

Le gonflement des réseaux de polymères réticulés en présence d'un solvant est un phénomène d'une grande importance théorique [25, 128, 129] et pratique [130-135] ayant par exemple des applications dans les transferts de masse, les séparations par membrane, l'extraction organique ou le domaine biomédical. Dans le domaine des polymères, le gonflement des réseaux est une méthode standard pour déterminer la densité de réticulation des réseaux et est parfois utilisée pour déterminer le paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory [20, 136].

Dans ce chapitre nous étudierons les diagrammes de phases des différents systèmes modèles de type "polymère réticulé-solvant" à partir des diagrammes de gonflement d'un réseau isotrope dans un solvant nématique en fonction de la température.

Nous ajusterons ces diagrammes de phases expérimentaux à la base de la combinaison de la théorie de Flory-Rehrner [20] et celle de Maier-Saupe [21, 22]. Pour avoir réaliser cette étude, il faut tout d'abord se définir les systèmes modèles utilisés.

I. Matériaux :

I.1. Matrice polymère :

Dans cet étude, nous avons choisi de travailler avec le polymère Poly(n-butyl-

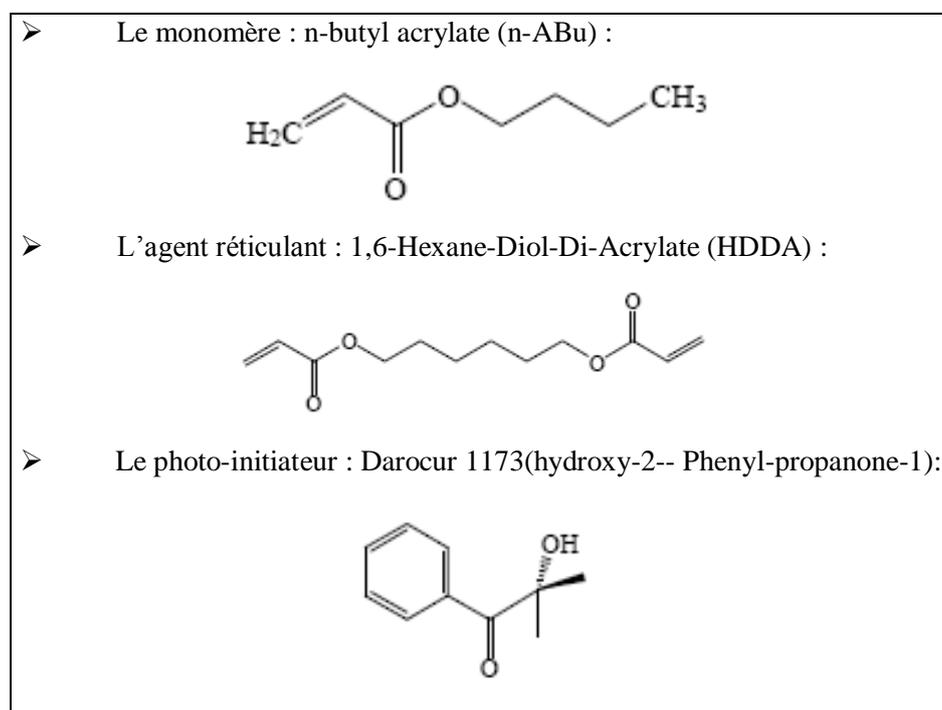


Figure III. 1 : Matériaux précurseurs contenus dans une solution photo-réactive en vue de la synthèse de réseaux isotropes de poly(n-butyl-acrylate).

acrylate) (PABu) [137] obtenu par polymérisation radicalaire du monomère monofonctionnel n-butyl-acrylate (n-ABu), d'agent réticulant di-fonctionnel hexane-diol diacrylate (HDDA) ainsi que du photo-initiateur 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propane-1-one (Darocur 1173).

Les structures chimiques des différents constituants de la solution photo-réactive en vue de la synthèse du réseau isotrope Poly(n-butyl-acrylate) sont représentées dans la figure (III. 1).

I. 2 Les cristaux liquides:

Dans ce travail, ils ont été utilisé deux types des cristaux liquides. Le cristal liquide commercial E7 fourni par Merck KG Darmstadt (Allemagne) [106]. Ce cristal liquide a fait l'objet de nombreuses études sur des composites PDLC, il est caractérisé par une biréfringence élevée ($\Delta n=0.22$; $\lambda=632.8\text{nm}$, $T=25^{\circ}\text{C}$). C'est un mélange eutectique de trois cyanobiphényles et un cyanoterphényle dont les structures chimiques, et la composition massique de chaque constituant sont représentées dans le tableau III. 1.

Le deuxième CL utilisé est le 4-n pentyl-4'-cyanobiphényle appelé 5CB. C'est un constituant pur le plus prépondérant dans le mélange eutectique E7.

Composantes du mélange eutectique E7.	Structure chimique	Fraction massique
4-n pentyl-4'-cyanobiphényle (5CB)		51
4-n-heptyl-4'-cyanobiphényle (7CB)		25
4-n-octyloxy4'-cyanobiphényle (8OCB)		16
4-n-pentyl-4'-cyanobiphényle (5CT)		8

Tableau III. 1: La composition du mélange eutectique E7.

Il est généralement utilisé pour des études fondamentales.

Le troisième cristal liquide est le 4-n-heptyl-4'-cyanobiphényle appelé aussi 7CB qui est un cristal liquide pur.

Ces deux derniers CLs (5CB et 7CB) ont été étudiés afin de comparer leur interaction dans le réseau polymère dans le cas où ils sont purs ou dans un mélange.

Les grandeurs caractéristiques de tous les solvants CLs nématiques utilisés dans cette étude sont obtenues par l'analyse enthalpie différentielle (AED) et elles sont répertoriées dans le tableau III.2 :

Nom du CL	T _g en °C	T _{cr-s} en °C	T _{cr-N} en °C	T _{SN} en °C	T _{NI} en °C
5CB	-66.7	–	23.7	–	35
7CB	–	–	30.8	–	42
E7	-62.1	–	–	–	60

Tableau III. 2 : Les grandeurs caractéristiques de tous les solvants CLs.

II. Formulation des solutions photo-réactives :

La première étape de cette synthèse est la formulation de solutions photo-réactives. Dans le cas de la synthèse de réseaux isotropes, ces solutions réactives initiales sont composées de trois éléments qui sont détaillés dans le tableau III. 2.

Il nous faut donc maintenant formuler ces différents composés dans le but de préparer des réseaux possédant des densités de réticulation différentes. Pour cela, la quantité du monomère n-ABu a été maintenue constante dans la formulation initiale alors que la quantité du réticulant HDDA a été ajustée à la valeur désirée. La fraction volumique de photo-amorceur a quant à elle été maintenue constante.

On notera dans le tableau III. 3 que les pourcentages de chaque molécule dans la solution ont été donnés en masse et en moles. Dans la suite de notre travail, nous utilisons uniquement les pourcentages en masse.

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

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

Tableau III. 3 : Liste des différentes formulations photo-réactives à base de n-ABu réalisées en vue de la synthèse de réseaux polymériques modèles de type isotrope.

Les réactions de polymérisation et de réticulation sont déclenchées suite à l'absorption d'un photon par le photo amorceur Darocur 1173. Le mécanisme de décomposition de cette molécule est représenté sur la figure III.2.

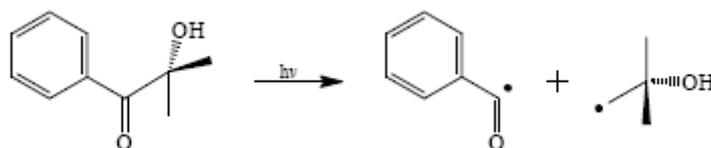


Figure III. 2: Mécanisme de décomposition de la photo amorceur, le Darocur 1173, sous une irradiation UV.

Quand la réaction de polymérisation est terminée, il est nécessaire de nettoyer les réseaux isotropes obtenus dans le but d'extraire de la matrice les monomères et les oligomères qui ne sont pas attachés de façon covalente au réseau en les plaçant dans une étuve à 30 °C sous vide pendant 24 heures.

Ces réseaux sont élaborés et caractérisés par la résonance magnétique nucléaire (RMN) confirmant qu'il n'y a plus de fonctions réactives à l'intérieur du réseau, ils sont optiquement homogènes après les étapes de polymérisation, purification et séchage [18].

III. Equilibre de gonflement d'une matrice de poly-(n-butyl acrylate) dans un solvant nématique:

III. 1. Description du mode opératoire :

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de gonflement d'un réseau de polymère isotrope dans un solvant nématique. Pour cette raison, R. Vendame [18] avait mis au point une technique de mesure spéciale. Premièrement, des pièces de réseaux de polymères réticulés d'environ 20 mm de longueur et de section carrée de 1.3 mm de côté ont été découpées. Ces lamelles ont ensuite été placées dans des tubes en verre (normalement utilisé en RMN) qui ont été remplis par le solvant nématique. Les tubes contenant le réseau et le solvant ont été immergés dans un bain d'huile thermostaté.

La température du bain d'huile est contrôlée précisément à l'aide d'une plaque chauffante, et d'un agitateur magnétique. La température du bain a ensuite été augmentée par paliers successifs. Ils ont mesuré la longueur de l'échantillon gonflé à différentes températures dans la gamme de mesure définie par les températures caractéristiques du solvant ($T_{\text{crystallisation}}$ et $T_{\text{Ebullition}}$) puis ils ont défini la valeur λ du taux de gonflement unidirectionnel. C'est le rapport des longueurs de l'échantillon respectivement de l'état gonflé (l) sur l'état sec (l_0). Ainsi c'est la racine cubique du taux de gonflement Q qui s'exprime par la relation suivante :

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

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

Lors de la rampe de température en escalier, la durée de chaque plateau choisie est de 24 heures. Cette technique est largement suffisante pour que le système atteigne son équilibre thermodynamique.

La longueur de l'échantillon a été mesurée à jusqu'à atteindre la saturation pour chaque plateau puis on augmente la température du bain de 5⁰C avec la plaque chauffante.

Après, chaque photo a été imprimée sur des feuilles en format A4. Sur chaque image agrandie, on mesure six dimensions caractéristiques du gel.

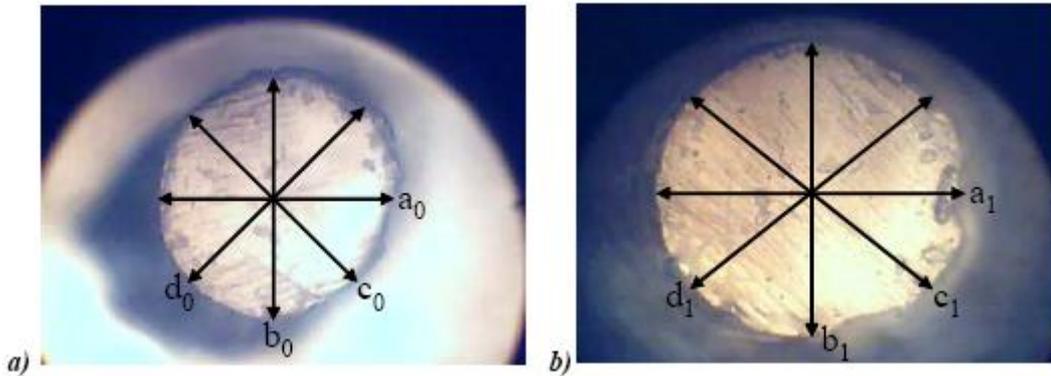


Figure III. 3: Photos d'un échantillon de PABu à l'état sec a) (état initial) et à l'état d'équilibre thermodynamique b) (état gonflé).

On mesure d'abord les six dimensions pour le réseau de polymère pur (non gonflé) puis aux différentes températures pour les gels. Ensuite, on définit la valeur λ qui est la moyenne des six rapports des dimensions dans l'état gonflé sur les dimensions dans l'état initial. La valeur λ que l'on mesure représente donc le taux de gonflement unidirectionnel, qui est en fait la racine cubique du taux de gonflement.

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

d'où

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

Pour chaque système, plusieurs échantillons ont été systématiquement mesurés et les courbes présentées dans la suite représentent en fait la moyenne de résultats obtenus sur plusieurs échantillons différents (trois au minimum) préparés et analysés dans les mêmes conditions [23].

III. 2. Description des courbes de gonflement :

III. 2. 1. Poly-(acrylate de n-butyle)/E7 (PABu/E7) :

La figure III. 4 représente l'évolution du taux de gonflement dans le E7 de réseau de PABu en fonction de la température et de la densité de réticulation. Ces courbes constituent ainsi une mesure de la quantité de E7 absorbé par les réseaux. Chaque courbe est une moyenne des résultats obtenus avec plusieurs échantillons différents (trois au minimum) préparés et analysés dans les mêmes conditions.

La température de transition T_{NI} de E7 (60 °C) est visualisée sur ce graphe par un trait vertical en pointillé.

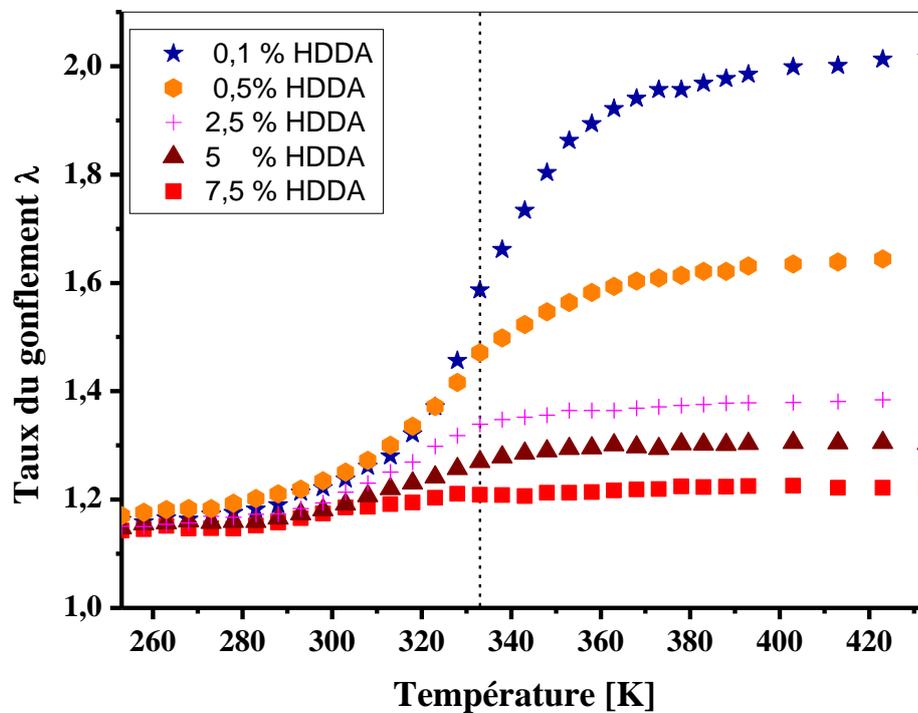


Figure III. 4 : L'évolution du taux de gonflement dans le E7 de réseau de PABu en fonction de la température et de la densité de réticulation.

Il est intéressant de constater qu'en dessous de T_{NI} le tau de gonflement du réseau est assez faible (quelque soit la réticulation) ce qui signifie que le E7 nématique est un mauvais solvant du PABu.

Lorsqu'on augmente progressivement la température en s'approchant de la température de transition nématique-isotrope du solvant, le taux de gonflement

augmente lentement. Dans le cas où la densité de réticulation est faible (c'est-à-dire 0.1% ou 0.5% de HDDA) l'influence de la température sur la miscibilité du E7 est beaucoup plus importante.

Autour de la T_{NI} , on remarque une brusque augmentation du gonflement, en suite il atteint une valeur plateau à, partir de 77 °C. Cette valeur nous suggère que le E7 isotrope est un solvant de qualité moyenne pour le PABu. Le E7 dans sa phase isotrope est donc un meilleur solvant que le E7 dans sa phase nématique.

On constate que l'augmentation du taux de gonflement de ces réseaux se fait toujours aux alentours de la T_{NI} du solvant. Dans le cas où la matrice est moyennement réticulée (2.5% HDDA) on observe un comportement intermédiaire entre deux cas évoqués (réticulations forte et faible).

III. 2. 2. Poly-(acrylate de n-butyle)/5CB (PABu/5CB):

L'analyse des différents graphes de la figure III. 5 confirme les premières observations qui avaient été réalisées avec le système PABu-E7.

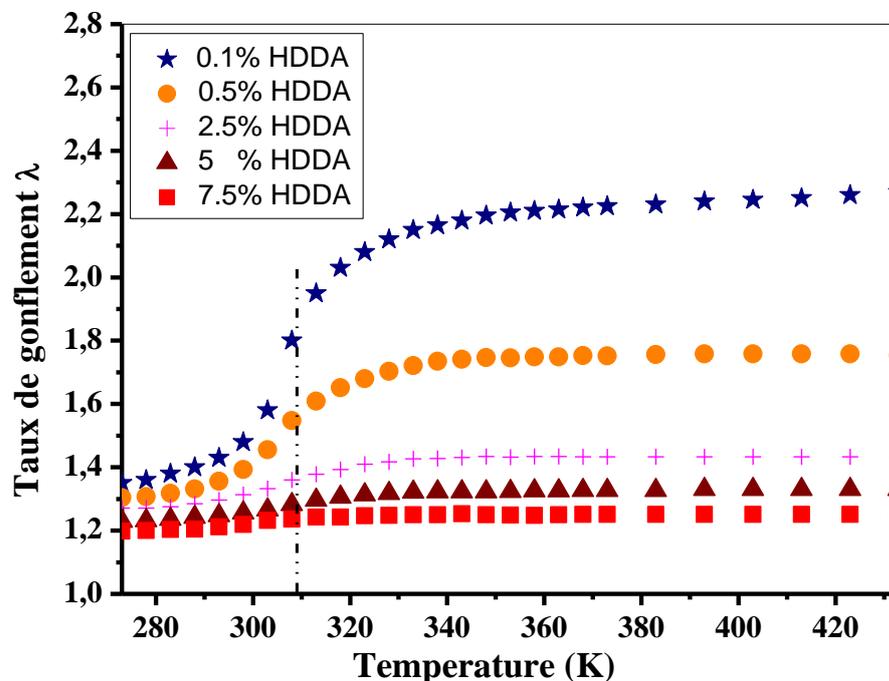


Figure III. 5: L'évolution du taux de gonflement dans le 5CB de réseau de PABu en fonction de la température et de la densité de réticulation.

En effet, la figure III. 5 représente l'évolution du taux de gonflement dans le 5CB de réseau de PABu en fonction de la température et de la densité de réticulation. En dessous de la T_{NI} les taux de gonflement des gels diminuent de façon importante. En revanche, si la température est supérieure à la T_{NI} du solvant, la miscibilité du solvant dans le polymère augmente de façon significative. La variation du volume de gel autour de la T_{NI} du solvant est également contrôlée par la densité de réticulation du réseau.

III. 2. 3. Poly-(acrylate de n-butyle)/7CB (PABu/7CB):

La figure III. 6 représente l'évolution du taux de gonflement dans le 7CB de réseau de PABu en fonction de la température et de la densité de réticulation. En effet, quelque soit le solvant nématique considéré, on a remarqué que l'augmentation du taux de gonflement se fait toujours au niveau de la T_{NI} du solvant.

Il y a donc une corrélation évidente entre l'organisation liquide cristalline du solvant en dehors du gel et la diminution de la miscibilité entre ce solvant et le polymère.

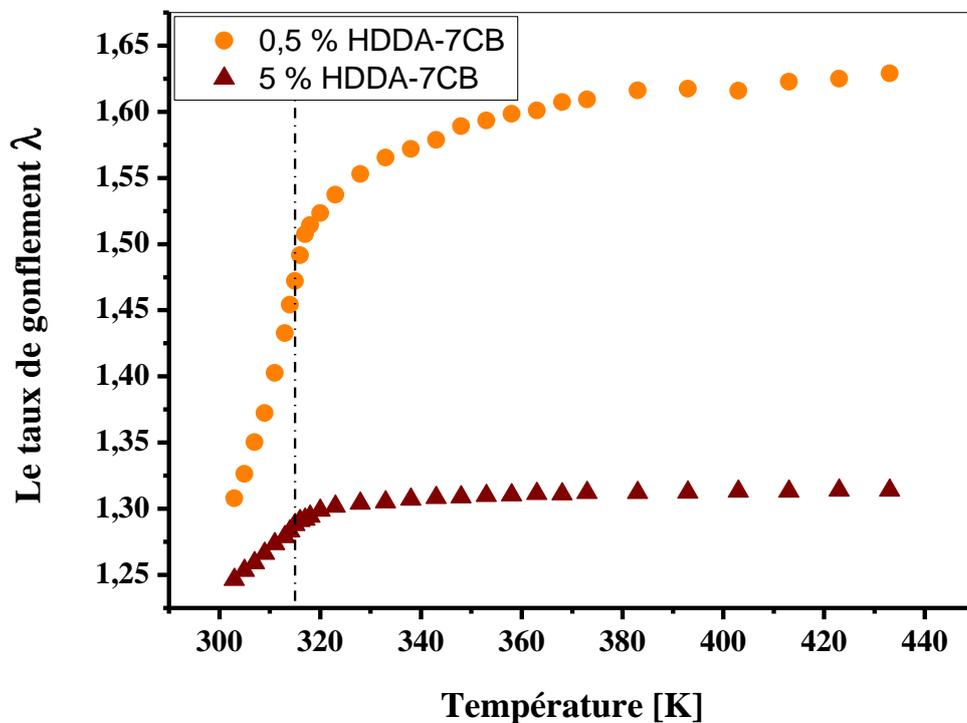


Figure III. 6 : L'évolution du taux de gonflement dans le 7CB de réseau de PABu en fonction de la température et de la densité de réticulation.

IV. Diagrammes de phases expérimentaux:

Pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec ceux présent dans la littérature, nous serons en mesure de tracer les diagrammes de phases pour chaque système «polymère réticulé+CL nématique» considéré. Pour réaliser cette étape, nous décrirons comment les courbes de coexistence des diagrammes de phases «concentration-température» ont été obtenues à partir des courbes de gonflement.

En effet, il nous faut calculer la fraction volumique de solvant dans le réseau en fonction de la température, pour cela R. Vendamme s'est basé sur deux hypothèses simplificatrices. Elles stipulent d'une part que le réseau polymère est un système incompressible, d'autre part qu'il y a additivité des volumes dans les gels. Elles nous amènent à la relation suivante :

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

Avec $\lambda^3 = Q_v$

Les figures III. 7, III. 8 et III. 9 illustrent les diagrammes de phases expérimentaux

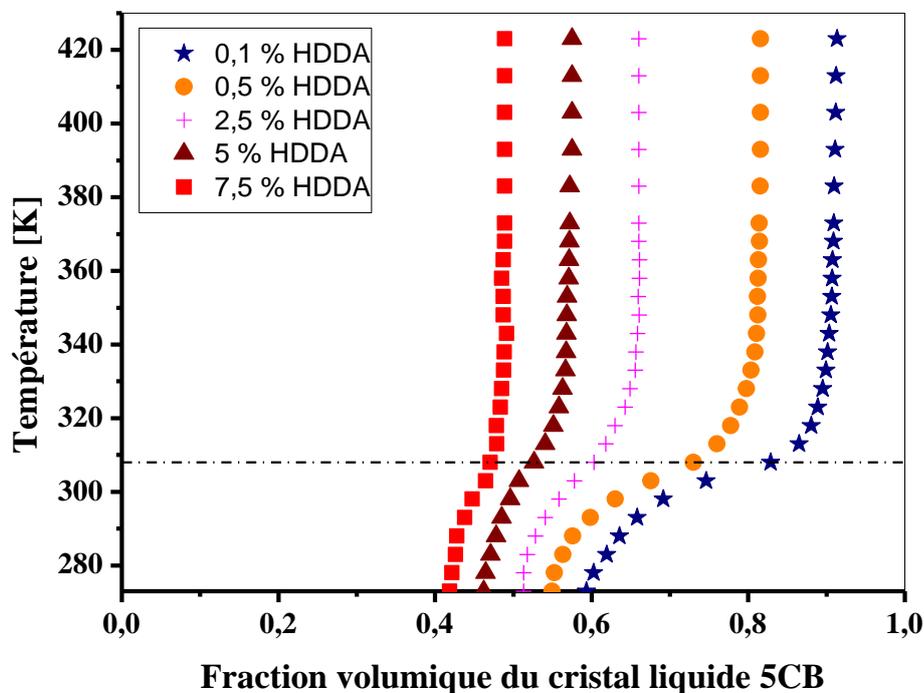


Figure III. 7: Les diagrammes de phases expérimentaux de système PABu/5CB pour différentes densités.

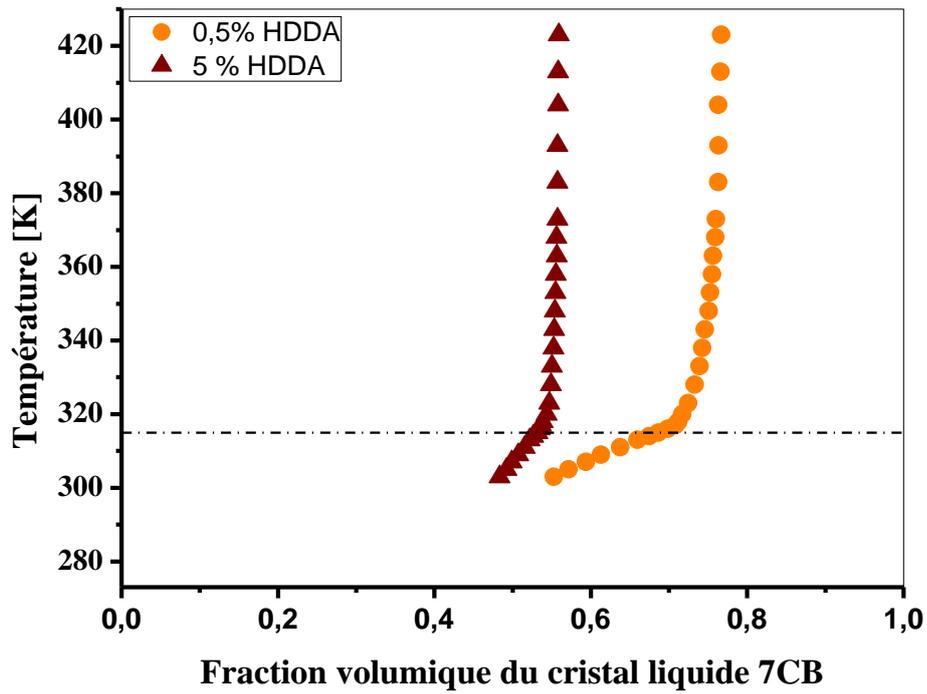


Figure III. 8: Les diagrammes de phases expérimentaux de système PABu/7CB pour deux densités différentes.

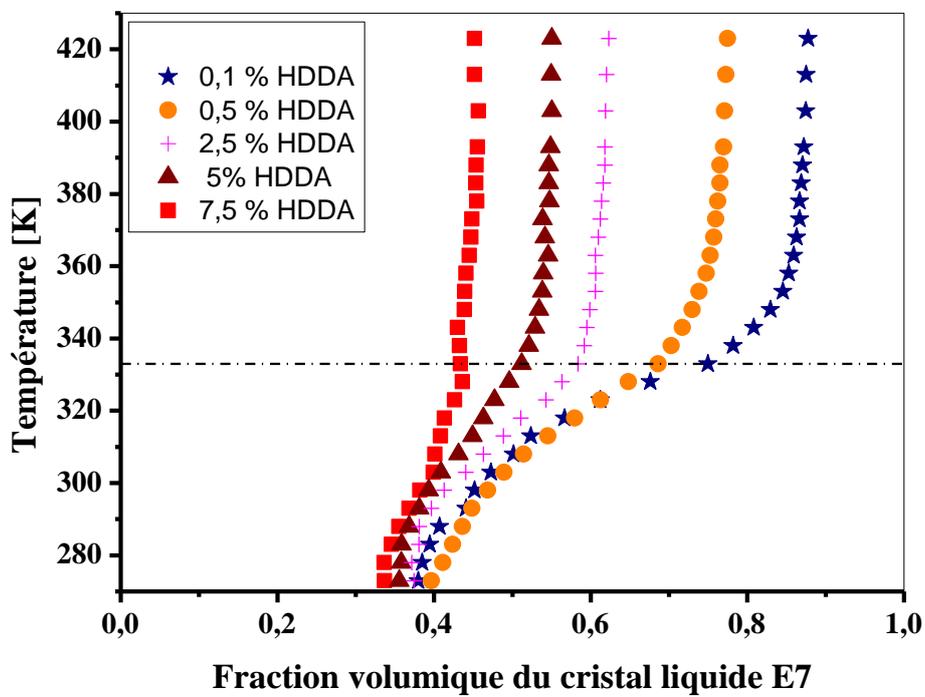


Figure III. 9: Les diagrammes de phases expérimentaux de système PABu/E7 pour différentes densités.

obtenus pour les trois systèmes étudiés ; PABu/5CB, PABu/7CB et PABu/E7, pour lesquels différentes densités de réticulation ont été étudiées.

Nous remarquons que pour le réseau à 0.5% HDDA présente une compatibilité avec les 3CLs. Cette miscibilité diminue lorsque le taux de réticulation augmente.

V. Modélisation des digrammes de phases :

Pour la modélisation des diagrammes de phases expérimentaux, notre choix

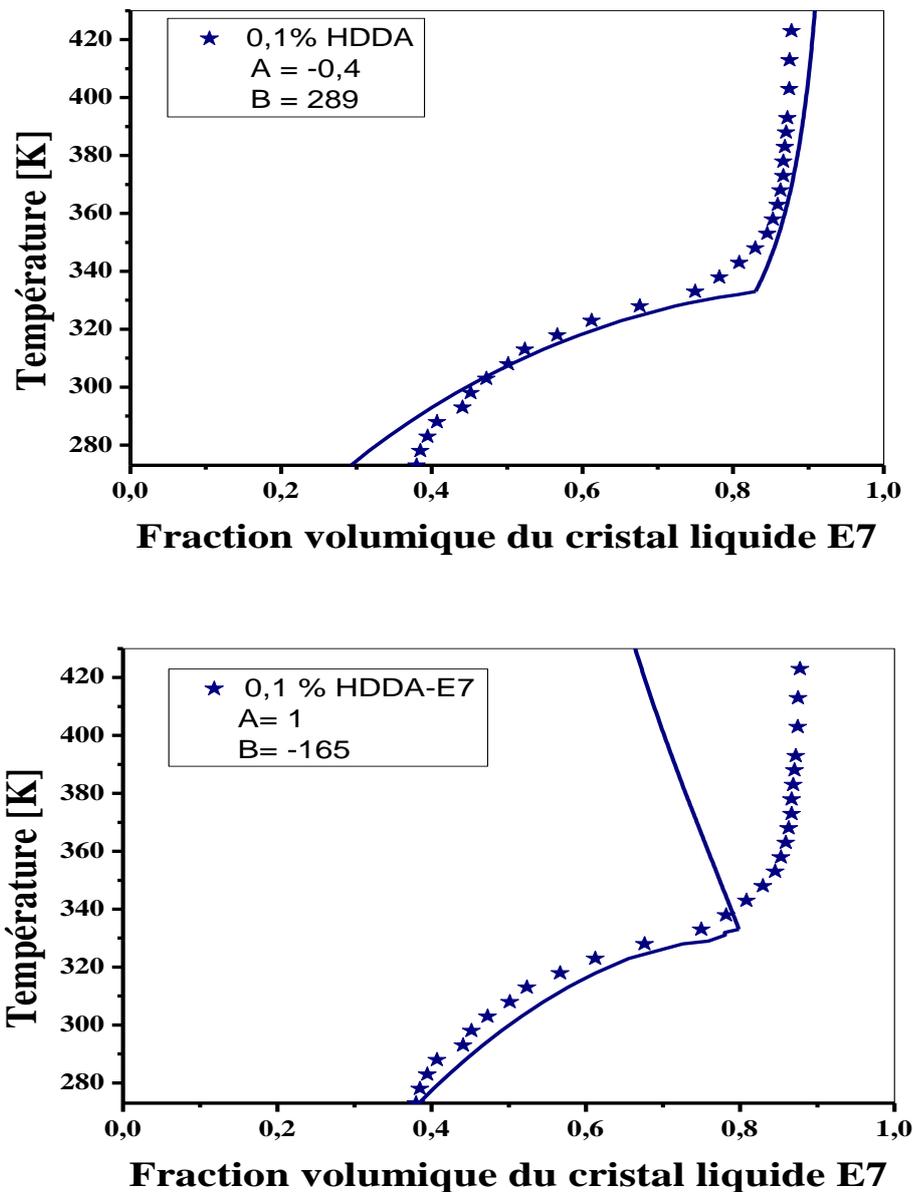


Figure III. 10 : Exemple d'ajustement de paramètre d'interaction pour le système PABu/(0.1% HDDA-E7).

s'est porté sur certains paramètres pour lesquels un travail exhaustif été fait dans le chapitre II. Ainsi à partir des diagrammes de phases expérimentaux, nous avons pu déterminer le nombre de monomères entre deux noeuds consécutives N_c et aussi de trouver les paramètres d'interactions pour différentes densités et les différents CLs utilisés.

Afin d'ajuster les paramètres A et B du paramètre d'interaction isotrope χ donné par la relation (II. 15), pour chacun de ces digrammes de phases expérimentaux nous appliquons la théorie de Floy-Rehner qui décrit la partie isotrope donné par la relation (II. 42), et une combinaison de la théorie de Flory-Rehner et celle de Maier-Saupe qui décrit l'ordre nématique donné par la relation (II. 44).

Pour cela nous avons utilisé les points expérimentaux des fraction volumique de chaque solvant (E7, 5CB, 7CB) pour calculer χ à partir des potentiels chimiques puis de retrouver les valeurs de A et B par un équation polynomiale linéaire en variant N_c et gardant α et β en fonction de φ_2 et f avec $f=3$, $N_1=1$ et $\varphi_0=1$.

Le paramètre d'interaction qui reflète l'expérience pour la partie isotrope ne représente pas convenablement la partie nématique et vice versa. Comme la montre la figure III. 10.

Puisque ces paramètres ne donnent pas des bons résultats, nous avons essayé de trouver des valeurs intermédiaires qui peuvent vérifier les deux parties ; $A=-0.2$ et $B=235$.

Le cristal liquide	<u>5CB</u>				
HDDA (%)	0.1	0.5	2.5	5	7.5
N_c	70	20	6	3	2
A	-0.27	-0.3	-0.04	-0.04	-0.01
B	210	215	117	85	64

Tableau III. 4 : Les paramètres d'ajustement de système PABu/5CB.

Le cristal liquide	<u>7CB</u>	
HDDA (%)	0.5	5
N_c	15	3
A	-0.07	-0.043
B	154	86

Tableau III. 5 : Les paramètres d'ajustement de système PABu/E7.

Le cristal liquide	<u>E7</u>				
HDDA (%)	0.1	0.5	2.5	5	7.5
N_c	70	20	5	3	2
A	-0.2	-0.21	-0.08	-0.07	-0.05
B	235	234	145	124	117

Tableau III. 6 : Les paramètres d'ajustement de système PABu/E7.

Les résultats de notre ajustement sont donnés dans les tableaux III. 4, III. 5 et III. 6 des trois systèmes: PABu-E7, PABu-5CB et PABu-7CB, pour les différentes densité de réticulation.

Ces résultats ont permis de tracer les diagrammes de phases théoriques. Ils sont illustrés sur la figure III. 11, III. 12 et III. 13.

Ces diagrammes de phases comportent trois domaines caractéristiques ; le premier domaine correspond à la phase isotrope (I). Cette phase occupe la partie

gauche du diagramme et s'étend sur toute la gamme de température, même en dessous de la température de transition nématique-isotrope du solvant qui correspond aux T_{NI} des CLs E7 5CB et 7CB respectivement aux figures III. 11, III. 12 et III. 13. Un solvant nématique qui pénètre un réseau constitué de chaînes de polymère isotrope perd son ordre CL, ce qui explique que la zone (I) apparaît même en dessous de la T_{NI} du solvant.

Dans la zone en haut à droite du diagramme de phases, on observe la zone (I+I), Cette zone biphasique apparaît pour des températures supérieures à T_{NI} et correspond à un réseau de polymère isotrope gonflé à l'équilibre dans un excès de CL isotrope, dans la phase au dessous de la T_{NI} et à droite nous avons une phase (I+N).

Dans cette zone, le solvant en excès est nématique car la température est maintenant inférieure à T_{NI} . Cependant le gel reste toujours isotrope car les chaînes de polymères isotropes jouent le rôle d'impuretés qui empêchent la formation d'une phase liquide cristalline stable à l'intérieur du réseau. Ainsi, la fraction volumique du CL augmente rapidement en fonction de la température. Dans la zone (I+I), la fraction volumique tend vers un plateau et l'écart entre les courbes devient plus important. Cela explique que le CL est un bon solvant dans sa phase isotrope que dans sa phase nématique. [130]

Cet effet est facilement confirmé, car la zone (I+N) (représentant la zone biphasique en dessous de la T_{NI} et par conséquent l'incompatibilité entre le réseau isotrope et le solvant nématique) est plus large que la zone (I+I) (représentant quant à elle la zone biphasique au dessus de la T_{NI} et donc l'incompatibilité entre le réseau isotrope et le solvant isotrope). Ceci est équivalent à dire, que le taux de gonflement d'un réseau isotrope dans un solvant nématique diminue lorsque le CL est dans sa phase nématique. Ce phénomène peut s'expliquer en soulignant qu'au dessous de la T_{NI} , le système est composé d'une phase nématique (l'excès de solvant) et d'une phase isotrope (le gel). Le fait que l'une des deux phases soit organisée et que l'autre ne le soit pas, conduit alors à un phénomène d'incompatibilité entre ces deux phases [145], ce phénomène d'incompatibilité est principalement d'origine entropique. Ainsi, les molécules de CL gonflant le réseau ont tendance à quitter le réseau et diffuser vers la phase liquide pour établir, en dehors de la matrice, des interactions de type CL dans

l'excès de solvant environnant. En revanche, au-dessus de la T_{NI} , ce phénomène entropique n'existe pas car les deux phases (gel et solvant) sont isotropes et par conséquent la miscibilité entre les deux phases est favorisée et devient plus importante.

Une bonne concordance entre la théorie et l'expérience est obtenue dans un certain intervalle de température dans les trois cas (Figure III. 11, III. 12 et III. 13). Cependant, au dessous de 27°C , on remarque que les points expérimentaux s'éloignent de la courbe obtenue théoriquement.

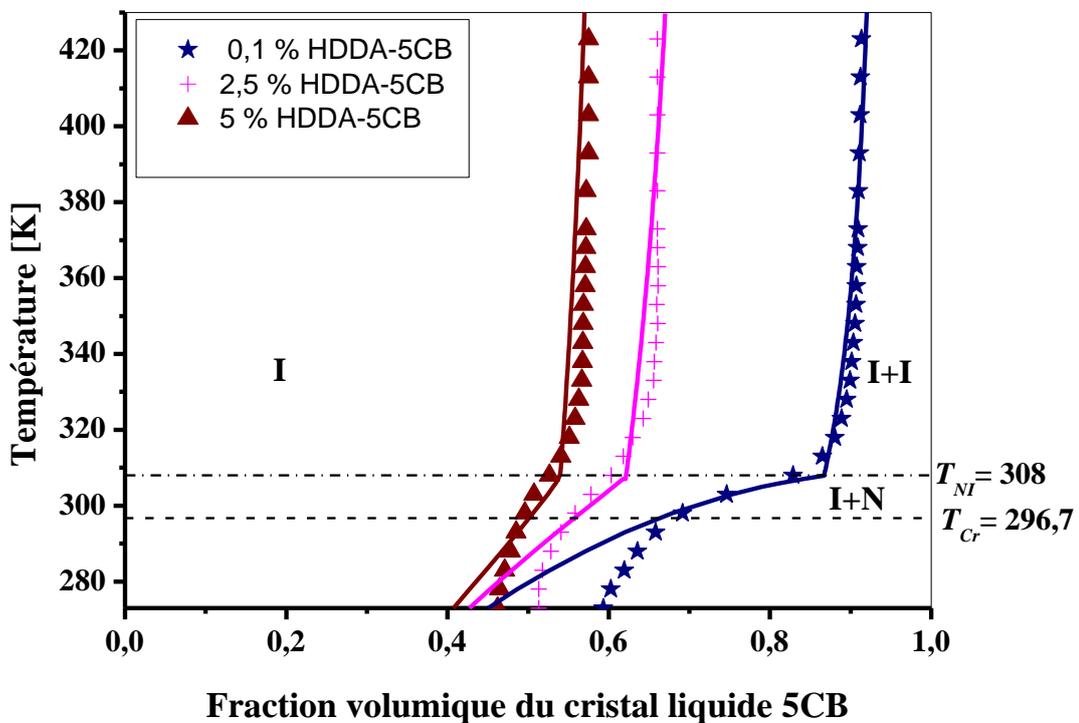


Figure III. 9: L'ajustement des diagrammes des phases du composite : PABu-5CB pour différentes densités de réticulation.

Dans le cas du PABu/5CB et PABu/7CB, les deux CLs possèdent une température de cristallisation $23,7^{\circ}\text{C}$ pour 5CB et $30,8^{\circ}\text{C}$ pour 7CB. Ceci peut expliquer l'éloignement des points expérimentaux par rapport à théorie qui considère que l'aspect nématique du CL (figures III. 11 et III. 12).

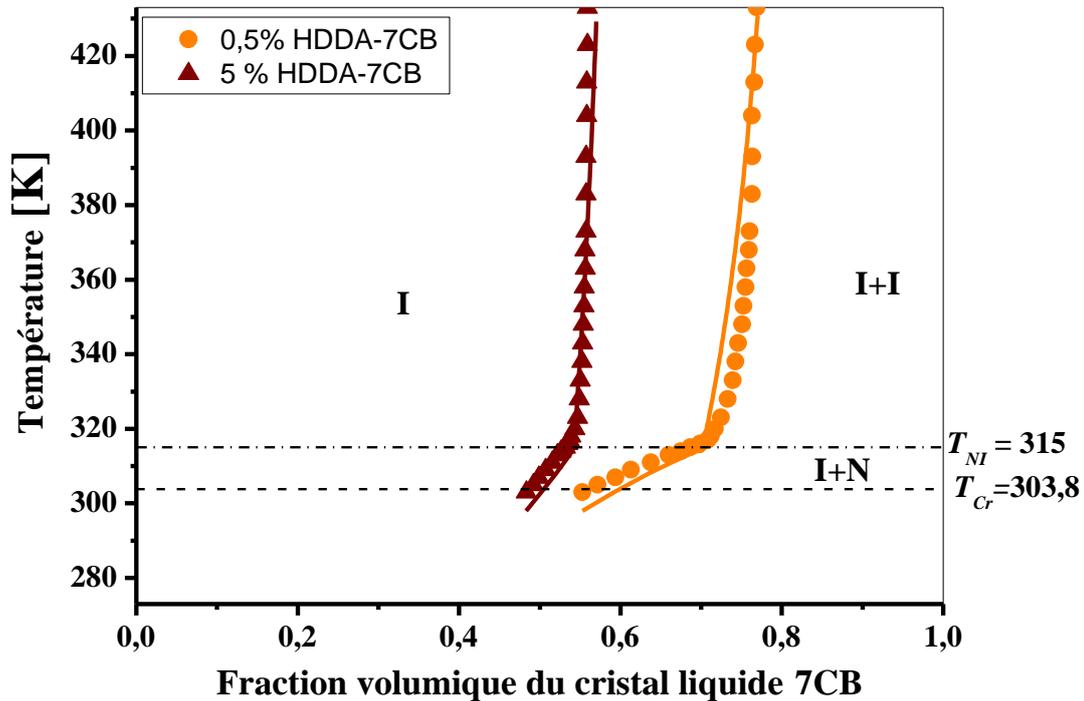


Figure III. 10: L'ajustement des diagrammes des phases du composite: PABu-7CB pour différentes densités de réticulation.

Les calculs des erreurs entre la théorie et l'expérience correspondent aux : 4.3%, 2.5% et 1.8% de réseau le plus lâche vers le réseau le plus dense pour le mélange PABu-5CB et 0.21% et 0.93% pour le mélange PABu-7CB.

Au dessous des températures de cristallisations, les cristaux liquides deviennent solides. Pour cela nous proposons que l'énergie libre totale du mélange binaire combine en plus de la théorie de Flory Huggins et celle de Maier Saupe d'ajouter aussi la théorie du champ de phase pour décrire l'état cristallin [138].

Au dessous de 27°C, le même comportement est observé pour PABu/E7 où les points expérimentaux s'éloignent de la binodale calculée et surtout dans le cas du réseau lâche (Figure III. 11).

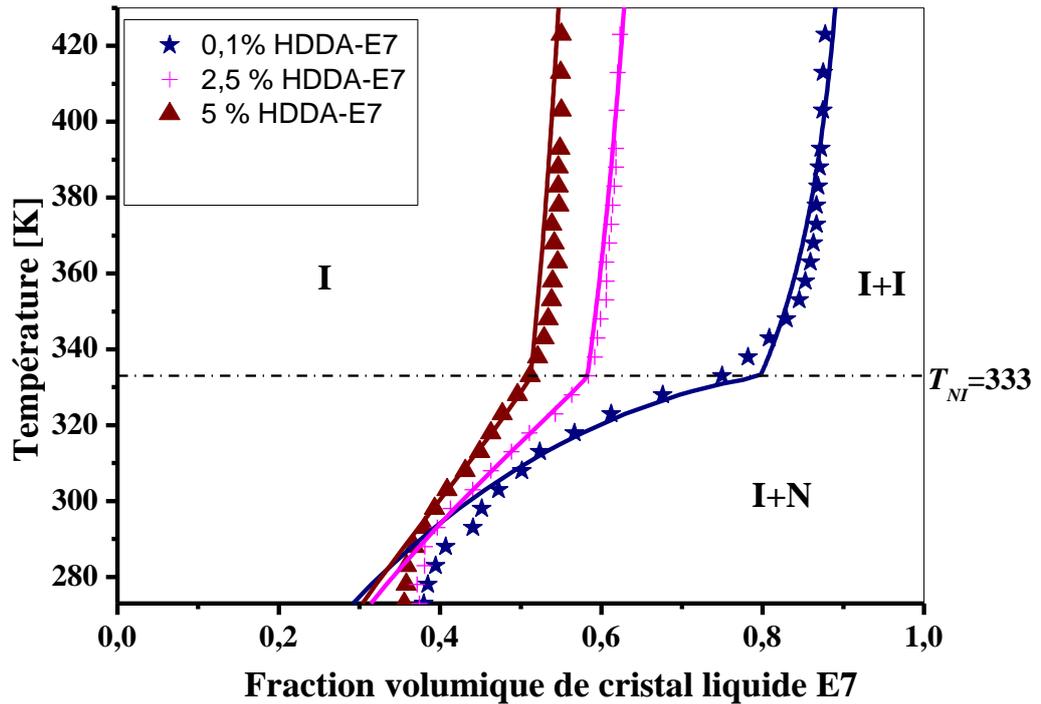


Figure III. 11: L'ajustement des diagrammes des phases du composite : PABU-E7 pour différentes densités de réticulation.

Les calculs des rapports des erreurs correspondance sont 3%, 1.5% et 1.6%, respectivement de réseau le plus lâche vers le plus dense, sachant que le E7 possède un large domaine nématique de -62°C à 60°C , nous pouvons attribuer la déviation de la binodale théorique de l'expérience, dûe au fait que E7 est un mélange de 4 CLs et qui peuvent présenter une miscibilité préférentielle vis-à-vis de la matrice polymère.

La quantification de cet effet pour des mélanges de polyacrylate linéaires et de E7 ont fait l'objet d'une étude approfondie par Bedjaoui et Bouchaour en utilisant principalement la chromatographie en phase liquide [139]. Un effet similaire s'est présenté dans le cas de l'étude des systèmes utilisant les polysiloxanes [140].

Cette bonne corrélation entre la théorie et l'expérience revient probablement à la pureté des cristaux liquides 5CB et 7CB.

VI. Conclusions :

Dans ce chapitre, nous avons étudié les diagrammes de phases expérimentaux obtenus par Richard Vendamme [23] des trois systèmes différents pour lesquels il a utilisé comme matrice le PABu et deux types différents des CLs ; pur et mélange.

Pour le premier système, le cristal liquide utilisé est le E7 qui est un mélange eutectique de quatre cristaux liquides, alors que les deux derniers systèmes, ont été étudiés en utilisant deux cristaux liquides purs : le 5CB et 7CB.

L'analyse des différents graphes du gonflement des deux systèmes considérés confirme qu'en dessous des températures de transitions respectives T_{NI} de 5CB et T_{NI} de E7, les taux de gonflement des gels diminuent de façon importante. Si la température est inférieure à la T_{NI} du solvant, le CL est un mauvais solvant pour la matrice de PABu. En revanche, si la température est supérieure à la T_{NI} du solvant, la miscibilité du solvant dans le polymère augmente de façon significative. La variation du volume du gel autour de la transition nématique-isotrope du solvant est également contrôlée par la densité de réticulation du réseau. Pour les fortes réticulations (7.5%HDDA), l'augmentation rapide du gonflement du réseau autour de la T_{NI} est beaucoup moins marquée que pour les gels faiblement réticulés (0.1%HDDA). Pour des températures supérieurs à la T_{NI} on atteint toujours une valeur plateau de gonflement qui à la limite élastique du réseau.

Ainsi, pour les digrammes de phases calculés à partir des courbes du gonflement, tous les systèmes montrent une grande région à gauche de la courbe binodale, où une seule phase isotrope apparaît aux faibles fractions volumique du CL.

Une région biphasée de réseau de polymère isotrope et de CL isotrope peut être trouvée à droit des courbes binodales et au-dessus de la température de transition isotrope-nématique des CLs 5CB et E7. Au-dessous de cette température, le CL (5CB ou E7) présente une phase nématique. En conséquence, les diagrammes de phases montrent une région biphasée de réseau isotrope de polymère et de CL nématique dans le côté droit et au dessous de la T_{NI} des CLs. En comparaison entre le comportement des deux CLs, ils ont été remarqué que le simple composant 5CB présente une meilleure compatibilité avec Poly(Abu/HDDA) réticulé que le E7 indépendamment des concentrations de HDDA utilisées.

Ces tendances sont résultes de l'interaction de solvant avec le polymère. La compatibilité du solvant avec le polymère est principalement contrôlée par le paramètre d'interaction de Flory-Hyggins. Ce paramètre dépend de la nature du molécule dans le système, la température, le degré de réticulation de polymère, et possible de la composition [20].

Dans le sens de la miscibilité préférentielle Nolan et al [141] étaient les premiers à avoir la soulevée des constituants du E7 dans le système 40% mass. NOA65 irradié sous UV et 60% mass. E7. L'analyse de la composition du CL dans la gouttelette par La chromatographie en phase gazeuse montre une importante différence en la comparant avec la composition originale du E7. Ceci peut être dû aux différentes interactions qui existent entre chacun des cristaux liquides et le polymère. Ainsi le pourcentage du 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle (5CB) diminue de 6% alors ceux du 4-cyano-4'-n-heptyl-biphényle (7CB), 4-cyano-4'-n-oxyoctyl-biphényle (8OCB), 4-cyano-4''-n-pentyl-biphényle (5CT) augmentent. La conséquence immédiate de ce changement compositionnel est la variation de la température de transition nématique-isotrope qui est passée de 61°C à 65.5°C. Cet effet peut être expliqué par l'augmentation du pourcentage de 7CB, 8OCB et 5CT en particulier, dans la gouttelette du CL.

Lors de la quantification des courbes théoriques avec ceux obtenus expérimentalement, nous avons constaté que l'ajustement des diagrammes des phases des corps purs 5CB et 7CB est bon au dessus et au dessous de la T_{NI} pour différentes valeurs de densité par contre dans le cas du CL E7, nous observons un éloignement des points expérimentaux de la binodale théorique pour le réseau lâche surtout au dessous de la T_{NI} , nous avons attribué ceci à la miscibilité préférentielle des 4 CLs constituants le CL E7. Ce comportement n'a pas été remarqué dans le cas des mélanges PABu/5CB et PABu/7CB.