. C'est en 1981 que Ferguson [13] déposa un brevet faisant mention d'un nouvel effet électro-optique dans un système de cristal liquide dispersé dans une matrice de polymère (PDLC). En 1982, Craighead et al. [14], annonçaient un système

diffusant créé à l'aide d'une membrane poreuse remplie de CL. Au repos, le système était très diffusant, mais lorsqu'un champ électrique était appliqué, la membrane devenait relativement transparente.

Doane et al. [15] Proposèrent en 1985 une méthode de création de films PDLC utilisant le principe de séparation de phases. Une colle époxy à deux composants était mélangée au cristal liquide pour former un mélange isotrope. Lorsque la colle durcit, le cristal liquide se sépare de la phase solide polymérique grandissante pour former des gouttelettes suspendues dans la matrice de polymère. Ce type d'échantillons possédait les mêmes propriétés de base que ceux faits par émulsion. Cependant, plusieurs différences subtiles ont pu être observées entre les deux méthodes. La complexité et la diversité de ces types de matériaux commençaient dès lors à apparaître.

Le procédé de séparation de phases dans les matériaux composites a rapidement permis de construire des systèmes photo-polymérisables [16]. Dans ces derniers, un laser est utilisé pour transférer de l'énergie à un complexe photo-initiateur qui transfère l'énergie du faisceau incident au monomère et déclenche une réaction en chaîne de polymérisation. Comme dans le cas précédent, le cristal liquide est choisi de sorte à ce qu'il ne soit pas soluble dans le polymère, le poussant à former des gouttelettes. À ce jour, l'étude des PDLC et des gouttelettes formées dans ces matériaux fait toujours l'objet de recherches avancées [17-18].

I.2.2 Définition :

Un cristal liquide est un état de la matière caractérisé par plusieurs états intermédiaires entre l'état cristallin, constitués d'atomes ou de molécules occupant une position fixe dans l'espace, où l'ordre est total et l'état liquide, où l'ordre est totalement absent [19-20].

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

Elles sont généralement :

- ✓ D'une forme allongée, plus longue que large.
- ✓ Rigide en son cœur composé très courants des groupements aromatiques. Ils peuvent être isolés sous forme de bi ou ter phényles ou même de naphalènes. Le groupement central assure le lien entre les aromatiques, il est généralement rigide et polarisable.

- ✓ Flexible en ses extrémités. Les substituants externes peuvent avoir un effet stérique mais assurent plus largement un rôle donneur électronique.

I.2.3 Les différentes phases d'un cristal liquide :

Suivant les différents degrés d'organisation des molécules dans l'espace, différentes mésophases sont définies [21-24].

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

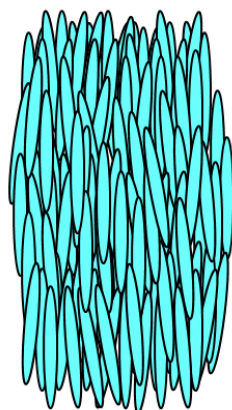


Figure I.1 : Phase Nématique

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

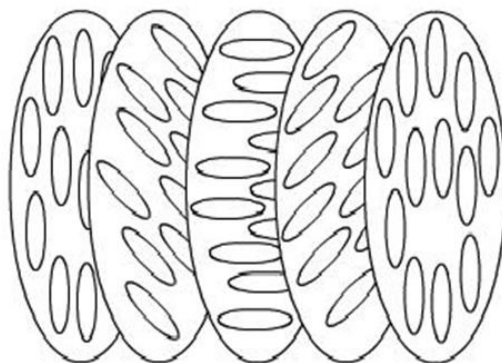


Figure I.2 : Phase Cholestérique

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

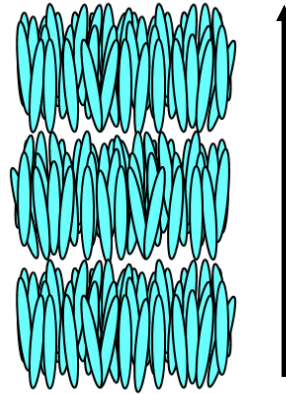


Figure I.3 : Phase Smectique A

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

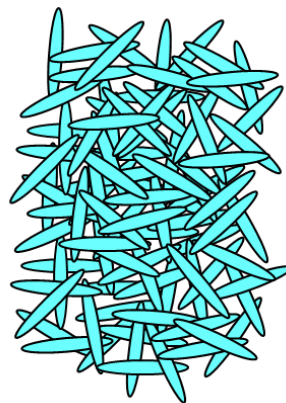


Figure I.4 : Phase Isotrope

I.2.4 Application des cristaux liquides [19] :

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

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...

I.2.4 Les systèmes PDLC :

I.2.4.1 Définitions :

Les PDLC sont des matériaux électro-optiques relativement nouveaux. Ce sont des matériaux hétérogènes constitués d'une dispersion de microgouttelettes de cristal liquide dans une matrice de polymère solide et plus ou moins flexible [26]. Ces matériaux présentent un intérêt considérable grâce à leurs propriétés électro-optiques. Ils peuvent en effet commuter entre un état opaque fortement diffusif (*état off*) et un état transparent (*état on*) après application d'un champ électrique [27].

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

L'opacité (ou la transparence) d'un film PDLC est liée aux indices de réfraction du polymère et du cristal liquide : lorsque les deux indices concordent, il en résulte de la transparence. Les

gouttelettes de cristaux liquides sont anisotropes et ont ainsi des indices de réfraction différents selon qu'on les mesure parallèlement (indice de réfraction extraordinaire n_e) ou perpendiculairement (indice de réfraction ordinaire n_o) à l'axe directeur nématique. Notons que généralement n_e est d'environ 1,7 tandis que n_o et n_m , ce dernier étant l'indice de réfraction du polymère, sont environ 1,5. La matrice de polymères est choisie généralement en vue d'avoir un indice de réfraction le plus près possible de n_o . Il peut être bon de mentionner que les indices de réfraction du cristal liquide ainsi que du polymère sont dépendants de la température : l'indice de réfraction ordinaire du cristal liquide, n_o augmente avec la température tandis que celui du polymère, n_m diminue lorsqu'on augmente la température. Par conséquent, il est impossible d'avoir une concordance parfaite entre les deux indices dans un grand intervalle de la température [28].

Dans l'exemple de cellule électro-optique représentée à la figure I.5, la configuration des gouttelettes est bipolaire et la cellule électro-optique fonctionne en mode dit « normal » (anisotropie diélectrique positive). Lorsqu'il n'y a pas de tension électrique appliquée (état OFF), les gouttelettes sont orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres et il y a donc des différences d'indices de réfraction qui occasionnent de la diffusion : la cellule apparaît opaque. En pratique, les gouttelettes ne sont jamais parfaitement sphériques et c'est ce qui explique leur orientation aléatoire. Les gouttelettes étant légèrement allongées, les molécules de cristal liquide s'orientent dans le sens du plus grand axe sous la configuration bipolaire. Par contre, lorsqu'on applique un champ suffisamment élevé (état ON), l'axe directeur de chaque gouttelette s'aligne dans la même direction et ainsi l'indice de réfraction entre chaque gouttelette est le même et la cellule apparaît transparente (état ON : disparition de la diffusion). Notons que pour que le film de PDLC agisse au champ, il doit être placé entre deux plaques de verre, recouvertes d'un matériau conducteur appelé ITO (indium tin oxide). Il existe des systèmes passants de l'état opaque à l'état transparent (fonctionnement dit en mode normal), d'autres passants de l'état transparent à l'état opaque (fonctionnement dit en mode inverse), et des systèmes bistables qui passent d'un état transparent à un état opaque et de cet état opaque à un état transparent sous l'effet d'une nouvelle stimulation électrique.

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

film, en ne laissant passer que la lumière où les indices concordent, polarise la lumière incidente. On peut également citer l'utilisation des PDLC comme écran de visualisation.

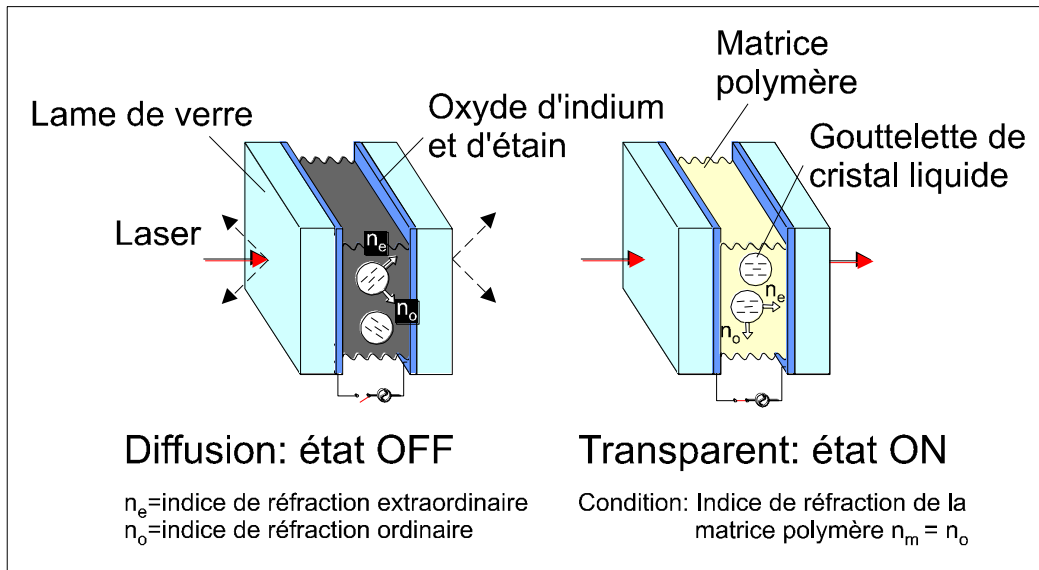


Figure I.5 : Principe de fonctionnement électro-optique d'une cellule PDLC en mode normal

1.2.4.2 Elaboration des matériaux PDLC [29-33] :

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

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

L'encapsulation :

L'émulsion a été la première méthode utilisée pour l'élaboration de PDLC, elle consiste à disperser un cristal liquide dans un non solvant (exemple l'eau) contenant le polymère déjà formé et éventuellement un tensio-actif pour favoriser une dispersion du CL régulière.

L'émulsion est ensuite appliquée sous forme d'un film, puis mise à sécher et laminé par un second substrat transparent. Le composite, formé après évaporation du solvant et laminage, présente une grande polydispersité au niveau de la taille des inclusions de cristal liquide. L'interconnexion des gouttelettes qui est souvent observée, peut réduire considérablement les performances électro-optiques du composite obtenu. Pour cette raison, cette méthode est en léger recul au profit des techniques de séparation de phases qui offrent un meilleur contrôle de la taille des inclusions de mésogène.

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

La Séparation de phases ou démixtion :

Contrairement à la préparation par émulsion, la méthode par séparation de phases a comme point de départ un mélange initialement homogène du cristal liquide avec un polymère ou un monomère ; elle consiste, en premier lieu, à préparer un mélange homogène composé d'une part de cristal liquide de bas poids moléculaire et d'autre part d'un pré-polymère ou d'un polymère. La seconde étape consiste à induire un processus de démixtion qui conduira à ségréguer le mésogène en microgouttelettes, soit par polymérisation PIPS. (polymerization induced phase separation), soit par variation de la température TIPS (thermally induced phase separation), soit enfin par évaporation d'un solvant SIPS (solvant induced phase separation). La structure macromoléculaire s'édifie autour des inclusions, puis les figes dans une morphologie donnée. La taille des gouttelettes peut être monodisperse et avoir un diamètre compris entre 0,01 et 40 micromètre. Pour les systèmes d'affichage, ce diamètre doit être de l'ordre de 0,03 à 3 micromètres, alors que les filtres IR notamment, il doit être supérieur à 25 micromètres.

La séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS

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

La séparation de phases induite par la température TIPS

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

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

La séparation de phases induite par polymérisation PIPS

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

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

L'élaboration des composites polymères - cristaux liquides par PIPS permet une bonne maîtrise de la synthèse (polymérisation), ainsi que l'emploi d'un grand nombre de monomères

et de cristaux liquides. Aussi cette technique est devenue l'un des modes de préparation de PDLC privilégié, en dépit de nombreuses conditions expérimentales qui la régissent. Pour obtenir à coup sûr des composites aux performances électro-optiques exploitables, il s'avère important de bien maîtriser les différents paramètres qui induisent la démixtion.

1.2.4.3 Applications des composites PDLC [34-41] :

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

Les vitrages à opacité contrôlée

Cette application est basée sur le basculement entre les deux états optiques (opaque, transparent) par application d'un champ électrique.

En fonction de l'utilisation souhaitée on choisit le mode de fonctionnement du composé. Par exemple, dans le cas de stores extérieurs ou de partitions de bureau on préfère le mode normal (figure I.5). Par application d'un champ électrique la fenêtre passe d'un état opaque à un état transparent. Certains produits comme les pare brises, nécessitent un fonctionnement en mode inverse. Le PDLC est alors constitué le plus souvent d'un gel anisotrope en solution dans un CL dont le principe de fonctionnement a été expliqué antérieurement.

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

Les écrans de visualisation

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

En effet, ce type d'écran utilise la technologie des matrices actives : les pixels de la cellule sont commutés ligne par ligne par des transistors silicium qui ne permettent pas de délivrer des tensions supérieures à 10 volts. Donc la tension d'adressage doit être dans cet ordre de grandeur, c'est à dire très faible. D'autres contraintes sont la cadence vidéo qui exige des temps de réponse très courts (<50ms), les niveaux de teintes qui demandent une hystérésis très faible et le contraste important. Enfin toutes ces propriétés doivent être constantes dans un large domaine de température autour de 20°C.

Les écrans de visualisation actuels utilisent les nématiques en hélice (cholestériques) qui nécessitent un traitement de la surface des électrodes et l'emploi de polariseurs. Ce qui n'est pas le cas dans les PDLC qui présentent l'avantage d'être une technologie plus simple. La

commercialisation à grande échelle de ces composites est possible mais nécessite encore l'amélioration de l'angle de vue et la diminution de la quantité de CL utilisée.

Références Bibliographiques

- [1]. W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli « Traité des matériaux. Vol1 : Introduction à la science des matériaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [2]. C. Oudet « Polymères, Structure et Propriétés », Ed Masson (1994).
- [3]. H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly « Traité des matériaux. Vol14 : Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques » Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001).
- [4]. L. Chen, J. P. Gong, Y. Ohseido, Y. Osada, *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 2142-2146 (2003).
- [5]. J. D. Bernai et I. Fankuchen, *J. Gen. Physiol.*, **25** 111-165 (1941).
- [6]. F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888)
- [7]. O. Lehmann, *Z. Physikal. Chem.* **4**, 462 (1889)
- [8]. C. Robinson, J.C. Ward et R.B. Beevers, *Liquidcrystalline structure in polypeptide solutions. Part 2.* *Trans. Faraday Soc.*, **54** 29-42 (1958)
- [9]. R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, **22** 918-921 (1969)
- [10]. E. Dubois-Violette et E. Parodi, *Émulsions nématiques. Effets de champs magnétiques et effets piézoélectriques.* *J. Phys (Paris) Colloq*, **30**, C4 57-64 (1969)
- [11]. D. Churchill et J. V. Cartmell, *Display device containing minute droplets of cholesteric liquid crystals in a substantially continuous polymeric matrix.* U.S. Patent 3, 600, 060, (1971)
- [12]. A. Shanks, *Liquid crystals devices.* U.S Patent 4, 048,358, (1977)
- [13]. J. L Fergason, *Encapsulated liquid crystal and methods.* U.S patent 4, 435,047, (1984)
- [14]. H. G. Craighead, J. Cheng et S. Hackwood, *Appl. Phys. Lett.* **40** 22-24 (1982)
- [15]. J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu et S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.* **48** 269-271 (1986)
- [16]. N. Vaz, G. W. Smith et G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **146** 1-15 (1987)
- [17]. O. O. Prishchepa, A. V. Shabanov et V. Ya. Zyryanov, *Phys. Rev. E.* **72** (2005)
- [18]. A. D. Kiselev, O. V. Yaroshchuk et L. Dolgov, *J. phys. Cond. Matt.* **16** 7183-7197 (2004)
- [19]. M. Mucha, *Progr. Polym. Sci.* **28**, 837 (2003)
- [20]. P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995)
- [21]. C. Shen, *Phase equilibrium and phase separation dynamics in PDLC*, (1995)

- [22]. Y. S. Negi, I. Kawamura, Y. Suzuki, N. Yamamoto, Y. Yamada, M. Yakimoto, Y. Imai, *Mol. Cryst. Liq.* **239**, 11 (1994)
- [23]. F. Roussel, *Thèse de Doctorat*, Université du Littoral, Dunkerque (1996)
- [24]. J. Prost. *The Smectic State Advances in Physics* **33**.N°.1.146 (1984)
- [25]. P.J. Collings, *Liquid Crystals, Nature's Delicate Phase of Matter*, 2nd edition, Princeton University Press (1990)
- [26]. J. L. West, *Technological applications of dispersions*, Series: Surfactant Sciences Series **52**, 349-371 (1994)
- [27]. L. Bouteiller, P. Le Barny, *Liq. Cryst.* **21**, 157 (1996)
- [28]. Merck, Licrilite brochure (1994) : H. A. Tarry, *The refractive Indices of Cyanobiphenil liquid Crystals*, Merck Ltd, Merck House, Poole (1967)
- [29]. J. Billard, J. C. Buboïs, H. T. Ncuycen. *Nouv. J. de chimie* **2**, 535 (1978)
- [30]. J.W. Doane, *Liquid Crystal Applications and Uses*, Ed. B. Bahadur, 361 (1990)
- [31]. S. R. Challa, S. Wang, J. L. Koenig, *Appli Spectroscop* **49.3**, 267-272 (1995)
- [32]. J.L. Ferguson, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* **16**, 68 (1985)
- [33]. P.S. Drzaic, *J. Appl. Phys.* **60**, 2142 (1986)
- [34]. F. G. Yamagishi, L. J. Miller, *C.I. Van Ast Pro. SPIE 1080* **24** (1989)
- [35]. F. Gyselinck, *Thèse de doctorat*, Université de Lille 1 (2000)
- [36]. N. Gogibus, U. Maschke, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **375**, 225-232 (2002)
- [37]. T. Bouchaour, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (2003)
- [38]. L. Bedjaoui, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (2006)
- [39]. S. Kara Slimane, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2008)
- [40]. R. Meziane, *Thèse de Doctorat*, Université de Lille 1 (2008)
- [41]. B. Dali Youcef, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2009)

Chapitre II

*Modèles théoriques des digrammes
de phases*

II.1 Introduction :

L'étude des propriétés physiques de matériaux à base de polymères constitue ces dernières décennies un domaine qui d'un intérêt croissant sur le plan industriel que sous l'aspect fondamental. L'approche classique consiste à faire appel à des mélanges de polymères de caractéristiques physiques différentes en vue d'obtenir un matériau aux propriétés requises.

La plupart des polymères de nature chimique différente sont incompatibles et leur mélange se présente sous forme biphasique. En principe, seul les couples de polymères à enthalpie de mélange négative se mélangent, ce comportement est explicité par la loi de Flory-Huggins qui donne l'expression la plus simple de l'énergie libre d'excès.

Dans ce chapitre, une étude détaillée des différents modèles présentés dans la littérature traitant les diagrammes des phases des mélanges polymère/Cristal liquide seront élucidés.

II.2 Approches théoriques des mélanges de polymères et de cristaux liquides

II.2.1 Equilibre thermodynamique isotrope-isotrope

II.2.1.1 Le modèle de réseau de Flory :

Dans le but d'analyser les diagrammes de phases des mélanges de polymères et de cristaux liquides, il est nécessaire dans un premier temps de caractériser leur équilibre thermodynamique dans l'état isotrope. Il est possible de définir l'enthalpie libre de mélange ΔG_m de deux composés isotropes à partir de l'énergie de Gibbs G . Suite à ce résultat, Flory et Huggins ont indépendamment développé une théorie [1] pour un mélange d'un soluté et d'un solvant basée sur un modèle de réseau (Simple Lattice Model) et schématisée sur la figure II.1.

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

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

χ_H peut être évaluée à partir des paramètres de solubilité du polymère δ_2 et du solvant δ_1 et du volume molaire V_1 de ce dernier par $\chi_H = \frac{V_1}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2$. La miscibilité du système est d'autant plus grande que la valeur du terme $(\delta_2 - \delta_1)^2$ est faible. Ce paramètre situe donc la qualité du solvant au polymère considéré. On définit ainsi la constante $B = \frac{V_1}{R} (\delta_2 - \delta_1)^2$ d'où l'équation utilisée dans la théorie de Flory :

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (\text{II.3})$$

Mais un des défauts majeurs de la théorie de Flory-Huggins est l'expression du paramètre d'interaction qui en réalité n'est pas toujours aussi simple. D'autres équations [2-4] ont été proposées à partir de résultats expérimentaux :

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

et

$$\chi = \left(A + \frac{B}{T} + C \ln T \right) (1 + D \varphi_s + E \varphi_s^2) \quad (\text{II.5})$$

Les théories utilisant ces équations permettent d'améliorer la compréhension de certains comportements tels que la forme du diagramme LCST, qui est difficile à expliquer dans le cas de l'expression simple proposée par Flory et Huggins. Cependant ces théories nécessitent la connaissance de propriétés caractéristiques des composants purs (reliées aux constantes A, B, C, D et E) dont la plupart sont parfois inconnues ou difficiles à évaluer. Souvent, la simple théorie de Flory modifiée est utilisée pour décrire l'état thermodynamique des systèmes.

II.2.1.2 Diagramme de phases : exemples et description

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

Dans notre étude les diagrammes de phases rencontrés sont de types UCST. A l'aide de la figure II.2 [5], nous allons décrire successivement les trois caractéristiques principales d'un diagramme de phases pour un mélange binaire, qui sont :

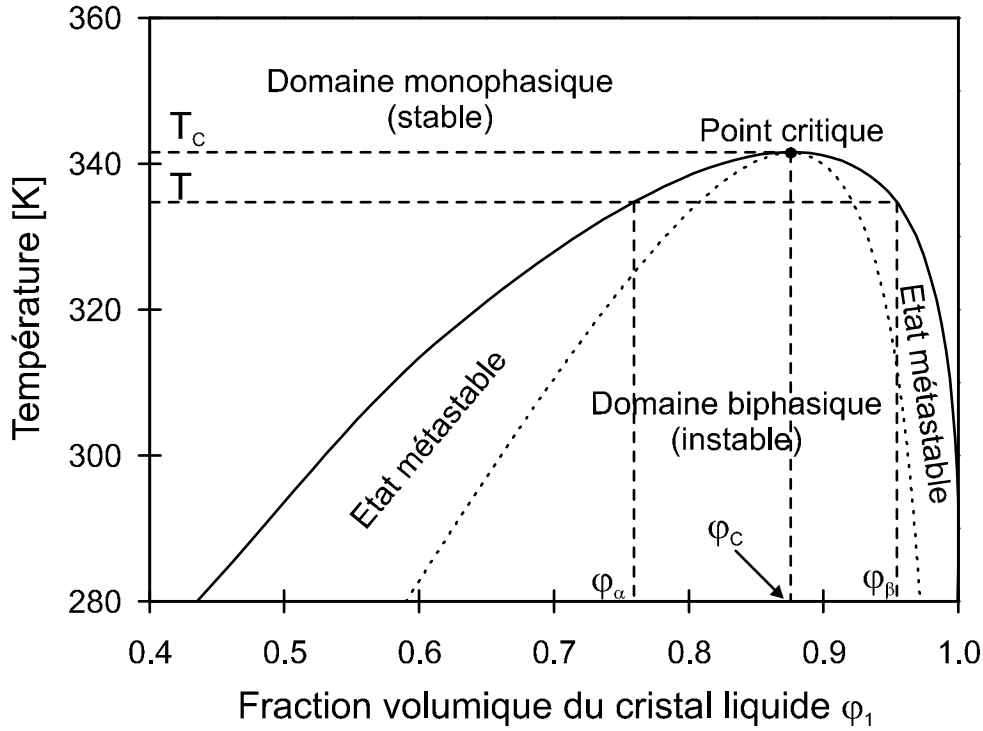


Figure II.2 : Exemple d'un diagramme de phases de type UCST modélisé pour un mélange polymère linéaire / solvant où les deux espèces sont isotropes. Le trait plein représente la binodale et les pointillés correspondent à la spinodale.

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

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

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} \quad (\text{II.6})$$

$$\mu_2^{(\alpha)} = \mu_2^{(\beta)} \quad (\text{II.7})$$

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

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T} \quad \text{et} \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{n_1, P, T} \quad (\text{II.8}), (\text{II.9})$$

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

Où après dérivation de l'énergie libre G décrite par l'équation (II.1)

$$\frac{\mu_1}{k_B T} = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{r_1}{r_2} \right) \varphi_2 + \chi r_1 \varphi_2^2 \quad (\text{II.10})$$

$$\frac{\mu_2}{k_B T} = \ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{r_2}{r_1} \right) \varphi_1 + \chi r_2 \varphi_1^2 \quad (\text{II.11})$$

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

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_2^2} \right)_{P,T} = 0 \quad (\text{II.12})$$

Le domaine situé en dessous de la spinodale est le régime instable, dans lequel la séparation de phases est spontanée. Ce processus de démixtion est appelé la décomposition spinodale (SD) et fournit le plus souvent des particules de taille uniforme et interconnectées au cours de la séparation [6-7].

Le régime se trouvant entre la courbe binodale et spinodale est appelé région métastable. Si on place le système dans ce domaine, la séparation de phases est gouvernée par le mécanisme de nucléation et croissance [8] (Nucleation and Growth NG). La démixtion dépend alors de l'importance des fluctuations de concentration pour le mélange et se produit par la croissance et la dissolution simultanées de noyaux. La morphologie observée durant le processus se présente sous forme de particules non-connectées.

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

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

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_2^2} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial \phi_2^3} \right)_{P,T} = 0 \quad (\text{II.13})$$

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

$$\phi_C = \frac{\sqrt{r_2}}{\sqrt{r_1} + \sqrt{r_2}} \quad (\text{II.14})$$

$$\chi_C = \left(\frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)^2 \quad (\text{II.15})$$

II.2.1.3 Modélisation de la transition isotrope-isotrope

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

- Dans le cas où le diagramme montre un point critique, l'équation (II.3) appliquée à la température T_C (lue sur le diagramme) mène à l'expression de la contribution enthalpique du paramètre d'interaction $\frac{B}{T} = \frac{(\chi_C - A)T_C}{T}$ où les constantes A et χ_C sont encore inconnues.

- En supposant que l'espèce de faible masse molaire possède une seule unité de répétition, c'est à dire $r_i = 1$, on reporte la valeur expérimentale de la composition critique φ_C dans l'équation (II.14) pour parvenir à la valeur du nombre de segments r_2 . En utilisant l'égalité (II.15) on parvient à la valeur de χ_C .

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

$$\chi = A + (\chi_C - A) \frac{T_C}{T} \quad (\text{II.16})$$

A une température T inférieure à T_C , le mélange est constitué de deux phases coexistantes: l'une est riche en composé de faible masse molaire (β) et l'autre pauvre en cette espèce (α) et chacune vérifie une expression donnée par l'équation (II.10). La détermination du paramètre d'interaction est alors effectuée en utilisant dans ces deux expressions les compositions φ_α et φ_β lues sur le diagramme de phases expérimental et en ajustant le paramètre d'interaction par le choix de la valeur A telle que l'égalité (II.6) est vérifiée. L'application répétée de cette procédure à la fois en fonction de la température et des compositions φ_α et φ_β permet de construire différents tracés théoriques, chacun caractérisé par un paramètre d'interaction propre. Le choix de la courbe théorique pour modéliser le mieux la binodale du diagramme de phases expérimental conduit à l'expression finale du paramètre d'interaction.

Connaissant la valeur de la constante A , on parvient au tracé de la spinodale $T_S = f(\varphi_1, \varphi_2)$ définie par l'égalité (II.12) pour les différentes constantes déjà discutées:

$$T_S = 2(\chi_C - A)T_C \left(\frac{1}{r_1\varphi_1} + \frac{1}{r_2\varphi_2} - 2A \right)^{-1} \quad (\text{II.17})$$

La théorie et la démarche décrites peuvent également être appliquées pour la transition isotrope-isotrope entre un cristal liquide de faible masse molaire dans l'état isotrope et un polymère linéaire amorphe. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons au cas unique de mélanges polymère/CL.

II.2.2 Transition nématique-isotrope

II.2.2.1 Cas du CL seul : le modèle d'ordre nématique de Maier-Saupe

La théorie de Maier-Saupe [9] considère un ensemble de molécules mésogènes en forme de bâtonnet dont les axes forment des angles θ avec un axe de référence Oz. Après un calcul statistique en fonction de l'angle θ , le comportement thermodynamique des molécules dans l'état nématique ou isotrope est décrit par la densité d'énergie libre :

$$\frac{g}{k_B T} = \left(-\ln Z + \frac{vS^2}{2} \right) \quad (\text{II.18})$$

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

$$v = 4.54 \frac{T_{NI}}{T} \quad (\text{II.19})$$

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

$S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$, représente le paramètre d'ordre nématique et s'annule dans la phase isotrope. Dans l'équation (II.18), la fonction de partition appelée Z est définie par :

$$Z = \int_0^1 \exp \frac{m}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) d \cos \theta \quad (\text{II.20})$$

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

$$m = vS \quad (\text{II.21})$$

II.2.2.2 Mélange polymère linéaire/CL : travaux et théories

L'étude de la transition nématique-isotrope pour un mélange composé d'un polymère amorphe et d'un cristal liquide à l'aide de la simple théorie de Flory-Huggins ne suffit pas. Dans le but d'une meilleure compréhension de la séparation de phases de tels mélanges, de nombreux travaux et théories ont été et sont encore développés.

L'une des premières études sur le comportement de phase entre des polymères linéaires et des solvants nématiques a été publiée par B. Kronberg et al. [10]. Ils se sont intéressés à l'analyse de la courbure des binodales, obtenues par chauffage et refroidissement pour des mélanges d'un CL (p-éthoxy benzylidène-p-n-butylaniline, EBBA) et d'un soluté isotrope en faible concentration (inférieures à 15%). Ils ont choisi comme soluté le polystyrène (PS) et le polyoxyde d'éthylène (POE) pour des masses molaires de valeurs variées. Les auteurs ont analysé la forme de la courbure selon la nature et la composition du soluté à l'aide d'une théorie simple : la partie isotrope du potentiel chimique est fournie par le modèle de Flory-Huggins et

la contribution nématique est reliée à la chaleur de la transition nématique-isotrope du cristal liquide pur. Ils introduisent alors deux paramètres d'interactions de Flory-Huggins χ_I et χ_N , qui évaluent l'interaction entre les chaînes de polymère et le CL respectivement dans son état isotrope et nématique.

En considérant les travaux de B. Kronberg et al., Dubault et al. qui ont étudié des systèmes analogues (POE, PS/EBBA) avec également un autre CL (PS/PAA où PAA est le paraazoxyanisole), pour des domaines de température et de composition plus larges, ils montrent [11] que les régions biphasiques sont élargies par rapport à celles observées dans le cas du CL seul et que leur taille augmente avec la masse molaire du polymère.

M. Ballauf [12-14] a examiné des mélanges de cristaux liquides nématiques avec des polymères isotropes. En utilisant le modèle de réseau de Flory, il assimile les molécules CL à des bâtonnets et les répartit avec les segments du polymère sur les sites du réseau [13]. De plus, il traite les interactions anisotropes entre les molécules mésogènes en ajoutant un facteur supplémentaire dans la fonction de partition à la théorie de Flory. A l'aide de ce modèle, il trace des diagrammes de phases constitués des phases coexistantes isotrope-isotrope et isotrope-nématique. Dans le cas où le pouvoir du solvant du CL est assez faible [14], c'est à dire pour des interactions nématiques faibles, il montre que la démixtion isotrope-isotrope a lieu dans la phase isotrope suivie par un point triple. En dessous de ce point triple, constitué de deux phases isotropes et d'une phase nématique, coexistent une phase nématique avec une phase isotrope riche en polymère. Les résultats théoriques de M. Ballauf montrent comme dans les études de A. Dubault et al. un élargissement du domaine biphasique avec la longueur de chaîne du composé polymère. Toutefois l'accord avec certains diagrammes de phases expérimentaux est semi-quantitatif.

F. Brochard [15] fut la première à développer une théorie basée sur une combinaison de la théorie de Flory-Huggins, terme au mélange isotrope-isotrope, et du modèle de Maier-Saupe décrivant la transition nématique. Elle applique ce formalisme au mélange de polymères non nématogènes avec des cristaux liquides de faibles masses molaires et se généralise plus tard au cas de mélange avec des polymères cristal liquide à chaînes latérales [16]. Il construit à partir de cette théorie et en changeant la longueur des chaînes polymères une grande variété de diagrammes de phases.

Depuis, de nombreux auteurs ont étendu cette théorie pour l'interprétation de diagrammes de phases expérimentaux de PDLC obtenus par microscopie optique, diffusion de la lumière et calorimétrie différentielle à balayage [17-23].

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

$$g = g^{(I)} + g^{(N)} \quad (\text{II.22})$$

$$\text{avec } \frac{g^{(I)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{II.23})$$

$$\text{et } \frac{g^{(N)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{r_1} \left(-\ln Z + \frac{v \varphi_1 S^2}{2} \right) \quad (\text{II.24})$$

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

La figure II.3 représente le diagramme de phases classique [24] d'un mélange polymère linéaire/CL (le système PMMA/E7) calculé par ce modèle. On observe deux domaines biphasiques : une région notée (I+I) (pour isotrope+isotrope) suivie d'une région appelée (N+I) (pour nématique+isotrope) à des températures plus faibles. Dans la région (I+I), le cristal liquide est isotrope et dispersé dans le polymère amorphe. Seul le terme isotrope $g^{(I)}$ (II.23) qui dépend de la théorie de Flory-Huggins est suffisant pour décrire le comportement thermodynamique du mélange. La méthode pour calculer la courbe de coexistence (I+I)-(I) (en trait plein) et la spinodale correspondante (pointillé) est alors identique à celle discutée dans la modélisation de la transition isotrope-isotrope et les potentiels chimiques des deux espèces dans les phases (α) riche en polymère et (β) riche en CL vérifient :

$$\mu_1^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_1^{(I)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{II.25})$$

$$\mu_2^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_2^{(I)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{II.26})$$

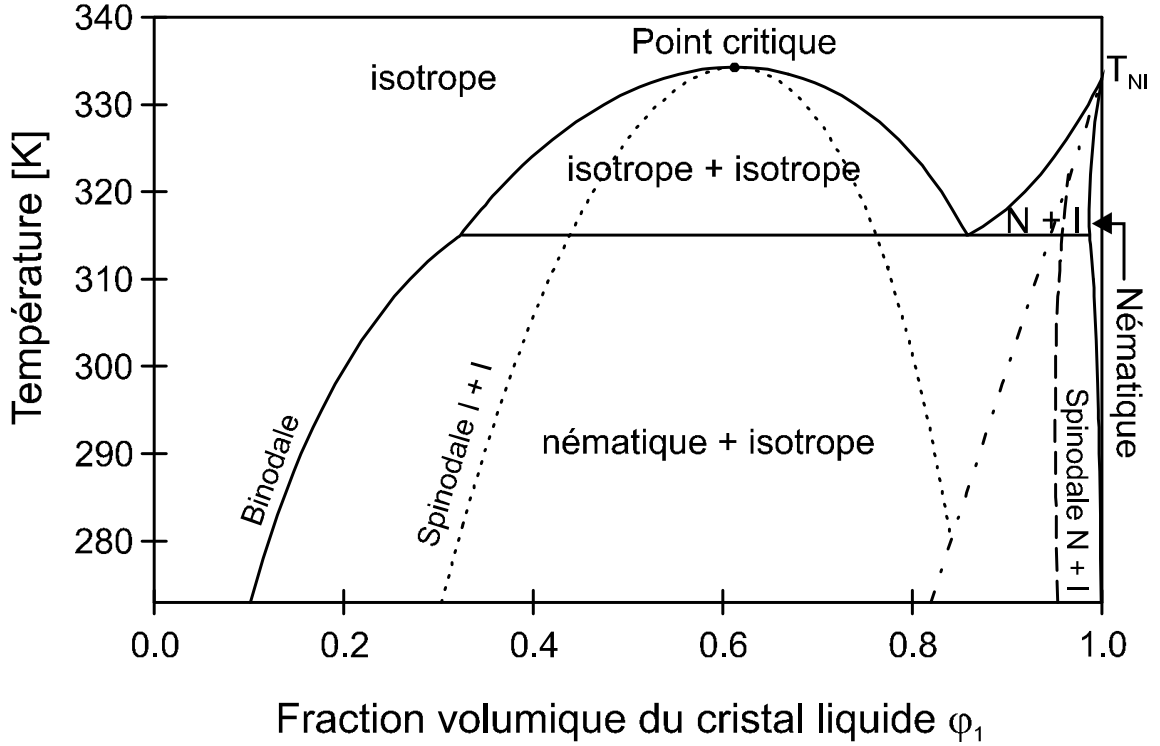


Figure II.3 : Diagramme de phases théorique « classique » pour un mélange polymère amorphe/cristal liquide : système PMMA / E7.

Si le mélange est refroidi dans la région (N+I), sa densité d'énergie libre est exprimée par (II.22) et il est nécessaire d'ajouter une contribution nématique $\mu^{(N)}$ aux potentiels chimiques des deux composés définis à partir du terme de transition nématique $g^{(N)}$:

$$\frac{\mu_1^{(N)}}{k_B T} = \left(\frac{\partial g^{(N)}}{\partial \varphi_1} \right)_{\varphi_2, P, T} = -\ln Z + \frac{v \varphi_1^2 S^2}{2} \quad (\text{II.27})$$

$$\frac{\mu_2^{(N)}}{k_B T} = \left(\frac{\partial g^{(N)}}{\partial \varphi_2} \right)_{\varphi_1, P, T} = \frac{1}{2} \frac{r_2}{r_1} v \varphi_1^2 S^2 \quad (\text{II.28})$$

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

$$\mu_1^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_1^{(I)}(\varphi_{1\beta}) + \mu_1^{(N)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{II.29})$$

$$\mu_2^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_2^{(I)}(\varphi_{1\beta}) + \mu_2^{(N)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{II.30})$$

En parallèle, sur la spinodale nématique-isotrope (tiré) la dérivée seconde de la densité d'énergie libre $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \varphi_2^2}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^2 g^{(N)}}{\partial \varphi_2^2}\right)_{P,T} + \left(\frac{\partial^2 g^{(I)}}{\partial \varphi_2^2}\right)_{P,T}$ s'annule. En se référant au calcul de la spinodale à l'équilibre isotrope-isotrope et à l'équation (II.17) on trace :

$$T_S = 2(\chi_C - A)T_C \left(\frac{1}{r_1\varphi_1} + \frac{1}{r_2\varphi_2} - 2A - \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \ln Z \right)^{-1} \quad (\text{II.31})$$

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

$$\varphi_{NI} = \frac{T}{T_{NI}} \quad (\text{II.32})$$

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

II.2.3 Cas où la matrice polymère est un réseau modèle :

II.2.3.1 Théorie de Flory-Rehner : [24]

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

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

$$\Delta G = \Delta G_{mél} + \Delta G_{él} \quad (\text{I.33})$$

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

$$\Delta G_{mél} = \Delta H_{mél} - T\Delta S_{mél} \quad (\text{I.34})$$

L'enthalpie de mélange peut être exprimée par :

$$\Delta H_{mél} = RT\chi_1 n_1 v_2 \quad (\text{I.35})$$

Où :

R est la constante des gaz.

T est la température.

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

n_1 est le nombre de moles de solvant.

v_2 est la fraction volumique du polymère.

L'entropie de mélange peut être déterminée à partir de l'équation (II.36) :

$$\Delta S_{mél} = -R(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (\text{II.36})$$

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

$$\Delta S_{mél} = -R n_1 \ln (1 - v_2) \quad (\text{II.37})$$

L'énergie libre de mélange peut être maintenant écrite en regroupant les équations (II.33) ; (II.34) et (II.37) :

$$\Delta G_{mél} = RT (\chi_1 n_1 v_2 + n_1 \ln (1 - v_2)) \quad (\text{II.38})$$

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

$$\Delta G_{él} = \Delta H_{él} - T\Delta S_{él} \quad (\text{II.39})$$

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

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

$$\Delta G_{él} = -T\Delta S_{él} \quad (\text{II.40})$$

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

$$\Delta G_{él} = \frac{k_B T v_e}{2} (3\alpha_s^2 - 3 - \ln \alpha_s^3) \quad (\text{II.41})$$

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

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

M. Ballauff [25] étendit la théorie de Flory-Rehner au gonflement des réseaux polymères dans des solvants nématiques à la fois dans leurs états mésomorphes et isotropes. Dans son nouveau modèle, M. Ballauf intègre dans la théorie de réseau de Flory des paramètres supplémentaires prenant en compte l'ordre du CL. En particulier, il calcule le degré de gonflement pour des réseaux de polystyrène immergés dans le cristal liquide nématique EBBA. Il vérifie également certaines hypothèses proposées par Flory et Rehner.

En se basant également sur les expressions modifiées de l'énergie libre de mélange et élastique, Warner et Wang [26] utilisent le modèle de Maier-Saupe pour prédire les diagrammes de phases pour des mélanges composés d'élastomères nématiques (groupements latéraux mésogènes) et de solvants standards. Plus tard [27], ils généralisent au cas de solvants nématiques et montrent que la modélisation devient très complexe.

H. M. J. Boots et al. simulent [28] la séparation de phases au cours de la formation d'un réseau isotrope en présence d'un cristal liquide de faible masse molaire. Dans un premier temps, pour formuler leur théorie, ils utilisent l'équation [29] de Dusek, qui définit l'énergie libre élastique de Flory-Rehner en fonction de deux paramètres élastiques α et β indépendants :

$$\frac{G_{el}}{k_B T} = N_T v_e \left[\frac{3}{2} \alpha \Phi_P^{2/3} (\varphi_P^{-2/3} - 1) + \beta \ln \varphi_P \right] \quad (\text{II.42})$$

Où Φ_P et φ_P sont respectivement la fraction volumique du polymère avant et après polymérisation.

En ajustant ces paramètres, ils proposent différentes expressions de l'énergie libre relatives à l'élasticité et le mode de polymérisation du système et tracent les diagrammes ternaires de conversion correspondante. Pour la première fois dans la littérature, ils montrent que l'élasticité du gel formé intervient dans la séparation de phases. Plus tard, avec la collaboration de J. G. Kloosterboer, ils étudient expérimentalement [30] cet effet et vérifient leur théorie sur des réseaux formés par la photopolymérisation du tétra-éthylène glycol diacrylate (TEGDA) sous

Ultraviolet (UV) en présence du cristal liquide pur 5CB pour différentes concentrations et températures.

Récemment, M. Benmouna et al. ont effectué une étude comparative [31] à l'équilibre thermodynamique sur des mélanges polymère isotrope/CL où le polymère est linéaire ou réticulé. Ils exploitent l'équation de Dusek en supposant que les paramètres d'élasticité α et β sont constants, décrivent le terme de mélange isotrope par le modèle de Flory et calculent les diagrammes de phases pour l'ordre nématique à l'aide de la théorie Maier-Saupe. Ils prennent en compte également la nature du mésogène en utilisant un autre CL qui révèle une transition smectiqueA-nématique et nématique-isotrope et introduisent la théorie de Maier-Saupe-McMillan. Ils remarquent une déviation entre les résultats expérimentaux d'autres études et théoriques et l'attribuent principalement à l'expression trop simple du paramètre d'interaction χ seulement linéairement dépendant de la température.

Dans deux autres articles, ces auteurs corrigent et appliquent cette théorie en utilisant un paramètre d'interaction fonction à la fois de la température et de la composition pour le mélange du monomère glyceryl propoxy triacrylate (GPTA) dans le cristal liquide 4-cyano-4'-n-octyl-biphényle [34-35] (8CB, $T_{KS}=21.5^{\circ}\text{C}$, $T_{SN}=33.5^{\circ}\text{C}$ et $T_{NI}=40.5^{\circ}\text{C}$) ou 5CB [32-33] ($T_{KN}=23.0^{\circ}\text{C}$ et $T_{NI}=35.3^{\circ}\text{C}$) irradié par bombardement électronique. De plus, ils choisissent les paramètres élastiques α et β du modèle de Petrovic et al. [34] qui dépendent de la fonctionnalité f du monomère et de la fraction volumique ϕ_2 du polymère. En procédant ainsi, ils obtiennent une meilleure corrélation entre les données expérimentales et la théorie.

II.3 Méthodes d'étude théorique de l'élasticité des réseaux de polymères

L'interprétation des propriétés élastiques des réseaux a donné lieu à un nombre considérable de développement théorique dont le but essentiel est de relier l'état de déformations des chaînes au niveau moléculaire à la déformation macroscopique externe appliquée au réseau [35-41]. Parmi les études consacrées à ce problème le modèle de réseau affine et fantôme restent les approches moléculaires les plus simples.

II.3.1 Modèle du réseau affine : [42]

La grande capacité à se déformer des réseaux polymères vient de l'élasticité entropique des chaînes entre les points de réticulation. Ce phénomène est appelé l'élasticité caoutchoutique. Le modèle le plus simple de ce phénomène, proposé par Kuhn [43], est le modèle de déformation affine. La principale hypothèse de ce modèle est de supposer que la déformation affine de chaque segment élastique est la même que la déformation relative appliquée à l'échantillon macroscopique. Ainsi, soit un réseau élastique de dimensions initiales L_{x0} , L_{y0} , L_{z0} dans les directions x, y et z du plan. Si le réseau est soumis à une déformation relative dans les trois directions avec les facteurs λ_x , λ_y , λ_z , alors les dimensions du réseau déformé sont :

$$L_x = \lambda_x L_{x0}, \quad L_y = \lambda_y L_{y0}, \quad L_z = \lambda_z L_{z0}, \quad V = V_0 \quad (\text{II.43})$$

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

$$V = L_{x0} L_{y0} L_{z0} = L_x L_y L_z = \lambda_x L_{x0} \lambda_y L_{y0} \lambda_z L_{z0} = \lambda_x \lambda_y \lambda_z V \quad (\text{II.44})$$

$$\text{D'où la condition } \lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1 \quad (\text{II.45})$$

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

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

$$R_x = \lambda_x R_{x0}, \quad R_y = \lambda_y R_{y0}, \quad R_z = \lambda_z R_{z0} \quad (\text{II.46})$$

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

$$\Delta S_{\text{réseau}} = -\frac{nk_B}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (\text{II.47})$$

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

$$\Delta F_{\text{réseau}} = -T \Delta S_{\text{réseau}} = -\frac{nk_B}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (\text{II.48})$$

II.3.1.1 Déformation uniaxiale

Si le réseau est étiré ou comprimé dans une seule direction (axe x), la déformation sera dite uniaxiale (il est à noter que la compression uniaxiale revient à étirer le réseau de façon isotrope

selon les axes y et z, et est donc équivalent en termes de déformation à de la tension biaxiale). Dans le cas d'un volume constant ($\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$), on a donc par symétrie les relations suivantes :

$$\lambda_x = \lambda(1 + \varepsilon) \quad \lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (\text{II.49})$$

On obtient alors pour l'énergie libre :

$$\Delta F_{\text{réseau}} = \frac{nkT}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} + 3 \right) \quad (\text{II.50})$$

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

$$f_x = \frac{\Delta F_{\text{réseau}}}{\partial L_x} = \frac{1}{L_{x0}} \frac{\partial \Delta F_{\text{réseau}}}{\partial \lambda} \frac{nkT}{L_{x0}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{II.51})$$

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

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

$$\sigma_{xx} = \frac{f_x}{L_y L_z} = \frac{nk_B T}{L_{x0} L_y L_z} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{nk_B T}{L_{x0} L_y L_z} \lambda \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{nk_B T}{L_{x0} L_y L_z} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \equiv \sigma_{\text{vrai}} \quad (\text{II.52})$$

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

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

$$G = \frac{nk_B T}{V} = \nu k_B T = \frac{\rho R T}{M_s} \quad (\text{II.53})$$

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

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

$$\sigma_{\text{vrai}} = G \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (\text{II.54})$$

$$\sigma_{\text{nominal}} = G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{II.55})$$

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

II.3.2 Modèle du réseau fantôme :

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

Le modèle le plus simple pour prendre en compte ces fluctuations est appelé le modèle du réseau fantôme [44-45]. Dans ce modèle, les segments élastiques sont des chaînes idéales dont les extrémités forment des points de réticulation. A la surface du réseau, les extrémités sont fixes, ce qui permet de conserver le caractère incompressible du matériau. Le principal paramètre du réseau fantôme est la fonctionnalité f donnant le nombre de segments partant d'un point de réticulation qui impose un terme correctif dans le module de cisaillement. Dans le cas du réseau fantôme, on a pour le module de cisaillement :

$$G = \nu k_B T \frac{f-2}{f} = \frac{\rho RT}{M_s} \left(1 - \frac{2}{f}\right) \quad (\text{II.56})$$

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

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

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

II.3.3 Modèle de Mooney-Rivlin :

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

Mooney et Rivlin [46-49] ont alors proposé une expression générale de l'énergie libre considérée sans interprétation moléculaire de ses termes. Les hypothèses principales de Mooney sont que l'élastomère est incompressible et isotrope dans son état non-déformé. Le modèle de Mooney et Rivlin a pour point de départ les trois invariants de déformation (indépendants du système de coordonnées choisi) :

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 \\ I_2 &= \lambda_x^2 \lambda_y^2 + \lambda_y^2 \lambda_z^2 + \lambda_z^2 \lambda_x^2 \\ I_3 &= \lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2 \end{aligned} \quad (\text{II.57})$$

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

$$\frac{F}{V} = C_0 + C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + C_3(I_3 - 3) + \dots \quad (\text{II.58})$$

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

$$\begin{aligned} C_1(I_1 - 3) &= C_1(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \\ \text{avec } C_1 &= G/2 \end{aligned} \quad (\text{II.59})$$

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

$$I_3 = \lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2 = \left(\frac{V}{V_0} \right)^2 = 1 \quad (\text{II.60})$$

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

$$\frac{F}{V} \approx C_0 + C_1 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) + C_2 \left(2\lambda + \frac{1}{\lambda^2} - 3 \right) \quad (\text{II.61})$$

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

$$\sigma_{vrai} = \frac{1}{L_y L_x} \frac{\partial F}{\partial L_x} = \lambda \frac{\partial \left(\frac{F}{V} \right)}{\partial \lambda} = 2C_1 \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + 2C_2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (\text{II.62})$$

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

$$\frac{\sigma_{vrai}}{\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)} = \frac{\sigma_{nominal}}{\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)} = 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \quad (\text{II.63})$$

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

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

Références Bibliographiques

- [1] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1965)
- [2] O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic, New York (1979)
- [3] K. Kamide, *Thermodynamics of Polymer Solutions*, Chapitre 2, Elsevier Press, Tokyo, (1990)
- [4] P. Chen, *Phase Diagram Module in BioSim, Silicon Graphics* (1990)
- [5] F. Benmouna et al., *Macromol. Theory. Simul.* **9**, 215-229 (2000)
- [6] S. Komura, H. Furukawa, *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*, New York, Plenum Press (1983)
- [7] Yves Lansac, *Thèse de doctorat*, Université de Nice (1993)
- [8] F. F. Abraham, *Homogeneous Nucleation Theory*, Academic Press, New York (1974)
- [9] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforschung* **15A**, 287 (1960)
- [10] B. Kronberg, I. Bassignana, D. Patterson, *J. Phys. Chem.* **82**, 1714 (1978)
- [11] A. Dubault, C. Casagrande, M. Veyssie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **72**, 189 (1982)
- [12] M. Ballauff, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **90**, 1053 (1986)
- [13] M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **136**, 175 (1986)
- [14] M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **4**, 15 (1986)
- [15] F. Brochard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **289B**, 229 (1979)
- [16] F. Brochard, J. Jouffroy, P. Levinson, *J. Phys. (Paris)* **45**, 1125 (1984)
- [17] W.-K. Kim, T. Kyu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **250**, 131 (1994)
- [18] T. Kyu, C. Shen, H.W- Chiu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **287**, 27 (1996)
- [19] C. C. Ricardi et al., *Macromolecules* **31**, 1124-1132 (1998)
- [20] F. Roussel, U. Maschke, X. Coqueret, J.-M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **329A**, 811, Part2 (1999)
- [21] F. Benmouna et al., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **37**, 1841-1848 (1999)
- [22] N. Gogibus et al., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **39**, 581-588 (2001)
- [23] N. Gogibus et al., *Eur. Polym. J.* **37**, 6, 1079-1082 (2001)
- [24] F. Benmouna et al., *Macromol. Theory. Simul.* **7**, 599-611 (1998)
- [25] M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **196**, 47 (1991)
- [26] M. Warner, X.-J. Wang, *Macromolecules* **25**, 445 (1992)

- [27] X.-J. Wang, M. Warner, *Macromol. Theory. Simul.* **6**, 37-52 (1997)
- [28] H. M. J. Boots, J. G. Kloosterboer, C. Serbutoviez, F. J. Touwslager, *Macromolecules* **29**, 7683-7689 (1996)
- [29] K. Dusek, *J. Polym. Sci. C* **16**, 1289 (1967)
- [30] C. Serbutoviez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. J. Touwslager, *Macromolecules* **29**, 7690-7698 (1996)
- [31] F. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, M. Benmouna, *Macromolecules* **31**, 4879-4890 (1998)
- [32] U. Maschke et al., *Macromolecules* **32**, 8866-8871 (1999)
- [33] U. Maschke et al., *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 1100-1104 (2001)
- [34] Z. S. Petrovic, W. J. MacKnight, R. Koningsveld, K. Dusek, *Macromolecules* **20**, 1088 (1987)
- [35] L. R. G. Treolar, “*The physics of Rubber Elasticity*”, 3rd edition, Clarendon Press, Oxford 1975
- [36] E. M. Arruda, M. C. Boyce, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **41**(2), 389 (1993)
- [37] M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*, Clarendon Press, Oxford (1996)
- [38] B. Meissner, *Polymer* **41**, 7827 (2000)
- [39] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod (2002)
- [40] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics*, University Press, Oxford (2003)
- [41] I. M. Ward, J. Sweeney, *The mechanical properties of solid polymers*, Wiley (2004)
- [42] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of chain molecules*, Wiley, New York (1969)
- [43] V. W. Kuhn, F. Grunn, *Kolloid Zeitschrift*, 248 (1942)
- [44] H. James, E. J. Guth, *J. Chem. Phys.* **11**, 455 (1943)
- [45] H. James, E. J. Guth, *J. Chem. Phys.* **15**, 669 (1947)
- [46] M. Mooney, *J. App. Phys.* **11**, 582 (1940)
- [47] R. S. Rivlin, *J. App. Phys.* **18**, 44 (1947)
- [48] R. S. Rivlin, A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.* **10**, 3 (1952)
- [49] G. J. Lake, A. G. Thomas, *Proc. R. Soc. London A* **300**, 108 (1967)

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1 Introduction :

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

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

Beaucoup d'études théoriques ont été rapportées sur le comportement de phase d'équilibre des mélanges de polymères/CLs [7-15]. Benmouna et al. [16-18] ont réalisé une étude sur les diagrammes de phase théoriques des mélanges de polymère réticulé et du mélange eutectique de CLs nommé commercialement E7. Ils ont observé des différences substantielles par rapport au cas où les polymères sont linéaires. Ces différences sont illustrées en montrant les diagrammes de phase dans des conditions semblables pour les deux mélanges. D'autres travaux entrepris par Bouchaour et al. [19-22] sur les diagrammes de phase expérimentaux du PolyABu avec différents solvants isotropes et cristaux liquides (E7 et 5CB), ont montré que le gonflement des réseaux de polymère dépend non seulement du degré d'enchevêtrements et de la température mais également de la nature du solvant. En analysant le rapport des diamètres pour les échantillons secs et gonflés à deux concentrations de l'agent réticulant, une tentative de confirmer ces dépendances est faite. Bedjaoui et al. [23] ont réalisé une étude détaillée sur les diagrammes de phase des mélanges du polyABu linéaire et du CL E7. Ils ont observé des différentes régions dans les diagrammes de phase. Ils expliquent ce comportement avec la solubilité préférentielle des constituants E7 avec le polyABu et ils valident ces résultats avec une analyse HPLC. Kara Slimane et al. [24] ont travaillé sur les diagrammes de phase théoriques des systèmes composés des mélanges binaires de PEHA linéaire et des cristaux liquides 5CB et E7. Ils ont trouvé une bonne concordance entre les diagrammes de phase expérimentaux et théoriques avec un choix raisonnable des paramètres.

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

III.2 Modèle théorique général :

III.2.1 Binodale isotrope :

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

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

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

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

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

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

$\beta = \frac{2\varphi_2}{f}$. Il est à noter que dans le dernier modèle, la limite $\varphi_2 \rightarrow 1$ correspond au modèle de réseau affiné de Flory, tandis que la limite $\varphi_2 \rightarrow 0$ correspond au modèle de James et Guth dit modèle de réseau fantôme. Ceci montre la complexité du cas où le polymère est réticulé.

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

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

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

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

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

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

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

$$\chi = 0.2035 + \frac{90.55}{T} + 0.3091\varphi_2 + 0.1554\varphi_2^2$$

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

$$\chi = A + \frac{B}{T} + \chi_1\varphi_2 + \chi_2\varphi_2^2 \quad (\text{III.5})$$

Dans les deux formes du paramètre d'interaction donné par les expressions (4) et (5), A et B sont des constantes indépendantes de la température et sont choisis de façon à obtenir le meilleur fit de courbes expérimentales dans la partie du diagramme où l'interaction isotrope est la plus dominante.

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

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

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

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

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

III.2.2 Binodale nématique :

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

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

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

III.2.3 Etablissement des diagrammes de phases :

Le calcul des binodales est obtenu en résolvant l'ensemble des équations exprimant l'égalité des potentiels chimiques entre les phases de coexistence. Ces derniers sont donnés en

différenciant l'énergie libre par rapport au nombre de molécules n_1 et n_2 . Dans le cas isotrope, on a :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

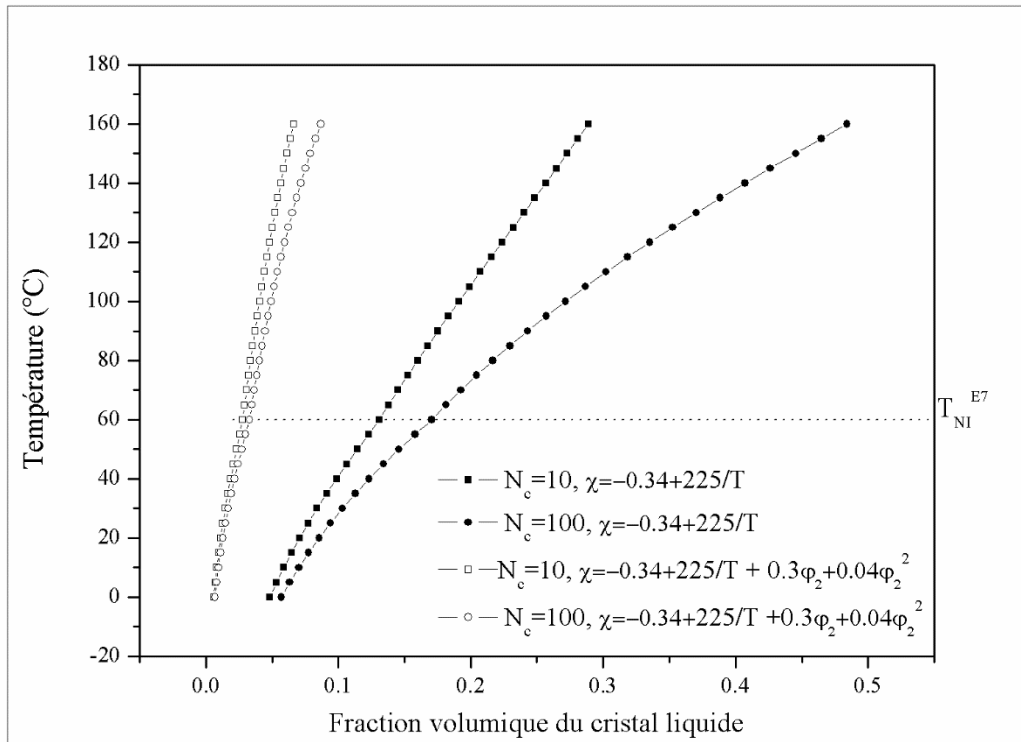


Figure III.1 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau affine de Flory en prenant en considération la taille du CL E7 $N_l=4$.

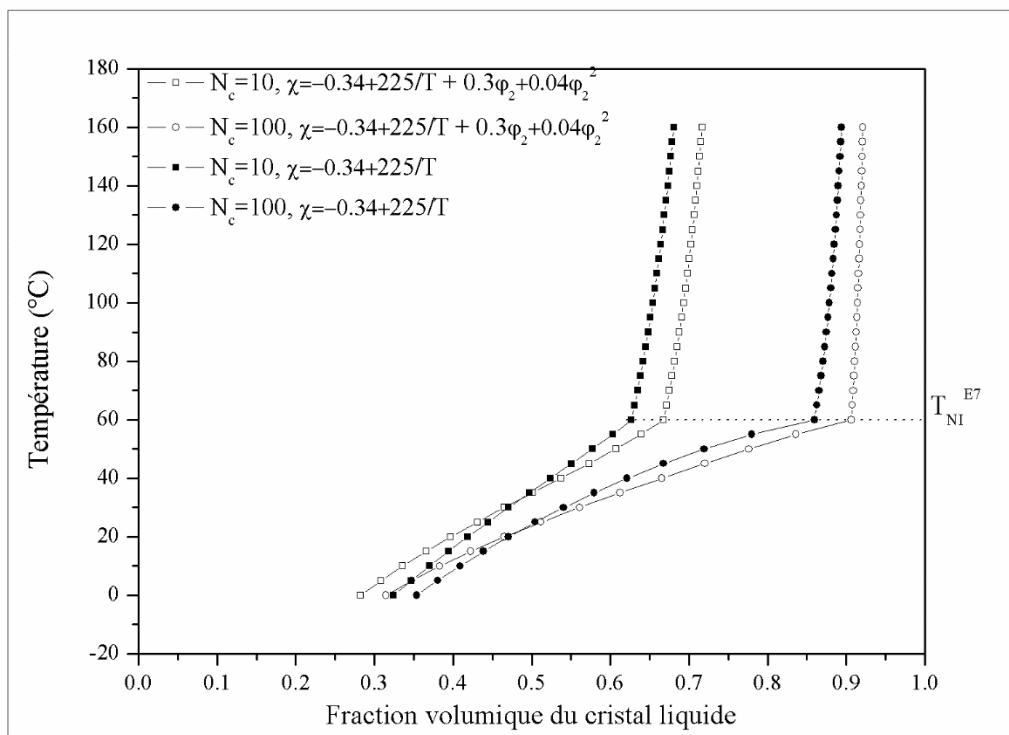


Figure III.2 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau affine de Flory en prenant en considération la taille du CL E7 $N_l=1$.

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

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

Lorsque la taille du CL est petite ($N_I=1$), la dépendance de N_c devient importante, puisque le réseau devient plus lâche et ainsi il y'aura plus d'espace pour les molécules de CL pour se déplacer. Le fait de rendre le paramètre d'interaction dépendant de la fraction en polymère engendre une petite variation du diagramme. Donc on peut dire que le paramètre N_c est un paramètre important à prendre en considération.

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

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

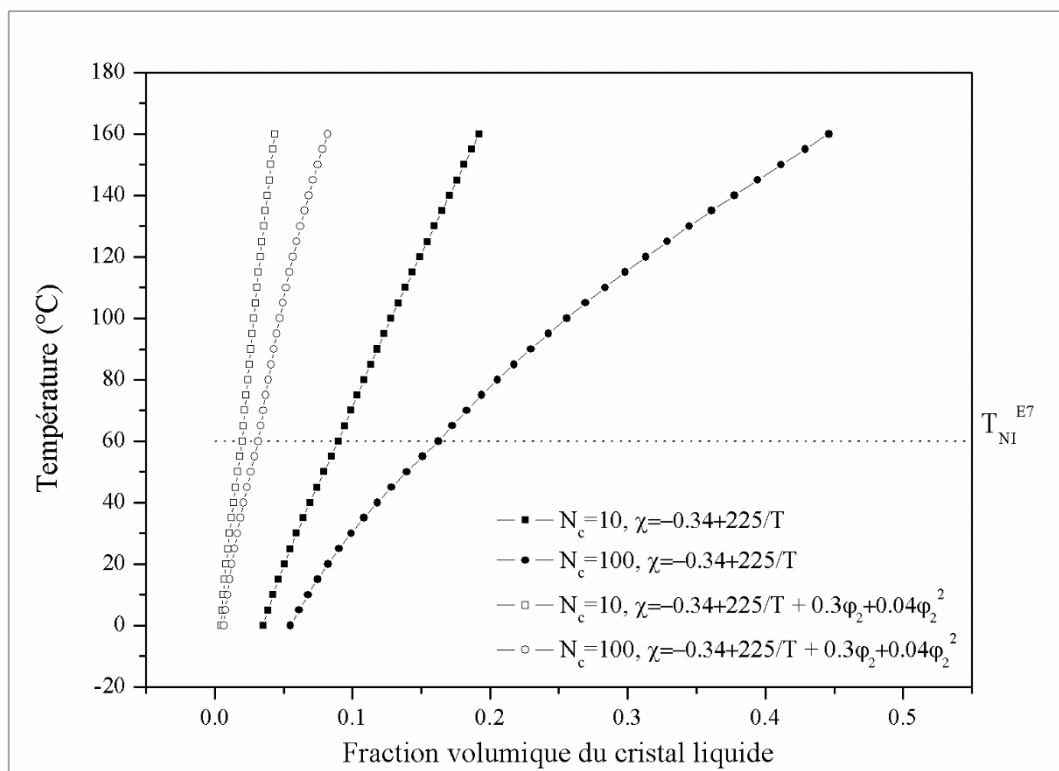


Figure III.3 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau fantôme de James et Guth en prenant en considération la taille du CL E7 $N_l=4$.

Les mêmes remarques que dans le cas du modèle présenté précédemment peuvent être tirées. Le diagramme comporte toujours trois régions distinctes qui varient sensiblement au changement de chaque paramètre. En effet, la région isotrope montre une sensibilité tapante au paramètre N_c , cette zone devient plus large et les courbes binodales s'éloignent les unes des autres avec l'augmentation de ce dernier mais ne montre pas un grand changement au cas où le paramètre χ est fonction de la fraction en polymère. La zone I+N qui est en bas à droite du diagramme, présente aussi un léger changement en faisant varier N_c . Ce changement n'est pas clair lorsque le paramètre d'interaction de Flory-Huggins (χ) est fonction de la fraction en polymère.

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

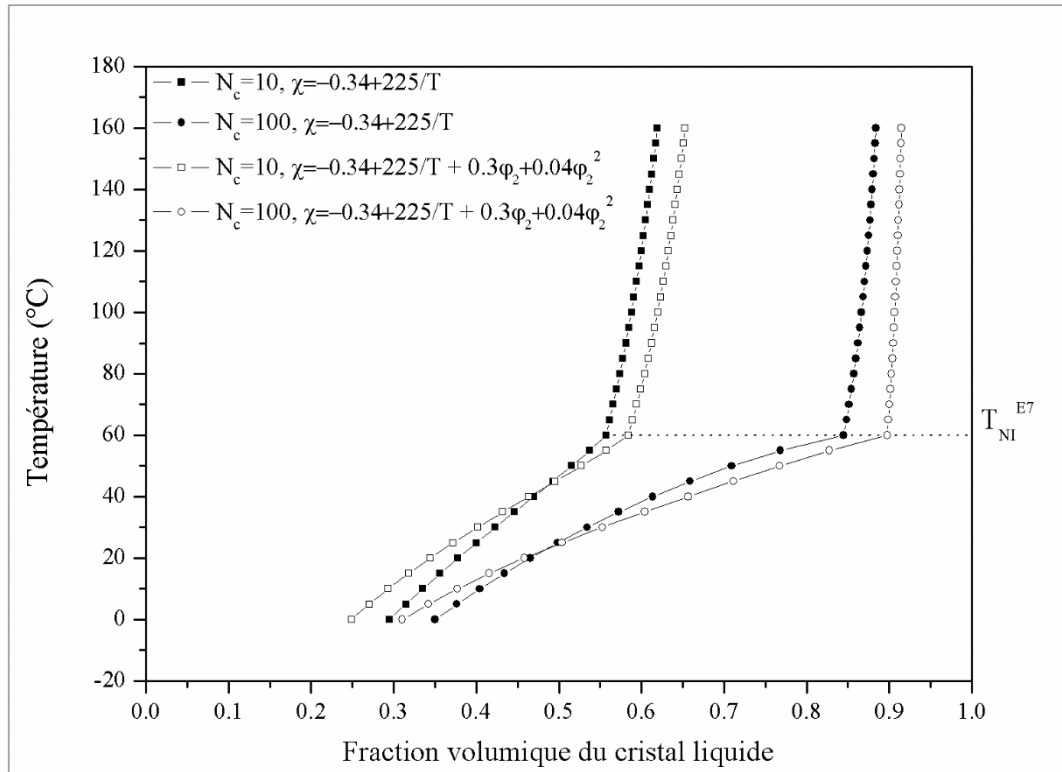


Figure III.4 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau fantôme de James et Guth en prenant en considération la taille du CL E7 $N_l=1$.

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

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

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

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

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

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

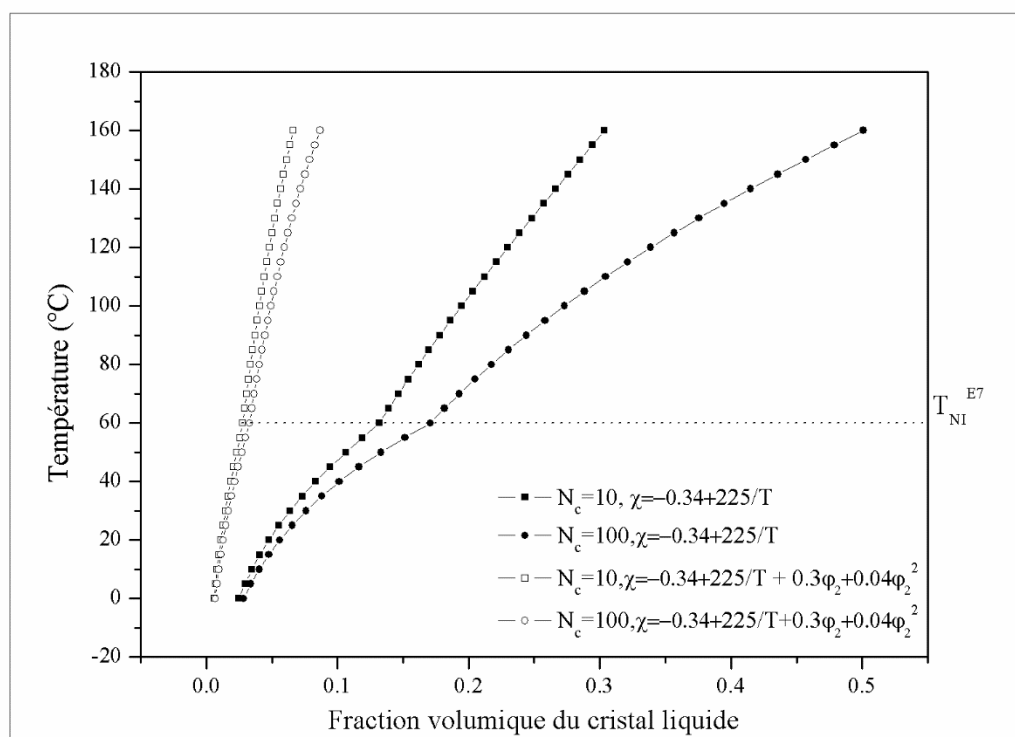


Figure III.5 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau dit intermédiaire de Petrovic en prenant en considération la taille du CL E7 $N_I=4$.

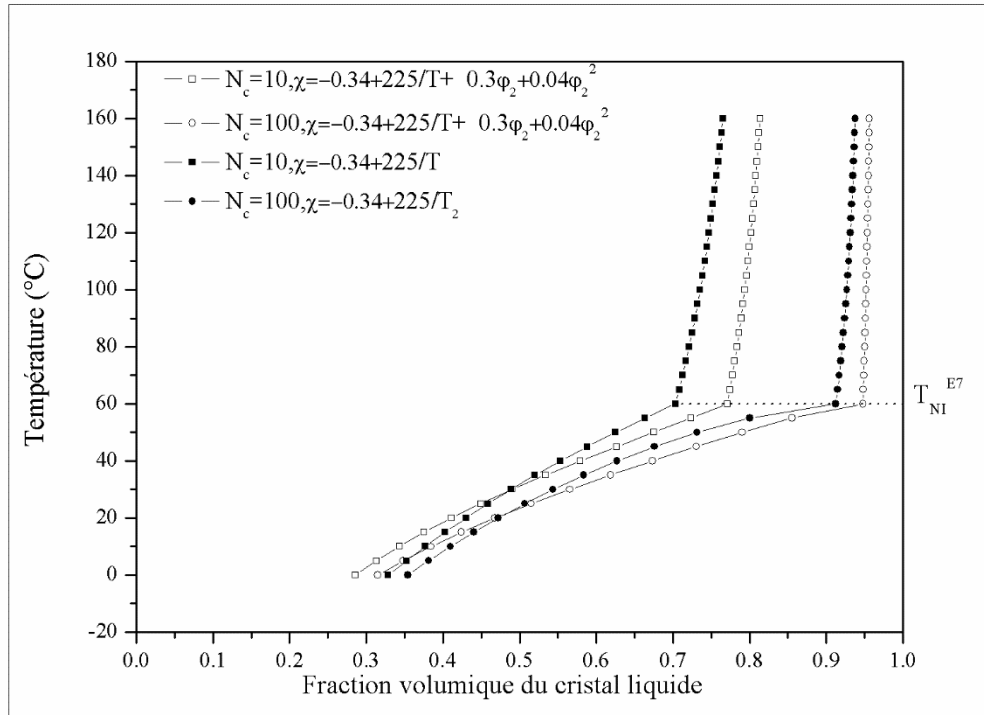


Figure III.6 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 calculé à partir du modèle du réseau dit intermédiaire de Petrovic en prenant en considération la taille du CL E7 $N_I=1$.

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

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

La fonctionnalité f d'un réseau nous renseigne sur son architecture. En d'autres termes, les fortes valeurs de f correspondent à un réseau serré ou dense, tandis que les faibles valeurs correspondent à un réseau lâche. Qualitativement parlant, l'effet de f sur les diagrammes de phases nous montre une tendance semblable à celle de N_c . C'est à dire que lorsque f (ou N_c) devient grand, la miscibilité entre le réseau de polymère et le CL devient grande et par conséquent la zone I devient plus large. Ceci peut être prévu puisque les deux effets sont complémentaires. Cependant, les effets de f sur un réseau ayant un N_c grand sur le diagramme

de phases, sont moins prononcés que dans le cas des effets de N_c pour un réseau ayant une fonctionnalité f fixe, au-dessus de la T_{NI} où le CL est isotrope. A de petites valeurs de N_c , la zone I devient plus petite au fur et à mesure que f devient grand. Ceci est dû à la densité du réseau qui s'est vu augmenter et ainsi engendrer une diminution de la miscibilité entre les deux systèmes.

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

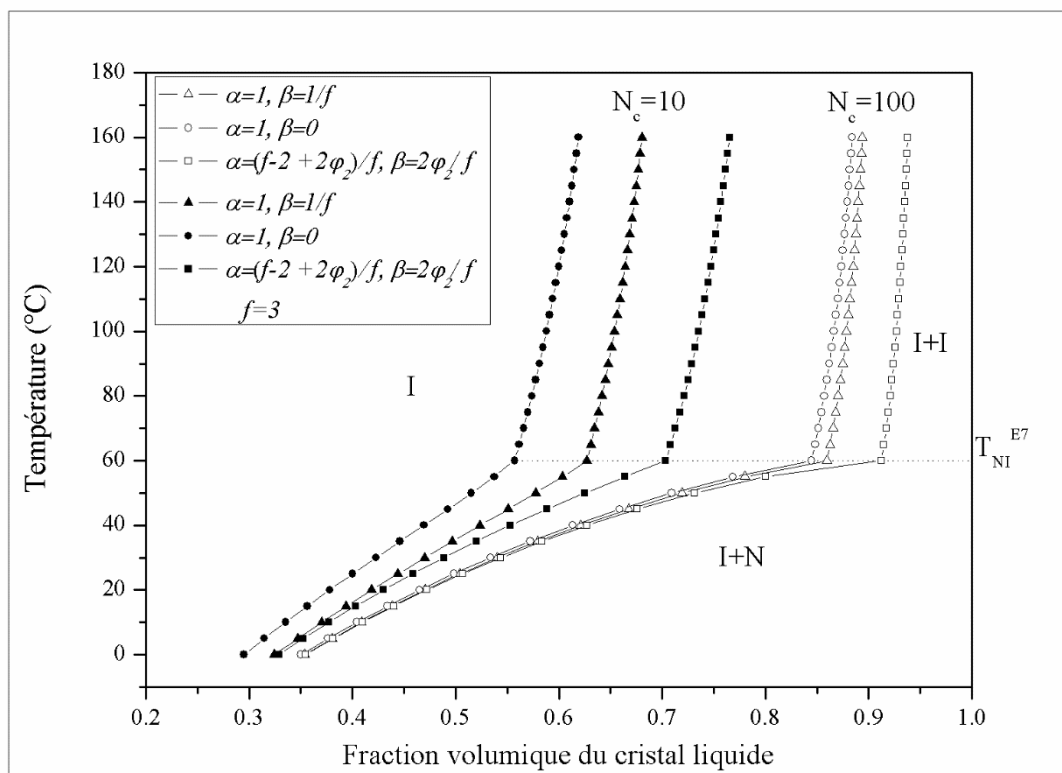


Figure III.7 : Diagramme de phases théorique du système réseau de polymères/E7 pour deux valeurs de N_c en prenant en considération la taille du CL E7 $N_I=1$.

III.4 Analyse :

Dans le paragraphe précédent nous avons essayé d'étudier l'influence des différents paramètres sur la construction d'un diagramme de phases d'un système réseau de polymère/solvant nématique E7. Nous avons remarqué de manière générale que la nature du diagramme de phases est affectée en faisant varier en premier lieu le paramètre de la taille du CL (N_I). Si on considère $N_I=4$, et si on se situe dans la zone au-dessous de la T_{NI}^{CL} , le nombre

moyen de monomères entre deux points de réticulations consécutives (N_c) s'est avéré un paramètre clé et que son effet est important d'un modèle à un autre. i.e. En faisant varier les paramètres d'élasticité du réseau. La construction du diagramme de phases dans la zone où le solvant présente un comportement nématique, n'a pas montré une très grande sensibilité à la nature du paramètre d'interaction de Flory-Huggins, c'est-à-dire qu'il soit en fonction de la fraction en polymère ou non.

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

Si on considère la taille du CL $N_l=1$, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins a montré une légère contribution dans la construction du diagramme des phases. En effet, une petite modification est signalée dans l'allure du diagramme présenté lorsque ce dernier est considéré fonction de la fraction en polymère. Par contre, le choix du paramètre N_c s'est avéré important.

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

D'une manière globale et en faisant varier les paramètres pour chacun des modèles de l'élasticité caoutchoutique, le paramètre d'interaction χ de Flory-Huggins a montré une légère influence sur la construction du diagramme de phase théorique. En effet, qu'il soit uniquement en fonction de la température ($\chi = A + \frac{B}{T}$) ou bien en lui ajoutant la dépendance de la fraction

en polymère ($\chi = A + \frac{B}{T} + \chi_1\phi_2 + \chi_2\phi_2^2$), une légère modification a été observée mais qui doit être pris en compte. Deux paramètres qui nous ont parus essentiels et qui doivent être considérés avec affinité sont la taille des molécules du cristal liquide (N_l) et le nombre de segment entre deux points de réticulations (N_c).

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

Références bibliographiques :

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

- [22] R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Macromol. Mater. Eng.* **289**, 153–157 (2004)
- [23] L. Bedjaoui, T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **411**, 537–544 (2004)
- [24] S. Kara Slimane, U. Maschke, F. Benmouna, M. Bacquet, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, *Eur. Polym. J.* **38**, 461–466 (2002)
- [25] L. R. G. Treolar, “*The physics of Rubber Elasticity*”, 3rd edition, Clarendon Press, Oxford (1975)
- [26] L.R.G. Treolar, G. Riding, *A non-Gaussian theory of rubber in biaxial strain. I. Mechanical properties*, Proc. R. Soc. London Ser. A 369 261–280 (1979)
- [27] H. Bechir et al., *International Journal of Engineering Science* **48**, 265–274 (2010)
- [28] P. J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **12**, 412 (1944)
- [29] P. J. Flory, “*Principles of Polymer Chemistry*”, Cornell University Press, Ithaca 1965
- [30] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **18**, 108 (1950)
- [31] H. James, E. J. Guth, *J. Chem. Phys.* **15**, 669 (1947)
- [32] Z. S. Petrovic, W. J. Mac Knight, R. Koningsveld, K. Dusek, *Macromolecules* **20**, 1088 (1987)
- [33] H. M. J. Boots, J. G. Kloosterboer, C. Serbutoviez and F. J. Touwslager, *Macromolecules* **29**, 7683 (1996)
- [34] R. Briber, B. J. Bauer, *Macromolecules* **24**, 1899 (1991)
- [35] B. J. Bauer, R. Briber, C. C. Han, *Macromolecules* **22**, 940 (1989)
- [36] F. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, M. Benmouna, *Macromolecules* **31**, 4879 (1998)
- [37] F. Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromolecules* **33**, 1054-1062 (2000)
- [38] D. Nwabunma, T. Kyu, *Macromolecules* **32**, 664 (1999)
- [39] D. Nwabunma, PhD thesis, University of Akron (1999)
- [40] C. Shen, T. Kyu, *J. Chem. Phys.* **102**, 556 (1995)
- [41] H. W. Chiu, T. Kyu, *J. Chem. Phys.* **103**, 7471 (1995)
- [42] D. Nwabunma, H. W. Chiu, T. Kyu, *J. Chem. Phys.* **113**, 6429-6436 (2000)
- [43] H. Tompa, *Polymer Solutions*, Butterworth: London, (1956)
- [44] H. Benoît, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. Iib, 327, 139 (1999)
- [45] R. Koningsveld, A. J. Staverman, *J. Polym. Sci., Part A2* **6**, 325 (1968)

- [46] R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, , A. R. Shultz, J. Polym. Sci., Part A2 8, 1261 (1970)
- [47] P. T. Van Emmerik, C. A. Smolders, J. Polym. Sci., Part C 39, 311 (1972)
- [48] H. Benoît, C. Strazielle, M. Benmouna, Acta Polym. 39, 75 (1988)
- [49] R. Moerkerke, R. Koningsveld, H. Berghmans, K. Dusek, K. Solc, Macromolecules 28, 1103 (1995)
- [50] R. Moerkerke, F. Meeussen, R. Koningsveld, H. Berghmans, W. Mondelaers, E. Schacht, K. Dusek, K. Solc, Macromolecules 31, 2223 (1998)
- [51] W. Maier, A. Z. Saupe, Naturforsch 14a, 882 (1959)
- [52] W. Maier, A. Z. Saupe, Naturforsch 15a, 287 (1960)
- [53] L. Bedjaoui, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tlemcen (2004)
- [54] N. Berryahe, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2009)

Conclusion

Générale

CONCLUSION GENERALE

Dans ce manuscrit nous avons considéré une approche théorique pour caractériser le comportement thermophysique de mélanges des réseaux de polymères et des solvants anisotropes (Cristaux liquides) de bas poids moléculaire. Ces matériaux présentent un intérêt considérable grâce à leurs importantes et nombreuses applications électro-optiques telles que les fenêtres commutables, filtres optiques pour les télécommunications,...

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons réalisé une étude bibliographique sur les réseaux de polymères, les cristaux liquides dans lesquels leurs propriétés et leurs applications sont citées. Le second chapitre, a été consacré à une présentation générale des différents modèles discutés dans la littérature pour un mélange polymère/Cristal liquide

Dans le troisième chapitre nous avons présenté une étude théorique des diagrammes de phases des mélanges de polymères/cristaux liquides pour différents architectures du polymère. Nous avons examiné l'effet des différents paramètres sur la construction du diagramme de phases théorique du système réseau de Polymères/Cristal liquide en se basant sur une simple combinaison de la densité d'énergie libre du mélange isotrope avec la densité d'énergie libre élastique et la densité d'énergie libre d'ordre nématique. Les calculs nous ont montré que les diagrammes de phases résultant sont en fonction essentiellement de la taille du solvant, du nombre de segments entre deux points de réticulation, la fonctionnalité du réseau et éventuellement les paramètres du modèle.

Dans l'avenir, plusieurs axes de recherche pourront nous permettre d'élargir et de compléter ce travail, vers différentes directions par exemple dans le cas des cristaux liquides présentant une phase cristalline en considérant la théorie du champ de phase.

Résumé

Le comportement de phase des systèmes de mélanges de polymères/solvants présente des applications industrielles importantes pour la production et le traitement de beaucoup de matières plastiques. D'un point de vue fondamental, il soulève des questions fondamentales au sujet des propriétés de phase des systèmes à plusieurs éléments avec des caractéristiques différentes. D'un point de vue de leurs applications, ces systèmes sont utiles dans divers champs tels que les fenêtres à opacité contrôlée et technologie de reproduction d'image. Les diagrammes de phases fournissent des informations sur la stabilité thermodynamique des phases de coexistence en fonction de la température et de la composition. L'établissement des diagrammes de phase est ainsi le point de départ dans n'importe quelle recherche sur des mélanges de Cristaux Liquides (CLs) et de polymères (linéaire ou réticulé). Dans ce travail, nous allons présenter une étude comparative des diagrammes de phase théoriques sur des systèmes de réseaux de polymère interpénétrés et des cristaux liquides en utilisant la combinaison de la théorie de Flory-Rehner de l'élasticité caoutchoutique et la théorie de Maier-Saupe d'ordre nématique. L'analyse des résultats nous permet d'obtenir les informations utiles sur les interactions mélange de polymères/CLs.

Mots clés : Diagramme de phase, Polymère, Cristal liquide, Théorie de Maier-Saupe

Abstract

The phase behavior of polymer / solvent blending systems has important industrial applications for the production and processing of many plastics. From a fundamental point of view, it raises fundamental questions about the phase properties of multi-element systems with different characteristics. From an application point of view, these systems are useful in various fields such as windows with controlled opacity and image reproduction technology. The phase diagrams provide information on the thermodynamic stability of the coexistence phases as a function of temperature and composition. The establishment of phase diagrams is thus the starting point in any research on mixtures of Liquid Crystals (CLs) and polymers (linear or crosslinked). In this work, we presented a comparative study of theoretical phase diagrams on interpenetrating polymer network systems and liquid crystals using the combination of Flory-Rehner's theory of rubber elasticity and the Maier-Saupe theory. nematic order. The analysis of the results allows us to obtain useful information on polymer / CLs mixing interactions.

Key words: Phase Diagram, Polymer, Liquid Crystal, Maier-Saupe Theory

ملخص

يشتمل سلوك المرحلة من أنظمة مزج البوليمر / المذيبات على تطبيقات صناعية مهمة لإنتاج ومعالجة العديد من المواد البلاستيكية. من وجهة نظر أساسية، فإنه يثير أسئلة أساسية حول خصائص المرحلة من أنظمة متعددة العناصر ذات خصائص مختلفة. من وجهة نظر التطبيق، هذه الأنظمة مفيدة في مختلف المجالات مثل النوافذ ذات العتمة المتحكممة وتكنولوجيا إعادة إنتاج الصور. تقدم مخططات الطور معلومات عن الثبات الديناميكي الحراري لمراحل التعايش كدالة للحرارة والتركييب. وبالتالي، فإن إنشاء الرسوم البيانية للطور هو نقطة البداية في أي بحث عن خليط من البلورات السائلة (CLs) والبوليمرات (الخطية أو المترابطة). في هذا العمل، قدمنا دراسة مقارنة لمخططات المرحلة النظرية على أنظمة الشبكات البوليميرية المتداخلة والبلورات السائلة باستخدام مزيج من نظرية فلوري-ريهنر لمرونة المطاط ونظرية ماير-ساوب. يسمح لنا تحليل النتائج بالحصول على معلومات مفيدة عن تفاعلات خلط البوليمر / CL

الكلمات المفتاحية: مخطط الطور ، البوليمر ، البلورة السائلة ، نظرية ماير-ساوب