

Objectif de travail

Dans le but de comprendre le rôle des interactions isotropes et nématiques sur le processus de gonflement dans l'équilibre thermodynamique, il est apparu indispensable dans un premier temps de réaliser des mesures de gonflement des réseaux isotropes de Poly(n-butyl acrylate) (PABu) dans des solvants nématiques de type cristal liquide. Après avoir présenté l'évolution du taux de gonflement en fonction de la température, nous serons en mesure de tracer les diagrammes de phases pour chaque système polymère réticulé/solvant nématique considéré. Les solvants utilisés pour cette étude sont le mélange eutectique commercial E7, le CL 4-n pentyl-4'-cyanobiphényle (5CB) et le CL 4-n-heptyl-4'-cyanobiphényle (7CB). Les diagrammes de phases de chaque système seront présentés dans le chapitre III [23].

Les études des diagrammes de phases de polymère/CL nématique ont souvent considéré la polymérisation linéaire pour sa simplicité [24]. Cependant, la polymérisation des monomères multifonctionnels en présence du CL mène non seulement à la propagation des chaînes linéaires mais également à un réseau réticulé tridimensionnel.

L'énergie libre élastique du réseau de polymère, qui est d'origine entropique, devrait donc contribuer à la thermodynamique du système polymère réticulé/CL. De tels effets additionnels doivent être utilisés dans le calcul des diagrammes de phases de réseau de polymère/CL.

Récemment, le rôle de l'élasticité du réseau sur le diagramme de phases du système polymère/CL, a été considéré très souvent dans la littérature [1, 25, 26]. Ainsi, Bauer et al [33, 34] ont examiné le rôle de l'énergie libre élastique d'un réseau sur le diagramme de phases des mélanges binaires. Boots et al. [25] ont étendus la contribution d'énergie libre élastique du réseau sur des diagrammes de phases de conversion du système monomère/CL soumis à la photopolymérisation, cependant, la contribution nématique du cristal liquide a été ignorée dans leur calcul. Cette contribution a été expliquée durant les travaux de M. Benmouna et al. car ils ont effectué une étude comparative à l'équilibre thermodynamique sur des mélanges polymères isotropes/CL où le polymère est soit linéaire soit réticulé. Ils exploitent

l'équation de Dusek [17] en supposant que les paramètres d'élasticité α et β sont constants, ils décrivent le terme de mélange isotrope par le modèle de Flory et ils calculent les diagrammes de phases pour l'ordre nématique à l'aide de la théorie de Maier- Saupe [20, 21]. Ils tiennent a compte également de 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 [1] pour sa description.

Ces auteurs ont repris l'étude théorique de Shen et Kyu [28] pour l'établissement des diagrammes de phases des mélanges du polymère linéaire/CL nématique et ils l'étendu au réseau de polymère/CL nématique. De plus, ils ont étendu la théorie de mélange de réseau suivant l'approche de Kyu et de Chiu [29].

Nwabunma et Kyu [30] ont étudié d'abord les diagrammes de phases théoriques d'un mélange de monomère flexible/CL nématique sur la base de l'énergies libre du mélange et de l'ordre nématique. Plus tard ils sont passés au mélange du réseau lâche photo-polymérisé in situ de CL nématique en tenant compte de l'addition de la contribution d'énergie libre résultant de l'élasticité de réseau. Les effets de la longueur de segment entre les points consécutifs de réticulation, la fonctionnalité du réseau, et la dépendance de la concentration des modèles de réseau réticulé sur les diagrammes de phases ont été examinés. Ainsi ils ont étudié le diagramme de phases expérimental du mélange d'un simple composant CL nématique 4'-cyano-4-n-heptyl-biphenyle (K21) et le multifonctionnel photo-polymérisé thiolène a base d'adhésif (NOA65) a été établi en utilisant la microscopie optique à lumière polarisée. En conclusion, les régions de coexistence sont identifiées expérimentalement pour examiner les possibilités prédictives de la théorie.

Bouchaour et al [31] ont réalisé un diagramme de phases pour le système poly-(n-butylacrylate) (PABu)/E7 où son comportement ainsi que sa morphologie ont été étudiés sur un large domaine d'intervalle de la température et de la composition. Plus récemment, ces mêmes auteurs élargissent ensuite leurs études des réseaux gonflés dans des CLs de faibles masses moléculaires de type cyanobiphenyle.

Notre contribution pour établir les diagrammes de phases et comprendre bien leur comportement thermodynamique consiste à éliminer la présence de monomère libre ou des oligomères dans le mélange ou des fonctions réactives à l'intérieur du

réseau. Ces réseaux de polymère réticulé sont élaborés et caractérisés par la résonance magnétique nucléaire (RMN). Aussi, ils sont optiquement homogènes après les étapes de polymérisation, purification et séchage [21]. Ce sont des réseaux bien définis qui permettent de une étude systématique.

Le présent travail rentre dans le cadre de la collaboration qui existe entre le laboratoire de chimie macromoléculaire de Lille (USTC) et de recherche sur les macromolécules de Tlemcen (UABB) pour retrouver les propriétés physico-chimiques des matériaux composites de polymères et de faibles poids moléculaire des cristaux liquides tels que les cristaux liquides dispersés dans la matrice polymère (PDLC) [23].

Une étude de la littérature révèle un grand nombre de théories et d'expériences principalement des rapports sur la base du comportement de gonflement polymère isotrope réseaux dans des solvants isotropes. Un travail théorique fondamental sur les réseaux dans les solvants anisotropes a été créé par F. Brochard [32]. Seules quelques études expérimentales sont axées sur le comportement du gonflement en utilisant le composé CL.

Les conditions de préparations, la nature des solvants, la température, et la réticulation de la composition contrôlée dans une certain mesure, l'élasticité du réseau, la présence de désordre sont importantes lorsqu'il s'agit de matériaux PDLC [33-35].

Dans le travail actuel, une considération particulière a été payée à la recherche sur la prise de solvant en termes de densité et température de réseau de polymère.

La synthèse des réseaux modèles de poly(acrylate de n-butyle) (PABu) est fait par photopolymérisation et la réticulation des solutions initiales composés du monomère réactif butylacrylate (ABu), le réticulant 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA) et le photoinitiateur (Darocur 1173) par les radiations UV [36, 37]. Les concentrations d'Abu et de HDDA ont été changées dans un intervalle de composition afin d'obtenir de différente densités de réseau (0.1%, 0.5%, 2.5%, 5% et 7.5%), tandis que la quantité du photoinitiateur est restée constante. Une lampe UV statique avec un processus traitant sous l'atmosphère d'azote a été utilisée, et le temps d'exposition UV a été choisi afin d'atteindre la conversion complète des fonctions acryliques réactives. Les échantillons obtenus du réseau de polymère ont été immergés dans les solvants nématiques 5CB ou E7, et le comportement du gonflement a été étudié en fonction de

la température et de la densité de réticulation. Des changements des dimensions de l'échantillon de l'état sec aux états gonflés ont été mesurés par la microscopie optique pour des échantillons dans la taille secondaire est de millimètre, ce qui est particulièrement approprié dans le cas des matériaux composites du polymère/CL.

En se basant sur tout le travail expérimental fait à Lille, notre contribution consiste à trouver les bons paramètres adéquats de ces réseaux gonflés dans les CLs pour ajuster les diagrammes de phases expérimentaux, à la base de la théorie de Flory-Rehner et celle de Maier Saupe.