

Dans ce chapitre, nous élaborons des diagrammes de phases hypothétiques des mélanges polymère/CL. Le choix des valeurs pour la simulation n'est pas forcément propre à un comportement thermodynamique réel des films PDLC mais plutôt pour étudier l'effet de ces paramètres sur les propriétés thermodynamiques. L'essentiel de ce travail est de faire le bon choix de ces paramètres pour interpréter les résultats expérimentaux. Dans la première partie, nous avons étudié le cas des mélanges de polymères linéaires et de cristal liquide nématique E7 produit par Merck [106]. Nous avons examiné les effets de la température, composition, l'interaction isotrope et l'ordre nématique sur les propriétés thermodynamiques du mélange polymère/CL. Dans la deuxième partie, nous mettrons l'accent sur les mélanges de polymère réticulé/CL où la présence des nœuds change radicalement les diagrammes de phases en les comparant avec ceux obtenus dans le cas des polymères linéaires. Et enfin nous étudierons l'influence de certains paramètres sur les diagrammes de phases.

I. Mélange de polymère linéaire/cristal liquide:

Au cours des ces dernières années, des études ont été faites sur le comportement de phases des mélanges polymères /cristaux liquides.

Kronberg et Pattersons [107, 108] développent une théorie simple pour décrire l'équilibre nématique-isotrope dans la région où la concentration de CL est élevée. Cette théorie a été testée dans le cas du mélange de l'EBBA (CL) (p-ethoxybenzylidène-p-n-butyl aniline) avec polystyrène et le poly-(oxyde-éthylène). Ballauff et Orendi [109, 110] ont utilisé la théorie de réseau étendu de Flory pour décrire le comportement de phases des mélanges polymères/CL, où une séparation de phases liquide-liquide est obtenue dans la phase isotrope.

Kelkar et Manohar [111] et Shen et Kyu [112] ont étendus la théorie de Flory-Hyggins (FH), [19, 61] des solutions régulières pour décrire les mélanges des cristaux liquides nématiques avec les solutés polymériques. La phase nématique est décrite en terme d'approximation de Maier Saupe (MS) [21, 22]. La combinaison des théories FH/MS décrit un diagramme de phases des mélange de polymères linéaires/CL.

Le point de départ dans la description théorique du diagramme de phases des mélanges binaires de CL nématique de faible masse molaire et de polymère à chaînes flexibles doit exprimer toute la densité f d'énergie libre F en termes d'addition simple des densités d'énergie libre de mélange isotrope $f^{(i)}$ et de l'ordre nématique $f^{(n)}$ selon l'équation :

$$f = \frac{\Delta F}{n_0 k_B T} = f^{(i)} + f^{(n)} = \frac{\Delta F^{(i)}}{n_0 k_B T} + \frac{\Delta F^{(n)}}{n_0 k_B T} \quad (\text{II-1})$$

où n_0 : est le nombre totale de sites dans tout le réseau ;

k_B : est la constante de Boltzmann ;

T : est la température du système.

Les diagrammes de phases ont été établis en variant plusieurs paramètres, caractérisant le mélange. En un premier temps, une recherche systématique a été faite sur les mélanges de polymère linéaire et de cristal liquide pour lesquels l'effet de la taille du polymère et du cristal liquide a été considéré.

I.1. Modèle de Maier Saupe :

La théorie de Maier-Saupe [21] 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 :

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

où $F^{(n)}$ représente l'énergie libre nématique pour tous les réseaux moléculaires et $f^{(n)}$ est sa valeur pour un seul réseau (càd, la densité de l'énergie libre). Nous considérons que le mélange est constitué de n_1 molécules de CL possédant N_1 unité répétitives

dispersées dans une matrice de polymère monodisperse avec n_2 chaînes linéaires et flexibles ayant N_2 comme degré de polymérisation.

Le nombre total des molécules dans le mélange est $n_0 = n_1N_1+n_2N_2$. ν représente le paramètre d'interaction quadrapolaire en phase nématique dû aux seules forces de Van Der Waals et est inversement proportionnel à la température T :

$$\nu = 4.54 \frac{T_{NI}}{T} \quad (\text{II-3})$$

La constante 4.54 est caractéristique au cristal liquide E7 qui est un mélange de 4CLs [21, 22].

T_{NI} est la température de transition nématique isotrope et S est le paramètre d'ordre nématique donné par l'expression :

$$S = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (\text{II-4})$$

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

La fonction de distribution d'équilibre est donnée par :

$$f(\theta) = \frac{e^{-U(\theta)/k_B T}}{Z} \quad (\text{II-5})$$

k_B est la constante de Boltzman et T la température absolue.

$U(\theta)$ est un potentiel orientationnel donné par la relation :

$$U(\theta) = -\frac{m}{2}[3 \cos^2 \theta - 1] \quad (\text{II-5})$$

L'équation Z représente la fonction de partition anisotropique telle que :

$$Z = \int d(\cos \theta) e^{-U(\theta)/k_B T} \quad (\text{II-6})$$

Dans l'équation, m représente l'amplitude du potentiel d'interaction nématique qui à partir de la théorie du champ moyen de Gennes-Brochard [32], est exprimé en fonction de v , φ_I et S après minimisation de l'énergie libre nématique par rapport à S .

$$m = v\varphi_I S \quad (\text{II-7})$$

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

$$S = \frac{\partial \ln Z}{\partial m} \quad (\text{II-8})$$

Les forces anisotropiques conduisant à un ordre nématique sont présentes seulement si le paramètre d'ordre S est non nul. C'est le cas où la température et la composition satisfont aux conditions :

$$T \leq T_{NI} \quad \text{et} \quad \varphi_I \leq \varphi_{NI} \quad (\text{II-9})$$

La composition seuil φ_{NI} est directement proportionnelle à la température :

$$\varphi_{NI} = T/T_{NI} \quad (\text{II-10})$$

Ces caractéristiques sont illustrées sur la figure où nous observons que le paramètre d'ordre S passe par une transition du premier ordre à $T = T_{NI}$. Ses valeurs d'une façon discontinue, vont de 0 à une valeur minimale S_c caractéristique de la nature du cristal liquide considéré.

Par exemple, le calcul de S_c caractérisant le mélange E7 donne le résultat $S_c=0.44$.

La figure II. 1 représente la variation du paramètre d'ordre S en fonction de φ_I pour

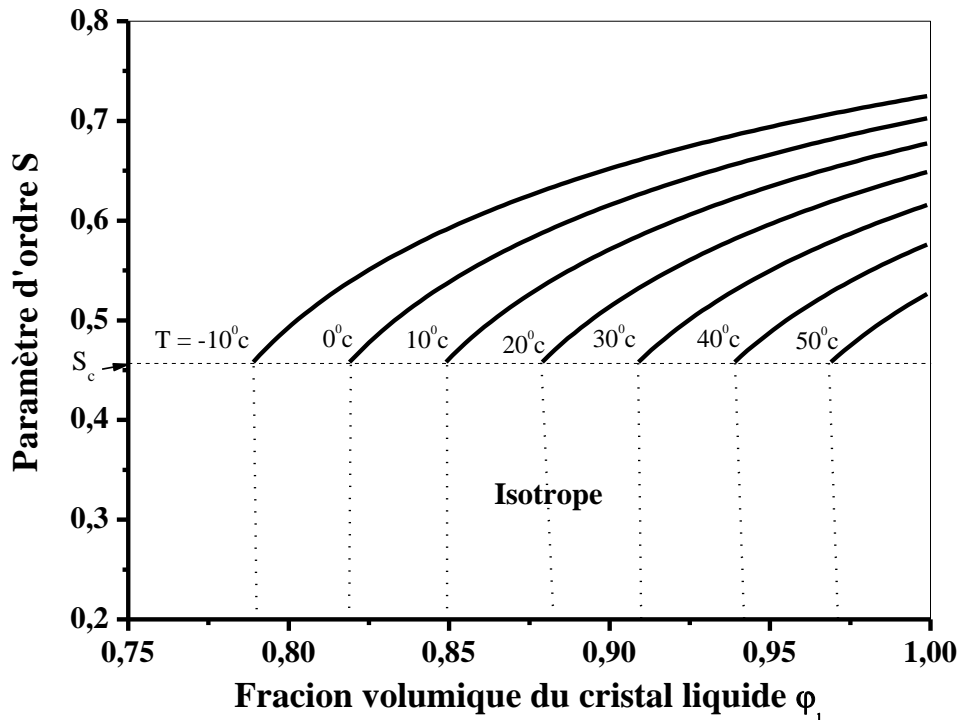


Figure II. 1 : Le paramètre d'ordre nématique S pour un système polymère/CL en fonction de la fraction volumique pour plusieurs températures.

quelques températures. De gauche à droite les valeurs de T sont : -10 , 0 , 10 , 20 , 30 , 40 et 50 °C, respectivement. Pour une température donnée, S augmente avec φ_1 de S_c aux valeurs prises dans le CL pur. Cependant, pour une fraction volumique donnée, le paramètre d'ordre augmente quand la température diminue.

I. 2. Modèle de Flory-Huggins :

Nous rappelons l'essentiel de la théorie de Flory-Huggins qui permet en particulier, la détermination de la nature du diagramme de phases composition-température.

Considérons un mélange binaire de deux systèmes A et B, de nature chimique différente. Afin d'assurer une bonne miscibilité entre les deux systèmes, nous supposons que le mélange est porté à haute température. Désignons par φ_1 , φ_2 les fractions volumique respectifs des systèmes A et B, Ces fractions sont définies par :

$$\varphi_1 = \frac{n_1 N_1}{n_1 N_1 + n_2 N_2} \quad ; \quad \varphi_2 = \frac{n_2 N_2}{n_1 N_1 + n_2 N_2} \quad \text{(II-11)}$$

où $n_0 = n_1 N_1 + n_2 N_2$.

Les tailles N_1 et N_2 des deux constituants A et B représentent le nombre d'unité répétitif de ces derniers.

n_1 : est le nombre de molécules de solvant ;

n_2 : est le nombre de molécules de soluté.

Pour étudier les états d'équilibre du mélange, nous aurons besoin de l'expression de l'énergie libre, qui est naturellement fonction des deux variables (φ , T). Cette énergie libre a été calculée dans le cadre de la théorie de Flory-Huggins, qui consiste à représenter les chaînes de polymères par des chemins aléatoire sur un réseau régulier tridimensionnel, tel que chaque site est occupé soit par un système A ou B [51] (figure II. 1).

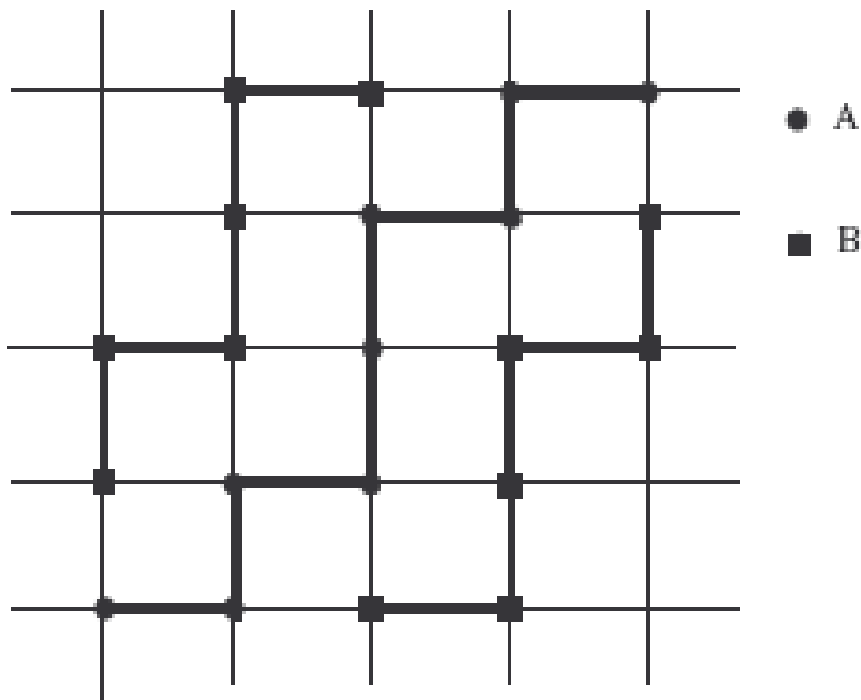


Figure II. 2: *Modèle du réseau de Flory-Huggins.*

L'énergie libre de Flory-Huggins, $f^{(i)}$, est une somme de deux contribution un terme d'entropie décrivant le nombre d'arrangements des chaînes A et B dans le réseau, pour une fraction φ donnée, et un terme décrivant les interactions entre monomères adjacents.

Par ailleurs, l'entropie du mélange a été calculée approximativement, en assimilant l'ensemble des monomères à un gaz parfait. L'entropie par site est alors [51, 113] :

$$-\frac{s}{k_B} = \frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 \quad (\text{II-12})$$

Si l'on se limite aux seules interactions à deux corps, l'énergie interne du mélange contient trois termes, qui décrivent les interactions entre deux systèmes de même type, ou de nature différente. L'énergie interne par site est alors :

$$\frac{U}{k_B T} = \frac{1}{2} \chi_{11} \varphi_1^2 + \frac{1}{2} \chi_{22} \varphi_2^2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{II-13})$$

En ignorant les termes linéaires et les termes constants, l'énergie interne du mélange devient :

$$\frac{U}{k_B T} = \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{II-14})$$

où χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins qui dépend de la température selon la forme :

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (\text{II-15})$$

Notons que A et B sont des constantes indépendante de la température et de la composition dans notre étude, mais peuvent dépendre également de la composition dans d'autres cas [114].

La formule ci-dessus suggère la possibilité d'utiliser la variable χ au lieu de la variable température T . Ainsi elle est utilisée très souvent pour décrire le comportement thermodynamique et les propriétés de diffraction des mélanges isotrope.

Mais un des inconvénients 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 [115-117] ont été proposées à partir de résultats expérimentaux :

$$\chi = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (\text{II-16})$$

et

$$\chi = \left(A + \frac{B}{T} + C \ln T \right) (1 + D\varphi_s + E\varphi_s^2) \quad (\text{II-17})$$

Les théories utilisant ces équations permettent d'améliorer la compréhension de certains comportements telle que la forme du diagramme LCST (Lower Critical Solution Temperature), 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.

D'autre part Benoit et al [118] ont proposé une relation du paramètre d'interaction avec la concentration en polymère adoptant les modèles des chaînes aux ordres croissants. Leur argument qualitatif a été censé pour relier les paramètres d'interaction par la dispersion de la lumière à ceux obtenus par d'autres techniques telles que l'osmomètre. Plus récemment Moerkerke et al [7, 119] ont considéré les équilibres de phase de poly (N-isoprpylacryl-amide) dans l'eau considérant des solutions avec les polymères réticulés ou linéaires supposant que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins change avec la concentration en polymère selon l'équation :

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 \varphi_2 + \chi_2 \varphi_2^2 \quad (\text{II-18})$$

Avec: $\chi_0 = A + \frac{B}{T}$

L'énergie libre isotrope de mélange est alors la somme des deux contributions :

$$f^{(i)} = \frac{\Delta F^{(i)}}{n_0 k_B T} = \frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{II-19})$$

En considérant l'incompressibilité du mélange, nous avons : $\varphi_1 = 1 - \varphi_2$

Les figures II. 3, II. 4 et II. 5 représentent respectivement la variation de l'énergie libre avec la fraction volumique φ_1 pour trois températures $T = 42^\circ\text{C}$, 35°C , 52°C , en considérant les paramètres de Kyu et al [120, 121]: $N_1 = 4$, $N_2 = 10$, $T_M = 60^\circ\text{C}$ et $\chi = -0.34 + \frac{225}{T}$.

Nous présentons ces figures pour nous aider à la compréhension de la construction du diagramme de phases hypothétique des systèmes PDLC sous certaines conditions.

La figure II. 3 montre une triple tangente aux points A, B et C. Au dessous de la fraction volumique du point A, existe une seule phase isotrope qui indique que le polymère et le CL se sont mélangés complètement. Le CL se comporte comme un bon solvant pour la matrice polymère. Entre A et B, deux phases isotropes coexistent, une riche en polymère alors que l'autre riche en CL. L'interaction exprimée par les paramètres de Flory-Huggins conduit le mélange à une séparation de phases alors que les forces nématiques restent faibles et sans effet sur le comportement du diagramme de phases. Dans ce cas là, le solvant se comporte comme un mauvais solvant. Lorsque la fraction volumique du CL augmente au dessus du point B, une phase nématique apparaît.

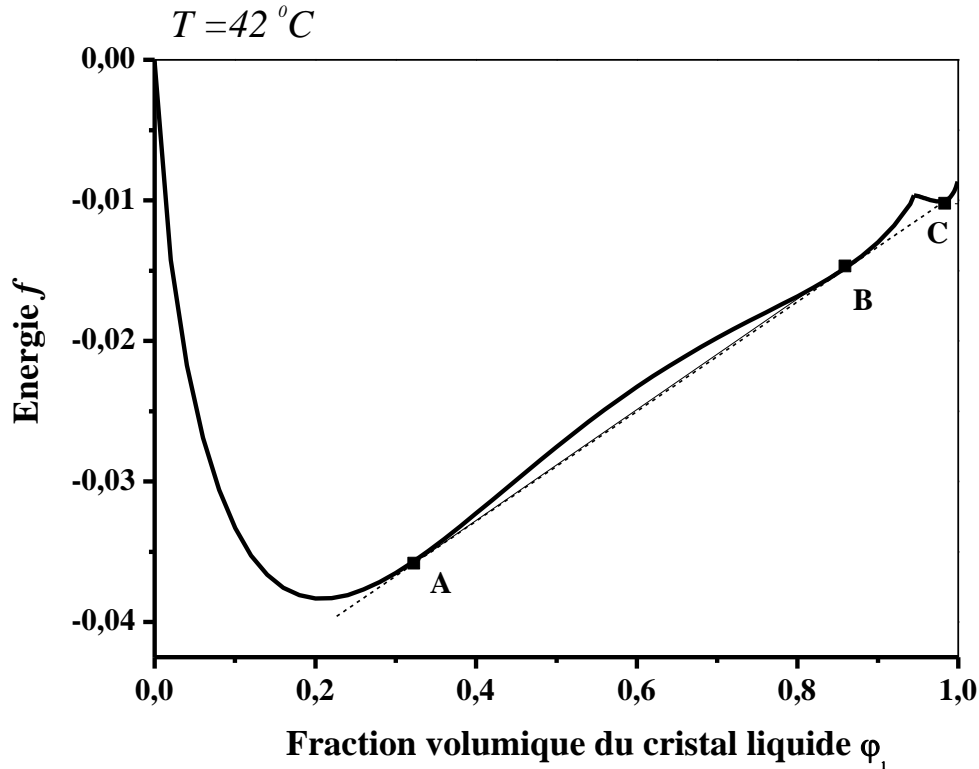


Figure II. 3 : Variation de l'énergie libre pour le mélange polymère /CL en fonction de la fraction volumique du cristal liquide ϕ_1 , avec : $N_1 = 4$, $N_2 = 10$, $T_{NI} = 60^\circ \text{C}$ et $\chi = -0.34 + 225/T$ et $T = 42^\circ \text{C}$.

Au point *B*, trois phases coexistent, deux isotropiques et une nématique. Ainsi, *B* est un point eutectique. Dans l'intervalle de ϕ_1 entre *B* et *C*, deux phases coexistent, une isotrope et l'autre nématique. Pour des fractions volumiques supérieures au point *C*, une seule phase nématique domine.

La figure II. 4 donne une représentation similaire de l'énergie libre à une température de 35°C où nous observons une tangente commune aux points *A* et *C*. Il y'a une phase isotrope à gauche du point *A* similaire à la température précédente mais la région où les deux phases coexistent disparaît. Seulement le domaine biphasique nématique-isotrope reste et devient plus large que précédemment. Lorsque la température baisse de 42°C à 35°C , la région où la phase nématique-isotrope coexistent, s'étale et couvre un intervalle de fraction volumique plus large de même que la monophasique nématique qui se trouve entre le point *C* et $\phi_1 = 1$ se réduit légèrement.

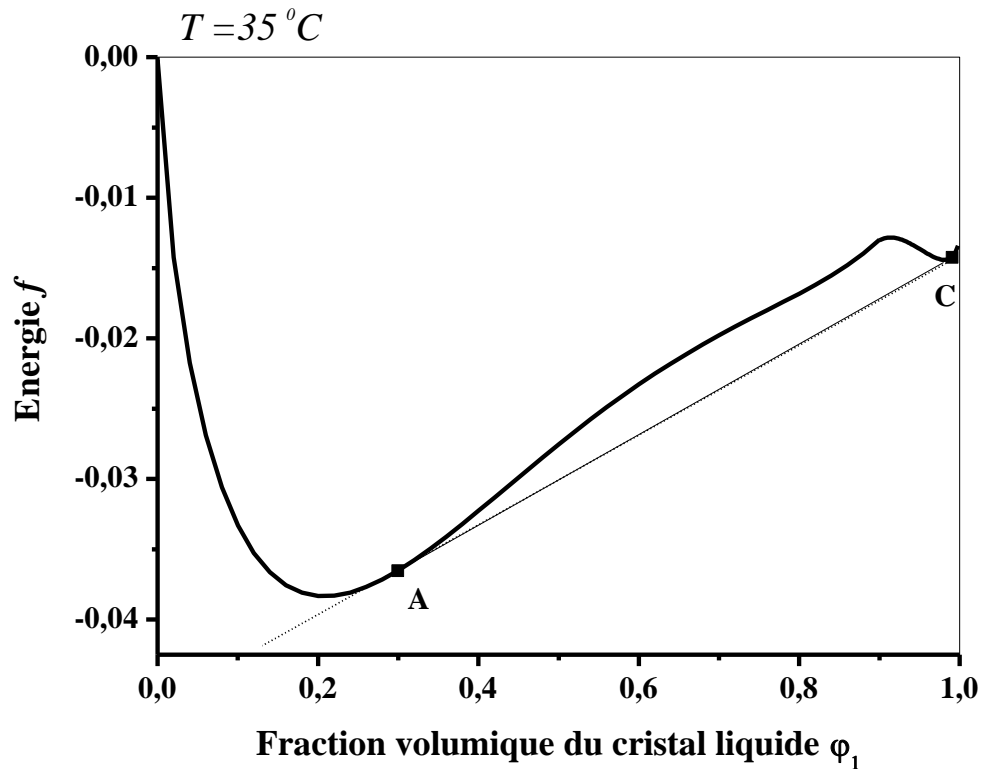


Figure II. 4 : Variation de l'énergie libre pour le mélange polymère /CL en fonction de la fraction volumique du cristal liquide ϕ_1 , avec : $N_1 = 4$, $N_2 = 10$, $T_{NI} = 60^{\circ}C$ et $\chi = -0.34 + 225/T$ et $T = 35^{\circ}C$.

La figure II. 5 représente l'énergie libre à $T = 52^{\circ}C$ et montre un comportement différent des deux températures précédentes. Deux doubles tangentes apparaissent. La première relie les points A et B. A gauche de A, nous observons une seule phase (I) alors qu'entre A et B, deux phases isotropes coexistantes sont observées (I+I).

Le deuxième double tangente joint les points B' et C. Entre B et B', une seule phase isotrope (I) apparaît alors qu'entre B' et C, les mélanges montrent un domaine biphasique nématique-isotrope (N+I) et enfin à droite de C, nous observons une phase nématique (N). Au fur et à mesure que nous approchons de la température de transition nématique-isotrope (T_{NI}), la région nématique se rétrécit pour se réduire à un point quand $\phi_1 = 1$ et $T = T_{NI}$.

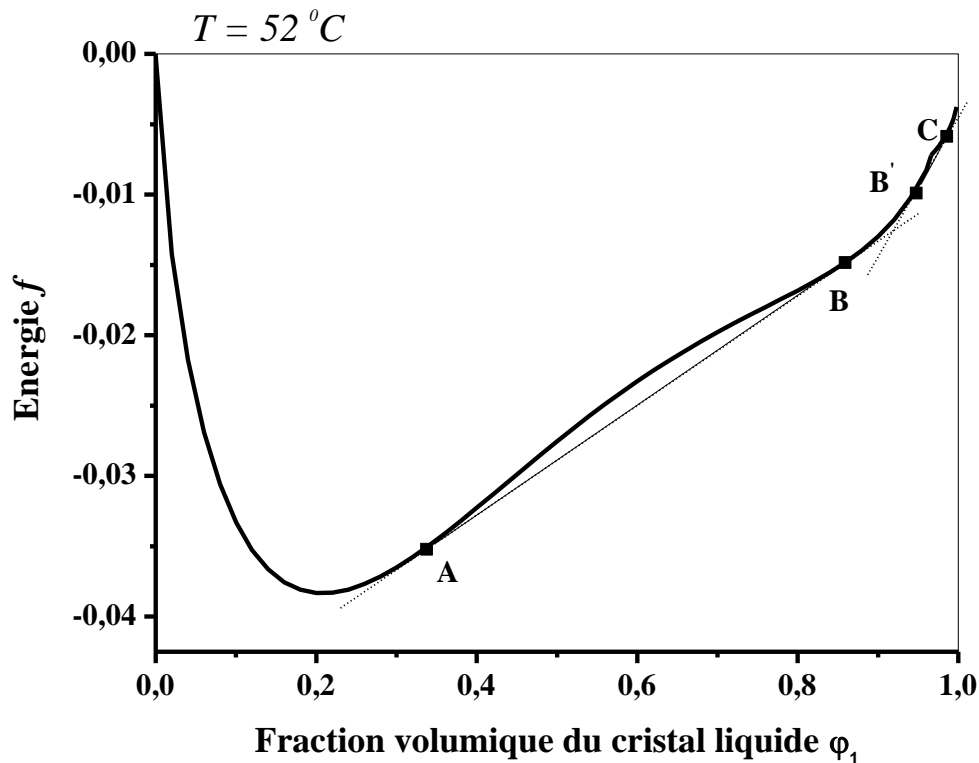


Figure II. 5 : Variation de l'énergie libre pour le mélange polymère /CL en fonction de la fraction volumique du cristal liquide ϕ_1 , avec : $N_1 = 4$, $N_2 = 10$, $T_{NI} = 60^\circ\text{C}$ et $\chi = -0.34 + 225/T$ et $T = 52^\circ\text{C}$.

La construction du diagramme de phase se fera plus facilement à partir de ces courbes d'énergie comme nous verrons dans la section suivante.

I. 3. Etablissement du diagramme de phases:

Afin d'établir le diagramme de phases du mélange polymère/CL, nous avons besoin de la dérivée première et seconde de l'énergie libre dans les deux états nématique et isotrope. Dans la région où deux phases coexistent, leurs compositions sont déterminées à partir de la procédure standard en utilisant l'égalité des potentiels chimiques. Pour cette raison, nous utilisons les potentiels chimiques du polymère et de cristal liquide séparément.

- La courbe binodale, qui sépare la région homogène (stable) de la région hétérogène (instable) est calculée à partir de la définition des potentiels chimiques :

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T} \quad \text{(II-20)}$$

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n_2} \right)_{n_1, P, T}$$

Les potentiels chimiques de la phase nématique sont donnés par les équations suivantes :

$$\mu_1^{(n)} = -\ln Z + \frac{\nu \varphi_1^2 S^2}{2} \quad \text{(II-21)}$$

$$\mu_2^{(n)} = \frac{1}{2} \frac{N_2}{N_1} \nu \varphi_1^2 S^2 \quad \text{(II-22)}$$

Ainsi les contributions isotropes sont déduites du modèle de Flory-Huggins comme suit :

$$\mu_1^{(i)} = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{N_1}{N_2} \right) \varphi_2 + \chi N_1 \varphi_2^2 \quad \text{(II-23)}$$

$$\mu_2^{(i)} = \ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{N_2}{N_1} \right) \varphi_1 + \chi N_2 \varphi_1^2 \quad \text{(II-24)}$$

- Pour compléter le diagramme de phase, nous avons besoin d'annuler la dérivé seconde pour retrouver l'équation de la spinodale. La partie nématique est donnée selon l'équation:

$$\left(\frac{\partial^2 f^{(n)}}{\partial \varphi_1^2} \right)_T = - \frac{1}{N_1} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varphi_1} \quad (\text{II-25})$$

Par conséquent ;

$$\left(\frac{\partial^2 f^{(n)}}{\partial \varphi_1^2} \right)_T = - \frac{\nu S}{N_1} \left[S + \varphi_1 \frac{\partial S}{\partial \varphi_1} \right] \quad (\text{II-26})$$

La figure II. 6 montre le diagramme de phases des mélanges polymère linéaire/CL de type UCST dans les mêmes conditions choisies pour tracer les courbes d'énergie libre (Figure II. 3, II. 4, II. 5).

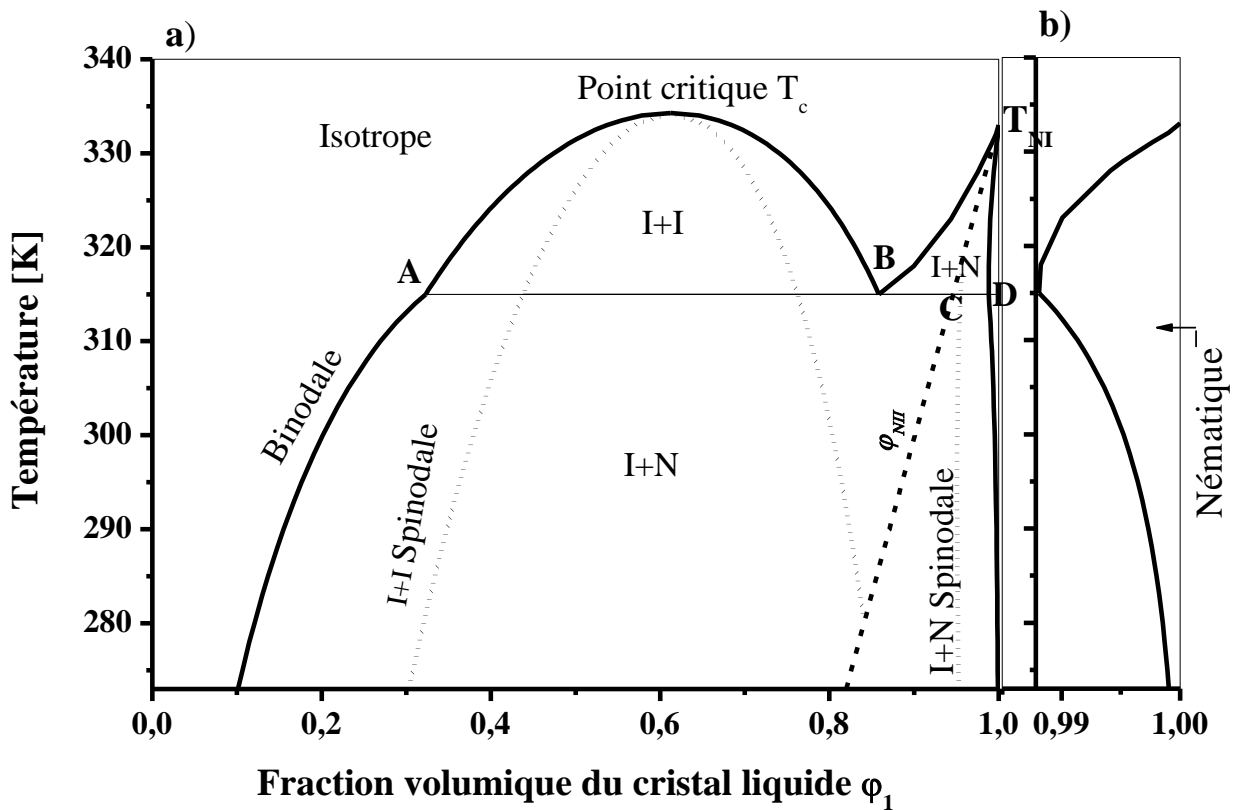


Figure II. 6 : a) Diagramme de phases des mélanges polymères /CL. La ligne en trait est la binodale et la ligne en pointillé est la spinodale.

b) Agrandissement de la partie nématique.

La courbe en trait continu représente la binodale au dessous de laquelle le système passe par une séparation de phases.

Elle montre en général deux phases coexistantes excepté au point eutectique où trois phases sont présentes. Les courbes en tiret sont les spinodales soit pour la transition isotrope-isotrope (I+I) soit pour la transition nématique-isotrope (I+N). La ligne en pointillés détermine comment la fraction volumique seuil pour la transition nématique-isotrope, varie avec la température.

La binodale est obtenue en égalisant les potentiels chimiques de chacun des constituants dans les deux phases coexistantes. En désignant ces phases par les exposants α et β ; l'une est riche en composé de faible masse molaire (β) et l'autre pauvre en cette espèce (α). Le potentiel chimique de l'équation (II-27) est la somme de deux contributions, où nous avons :

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} \quad \mu_2^{(\alpha)} = \mu_2^{(\beta)} \quad \text{(II-27)}$$

La combinaison de ces résultats fournit un ensemble de deux équations à deux inconnues $\varphi_1^{(\alpha)}$ et $\varphi_1^{(\beta)}$. Les solutions obtenues de ce système donnent la binodale illustré dans la figure (II. 6) où l'hypothèse d'incompressibilité est appliquée dans les deux phases.

$$\varphi_2^{(\alpha)} = 1 - \varphi_1^{(\alpha)} \quad \text{et} \quad \varphi_2^{(\beta)} = 1 - \varphi_1^{(\beta)} \quad \text{(II-28)}$$

A $T=314$ K, à gauche de point A, le polymère est bien dissous par le CL et une phase homogène est observée.

Entre A et B, la miscibilité entre le polymère et le CL diminue et ce dernier se comporte essentiellement comme un mauvais solvant. Le plus important effet du CL apparaît à droite de B où les phases nématique et isotrope coexistent ainsi que la phase nématique seule qui apparaît entre D et l'axe $\varphi_1 = 1$.

La spinodale qui est la limite de métastabilité du mélange, est représenté sur la figure II. 6 par des pointillés. Son équation est déduite de la dérivé seconde de l'énergie libre.

La courbe spinodale est le lieu des points où la compressibilité isotherme du mélange diverge. Ainsi il consiste en deux branches séparées par la ligne de transition $\varphi_{NI} = T/T_{NI}$. Pour la fraction volumique du CL inférieure à φ_{NI} , nous avons la branche de la spinodale isotrope-isotrope (I+I) dont le maximum doit correspondre au point critique de démixtion, de coordonnées (φ_c, χ_c) ou (φ_c, T_c) , défini par la condition :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \varphi_2^2} \right)_T = 0 \quad (\text{II-29})$$

où T_c , φ_c et représentent la température et la fraction volumique critique. φ_c étant le paramètre critique de Flory, qui sont donnés par les relations analogue à :

$$T_c = \frac{B}{\chi_c - A} \quad (\text{II-30})$$

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_1}} + \frac{1}{\sqrt{N_2}} \right)^2 \quad (\text{II-31})$$

$$\varphi_c = \frac{\sqrt{N_2}}{\sqrt{N_1} + \sqrt{N_2}} \quad (\text{II-32})$$

Pour $\varphi_I > \varphi_{NI}$, nous avons la branche de la spinodale nématique-isotrope (I+N) donné par l'équation II-33 :

$$T^{-1} = 2B \left[\frac{1}{N_1 \varphi_1} + \frac{1}{N_2 \varphi_2} - 2A - \frac{\nu S}{N_1} \left(S + \varphi_1 \frac{dS}{d\varphi_1} \right) \right] \quad (\text{II-33})$$

C'est la conséquence directe de l'interaction anisotrope. Dans le cas d'un mélange isotrope, nous observons qu'une seule branche de spinodale.

Tous ces résultats semblent très sensibles aux paramètres caractérisant le mélange. Une légère variation de ces paramètres conduit à des changements importants dans le diagramme de phases.

Parmi les paramètres qui influenceront sur ces résultats citons ; la taille des deux constituants N_1 et N_2 , la force d'interaction nématique et aussi les valeurs des A et B qui liée au paramètre d'interaction isotrope χ donné par l'équation (II-15), ainsi les forces des interactions nématiques.

I. 3. 1. L'effet de paramètre d'interaction isotrope χ :

Le paramètre d'interactions isotrope χ caractérise les interactions des mélanges des composés. Dans cette partie, nous examinerons comment l'état thermodynamique du mélange varie quand χ augmente à une température donnée.

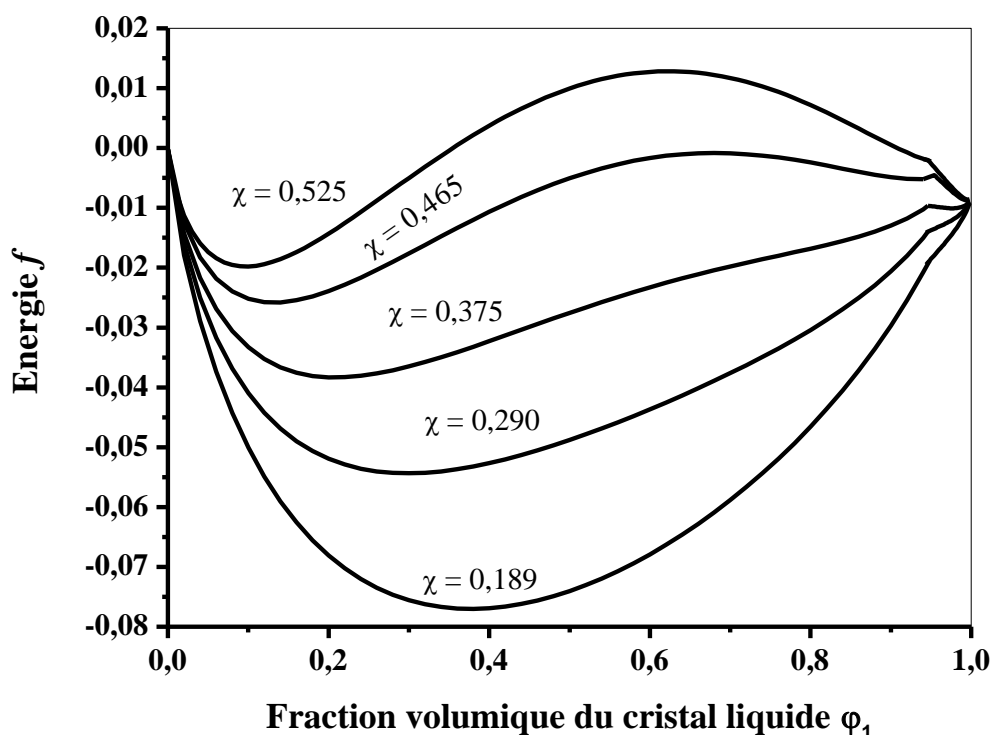


Figure II. 7 : Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide pour différentes valeurs de paramètre d'interaction isotrope χ , avec : $N_1=4$, $N_2=10$, $T_{NI}= 60$ C, et $T=42$ °C à $\chi = 0.189, 0.290, 0.375, 0.465, 0.525$.

Les valeurs de A et B dans l'équation changent alors que T reste constante. Chaque fois qu'une nouvelle valeur de χ est utilisée, un mélange différent de constituants est considéré. Afin de voir comment ce paramètre affecte l'énergie, La figure II. 7 montre la variation de l'énergie en fonction de φ_1 pour quelques valeurs de χ et $N_1=1$, $N_2=10$, $T = 42^{\circ}C$, $T_{NI} = 60^{\circ}C$. Nous observons que lorsque χ augmente, la lacune de miscibilité augmente. Aussi comme la température T est maintenue constante, la contribution nématique de l'énergie est plutôt constante. Le CL est le même mais c'est le polymère qui est différent à chaque fois la valeur du paramètre d'interaction varie.

La valeur intermédiaire $\chi = 0.375$ correspond aux conditions où l'énergie libre admet une tangente triple. Pour des valeurs faibles de χ , la région isotrope (I) est plus large alors que la région où les phases nématique et isotrope (N+I) sont coexistantes est réduite et la phase nématique (N) est très proche de $\varphi_1=1$.

Une tendance opposée est observée lorsque χ augmente puisque la phase isotrope est réduite alors que la zone (N+I) s'étend plus. Cette méthode nous aide à comprendre les effets relatifs des forces des mélanges isotropes sur le comportement des diagrammes de phases des mélanges polymère/CL en changeant le paramètre d'interaction de Flory-Huggins en maintenant la température constante.

I. 3. 2. L'effet de la température:

Afin de mieux comprendre les effets des interactions isotrope et anisotrope sur le diagramme de phases, nous avons considéré cette fois là la variation de la température en maintenant le paramètre d'interaction χ constant. C'est le cas où χ ne varie pas dans l'intervalle de température étudié. En d'autres termes, $f^{(i)}$ reste constante alors que $f^{(n)}$ change avec T .

Les effets de l'anisotropie sur les courbes d'énergie en fonction de la fraction volumique φ_1 sont montrés sur la figure II. 8 pour $\chi=0.375$ et $T= 52, 42, 35, 20$, et $10^{\circ}C$ de haut en bas respectivement.

A chaque température, correspond un paramètre d'ordre nématique et un effet différent sur l'énergie nématique. Si nous baissons la température, nous observons une augmentation de la force de l'interaction nématique qui rend la zone nématique-

isotrope plus large. La partie de l'énergie isotrope reste la même jusqu'à $\phi_I = \phi_{NI}$ alors que l'énergie nématique dépend fortement de la température.

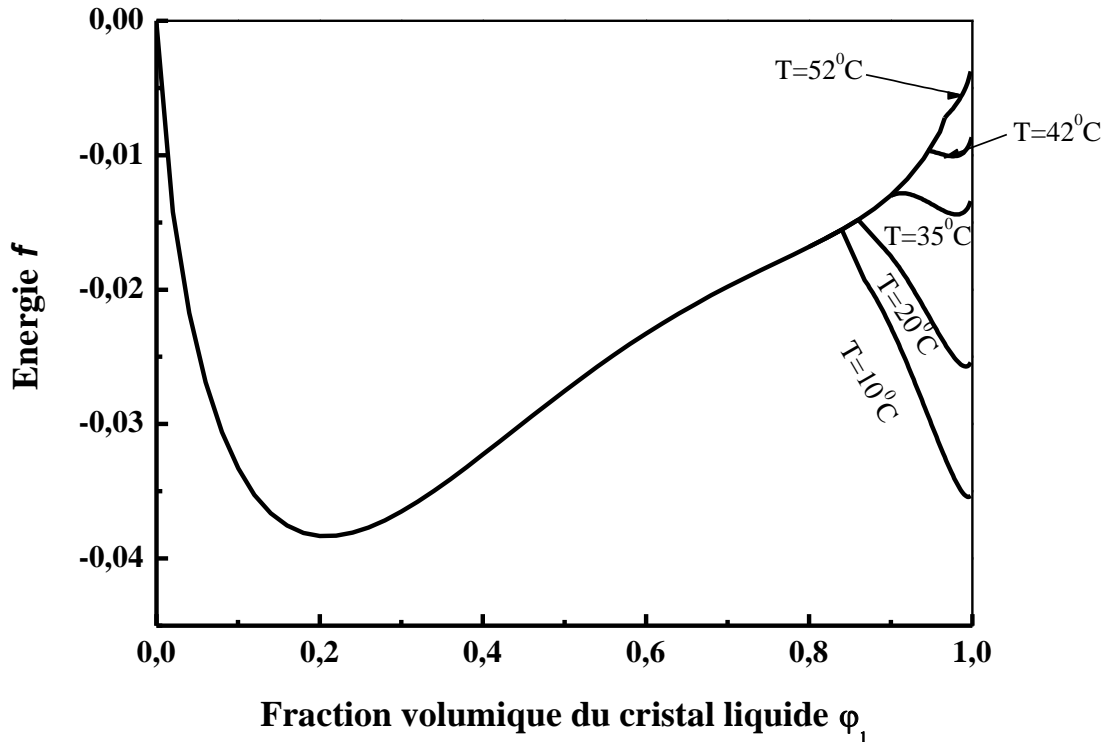


Figure II. 8 : Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide pour $N_1= 4$, $N_2= 10$, $T_{NI} = 60^{\circ}C$, $\chi = 0.375$ et $T = 52, 42, 35, 20$ et $10^{\circ}C$.

Ainsi l'augmentation de χ en gardant T constant (figure II. 7) ou en diminuant T en maintenant χ constant. (Figure II. 8) conduisent à des propriétés thermodynamiques complètement différentes bien que dans les deux cas, la miscibilité du mélange diminue.

Souvent le calcul des courbes pour un diagramme de phase expérimental, est réalisé en ajustant la valeur du paramètre d'interaction χ . La procédure est la suivante :

- ✓ Dans le cas où le diagramme montre un point critique, l'équation (II-15) 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 $N_1 = 1$, on reporte la valeur expérimentale de la composition critique φ_c dans l'équation (II. 32) pour parvenir à la valeur du nombre de segments N_2 . En utilisant l'égalité (II. 31) on parvient à la valeur de χ_c .
- ✓ Le paramètre d'interaction dépend alors de la seule variable A et de la température T :

$$\chi = A + (\chi_c - A) \frac{T_c}{T} \quad \text{(II-34)}$$

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. 27). La détermination du paramètre d'interaction est alors effectuée en utilisant dans ces deux expressions les compositions $\varphi^{(\alpha)}$ et $\varphi^{(\beta)}$ lues sur le diagramme de phases expérimental et en ajustant le paramètre d'interaction par le choix de la valeurs A tels que l'égalité (II-27) est vérifiée. L'application répétée de cette procédure à la fois en fonction de la température et des compositions $\varphi^{(\alpha)}$ et $\varphi^{(\beta)}$ permet de construire différents tracés théoriques, chacun caractérisé par un paramètre d'interaction propre. Le choix de la courbe théorique pour modéliser le mieux la binodale du diagramme de phases expérimenta conduit à l'expression finale du paramètre d'interaction.

- ✓ Connaissant la valeur de la constante A , on parvient au tracé de la spinodale

$T_s = f(\varphi_1, \varphi_2)$ déduite de l'équation (II. 33) sans considérer la contribution nématique

$$T_s = 2(\chi_c - A)T_c \left(\frac{1}{N_1\varphi_1} + \frac{1}{N_2\varphi_2} - 2A \right)^{-1} \quad \text{(II-35)}$$

II. Mélange de polymère réticulé/cristal liquide :

Contrairement aux polymères linéaires qui peuvent être décrits en conformité avec le modèle Flory-Huggins, 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 [124]. Pour examiner ce problème en plus de détails, on se base sur la théorie de Floy-Rehner [115] d'où la densité d'énergie libre isotrope est exprimée comme suit:

$$f^{(i)} = \frac{\Delta F^{(i)}}{n_0 k_B T} = \frac{3\alpha \varphi_0^{\frac{2}{3}}}{2N_c} \left[\varphi_2^{\frac{1}{3}} - \varphi_2 \right] + \frac{\beta \varphi_2}{N_c} \ln \varphi_2 + \frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{N_1} + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{II-36})$$

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 unité répétitive et un réseau considéré comme une molécule géante composée de n_2 monomère, où le nombre totale de molécules est donné par $n_0 = n_1 N_1 + n_2$.

$$\varphi_1 = 1 - \varphi_2 = \frac{n_1 N_1}{n_0}, \quad \varphi_2 = \frac{n_2}{n_0} \quad (\text{II-37})$$

Pour la simplicité, on supposera que toutes les unités occupent le même volume de référence ($N_1 = 1$).

La densité du réseau est décrite par le nombre moyen de monomères entre deux points de réticulations consécutives noté N_c .

- φ_0 est la fraction volumique du polymère formé, elle prend la valeur $\varphi_0 = 1$ dans le cas des réseaux déjà formé gonflé dans un solvant.

Lorsque le réseau est formé à partir d'un monomère en présence du CL, Boot et al.[25], Bauer et Briber,[123, 124] considèrent que $\varphi_0 = \varphi_2$ dans ce cas le système est dit pseudo-binaire.

- α et β sont les paramètres d'élasticité apparaissant dans l'énergie libre de l'équation (II. 36). Ils peuvent avoir des valeurs dépendant de la fonctionnalité f et de la fraction volumique de polymère.

Les paramètres d'élasticité de réseau, α et β , ont été décrits dans diverses formes de modèles théoriques. Selon Petrovic et al [27] ces paramètres sont exprimés

$$\text{comme suit : } \alpha = \frac{f - 2 + 2\varphi_2}{f}, \quad \beta = \frac{2\varphi_2}{f}. \quad \text{(II-38)}$$

Si $\varphi_2 \rightarrow 1$, ceci correspondra au modèle affine de Flory [125], où $\alpha = 1$; $\beta = 2/f$ et si $\varphi_2 \rightarrow 0$, cela correspondra au modèle fantôme ($f = \infty$) de James et de Guth [126] avec $\alpha = 1$; $\beta = 0$.

Puisque les trois modèles de réseau sont évidemment différents, il est intéressant d'étudier leur effet sur le mélange d'un polymère réticulé et d'un CL

On considère que le paramètre d'interaction χ de Flory-Huggins, qui régit la miscibilité du système isotrope, est fonction de la température selon l'équation (II-15) et donné

$$\text{par la relation : } \chi = A + \frac{B}{T}$$

Pour examiner les propriétés thermodynamiques de ce type de mélange, nous avons considéré d'une part l'énergie isotrope élastique donnée par l'équation qui décrit le mélange isotrope de Flory et Rehner et d'autre part l'énergie de Maier-Saupe décrivant la partie nématique.

Nous avons considéré les conditions suivantes : $N_I = 1$ (en supposant que toutes les unités occupent le même volume de référence), $T_{NI} = 60^\circ\text{C}$, $T = 42^\circ\text{C}$, $A = -0.2$, $B = 235$, $\varphi_0 = 1$ et $f = 3$, pour $N_c = 10, 15, 20, 35$ et 100 (de haut en bas respectivement).

La figure (II. 9. a) représente les courbes d'énergie à la température $T_{NI} = 60^\circ\text{C}$ et pour $N_c = 10, 15, 20, 35$ et 100 .

La figure (II. 9. b) représente un agrandissement de la contribution nématique au voisinage de $\varphi_1 = 1$ où les effets relatifs de l'énergie nématique sont mis en évidence. Cet intervalle nématique est très réduit.

La forme des courbes d'énergie est la même quelque soit l'architecture du polymère, linéaire ou réticulé. Mais il en résulte par contre des propriétés totalement différentes puisque nous n'avons pas de triple tangente pour aucune température et aucun réseau dense donnés. Le mélange devient instable au fur et à mesure où nous approchons de $\varphi_1 = 1$ et ceci pour différentes valeurs de N_c .

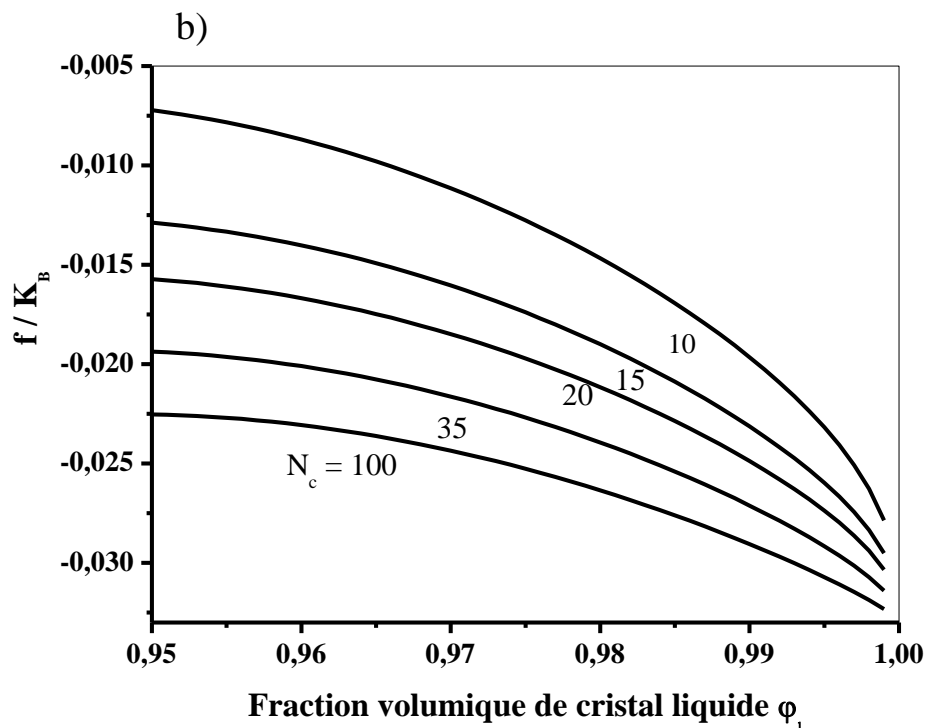
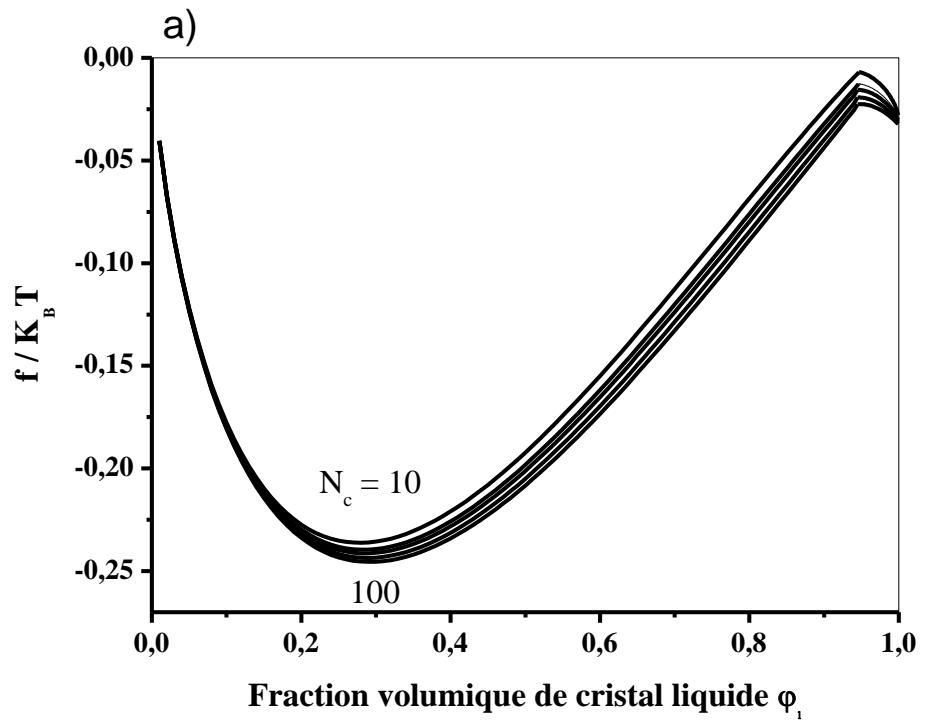


Figure II. 9 : a) Variation de l'énergie en fonction de la fraction volumique du cristal liquide pour le système polymère réticulé/CL à $T = 42^{\circ}\text{C}$.

b) Les courbes d'énergie libre au voisinage du $\phi_1 = 1$.

Le domaine où la phase isotrope seule s'élargit alors que le domaine biphasique (N+I) se rétrécit ; il n'existe pas de phase nématique pour $\varphi_I < 1$.

De plus, les courbes d'énergie n'admettent pas de minimum près de $\varphi_I = 1$ et ne montrent pas de changement de pente indiquant l'absence de la branche spinodale (N+I). Ceci est dû à l'absence de la phase riche en CL près de la phase pure en CL.

Ce point sera plus développé dans la discussion des diagrammes de phases dans la section suivante.

II. 1. Binodales des diagrammes de phases :

L'équilibre entre deux phases de coexistence est normalement déterminé par l'égalité des potentiels chimiques entre les composés de deux phases.

Pour le système de 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 (càd, $\varphi_2^{(\beta)} = 0, \mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} = 0$).

Le gonflement de réseau par le solvant CL peut se produire soit dans la phase nématique où $T < T_{NI}$ ($\varphi_I > \varphi_{NI}$), soit dans la phase isotrope où $T > T_{NI}$ pour φ_I quelconque.

Le calcul des binodales dans la limite isotrope 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 le nombre de molécules n_1 et n_2 . Dans le cas isotrope, on a

$$\mu_1^{(i)} = \left(\frac{\partial \Delta F^{(i)}}{\partial n_1} \right)_{n_2}, \quad \mu_2^{(i)} = \left(\frac{\partial \Delta F^{(i)}}{\partial n_2} \right)_{n_1} \quad \text{(II-39)}$$

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

$$\mu_1^{(i)} = f^{(i)} - \varphi_2 \frac{df^{(i)}}{d\varphi_2} \quad \text{(II-40)}$$

$$\mu_2^{(i)} = f^{(i)} - \varphi_1 \frac{df^{(i)}}{d\varphi_1} \quad (\text{II-41})$$

Alors l'équation finale qui fournit la définition de la binodale dans la partie isotrope est la suivante :

$$T^{-1} = -\frac{A}{B} - \frac{\varphi_0^{2/3}}{BN_c \varphi_2} \left[\alpha \varphi_2^{2/3} - \frac{3\varphi_2^{1/3}}{f} (1 - \varphi_2^{2/3}) \right] + \frac{\beta}{B\varphi_2 N_c} (1 + \ln \varphi_2) - \frac{1}{B\varphi_2^2} \left(\frac{\varphi_2 + \ln \varphi_1}{N_1} \right) \quad (\text{II-42})$$

L'équation (II. 42) est plus simple que dans le cas des chaînes linéaires où nous devons résoudre numériquement deux équations à deux inconnues.

Au dessous de T_{NI} 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 [77, 121, 127].

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} \quad \text{avec} \quad \varphi_1^{(\beta)} = 1 \quad (\text{II-43})$$

Par conséquent ;

$$\frac{-1}{3\varphi_2^3} \left\{ \frac{\varphi_2}{N_c} \left(\frac{3\alpha\varphi_0^{2/3}}{2} \left(\varphi_2^{-2/3} - 1 \right) + \beta \text{Log} \varphi_2 - \varphi_0^{2/3} \left(\frac{\alpha}{2} \left(\varphi_0^{-2/3} - 3 \right) + \frac{3\varphi_2^{1/3}}{f} \left(1 - \varphi_2^{2/3} \right) \right) - \beta (1 - \text{Log} \varphi_2) \right) \right\} \quad (\text{II-44})$$

$$+ \frac{-1}{3\varphi_2^3} \left(\frac{\varphi_2 + \text{Log} \varphi_1}{N_1} \right) + \chi = \ln Z - \frac{\nu S^2 \varphi_1^2}{2}$$

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

$$\varphi_1^{(\alpha)} + \varphi_2^{(\alpha)} = 1 \quad (\text{II-45})$$

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

$$\varphi_1^{(\beta)} = 1 \quad \text{et} \quad \varphi_2^{(\beta)} = 0 \quad (\text{II-46})$$

$\varphi_2^{(\beta)} = 0$ 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).

La résolution de l'équation (II. 42) fournit la composition du CL $\varphi_1^{(\alpha)}$ dans la phase isotrope. Ces résultats sont illustrés par la figure (II. 10) qui représente les binodales pour quelques valeurs de N_c . Les points en tirets correspondent à l'extension des binodales isotrope au dessous de la T_{NI} .

Ce diagramme de phases est composé de trois parties, à gauche de la binodale se trouve une seule phase isotrope (I). Nous remarquons que cette région devient plus large lorsque N_c augmente puisque le réseau devient plus lâche et offre plus d'espace pour que les molécules de CL se déplacent.

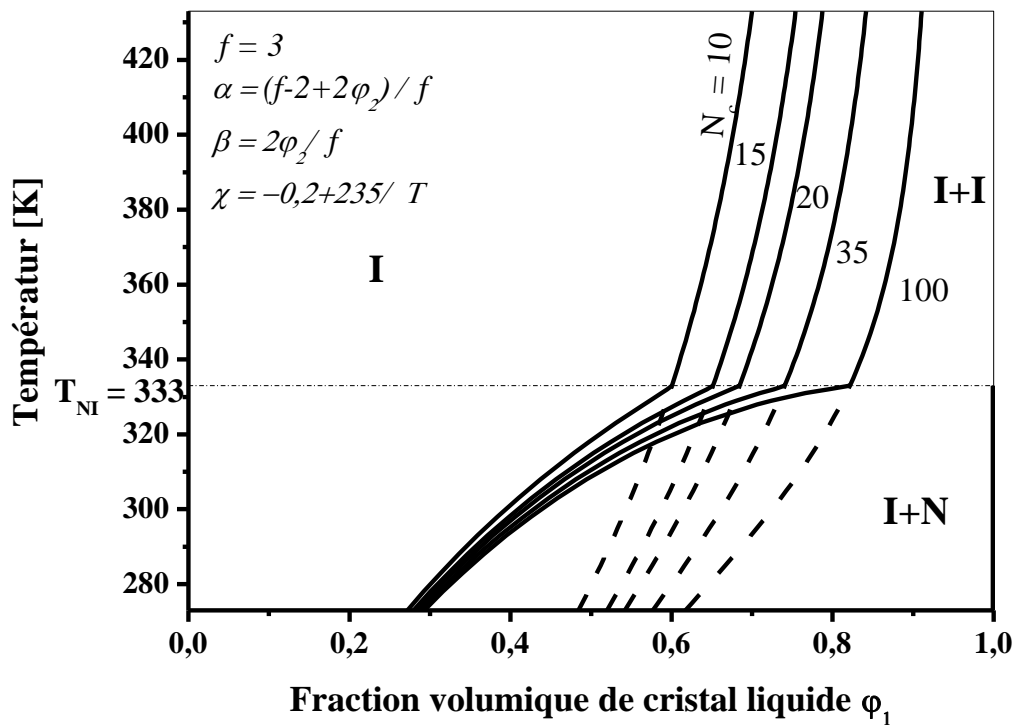


Figure II. 10: Diagramme de phase du système polymère réticulé/CL donné pour différentes valeurs de N_c .

A droite de la binodale, et au dessus de la T_{NI} , la région est biphasique où le polymère et le CL coexistent à l'état isotrope (I+I).

Au fur et à mesure que N_c augmente, cette région diminue car l'incompatibilité entre les deux systèmes diminue. La troisième partie du diagramme de phases est délimitée en haut par la droite $T = T_{NI}$, à gauche par la binodale et à droite par l'axe $\phi_I = 1$. Elle est caractérisée par un équilibre entre le réseau gonflé et la phase nématique du CL pur (I+N). Cette région est à peine sensible à la variation de N_c .

Lorsque le mélange devient riche en CL, il y a une séparation de phases. Cependant, il existe une différence considérable entre le polymère linéaire et le polymère réticulé. Dans le premier cas, au-dessus de T_{NI} , la phase isotrope existe pour n'importe quelle composition en CL. Alors que pour le polymère réticulé, il existe toujours un intervalle de composition où le mélange montre deux phases.

Par ailleurs le réseau possède un gonflement limite au-delà duquel une phase de cristal liquide pur se forme. Cette saturation dépend bien sûr de N_c mais aussi de la température. À basse température et très rapidement dès que la concentration du CL atteint la limite de miscibilité, il y a séparation de phases et formation d'une phase pure de cristal liquide.

À mesure que la température augmente, la limite de miscibilité augmente. Si le taux de réticulation est faible (grande valeur de N_c), la limite de miscibilité peut être atteinte à des valeurs de ϕ_I proche de 1. À haute température, il y a un taux de gonflement élevé par suite de la compatibilité accrue des deux constituants. À fort taux de réticulation (N_c faible), la limite de miscibilité augmente beaucoup plus lentement à mesure que la température augmente. Ces aspects sont bien illustrés sur les diagrammes de phases de la figure (II. 10).

Une différence remarquable dans les diagrammes de phases entre les mélanges de polymère/CL où le polymère est linéaire ou réticulé apparaît sur les courbes spinodales et particulièrement les branches nématiques qui sont superposées avec l'axe $\phi_I = 1$

II. 2. Spinodales des diagrammes de phases :

La transition de la région métastable à la région instable est donnée par l'équation des spinodales obtenues en annulant la dérivée seconde de l'énergie libre :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_2^2} = 0 \quad (\text{II-47})$$

Par conséquent,

$$T^{-1} = -\frac{A}{B} + \frac{1}{2B} \left\{ \frac{1}{N_1 \varphi_1} - \frac{\varphi_0^{2/3}}{N_c \varphi_2^{5/3}} \left[\frac{\alpha}{3} + \beta \left(3\varphi_2^{2/3} + 1 \right) \right] + \frac{\beta}{N_c \varphi_2} \left[3 + 2\ln(1 - \varphi_1) \right] \right\} - \nu S \left[S + \varphi_1 \frac{dS}{d\varphi_1} \right] \quad (\text{II-48})$$

La figure (II. 11) représente les spinodales du mélange considéré polymère réticulé/CL pour les même valeurs de N_c considéré précédemment dans les binodales.

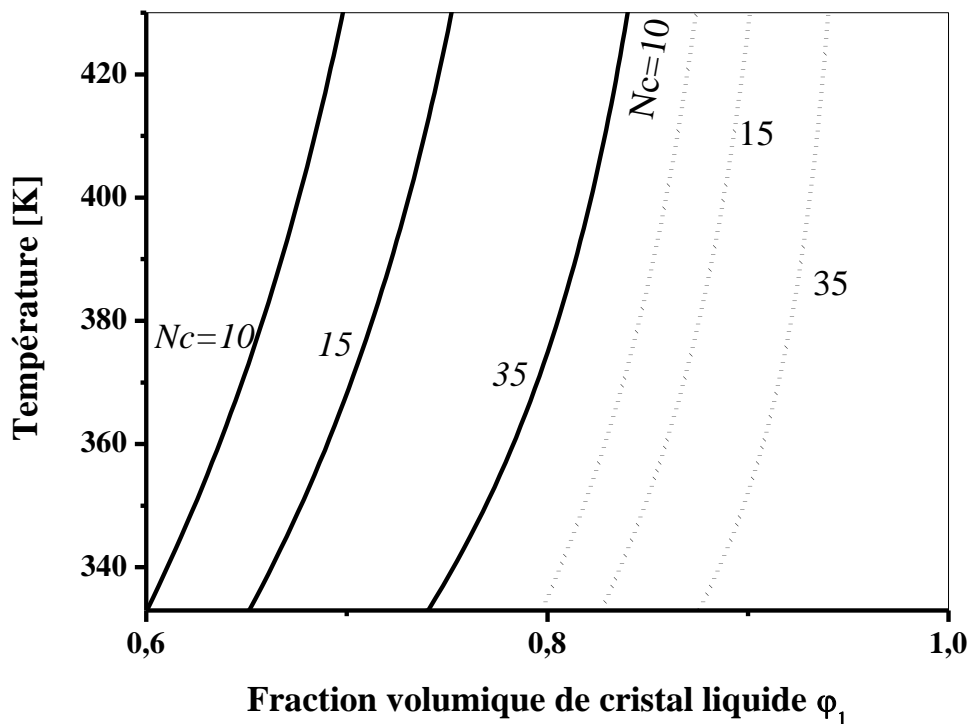


Figure II. 11: Courbes spinodales en pointés pour le mélange polymère réticulé/CL donné pour différentes valeurs de N_c .

L'absence des branches nématiques s'explique par le terme élastique présent dans les réseaux (absent pour le polymère linéaire). Seules les spinodales isotropes peuvent

apparaître, sans tenir compte de l'ordre nématique, l'équation de la spinodale au dessus de la T_{NI} est donné par :

$$T^{-1} = -\frac{A}{B} + \frac{1}{2B} \left\{ \frac{1}{N_1 \varphi_1} - \frac{\varphi_0^{2/3}}{N_c \varphi_2^{5/3}} \left[\frac{\alpha}{3} + \beta \left(3\varphi_2^{2/3} + 1 \right) \right] + \frac{\beta}{N_c \varphi_2} \left[3 + 2\ln(1 - \varphi_1) \right] \right\} \quad (\text{II-49})$$

III. Influence de certains paramètres sur le diagramme de phases :

III. 1. Influence de N_c :

La longueur de segment entre les points réticulés, N_c est une mesure de densité de réticulation concernant l'élasticité d'un réseau de polymère. Il est intéressant d'examiner son influence sur la miscibilité dans le cas d'un mélange de polymère réticulé et d'un cristal liquide.

Cette étude a déjà été montrée dans le paragraphe précédent. Par ailleurs, nous

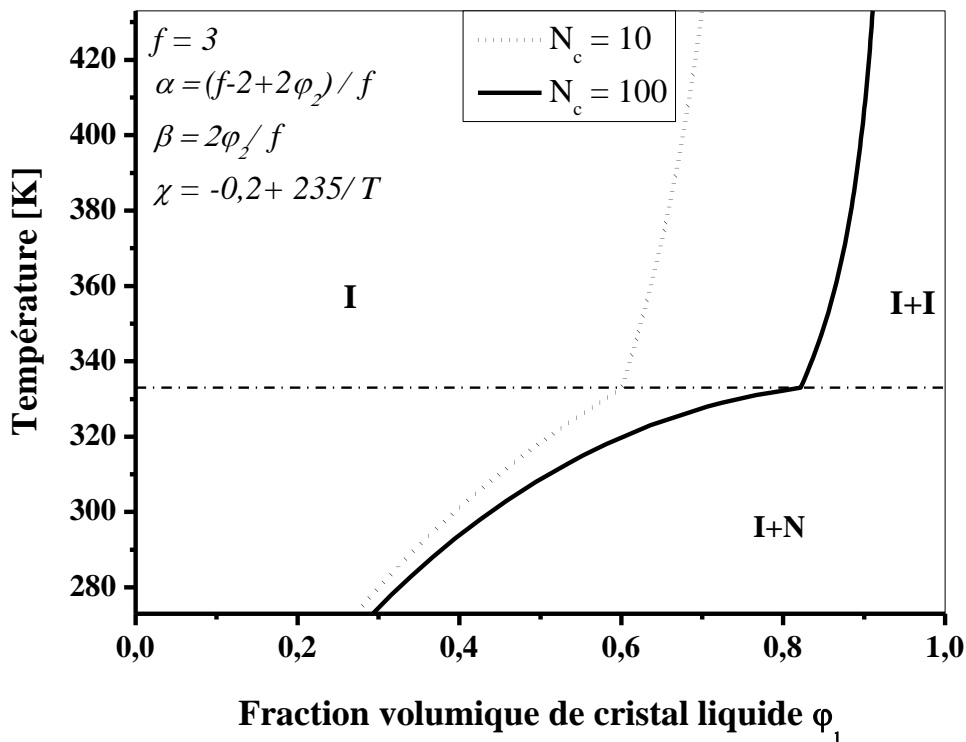


Figure II. 12 : L'influence de N_c sur le diagramme de phases pour $\chi = -0.2 + 235/T$.

présentons juste les binodales pour $N_c = 10$ et $N_c = 100$ (Figure II. 12).

La figure II. 12 illustre l'influence de N_c sur le digramme de phases. Trois régions peuvent être identifiées dans l'ordre décroissant de la température, c.-à-d., gel (I) isotrope ou réseau gonflé, réseau isotrope + le solvant isotrope (I+I), et réseau isotrope + le solvant nématique (I+N). 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 s'élargit avec l'augmentation de N_c , et la région solvant isotrope + réseau isotrope (I+I) devient plus petite

Une autre observation intéressante dans la figure est que la transition I+I est plus sensible aux changements de N_c que la région I+N.

III. 2. L'influence de la fonctionnalité f :

On peut également prévoir que le comportement des mélanges du CL nématique et du polymère réticulé à chaînes flexible dépendrait de la fonctionnalité f ou de la topologie de réseau parce de fortes valeurs de f correspondent à un réseau

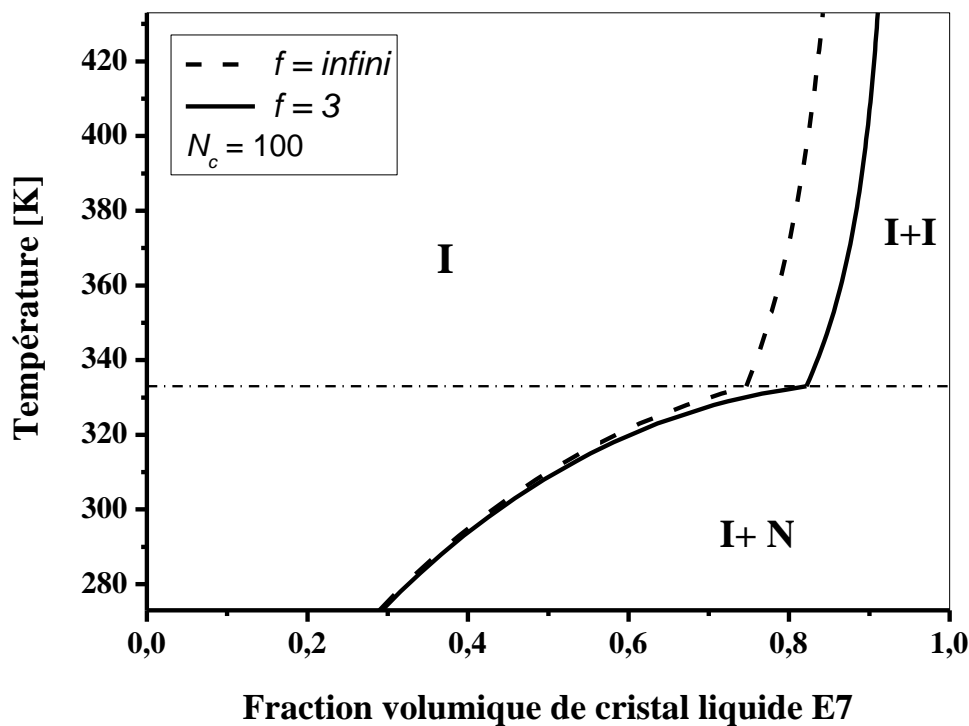


Figure II. 13 : Binodales des mélanges polymère réticulé/CL pour deux les cas :

- a) $f = 3$,
- b) $f = \infty$.

serré ou dense, tandis que des faibles valeurs à un réseau lâche.

La figure II. 13 illustre les binodales calculées pour $f = 3$ en comparaison avec ceux pour $f = \infty$ avec $N_c=100$. Dans les deux cas où $\chi = -0.2+235/T$ et α et β est en fonction de f et φ_2 .

Au dessus de la T_{NI} , le réseau lâche est plus gonflé par le solvant CL dans les régions isotropes que le réseau dense. Ceci est attribué au fait que sa fonctionnalité est faible.

Qualitativement parlant, l'effet de f sur les diagrammes de phases montre une tendance semblable à celle de N_c . Ceci devrait être prévu puisque les deux effets sont complémentaires. Cependant, les effets de f sur un réseau ayant un N_c fixe 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. Au-dessous de la T_{NI} , les effets de N_c et f ne montrent aucune différence significative.

III. 3. Influence de φ_0 :

Pour mieux comprendre l'influence de φ_0 sur les diagrammes de phases nous avons tracé les binodales pour $N_c = 10$ et $N_c = 100$ (figure II.14).

En effet, la figure II. 14 représente les diagrammes de phases pour une forte et faible densité ($N_c=10,100$). Nous remarquons que la nature des diagrammes des phases ne change pas quelque soit la valeur prise de φ_0 .

Ainsi, au dessous de la T_{NI} nous observons une légère variation pour le réseau dense ($N_c=10$) alors que dans le cas du réseau lâche ($N_c=100$) la zone (I+N) reste identique pour les trois courbes de coexistence. Par contre, au dessus de la T_{NI} le domaine de miscibilité s'élargit de $\varphi_0 = 1$ à $\varphi_0 = 0.5$ pour les deux réseaux. Dans le cas où le réseau est formé en présence du CL et le monomère ($\varphi_0 = \varphi_2$), le mélange devient plus compatible.

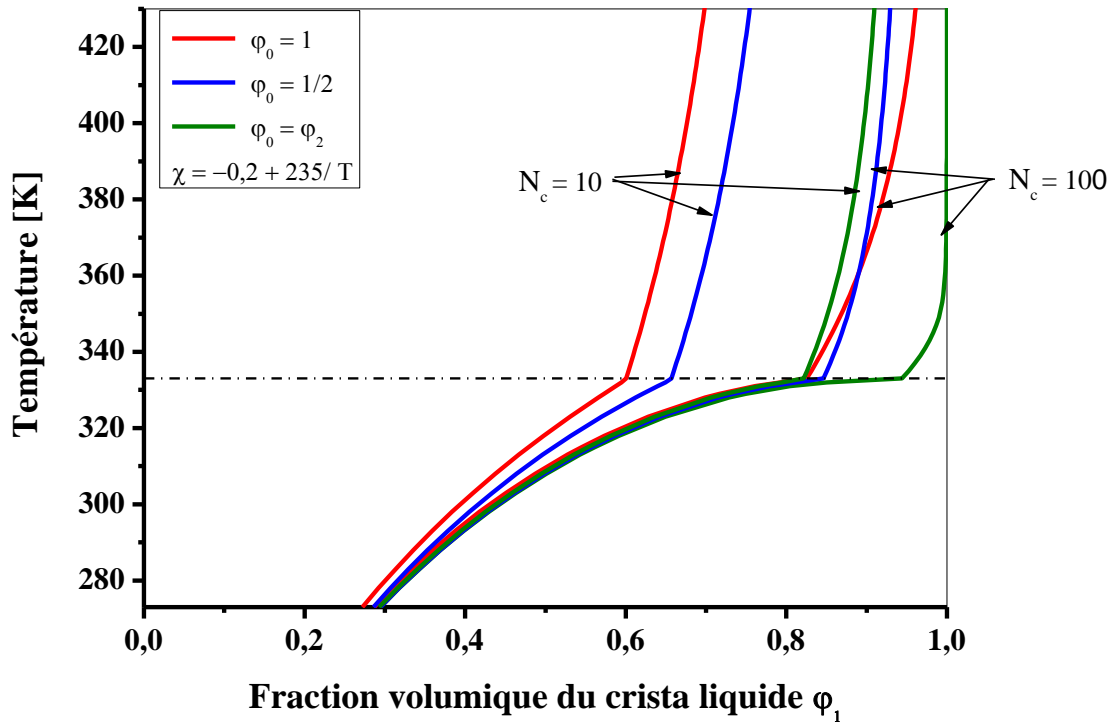


Figure II. 14: Diagrammes de phases pour des fortes et des faibles densité ($N_c=10$ et 100) et différentes valeurs de ϕ_0 pour $\chi = -0.2 + 235/T$,

III. 4. L'influence des paramètres d'élasticité α et β :

Sur la figure II. 15 nous avons représenté le modèle intermédiaire de Pétrovic et les deux autres modèles extrêmes, celui du réseau affine et celui du réseau fantôme. Au dessus de la T_M , le domaine biphasique (I+I) se rétrécit dans le cas du réseau intermédiaire si on le compare avec les deux autres modèles. Par contre la région au dessous de la T_M reste identique pour les trois modèles.

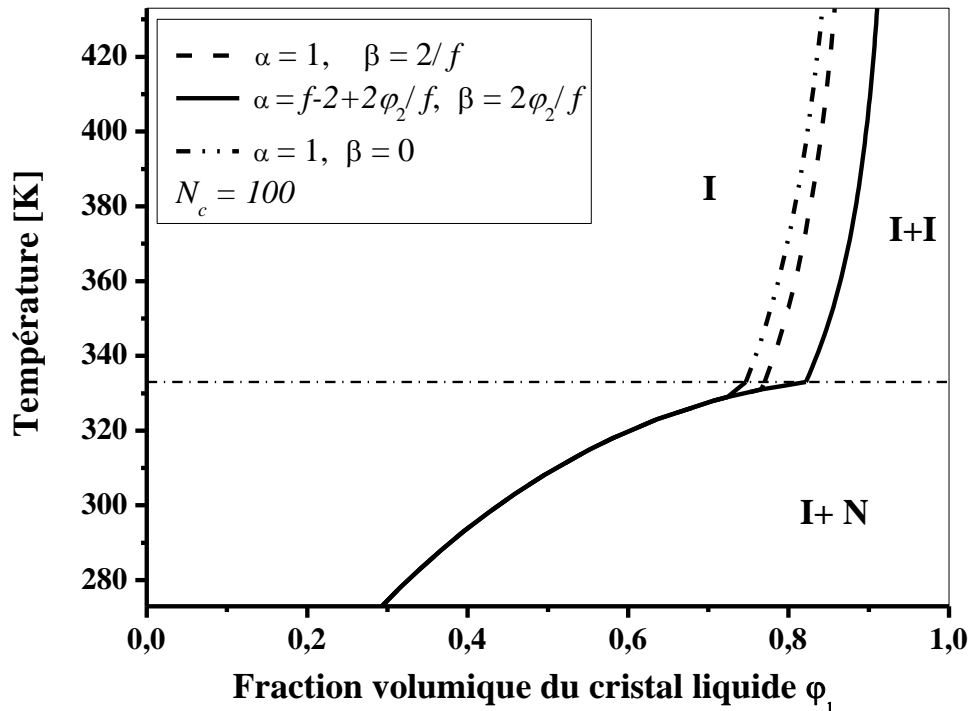


Figure II. 15: L'influence des paramètres d'élasticité sur le comportement de diagramme de phases pour $\chi = -0.2 + 235/T$.

III. 5. L'influence de paramètre d'interaction χ :

Dans le cas actuel, nous avons traité quelques exemples des diagrammes de phases en prenant χ en fonction de la température et en fonction de la concentration du polymère pour différentes valeurs de φ_0 en $N_c = 10$ et 100 .

La figure (II. 16) représente l'influence de paramètre d'interaction sur le diagramme de phases pour des faibles et des fortes densités et différentes valeurs de φ_0 pour $\chi = -0.2 + 235/T$ et $\chi = (-0.2 + 235/T) + 0.3\varphi_2 + 0.04\varphi_2^2$.

Généralement, le choix du φ_0 n'influe pas sur la nature des diagrammes de phases mais la zone de miscibilité augmente lorsque le paramètre d'interaction est fonction de la température et de la fraction volumique.

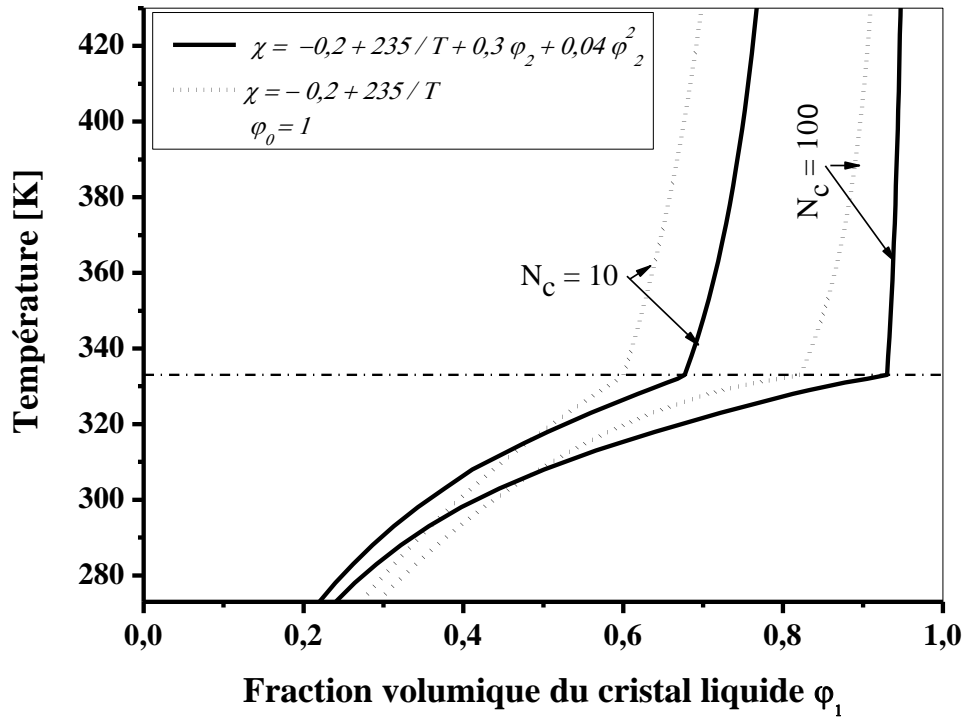


Figure II. 16: Comparaison des diagrammes de phases de faible et forte densité pour $\chi = f(T)$ et $\chi = f(T, \phi)$ à $\phi_0 = 1$.

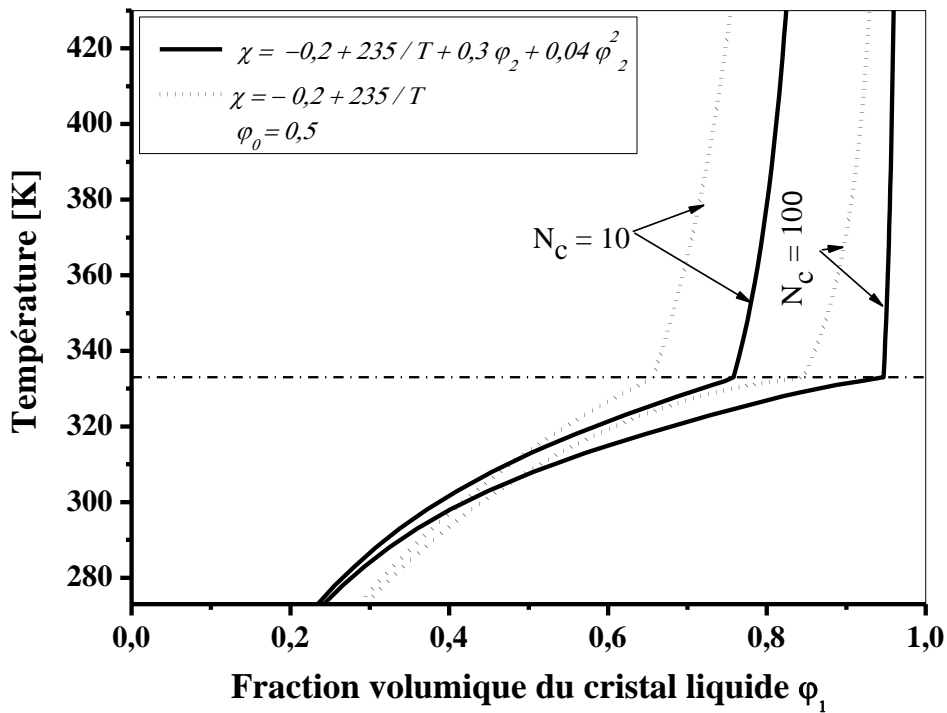


Figure II. 17: Comparaison des diagrammes de phases de faible et forte densité pour $\chi = f(T)$ et $\chi = f(T, \phi)$ à $\phi_0 = 0.5$.

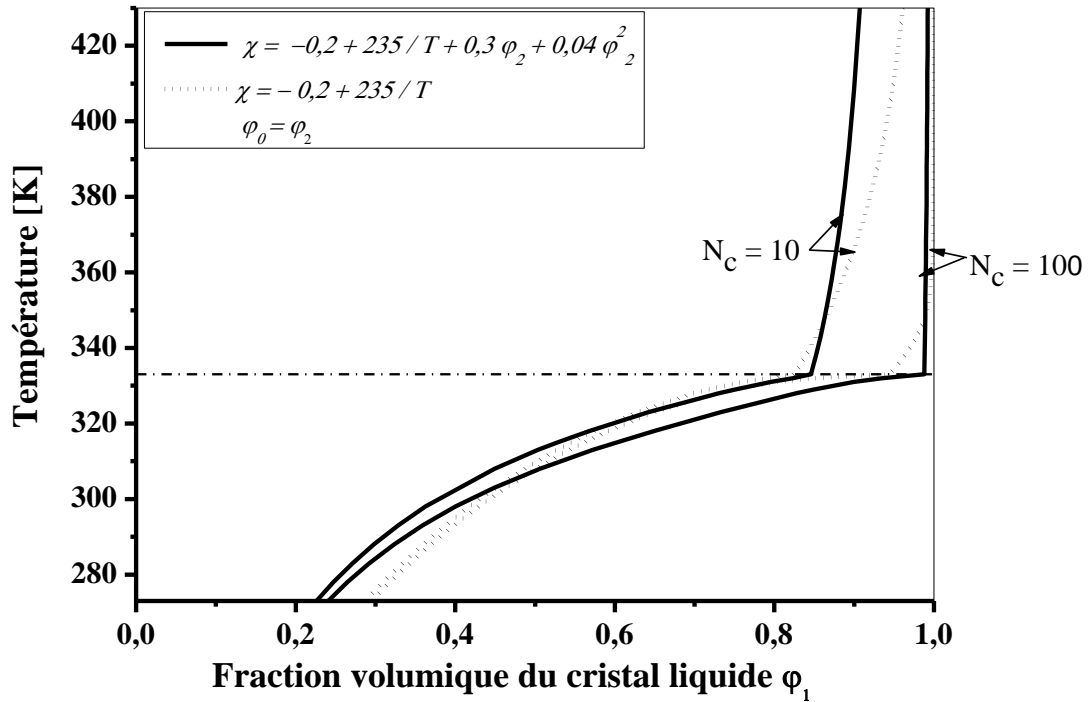


Figure II. 18: Comparaison des diagrammes de phases de faible et forte densité pour $\chi = f(T)$ et $\chi = f(T, \varphi)$ à $\varphi_0 = \varphi_2$.

VI. Conclusions :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés des mélanges de polymère et de cristal liquide nématique. Nous avons donné une application simple des diagrammes de phases pour les polymères linéaires, comme une introduction aux polymères réticulés, ainsi nous avons considéré l'influence de la température et les effets des forces isotrope et nématique. Nous avons constaté qu'à un paramètre d'interaction χ constant, il y a un effet sur l'énergie nématique car chaque température considérée correspond à un paramètre d'ordre nématique différent par contre la phase isotrope reste la même puisque l'énergie isotrope $f^{(i)}$ est constante.

En baissant la température, nous observons une augmentation de la force d'interaction nématique qui rend la zone nématique-isotrope plus large conduisant à une diminution de miscibilité. D'autre part, l'augmentation du paramètre d'interaction χ de Flory-Huggins en maintenant la température constante ($T = 42^\circ\text{C}$) rend la lacune

de miscibilité plus large alors que la phase nématique ne change pas d'une façon significative.

Dans le cas des mélange des polymères réticulés/CL, nous avons remarqué que la nature du diagramme de phases change effectivement à cause de la présence des forces élastiques dans le réseau. L'énergie libre en fonction de la composition n'a montré qu'un minimum pour chaque température.

Dans ce cas, le réseau est considéré comme une seule grande molécule où nous avons l'équilibre entre un réseau gonflé avec une phase liquide et une phase nématique pure au dessous de la température T_{NI} .

La binodale est obtenue en égalisant le potentiel chimique du cristal liquide à zéro car le polymère n'est pas présent dans la phase du cristal liquide pur. La prolongation spinodale de la région instable admet seulement une branche isotrope, alors que dans le cas des systèmes de polymères linéaires, l'équation spinodale n'admet pas une solution pour la composition en CL au-dessus de φ_{NI} , impliquant l'absence de la branche nématique du diagramme.

Ainsi, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur le diagramme de phases, comme le nombre moyen de monomères entre deux points de réticulations consécutives N_c , la fraction volumique de polymère formé en réticulation φ_0 , dont pour ces deux cas nous avons remarqué que la zone de miscibilité s'élargit en augmentant N_c et en diminuant φ_0 . Aussi l'influence des paramètres d'élasticités α et β , qui dépendent du modèle choisi, le paramètre d'interaction isotrope de Flory-Huggins χ et la fonctionnalité du polymère f ont été étudiés.

Généralement, une légère différence est notée au dessous de la T_{NI} . Par contre la région de miscibilité augmente quand le modèle choisi est intermédiaire, quand f diminue et quand le paramètre d'interaction χ est fonction juste de la température. Cette étude a permis de faire le choix de certains paramètres (N_c , f , α , β , χ) pour ajuster les diagrammes de phases expérimentaux à la base de la théorie.

Dans la suite de ce chapitre, nous essayerons d'analyser les diagrammes de phases expérimentaux qui ont été réalisés au laboratoire de recherche à Lille, par R. Vendamme [23].