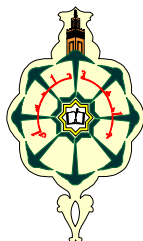


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID DE TLEMCCEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE RECHERCHE  
SUR LES MACROMOLECULES



# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR EN PHYSIQUE**  
Spécialité: *Physique Des Polymères*

Par

**Mme Fatima AILAS née SEMDANI**

Sur le Thème

***Elaboration et caractérisation des matériaux à base de  
polymères et des cristaux liquides.***

***Modélisation des diagrammes de phases.***

**Soutenue publiquement le 2014, devant le jury composée de :**

Présidente  
Directrice de Thèse  
Co-Directeur de Thèse  
Examineurs

Pr. **Latifa NEGADI**  
Pr. **Lamia BEDJAOUI-ALACHAHER**  
Pr. **Ulrich MASCHKE**  
Pr. **Majda RAHAL-SEKKAL**  
Pr. **Farid RIAHI**  
Pr. **Tewfik BOUCHAOUR**

(Univ. Tlemcen)  
(Univ. Tlemcen)  
(Univ. Lille1)  
(Univ. Sidi Bel Abbes)  
(Univ. Sétif)  
(Univ. Tlemcen)

# *Remerciements*

## **Remerciements**

*Le travail présenté dans cette thèse entre dans le cadre du projet Tassili (CMEP12MDU858) et a été réalisé au laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), sous la direction de Madame **Lamia BEDJAOUI-ALACHAHER**, Professeur à l'université de Tlemcen, à qui j'adresse mes sincères remerciements pour m'avoir permis de faire cette thèse sous sa direction et pour la multitude de conseils avisés qu'elle m'a distillée au cours des quatre années de travail. Mais je retiens aussi les discussions agréables que nous avons pu avoir, échappant furtivement à la science pour fréquemment aboutir au domaine PDLC.*

*Le travail de cette thèse a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille, dont je voudrais remercier, Monsieur **Ulrich MASCHKE**, de m'y avoir accueillie et d'accepter de co-encadrer cette thèse de façon très professionnelle. Je le remercie pour son aide, pour son soutien ainsi que pour les conseils précieux qu'il m'a donné au cours de mes stages, que j'ai pu apprécier et mettre à profit.*

*Le jury de ma thèse est présidé par Mademoiselle **Latifa NEGADI**, Professeur à l'université de Tlemcen, à qui j'adresse ma profonde reconnaissance.*

*Je remercie Madame **Majda RAHAL-SEKKAL**, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Je désire exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur **Farid RIAHI**, professeur à l'université de Sétif, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.*

*Je veux également associer à ces remerciements Monsieur **Tewfik BOUCHAOUR**, professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Ce travail aurait été impossible sans l'apprentissage d'un certain nombre de techniques. Pour cela, je remercie toutes les personnes qui m'ont guidée avec une patience et une gentillesse remarquables pour la réalisation de travaux expérimentaux et surtout Christophe BEYENS qui m'a épaulée tout le long du déroulement mes stages à Lille.*

*Je voudrais également remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées de près ou de loin pendant ces quatre années et qui ont contribué à cette riche expérience qu'est la thèse.*

*Mes derniers remerciements vont enfin à ma famille surtout à mon mari et mes parents qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleurs conditions, qui m'ont soutenu et encouragée. Mes remerciements s'adressent également à ma grand-mère, mes oncles et mes tantes pour leur soutien, leur conseil et leur sympathie durant toute la durée de mes stages et bien sur sans oublier mes beaux parents, mes frères, mes sœurs, mes beaux frères et sœurs. C'est à eux que je dédie ce travail.*

# *Sommaire*

<b>Remerciements</b> .....	<b>1</b>
<b>Sommaire</b> .....	<b>3</b>
<b>Liste de figures</b> .....	<b>8</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>17</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>18</b>

*Chapitre I : Concepts généraux sur les cristaux liquides, les polymères et les PDLC.*

I. Les cristaux liquides .....	<b>21</b>
I.1. Historique .....	<b>21</b>
I.2. Définition .....	<b>22</b>
I.3. Catégories de cristal liquide .....	<b>23</b>
I.3.1. Les thermotropes .....	<b>23</b>
I.3.2. Les lyotropes .....	<b>24</b>
I.4. Les phases du cristal liquide .....	<b>24</b>
I.4.1. La phase nématique .....	<b>24</b>
I.4.2. La phase smectique .....	<b>25</b>
I.4.3. Les phases chirales .....	<b>26</b>
I.4.3.a. La mésophase smectique C chirale ( $S^*_C$ ) .....	<b>26</b>
I.4.3.b. La phase cholestérique ( $N^*$ ) .....	<b>26</b>
I.5. Les caractéristiques physiques des mésophases .....	<b>27</b>
I.5.1. L'anisotropie diélectrique .....	<b>27</b>
I.5.2. La biréfringence d'un nématique .....	<b>28</b>
I.6. Les applications des cristaux liquides .....	<b>30</b>
II. Les polymères .....	<b>31</b>
II.1. La fonctionnalité .....	<b>32</b>
II.2. Le point de vue thermique .....	<b>32</b>
II.2.1. Les thermoplastiques .....	<b>33</b>
II.2.2. Les thermodurcissables .....	<b>33</b>
II.2.3. Les élastomères .....	<b>33</b>

II.3. Les applications des polymères.....	34
III. Les réseaux de polymères .....	34
IV. Les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC) .....	35
IV.1. Elaboration des matériaux PDLC .....	38
IV.1.1. L'encapsulation .....	38
IV.1.2. La séparation de phase.....	38
IV.1.2.a. Séparation de phases induite par polymérisation PIPS.....	39
IV.1.2.b. Séparation de phases induite par la température TIPS .....	39
IV.1.2.c. Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS .....	40
IV.2. Configurations des gouttelettes CL .....	41
IV.3. Applications des PDLC .....	42
IV.3.1. La visualisation.....	42
IV.3.2. Le vitrage à opacité variable.....	43

## ***Chapitre II : Elaboration des matériaux et méthodes de caractérisation***

I. Matériaux.....	44
I.1. Cristaux liquides .....	44
I.2. Présentation des polymères utilisés .....	46
I.2.1. Les polysiloxanes linéaires.....	46
I.2.2. Le polystyrène linéaire .....	46
I.2.3. Le polystyrène deutérié linéaire .....	47
I.2.4. Le poly(n-butyl-acrylate) réticule.....	48
II. Elaboration des composites polymère/cristal liquide.....	49
III. Méthodes de caractérisations .....	49
III.1. Chromatographie par perméation de gel .....	49
III.2. Analyse par spectroscopie Infra rouge (FTIR) .....	52
III.2.1. La description des spectres des polysiloxanes .....	53
III.2.1. La description des spectres des cristaux liquides.....	54
III.3. Analyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	56

III.3.1. Les spectres RMN des polymères.....	57
III.3.2. Les spectres RMN du cristal liquide .....	59
III.4. Analyse thermogravimétrique ATG .....	59
III.4.1. La stabilité thermique des polymères .....	60
III.4.2. La stabilité thermique des cristaux liquides.....	62
III.5. Microscope optique à lumière polarisée (MOP).....	63
III.6. Caractérisation par Analyse Enthalpique Différentiel (DSC).....	65
VI. Conclusion .....	66

***Chapitre III : Etude du diagramme de phases du système polysiloxane/CL préparés par le mode TIPS***

I. Etude de la morphologie.....	68
I.1. Variation de la morphologie en fonction de la composition .....	68
I.1.1. Les systèmes PMPS/E7 et PDMS/E7 .....	70
I.1.2. Le système PMPS/5CB .....	74
I.1.3. Le système PMPS/8CB .....	77
I.2. Variation de la morphologie en fonction de la température .....	80
II. Etude des diagrammes de phases par MOP .....	82
II.1. Transition isotrope + isotrope – isotrope .....	83
II.2. Transition nématique – isotrope .....	86
II.3. Transition smectique – nématique.....	89
II.4. Diagrammes de phases finales .....	90
II.4.1. L'effet de la masse .....	90
II.4.2. L'effet de la nature du cristal liquide .....	92
II.5. Description des diagrammes de phases .....	93
II.6. Comparaison avec d'autres systèmes .....	94
III. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	95
III.1. Système PMPS/E7 .....	97
III.1.1. Les thermogrammes.....	97
III.1.2. Les températures de transition .....	98



III.1.3. L'enthalpie libre de la transition nématique-isotrope .....	100
III.1.4. La capacité calorifique du cristal liquide à la température de la transition vitreuse .....	102
III.1.5. La fraction ségréguée du cristal liquide .....	103
III.2. Système PDMS/E7.....	106
III.2.1. Les thermogrammes .....	106
III.2.2. Les température de transition vitreuse et nématique-isotrope de CL E7 .....	106
III.2.3. Les capacité calorifique du cristal liquide et l'enthalpie de transition nématique-isotrope.....	107
III.2.4. La fraction ségréguée du cristal liquide .....	108
III.3. Système PMPS/5CB .....	109
III.3.1. Les thermogrammes .....	109
III.3.2. Les températures de transition vitreuse et nématique-isotrope de CL 5CB .....	110
III.3.3. L'enthalpie et la capacité calorifique du CL de la transition nématique-isotrope.....	111
III.3.4. La fraction ségréguée du cristal liquide .....	112
IV. Conclusion .....	112

#### ***Chapitre IV : Etude théorique des composites polymère/cristal Liquide***

I. Etude théorique des diagrammes de phases .....	114
I.1. La théorie de Flory-Huggins.....	115
I.2. La théorie de Flory-Rehner.....	118
I.3. La théorie de Maier-Saupe .....	119
I.4. La théorie de Maier-Saupe-McMillan .....	123
II. Modélisation des diagrammes de phases .....	125
II.1. Mélange de polymère linéaire/Cristal liquide nématique .....	127
II.1.1. Le paramètre d'ordre nématique $S$ .....	127
II.1.2. Les énergies libres .....	130

---

II.1.3. La Construction du diagramme de phases .....	133
II.1.4. Les paramètre d'interaction .....	137
II.2. Mélange de polymère linéaire/Cristal liquide smectique .....	138
II.2.1. Les paramètres d'ordres nématique et smectique .....	138
II.2.2. Les énergies libres .....	140
II.2.3. La construction du diagramme de phase .....	142
II.2.4. Le paramètre d'interaction .....	146
II.3. Mélange de polymère réticulé/Cristal liquide (nématique et smectique) .....	147
II.3.1. La construction du diagramme de phases .....	147
II.3.2. le paramètre d'interaction .....	150
II.4. Mélange de polymère cristal liquide/Cristal liquide PCL/CL .....	150
II.4.1. Les paramètres d'ordres nématique $S_1$ et $S_2$ .....	151
II.4.2. Les énergies libres .....	152
II.4.3. La construction du diagramme de phase .....	156
III. Conclusion .....	157
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>159</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>162</b>
<b>Liste des publications .....</b>	<b>169</b>
<b>Liste des communications .....</b>	<b>170</b>

# *Liste de figures*

## LISTE DE FIGURES

Figure I.1 : Organisation des cristaux liquides .....	22
Figure I.2 : Forme bâtonnet d'un cristal liquide thermotrope .....	23
Figure I.3 : Forme discotique d'un cristal liquide thermotrope .....	24
Figure I.4 : Illustration de la phase nématique .....	25
Figure I.5 : Illustration de la phase smectique A (a) et smectique C (b) .....	26
Figure I.6 : Disposition des molécules dans la mésophase smectique C chirale .....	26
Figure I.7 : Illustration schématique de la phase cholestérique .....	27
Figure I.8 : Ellipsoïdes des indices pour deux milieux biréfringents positif et négatif .....	29
Figure I.9: Schéma général d'une cellule à cristal liquide .....	30
Figure I.10: Illustration d'une cellule de cristal liquide dispersé dans une matrice de polymère .....	37
Figure I.11: Configurations pour une gouttelette sphérique de cristal liquide .....	42
Figure II.1 : Molécules du 8CB comprenant une chaîne aliphatique de 8 carbones, deux cycles aromatiques et un groupe CN .....	44
Figure II.2 : Structure chimique du cristal liquide E7 .....	45
Figure II.3 : Structure chimique des différents polymères .....	46
Figure II.4 : Composition chimique du polystyrène (PS) .....	47
Figure II.5 : Structure chimique du polystyrène deutérié (dPS) .....	17
Figure II.6 : Matériaux précurseurs contenus dans une solution photo réactive en vue de la synthèse de réseau isotrope de polyABu .....	48
Figure II.7 : Mécanisme de la séparation dans la colonne GPC .....	50
Figure II.8 : Dispositif schématique d'un appareil GPC .....	50
Figure II.9 : Courbe d'étalonnage donnée par l'équation polynomiale .....	51
Figure II.10 : Schéma de principe de FTIR-ATR .....	53
Figure II.11 : Spectre FTIR-ATR du PDMS .....	54
Figure II.12 : Spectre FTIR-ATR du PMPS .....	54

Figure II.13: Spectre FTIR-ATR du cristal liquide E7 .....	55
Figure II.14: Spectre FTIR-ATR du cristal liquide 5CB .....	55
Figure II.15 : Photo de résonance magnétique nucléaire.....	57
Figure II.16: Spectre RMN du proton pour le PDMS .....	58
Figure II.17 : Spectre RMN du proton pour le PMPS .....	58
Figure II.18 : Spectre RMN du proton pour le CL 5CB .....	59
Figure II.19: Thermogrammes ATG de PDMS5300 .....	60
Figure II.20: Thermogrammes ATG de PMPS9600.....	61
Figure II.21: Thermogrammes ATG de PMPS70900.....	61
Figure II.22: Thermogrammes ATG de CL E7 pur .....	62
Figure II.23: Thermogrammes ATG de CL 5CB pur .....	63
Figure II.24: Schéma du microscope optique à lumière polarisé .....	64
Figure II.25: Variation de la température appliquée durant les mesures au MOP .....	64
Figure II.26: Dispositif de mesure pour l'analyse enthalpique différentielle...	65
Figure II.27: Cycle thermique appliqué en DSC .....	66
Figure III.1 : Photos MOP du E7 pur (a) et 5CB pur (b) montrant une structure nématique (P/A croisés).....	69
Figure III.2 : Photos MOP du 8CB pur (a) : montre la phase smectique et (b) : la phase nématique une structure nématique (P/A croisés) .....	69
Figure III. 3 : Morphologie des échantillons de PMPS9600/ E7 à différentes concentrations observée au MOP à une température de 20°C, à l'état N+I et 70°C à l'état I-I (grossissement 10x) .....	71
Figure III.4 : Morphologie des échantillons de PMPS70900/E7à différentes concentrations observée au MOP à une température de 20°C, à l'état N+I et 90°C à l'état I-I (grossissement 10x) .....	72
Figure III.5: Morphologie des échantillons de PDMS5300/E7à différentes concentrations observée au MOP à une température de 20°C, à l'état N+I et 90°C à l'état I-I (grossissement 20x) .....	73
Figure III.6 : Diamètre moyen des gouttelettes de CL dans les PMPS en fonction de la concentration du CL E7 à une température de 26°C .....	74

Figure III.7: Morphologie des échantillons de PMPS70900/5CB à différentes concentrations observée au MOP à une température de 25°C, à l'état N+I et 37°C à l'état I-I (grossissement 10x).....	<b>75</b>
Figure III.8 : Diamètre moyen des gouttelettes de CL dans le PMPS70900 en fonction de la concentration du CL E7 et 5CB à une température de 26°C .	<b>76</b>
Figure III.9: Morphologie des échantillons de PMPS70900/8CB à deux concentrations observée au MOP à une température de 28°C, à l'état S+I et 35°C à l'état N-I (grossissement 10x).....	<b>78</b>
Figure III.10: Morphologie des échantillons de PMPS70900/8CB à deux concentrations observée au MOP à une température de 50°C à l'état I+I (grossissement 10x).....	<b>79</b>
Figure III.11 : Diamètre moyen des gouttelettes de CL dans le PMPS70900 en fonction de la concentration du CL 8CB à une température de 35°C .....	<b>79</b>
Figure III.12: Morphologie des échantillons de PMPS70900/E7à différentes températures observée au MOP à une concentration de 60%, à 35°C (a) et 45°C (b) à l'état N+I et 70°C (c) et 80°C (d) à l'état I-I (grossissement 10x)	<b>81</b>
Figure III.13 : Diamètre moyen des gouttelettes de CL dans le PMPS/E7 en fonction de la température à une concentration constante de 40% .....	<b>81</b>
Figure III.14 : Diamètre moyen des gouttelettes de CL dans le PMPS70900/5CB en fonction de la température à une concentration constante de 50% .....	<b>82</b>
Figure III.15 : Diamètre moyen des gouttelettes de CL dans le PMPS70900/8CB en fonction de la température à une concentration constante de 40% .....	<b>82</b>
Figure III.16 : Evolution de la transition I+I vers I du mélange PMPS9600/E7 déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide).....	<b>84</b>
Figure III.17 : Evolution de la transition I+I vers I du mélange PMPS70900/E7 déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide).....	<b>84</b>

Figure III.18 : Evolution de la transition I+I vers I du mélange PDMS5300/E7 déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide) .....	<b>85</b>
Figure III.19 : Evolution de la transition I+I vers I du mélange PMPS70900/5CB déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide) .....	<b>85</b>
Figure III.20 : Evolution de la transition I+I vers I du mélange PMPS70900/8CB déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide) .....	<b>86</b>
Figure III.21 : Evolution de la transition nématique vers isotrope du mélange PMPS9600/E7 déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide) .....	<b>87</b>
Figure III.22 : Evolution de la transition nématique vers isotrope du mélange PMPS70900/E7 déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide) .....	<b>87</b>
Figure III.23 : Evolution de la transition nématique vers isotrope du mélange PDMS5300/E7 déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide) .....	<b>88</b>
Figure III.24 : Evolution de la transition nématique vers isotrope du mélange PMPS70900/5CB déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide) .....	<b>88</b>
Figure III.25 : Evolution de la transition nématique vers isotrope du mélange PMPS70900/8CB déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide) .....	<b>89</b>
Figure III.26 : Evolution de la transition smectique vers nématique du mélange PMPS70900/8CB déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide) .....	<b>89</b>
Figure III.27: Diagrammes de phases de système PMPS9600/E7 obtenue par la MOP .....	<b>91</b>
Figure III.28: Diagrammes de phases de système PMPS70900/E7 obtenue par la MOP .....	<b>91</b>

Figure III.29: Diagrammes de phases de système PDMS5300/E7 obtenue par la MOP .....	<b>92</b>
Figure III.30: Diagrammes de phases de système PMPS70900/5CB obtenue par la MOP .....	<b>93</b>
Figure III.31: Diagrammes de phases de système PMPS70900/8CB obtenue par la MOP .....	<b>93</b>
Figure III.32: Diagrammes de phases de système PMPS9600/E7 et PMPS70900/E7 obtenue par la MOP .....	<b>95</b>
Figure III.33: Diagrammes de phases de système PS44000/8CB, dPS59000/8CB et PMPS70900/8CB obtenue par le MOP.....	<b>95</b>
Figure III.34 : Thermogrammes DSC obtenus pour le PMPS9600 et PMPS70900 .....	<b>96</b>
Figure III.35 : Série de thermogrammes des mélanges PMPS9600/E7 .....	<b>97</b>
Figure III.36: Série de thermogrammes des mélanges PMPS70900/E7 .....	<b>98</b>
Figure III.37: Variation de la température vitreuse du PMPS en fonction de la concentration .....	<b>99</b>
Figure III.38: Variation de la température vitreuse du CL E7 en fonction de la concentration .....	<b>99</b>
Figure III.39: Variation de la température de transition nématique-isotrope du CL E7 en fonction de la concentration .....	<b>101</b>
Figure III.40 : Variations de l'enthalpie du cristal liquide à la température de transition nématique-isotrope en fonction de la concentration du cristal liquide pour les systèmes PMPS9600/E7, PMPS70900/E7 et PMPS120000/E7 .....	<b>101</b>
Figure III.41: Variations de la capacité calorifique du CL E7 en fonction de la composition du CL.....	<b>103</b>
Figure III.42: Variation de la fraction du cristal liquide ségréguée à la température de transition nématique-isotrope en fonction de sa concentration pour les deux masses molaires du polymère. Les lignes continues représentent le modèle théorique .....	<b>105</b>



Figure III.43: La variation de la solubilité limite de cristal liquide E7 en fonction du poids moléculaires .....	<b>105</b>
Figure III.44: Série de thermogrammes des mélanges PDMS5300/E7 .....	<b>106</b>
Figure III.45: Variation de la température de transition nématique-isotrope et vitreuse du CL E7 en fonction de la concentration .....	<b>107</b>
Figure III.46: Variations de l'enthalpie et de la capacité calorifique du cristal liquide à la température de transition nématique-isotrope en fonction de la composition du CL .....	<b>108</b>
Figure III.47: Variation de la fraction du cristal liquide ségréguée à la température de transition nématique-isotrope en fonction de sa concentration pour le PDMS5300. La ligne continue représente le modèle théorique .....	<b>108</b>
Figure III.48: a) et b) Série de thermogrammes des mélanges PMPS70900/5CB .....	<b>109</b>
Figure III.49 : Variation de la température de transition nématique-isotrope et vitreuse du CL 5CB en fonction La concentration .....	<b>110</b>
Figure III.50: Variations de l'enthalpie et de la capacité calorifique du cristal liquide à la température de transition nématique-isotrope en fonction de la composition du CL .....	<b>111</b>
Figure III.51: Variation de la fraction du cristal liquide ségréguée à la température de transition nématique-isotrope en fonction de sa concentration pour le PMPS70900. La ligne continue représente le modèle théorique .....	<b>112</b>
Figure IV.1 : Variation du paramètre d'ordres en fonction de la température $T$ pour le système polymère linéaire/cristal liquide nématique ayant une $T_{NI} = 60.7^{\circ}\text{C}$ .....	<b>128</b>
Figure IV.2 : Variation du paramètre d'ordres en fonction de la température $T$ pour le système polymère linéaire/cristal liquide nématique ayant une $T_{NI}=35.5^{\circ}\text{C}$ .....	<b>128</b>

Figure IV.3 : Variation du paramètre d'ordre nématique $S$ en fonction de la fraction volumique $\varphi_1$ pour le système polymère/cristal liquide ayant $T_{NI} = 60.7^\circ\text{C}$ .....	<b>129</b>
Figure IV.4 : Variation du paramètre d'ordre nématique $S$ en fonction de la fraction volumique $\varphi_1$ pour le système polymère/cristal liquide ayant $T_{NI} = 35.5^\circ\text{C}$ .....	<b>129</b>
Figure IV.5: Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide $\varphi_1$ à une $T = 40^\circ\text{C}$ , pour le système PMPS9600/E7 .....	<b>130</b>
Figure IV.6: Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide $\varphi_1$ à une $T = 40^\circ\text{C}$ , pour le système PMPS70900/E7 .....	<b>131</b>
Figure IV.7: Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide $\varphi_1$ à une $T = 40^\circ\text{C}$ , pour le système PDMS5300/E7 .....	<b>131</b>
Figure IV.8: Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide $\varphi_1$ à une $T = 28^\circ\text{C}$ , pour le système PMPS70900/5CB .....	<b>132</b>
Figure IV.9 : Diagramme de phases des mélanges PMPS9600/E7 caractérisé par $N_1=1$ , $N_2=10$ , $T_{NI}=60.7^\circ\text{C}$ et $\chi = -6.56 + 2600/T$ . La ligne continue correspond à la binodale .....	<b>134</b>
Figure IV.10 : Diagramme de phases des mélanges PMPS70900/E7 caractérisé par $N_1=1$ , $N_2=71$ , $T_{NI}=60.7^\circ\text{C}$ et $\chi = -6.17 + 2600/T$ . La ligne continue correspond à la binodale .....	<b>135</b>
Figure IV.11 : Diagramme de phases des mélanges PDMS5300/E7 caractérisé par $N_1=1$ , $N_2=5$ , $T_{NI}=60.7^\circ\text{C}$ et $\chi = -11.51 + 4619/T$ . La ligne continue correspond à la binodale .....	<b>135</b>
Figure IV.12 : Diagramme de phases des mélanges PMPS70900/5CB caractérisé par $N_1=1$ , $N_2=71$ , $T_{NI}=35.5^\circ\text{C}$ et $\chi = -3.94 + 1525/T$ . La ligne continue correspond à la binodale .....	<b>136</b>

Figure IV.13 : Variation du paramètre d'interaction en fonction de $T^{-1}$ , pour les quatre systèmes PMPS9600/E7, PMPS70900/E7, PMPS70900/5CB et PDMS5300/E7.....	<b>137</b>
Figure IV.14 : Variation des paramètres d'ordres nématique $S$ et smectique $\sigma$ en fonction de la température à différentes valeurs de la fraction volumique .....	<b>139</b>
Figure IV.15 : Variation des paramètres d'ordres nématique $S$ et smectique $\sigma$ en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à différentes valeurs de températures .....	<b>140</b>
Figure IV.16 : Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à $T = 30^{\circ}\text{C}$ .....	<b>141</b>
Figure IV.17 : Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à $38^{\circ}\text{C}$ .....	<b>141</b>
Figure IV.18 : Diagramme de phases pour un mélange de polymère linéaire/ cristal liquide smectique caractérisé par : $M_w = 70900\text{g/mol}$ , $N_1=1$ , $N_2= 71$ , $\chi = -3.30 + 1523.29/T$ . La ligne continue correspond à la théorique .....	<b>143</b>
Figure IV.19 : Diagramme de phases de système PMPS44000, $N_1=1$ , $N_2= 32$ , $\chi = -2.408 + 1010.76/T$ . La ligne continue correspond à la théorique [80].....	<b>144</b>
Figure IV.20: Diagramme de phases de système PMPS59000, $N_1=1$ , $N_2= 38$ , $\chi = -2.93 + 1179.98/T$ . La ligne continue correspond à la théorique .....	<b>144</b>
Figure IV.21: Diagramme de phases des systèmes PS4000/8CB, PS44000/8CB, dPS59000/8CB et PS200000/8CB. Les symboles représentent les mesures expérimentales obtenus par MOP et DSC et les lignes continues sont des retenues théoriques calculées avec les paramètres donnés précédemment .....	<b>146</b>
Figure IV.22 : Variation du paramètre d'interaction en fonction de $T^{-1}$ , pour les quatre systèmes, PS4000/8CB, PS44000/8CB, dPS59000/8CB et PS200000/8CB .....	<b>147</b>

Figure IV.23: Ajustement des diagrammes de phases du composite PABu/5CB pour une densité de réticulation égale à 0.5%, $N_I = 1$ , $N_C = 3$ , $\varphi_0 = 1$ et $\chi=0.07+124/T$ .....	<b>149</b>
Figure IV.24 : Ajustement des diagrammes de phases du composite PABu/8CB pour une densité de réticulation égale à 0.5%, $N_I = 1$ , $N_C = 55$ , $f = 3$ , $\varphi_0 = 1$ , $\chi = -0.289+286/T$ .....	<b>149</b>
Figure IV.25: Variation du paramètre d'interaction en fonction de $T^{-1}$ , pour les deux systèmes PABu/5CB et PABu/8CB .....	<b>150</b>
Figure IV.26 : Variation des paramètres d'ordres nématique $S_1$ et $S_2$ en fonction de la fraction volumique à différentes valeurs de la température ....	<b>151</b>
Figure IV.27 : Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à $T = 30^\circ\text{C}$ .....	<b>152</b>
Figure IV.28 : Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à $T = 40^\circ\text{C}$ .....	<b>153</b>
Figure IV.29: Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à $T = 41^\circ\text{C}$ .....	<b>154</b>
Figure IV.30: Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à $T = 45^\circ\text{C}$ .....	<b>155</b>
Figure IV.31: Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à $T = 55^\circ\text{C}$ .....	<b>155</b>
Figure IV.32: Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à $T = 61^\circ\text{C}$ .....	<b>156</b>
Figure IV.33: Diagramme de phases des mélanges PCL/CL. $N_I=1$ et $N_2=2.25$ , $T_{NI1}=60^\circ\text{C}$ et $T_{NI2}=70^\circ\text{C}$ , $c=0.8$ et $\chi=-0.2+510/T$ .....	<b>157</b>

# *Liste de tableaux*

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Les composants et la composition massique du cristal liquide E7 Merck .....	45
Tableau II.2 : Liste des différentes formulations photo-réactives à base de n- ABU réalisées en vue de la synthèse de réseaux isotrope .....	48
Tableau II.3 : Les différents paramètres de polymères .....	51
Tableau II.4: Attribution des bandes de vibration observées pour le 5CB .....	56
Tableau II.5 : Les différentes températures de dégradations obtenues par l'ATG .....	62
Tableau IV.1 : Les différents paramètres du mélange polymère/E7 ou 5CB	132
Tableau IV.2 : Les paramètres des différents systèmes .....	142

*Introduction  
générale*

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les cristaux liquides dispersés dans les polymères connus sous l'abréviation anglaise PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal) sont des films minces qui se composent de gouttelettes de taille micrométrique. Ces molécules en cristaux liquides ordonnées dans une matrice de polymère ont fait l'objet de beaucoup d'études [1-3]. Depuis la fin des années quatre-vingt [4], des recherches intensives ont été entreprises dans le but d'explorer les différentes applications possibles, qui incluent des dispositifs de contrôle de lumière, des écrans à affichage de cristaux liquides (ACL), des pare-soleil et divers dispositifs de fenêtres « intelligentes » [2, 3,5-8]. De toutes les études consacrées aux PDLC, peu d'entre elles ont porté une attention aux films de PDLC comportant une orientation uniforme des molécules du cristal liquide, encore moins sur les corrélations entre l'effet de la structure du cristal liquide et les propriétés électro-optiques [9-12].

Ce travail qui porte sur «Elaboration et caractérisation des matériaux à base de polymère et des cristaux liquides » a été mené dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules de l'Université de Tlemcen (Algérie) et le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille1 (France) dans le cadre de projet tassili 12 MDU858.

La motivation fondamentale de cette thèse vise à étudier et à établir les diagrammes de phases expérimentaux et théoriques des différents mélanges de polymère linéaire et réticulé avec plusieurs cristaux liquides de types nématique et smectique

Ces matériaux montrent des propriétés dépendant de la nature des polymères et des cristaux liquides ainsi que leurs modes de préparation. Ainsi



plusieurs études ont démontré que la morphologie des domaines de cristal liquide est étroitement liée à la cinétique de séparation de phases.

L'objectif de ce travail est consacré à l'établissement des modèles théoriques pouvant expliquer le comportement des diagrammes de phases de ces différents matériaux. Puis, nous avons élaboré et caractérisé les composites PDLC en choisissant les polysiloxanes comme matrices de polymères et différents cristaux liquides. Par la suite, la morphologie des composites est décrite en fonction de la température et de la fraction volumique du cristal liquide. Ensuite nous avons comparé le comportement thermophysique des mélanges en déterminant leurs diagrammes de phases par microscopie optique à lumière polarisée (MOP) et par analyse enthalpique différentielle (DSC). En plus nous avons étudié l'influence de la nature du cristal liquide sur les propriétés thermophysiques. Par ailleurs, l'utilisation d'un mélange eutectique de cristaux liquides a montré une miscibilité préférentielle de ces derniers vis-à-vis de la matrice polymère.

Cette thèse est composée de quatre chapitres :

- Dans un premier temps, une étude bibliographique est menée. Le premier chapitre concerne les définitions de base sur les cristaux liquides ainsi que les différentes structures qu'ils, peuvent présenter [13,14]. Les matériaux PDLC sont définis et décrits de façon détaillée et l'accent est mis sur leur préparation ainsi que leur principale fonctionnalité électro-optique.
- Le deuxième chapitre porte sur la présentation des matériaux utilisés pour réaliser les films PDLC et la méthode d'élaboration de ces composites. Les dispositifs expérimentaux permettant les caractérisations spectroscopiques, thermiques, microscopique et calorimétrique des matériaux sont ensuite détaillées.

- Le troisième chapitre est destiné à la caractérisation des différents systèmes polymère/CL par différentes méthodes d'analyse et à la discussion des résultats expérimentaux.
- Le quatrième chapitre est consacré pour l'étude théorique des mélanges de polymères et de cristaux liquides pour lesquels des diagrammes de phases théoriques ont été élaborés et confrontés à nos résultats expérimentaux.

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

Dans cette partie, nous présentons certaines notions scientifiques déjà connues ceci facilitera certainement la lecture, la compréhension et l'exploitation future des résultats rapportés dans cette thèse. La préparation des matériaux composites de type PDLC, leur composition (polymères et cristaux liquides), leur mode de fonctionnement, leurs méthodes d'élaboration et leurs applications y sont rapportés.

## I. Les cristaux liquides

### I.1. Historique

En 1888, Friedrich Reinitzer est un botaniste autrichien à Prague. Il extrait de la racine de la carotte des cristaux de « benzoate de cholestéryle » afin d'élucider leur structure. À son grand étonnement, ceux-ci présentent « deux points de fusion », comme il l'écrit le 14 mars dans une lettre de seize pages en caractères gothiques adressée à Otto Lehmann, physicien à Aix-la-Chapelle. Le composé perd sa dureté à 145,5 °C mais conserve sa couleur, qui ne disparaît qu'à 178,5 °C. Et le phénomène est réversible. Ce comportement est surprenant: un cristal devrait perdre solidité et couleur à une seule et même température [15].

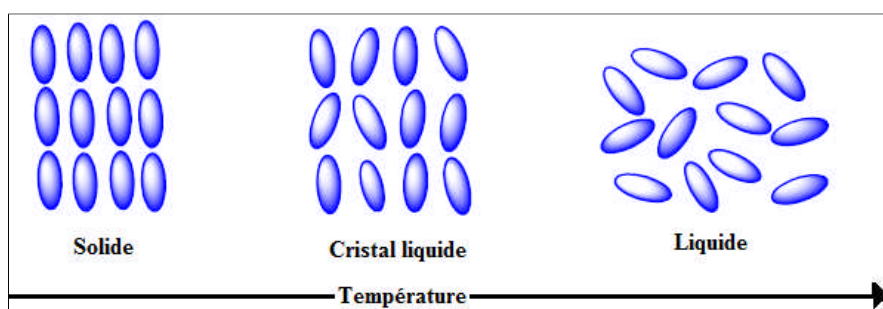
En fait, Reinitzer n'est pas le premier à observer ce phénomène. En 1855, la myéline (gaine entourant les fibres nerveuses) avait déjà été décrite se comportant comme un cristal face à la lumière tout en étant fluide. Entre 1861 et 1887, des chimistes avaient aussi reporté des phénomènes de couleur inattendus dans des esters de cholestérol à l'état liquide. Mais la complexité de leur observation et la difficulté à les reproduire ne les avaient pas encouragés à poursuivre. Reinitzer est le premier à reconnaître qu'il est face à un phénomène significatif, non à un biais expérimental.

Les recherches s'accélérent avec Lehmann, qui reproduit les phénomènes dans un grand nombre de substances naturelles. Cristallographe chevronné, il possède un arsenal de microscopes pour observer *in situ* des cristaux lorsque la température change. Entre 1890 et 1900, il multiplie les articles et les qualificatifs, signe de son embarras pour décrire cette matière étrange : cristal

coulant, cristaux liquides visqueux, fluide cristallin, cristaux liquides formant des gouttes, et enfin cristaux liquides.

## I.2. Définition

Les cristaux liquides sont des états intermédiaires qui possèdent un ordre de position ou d'orientation à longue portée, mais pour lesquels le désordre de type liquide subsiste dans une direction spatiale au moins. Les cristaux liquides thermotropes (c'est-à-dire dont la séquence de phase s'obtient par variation de la température) sont constitués de molécules organiques dont la géométrie conditionne fortement les structures mésomorphes. Le chimiste imagine donc l'architecture moléculaire de son système afin de lui donner des propriétés physiques particulières. La plupart des cristaux liquides sont constitués de molécules organiques qui comportent aux moins deux parties différentes, par leur structure (une partie rigide et une partie flexible) et par leurs propriétés (l'une hydrophile et l'autre hydrophobe). Les molécules, globalement neutres, peuvent posséder un moment dipolaire ce qui permet de les assimiler à un dipôle électrique permanent. Ces molécules fortement anisotropes peuvent être modélisées par des ellipsoïdes de révolution de longueur  $a$  et de diamètre  $b$  (avec  $a \gg b$ ). Ces molécules allongées en forme de bâtonnets, dites calamitiques, produisent généralement des phases nématiques et smectiques.



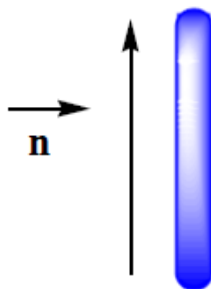
**Figure I.1** : Organisation des cristaux liquides.

### I.3. Catégories de cristal liquide

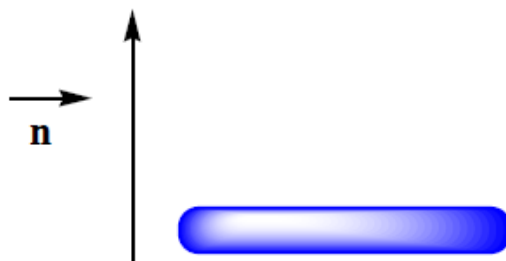
L'état mésomorphe possède des propriétés intermédiaires entre celles d'un cristal solide, constitué d'atome ou de molécules rangées avec un ordre de position et d'orientation et celles d'un liquide, où aucun ordre de position n'existe. Le cristal liquide a le caractère de mésophases avec des symétries différentes. On peut distinguer le cristal liquide thermotrope, lyotrope, polymérique et colloïdal.

#### I.3.1. Les thermotropes

Les thermotropes sont des cristaux liquides qui présentent une phase stable dans un intervalle de températures ; ils forment donc des mésophases par chauffage. Ces cristaux liquides peuvent être séparés en deux types, soit les cristaux liquides énantiotropiques et les cristaux liquides monotropiques. Les cristaux liquides énantiotropiques peuvent atteindre leur phase cristal liquide en augmentant ou en diminuant la température (les deux façons sont possibles) tandis que les cristaux liquides monotropiques peuvent atteindre la leur d'une seule façon, soit en chauffant, soit en refroidissant, mais pas les deux. Chimiquement, il y a deux types de cristaux liquides thermotropes. Il y a d'abord ceux dont les molécules ont une forme de bâtonnets (partie centrale rigide) et qui ont une géométrie anisotrope (figure I.2), et il y a ceux en forme de disque (figure I.3) qui consiste en un corps aromatique (plusieurs cycles aromatiques adjacents), les discotiques. Les mésophases thermotropes sont causées par des forces de dispersion anisotropes entre les molécules.



**Figure I.2** : Forme bâtonnet d'un cristal liquide thermotrope.



**Figure I.3** : Forme discotique d'un cristal liquide thermotrope.

### I.3.2. Les lyotropes

Les lyotropes sont des molécules biologiques qui appartiennent à la famille des molécules amphiphiles qui possèdent deux parties d'affinité différentes. Dans les phospholipides par exemple, qui sont les principaux constituants des membranes cellulaires, une partie de la molécule est hydrophobe (et fuit l'eau par tous les moyens) tandis que l'autre est hydrophile (et recherche un environnement aqueux). Ces molécules se regroupent alors en plus grandes entités qui peuvent s'arranger spatialement. La concentration de soluté est le paramètre déterminant l'apparition d'une mésophase dans ce type de composé [16-19].

## I.4. Les phases du cristal liquide

Le cristal liquide peut se subdiviser en trois catégories (phases) suivant l'orientation et la disposition des molécules. Les principales mésophases sont les phases nématique, cholestérique et smectique [20,21], ayant toutes des degrés d'ordre différent. Evidemment, toutes ces phases ne sont pas présentes chez tous les cristaux liquides en même temps.

### I.4.1. La phase nématique

Les mésophases nématiques ne présentent pas d'ordre de position à longue portée des unités mésogènes mais un ordre d'orientation à longue distance. Les axes longs des molécules sont en moyenne parallèles à une direction macroscopique repérée par un vecteur directeur  $\vec{n}$ . Un tel ordre orientationnel donne au système des propriétés optiques anisotropes

(biréfringence) alors que le manque d'ordre de position autorise une grande fluidité. Une rotation de la molécule autour d'un axe parallèle au directeur laisse la molécule inchangée contrairement à des rotations autour d'axes perpendiculaires. L'angle que fait l'axe long de chaque molécule par rapport au directeur étant noté  $\theta$ . La phase nématique est la plus employée pour les applications en électronique.

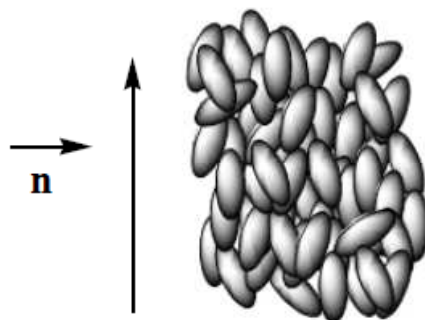
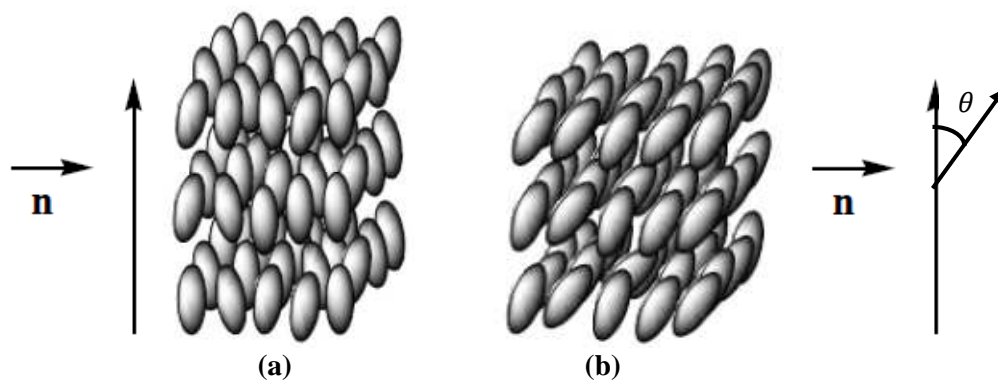


Figure I.4 : Illustration de la phase nématique.

#### 1.4.2. La phase smectique

Les mésophases **smectiques** sont caractérisées par un ordre de position de type solide dans une direction spatiale et un ordre de type liquide dans les deux autres ; elles sont donc des empilements réguliers de couches liquides. Pas moins de 13 phases smectiques ont été répertoriées. Sans toutes les mentionner et les décrire, disons que les deux plus connues sont la phase smectique A ( $S_A$ ) et la phase smectique C ( $S_C$ ). Dans la phase smectique A ( $S_A$ ), l'axe directeur est perpendiculaire aux plans tandis que dans la mésophase smectique C, il forme un angle avec les plans. L'épaisseur des couches  $d$  est en général voisine de la longueur  $a$  d'une molécule dans sa conformation la plus étendue.





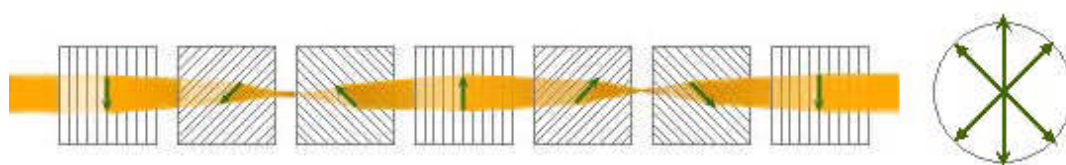
**Figure I.5 :** Illustration de la phase smectique A (a) et smectique C (b).

### I.4.3. Les phases chirales

Dans certaines phases liquides-cristallines, la chiralité des molécules induit une chiralité macroscopique. Les molécules s'organisent dans une structure chirale en forme d'hélice. Cette structure a la propriété de réfléchir sélectivement la lumière de longueur d'onde égale au pas de l'hélice.

#### I.4.3.a. La mésophase smectique C chirale ( $S_C^*$ )

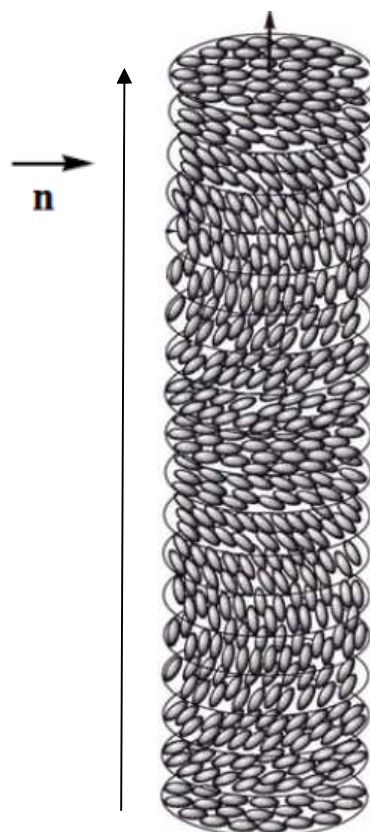
la phase ( $S_C^*$ ) est caractérisée par une inclinaison des molécules d'un angle  $\theta$  par rapport à la normale des couches comme la phase ( $S_C$ ) et une variation de l'angle azimutal de couche en couche formant un arrangement en hélice (figure I.6).



**Figure I.6 :** Disposition des molécules dans la mésophase smectique C chirale.

#### I.4.3.b. La phase cholestérique ( $N^*$ )

Une phase nématique chirale ou cholestérique ( $N^*$ ) peut être vue comme la superposition de fines couches nématiques. Chaque couche est décalée par rapport à la précédente de sorte que les vecteurs directeurs des couches successives forment une hélice continue (Figure I.7).



**Figure I.7 :** Illustration schématique de la phase cholestérique.

## **I.5. Les caractéristiques physiques des mésophases**

La forte anisotropie des cristaux liquides (géométrie des molécules, présence de groupement polaires) [22] est à l'origine de l'anisotropie des propriétés physiques des cristaux liquides (anisotropie optique, diélectrique, électrique, magnétique, etc....) [23].

Nous nous intéressons plus particulièrement à deux propriétés physiques particulières de ces mésophases : l'anisotropie optique, également appelée biréfringence, et l'anisotropie diélectrique.

### **I.5.1. L'anisotropie diélectrique**

Une des caractéristiques importantes des CL est leur facilité à s'orienter en raison de leur fluidité et de leur structure ordonnée. Par exemple, l'application d'un champ électrique sur un CL provoque l'induction d'une orientation des molécules CL à l'échelle macroscopique en raison de leurs propriétés électiques [15]. De plus, l'effet d'orientation induit des CL, observé

en relation avec un champ électrique appliqué, est supérieur à ce que l'on observe- chez les solides et les liquides [15]. Lorsque des molécules ayant un moment dipolaire permanent sont exposées à un champ électrique, ces dipôles peuvent s'aligner le long de la direction du champ électrique. En ce qui concerne les molécules qui ne possèdent pas de dipôle permanent, l'application d'un champ électrique provoque un moment dipolaire induit qui contribue à la polarisation de la molécule. La polarisation est simplement le moment dipolaire induit par unité de volume, symbolisé par le vecteur  $P$ . L'orientation résultante face au champ électrique appliqué n'est pas un effet majeur chez les solides et liquides, mais peut être beaucoup plus importante pour les CL. Par exemple, si la molécule CL possède un moment dipolaire permanent élevé, parallèle au grand axe de la molécule, l'anisotropie de la constante diélectrique du CL est large. Si les molécules CL sont hautement polarisables, leur permittivité relative (constante diélectrique) est élevée et cela leur confère la propriété de s'aligner dans un champ électrique. Chaque CL possède une composante de la permittivité le long de son directeur  $\varepsilon_{//}$ , et une autre composante perpendiculaire au directeur  $\varepsilon_{\perp}$ . On définit donc l'anisotropie diélectrique comme étant la différence des deux composantes, c'est-à-dire,  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$ . Elle peut être soit positive ou négative tout dépendant du moment dipolaire permanent et de la polarisabilité de la molécule. Une valeur d'anisotropie diélectrique positive signifie que l'orientation du CL se fera parallèle à la direction du champ électrique appliqué tandis qu'une valeur négative indique une orientation perpendiculaire [2,22].

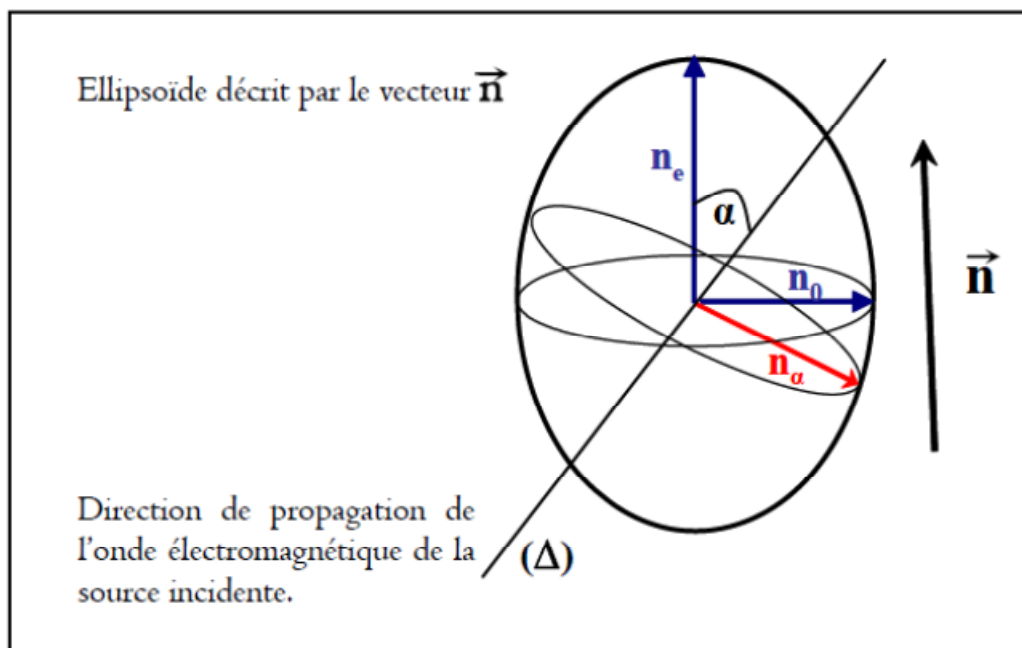
### I.5.2. La biréfringence d'un nématique

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

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

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

L'indice de réfraction du milieu sera donc différent selon la direction de propagation de la lumière, de sa polarisation et de l'orientation moléculaire. La meilleure représentation de cette anisotropie d'indice est l'ellipsoïde des indices (figure I.8).



**Figure I.8** : Ellipsoïdes des indices pour deux milieux biréfringents positif et négatif.

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

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

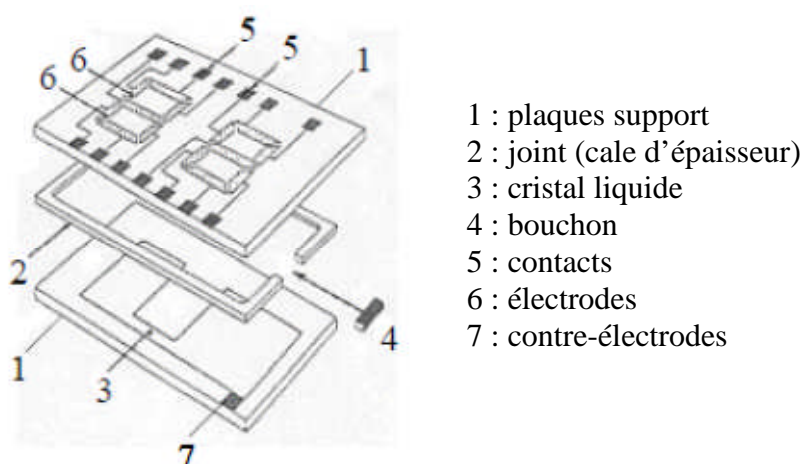
Où  $\theta$  est l'angle entre l'axe optique et la direction de propagation du faisceau.

## I.6. Les applications des cristaux liquides

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

➤ *Description d'une cellule à cristal liquide permettant l'affichage digital*

La cellule à cristal liquide est formée de deux plaques support, en général en verre, collées l'une sur l'autre par un joint périphérique qui ménage une cavité de faible épaisseur remplie de cristal liquide. L'allumage ou l'extinction d'une électrode est rendu possible en appliquant, de l'extérieur, une tension entre un contact d'accès de la plaque supérieure et un contact de la plaque inférieure.



**Figure I.9:** Schéma général d'une cellule à cristal liquide

➤ *Principe de fonctionnement des afficheurs à cristaux liquides*

Il existe deux méthodes d'adressage des afficheurs à cristaux liquides : l'adressage direct qui ne concerne que les écrans ne comportant qu'un nombre réduit de pixels, tels que ceux utilisés dans les calculatrices ou les montres, et l'adressage matriciel qui permet d'en commander un plus grand nombre et de réaliser ainsi des afficheurs beaucoup plus complexes tels que les écrans LCD. Cependant, ce dernier type d'adressage nécessite un multiplexage temporel puisqu'il est, dans ce cas, impossible d'adresser les pixels en permanence.

➤ *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 pas les molécules et de l'angle d'incidence de la lumière qui les éclaire. Or la longueur du pas de l'hélice est très sensible aux variations de la température. La substance à cristaux liquides ne renverra que la lumière de couleur caractérisée par une certaine longueur d'onde, caractéristique d'une température donnée...

## **II. Les polymères**

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 [27]. 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.

### II.1. La fonctionnalité

La fonctionnalité d'un monomère (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.

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

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

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

### II.2. Le point de vue thermique

Les polymères peuvent être classés selon différents critères. 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:

### **II.2.1. Les thermoplastiques**

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

### **II.2.2. Les thermodurcissables**

Les thermodurcissables, au contraire, ne peuvent jamais revenir à l'état initial quand leur température a été augmentée : ils sont transformés irréversiblement. En effet la nature chimique du produit initial fait qu'à température constante, et surtout au-dessus de sa température de transition vitreuse, une transformation chimique se produit qui élève de façon irréversible cette transition vitreuse. Comme pour les thermoplastiques, une élévation instantanée de la température diminue le module d'élasticité et la viscosité en écoulement ; mais, au cours du temps, les valeurs observées de ces paramètres à cette température changent et évoluent vers une augmentation.

### **II.2.3. Les élastomères**

Ce sont des 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.



### II.3. Les application des polymères

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

Les polymères présentent de larges applications [28], ils sont fortement utilisés dans les secteurs de l'emballage (transport, produits alimentaires, usage ménage...), du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, de l'électronique ou de la médecine, du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager,....

Par ailleurs, les polymères conducteurs [29] 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.

### III. Les réseaux de polymères

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomères multifonctionnels, dans le cas de monomère di-fonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ils sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur taux de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C.

La condition première pour obtenir une macromolécule tridimensionnelle infinie et donc un réseau, est d'introduire dans le système de polymérisation un agent de ramification [2,30-32] de valence au moins égale à trois, dont le rôle est de permettre une croissance non-linéaire des chaînes. Mais cette condition

ne suffit pas à engendrer une macromolécule infinie. Il faut, par ailleurs, que la probabilité qu'une chaîne en croissance rencontre un agent de ramification, soit supérieure à une valeur critique pour que le système diverge vers l'infini.

La séparation de phases induite par polymérisation se fait par voie radicalaire sous rayonnement UV et EB. L'idée de base consiste à créer, sous irradiation UV ou EB, une espèce active radicalaire à partir d'un monomère. Ce premier conduira par la suite, à une réaction d'addition d'autres motifs et la formulation d'une chaîne de polymère. Comme l'absorption directe d'énergie UV par le monomère n'est pas un processus très efficace (2 à 10eV), il faut donc ajouter des substances, appelées photoamorceurs, susceptibles d'absorber la lumière et de se décomposer en espèces radicalaires. Contrairement à l'UV le bombardement électronique, de part sa haute énergie (104 à 107eV), est qualifié d'ionisant.

Le nombre et la position des différents points de réticulation sur les chaînes de polymères influencent l'architecture et les propriétés du polymère [33,34].

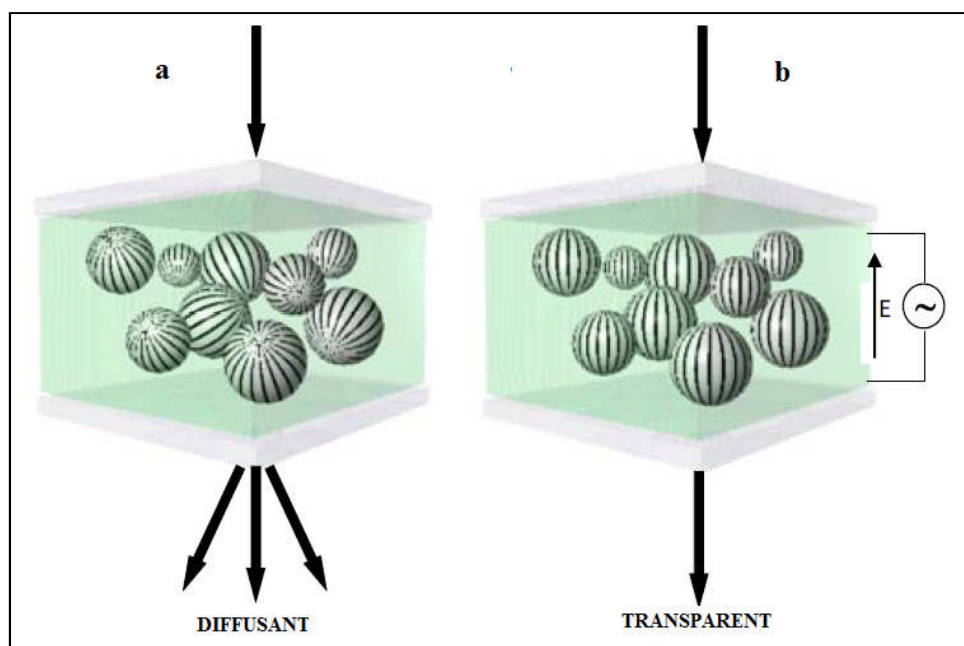
#### **IV. Les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC)**

Les cristaux liquides dispersés dans les polymères (PDLC) sont une nouvelle classe de nouveaux matériaux présentant d'intéressantes propriétés [35-37]. Ils sont obtenus en incorporant un CL à une matrice de polymère choisie. Le point de départ pour la fabrication de systèmes de PDLC comprenant des CL est l'obtention d'une séparation de phases entre le CL et le polymère utilisé. La séparation de phases s'effectuant dans l'échantillon est cruciale pour obtenir des gouttelettes CL distinctes de la matrice de polymère. Il s'agit en fait d'obtenir, par séparation de phases, une dispersion de fines gouttelettes CL à l'intérieur d'une matrice de polymère [32,33]. Le principe d'opération des systèmes de PDLC repose sur la modulation électrique de l'indice de réfraction d'un CL, dans le but de correspondre ou non à l'indice de réfraction d'un solide (polymère) transparent, optiquement isotrope. La figure I.10 est une représentation schématique d'un système de PDLC. L'exemple présenté démontre la possibilité de contrôler la transparence d'un

film par l'effet d'un champ électrique appliqué. Il s'agit donc de trouver un système où les indices de réfraction du CL et de la matrice de polymère sont compatibles. Le polymère possède un indice de réfraction appelé  $n_{pol}$  tandis que le CL possède deux indices de réfraction : l'indice de réfraction extraordinaire et l'indice de réfraction ordinaire. Habituellement pour les CL nématiques, l'indice de réfraction extraordinaire est plus élevé que celui ordinaire ( $n_e \approx 1.75$  et  $n_o \approx 1.50$ ).

Généralement, les gouttelettes de CL ont une taille de l'ordre du micron. Cela dépasse largement la longueur d'onde de la lumière utilisée et c'est pour cette raison que nous sommes en mesure d'assister aux différents phénomènes optiques et électro-optiques dans les films de PDLC. Considérons une seule gouttelette CL, si la lumière incidente se propage avec son champ électrique parallèle à l'axe de symétrie de la gouttelette, elle va ressentir l'indice de réfraction  $n_e$ . Par contre, si son champ électrique est perpendiculaire à l'axe de symétrie, c'est  $n_o$ , qui est effectif. En ce qui a trait au montage, concrètement il s'agit d'un film mince de PDLC inséré entre deux lamelles de verre recouvertes d'une couche d'électrode transparente. La mince couche d'électrode est constituée d'un oxyde d'indium-étain (ITO). Il est par la suite possible d'appliquer un champ électrique d'un certain gradient à l'intérieur du montage. En se référant à la figure I.10, voici les deux situations se présentant et dont le principe de fonctionnement est maintenant bien connu [36,4,39,40]. Sans la présence d'un champ électrique « off-state », il y a une forte diffusion de la lumière et le film mince présente un aspect opaque. La forte diffusion de la lumière provient du fait que celle-ci, en traversant le film, ne ressent que la valeur moyenne des indices de réfraction de  $n_e$  et  $n_o$ . La valeur moyenne, appelée  $n_{eff}$ , est simplement  $(n_e + n_o)/2$  et correspond à l'indice de réfraction ressenti par la lumière traversant un film où l'orientation des directeurs des gouttelettes est aléatoire. Comme  $n_{eff} \neq n_{pol}$  et avec les axes de symétrie des gouttelettes orientés dans toutes les directions, la lumière est fortement diffusée. Par contre, lorsque le montage est soumis à un champ électrique

«on-state », celui-ci a pour effet d'aligner le champ de directeurs (toutes les molécules CL) parallèlement à la direction du champ appliqué.



**Figure I.10:** Illustration d'une cellule de cristal liquide dispersé dans une matrice de polymère.

Maintenant, pour une lumière se propageant face à la normale du plan du film celle-ci traverse l'échantillon et ne ressent que l'indice de réfraction  $n_0$  (perpendiculaire à l'axe de symétrie de la gouttelette). La très faible différence d'indices entre  $n_0$  et  $n_{pol}$  ( $n_0 - n_{pol} \approx 0$ ) provoque une transmission de la lumière et l'aspect du film devient transparent lors de la réorientation des molécules CL sous l'application du champ électrique. Généralement, le contraste entre l'état de forte diffusion et l'état de transmission augmente si l'écart entre  $n_{eff}$  et  $n_{pol}$  est plus grand et celui entre  $n_0$  et  $n_{pol}$  est plus petit [26,38]. Ces propriétés électro-optiques sont la base des applications des systèmes de PDLC pour des affichages aux cristaux liquides (ACL), pour des fenêtres « intelligentes » et pour certains exemples de vitres d'automobile (pare-soleil) [11].

## **IV.1. Elaboration des matériaux PDLC**

Lors de la préparation de PDLC, la condition primordiale est d'obtenir une séparation de phases entre le CL et la matrice de polymère [2,11,41]. Si cette condition n'est pas validée le CL risque de se retrouver solubilisé totalement dans la matrice et d'agir comme simple diluant. Généralement, même pour les PDLC bien connus et étudiés, la solubilité des CL envers la matrice de polymère n'est pas nulle. Il existe une très faible proportion de CL qui est solubilisée dans le polymère lors de la séparation de phases et donc, qui n'intervient pas lors de la réorientation des molécules CL sous un champ électrique. La séparation de phases entraîne inévitablement la formation de fines gouttelettes CL de différentes tailles dispersées dans la matrice de polymère. La taille des gouttelettes CL est un des facteurs importants à considérer face à l'orientation des gouttelettes soumises à un champ électrique [2,11,42,43]. La cinétique de séparation de phases s'effectuant dans le film influence d'une façon importante la taille des gouttelettes. Une cinétique de séparation de phases rapide a tendance à produire des gouttelettes plus petites tandis que le phénomène contraire survient lors d'une cinétique plus lente. Il existe différentes méthodes d'obtention des films de PDLC: celles-ci sont divisées en deux classes.

### **IV.1.1. L'encapsulation**

La première méthode consiste à obtenir un film par une méthode d'émulsion [44]. C'est une méthode qui consiste à disperser un CL dans une solution aqueuse d'un polymère. Une fois que les particules colloïdales du CL sont bien dispersées dans la solution, l'évaporation du solvant à mène à l'obtention d'un film sec. Ainsi le polymère se solidifie en une phase solide emprisonnant les gouttelettes de CL.

### **IV.1.2. La séparation de phases**

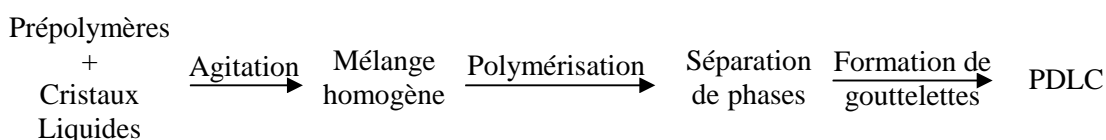
La deuxième classe regroupe toutes les méthodes faisant intervenir une séparation de phases du CL et de la matrice de polymère provenant d'une

solution homogène [36]. La différence majeure par rapport à la méthode par émulsion se situe au niveau de la solution de départ. Celle-ci est constituée d'un mélange homogène miscible de CL et de polymère dissous dans un même solvant organique. Par contre, l'emploi d'un solvant organique compatible avec les deux réactifs limite le choix de celui-ci.

Pour cette deuxième classe de méthodes de préparation de PDLC, la séparation de phases peut être induite par trois modes différents: par polymérisation, par effet thermique et par évaporation du solvant. Les trois acronymes suivants désignent chacun des modes.

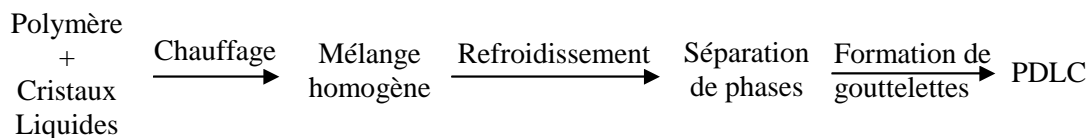
#### IV.1.2.a. Séparation de phases induite par polymérisation PIPS

Le cristal liquide est mélangé avec un monomère ou un oligomère servant de solvant pour le CL. La séparation de phases est induite par une polymérisation du monomère (ou de l'oligomère) amorcée soit par un chauffage, par la lumière ou par une radiation quelconque. La séparation de phases se produit soit par décomposition spinodale ou par germination et croissance des gouttelettes. La croissance des chaînes du polymère crée une matrice où les gouttelettes de CL sont isolées, en très grande partie, de celle-ci.



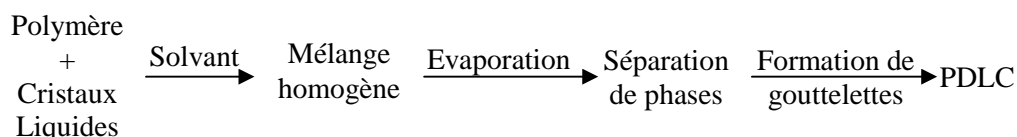
#### IV.1.2.b. Séparation de phases induite par la température TIPS

Le CL est d'abord miscible avec un polymère thermoplastique fondu à une température élevée. Le refroidissement de cette dernière solution, comme pour beaucoup de mélanges binaires formés d'un polymère et d'un composé de petites molécules, provoque une séparation de phases entre le CL et le polymère. Cette méthode est la moins utilisée pour la préparation de films de PDLC. Les propriétés des films obtenus par le mode TIPS sont souvent difficiles à reproduire et très instables à haute température, là où le CL et le polymère sont en fait miscibles.



#### IV.1.2.c. Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS

Cette technique réfère à une situation où le CL et le polymère sont mélangés et dissous ensemble dans un solvant organique dans le but de former une seule phase. L'évaporation du solvant lors de la formation du film provoque une séparation de phases entre les gouttelettes CL et la matrice. Un fait intéressant est que si le polymère utilisé dans le mode SIPS est un polymère thermoplastique, il est possible de jouer sur la taille des gouttelettes CL en utilisant subséquemment le mode TIPS. Le film mince est chauffé jusqu'à ce que le CL soit miscible avec le polymère. Par la suite, le refroidissement contrôlé provoque la séparation de phases voulue et par le fait même, un contrôle sur la taille des gouttelettes CL formées.



✓ Contrairement aux modes «TIPS» et «SIPS», le mode «PIPS» est un processus irréversible en considérant l'obtention de points de réticulation du réseau formé au cours de la polymérisation. La matrice formée est durable et mène à une bonne stabilité au niveau des propriétés électro-optiques. Dans le mode «SIPS», le précurseur liquide subit de très grandes variations de volume au cours de la séparation de phases. Par ailleurs, les films formés par les modes «PIPS» et «TIPS» ne subissent que de très faibles rétractions au niveau des chaînes de polymère lorsque celui-ci devient non miscible avec le CL. Donc, les gouttelettes ne sont que très peu touchées et l'alignement des molécules CL est peu perturbé par la déformation.

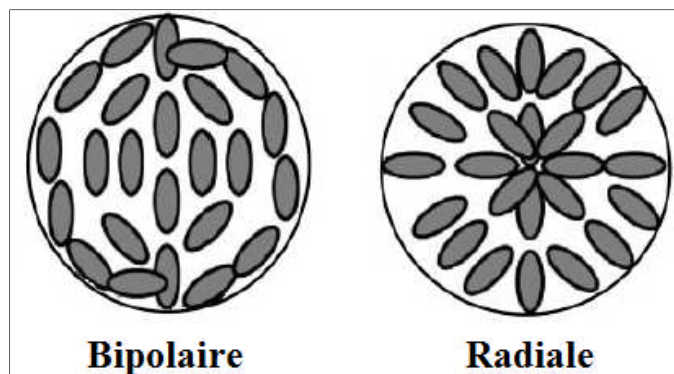
## IV.2. Configurations des gouttelettes CL

Généralement, lors de la séparation de phases, le film formé est constitué de gouttelettes CL de forme sphérique. Cette morphologie précise obtenue par séparation de phases (décomposition binodale) ou par décomposition spinodale provient essentiellement de la dégradation du réseau continu formé lors de la coulée. Le processus de «coarsening» d'un réseau peut entraîner un bris de celui-ci, et d'autant plus que le CL est un fluide, et mener à la formation de gouttelettes. De plus les surfaces sphériques sont celles qui possèdent une énergie libre minimale. L'orientation de l'ensemble des molécules CL à l'intérieur d'une gouttelette peut se développer de différentes façons. Cette orientation est la moyenne de tous les directeurs présents dans la gouttelette et est définie comme étant le champ de directeurs. Plusieurs configurations du champ de directeurs existent pour des gouttelettes CL. Les deux configurations les plus représentatives [2], souvent rencontrées dans le domaine des cristaux liquides, sont schématisées à la figure I.11. La configuration bipolaire est décrite par son champ de directeurs autour de l'axe de symétrie rejoignant les deux pôles. Les extrémités de la gouttelette correspondent aux deux pôles, auxquels sont associés deux points de défauts [45,46]. La configuration radiale, quant à elle développe son champ de directeurs en partant du centre de la gouttelette et en rejoignant la paroi de celle-ci. Un seul défaut est présent et il se situe en plein centre de la gouttelette. Il n'est généralement par possible d'enfermer le champ de directeurs à l'intérieur des formes sphériques sans provoquer la création de structures (points) de défauts. Les différentes configurations de gouttelettes CL possèdent chacune un nombre variable de défauts. Ils peuvent exister sous forme de points et de lignes, à la surface ou à l'intérieur même de la gouttelette, et cette dernière adoptera une configuration qui tend à minimiser le nombre de ces défauts. Ces défauts ont la particularité de stabiliser (ou déstabiliser) la configuration particulière d'une gouttelette.

La configuration d'une gouttelette CL est d'ailleurs déterminée par une balance de plusieurs facteurs dont les plus importants sont l'ancrage des molécules CL à



l'interface avec la matrice de polymère et leurs constantes élastiques respectives [2] et avec comme résultat la présence inévitable de défauts dans les configurations. La configuration bipolaire possède un ancrage des molécules CL parallèle à l'interface avec le polymère tandis que pour le cas de la configuration radiale, les molécules CL sont ancrées perpendiculairement à la paroi de la gouttelette (figure I.11).



**Figure I.11:** Configurations pour une gouttelette sphérique de cristal liquide.

### IV.3. Applications des PDLC

La découverte des films PDLC a donné naissance à une nouvelle technologie des vitrages. Ces produits ont des applications très variées dans les domaines optiques, dans les vitrages à opacité contrôlée et dans les écrans de visualisations qui sont toujours les plus étudiés.

#### IV.3.1. La visualisation

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

### **IV.3.2. Le vitrage à opacité variable**

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

*Elaboration des  
matériaux et  
méthodes de  
caractérisation*

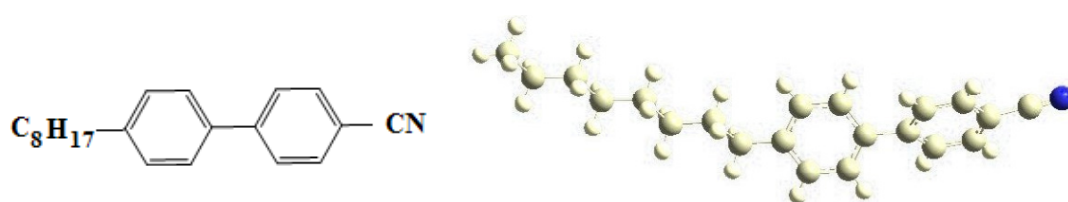
Dans ce chapitre, on présente les matériaux utilisés pour réaliser les composites polymère/cristal liquide ainsi que leur élaboration. Ensuite, les techniques de caractérisation et les dispositifs de mesure seront décrits.

## I. Matériaux

### I.1. Cristaux liquides

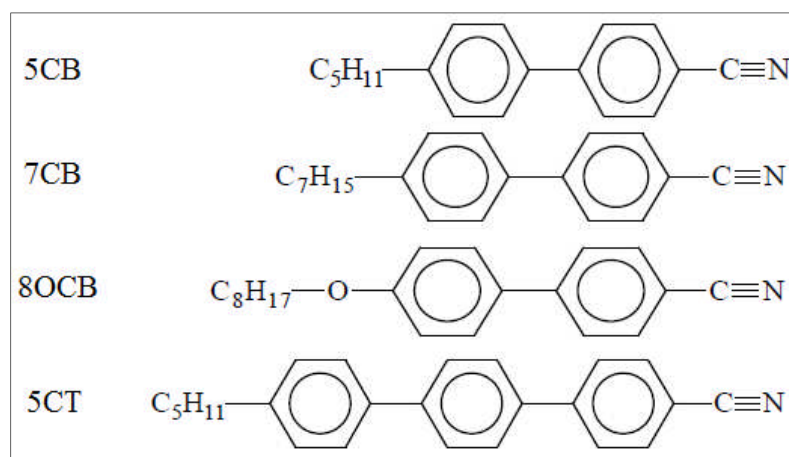
En 1973, *Gray et al.* [47] a synthétisé la série des cyanobiphényles. La figure II.1 représente la famille des cyanobiphényles qui s'appuie sur la même architecture moléculaire : deux cycles aromatiques encadrés par une fonction cyano et par une chaîne aliphatique.

Par exemple, la longueur de la chaîne composée de 8 atomes de carbone est de  $10,3 \text{ \AA}$  et elle est plus importante que la partie rigide de la molécule (fonction cyano avec deux cycles aromatiques dont la longueur est proche de  $9,7 \text{ \AA}$ ). La longueur de la molécule est donc voisine de  $20 \text{ \AA}$  [48].



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

Nous utilisons trois types de cristaux liquides. Il s'agit du cristal E7 fabriqué par la compagnie Merck KG Darmstadt (Allemagne) [49] et disponible dans le commerce. Ce cristal liquide est un mélange eutectique de trois cyanobiphényles et un cyanoterphényle dont la structure chimique de chaque constituant est représentée sur la figure II.2.



**Figure II.2** : Structure chimique du cristal liquide E7.

Les indices de réfraction de E7 à une température  $T=20^{\circ}\text{C}$  sont donnés comme:  $n_o=1.5183$  (indice de réfraction ordinaire) et  $n_e=1.7378$  (indice de réfraction extraordinaire) [50]. Le cristal liquide montre une température de transition nématique-isotrope ( $T_{NI}$ ) à  $60.7^{\circ}\text{C}$  et une température vitreuse ( $T_g$ ) à  $-62^{\circ}\text{C}$ . Il possède ainsi une large phase nématique de  $-62^{\circ}\text{C}$  à  $60.7^{\circ}\text{C}$ . Ceci lui permet d'être utilisé dans une large gamme de température [51,52].

Désignation	Formule moléculaire	Structure	Composition (%)	$T_{NI}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
5CB	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$	4-cyano-4'-pentyl-1,1'-biphenyl	51	35.3
7CB	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}$	4-n-heptyl-4'-cyanobiphenyl	25	42.8
8OCB	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}$	4,4'-n-octyloxycyanobiphenyl	16	80
5CT	$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}$	4'-n-pentyl-4-cyanotriphenyl	8	240

**Tableau II.1** : Les composants et la composition massique du cristal liquide E7 Merck.

Le second cristal liquide utilisé est le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle appelé 5CB.

Le 5CB possède une phase cristalline inférieure à  $T_{cr}=23^{\circ}\text{C}$ , une phase nématique comprise entre  $23^{\circ}\text{C}$  et  $35.5^{\circ}\text{C}$  et devient isotrope à partir de  $35.5^{\circ}\text{C}$ .

Le troisième cristal liquide utilisé 8CB (figure II.1) est un cristal liquide commercial provenant de la compagnie Aldrich.

Ce cristal liquide contient trois températures de transitions qui sont déterminées par deux techniques différentes l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et la microscopie optique à lumière polarisée (MOP) : la température de transition de la phase cristalline vers la phase smectique A est  $T_{cr-S}=21.5^{\circ}C$  qui passe vers la phase nématique à  $T_{SN}=34.7^{\circ}C$  pour obtenir par la suite à  $T_{NI}=41.5^{\circ}C$  la phase isotrope.

## I.2. Présentation des polymères utilisés

### I.2.1. Les polysiloxanes

Le polydiméthylsiloxane (PDMS) est le membre le plus commun de la famille des polysiloxanes, pour lequel les propriétés thermiques ont été fortement étudiés [53-55]. L'incorporation du phényle siloxane dans le PMPS a montré l'augmentation de sa stabilité thermique [56-58]. Pour cette raison, le polyméthylphénylsiloxane (PMPS) a été considéré pour l'application comme adhésifs à hautes températures.

Les polysiloxanes ont été préparés par polymérisation anionique vivante en masse et caractérisés à l'Institut des polymères Max-Planck Mayence, Allemagne [59,60]. La réaction a été amorcée en présence de n-butyl lithium et le triméthylchlorosilane a été utilisé comme agent de terminaison. Ces polymères ont été purifiés, dissous dans le tétrahydrofurane (THF) et caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à  $25^{\circ}C$ . Leurs structures sont représentées sur la figure II.3.

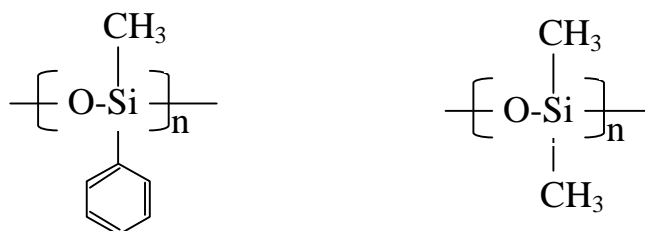
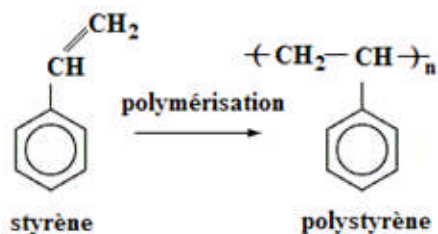


Figure II.3 : Structure chimique des différents polymères.

### I.2.2. Le polystyrène

La polymérisation radicalaire est largement utilisée à l'échelle industrielle. Elle permet de produire le polystyrène (PS) à partir de styrène comme elle est

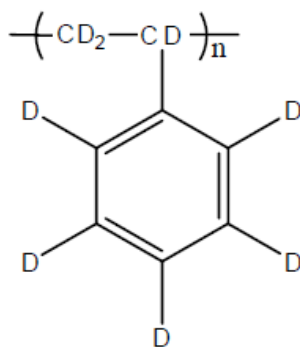
présentée sur la figure II.4 appelé aussi PS cristal. C'est dans un autoclave, machine à la panse concave que la réaction aboutit au polystyrène. C'est une matière dure et cassante, pouvant être transparente ou colorée. Ses propriétés mécaniques et thermiques peuvent être modifiées par l'ajout de plastifiants ou de butadiène (caoutchouc) pour en faire un polystyrène dit choc.



**Figure II.4 :** Composition chimique du polystyrène (PS).

### I.2.3. Polystyrène deutérié

Le remplacement de H par D, nous donne un autre polymère qui s'appelle polystyrène deutérié (dPS) comme l'illustre la figure II.5.



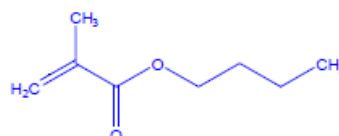
**Figure II.5 :** Structure chimique du polystyrène deutérié (dPS).

Ce polymère a été préparé par B. Ewen de l'institut Max-Planck [61], il possède une masse en nombre  $M_n=58000\text{g/mol}$  et une masse en poids  $M_w=59000\text{g/mol}$  pour une polydispersité de 1,024. Ce polymère présente une température de transition vitreuse proche de  $100^\circ\text{C}$ .

### I.2.4. Poly(n-butyl-acrylate)

L'acrylate de n-Butyle appelé ABu est obtenu par sigma (Aldrich). L'agent réticulant, le monomère difonctionnel, 1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate, appelé HDDA, est fourni par Cray Valley (France). Pour initier la réaction de photo polymérisation radicalaire, on utilise le 2-Hydroxy-2-Méthyl-1-Phenyl-Propane-1-one, appelé Darocur 1173, fournit par Ciba-Geigy.

Monomère : n-butyl acrylate (n-ABU)



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

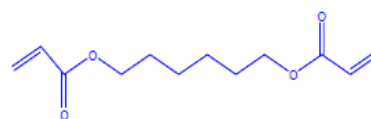
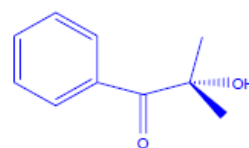


Photo-initiateur : Darocur 1173  
(2-hydroxy-2-méthyl-1-phenyl-propane-1)



**Figure II.6 :** Matériaux précurseurs contenus dans une solution photo réactive en vue de la synthèse de réseau isotrope de polyABu.

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

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

Pour préparer des réseaux possédant des densités de réticulation différentes, la quantité du monomère n-ABu a été maintenue constante dans la formulation



initiale alors que la quantité du réticulant HDDA a été ajustée à la valeur désirée. Dans le but de préparer plusieurs réseaux isotropes possédant différents degrés de réticulation, cinq solutions différentes ont ainsi été préparées et sont récapitulées dans le tableau II.2 [62].

## **II. Elaboration des composites polymère/cristal liquide**

Pour faciliter la comparaison entre les différents systèmes dans la suite de l'étude, nous nous sommes appliqués à utiliser des conditions de préparation identique à tous les mélanges. Les échantillons sont préparés par la méthode de séparation de phases induite thermiquement TIPS.

Tout d'abord, après avoir pesé les masses de chaque constituant, le mélange est chauffé à une température élevée à peu près de  $150^{\circ}\text{C}$ . Tous les mélanges ont une apparence homogène au moment de leur utilisation. Une petite quantité du mélange est déposée sur une fine lame de verre nettoyée préalable, puis on couvre avec une autre lame, en veillant à manipuler sous une température plus élevée de  $150^{\circ}\text{C}$  sinon notre mélange risque de se séparer.

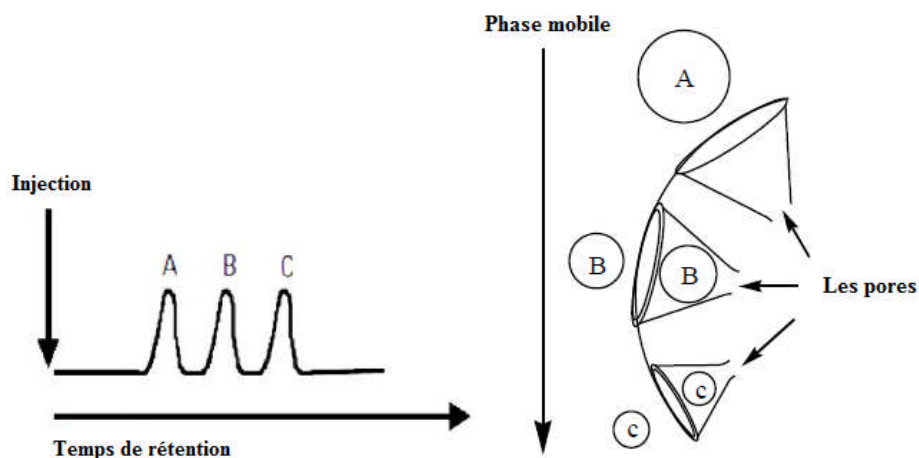
## **III. Méthodes de caractérisation**

### **III.1. Chromatographie par perméation de gel**

La chromatographie par perméation de gel GPC ou chromatographie d'exclusion stérique (SEC) consiste à éluer une solution contenant des polymères à analyser sur un « tamis » qui va séparer les grosses molécules des petites. Ce « tamis » est un gel appelé phase stationnaire composé de particules de polystyrène fortement réticulés donc insoluble dans le solvant (phase mobile). Ces particules sont poreuses avec une distribution de la taille des pores de quelques dizaines d'Angstrom à quelques milliers d'Angstrom qui permettent de séparer les macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elles sont conditionnées dans des colonnes.

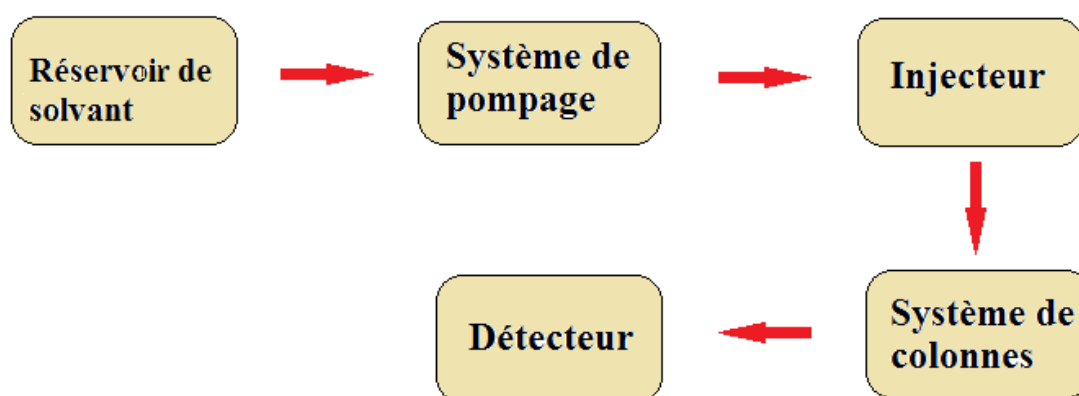
Les plus grosses molécules, qui occupent le plus grand volume, ne peuvent pénétrer que dans les pores de grande taille. Au contraire, les molécules de plus petites tailles peuvent aisément pénétrer à l'intérieur d'une plus large gamme

de pore en taille et parcourent ainsi un chemin beaucoup plus long. Ce qui entraîne qu'en sortie, les grosses molécules sont éluées en premier puis les moyennes molécules et enfin les oligomères.



**Figure II.7 :** Mécanisme de la séparation dans la colonne GPC.

À la sortie de la colonne, les composants sont analysés par un détecteur qui est un réfractomètre différentiel qui mesure la différence d'indice de réfraction entre la référence qui est le THF et l'échantillon pour produire des signaux proportionnels à la concentration en polymère. Le fonctionnement de l'appareil de GPC peut être schématisé de la manière suivante :

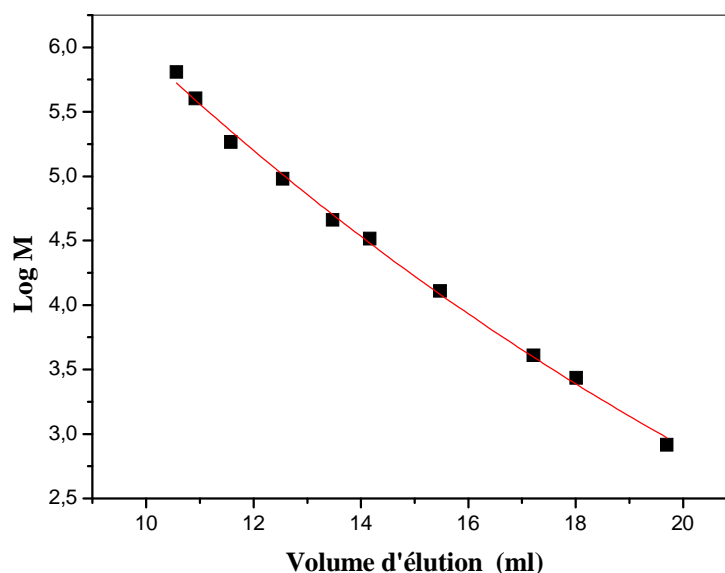


**Figure II.8 :** Dispositif schématisé d'un appareil GPC.

La détermination du poids moléculaire est la fonction principale d'une colonne GPC. Cette propriété est représentée par une courbe d'étalonnage (figure II .9),

où le volume d'éluion est approximativement une fonction linéaire du logarithme du poids moléculaire. De toute évidence, cette fonction dépend principalement de la distribution de la taille des pores du gel qui est généralement inconnue. En conséquence, la courbe doit être déterminée expérimentalement. Cette courbe est ensuite munie d'une équation polynomiale afin de déterminer les caractéristiques de la courbe d'étalonnage.

Pour résumer, la GPC est une technique sensible à la taille hydrodynamique du polymère et génère un signal proportionnel à la quantité de poids moléculaire, elle permet par conséquent de déterminer le poids moléculaire de polymères à partir des normes et fournit le taux de conversion du monomère sur le chromatogramme.



**Figure II.9** : Courbe d'étalonnage donnée par l'équation polynomiale.

Les différentes caractéristiques de trois polymères étudiés sont rassemblées dans le tableau II.3:

Polymères	Masse molaire En poids $M_w$ (g/mol)	Masse molaire En nombre $M_n$ (g/mol)	Polydispersité $M_w / M_n$	Température Vitreuse $T_g$
PMPS	9626	9116	1.06	-21
	70938	67144	1.06	-28
PDMS	5319	4630	1.15	-123

**Tableau II.3** : Les différents paramètres de polymères

### III.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge IR est une technique importante dans l'analyse chimie organique. Puisqu'elle permet d'identifier la présence de certains groupes fonctionnels dans une molécule. Elle permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure chimique des macromolécules et la composition du polymère (identification de l'unité de base, des ramifications, analyse des extrémités de chaînes, détermination de la nature et de la concentration des additifs, des défauts de structure, des impuretés...), aussi les interactions intra- ou intermoléculaires, la conformation des chaînes, la cristallinité du polymère, l'orientation des macromolécules [63].

La spectroscopie infrarouge permet également d'étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines.

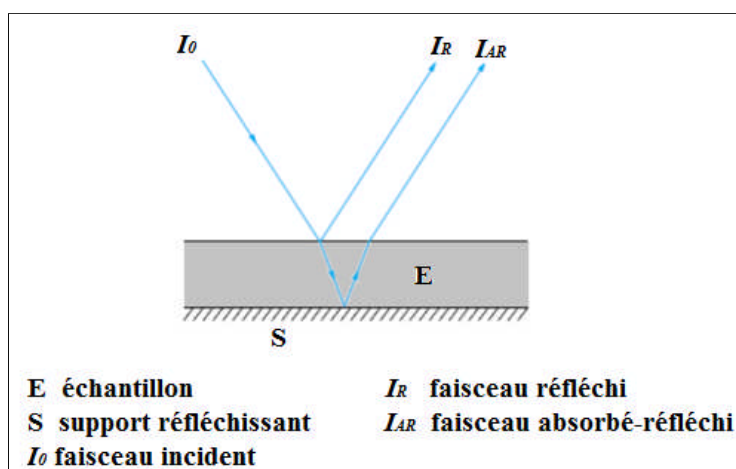
Cette technique a été aussi utilisée pour étudier les mélanges de polymères avec les cristaux liquides (PDLC) [64,65]. Cette méthode est basée sur l'absorption du rayonnement Infra-rouge par le matériau analysé. Deux types d'information peuvent être obtenus à partir des spectres IR.

- l'analyse qualitative: les longueurs d'onde absorbées par l'échantillon sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- L'analyse quantitative: dans cette méthode, l'intensité de la longueur d'onde d'absorption est liée à la concentration du groupe chimique dans l'échantillon, cette relation peut être exprimée par la loi de Beer-Lambert:

$$A = -\log \left[ \frac{I_t}{I_0} \right] = \varepsilon c L \quad (\text{III.1})$$

Où  $A$  est l'absorbance,  $I_0$  est l'intensité incidente,  $I_t$  l'intensité transmise par l'échantillon,  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ),  $L$  est la longueur de trajet optique correspondant à l'épaisseur ( $\text{cm}$ ) et  $c$  est la concentration de l'espèce absorbant ( $\text{mol / L}$ ).

Les spectres FTIR ont été mesurés dans la gamme comprise entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  régions avec  $16$  balayages et une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II.10** : Schéma de principe de FTIR-ATR.

La réflexion-absorption est une technique très utilisée pour obtenir le spectre infrarouge d'échantillons déposés sur une surface réfléchissante (Figure II.10). Le faisceau incident est transmis à travers l'échantillon, réfléchi sur le support, puis transmis à nouveau à travers l'échantillon. L'énergie du faisceau ainsi transmis est deux fois beaucoup plus importante que celle du faisceau réfléchi à la surface de l'échantillon. Le spectre infrarouge obtenu est alors un spectre de transmission conventionnel. L'épaisseur des échantillons analysables par cette technique est généralement comprise entre  $1$  et  $20\ \mu\text{m}$ .

### III.2.1. La description des spectres de polysiloxanes

La confirmation moléculaire des polymères a été déterminée par l'analyse FTIR. Les spectres obtenus pour le PDMS et le PMPS sont présentés sur les figures II.11 et II.12. Dans le cas de polysiloxanes, des pics forts à  $551$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la bande de vibration de Si-O-Si. La bande de vibration  $1263\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison C-Si-O type d'un polymère linéaire  $(\text{Me}_2\text{SiO})_x$  [66]. Les élongations symétriques et asymétriques du méthyle sont observées à  $2900$  et  $2964\text{ cm}^{-1}$ . Pour le PMPS, une bande d'absorption est observée à  $1429\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison Si-phenyl [67].

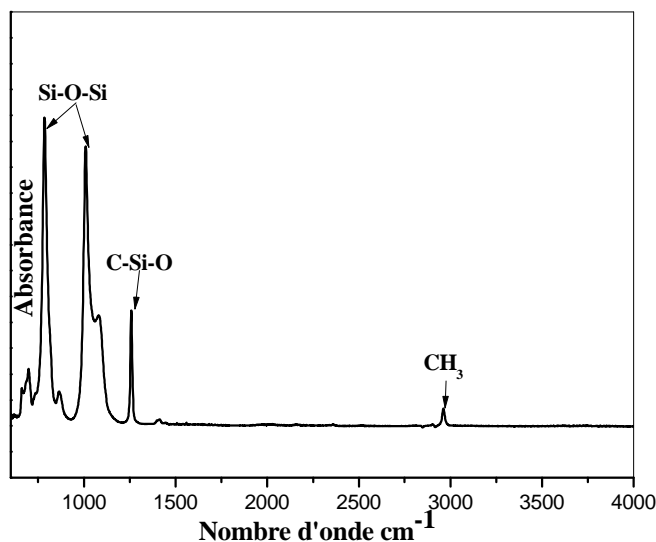


Figure II.11: Spectre FTIR-ATR du PDMS.

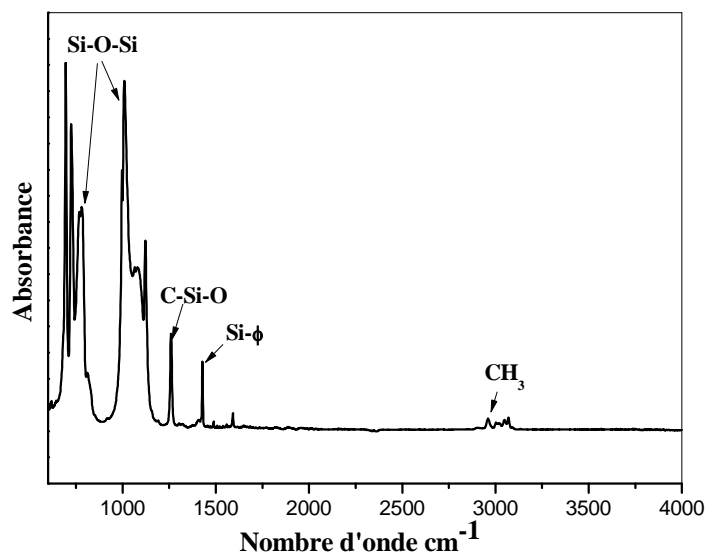
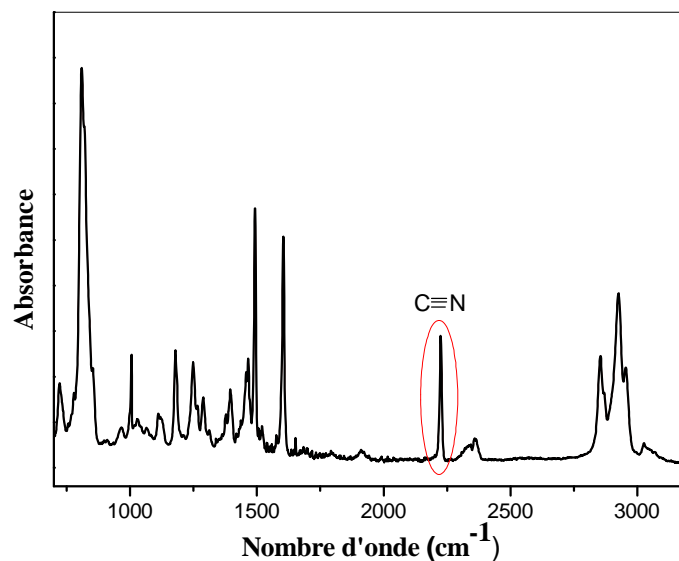


Figure II.12 : Spectre FTIR-ATR du PMPS.

### III.2.2. La description des spectres des cristaux liquides

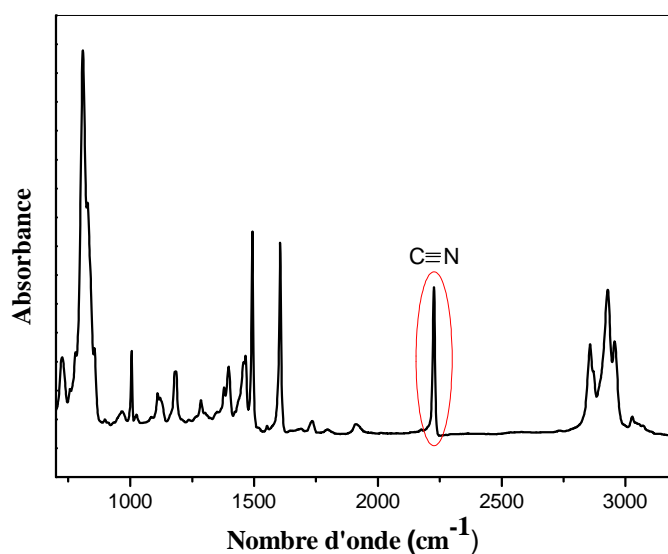
Les figures II.13 et II.14 présentent les spectres FTIR-ATR du E7 et du 5CB, respectivement.

Le spectre de E7 montre une bande caractéristique du groupement cyanure ( $C\equiv N$ ) à  $2227\text{ cm}^{-1}$ . Il est difficile d'attribuer les bandes de l'ensemble des groupements de E7 puisque il est un mélange eutectique de quatre molécules de cristal liquide. Il est plus simple de détailler les bandes observées de l'un des constituants majeurs du E7 dans le tableau II.4.



**Figure II.13:** Spectre FTIR-ATR du cristal liquide E7.

La bande de vibration de groupe CN de 5CB apparaît très grande à  $2226\text{ cm}^{-1}$  donc on considère un bon indicateur pour décrire la configuration du cristal liquide dans son environnement. Cette bande est souvent utilisée dans ce type d'analyse par la spectroscopie IR. Ainsi, plusieurs auteurs ont discuté l'emprisonnement de cristal liquide et montrent que le changement de la bande arrive en raison de sa retenue par un processus de réarrangement spatial ou des interactions superficielles à cristaux liquides [68].



**Figure II.14:** Spectre FTIR du cristal liquide 5CB.

Bande	$\nu$ (cm-1)	Description des vibrations
$\nu$ C-H	3072, 3053, 3041, 3029	Elongation du C-H aromatique
$\nu$ C $\equiv$ N	2226	Elongation de cyanure CN
	1941	Bande de combinaison
$\nu$ C=C	1607, 1494	Bandes d'élongation du phényl
$\delta$ sCH <sub>2</sub> , $\delta$ asymCH <sub>3</sub>	1468, 1458	Déformation symétrique du CH <sub>2</sub> et déformation asymétrique du CH <sub>3</sub>
$\delta$ C-H	1399	Déformation C-H de la chaîne latérale
$\delta$ sCH <sub>3</sub>	1380	Déformation symétrique du CH <sub>3</sub>
$\nu$ C-C	1291	Elongation de C-C du biphenyle
$\delta$ C-H	1181,1007	Déformation dans le plan du C-H aromatique
$\rho$ CH <sub>3</sub>	968	Balancement du CH <sub>3</sub> terminal

**Tableau II.4:** Attribution des bandes de vibration observées pour le 5CB.

### III.3. Analyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN (figure II.15) est considérée comme l'outil idéal pour offrir plus d'information sur la structure du polymère moléculaire.

La résonance Magnétique Nucléaire (RMN <sup>1</sup>H) a été réalisée à une température ambiante, en utilisant un spectromètre variant d'unité 300 exploité à 125,8 MHz et une solution de polymère de 10 mg/cm<sup>3</sup> dans le chloroforme deutérié CDCl<sub>3</sub>. Les déplacements chimiques ont été référencés à la résonance du solvant qui a été prise à 77,0 ppm. Afin de maximiser le rapport signal-bruit dans un temps donné, les spectres ont été exécutés avec découplage des protons en continu en utilisant un intervalle d'impulsion de 0,5 s et un angle de bascule de 45°C. Dans ces conditions, les intensités relatives ne reflètent pas



nécessairement l'abondance relative de chaque type de carbone en raison des temps de relaxation différentielle.



**Figure II.15** : Photo de résonance magnétique nucléaire.

### III.3.1. Les spectres RMN des polymères

Dans un spectre RMN l'énergie absorbée par une espèce donnée de protons est proportionnelle au nombre de protons mis en jeu. C'est-à-dire que l'intensité du signal, qui est mesurée par sa surface, est proportionnelle au nombre de protons présents. Avec les spectres courants l'intégration des aires des signaux peut être obtenue directement et se présente sous la forme d'une série de paliers. La hauteur de chaque palier est proportionnelle à l'aire intégrée du signal correspondant.

Les deux polymères PDMS et PMPS ont été confirmée par RMN  $^1\text{H}$ , comme représenté sur les Figures II.16 et II.17, respectivement, où les pics entre 7,2 et 7,6 ppm correspondant aux protons de chloroforme deutérié pour le PDMS et correspondant aux protons de phényl pour le PMPS. Le pic de résonance à  $\sim 0$  ppm correspondant au méthyle.

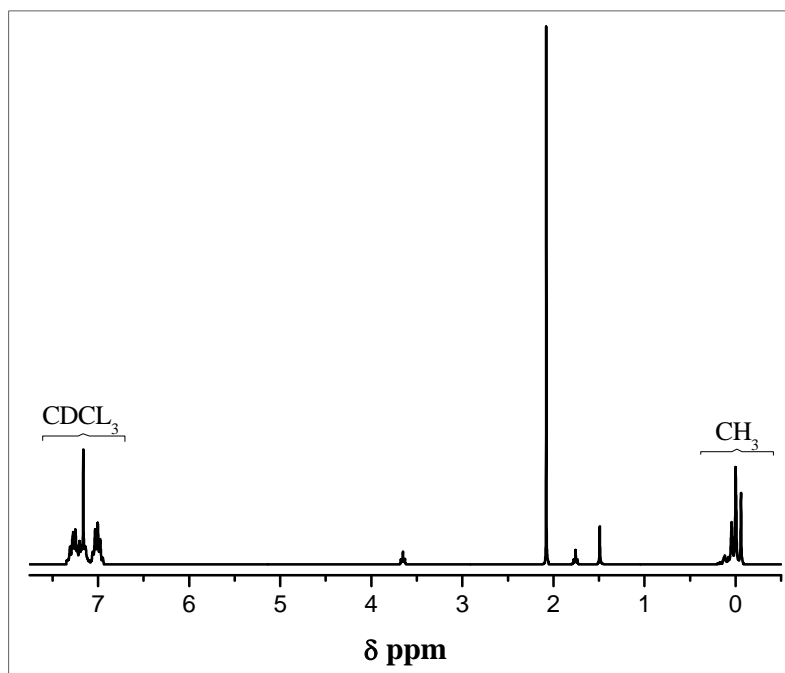


Figure II.16: Spectre RMN du proton pour le PDMS.

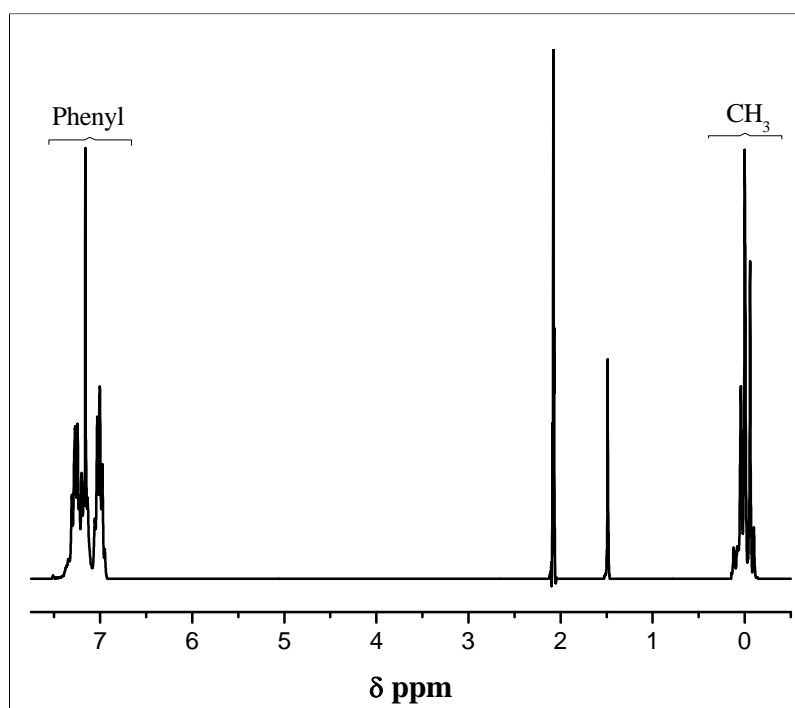


Figure II.17: Spectre RMN du proton pour le PMPS.

### III.3.2. Les spectres RMN du cristal liquide

La figure II.18 présente le spectre de RMN protons du cristal liquide 5CB. Nous observons le déplacement des protons aromatique de 5CB entre 7 et 8 ppm. Les protons aliphatiques apparaissent au côté droit des spectres entre 1 et 2 ppm et le signal du solvant  $\text{CDCl}_3$  apparaît à 7.2 ppm.

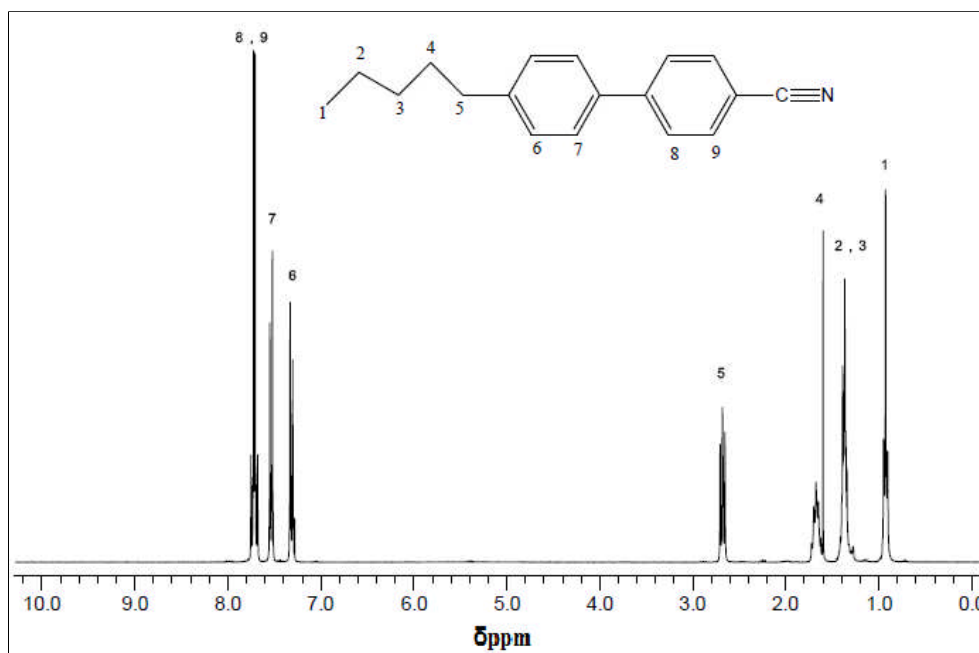


Figure II.18 : Spectre RMN du proton pour le CL 5CB.

### III.4. Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la perte de masse en fonction de la température, ou du temps à une température donnée. Cette dégradation thermique peut avoir lieu sous atmosphère inerte ou bien sous un air. Les traitements thermiques s'effectuent sur des faibles quantités d'échantillons (environ 7 à 8 mg). Ils ont été conduits sur l'ATG pyris 1 de Perkin-Elmer de 20 à 1200°C sous air à une vitesse de chauffage de 10°C par minute. Les thermogrammes obtenus ont permis de déterminer la température de dégradation de chacun des composés étudiés.

### III.4.1. La stabilité thermique des polymères

La mise en œuvre des polymères requiert parfois des températures relativement élevées.

Les figures II.19, II.20 et II.21 présentent les résultats de l'ATG obtenus sous air pour les polymères purs PDMS5300, PMPS9600 et PMPS70900, respectivement. Les courbes correspondant aux dérivés de masse en fonction de la température présentent un seul pic large. Nous notons que ce pic est de type exothermique intense attribué à la décomposition du polymère. La largeur de ce pic signifie que les chaînes polymériques ne se décomposent pas directement, le début du pic correspond aux coupures des extrémités des chaînes. Le tableau II.6 présente les valeurs des températures de dégradation au début à un pourcentage de 10% ( $D_{0,1}$ ) tandis que ( $D_{1/2}$ ) indique la température à laquelle la moitié de décomposition est atteinte. Pour le PDMS, la température  $D_{0,1}$  est  $345^{\circ}\text{C}$  et  $D_{1/2}$  est  $448^{\circ}\text{C}$ . Le résidu obtenu après la décomposition complète de PDMS à  $600^{\circ}\text{C}$  est de 4% de la masse initiale. Ce résidu correspond à la formation de silice ( $\text{SiO}_2$ ).

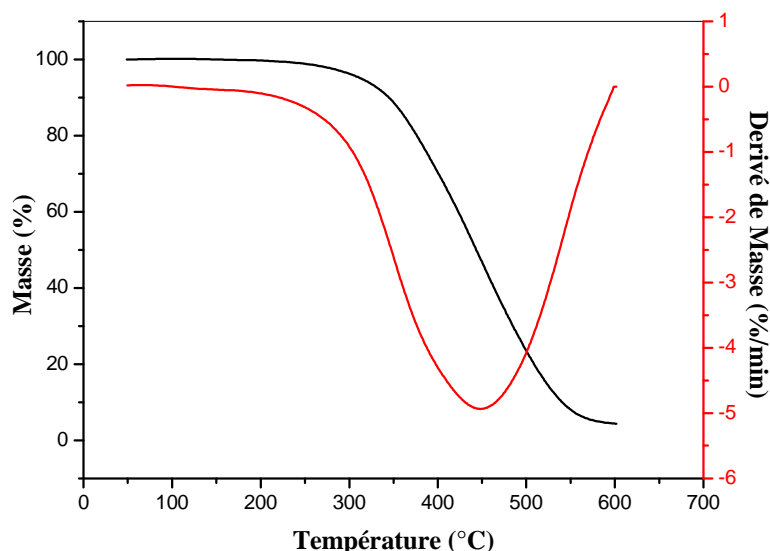


Figure II.19: Thermogrammes ATG de PDMS5300.

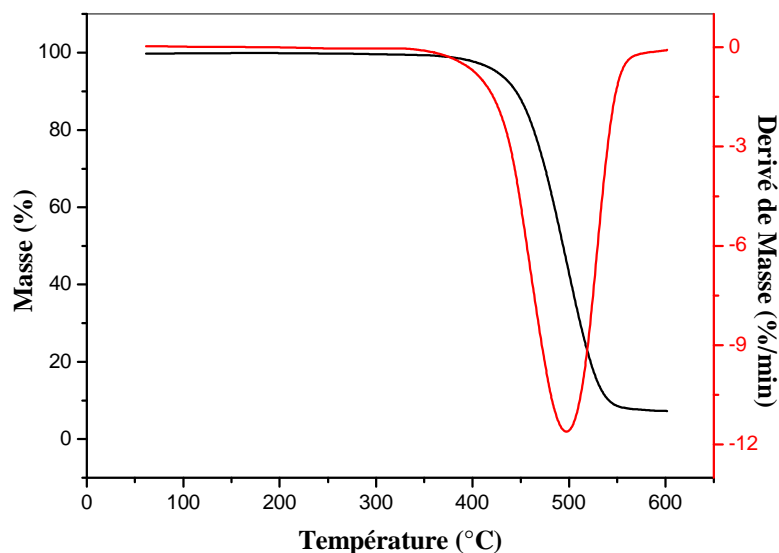


Figure II.20: Thermogrammes ATG de PMPS9600.

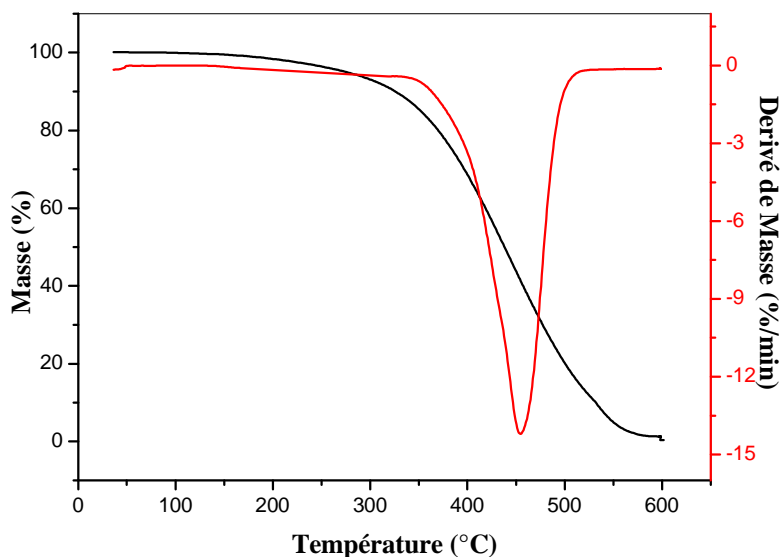


Figure II.21: Thermogrammes ATG de PMPS70900.

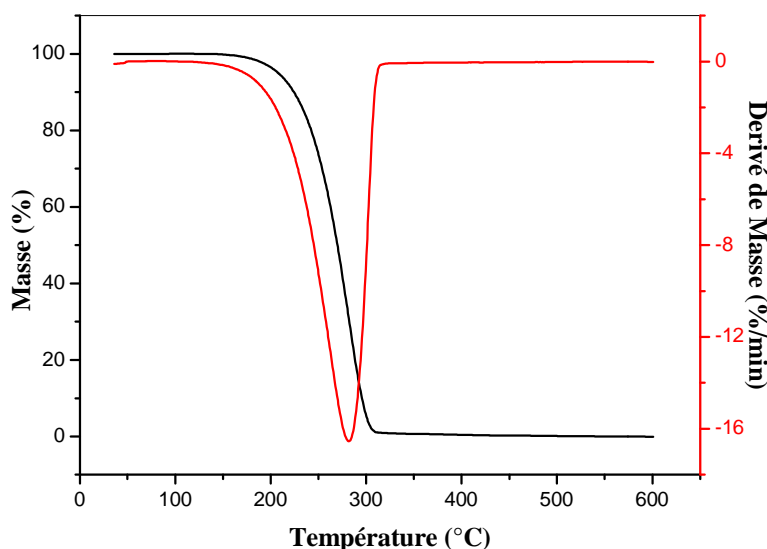
La dégradation thermique de polyméthylphénylsiloxane (PMPS) diffère dans de nombreux aspects de celui de polydiméthylsiloxane (PDMS). On sait que la nature et le nombre de chaînes finales influencent le taux et la mesure de dégradation thermique de polymère. D'après la structure de PMPS, on remarque qu'elle se termine par le groupe hydroxyle qui montre que la stabilité est plus grande que dans le cas de PDMS où il termine par la structure triméthylsiloxy [69]. La température de décomposition initiale  $D_{0,1}$  a été trouvée autour  $444^{\circ}\text{C}$  et  $367^{\circ}\text{C}$  pour PMPS9600 et PMPS70900,

respectivement. Le  $D_{1/2}$  pour ces deux masses de PMPS9600 et PMPS70900 sont  $497^{\circ}\text{C}$  et  $454^{\circ}\text{C}$ .

Le polymère se décompose rapidement à la moitié de son poids initial dans d'air. Les résidus obtenus après la décomposition complète de PMPS9600 et PMPS70900 à  $600^{\circ}\text{C}$  était 7% et 1%, respectivement, et correspond directement à la formation de la silice.

### III.4.2. La stabilité thermique des cristaux liquides

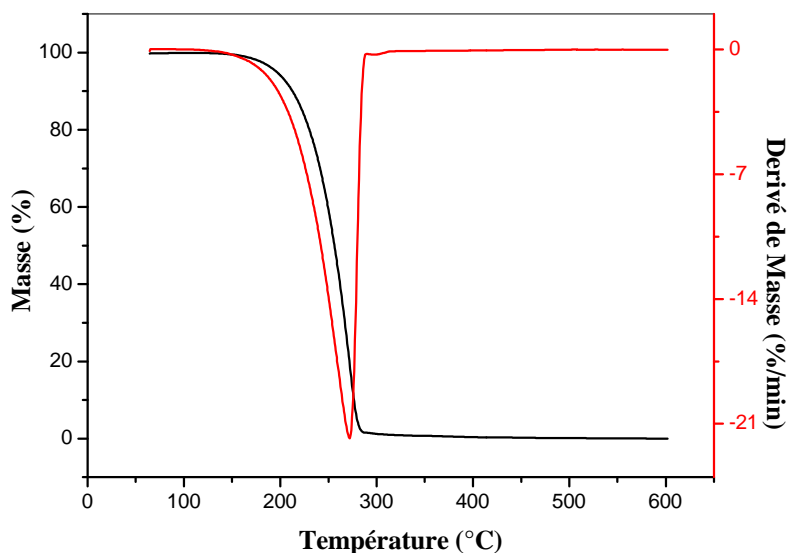
Les thermogrammes d'aire obtenus par l'ATG des deux cristaux liquides purs E7 et 5CB sont présentés sur les figures II.22 et II.23, respectivement. Les températures de dégradation de ces thermogrammes sont reportées sur le tableau II.5.



**Figure II.22:** Thermogrammes ATG de CL E7 pur.

Polymères	$D_{0.1}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$D_{1/2}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Le résidu (%)
PDMS5300	345	448	4
PMPS9600	444	497	7
PMPS70900	367	454	1
E7	224	281	0
5CB	207	266	0

**Tableau II.5 :** Les différentes températures de dégradations obtenues par l'ATG.

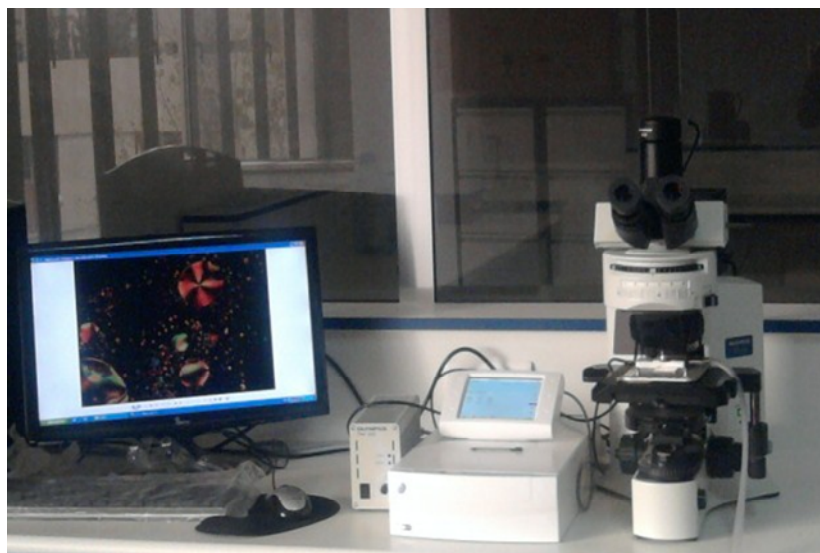


**Figure II.23:** Thermogrammes ATG de CL 5CB pur.

### III.5. Microscope optique à lumière polarisée (MOP)

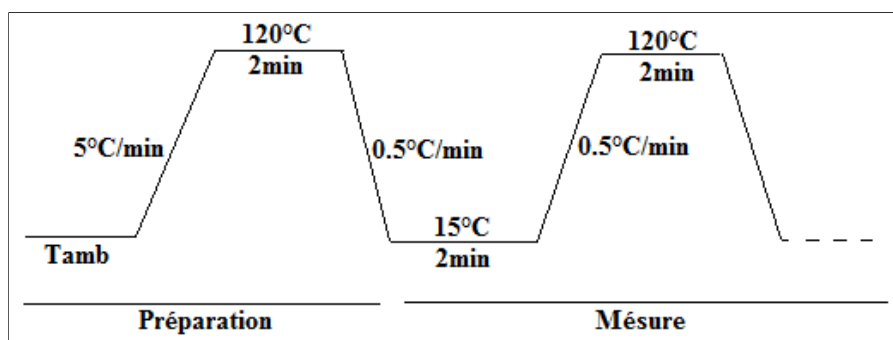
La microscopie optique à lumière polarisée est un outil idéal pour déterminer les transitions de phases ainsi que la morphologie des composites. La limite d'observation des objets est de l'ordre du micromètre. La connaissance des températures de transition en fonction de la composition du PDLC permet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

Les expériences sont réalisées à l'aide d'un montage classique, représenté sur la figure II.24. Les échantillons sont placés dans une platine de chauffage et de refroidissement dont la température est contrôlée par un programmeur de température. Les échantillons sont observés avec un microscope à lumière polarisée équipé éventuellement d'un système vidéo pour la prise de photos. En général, les températures de transition d'un matériau sont déterminées en chauffant l'échantillon jusqu'à l'observation d'un changement de la structure, considéré comme la transition. La rampe de température appliquée est choisie en fonction du type de matériau étudié et de la cinétique de son équilibre thermodynamique.



**Figure II.24:** Schéma du microscope optique à lumière polarisé.

Pour l'étude des échantillons préparés par la méthode TIPS, le mélange est chauffé à une température élevée pour obtenir une phase homogène qui est déposée par la suite sur une lame de verre. Sous MOP, on chauffe l'échantillon de la température ambiante jusqu'à  $120^{\circ}\text{C}$ . L'ensemble est maintenu dans l'état isotrope environ 20 minutes. L'échantillon est alors prêt pour l'analyse microscopique. Dans le but de vérifier la reproductibilité des résultats, trois échantillons ont été préparés de façon indépendante pour une même composition. Les températures de transition sont observées pendant la montée et la descente en température avec une vitesse de chauffage très lente  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Tous les échantillons ont subi le même traitement thermique (figure II.25). Ils subissent trois cycles de montée et descente en température durant lesquels les mesures sont réalisées.

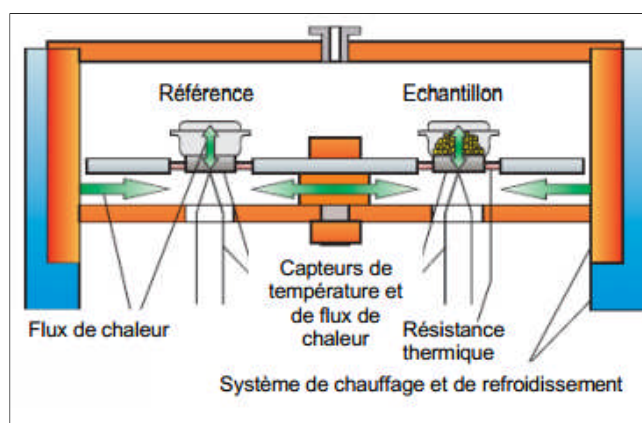


**Figure II.25:** Variation de la température appliquée durant les mesures au MOP.



### III.6. Caractérisation par Analyse Enthalpique Différentiel (DSC)

La DSC est une technique largement utilisée pour caractériser les propriétés thermophysiques des composites polymères/cristal liquide dans laquelle la différence d'énergie entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence est mesurée en fonction de la température ou du temps comme le montre la figure II.6. Généralement, le programme de température pour une analyse de DSC est conçu de telle sorte que la température du support d'échantillon augmente linéairement avec le temps. L'échantillon de référence doit avoir une capacité thermique bien définie sur la gamme de températures d'analyse. La DSC est en général pilotée par un ordinateur et équipée d'un système de refroidissement à l'azote liquide.

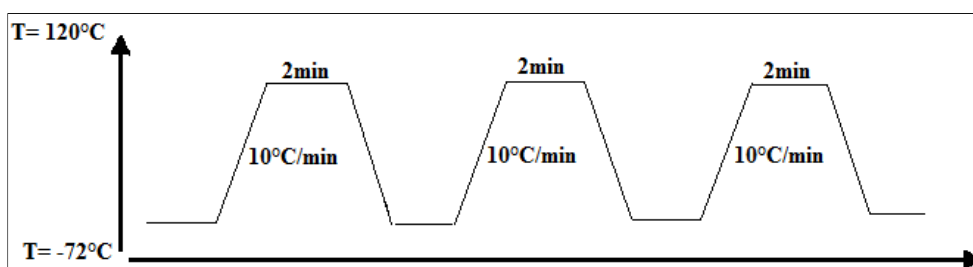


**Figure II.26 :** Dispositif de mesure pour l'analyse enthalpique différentielle.

De façon générale, l'analyse enthalpique différentielle fournit des informations sur les transitions de phases [70,71]. Elle offre, en plus, des données quantitatives ce que le MOP ne peut faire. Cette méthode peut permettre d'estimer le pourcentage de cristallinité dans un polymère semi-cristallin et est particulièrement utilisée dans les composites polymère/cristaux liquides pour quantifier la fraction massique du cristal liquide ségrégué entre le polymère et le cristal liquide [72,73].

Les mesures DSC ont été effectuées sur un appareil de type PYRIS DSC 8000 (Perkin Elmer Instruments). La plage de température de fonctionnement de cette appareil est comprise entre  $-72^{\circ}\text{C}$  et plus de  $800^{\circ}\text{C}$ . La figure II.27

présente le cycle de la température qui a été appliqué sur les différents échantillons analysés, le programme consiste à refroidir l'échantillon à une température de  $-72^{\circ}\text{C}$  pendant 2 min pour que l'équilibre thermique soit atteint, ensuite la température va passer de  $-72^{\circ}\text{C}$  à  $120^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et reste 5min à cette température après il est refroidi à  $-72^{\circ}\text{C}$  à la même vitesse. Ce cycle de chauffage et de refroidissement est répété trois fois pour la reproductibilité de nos résultats.



**Figure II.27** : Cycle thermique appliqué en DSC.

Cette technique nous renseigne sur les transitions thermiques (cristallisation, fusion, vitreuse, nématique-isotrope,...) qui interviennent lors d'un chauffage. Les transitions cristallines et de fusion sont des dégagements ou absorption de chaleur. Dans le cas de la transition vitreuse, il n'y a aucune chaleur latente impliquée mais seulement un changement de la capacité calorifique. Cette transition est du second ordre.

L'enthalpie de changement d'état se traduit dans le thermogramme par un pic endothermique (fusion) ou exothermique (cristallisation). La transition vitreuse se traduit par un décrochement de la ligne de base correspondant à un saut de la capacité calorifique du matériau.

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les différents matériaux utilisés pour la préparation des mélanges polymères/cristaux liquides ainsi que leurs compositions et leurs caractéristiques physico-chimiques. Aussi on a présenté les différents équipements utilisés pour la caractérisation de ces mélanges et on

a discuté les différents résultats obtenus par plusieurs techniques de caractérisation des matériaux purs.

*Etude expérimentale  
des diagrammes de  
phases des systèmes  
polysiloxane/CL*

Dans ce chapitre, les résultats de la méthode de préparation des composites par séparation de phases induite thermiquement seront analysés. Le mélange polysiloxane/CL servira de système modèle, son diagramme de phases sera établi par différentes techniques d'analyse. Dans un premier temps, on mettra en évidence l'évolution de la morphologie des domaines ségrégués en fonction de la composition et de la température du système. Pour cela deux techniques sont utilisées pour déterminer les diagrammes de phases des deux systèmes PMPS/CL et PDMS/CL.

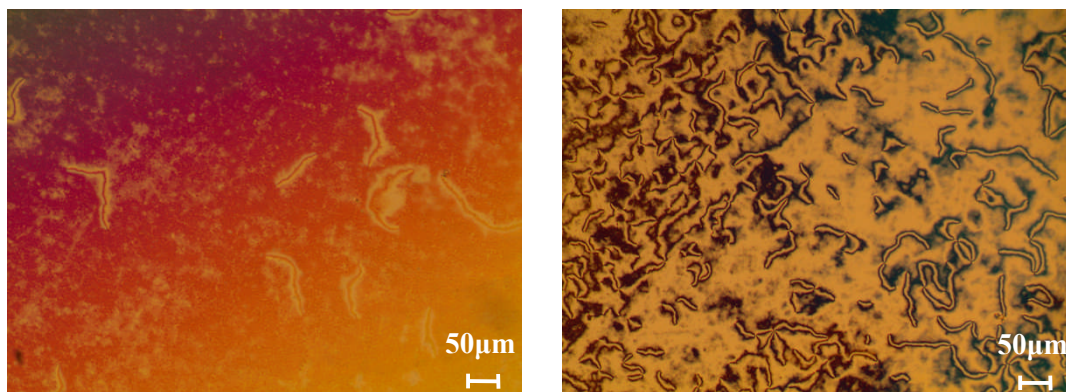
## **I. Etude de la morphologie**

La détermination de la morphologie des domaines de cristaux liquides dans le polysiloxane par le microscope optique à lumière polarisée MOP permet de révéler la morphologie des différents systèmes. L'étude de la morphologie sera suivie par deux variables : la composition massique en cristal liquide et la température.

Toutes les photos des échantillons du PMPS et PDMS mélangés avec E7 ou 5CB sont prises lors du chauffage à  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

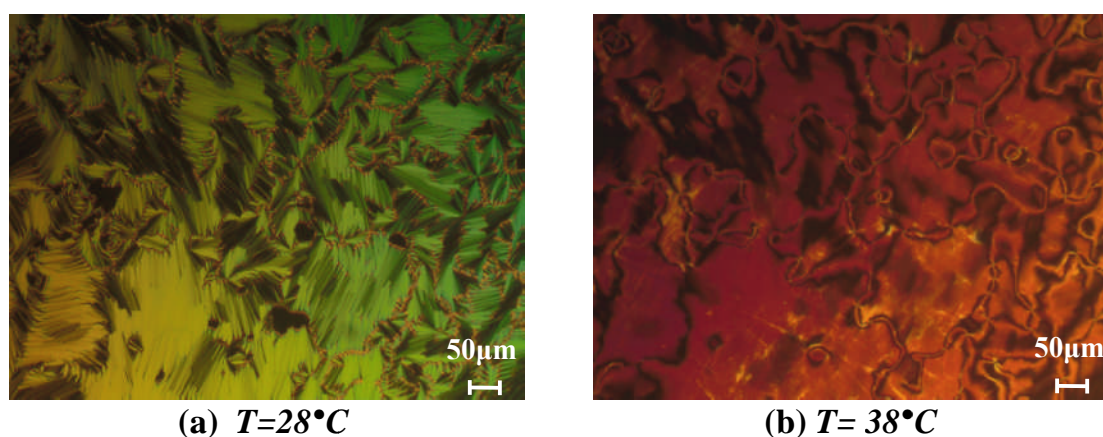
### **I.1. Variation de la morphologie en fonction de la composition**

Le diagramme de phases est construit en identifiant les structures des domaines de cristal liquide. Ainsi la figure III.1 présente les différentes structures caractéristiques de la phase nématique selon le domaine de température, pour les deux cristaux liquides purs E7 et 5CB. Ces deux cristaux liquides sont biréfringentes donc les directeurs nématiques des objets changent son orientation avec la lumière dépendant si polariseur et analyseur sont parallèles ou croisés. La visualisation de cette phase nématique est plus claire lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés.



**Figure III.1** : Photos MOP du E7 pur (a) et 5CB pur (b) montrant une structure nématique (P/A croisés).

Le cristal liquide 8CB pur présente différentes structures caractéristiques de la phase smectique A et nématique selon le domaine de température. Puisque le cristal liquide est biréfringent, les directeurs smectiques des objets peuvent changer d'orientation avec la lumière dépendant si polariseur et analyseur sont parallèles ou croisés [61]. Comme la plupart des mésophases, les états smectiques sont facilement identifiés par leurs défauts caractéristiques. La texture montrée sur la figure III.2.a est de type conique focale, caractéristique de la phase smectique A. Elle est formée de réseaux d'ellipses et d'hyperboles tangentes entre elles. Les lignes et les points sombres, observables dans ce cliché, sont en fait des dislocations qui créés par l'empilement irrégulier de couches smectiques.



**Figure III.2** : Photos MOP du 8CB pur (a) : montre la phase smectique et (b) : la phase nématique (P/A croisés).

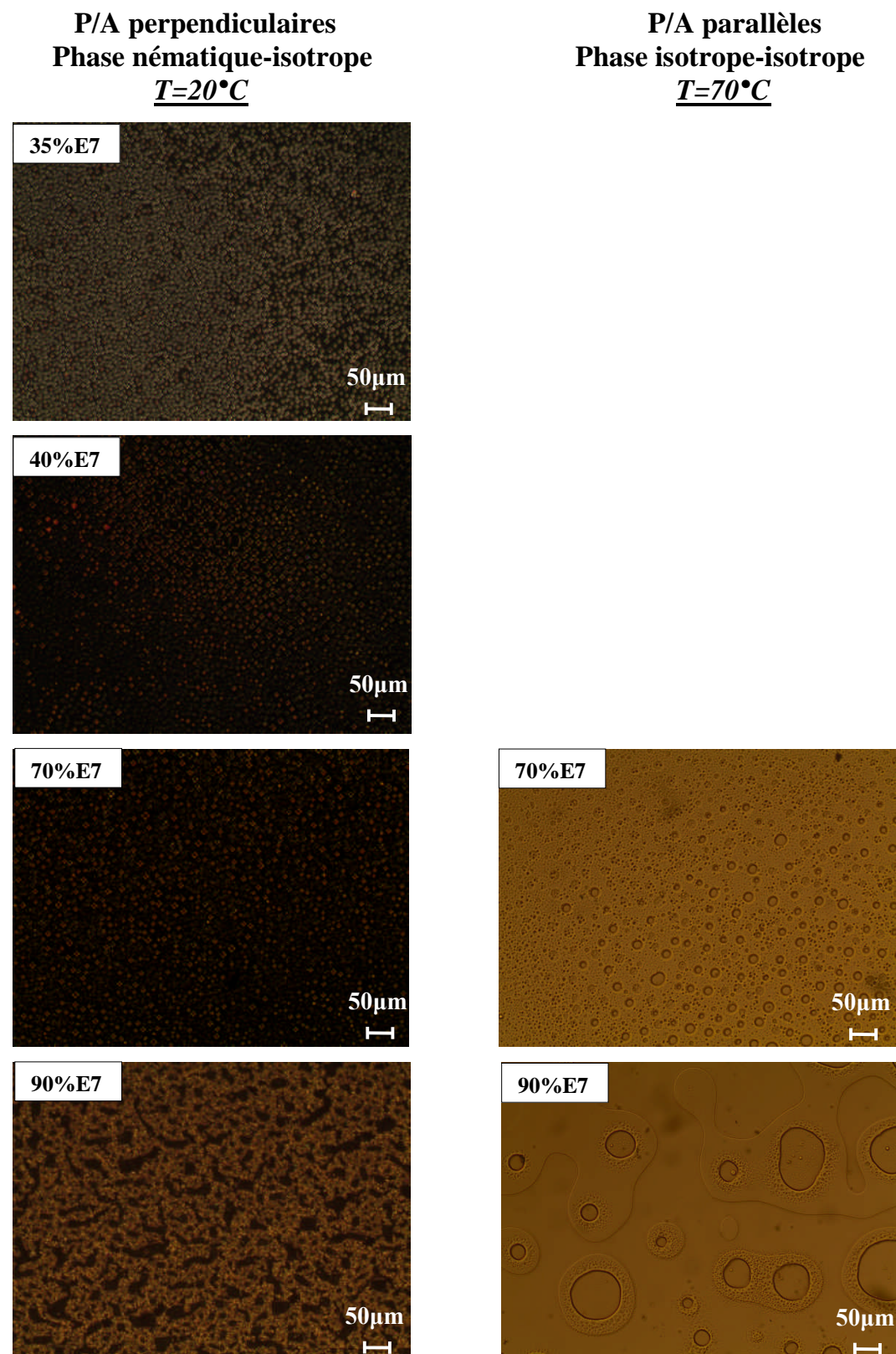
### I.1.1. Les systèmes PMPS/E7 et PDMS/E7

Sur la figure III.3, III.4 et III.5, on a rassemblé les photos prises pour des échantillons du cristal liquide E7 mélangé avec le PMPS9600, PMPS70900 et PDMS5300 respectivement. Ces photos donnent la texture des composites après observation en mode polarisé (Polariseur/Analyseur (P/A) croisés), cette observation donne une image de la lumière polarisée transmise par la phase nématique-isotrope et en mode non polarisé (Polariseur/Analyseur (P/A) parallèles) qui donne une image des objets de meilleures clartés pour les phases I+I et I et favorise la prise de mesure des dimensions. Pour les températures inférieures à la  $T_{NI}$  du cristal liquide E7, on observe une illumination colorée des objets. On distingue plusieurs domaines de composite; il s'agit du cristal liquide confiné dans des objets circulaires ou gouttelettes. La partie non colorée correspond au polymère. Par ailleurs pour les températures supérieures à la  $T_{NI}$  la phase I+I apparaît où le cristal liquide perd de sa biréfringence et devient donc transparent.

Pour les trois masses molaires de polymères, on remarque que dans chaque concentration, les inclusions ont la forme d'objet circulaire. Ce sont des gouttelettes de cristal liquide et sont réparties de façon aléatoire sur toute la surface de l'échantillon. On distingue une nette différence de la dimension des inclusions en fonction de la concentration du E7. Plus la concentration de cristal liquide augmente plus la taille des objets croît et ces derniers sont moins nombreux.

Pour les faibles concentrations en cristal liquide E7 mélangé avec le PDMS5300/E7 (70%PDMS/30%E7), l'échantillon est composé de domaines nématiques parfois visibles à l'œil, qui semble être situés au dessus de la surface du polymère. Pour les concentrations les plus élevées de CL E7, la texture est fortement biréfringente, cette évolution structurale conduit à une morphologie inverse.

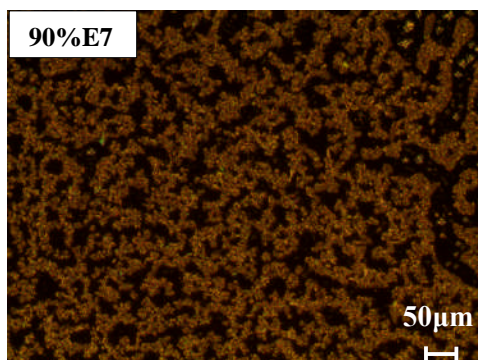
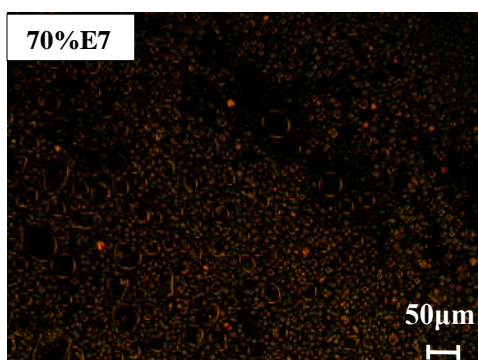
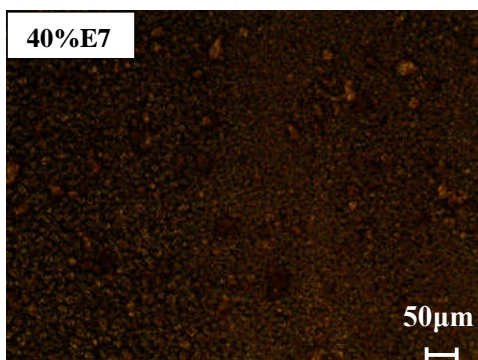
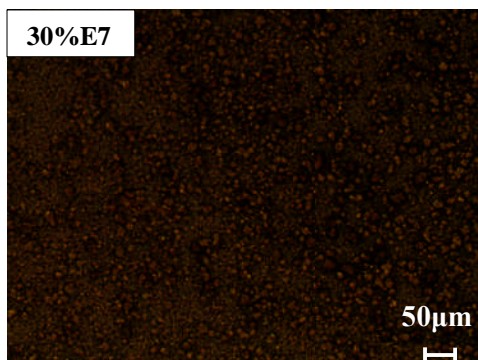




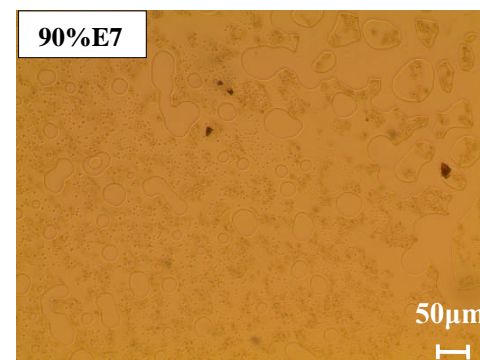
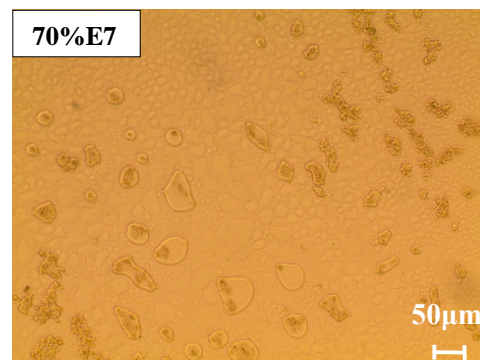
**Figure III.3** : Morphologie des échantillons de PMPS9600/E7 à différentes concentrations observée au MOP à une température de 20°C, à l'état N+I et 70°C à l'état I-I (grossissement 10x).



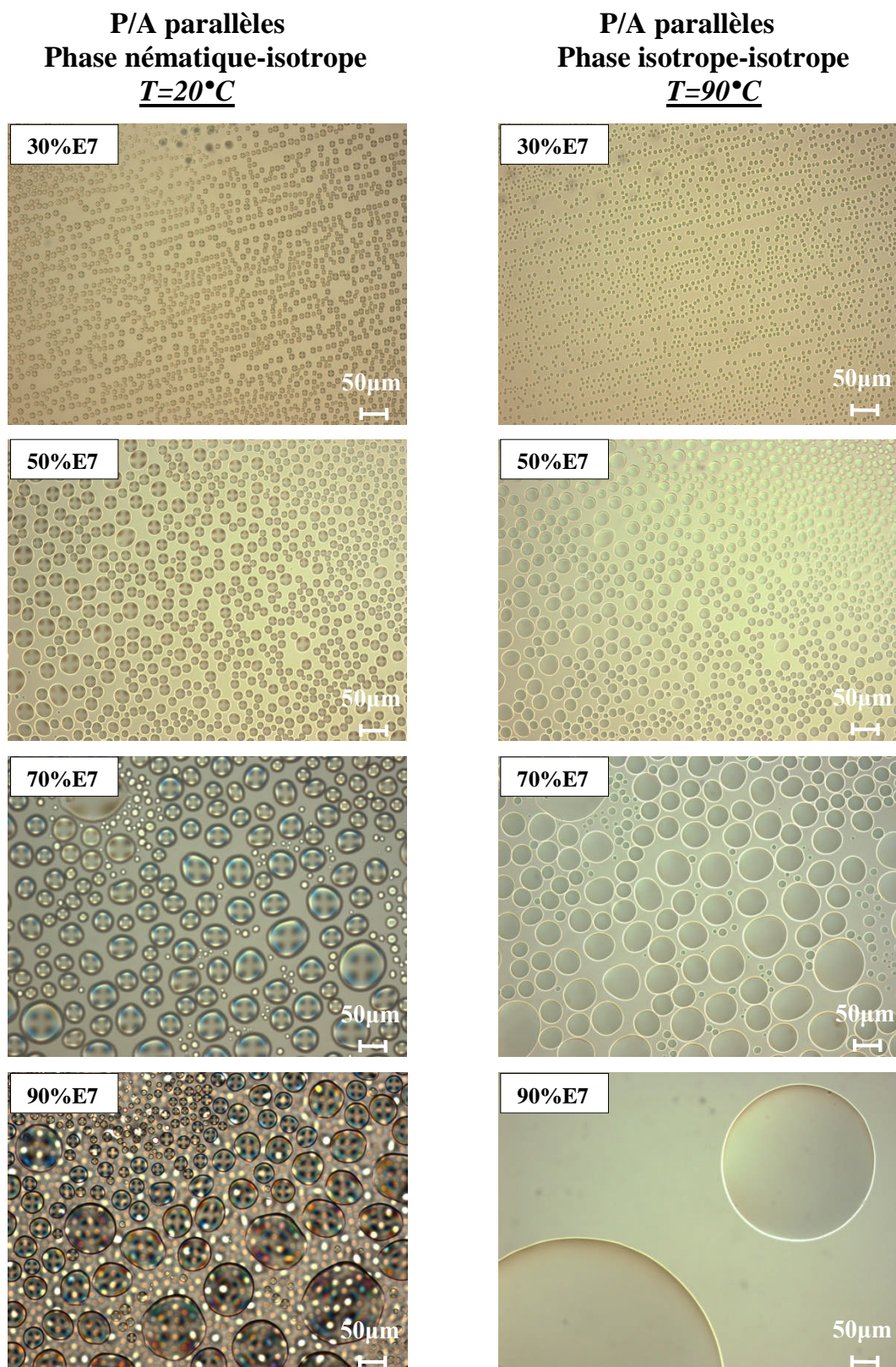
**P/A perpendiculaires**  
**Phase nématique-isotrope**  
 **$T=20^{\circ}\text{C}$**



**P/A parallèles**  
**Phase isotrope-isotrope**  
 **$T=90^{\circ}\text{C}$**



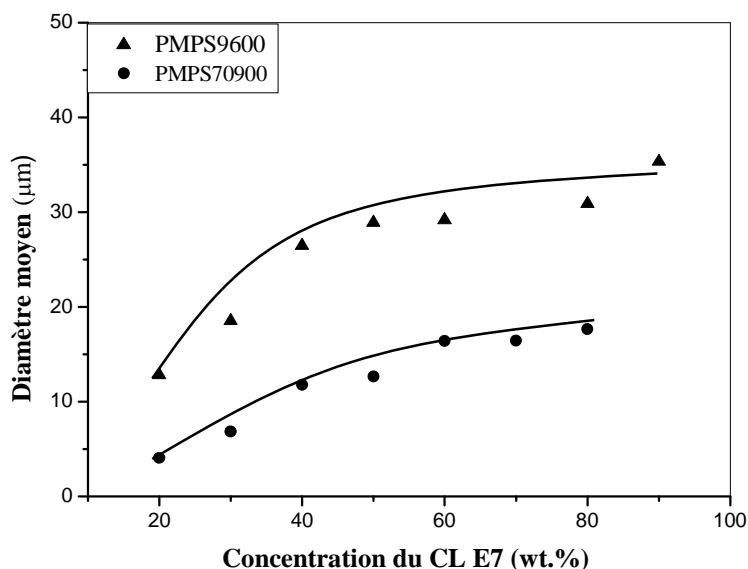
**Figure III.4** : Morphologie des échantillons de PMPS70900/E7 à différentes concentrations observée au MOP à une température de  $20^{\circ}\text{C}$ , à l'état N+I et  $90^{\circ}\text{C}$  à l'état I-I (grossissement 10x).



**Figure III.5:** Morphologie des échantillons de PDMS5300/E7 à différentes concentrations observée au MOP à une température de  $20^{\circ}\text{C}$ , à l'état N+I et  $90^{\circ}\text{C}$  à l'état I-I (grossissement 20x).



L'analyse morphologique a montré que selon que le CL est mélangé aux PMPS ou PDMS, la morphologie apparaît très différente. Cette étude a permis de déterminer les diamètres moyens des gouttelettes pour différentes concentrations en cristal liquide. On reporte sur la figure III.6 les résultats des systèmes PMPS/E7.



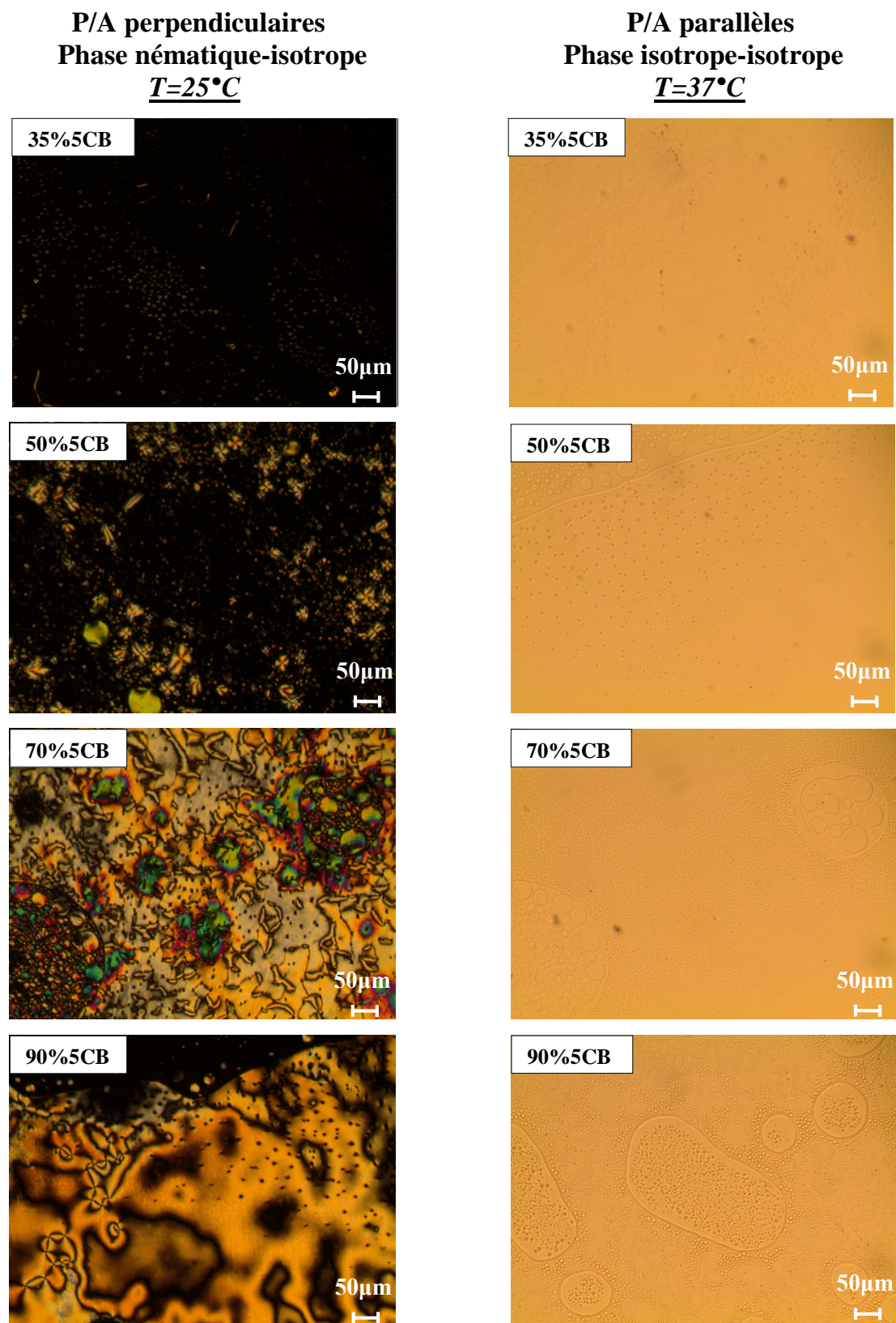
**Figure III.6 :** Diamètre moyen des gouttelettes de CL dans les PMPS en fonction de la concentration du CL E7 à une température de 26°C.

D'après la courbe, on constate que le diamètre semble augmenter de façon polynômiale avec la concentration en CL E7. Lorsque le polymère possède une masse molaire plus élevée la composition 90% en CL n'indique pas la taille des objets. En effet pour cette concentration, les objets ne sont plus sphériques.

On remarque que la taille des gouttelettes reste constante à partir de 60% en cristal liquide alors que pour le PMPS9600, elle augmente d'une façon importante jusqu'à 90% en CL. En plus que le diamètre moyen des gouttelettes est plus élevé pour le polymère de plus faible masse molaire.

### I.1.2. Le système PMPS/5CB

La figure III.7 rassemble les photos prises pour des échantillons du CL 5CB mélangé avec le PMPS70900. Les photos de gauche ont été réalisées à une température de 25°C dans l'état nématique-isotrope (N+I) avec un P/A

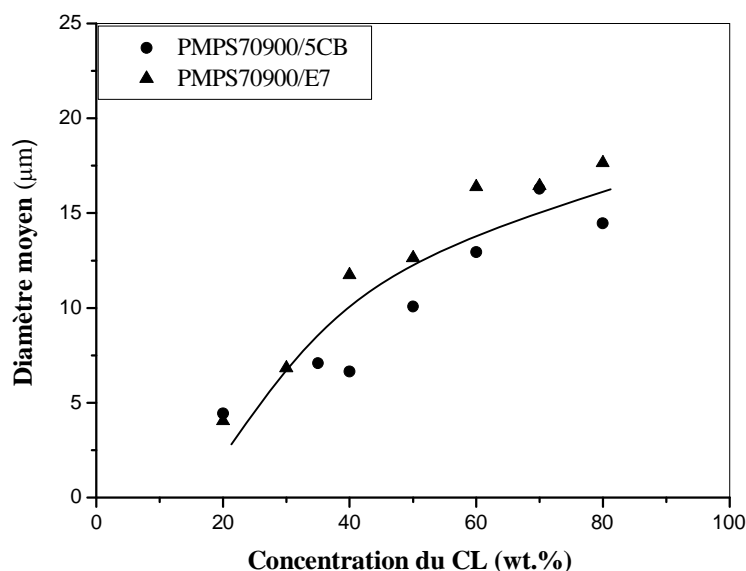


**Figure III.7:** Morphologie des échantillons de PMPS70900/5CB à différentes concentrations observée au MOP à une température de  $25^{\circ}\text{C}$ , à l'état N+I et  $37^{\circ}\text{C}$  à l'état I-I (grossissement 10x).

croisés et les autres photos ont été obtenues à l'état isotrope-isotrope (I+I) à une température de  $37^{\circ}\text{C}$  avec un P/A parallèle.

Après une vue de l'ensemble des images obtenues, on remarque que la plus grande partie des objets CL sont sous formes de gouttelettes, ils ont tendance à être moins nombreux et plus grands pour les fortes concentrations en cristal liquide 5CB.

La figure III.8 illustre le diamètre moyen des gouttelettes en cristal liquide dispersées dans le PMPS de la masse molaire  $70900\text{g/mol}$  mélangé avec le cristal liquide E7 et 5CB en fonction du pourcentage massique du CL à une température constante de  $26^{\circ}\text{C}$ . Pour le PMPS/5CB, on remarque que le diamètre moyen augmente avec la composition de façon polynomiale.



**Figure III.8** : Diamètre moyen des gouttelettes de CL dans le PMPS70900 en fonction de la concentration du CLs E7 et 5CB à une température de  $26^{\circ}\text{C}$ .

Si on compare, les photos des deux systèmes PMPS/E7 et PMPS/5CB, on observe :

- une morphologie de type swiss cheese où les cristaux liquides sont ségrégués sous formes de gouttelettes sphériques dans une large gamme de concentration.

- Les gouttelettes dans le cas du système avec le CL 5CB sont plus petites que dans le cas avec le CL E7.
- Pour la même masse molaire, les tailles des gouttelettes sont du même ordre de grandeur dans le cas du 5CB et E7.

### I.1.3. Le système PMPS/8CB

Utilisation de la MOP conduit à comprendre et déterminer la morphologie de ce système. Deux variables sont très importantes pour révéler le comportement de la morphologie. Ce sont la composition et la température.

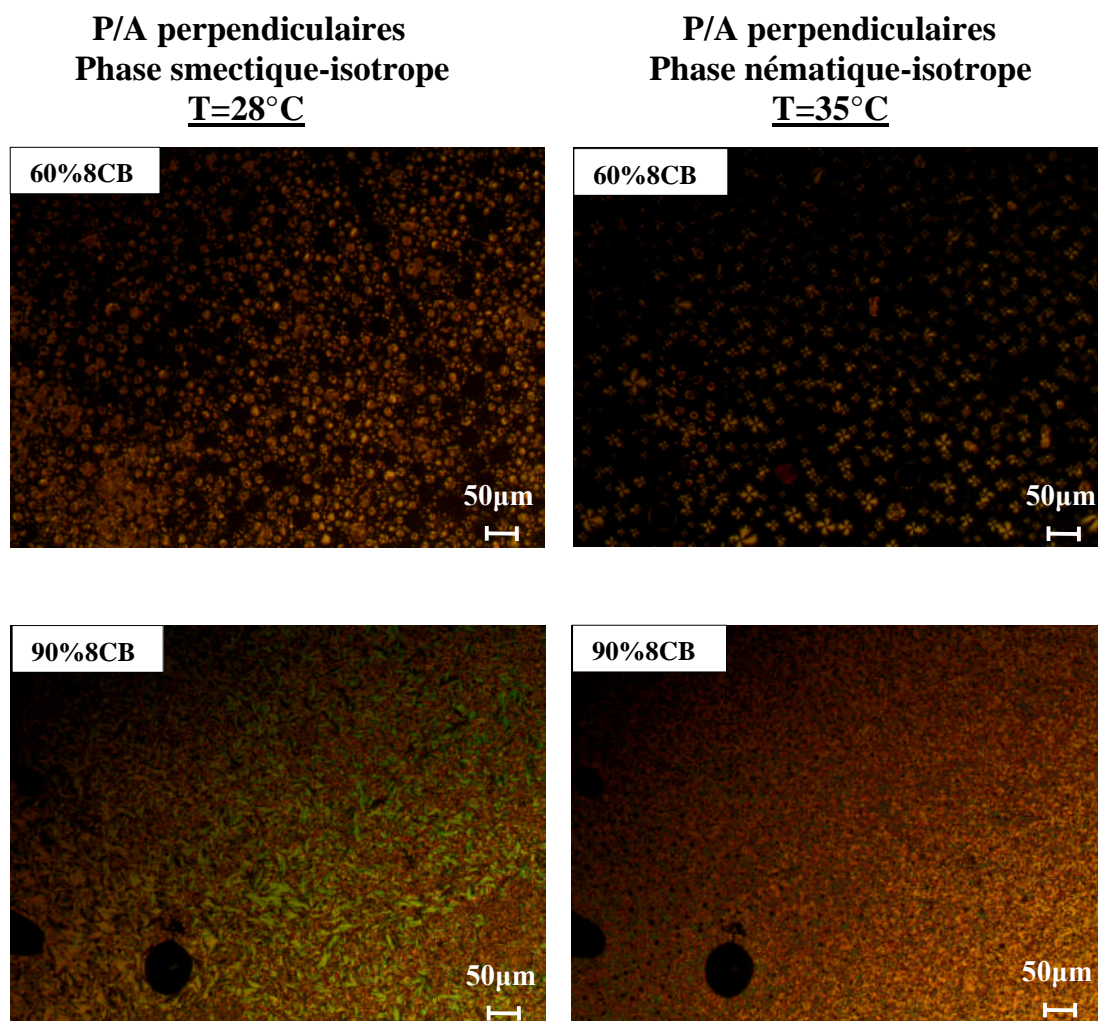
Sur la figure III.9 sont rassemblées les photos prises pour des échantillons du PMPS70900 mélangé au 8CB lors d'une rampe de chauffage de  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Les photos de gauche et de droite ont été réalisées pour une température de  $28^{\circ}\text{C}$  et  $35^{\circ}\text{C}$ , respectivement en utilisant P/A croisé. A  $T=28^{\circ}\text{C}$ , on a considéré la phase smectique-isotrope (S+I) pour deux concentrations en cristal liquide différentes. A  $T=35^{\circ}\text{C}$ , la phase nématique-isotrope (N+I) est présentée pour deux concentrations en cristal liquide également. La figure III.10 présente les photos qui sont obtenues par le MOP à l'état isotrope-isotrope (I+I) à une température de  $50^{\circ}\text{C}$  avec un P/A parallèle. Il était très difficile de déterminer et de visualiser les différentes phases de transition avec l'objectif 10x, pour cela on a agrandi les photos de l'état (I+I) pour mieux voir les gouttelettes.

Au premier abord, on remarque que dans chacune des concentrations, les gouttelettes ont la forme d'objet circulaire qui correspond au cristal liquide. On distingue une différence de la dimension des gouttelettes en fonction de la concentration du 8CB. Ainsi plus la quantité de cristal liquide augmente plus la taille des objets croît de la même manière que les systèmes étudiés précédemment.

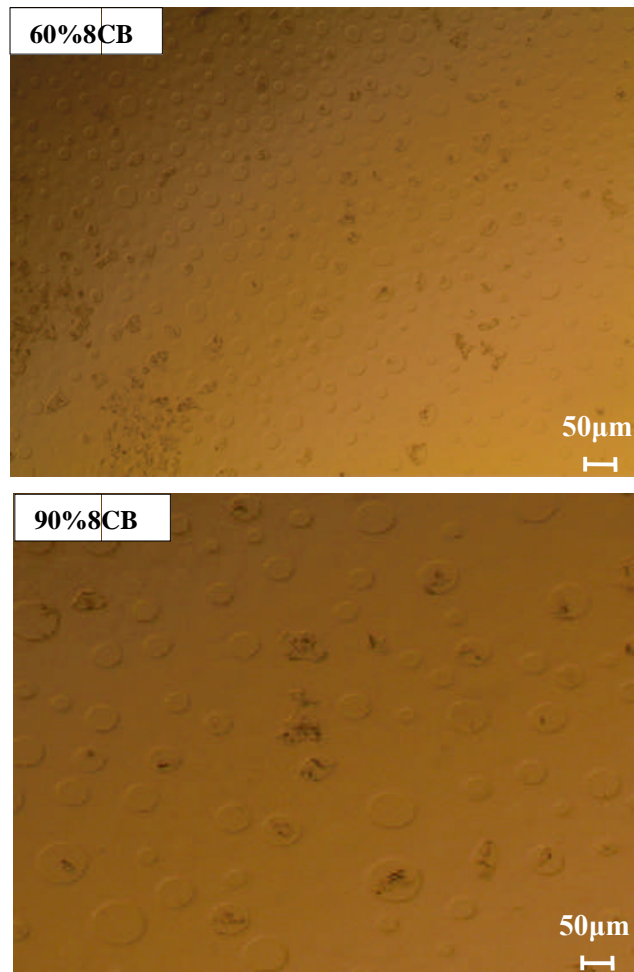
La diffusivité des inclusions augmentent artificiellement la taille des objets. En effet, la taille de l'inclusion et le directeur du nématique ou smectique influent sur le trajet de la lumière diffusée, aboutissant à l'observation des différentes longueurs d'onde du visible.

Si on compare les deux concentrations, on remarque que sur le cliché correspondant au composite formé de 60% 8CB, il y a un peu d'espace homogène entre chaque gouttelette ce qui explique que la densité des inclusions augmente fortement. Par contre, dans le cas où le composite est formé de 90% 8CB, la densité augmente tout en s'accompagnant d'une augmentation du diamètre des objets.

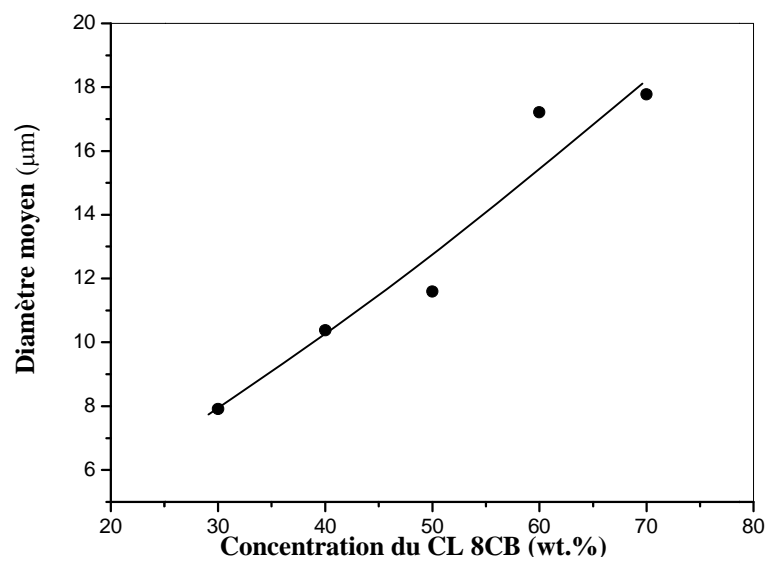


**Figure III.9:** Morphologie des échantillons de PMPS70900/8CB à deux concentrations observée au MOP à  $T= 28^{\circ}\text{C}$ , à l'état S+I et  $T=35^{\circ}\text{C}$  à l'état N-I (grossissement 10x).





**Figure III.10:** Morphologie des échantillons de PMPS70900/8CB à deux concentrations différents observée au MOP à  $T = 50^{\circ}\text{C}$  à l'état I+I (grossissement 10x).



**Figure III.11 :** Diamètre moyen des gouttelettes de CL dans le PMPS70900 en fonction de la concentration du CL 8CB à une température de  $35^{\circ}\text{C}$ .



La figure III.11 présente le diamètre moyen des gouttelettes de CL dispersées dans le PMPS70900 mélangé avec le cristal liquide smectique 8CB en fonction du pourcentage massique du CL à une température constante de 35°C.

D'après la courbe, on remarque bien que le diamètre moyen augmente avec la composition de façon polynomiale. Le système formé de 30% en 8CB, présente une morphologie variée en taille des gouttelettes de 7µm. Dans ce cas, la distribution de la taille est large et semble indiquer que le mécanisme de formation des inclusions de cristal liquide favorise une occupation maximale de l'espace avec des domaines de petites dimensions. Ce phénomène est expliqué pour les concentrations comprises entre de 30 et 50% en 8CB. Au-delà de 50% en 8CB l'espace au sein du composite est totalement occupé, il se produit alors un phénomène de coalescence pour former des motifs de plus grandes dimensions.

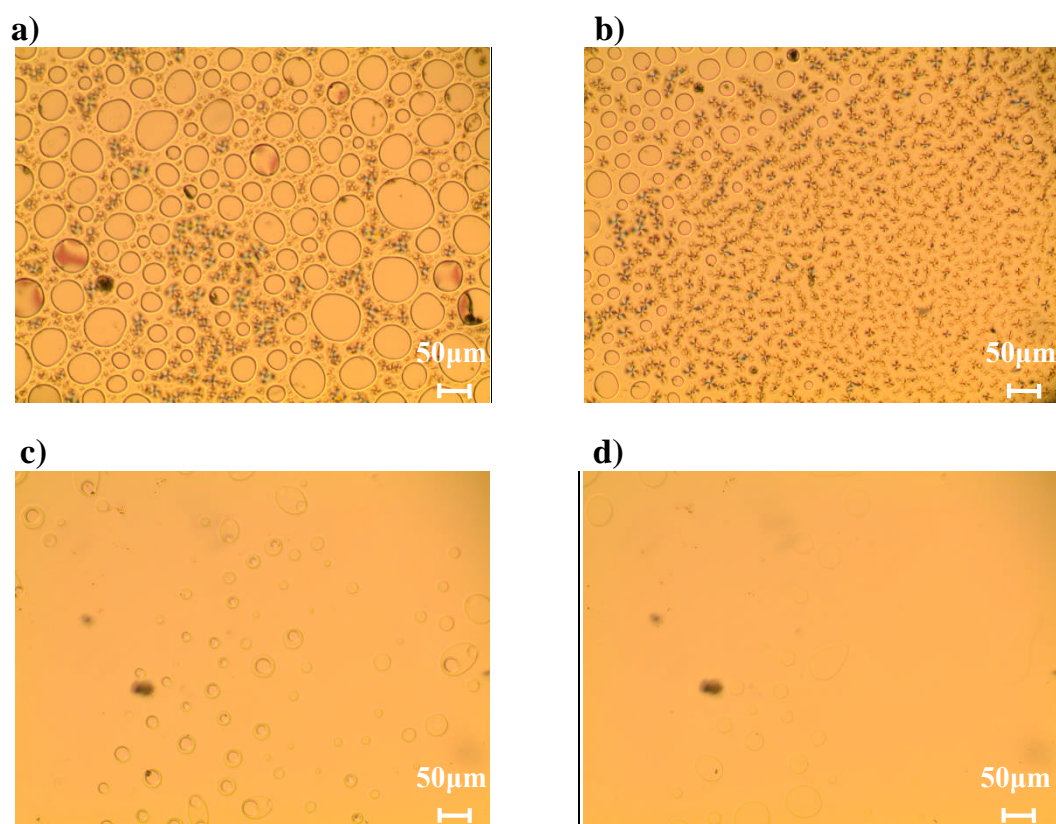
## **I.2. Variation de la morphologie en fonction de la température**

Sur la figure III.12, on a regroupé juste les photos prises pour le système PMPS9600/E7 à différentes températures pour voir le changement de la taille des gouttelettes. La morphologie est suivie lors du chauffage avec une rampe de 0.5°C/min et seulement une composition de 60% en CL est considérée.

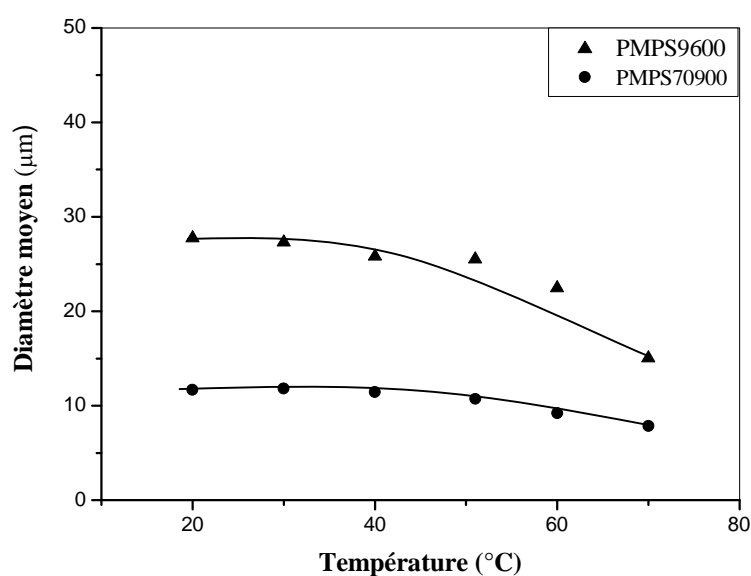
Lors de l'augmentation de la température pour ce système, on observe une diminution de la taille des gouttelettes qui entraîne la disparition complète de la phase nématique, il se forme alors la région isotrope-isotrope (I+I). Dans cette région, une partie des gouttelettes devient isotrope, alors que l'autre s'unifie pour former des inclusions de tailles supérieures, on peut l'expliquer par un phénomène de séparation de phases qui s'opère en deux temps. A une température plus élevée, on obtient une phase homogène (I).

On a illustré sur les figures III.13, III.14 et III.15 le diamètre moyen des gouttelettes de CL dispersées dans les différentes masses molaires de PMPS en fonction de la température pour des fractions volumiques constantes et pour différents cristaux liquides. Tous les résultats montrent que le diamètre moyen des gouttelettes est plus élevé pour des températures basses où le mélange est

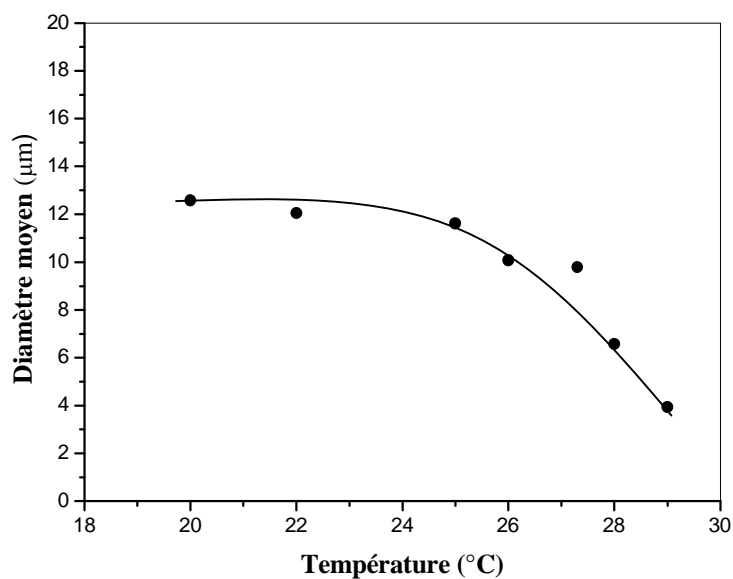
dans l'état nématique dans le cas des cristaux liquides E7 et 5CB et dans l'état smectique dans le cas de CL 8CB.



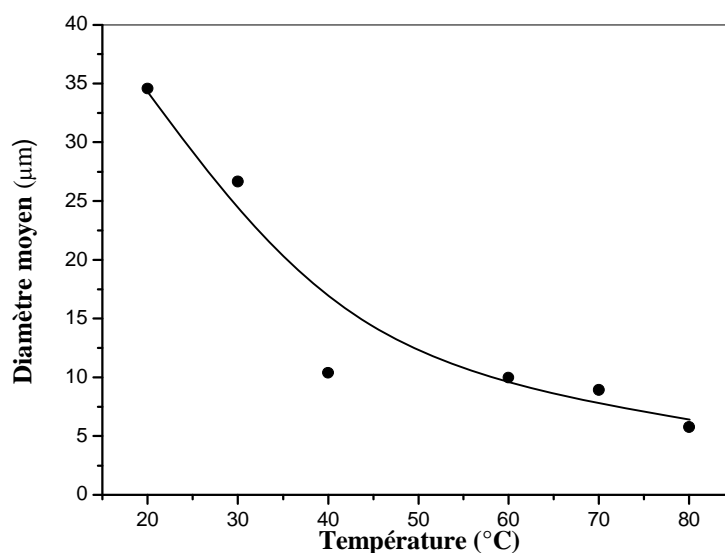
**Figure III.12:** Morphologie des échantillons de PMPS9600/ E7 à différentes températures observée au MOP à une concentration de 60%, à 35°C (a) et 45°C (b) à l'état N+I, 70°C (c) à l'état I-I et 80°C (d) à l'état I (grossissement 10x).



**Figure III.13 :** Diamètre moyen des gouttelettes de CL dans le PMPS9600/E7 et PMPS70900/E7 en fonction de la température à une concentration de 40%.



**Figure III.14 :** Diamètre moyen des gouttelettes de CL dans le PMPS70900/5CB en fonction de la température à une concentration de 50%.



**Figure III.15 :** Diamètre moyen des gouttelettes de CL dans le PMPS70900/8CB en fonction de la température à une concentration de 40%.

## II. Etude des diagrammes de phases par MOP

Les observations par MOP ont été effectuées en faisant varier la concentration du CL dans le mélange initial, couvrant la gamme de 20 ou 30 à 100% en CL. Le diagramme de phases est construit en identifiant les structures des domaines de cristal liquide ; en effet le E7 et 5CB pur présentent deux structures caractéristiques de la phase nématique et isotrope selon le domaine

de température par contre le 8CB pur montre une région en plus : la phase smectique au dessous de la température de transition smectique-isotrope. Les photos ont été prises avec (P/A) parallèles et croisés car il est très difficile de discerner les domaines des cristaux liquides dans la matrice polymère. Puisque le cristal liquide est biréfringent, les directeurs nématiques et smectiques des objets peuvent changer d'orientation avec la lumière dépendant si P/A sont parallèles ou croisés.

Le but de cette partie est de déterminer les digrammes de phases des différents systèmes polysiloxane/E7 ou 5CB ou 8CB, par une seule méthode de préparation, elle est basée sur une combinaison de la séparation de phases induite thermiquement (TIPS).

Dans cette partie, on essaiera de traiter et d'expliquer l'effet de la masse molaire de polymère et de la nature du CL sur les diagrammes de phases. Les masses des polymères utilisés sont 9600 et 70900g/mol pour le PMPS et 5300g/mol pour le PDMS et les cristaux liquides sont : E7, 5CB et 8CB.

Les diagrammes de phases de ces différents systèmes sont construits, en analysant pour chaque composition, les composites subissant une diminution et augmentation constante de la température.

### **II.1. Transition isotrope + isotrope – isotrope**

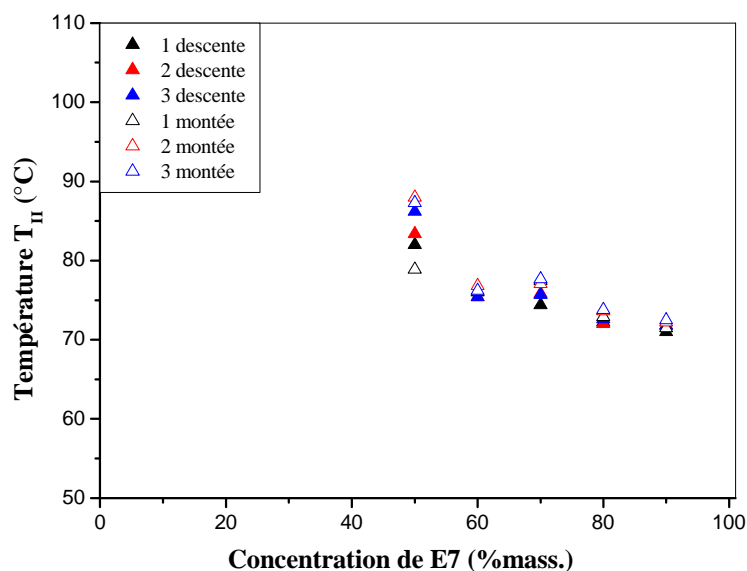
Les figures III.16, III.17, III.18, III.19 et III.20 présentent la température de transition isotrope+isotrope vers isotrope  $T_{II}$  lors de refroidissement et chauffage pour 3 rampes de systèmes PMPS9600/E7, PMPS70900/E7, PDMS5300/E7, PMPS70900/5CB et PMPS70900/8CB, respectivement.

Les domaines de cristal liquide sont à l'état isotrope mais ils ne forment pas de phase homogène avec le polymère jusqu'à la  $T_{II}$ . Après avoir franchit cette température, le composite devient homogène.

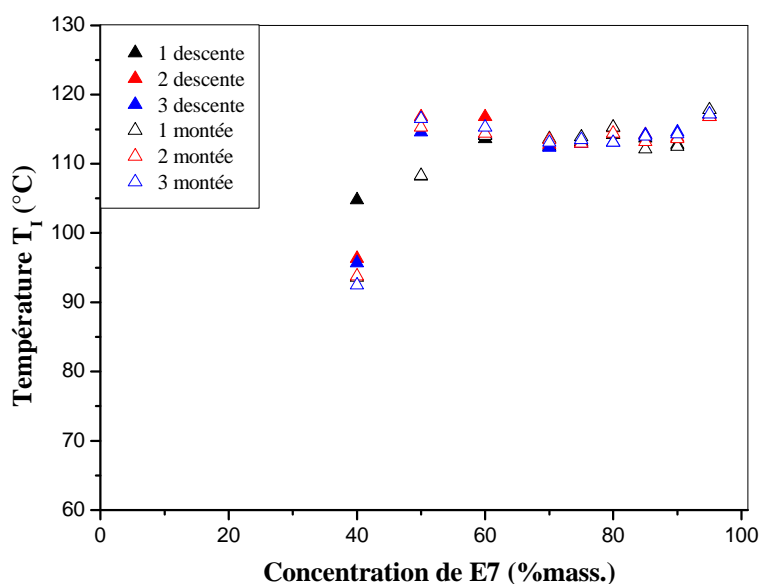
Pour le premier système PMPS9600/E7, on constate une légère diminution de la température avec la concentration du cristal liquide E7. Par contre pour les autres systèmes, la température augmente avec la concentration en cristal liquide. Une forte variation est observée pour les plus faibles compositions en

E7 (de 40 à 45% pour le PMPS70900), 5CB (de 40 à 50%) et en 8CB (de 35 à 50%) quelque soit le régime thermique.

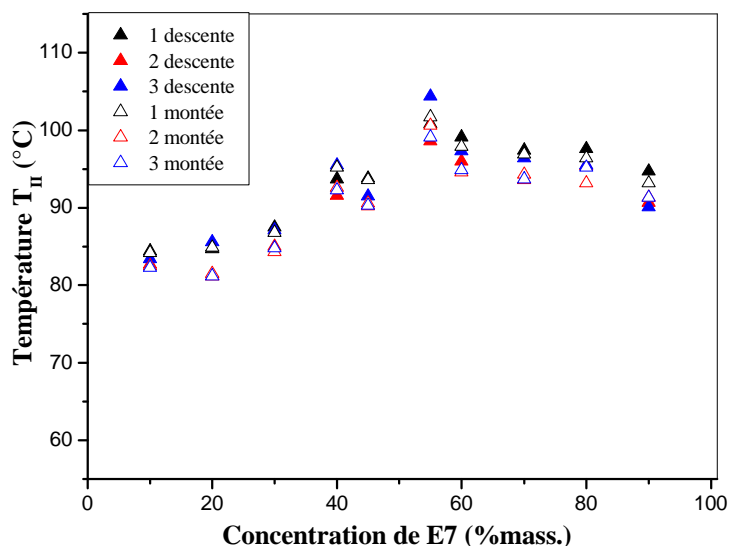
Le décalage de la  $T_{II}$  entre la montée et la descente en température de quelque concentration s'explique par des erreurs d'observation.



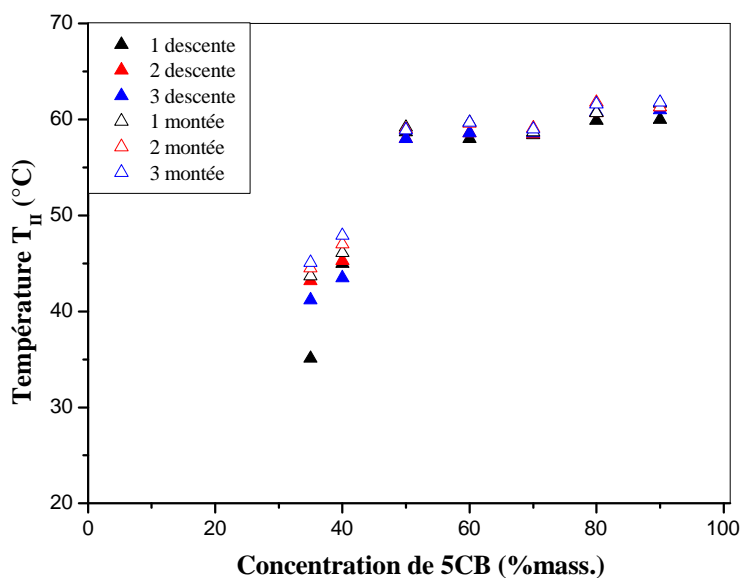
**Figure III.16** : Evolution de la transition I+I vers I du mélange PMPS9600/E7 déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide).



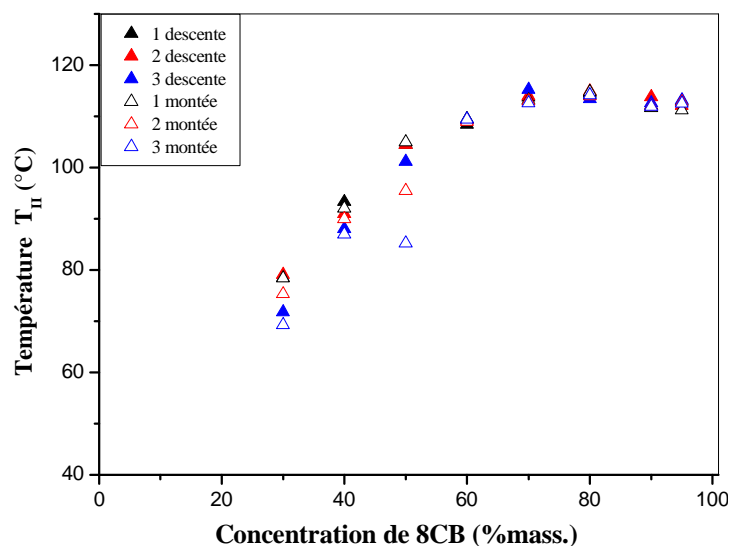
**Figure III.17** : Evolution de la transition I+I vers I du mélange PMPS70900/E7 déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide).



**Figure III.18** : Evolution de la transition I+I vers I du mélange PDMS5300/E7 déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide).



**Figure III.19** : Evolution de la transition I+I vers I du mélange PMPS70900/5CB déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide).



**Figure III.20** : Evolution de la transition I+I vers I du mélange PMPS70900/8CB déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide).

## II.2. Transition nématique – isotrope

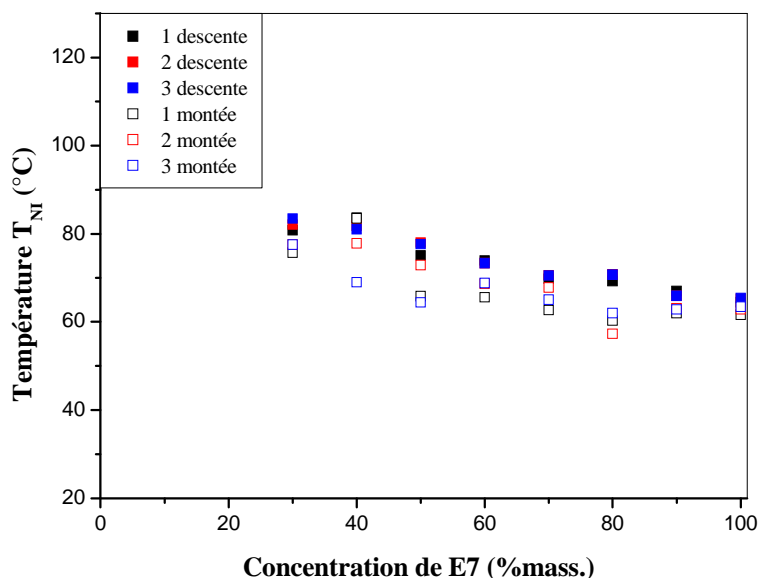
Les figures III.21, III.22, III.23, III.24 et III.25 donnent l'évolution de la transition nématique – isotrope  $T_{NI}$  en fonction des rampes de refroidissement et de chauffage. C'est difficile d'observer la phase nématique pour les faibles concentrations en cristal liquide, car la taille des gouttelettes est très petite.

Plusieurs travaux ont été effectués pour l'étude de l'effet du confinement de la transition nématique-isotrope [74-77], ont réalisé une étude RMN  $^{13}\text{C}$  du paramètre d'ordre du cristal liquide 5CB confiné dans des cavités de poly(éthylhexyl acrylate). Ils montrent que le paramètre d'ordre de la phase nématique augmente avec la décroissance de la taille des gouttelettes de cristal liquide. Des interactions existant entre la chaîne aliphatique du polymère et la molécule de 5CB, le paramètre d'ordre au-delà de la transition  $T_{NI}$  existe en faible intensité démontrant ainsi un phénomène prétransitionnel.

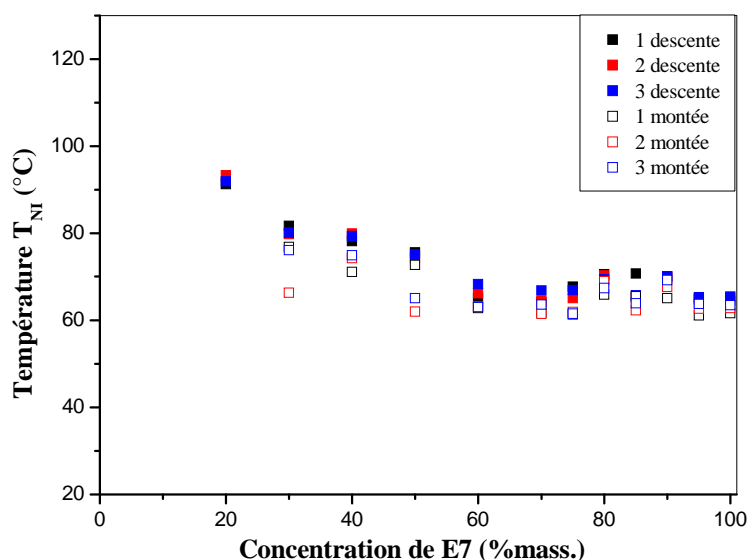
Pour les cinq systèmes, le décalage de cette température entre la montée et la descente en température peut également être expliqué par ce type de phénomène.

On constate que la température nématique-isotrope  $T_{NI}$  augmente pour les faibles concentrations en E7 mélangé avec le PMPS70900 et PMPS9600 par contre pour PDMS5300 mélangé avec le E7, la  $T_{NI}$  reste constante.

Pour le système où les 5CB et 8CB sont utilisés, la  $T_{NI}$  reste constante aussi.

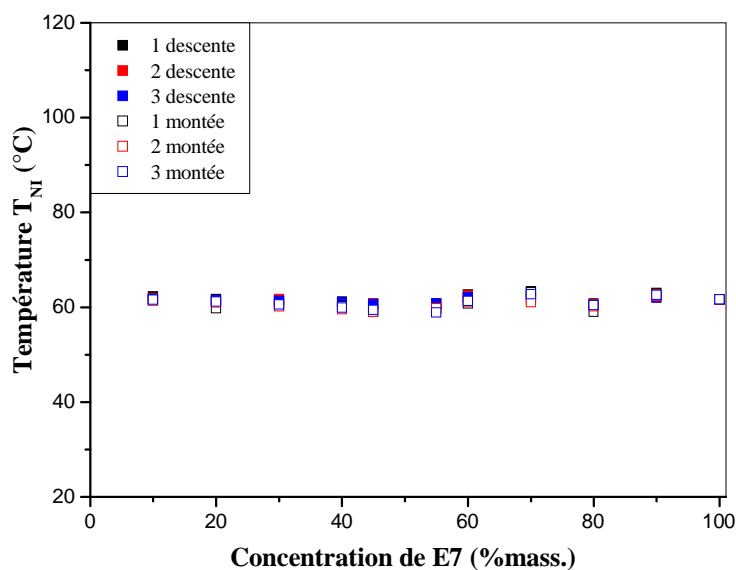


**Figure III.21** : Evolution de la transition nématique vers isotrope du mélange PMPS9600/E7 déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide).

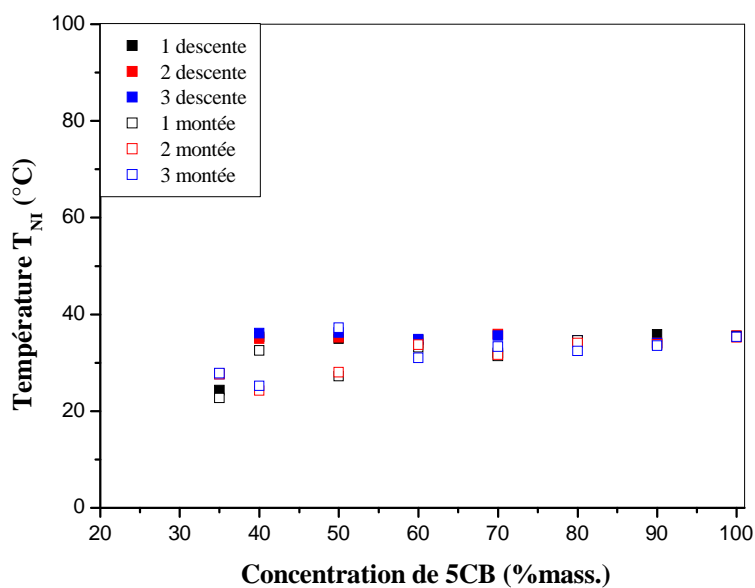


**Figure III.22** : Evolution de la transition nématique vers isotrope du mélange PMPS70900/E7 déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide).

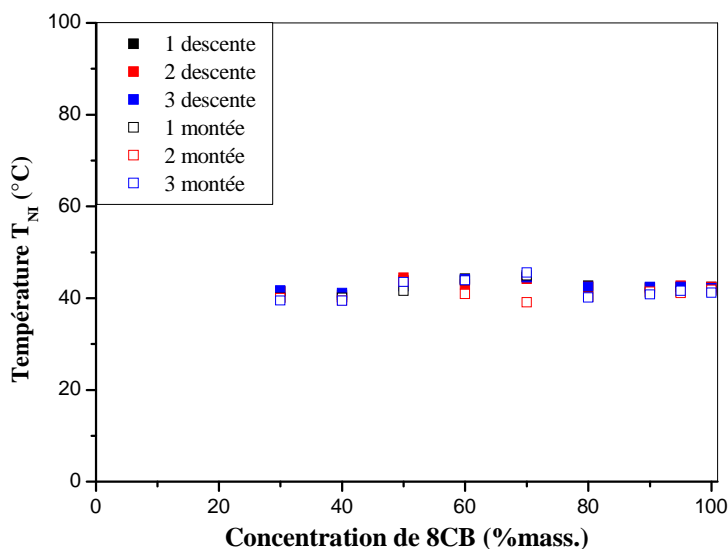




**Figure III.23** : Evolution de la transition nématique vers isotrope du mélange PDMS5300/E7 déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide).



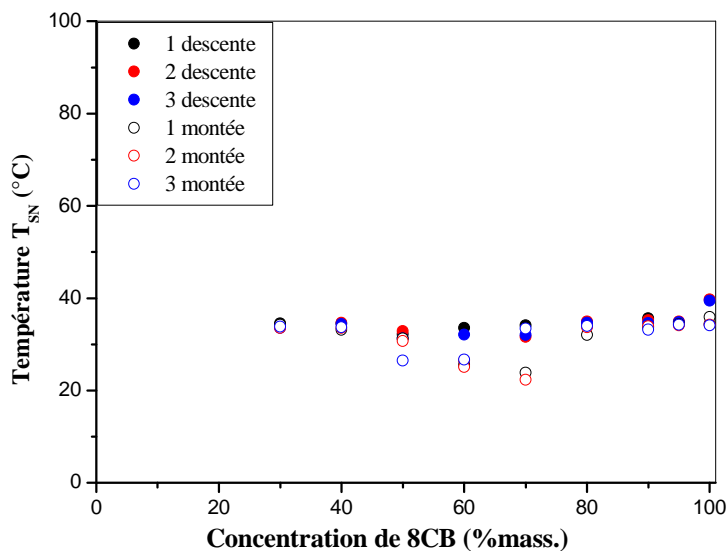
**Figure III.24** : Evolution de la transition nématique vers isotrope du mélange PMPS70900/5CB déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide).



**Figure III.25** : Evolution de la transition nématique vers isotrope du mélange PMPS70900/8CB déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide).

### II.3. Transition smectique – nématique

C'est très difficile de distinguer les textures smectiques de la texture nématique par le microscope optique à lumière polarisée, surtout pour les faibles concentrations car la taille des gouttelettes devient plus petite.



**Figure III.26** : Evolution de la transition smectique vers nématique du mélange PMPS70900/8CB déterminée lors des descentes en température (symbole plein) et des montées en température (symbole vide).

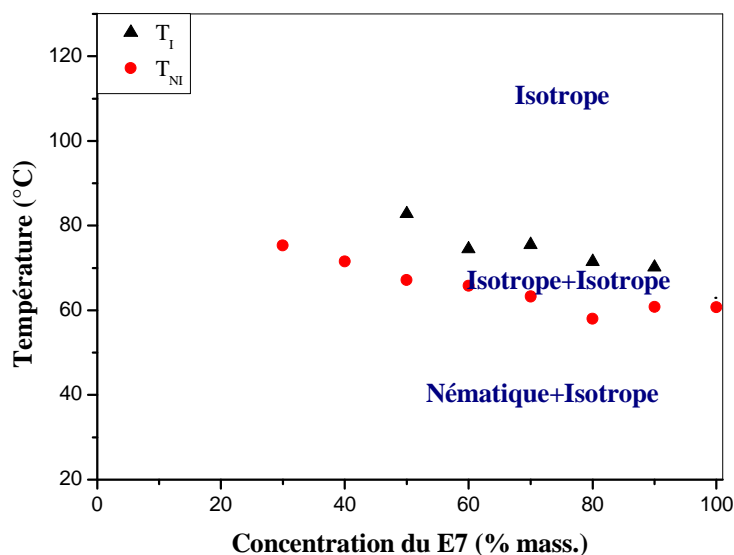
La figure III.26 présente la température de transition smectique vers nématique lors de refroidissement et chauffage pour 3 rampes. D'après les points expérimentaux, la température reste constante pour toutes les concentrations en 8CB.

## II.4. Diagrammes de phases finaux

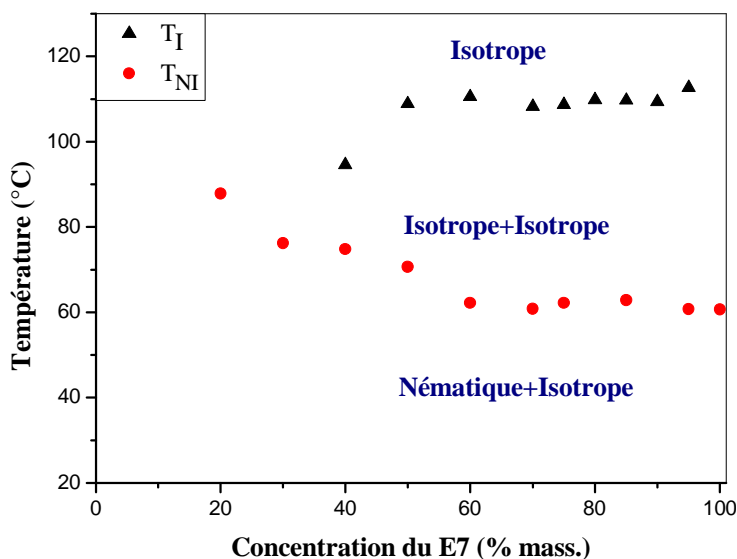
### II.4.1 L'effet de la masse

La figure III.27 et III.28 montre les diagrammes de phases donnant la température en fonction de la composition pour les systèmes PMPS9600 et PMPS70900 mélangés aux E7. Ces diagrammes sont obtenus en utilisant la moyenne des 3 rampes lors de refroidissement.

Pour les deux masses molaires de polymère, la lacune de miscibilité (I+I) apparaît et elle est plus large pour le PMPS de masse molaire plus élevée. La température de la transition nématique-isotrope de E7 augmente de  $20^{\circ}\text{C}$  lorsque 30% de cristal liquide sont ajoutés au PMPS9600 et plus de  $30^{\circ}\text{C}$  lorsque 20% de CL E7 sont ajoutés au PMPS70900. Cette augmentation de la température s'explique par la présence de la solubilité préférentielle [78], qui veut dire que la composition des gouttelettes varie et s'enrichit en molécules du composant ayant la masse plus élevée qui est caractérisée par une température de transition plus importante que celle du mélange eutectique de E7. On observe sur le diagramme de phases PMPS9600/E7, un plateau de valeur plutôt qu'une température critique. Aussi cette température de transition isotrope-isotrope (I+I) vers isotrope (I) augmente avec la température  $T_{NI}$  pour les faibles concentrations en CL. Pour le système PMPS70900/E7, on observe ce même plateau mais pour des concentrations en cristal liquide supérieure à 60%. Ensuite cette transition a diminué pour les faibles concentrations.

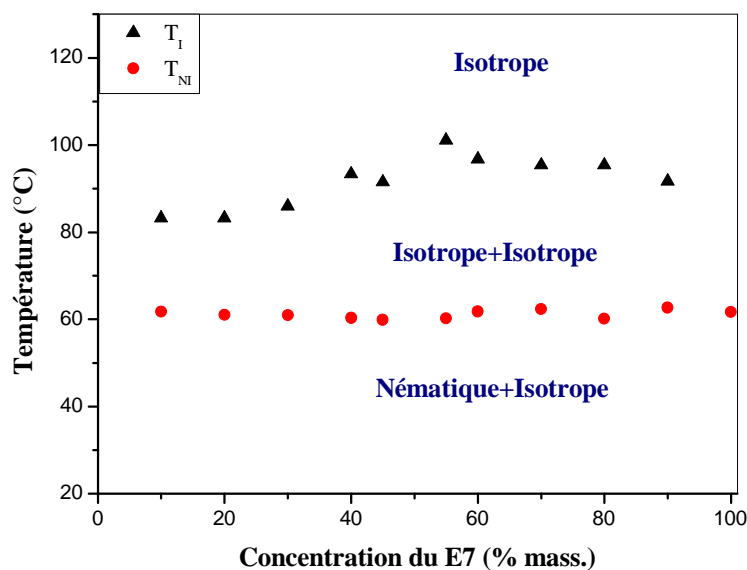


**Figure III.27:** Diagramme de phases de système PMPS9600/E7 obtenu par la MOP.



**Figure III.28:** Diagramme de phases de système PMPS70900/E7 obtenu par la MOP.

La figure III.29 présente le diagramme de phases de système PDMS5300/E7. On observe bien l'apparition de lacune (I+I) même pour cette faible masse molaire en plus la température de transition nématique-isotrope reste constante pour toutes les concentrations en CL E7.



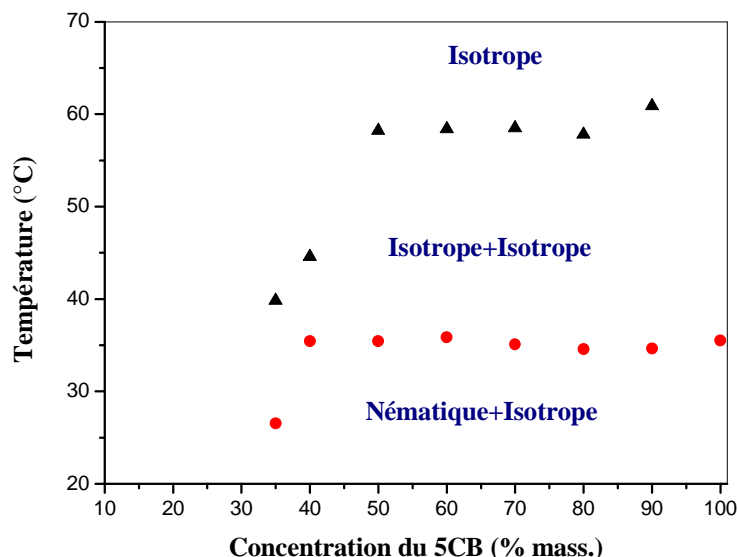
**Figure III.29:** Diagramme de phases de système PDMS5300/E7 obtenu par la MOP.

On remarque que le PMPS9600 est plus miscible avec le E7 que le PDMS5300. Ceci peut expliquer que la température de transition nématique-isotrope du E7 dans ce dernier système est constante.

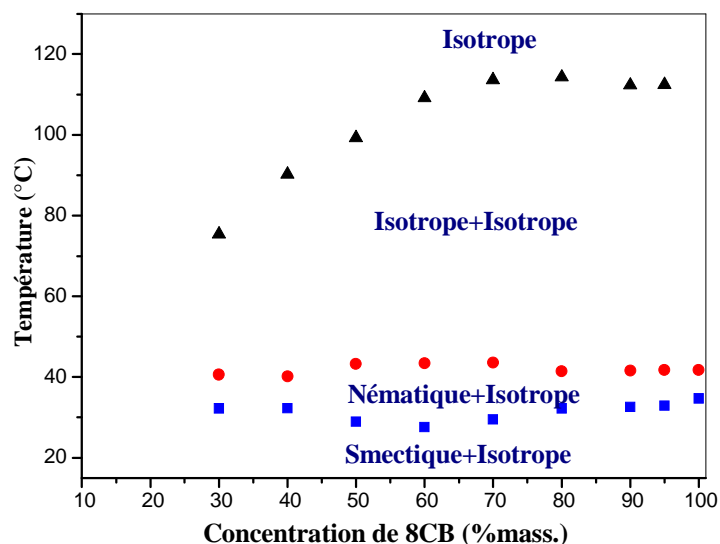
#### II.4.2. L'effet de la nature du cristal liquide

Pour étudier l'effet de la nature du cristal liquide sur la matrice de polymère, on a déterminé le diagramme de phases de PMPS70900 mélangé avec d'autres cristaux liquides autre que le E7 qui est un mélange eutectique, le 5CB qui est un CL nématique pur et le 8CB qui est un CL smectique pur. Les figures III.30 et III.31 présentent les diagrammes de phases de ces deux systèmes PMPS70900/5CB et PMPS70900/8CB.

Si nous comparons les figures III.28, III.30 et III.31, les diagrammes de phases correspondant à PMPS70900/5CB et PMPS70900/8CB ne montrent pas le même comportement que ceux de PMPS70900/E7 par rapport à l'augmentation de la température de transition nématique-isotrope qui reste constante dans le cas de 5CB et du 8CB. La comparaison de ces diagrammes de phases montre que les systèmes PMPS/E7 et PMPS/8CB sont immiscibles en les comparant au système PMPS/5CB, bien que ces trois polymères soient caractérisés par la même masse molaire.



**Figure III.30:** Diagramme de phases de système PMPS70900/5CB obtenu par la MOP.



**Figure III.31:** Diagramme de phases de système PMPS70900/8CB obtenu par la MOP.

## II.5. Description du diagramme de phases

Les diagrammes de phases de tous ces systèmes PMPS/CL et PDMS/CL, montrent une forme dissymétrique du type UCST avec trois régions distinctes lors de l'utilisation de cristal liquide E7 ou 5CB et quatre régions lorsque le polymère est mélangé avec le cristal liquide 8CB. Au dessous d'une certaine température appelée température de transition nématique-isotrope le

mélange forme une phase hétérogène. Dans ce dernier, il existe deux phases en équilibre : une phase riche en polymère dans laquelle le CL est dissous, coexistant avec une phase nématique pratiquement pure du CL. Aux basses températures, une région biphasique (isotrope-isotrope) est observée, où le polymère et le cristal liquide sont à l'état isotrope. Dans la partie supérieure du diagramme de phases, le système montre une phase homogène. Dans le cas du système contenant le 8CB une température de transition appelé : température de transition smectique-nématique où on observe une région biphasique : le polymère est dans son état isotrope et le cristal liquide est à l'état smectique.

## II.6. Comparaison avec d'autres systèmes

Nous avons comparé nos systèmes avec ceux obtenus par N. Gogibus [78] pour différentes masses molaires de polymère. Les systèmes choisis sont les PMPS60000/E7 et PMPS70900/E7.

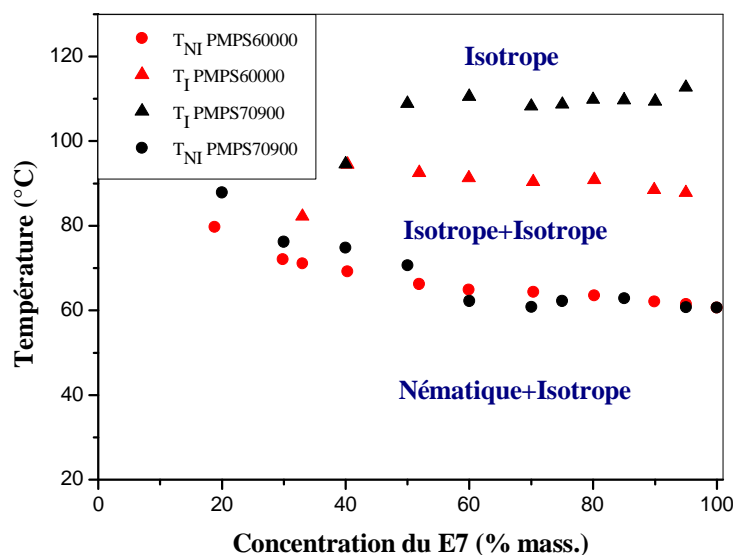
On a rassemblé les diagrammes de phases de ces deux systèmes dans la figure III.32 pour les comparer.

D'après les deux diagrammes, on remarque que :

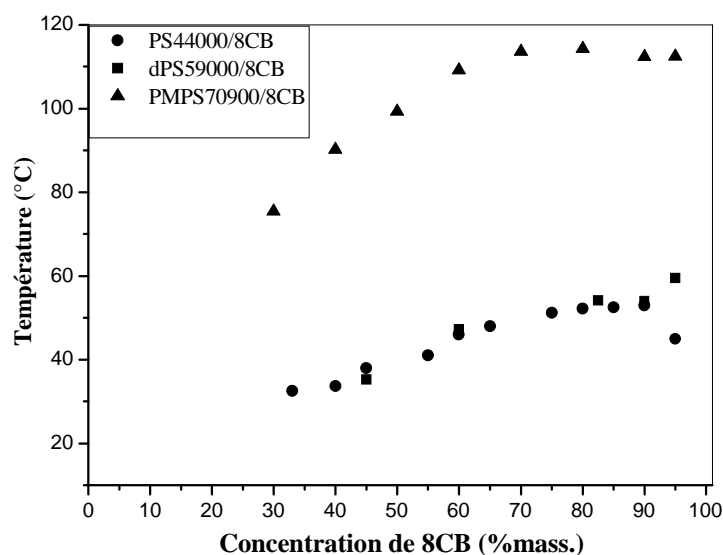
- ❖ La miscibilité augmente avec la diminution de la masse molaire de polymère,
- ❖ La miscibilité préférentielle est à peu près identique pour les deux masses molaires.

La figure III.33 rassemble les résultats du système PMPS70900/8CB et les résultats des systèmes contenant le polystyrène de masse 44000g/mol (PS44000/8CB) et de polystyrène deutérié de masse molaire 59000g/mol (dPS59000/8CB) mélangés avec le même cristal liquide 8CB [79].

On remarque que le système PMPS/8CB présente une grande lacune d'immiscibilité (I+I), par contre pour les deux autres systèmes, elle est plus petite. Le PMPS est ainsi moins miscible avec le 8CB que le PS et le dPS.



**Figure III.32:** Diagrammes de phases de système PMPS60000/E7 et PMPS70900/E7 obtenue par la MOP.



**Figure III.33:** Diagrammes de phases de système PS44000/8CB, dPS59000/8CB et PMPS70900/8CB, obtenue par le MOP.

### III. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Cette technique est complémentaire au microscope optique à lumière polarisée (MOP), puisqu'elle permet aussi d'étudier la séparation de phases du système. Cette étude va nous permettre, dans un premier temps de décrire puis d'exploiter les thermogrammes des systèmes PMPS/CL. Les températures des différentes transitions du CL et l'évolution de l'enthalpie de la transition



nématique-isotrope seront analysées afin de compléter le diagramme de phases établi par MOP.

Les polymères étudiés présentent une transition vitreuse  $T_g$  qui correspond à la température de passage de l'état solide vitreux à l'état solide non rigide ou caoutchoutique. Le PMPS9600 et PMPS70900 utilisé dans cette étude, ont respectivement une  $T_g$  environ  $-21^\circ\text{C}$  et  $-28^\circ\text{C}$  comme le montre la figure III.34. Le PDMS possède différentes températures de transitions telles que:

- ✓ La température de transition vitreuse  $T_g$  aux alentours de  $-130^\circ\text{C}$ ,
- ✓ La température de recristallisation vers  $-100^\circ\text{C}$ ,
- ✓ La température de fusion est à  $-50^\circ\text{C}$  et à  $-30^\circ\text{C}$  (deux pics de fusion) environ.

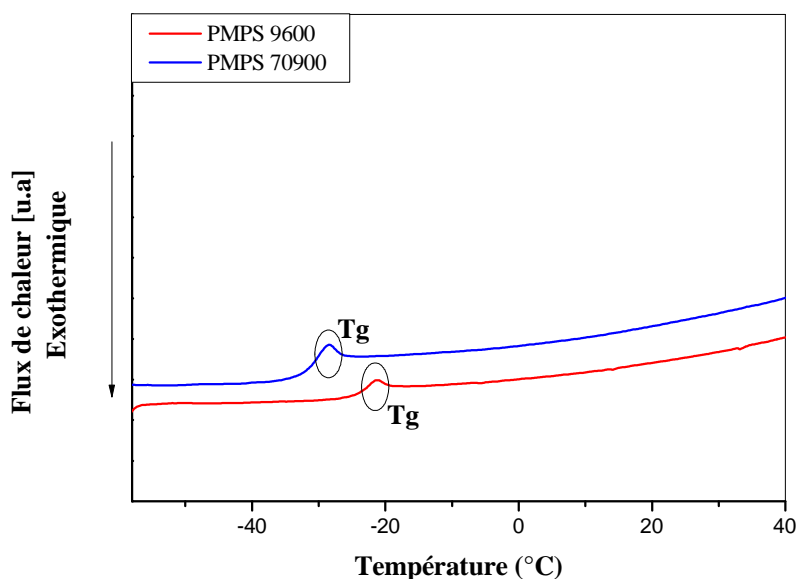


Figure III.34 : Thermogrammes DSC obtenus pour le PMPS9600 et PMPS70900.

**Remarque :**

Comme la DSC utilisée ne peut être programmée qu'entre  $-72^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ . On n'a pas pu de déterminer les thermogrammes de PDMS pur à basse température cependant on a pu présenter la  $T_{NI}$  du cristal liquide des différents mélanges contenant le PDMS.

### III.1. Système PMPS/E7

#### III.1.1. Les thermogrammes

Les figures III.35 et III.36 montrent les thermogrammes des systèmes PMPS9600/E7 et PMPS70900/E7, respectivement, dans toute la gamme de composition à partir du PMPS seul dans le mélange jusqu'au cristal liquide E7 pur avec un incrément en pourcentage massique de 10%. Les thermogrammes couvrent un large intervalle de température dans lequel nous distinguons les différentes transitions sur les quels les transitions de chaque composé sont distincts.

Pour les deux séries de thermogrammes, la température de transition vitreuse du polymère diminue lorsque 20% de cristal liquide est ajouté au polymère et pour la température de transition vitreuse du E7 apparaît pour les mélanges à partir de 20% en cristal liquide, alors que le pic qui présente la température de transition nématique-isotrope apparaît à partir de 30% en cristal liquide. On peut expliquer que la température de la transition vitreuse apparaît plutôt que la température de la transition nématique-isotrope par la présence de gouttelettes suffisamment grandes à basse température alors qu'à température plus élevée il peut y avoir une séparation de phases mais seulement des nanogouttelettes se forment sans se rassembler.

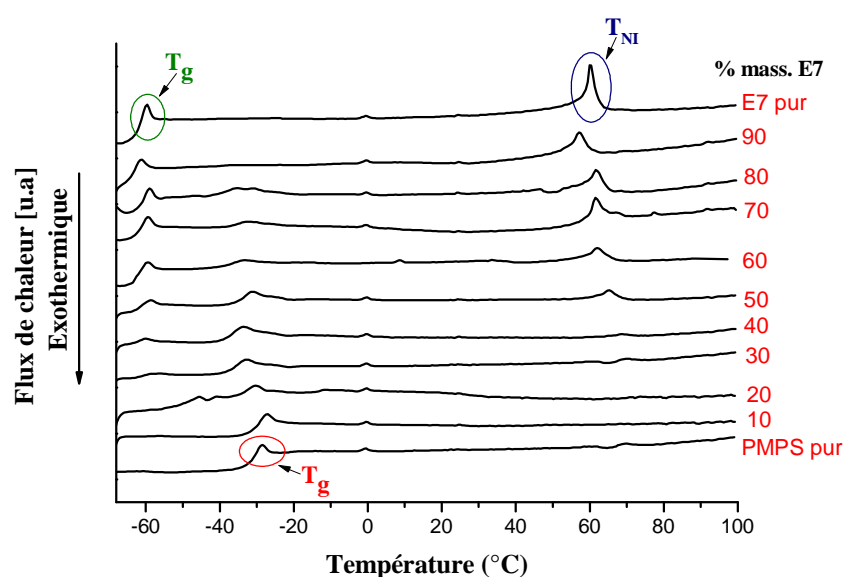
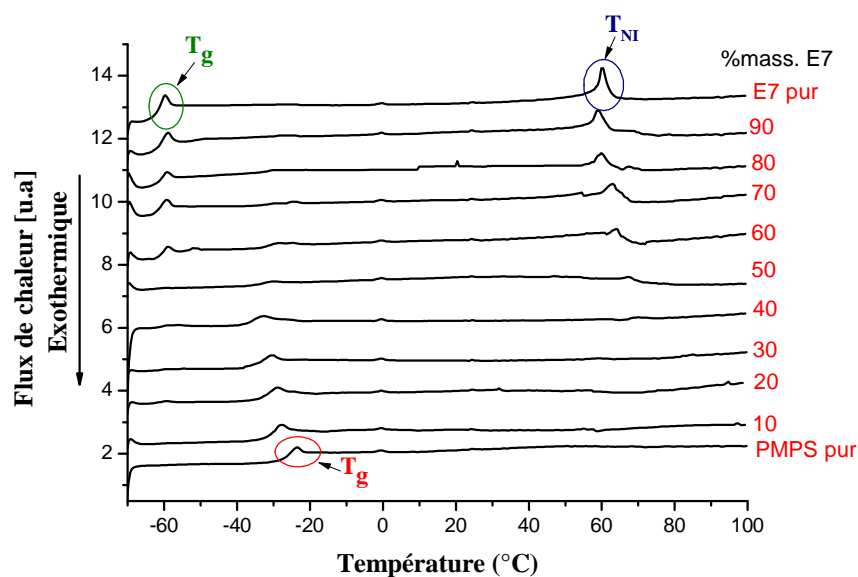


Figure III.35 : Série de thermogrammes des mélanges PMPS9600/E7.



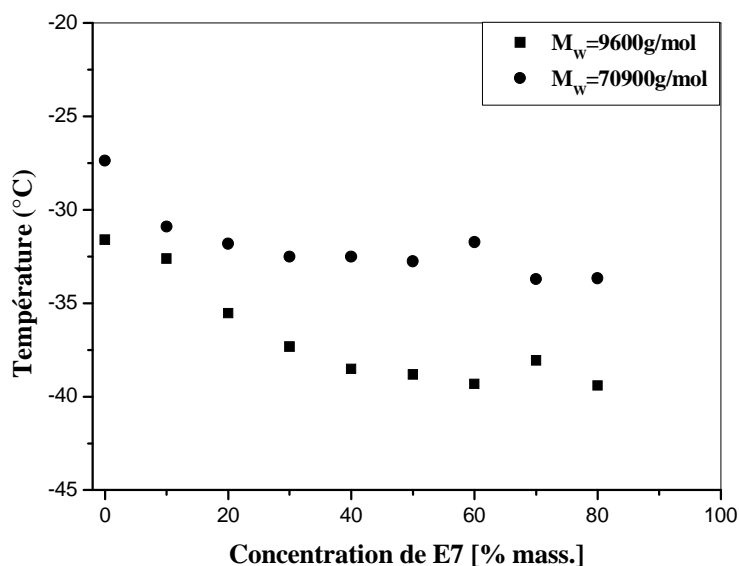
**Figure III.36:** Série de thermogrammes des mélanges PMPS70900/E7.

A partir de ces thermogrammes, on constate l'absence du pic qui présente la température de transition (I-I), ce qui explique que l'enthalpie de cette transition est probablement trop faible par rapport à la sensibilité de l'appareil.

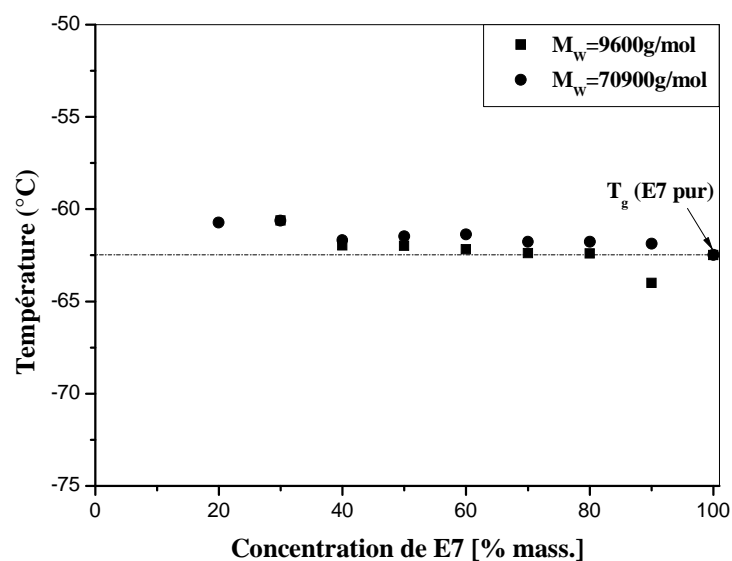
### III.1.2. L'effet de masse sur les températures de transition

La figure III.37 présente la température vitreuse du polymère PMPS de deux masses molaires 9600g/mol et 70900g/mol en fonction de différentes concentrations du CL E7, on constate une chute de la température d'environ 5°C lorsque la composition du mélange polymère/E7 atteint 20% de CL avec PMPS70900 et 40% de CL dans le cas de PMPS9600. Cet abaissement de la  $T_g$  est dû à l'effet plastifiant du cristal liquide qui reste dissous dans le polymère, donc la  $T_g$  du polymère n'aura aucun effet sur le comportement du composite et surtout sur les transitions du cristal liquide qui se situent au-delà de cette température.

Il est très important d'étudier l'évolution de la température vitreuse de CL E7, comme c'est présenté sur la figure III.38 où les valeurs de la  $T_g$  du E7 restent presque constantes aux alentours des valeurs correspondants au cristal liquide pur quelle que soit la composition en CL sauf pour les mélanges riches en polymère car la détermination de la  $T_g$  devient plus difficile sur le thermogramme à cause de sa faible intensité.



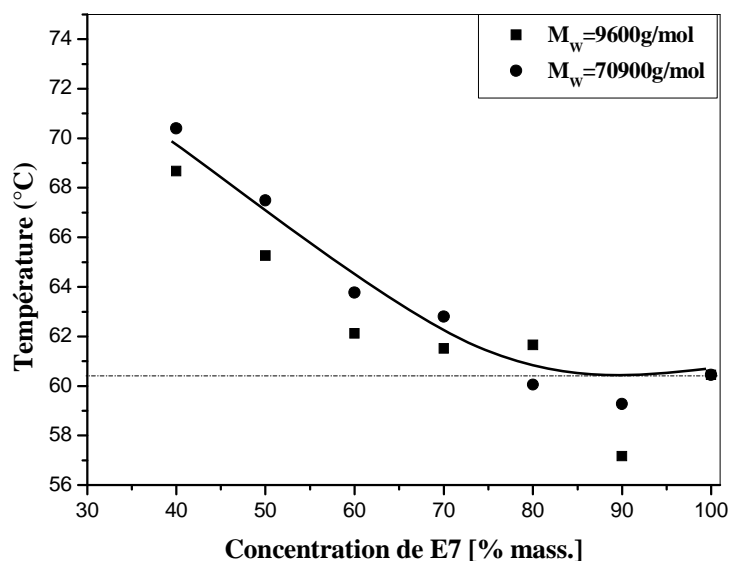
**Figure III.37 :** Variation de la température vitreuse du PMPS en fonction de la concentration.



**Figure III.38 :** Variation de la température vitreuse du CL E7 en fonction de la concentration.

La troisième température qui reste à analyser correspond à la clarification de E7, d'après la figure III.39, on constate que la température de transition nématique-isotrope a tendance d'augmenter lorsque la composition en CL diminue. On peut expliquer ce phénomène par la miscibilité préférentielle où le CL E7 est un mélange eutectique de quatre cristaux liquides différents, il est probable que chacun composés de ce mélange se comporte différemment avec le polymère. Si on compare les valeurs expérimentales obtenues par MOP et

DSC de ces deux systèmes PMPS9600/E7 et PMPS70900/E7, on remarque que celles de microscope sont plus élevées que celles fournies par analyse calorimétrique.



**Figure III.39 :** Variation de la température de transition nématique-isotrope du CL E7 en fonction de la concentration.

### III.1.3. L'enthalpie de la transition nématique-isotrope

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

La figure III.40 présente la variation de l'enthalpie qui correspond à la transition nématique – isotrope en fonction de la concentration du E7 dans le mélange. On obtient une dépendance linéaire suivant le modèle de Smith [80,81] de  $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})$  en fonction de la fraction volumique du CL définie par :

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

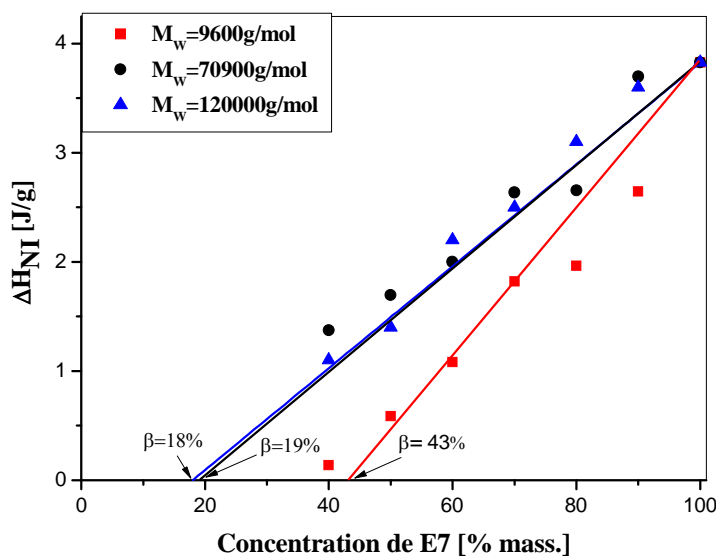
Avec  $\varphi_{CL} > \beta$

$\beta$  correspond à la solubilité limite du cristal liquide dans le polymère à la température de transition nématique-isotrope  $T_{NI}$ , sa valeurs déterminée

pour  $\delta = 0$ , c'est-à-dire par la lecture directe de  $\varphi_{CL}$  à l'intersection entre la droite  $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}) = f(\varphi_{CL})$  et l'axe des abscisses (comme elle est représentée sur la figure III.30).

L'équation (III.1) est basée sur les conditions suivantes :

- Le polymère et la fraction de cristal liquide dissoute dans celui-ci ne contribuent pas à l'enthalpie de la transition nématique-isotrope.
- Les densités du polymère et du cristal liquide sont semblables.
- Les cristaux liquides à l'intérieur des domaines nématiques montrent les mêmes propriétés thermophysiques que dans la phase pure.
- La température de la transition nématique-isotrope est constante quelle que soit la fraction volumique du cristal liquide et n'est pas influencée par la présence du polymère dans les domaines nématiques.



**Figure III.40 :** Variation de l'enthalpie de transition nématique-isotrope en fonction de la concentration du cristal liquide pour les systèmes PMPS9600/E7, PMPS70900/E7 et PMPS120000/E7.

La figure III.40 permet de comparer les résultats obtenus pour les deux poids moléculaires 9600 g/mol et 70900 g/mol. On observe ainsi que  $\Delta H_{NI}$  augmente linéairement avec la concentration du cristal liquide et que la phase nématique n'existe pas au-dessous d'une proportion de 19% de cristal liquide dans le cas

du PMPS70900 et au-dessous de 40 % dans le cas du PMPS9600. Ces valeurs qui selon le modèle de Smith correspondent à la solubilité limite  $\beta$ .

Si on compare ces résultats de l'enthalpie avec ceux de N. Gogibus [78] et L. Bedjaoui [82] où les masses de PMPS sont différentes, on observe que la phase nématique n'existe pas au-dessous d'une proportion de 40% de cristal liquide dans la composition dans le cas du PMPS26000, au dessous de 20% dans le cas de PMPS60000 et au dessous de 18% dans le cas de PMPS120000. Ces valeurs de la solubilité limite chute de 40% à 20% lorsque la masse du polymère double pour devenir constante vers les masses molaires plus élevées.

La limite de solubilité du E7 dans le PMPS est en accord avec les observations obtenus par microscopie optique, puisque la miscibilité du cristal liquide E7 diminue avec l'augmentation de la taille du polymère. Ainsi à partir d'une certaine masse molaire, la solubilité du cristal liquide dans le polymère atteint la limite de saturation.

#### III.1.4. La capacité calorifique du cristal liquide à la température de la transition vitreuse

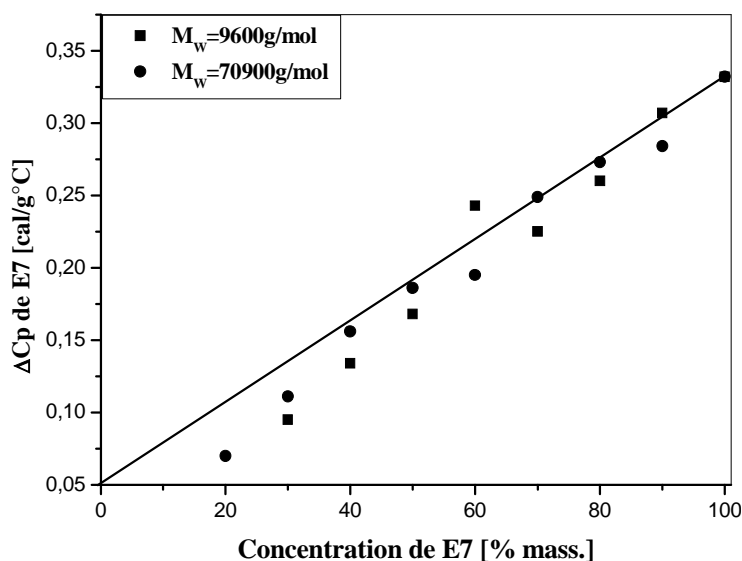
La figure III.41 montre la variation de la capacité calorifique  $\Delta C_p$  du cristal liquide en fonction de la concentration du CL. Les valeurs de la capacité calorifique sont mesurées en extrapolant deux lignes de base, l'une au-dessous de la région de la température de transition vitreuse et l'autre au-dessus. La mesure est déterminée ainsi à la mi-hauteur.

Smith et al. [83] ont montré que l'équation (III-1) restait valable pour le cas des capacités calorifiques spécifiques :

$$\delta = \frac{\Delta C_p(\varphi_{CL})}{\Delta C_p(\varphi_{CL} = 1)} = \frac{(\varphi_{CL} - \beta)}{(1 - \beta)} \quad (\text{III. 2})$$

D'après la courbe, on constate que  $\Delta C_p$  augmente linéairement avec la concentration du cristal liquide pour les deux masses, l'intersection de cette droite linéaire avec l'axe des abscisses correspond à la limite de solubilité, ce

qui explique que le cristal liquide est totalement immiscible à basse température.



**Figure III.41** : Variation de la capacité calorifique du CL E7 en fonction de la composition du CL.

### III.1.5. La fraction ségréguée du cristal liquide

Un paramètre thermophysique très important dans l'étude de ces systèmes qu'on peut facilement estimer grâce à la DSC est la fraction de CL  $\alpha$  ségréguée sous forme de gouttelettes dans les composites polymères/cristaux liquides [81].

Le calcul de  $\alpha$  est basé sur l'hypothèse que seule la fraction de cristal liquide ségrégué sous forme de gouttelettes va participer à la transition nématique-isotrope. On suppose que les molécules de cristal liquide dissoutes dans le polymère n'ont pas la possibilité de s'organiser entre elles pour former une phase ordonnée.

Sachant que nos mesures de DSC sur plusieurs échantillons de E7 pur ont fourni la valeur moyenne de l'enthalpie  $\Delta H_{NI} = 3.83$ J/g à la transition nématique-isotrope, on attend pour une ségrégation complète du cristal liquide dans un échantillon ayant une composition  $\varphi_{CL}$ , l'enthalpie de clarification est de  $3.83 \times \varphi_{CL}$ . Pour obtenir les valeurs de la fraction  $\alpha$  en divisant la valeur de



l'enthalpie mesurée sur le thermogramme par la quantité  $3.83 \times \varphi_{CL}$  comme elle est représentée :

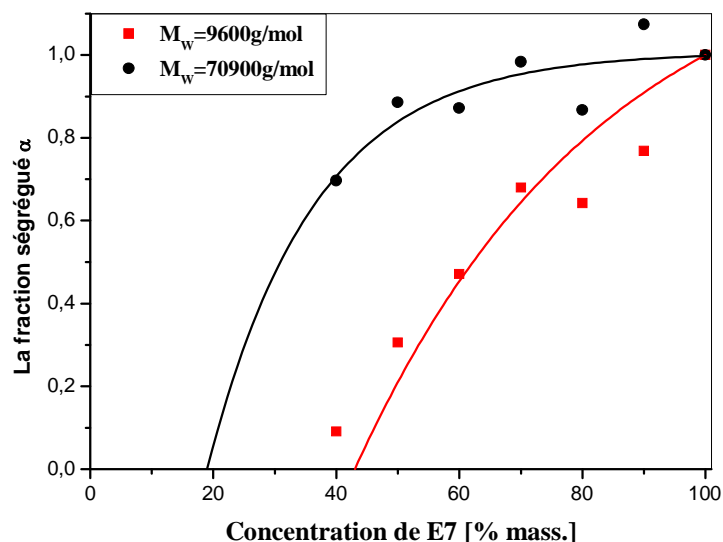
$$\alpha = \frac{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})}{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL} = 1) \times \varphi_{CL}} = \frac{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})}{3.83 \times \varphi_{CL}} \quad (\text{III. 3})$$

D' autre part, la fraction  $\alpha$  ségréguée [84] de E7 contenu dans le domaine nématique est donnée par le rapport de la masse du cristal liquide dans le domaine nématique  $m_{CL}^D$  et celui du cristal liquide dans le mélange entier  $m_{CL}$  selon :

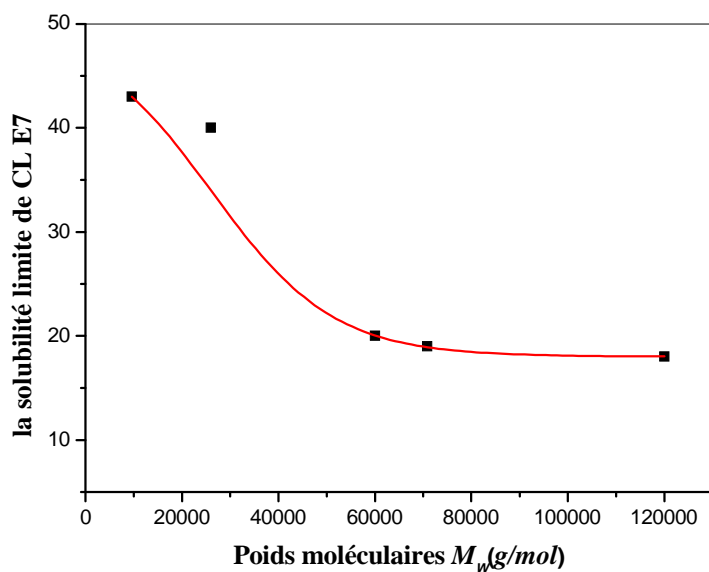
$$\alpha = \frac{m_{CL}^D}{m_{CL}} \quad (\text{III. 4})$$

La figure III.42 présente la fraction du cristal liquide ségréguée  $\alpha_{NI}$  dans le polymère pour les deux masses molaires en fonction de la concentration du E7, les résultats expérimentaux obtenus par l'ajustement de l'équation III.3. Les points expérimentaux et les courbes du graphe fournissent directement la quantité de cristal liquide dans les domaines nématiques et informent de l'augmentation non linéaire de cette quantité avec la concentration du E7 dans le mélange. La limite d'utilisation de l'équation III.3  $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}) \leq \Delta H_{NI}(\varphi_{CL} = 1)$  interdit à  $\alpha$  de prendre des valeurs supérieures à un (1).

D'après les courbes, on constate qu'elle montre bien que cette quantité augmente lorsque nous ajoutons plus de cristal liquide et lorsque la masse molaire du polymère augmente. En particulier, nous observons que  $\alpha$  peut atteindre des valeurs élevées si la taille du polymère est grande.



**Figure III.42 :** Variation de la fraction du cristal liquide ségréguée à la température de transition nématique-isotrope en fonction de sa concentration pour les deux masses molaires du polymère. Les lignes continues représentent le modèle théorique.



**Figure III.43 :** Variation de la solubilité limite de cristal liquide E7 en fonction du poids moléculaires.

La figure III.43 représente la variation de la solubilité limite  $\beta$  du cristal liquide à une température de transition nématique-isotrope avec le poids moléculaire de polymère. A partir d'une taille de polymère, la solubilité limite du cristal liquide dans le polymère atteint un plateau.

## III.2. Système PDMS/E7

### III.2.1. Les thermogrammes

La figure III.44 montre les thermogrammes DSC du système PDMS5300/E7 avec une gamme de composition à partir de 30% E7 jusqu'au CL E7 pur avec un incrément en pourcentage massique de 10%. Si on compare ce thermogramme avec celle de mélange PMPS/E7, on observe un pic de fusion. Il existe des autres pics qui représente la température de cristallisation vers  $-100^{\circ}\text{C}$  et la transition vitreuse du PDMS. Le pic de clarification du E7 est toujours situé à  $60.5^{\circ}\text{C}$  mais il est seulement observé pour des échantillons contenant plus de 30% de CL. Ce résultat s'exprime l'absence de la miscibilité préférentielle de ce système.

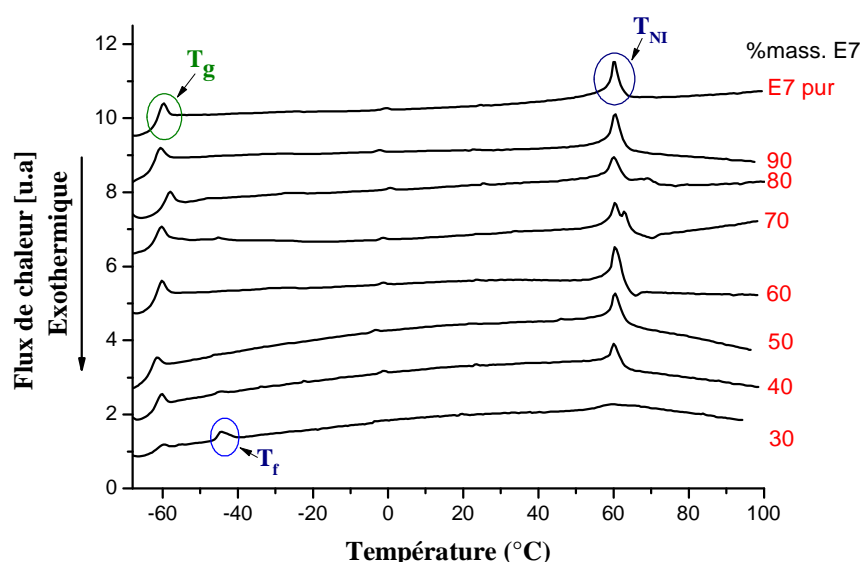
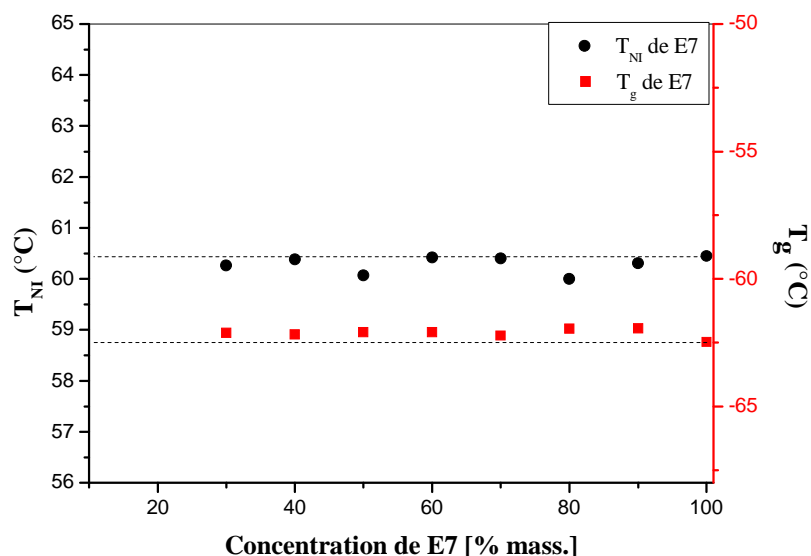


Figure III.44: Série de thermogrammes des mélanges PDMS5300/E7.

### III.2.2. Les températures de transition vitreuse et nématique-isotrope de CL E7

Dans une même courbe, on a présenté les deux températures de transitions vitreuses et de nématique-isotrope de CL E7. D'après les valeurs de  $T_g$ , on constate qu'ils restent constants aux alentours de valeur correspondant au cristal liquide pur quelle que soit la composition en CL. C'est le même effet que de mélange PMPS/E7. Pour la température  $T_{NI}$ , elle reste à peu près

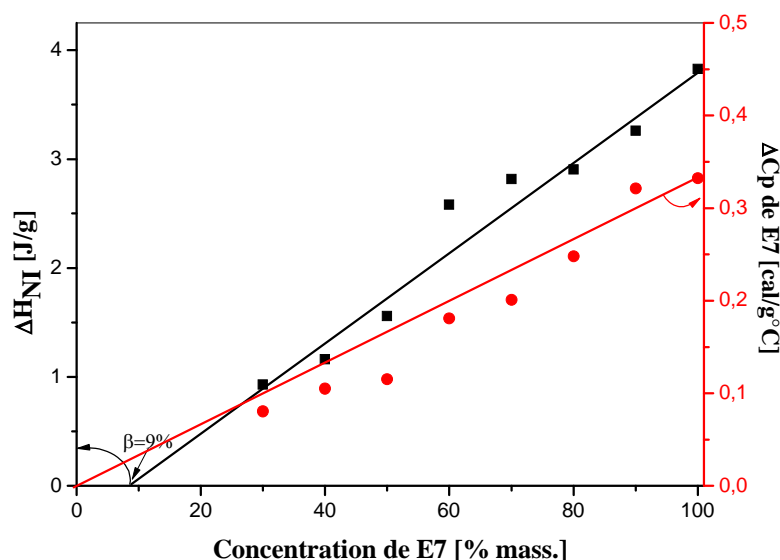
constante pour toutes les concentrations. Contrairement au cas des mélanges PMPS/E7 où la  $T_{NI}$  augmente, ce qui explique par l'effet de la miscibilité préférentielle est absent dans le cas de PDMS.



**Figure III.45 :** Variation de la température de transition nématique-isotrope et vitreuse du CL E7 en fonction de la concentration.

### III.2.3. La capacité calorifique du cristal liquide et l'enthalpie de transition $T_{NI}$

La figure III.46 présente l'enthalpie de transition  $\Delta H_{NI}$  de la température de transition nématique-isotrope en fonction de la concentration du CL, cette figure montre également la variation de la capacité calorifique. Le  $\Delta H_{NI}$  est une mesure directe de l'enthalpie de transition de la température de transition nématique-isotrope tandis que la capacité calorifique  $\Delta C_p$  est liée à la transition vitreuse du CL. La limite de solubilité du CL est obtenue par la régression linéaire  $\beta = 9\%$ . On conclue que la solubilité de E7 avec PDMS est plus petite que dans le cas de PMPS.

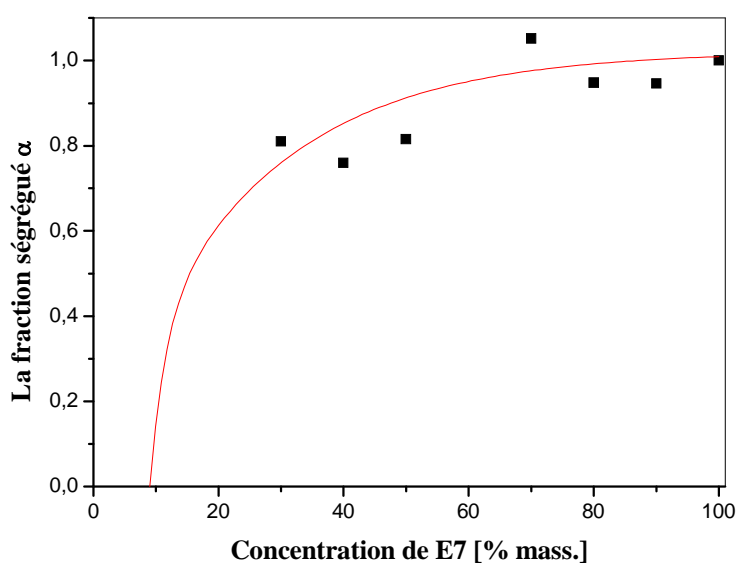


**Figure III.46:** Variation de l'enthalpie et de la capacité calorifique du cristal liquide à la température de transition nématique-isotrope en fonction de la composition du CL.

### III.2.4. La fraction ségréguée du cristal liquide

La fraction de CL ségrégué dans les gouttelettes augmente très rapidement avec le pourcentage massique en CL dans le mélange. Ceci indique que la phase riche en polymère sature en présence d'une faible quantité de CL et que la plus grande partie du CL est présente dans les gouttelettes.

La courbe théorique est un bon accord avec les calculs expérimentaux et montre plus clairement ce comportement.

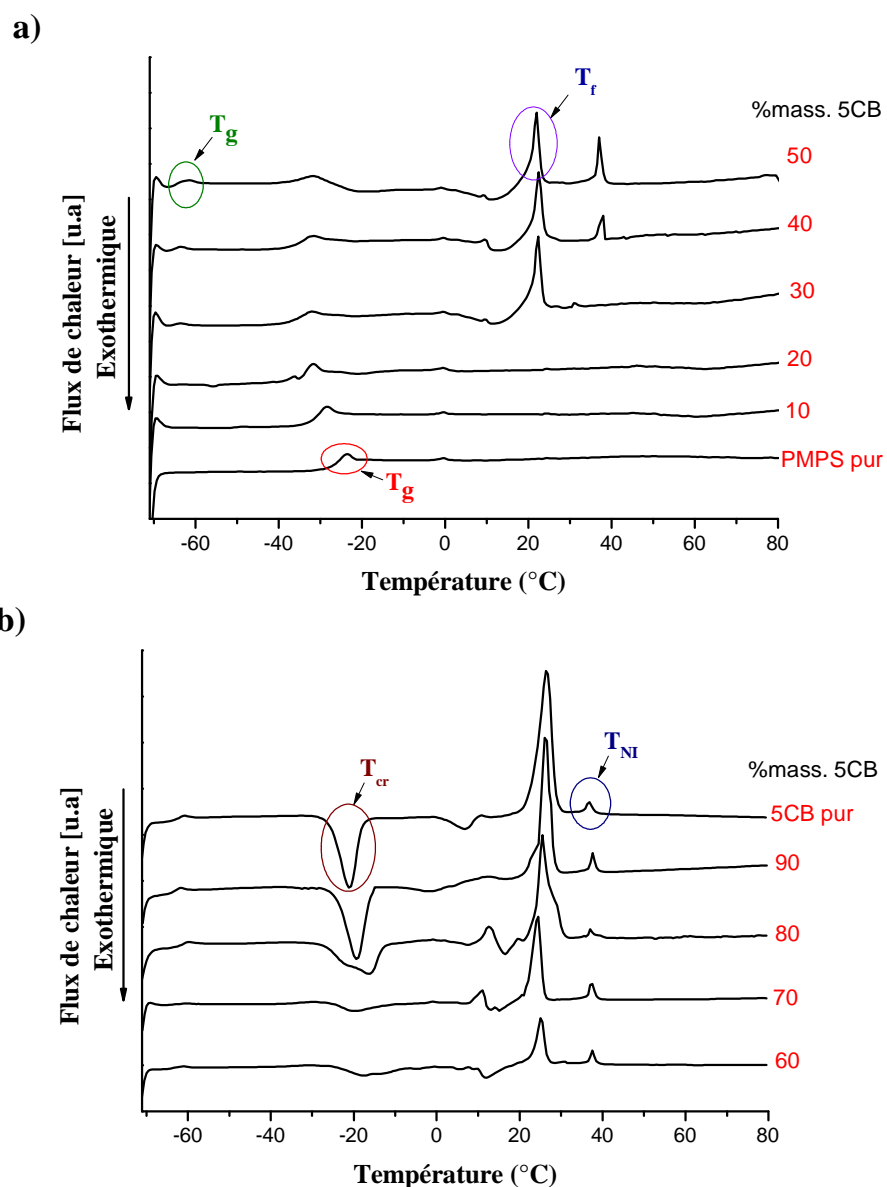


**Figure III.47 :** Variation de la fraction du cristal liquide ségréguée à la température de transition nématique-isotrope en fonction de sa concentration pour le PDMS5300. La ligne continue représente le modèle théorique.

### III.3. Système PMPS/5CB

#### III.3.1. Les thermogrammes

Pour confirmer que la nature du CL influence sur l'augmentation de la  $T_{NI}$ , on a essayé de montrer cet effet par d'autre technique : c'est la DSC. La série des thermogrammes pour différentes compositions du 5CB est rassemblée dans la figure III.48.



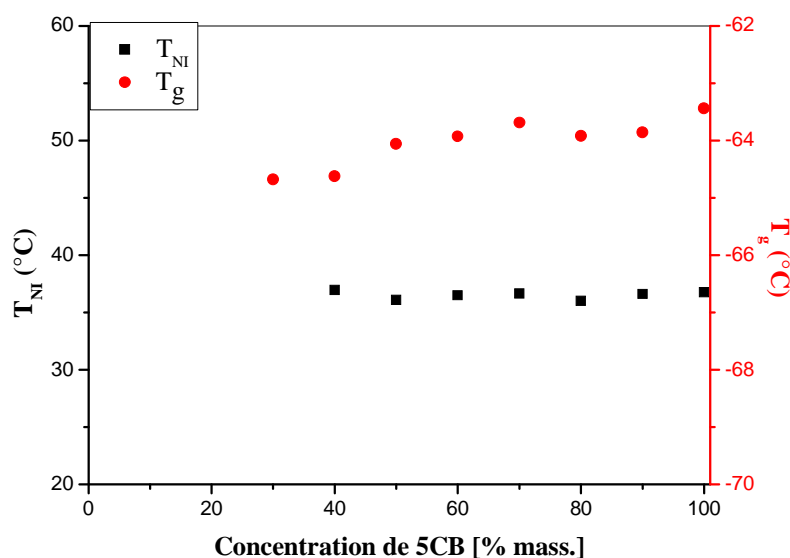
**Figure III.48 :** a) et b) Série de thermogrammes des mélanges PMPS70900/5CB.

Nous les avons présentés dans deux graphes différents pour mieux distinguer toutes les transitions. Le CL 5CB possède plusieurs transitions qui

rendent le système un peu plus compliqué. La température de la transition vitreuse de 5CB apparaitre à 30% de cristal liquide. Elle est suivie par une autre température de cristallisation qui peut chevaucher avec la transition vitreuse du polymère aux compositions 50%. A partir de 30% de CL, nous observons l'apparition de deux pics endothermiques qui correspondent respectivement à la température de fusion ( $T=23^{\circ}\text{C}$ ) et la température de transition nématique-isotrope ( $T=35.5^{\circ}\text{C}$ ).

### III.3.2. Les températures de transition vitreuse et nématique-isotrope de CL 5CB

La figure III.49 montre la variation des températures de transition vitreuse et nématique-isotrope en fonction de la concentration du cristal liquide. La température de transition vitreuse diminue avec la diminution de la concentration du cristal liquide dans le mélange. Par contre dans le cas de CL E7, cette température reste constante.



**Figure III.49** : Variation de la température de transition nématique-isotrope et vitreuse du CL 5CB en fonction de la concentration.

D'après les résultats obtenue par le MOP, on a montré que la  $T_{NI}$  reste constante jusqu'à environ 40% de CL pour diminuer pour les faibles concentrations, ce qui confirme les résultats obtenus par l'analyse enthalpique différentielle, donc on conclue que le mélange reste toujours immiscible dans le cas où la

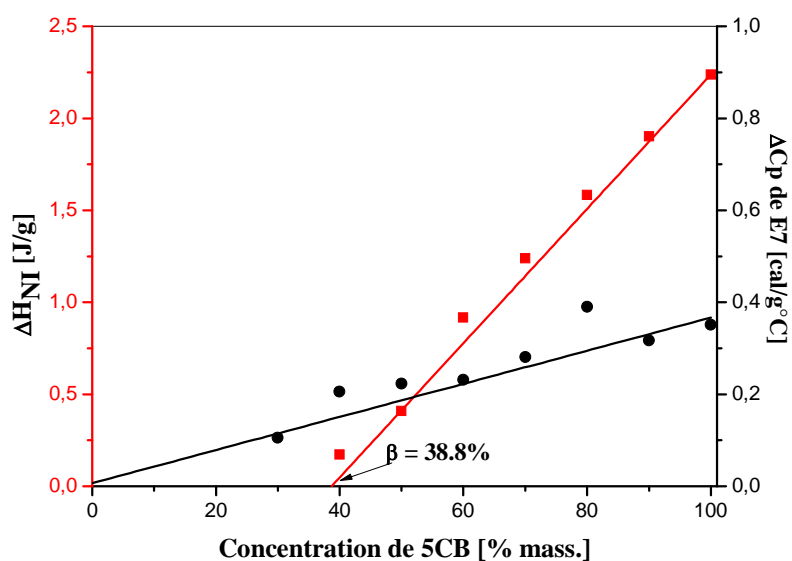
température de transition nématique-isotrope reste constante pour devenir plus miscible dans l'intervalle des faibles concentrations.

### III.3.3. L'enthalpie et la capacité calorifique du CL de la transition nématique-isotrope

Dans la figure III.50 sont reportées les variations de l'enthalpie  $\Delta H_{NI}$  et la capacité calorifique du cristal liquide à la température de transition nématique-isotrope en fonction de la concentration du cristal liquide.

Les mêmes étapes que les deux systèmes précédents sont suivi pour déterminer les valeurs de l'enthalpie.

L'enthalpie de cette transition varie linéairement avec la composition de 5CB. A partir de la courbe, nous déterminons ainsi la limite de solubilité qui est de 38.8%. On observe une augmentation de la capacité calorifique avec l'augmentation de la concentration.

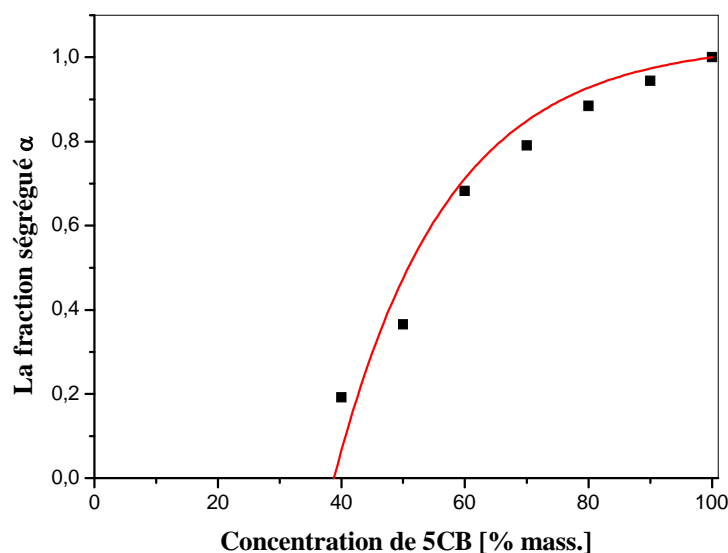


**Figure III.50:** Variations de l'enthalpie et de la capacité calorifique du cristal liquide à la température de transition nématique-isotrope en fonction de la composition du CL.



### III.3.4. La fraction ségrégué du cristal liquide

La fraction ségréguée augmente avec la concentration du cristal liquide qui s'explique que le système est fortement miscible. La courbe théorique de cette fraction est obtenue en utilisant  $\beta = 38.8\%$  (figure III.51).



**Figure III.51 :** Variation de la fraction du cristal liquide ségréguée à la température de transition nématique-isotrope en fonction de sa concentration pour le PMPS70900.

La ligne continue représente le modèle théorique.

## IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié deux systèmes PMPS/CL et PDMS/CL pour lesquels des diagrammes de phases ont été établis par deux techniques d'analyse différentes : la microscopie optique à lumière polarisée et l'analyse enthalpique différentielles.

Nous avons étudié le PMPS avec trois cristaux liquides différents le 5CB qui est un seul cristal liquide et le E7 qui est un mélange de plusieurs cristaux liquides et le 8CB qui est un cristal liquide smectique montrant et le PDMS avec le CL E7 ainsi l'influence de la nature du CL sur les diagrammes de phases. Une autre étude approfondie a été faite incluant l'effet de la masse molaire du PMPS et PDMS sur les propriétés thermodynamiques des mélanges PMPS/CL et PDMS/E7 en utilisant la DSC. Lors de l'étude de PMPS avec le E7, un comportement inhabituel a été rencontré sur l'établissement de leurs

diagrammes de phases, est que nous observons une température de transition nématique-isotrope différente de celle du CL pur. Nous avons attribué ceci à la miscibilité préférentielle qui veut dire que les quatre CLs composants le E7 ne présentent pas la même affinité vis-à-vis de la matrice polymère.

*Etude théorique  
des composites de  
polymère/ cristal  
liquide*

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'équilibre de phase et le comportement des propriétés thermodynamiques des mélanges de polymère et de cristaux liquides et même de polymère cristal liquide et cristal liquide.

Pour la première partie de notre travail, nous avons décrit les différentes théories utilisés pour la modélisation des diagrammes de phases puis on a examiné l'influence des paramètres d'ordre avec la température et la composition ensuite les interactions isotrope, nématique et smectique.

### **I. Etude théorique des diagrammes de phases**

Plusieurs approches théoriques et expérimentales ont émergé de recherches précédentes sur le comportement de des diagrammes de phases de PDLC. Plusieurs auteurs dont Ballauf, Dorgan et Soane [85,86] ont décrit avec succès les caractéristiques essentiels du comportement de la température critique supérieur de solution (UCST) de PDLC par l'application des théories thermodynamiques de champ moyen de Flory, Ronca, et Maier et Saupe aux résultats optiques de microscopie. Au cours de la même période, le paradigme de champ moyen s'est également avéré utile dans l'élaboration des méthodes calorimétriques pour déterminer des limites de solubilité du CL dans la matrice. Après ces études, Ahn, Kyu, Benmouna et d'autres chercheurs ont établi l'utilité de microscopie optique, aussi bien que des méthodes de point de nuage, pour la détermination du comportement de phase pour des différents cristaux liquides dans des matrices variés [87-90]. Pour ces dernières études, de nouveaux raffinements aux descriptions moyennes des champs ont abouti à l'intégration de la théorie de Flory-Huggins pour des solutions de polymères avec les descriptions de Maier-Saupe des cristaux liquides nématiques, une approche qui s'est avérée être tout à fait pratique dans la description du comportement de phase indépendamment du cristal liquide mésophase.

La masse moléculaire de polymère est un paramètre critique qui définit le processus de la séparation de phase et le comportement de phase d'équilibre de mélange polymère/cristal liquide. Cependant, Les études se concentrant sur ce sujet restent limitées [2,88,89].

Une étude plus complète sur l'effet de masse moléculaire sur le comportement de phase polymère/Cristal liquide est présentée par Benmouna et al. sur des mélanges linéaires de Polystyrene/8CB avec la masse moléculaire du polymère s'étendant de 4000 à 200000g/mol [87].

L'effet de la nature du cristal liquide est bien étudié dans la deuxième partie de ce chapitre, on parle de polymère réticulé (PABu) avec deux différents cristaux liquides (5CB et 8CB).

La troisième partie de notre travail sera consacrée sur un diagramme de phases qui ont été prédits par Brochard et al. [91], le système étudié contient deux différentes températures de transition nématique-isotrope, c'est le cas d'un mélange nématique binaire : polymère cristal liquide (PCL) et de cristal liquide.

### I.1. La théorie de Flory-Huggins

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

Pour le système entier contenant un nombre total des molécules dans le mélange  $n_0$ , il est constitué de  $n_1$  molécules de cristal liquide possèdent  $N_1$  unités

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

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

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

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

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

Où

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

$\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont respectivement les fractions volumiques du solvant et du polymère.

$k_B$  est la constante de Boltzmann.

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

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

L'enthalpie de mélange s'écrit

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Où  $T$  : la température du système.

$P$  : la pression.

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

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

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

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

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

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

## I.2. La théorie de Flory-Rehner

Les polymères linéaires peuvent être décrits par la théorie de Flory-Huggins, par contre cette théorie n'est plus valable pour les polymères réticulés, la théorie de Flory-Rehner [92,93] est l'une des théories adaptées à la présence des forces élastiques, qui résiste au gonflement du polymère et modifie le comportement de phases [94], où l'énergie libre isotrope est sous la forme suivante [92,95] :

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

Où les indices 1 et 2 indiquent le cristal liquide et le polymère, respectivement.  $N_c$  présente le nombre moyen de monomères entre deux points de réticulation consécutifs. Le nombre total des molécules est  $n_0 = n_1 N_1 + n_2$ , nous considérons que le mélange est constitué de  $n_1$  molécule de cristal liquide possédant  $N_1$  unités répétitives et le réseau considéré comme une seule molécule composée de  $n_2$  monomères, et pour la simplicité, on supposera que toutes les unités occupent le même volume qui signifie que  $N_1=1$ .  $\alpha$  et  $\beta$  sont les paramètres d'élasticité. Habituellement,  $\alpha = 1$  et  $\beta$  prend différentes valeurs suivant le modèle étudié.

- James and Guth [96] proposent que  $\alpha = 1$  et  $\beta = 0$ .
- Hermans [97] et Kuhn [47] considèrent que  $\alpha = 1$  et  $\beta = 1$ .
- Flory [98] propose que  $\beta$  dépend de la fonctionnalité  $f$ ,  $\beta = 2/f$ .
- Selon Petrovic et al [99] ces paramètres sont exprimés comme suit :



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

Les potentiels chimiques isotropes d'un réseau sont donnés en dérivant l'énergie libre par rapport à  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ , comme il est présenté sur les équations (IV.13) et (IV.14).

### I.3. La théorie de Maier-Saupe

L'énergie libre anisotrope est obtenue à partir de la théorie de Maier-Saupe d'ordre nématique [100-102]. Le paramètre nécessaire pour décrire la transition du diagramme de phases est le paramètre d'ordre nématique «  $S$  ». Cette théorie considère un ensemble de molécules mésogènes en forme de bâtonnet dont les axes forment des angles  $\theta$  avec un axe de référence  $Oz$ .

$$S = \frac{1}{2} [3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1] \quad (\text{IV.17})$$

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

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

$$g(\theta) = \frac{\exp[-U(\theta)/k_B T]}{Z} \quad (\text{IV.18})$$

$U(\theta)$  est un potentiel orientationnel du champ moyen donné pour les interactions nématiques, il est exprimé en fonction de l'amplitude du potentiel d'interaction nématique  $m$  qui est déterminé à partir de la théorie du champ moyen de Gennes-Brochard [103] comme suit

$$U(\theta) = -\frac{m}{2} (3\cos^2 \theta - 1) \quad (\text{IV.19})$$

$Z$  représente la fonction de partition anisotropique.

$$Z = \int \exp \left[ \frac{-U(\theta)}{k_B T} \right] d(\cos\theta) \quad (\text{IV. 20})$$

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

$$f^{(a)} = \frac{\Delta F^{(a)}}{n_0 k_B T} = \frac{\varphi_1}{N_1} \left[ -\ln Z + \frac{1}{2} \nu \varphi_1 S^2 \right] \quad (\text{IV. 21})$$

Le premier terme de l'équation (IV.21) est une contribution d'énergie et le second terme représente l'entropie d'ordre nématique.

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

$$\nu = 4.54 \frac{T_{NI}}{T} \quad (\text{IV. 22})$$

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

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

$$m = \nu S \varphi_1 \quad (\text{IV. 23})$$

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

$$\mu_1^{(a)} = -\ln Z + \frac{1}{2} \nu \varphi_1^2 S^2 \quad (\text{IV. 24})$$

$$\mu_2^{(a)} = \frac{1}{2} \frac{N_2}{N_1} v \varphi_1^2 S^2 \quad (\text{IV. 25})$$

Dans le cas des mélanges nématiques binaires (contenant les PCLS de chaîne latérale et les CLS), la contribution des CLS nématiques à l'énergie libre totale a été généralement donnée par la théorie du champ moyen [104,105] de Maier-Saupe représentant l'énergie libre d'ordre nématique.

Après un arrangement théorique de Brochard et al. [105], l'énergie libre des mélanges nématiques binaires peuvent être décrite :

$$f^{(a)} = \frac{\Delta F^{(a)}}{n_0 k_B T} = -\Sigma_1 \varphi_1 - \Sigma_2 \varphi_2 - \frac{1}{2} v_{11} S_1^2 \varphi_1^2 - \frac{1}{2} v_{22} S_2^2 \varphi_2^2 - v_{12} S_1 S_2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{IV. 26})$$

$\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  : représentent la diminution de l'entropie due à l'alignement de la molécule individuelle de CL du composant 1 et du groupement mésogéniques du composant 2, respectivement, sont définis comme suit :

$$\Sigma_j = \ln Z_j - m_j S_j \quad (\text{IV. 27})$$

Avec  $j=1$  ou  $2$ .

$m_1$  et  $m_2$  sont les amplitudes du potentiels d'interactions nématiques en fonction du paramètres d'ordre nématiques  $S_1$  et  $S_2$ , des fractions volumiques  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  et des paramètres d'interactions nématiques  $v_{11}, v_{22}$  et  $v_{12}$ , qui sont eux mêmes fonctions de la température.

$$m_1 = v_{11} S_1 \varphi_1 - v_{12} S_2 \varphi_2 \quad (\text{IV. 28})$$

$$m_2 = v_{22} S_2 \varphi_2 - v_{12} S_1 \varphi_1 \quad (\text{IV. 29})$$

Pour ce système PCL/CL, deux paramètres d'ordre orientationnels  $S_1$  et  $S_2$  entre les deux différents mésogènes sont étudiés

$$S_j = \frac{1}{2} [3 \langle \cos^2 \theta_j \rangle - 1] \quad (\text{IV. 30})$$

$v_{11}$  et  $v_{22}$ : sont les paramètres d'interaction nématique des composants purs.

Où

$$v_{11} = 4.54 \frac{T_{NI1}}{T} \quad (\text{IV. 31})$$

$$v_{22} = 4.54 \frac{T_{NI2}}{T} \quad (\text{IV. 32})$$

$v_{12}$  : représente l'interaction croisée entre les différents mésogènes.

$$v_{12} = c \sqrt{v_{11} \cdot v_{22}} \quad (\text{IV. 33})$$

$c$  : constante de proportionnalité caractérisant la force relative de l'interaction croisée entre les deux différents mésogènes par rapport à ceux dans les mêmes espèces.

Les potentiels chimiques peuvent être calculés en prenant la dérivé première de l'énergie libre du système en par rapport à la volumique de chaque composant. De même, que l'énergie libre, le potentiel chimique total des mélanges est donné par la somme des potentiels chimiques des mélange quand ils sont à l'état isotrope et à l'état nématique ( $\mu_j = \mu_j^i + \mu_j^a$ ).

Les potentiels chimiques résultant de l'énergie isotrope après dérivation donnent aux équations (IV.13) et (IV.14).

Les potentiels chimiques dûs aux mélanges nématiques sont :

$$\mu_1^{(a)} = \frac{1}{2} N_1 v_{11} \varphi_1^2 S_1^2 + \frac{1}{2} N_1 v_{22} \varphi_2^2 S_2^2 + N_1 v_{12} \varphi_1 \varphi_2 S_1 S_2 - N_1 \ln Z_1 \quad (\text{IV. 34})$$

$$\mu_2^{(a)} = \frac{1}{2} N_2 v_{11} \varphi_1^2 S_1^2 + \frac{1}{2} N_2 v_{22} \varphi_2^2 S_2^2 + N_2 v_{12} \varphi_1 \varphi_2 S_1 S_2 - N_2 \ln Z_2 \quad (\text{IV.35})$$

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

Pour décrire l'ordre smectique A, McMillan a étendu la théorie de Maier-Saupe pour obtenir l'énergie libre anisotrope [100-102]. Pour tracer les diagrammes de phases, le paramètre d'ordre nématique «  $S$  » qui est présenté dans la théorie de Maier-Saupe équation (IV.17) et un autre paramètre d'ordre smectique-A «  $\sigma$  » est introduit qui décrit l'organisation dans les couches des cristaux liquides.

$$\sigma = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \cos \frac{2\pi z}{d} \rangle \quad (\text{IV.36})$$

$d$  représente la distance entre les couches des phases smectiques.

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

$$g(z, \mu) = \frac{\exp[-(u_n + u_s)/k_B T]}{4\pi Z} \quad (\text{IV.37})$$

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

$$Z = \iint \exp \left[ \frac{m_n}{2} (3\mu^2 - 1) \right] \exp \left[ \frac{m_s}{2} (3\mu^2 - 1) \cos \frac{2\pi z}{d} \right] d\mu dz \quad (\text{IV.38})$$

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

$$\frac{u_n}{k_B T} = -\frac{m_n}{2} (3\mu^2 - 1) \quad (\text{IV.39})$$

$$\frac{u_s}{k_B T} = -\frac{m_s}{2} (3\mu^2 - 1) \cos^2 \frac{2\pi z}{d} \quad (\text{IV. 40})$$

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

$$Z = \iint \exp\left[\frac{m_n}{2} (3\mu^2 - 1)\right] \exp\left[\frac{m_s}{2} (3\mu^2 - 1) \cos^2 \frac{2\pi z}{d}\right] d\mu dz \quad (\text{IV. 41})$$

L'énergie libre anisotrope s'écrit en fonction des deux paramètres d'ordres nématique et smectique et de la fonction de partition :

$$f^{(a)} = \frac{\Delta F^{(a)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{N_1} \left[ -l n Z + \frac{1}{2} \nu \varphi_1 (S^2 + \xi \sigma^2) \right] \quad (\text{IV. 42})$$

Où  $\nu$  et  $\xi$  représentent respectivement le paramètre d'interaction quadrupolaire dans la théorie de Maier-Saupe et la force d'interaction smectique dans le modèle de McMillan.

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

Avec  $\xi$  dépend du rapport de deux températures de transitions  $\frac{T_{SN}}{T_{NI}}$

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

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

On constate que  $\xi$  prend deux valeurs :

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

L'amplitude du potentiel d'interaction nématique  $m_n$  et smectique  $m_s$  en fonction des paramètres d'ordre  $S$  et  $\sigma$  est obtenu par la minimisation de l'énergie libre

$$m_n = \nu S \varphi_1 \quad (\text{IV.44})$$

$$m_s = \xi \nu \sigma \varphi_1 \quad (\text{IV.45})$$

A partir de la dérivée première de l'énergie libre anisotrope, on détermine les potentiels chimiques, les formes explicites des potentiels chimiques sont :

$$\mu_1^{(a)} = -\ln Z + \frac{1}{2} \nu \varphi_1^2 (S^2 + \xi \sigma^2) \quad (\text{IV.46})$$

$$\mu_2^{(a)} = \frac{1}{2} \frac{N_2}{N_1} \nu \varphi_1^2 (S^2 + \xi \sigma^2) \quad (\text{IV.47})$$

## II. Modélisation des diagrammes de phases

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

La procédure permettant la construction du diagramme de phases comporte plusieurs étapes :

La première étape est de définir le modèle de l'énergie libre : pour les polymères linéaires, la théorie de Flory-Huggins et Maier-Saupe (ou Mc Millan) est validée et de Flory-Rhener et Maier-Saupe (ou Mc Millan) pour les polymères réticulés.

La deuxième étape est de déterminer les longueurs de segment effectives,  $N_l$  et  $N_2$ , pour le cristal liquide et le polymère linéaire et  $N_c$  pour le cas de polymère réticulé. La longueur de segment du cristal liquide  $N_l$  définit le volume des

sites est égale à une valeur de 1. La longueur de segment du polymère,  $N_2$ , peut être trouvée par la première obtention un bon ajustement à un ensemble simple de données de microscopie. La fraction  $\varphi_{max}$  du cristal liquide qui correspond au maximum de la température du diagramme de phase, est prise comme la fraction du cristal liquide critique  $\varphi_c$ , tels que  $\varphi_c = \varphi_{max}$ .

La détermination de la taille du segment statistique du polymère,  $N_2$  est accompli en employant le rapport suivant de la théorie de Flory-Huggins

$$\varphi_c = N_2^{\frac{1}{2}} / (N_2^{1/2} + N_1^{1/2}) \quad (\text{IV-24})$$

Une analyse plus détaillée des données expérimentales peut être faite par la théorie décrivant le comportement de ce diagramme de phases. La valeur de  $N_2$  est alors employée pour déterminer la taille de segment de polymère en divisant la masse moléculaire du polymère par  $N_2$ . On considère que la taille de segment de polymère s'avère approximativement 10 000 g/mol.

Dans des mélanges de polymère/CL ou PCL/CL, le comportement de phase montre typiquement une température critique supérieure de solution UCST, où  $A < 0, B > 0$  [106-108].

Puisque on utilise des différentes compositions chimiques des polymères, les énergies d'échange entre CL et les segments de polymères devraient changer, donc  $B$  est échangé dans nos calculs.  $A$  est varié, parce que le fait de changer la masse moléculaire de polymère, le nombre de segments de polymère change aussi, ceci peut changer alternativement les facteurs du polymère et du cristal liquide, donc  $A$  change avec la masse moléculaire.

Les paramètres d'interactions déterminaient par N. Gogibus de deux masses molaires de PMPS 26000 et 60000g/mol mélangés avec le CL E7 sont  $\chi = -7.1 + 2645/T$  et  $\chi = -6.5 + 2600/T$ , respectivement. Puisque on a étudié une masse de PMPS un peu proche de celle de N. Gogibus donc on a pris  $B$  constante est égale à 2600 et on a essayé de déterminer  $A$ , même



travaille, on a suivi pour déterminer ce paramètre  $A$  de PDMS de la masse 5300g/mol.

## II.1. Mélange de polymère linéaire/Cristal liquide nématique

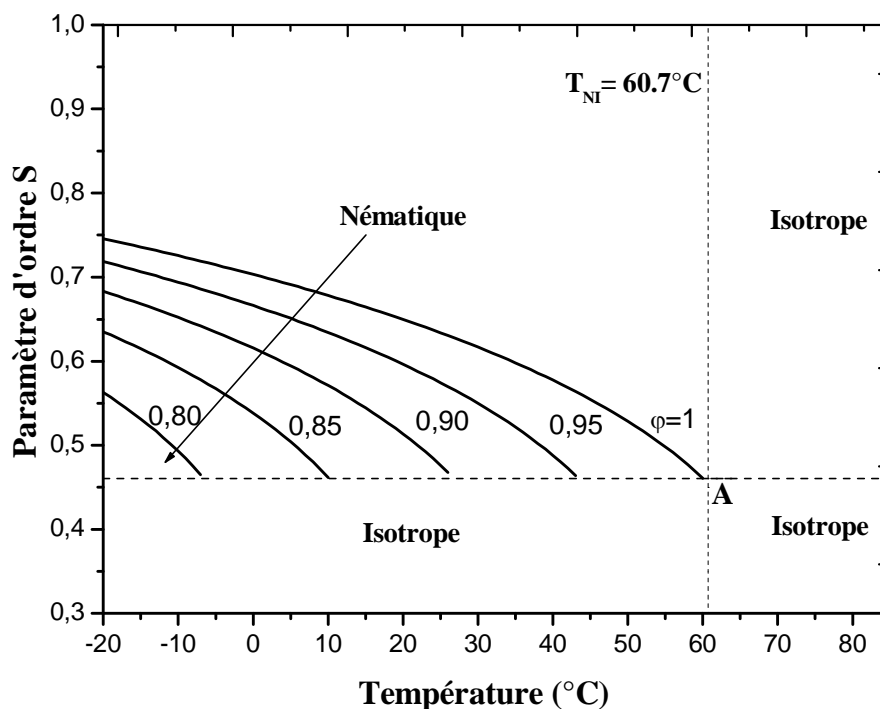
### II.1.1. Le paramètre d'ordre nématique $S$

Après ces calculs, il est nécessaire de comprendre le comportement thermodynamique pour les différentes températures et fractions volumiques, les deux cristaux liquides qu'on a étudié E7 et 5CB, possèdent un seul paramètre d'ordre nématique  $S$  due à la présence d'une température de transition nématique-isotrope.

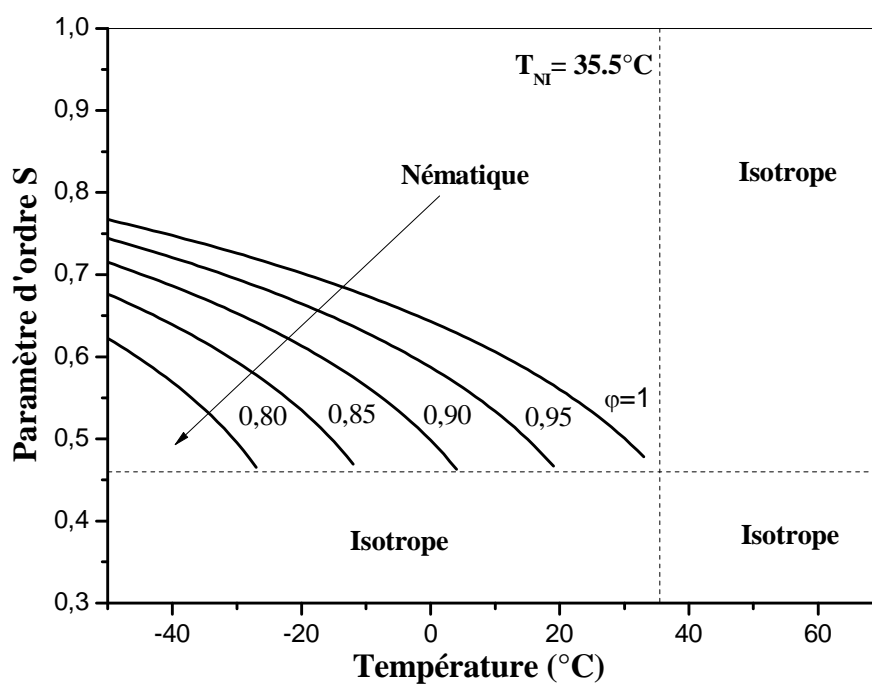
Les figures (IV.1 et IV.2) représentent la variation du paramètre d'ordre  $S$  en fonction de la température  $T$  pour quelques fractions volumiques (0.80, 0.85, 0.90, 1). Les températures de la transition nématique-isotrope pour les deux cristaux liquides E7 et 5CB sont égales à  $60.7^{\circ}\text{C}$  et  $35.5^{\circ}\text{C}$ , respectivement. Pour ces valeurs de la température de transition, nous avons tracé la droite qui coupe le graphe ( $\varphi=1$ ) en un point A. Après on a tracé la deuxième droite qui est perpendiculaire à la première au point d'intersection A et comme ça nous avons obtenu la valeur de  $S_c$  par la lecture du point d'intersection de la deuxième droite avec l'axe des ordonnées Oy.

Le calcul pour ces cristaux liquides E7 et 5CB donnent les résultats  $S_c = 0.47$  et  $S_c = 0.46$ , respectivement. Pour une fraction volumique  $\varphi_{NI}$  (correspond à la plus faible composition de la phase nématique du mélange polymère/cristal liquide) donnée, le paramètre d'ordre  $S$  diminue quand la température augmente.

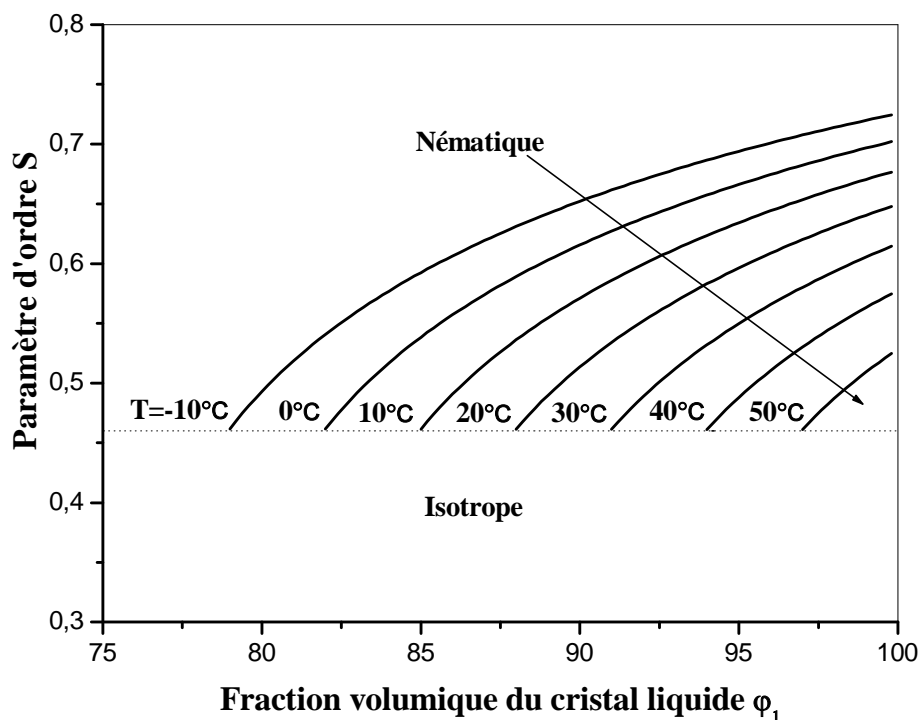
Physiquement,  $S_c$  signifie que la phase du cristal liquide est instable au dessous de ce point mais elle est stable au dessus. Ceci donnera les limites du paramètre d'ordre orientationnel où l'ordre nématique existe  $S_c \leq S \leq 1$ .



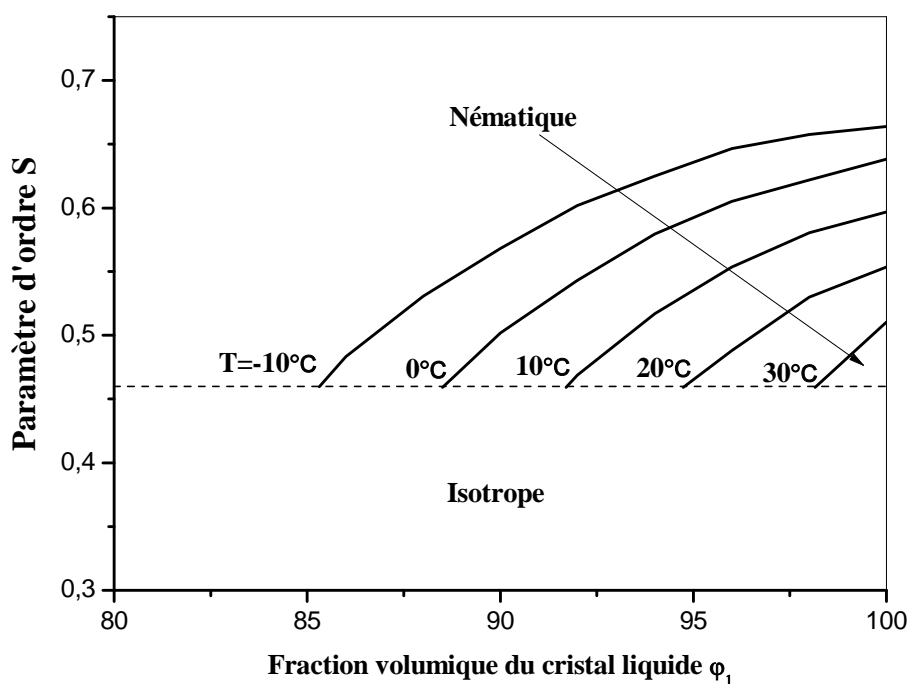
**Figure IV.1** : Variation du paramètre d'ordres en fonction de la température  $T$  pour le système polymère linéaire/cristal liquide nématique ayant une  $T_{NI} = 60.7^{\circ}\text{C}$ .



**Figure IV .2** : Variation du paramètre d'ordres en fonction de la température  $T$  pour le système polymère linéaire/cristal liquide nématique ayant une  $T_{NI} = 35.5^{\circ}\text{C}$ .



**Figure IV.3 :** Variation du paramètre d'ordre nématique  $S$  en fonction de la fraction volumique  $\phi_1$  pour le système polymère/cristal liquide ayant  $T_{NI} = 60.7^\circ\text{C}$ .



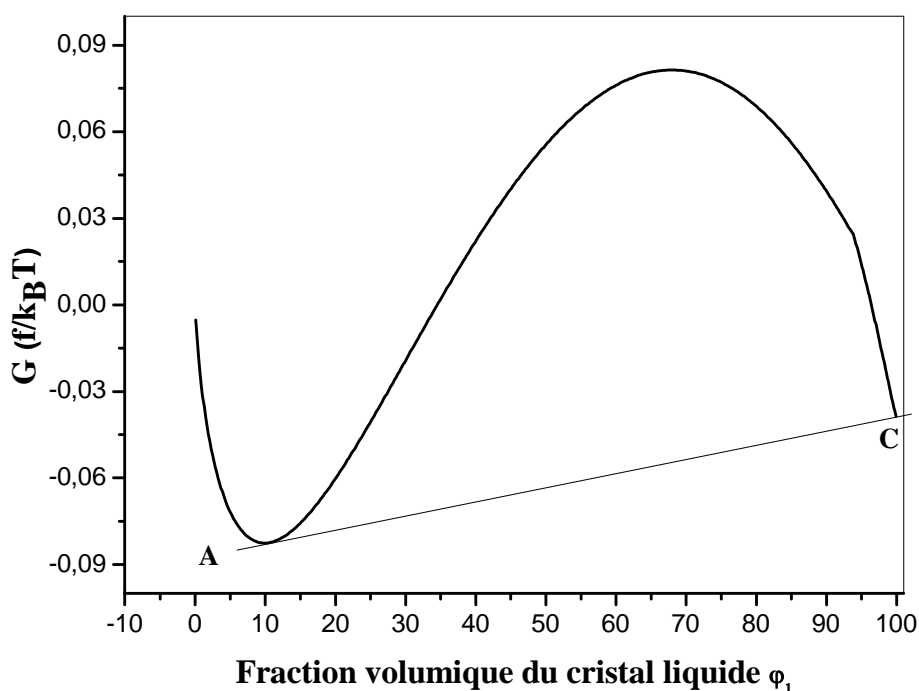
**Figure IV.4 :** Variation du paramètre d'ordre nématique  $S$  en fonction de la fraction volumique  $\phi_1$  pour le système polymère/cristal liquide ayant  $T_{NI} = 35.5^\circ\text{C}$ .

Les figures (IV.3 et IV.4) montrent la variation du paramètre d'ordre nématique  $S$  en fonction de la fraction volumique du cristal liquide  $\varphi_1$  pour différentes températures ( $-10, 0, 10, 20, 30, 40, 50^\circ\text{C}$ ) pour le CL E7 et de  $-10$  à  $30^\circ\text{C}$  pour CL 5CB. Elle indique comment ce paramètre augmente avec la composition du cristal liquide à partir d'une fraction volumique seuil  $\varphi_{NI}$ , pour les températures au-dessous de la transition nématique-isotrope  $T_{NI}$ .

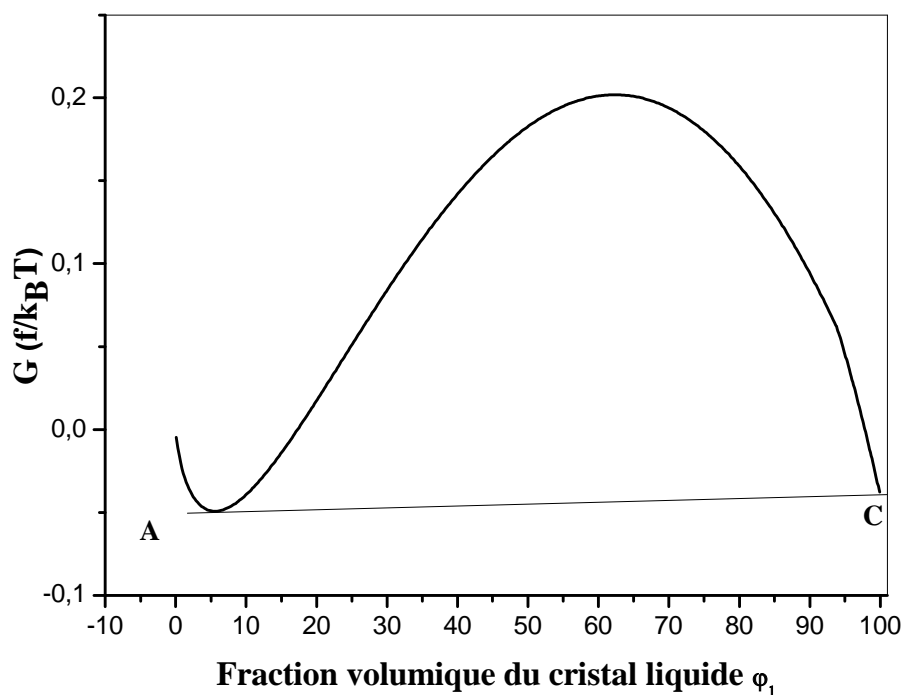
### II.1.2. Les énergies libres

Pour déterminer des diagrammes de phases de ces mélanges de polymère /cristal liquide, il est très important de tracer les courbes des énergies libres à chaque température.

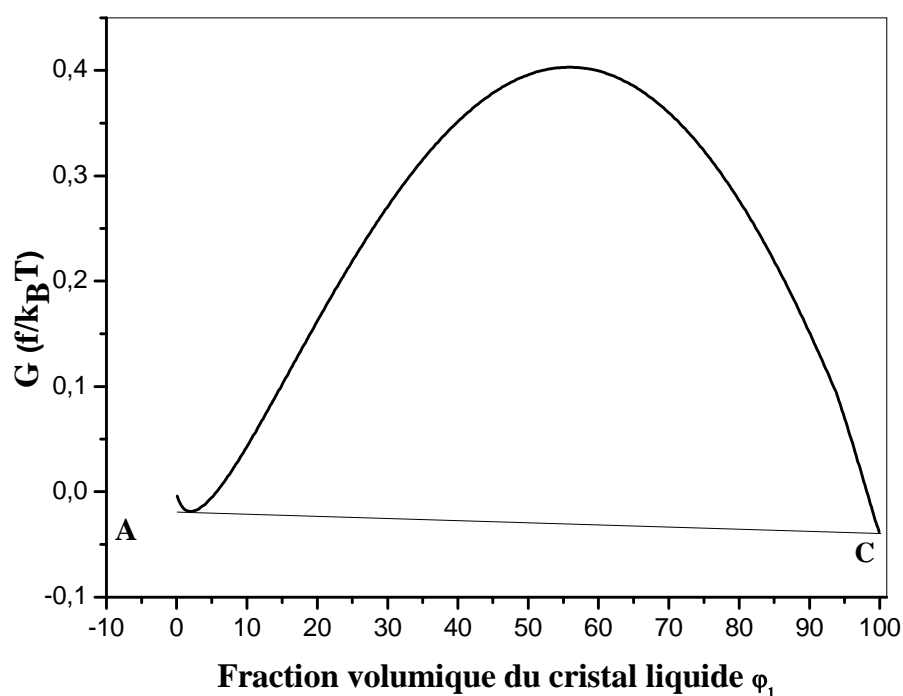
Les figures (IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8) représentent les énergies libres en fonction des fractions volumiques pour les trois systèmes PMPS9600/E7, PMPS70900/E7 et PDMS5300/E7 à une température identique  $40^\circ\text{C}$  et pour le système PMPS70900/5CB à une température de  $28^\circ\text{C}$ . Les paramètres utilisés pour ces calculs sont présentés sur le tableau IV.1.



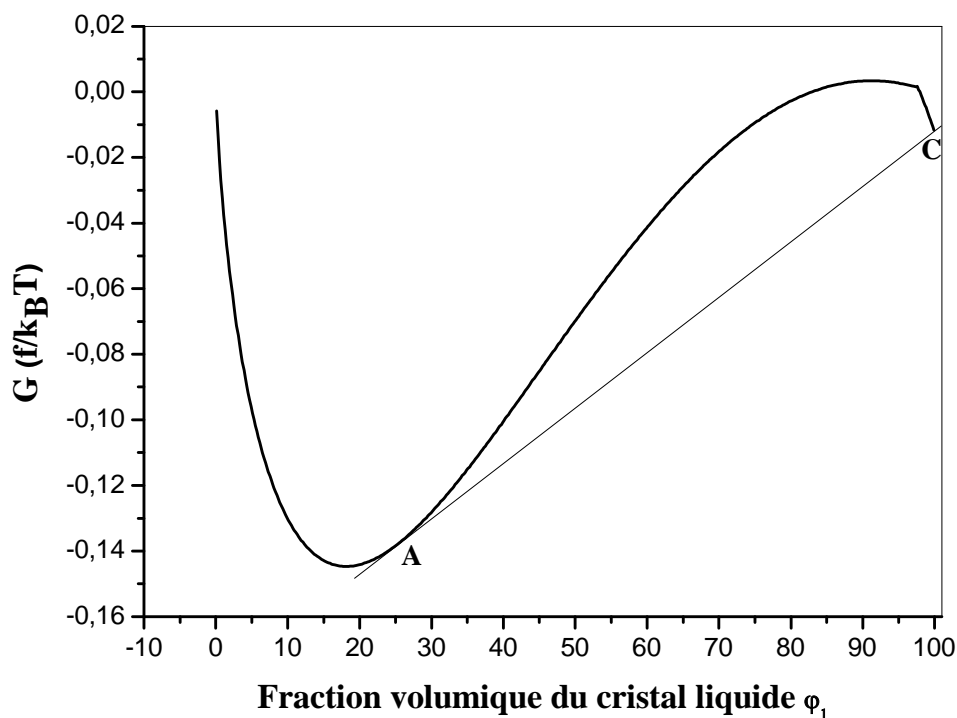
**Figure IV.5:** Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide  $\varphi_1$  à une  $T = 40^\circ\text{C}$ , pour le système PMPS9600/E7.



**Figure IV.6:** Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide  $\phi_1$  à une  $T = 40^\circ C$ , pour le système PMPS70900/E7.



**Figure IV.7:** Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide  $\phi_1$  à une  $T = 40^\circ C$ , pour le système PDMS5300/E7.



**Figure IV.8:** Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide  $\phi_1$  à une  $T = 28^\circ\text{C}$ , pour le système PMPS70900/5CB.

Polymère/CL	$N_1$	$N_2$	A	B
PMPS9600/E7	1	10	-6.56	2600
PMPS70900/E7	1	71	-6.17	2600
PMPS70900/5CB	1	71	-3.94	1525
PDMS5300/E7	1	5	-11.51	4619

**Tableau IV.1 :** Les différents paramètres du mélange polymère/E7 ou 5CB.

A une température de  $T = 40^\circ\text{C}$  (E7) et  $28^\circ\text{C}$  (5CB), on trouve une représentation qui ressemble à les trois figures IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8 où l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du CL est présenté. Une tangente commune aux points A et C est présente et montre la coexistence de deux phases entre A et C: isotrope et nématique. Au dessous de la fraction volumique au point A, une seule phase isotrope existe et à droite du point C, la phase nématique. On remarque que lorsque la masse molaire du PMPS croit, la région où les phases nématique et isotrope coexistent et devient plus large. Par contre, pour le PDMS de la faible masse molaire la région où les phases

nématique et isotrope sont très importantes par rapport au PMPS de la masse molaire élevée par contre pour le PMPS mélangé avec le CL 5CB, la région où le polymère isotrope et le cristal liquide nématique est existe entre une gamme de fraction plus petit que celle de système PMPS/E7.

### II.1.3. La construction du diagramme de phase

Après la détermination de ces différents paramètres, il est facile de tracer les courbes des binodales de ces systèmes, elles sont obtenues en égalisant les potentiels chimiques de chacun des constituants dans les deux phases coexistantes. Si les deux phases qui désignées par ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ) sont en équilibre, leurs compositions sont données par les équations de la forme :

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} \quad (\text{IV. 25})$$

$$\mu_2^{(\alpha)} = \mu_2^{(\beta)} \quad (\text{IV. 26})$$

( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ) représentent soit une phase isotrope soit une phase nématique.

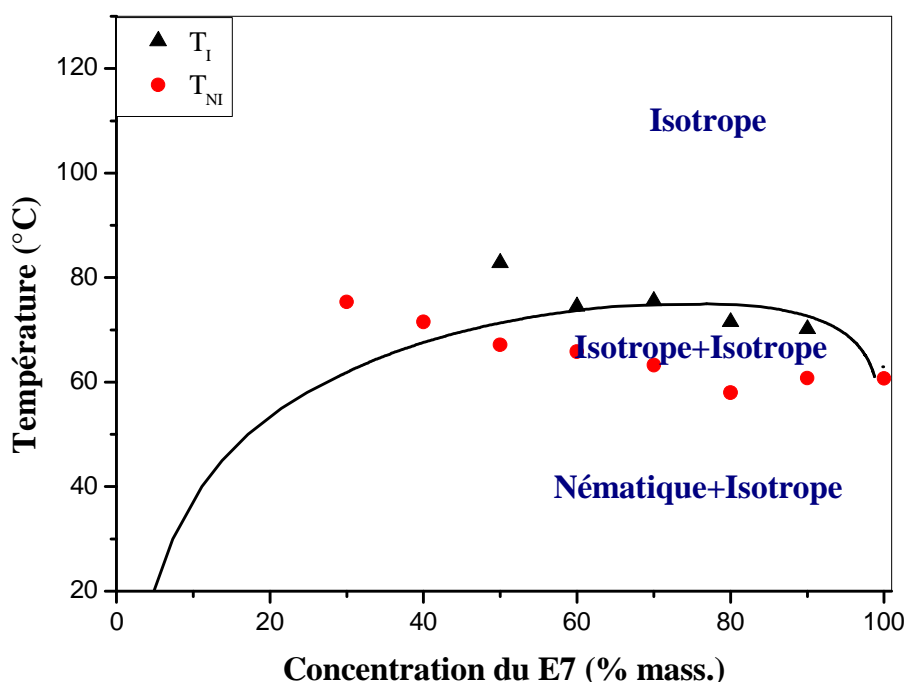
La théorie de Flory-Huggins est valable pour modéliser la partie isotrope du diagramme qu'il est présenté par les équations (IV-13) et (IV-14) alors que les contributions nématiques sont données par les équations de Maier-Saupe (IV-22) et (IV-23).

Les figures IV.9, IV.10, IV.11 et IV.12 montrent les diagrammes de phases du mélange PMPS9600, PMPS70900 et PDMS5300 avec CL E7 et PMPS70900 avec 5CB, respectivement.

Ces diagrammes de phases de type UCST représentent un domaine, où une seule phase isotrope et deux régions biphasiques apparaissent. Au-dessous de la température de transition isotrope-isotrope, deux phases coexistent : une phase isotrope riche en polymère en équilibre avec une phase isotrope de cristal liquide (I+I) où la miscibilité entre le polymère et le cristal liquide diminue et ce dernier se comporte essentiellement comme un mauvais solvant.

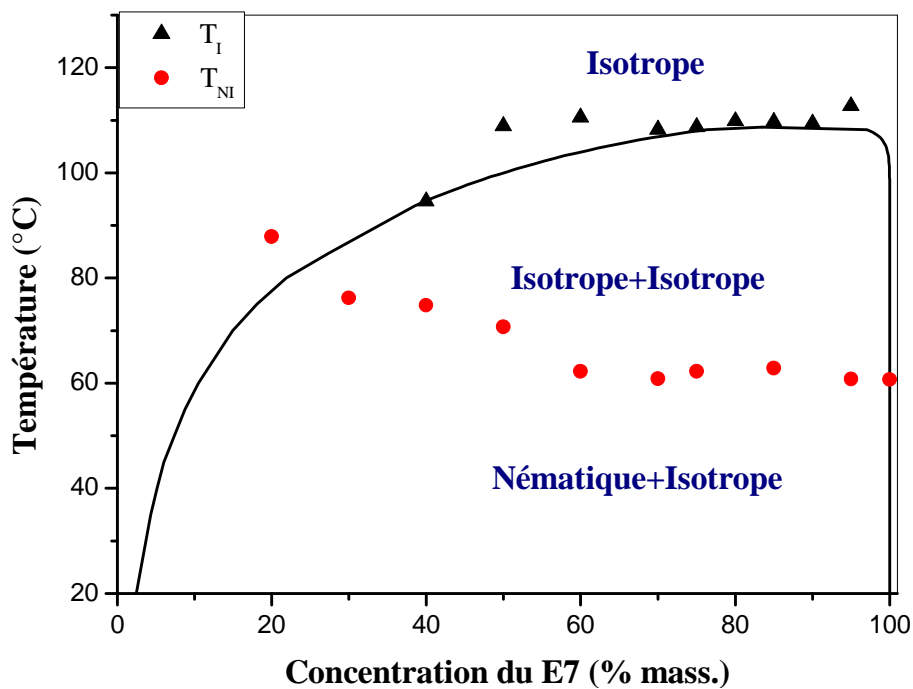
Au-dessus de  $T = 60.7^{\circ}\text{C}$  pour le CL E7 et  $T = 35.5^{\circ}\text{C}$  pour le CL 5CB, l'effet du cristal liquide apparaît où les phases nématique et isotrope coexistent.

La température critique est au dessus de la température de transition nématique isotrope montrant que pour une certaine composition et à une température supérieure à  $75^{\circ}\text{C}$ ,  $109^{\circ}\text{C}$ ,  $95^{\circ}\text{C}$  et  $61^{\circ}\text{C}$  pour PMPS9600/E7, PMPS70900/E7, PDMS5300/E7 et PMPS70900/5CB, respectivement, le cristal liquide se comporte comme un solvant isotrope pour la matrice polymère.

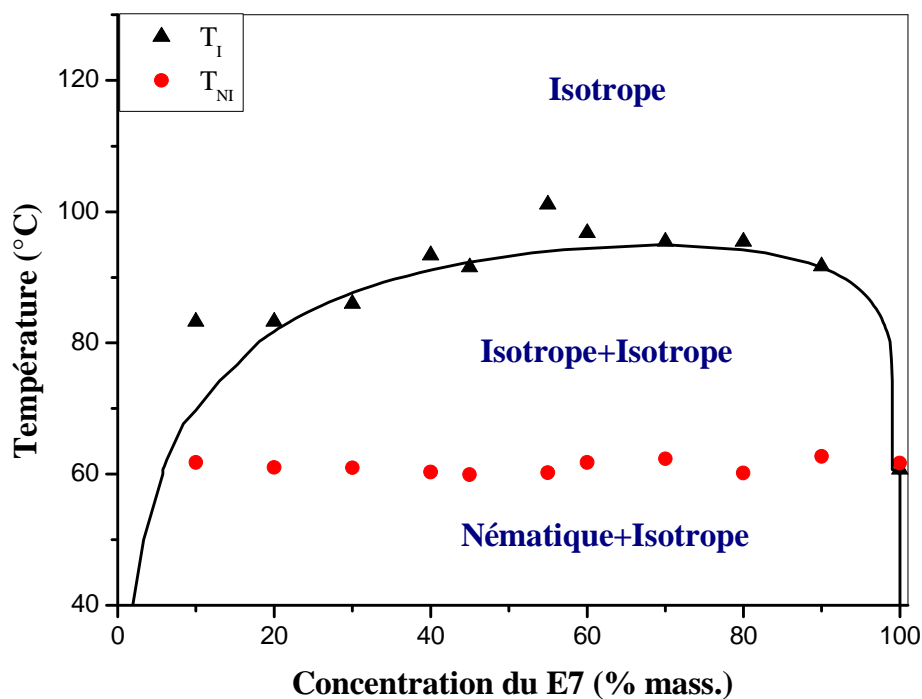


**Figure IV.9 :** Diagramme de phases des mélanges PMPS9600/E7 caractérisé par  $N_1=1$ ,  $N_2=10$ ,  $T_{NI}=60.7^{\circ}\text{C}$  et  $\chi = -6.56 + 2600/T$ . La ligne continue correspond à la binodale.

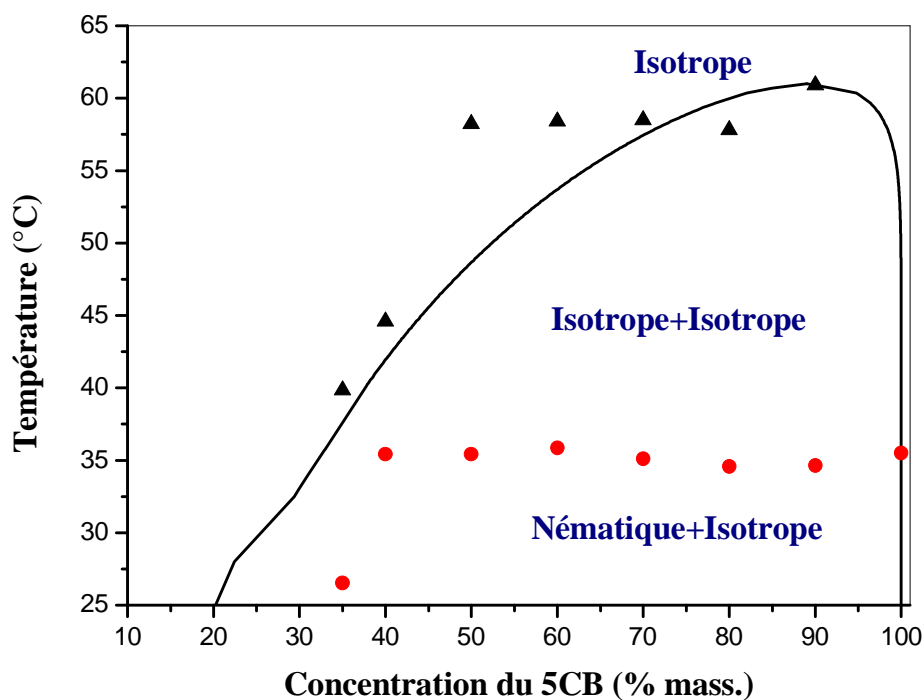




**Figure IV.10 :** Diagramme de phases des mélanges PMPS70900/E7 caractérisé par  $N_1=1$ ,  $N_2=71$ ,  $T_{NI}=60.7^\circ\text{C}$  et  $\chi = -6.17 + 2600/T$ . La ligne continue correspond à la binodale.



**Figure IV.11 :** Diagramme de phases des mélanges PDMS5300/E7 caractérisé par  $N_1=1$ ,  $N_2=5$ ,  $T_{NI}=60.7^\circ\text{C}$  et  $\chi = -11.51 + 4619/T$ . La ligne continue correspond à la binodale.



**Figure IV.12 :** Diagramme de phases des mélanges PMPS70900/5CB caractérisé par  $N_1=1$ ,  $N_2=71$ ,  $T_{NI}=35.5^\circ\text{C}$  et  $\chi = -3.94 + 1525/T$ . La ligne continue correspond à la binodale.

Si on compare les résultats expérimentaux et théoriques, on constate un bon accord entre les deux qui signifie qu'on a bien déterminé les différents paramètres de modélisation de la courbe, ensuite les mêmes observations sont détectées à partir des courbes théoriques :

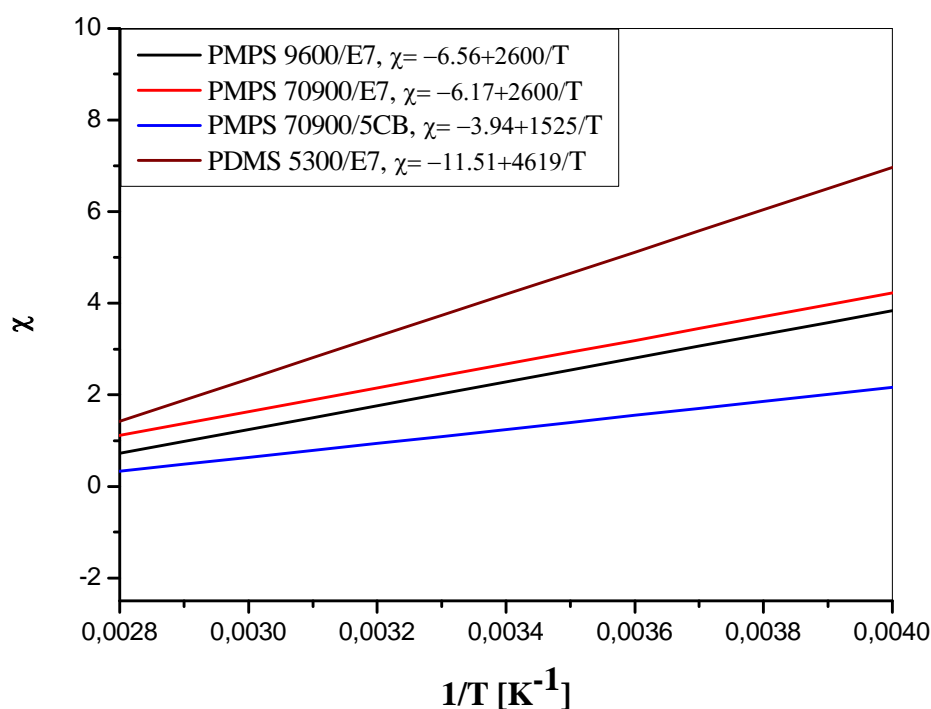
- La région I+I où le polymère isotrope et le CL isotrope apparaît pour la faible masse molaire de PMPS et qu'il devient plus large si on augmente la masse molaire du polymère.
- La miscibilité est très importante pour les polymères de faibles masses molaires.
- Si on compare les deux polymères PMPS et PDMS de masses molaires 9600g/mol et 5300g/mol, on constate que le PMPS est plus miscible que le PDMS.
- Le mélange PMPS70900/5CB est plus miscible que dans le cas de PMPS70900/E7.

### II.1.4. Les paramètre d'interaction

Pour la visualisation des certains effets du paramètre d'interaction, nous nous sommes rassemblés dans la figure IV.13, les résultats du paramètre d'interaction  $\chi$  en fonction de  $T^{-1}$  pour les quatre systèmes PMPS9600, PMPS70900/E7, PDMS5300/E7 et PMPS70900/5CB. Les calculs de ce paramètre montrent des lignes droites que signifier la température critique, c'est-à-dire la phase homogène isotrope est trouvée au dessus de ces droites.

Les lignes correspondent aux systèmes impliquant E7, démontrant l'importance de la nature de cristal liquide sur le comportement de miscibilité.

Comme vu, les masses molaires de polymère plus élevés (PMPS70900) mènent aux interactions plus hautes, particulièrement pour les systèmes impliquant E7 que des mélanges qui contient le 5CB.



**Figure IV.13 :** Variation du paramètre d'interaction en fonction de  $T^{-1}$ , pour les quatre systèmes PMPS9600/E7, PMPS70900/E7, PMPS70900/5CB et PDMS5300/E7.

## II.2. Mélange de polymère linéaire/Cristal liquide smectique

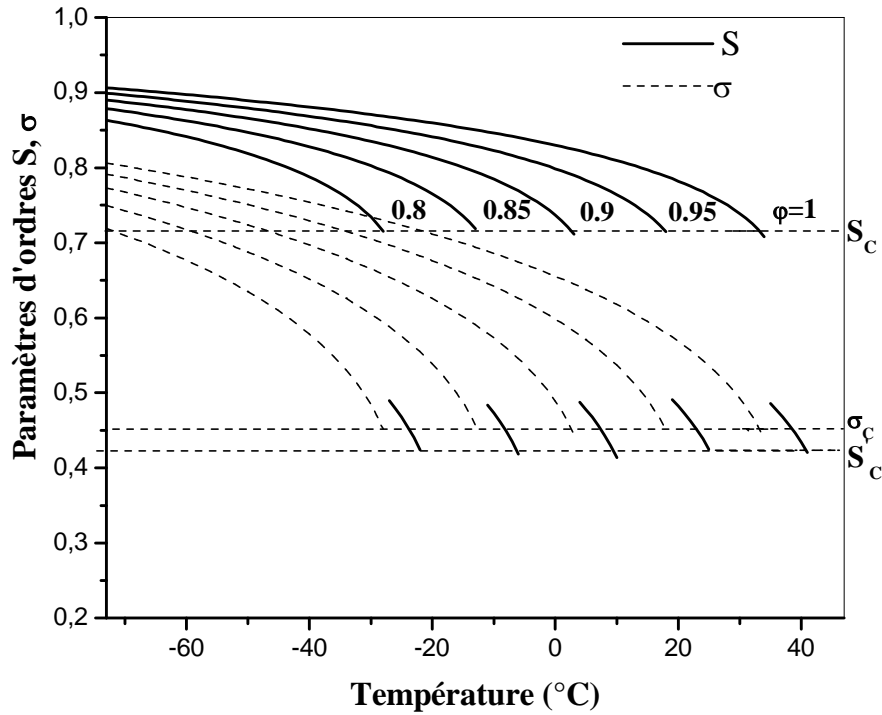
Les matériaux choisis dans cette partie sont le PMPS79000, le polystyrène (PS) pour une masse molaire de 44000g/mol et le polystyrène deutérie (dPS) d'une masse molaire de 59000g/mol et le cristal liquide smectique 8CB. Les diagrammes de phases de systèmes PS/8CB et dPS/8CB sont réalisés expérimentalement par F. Benmouna et R. Meziane, respectivement. Les mêmes étapes présentées précédemment sont suivis pour modéliser ces deux diagrammes, en essayant de comprendre d'abord la relation entre les paramètres d'ordres avec la température et la fraction volumique.

### II.2.1. Les paramètres d'ordres nématique et smectique

Le cristal liquide smectique 8CB possède deux paramètres d'ordres nématique  $S$  et smectique  $\sigma$  dûs à la présence d'une température de transition smectique-nématique  $T_{SN} = 34.7^{\circ}C$  et une température de transition nématique-isotrope  $T_{NI} = 41.5^{\circ}C$ .

La figure IV.14 présente la variation de ces deux paramètres d'ordre  $S$  et  $\sigma$  en fonction de la température pour cinq valeurs de fractions volumiques  $\varphi_1 = 0.80, 0.85, 0.90, 0.95$  et  $1$  pour le CL 8CB utilisé avec PMPS70900 car Meziane a étudié un cristal liquide smectique 8CB, à des températures de transitions différents de notre températures.

La phase nématique comprise entre  $T_{SN}$  et  $T_{NI}$  contient un seul paramètre d'ordre nématique  $S$ , qui est représenté sur la figure par des petites branches en trait continu. Au dessous de  $T_{SN}$ , un deuxième paramètre d'ordre  $\sigma$  est introduit. Pour des températures supérieures à  $T_{NI}$ , les deux paramètres s'annulent pour ne montrer qu'une phase isotrope.



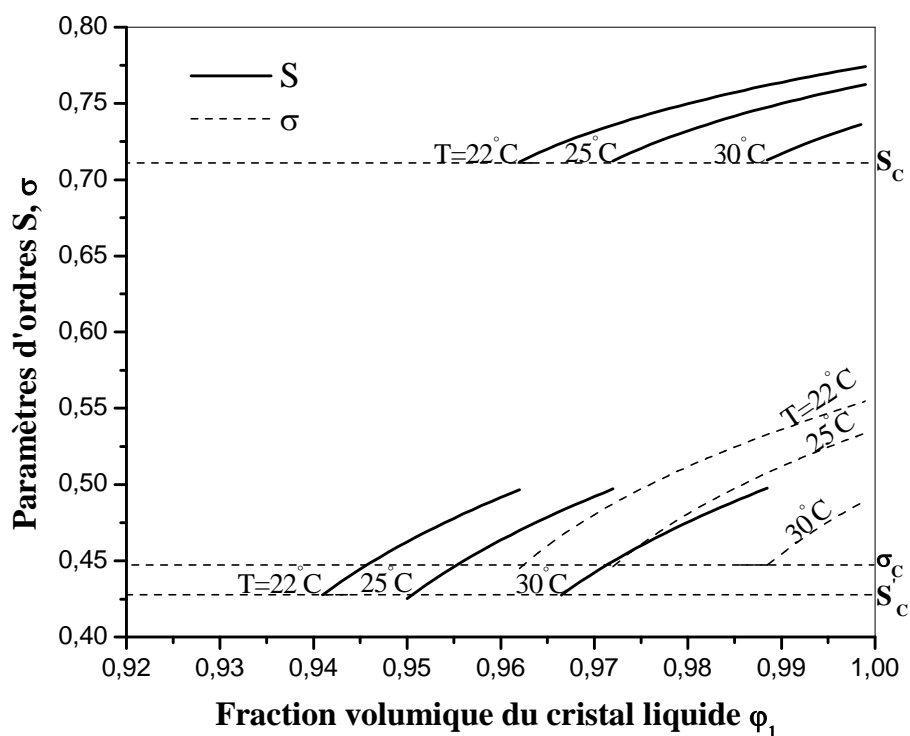
**Figure IV.14 :** Variation des paramètres d'ordres nématique  $S$  et smectique  $\sigma$  en fonction de la température à différentes valeurs de la fraction volumique.

Pour déterminer les valeurs critiques de ces deux paramètres d'ordre  $S_c$  et  $\sigma_c$ , on a suivi les mêmes étapes étudiées précédemment. Le calcul de  $S_c$  et  $\sigma_c$  caractérisant le mélange 8CB donne  $S'_c = 0.42$  pour la phase nématique et  $S_c = 0.71$  et  $\sigma_c = 0.45$  pour la phase smectique.

La figure IV.15 présente la variation des paramètres d'ordre en fonction de la fraction volumique pour trois températures.

Au dessous de la fraction volumique nématique  $\varphi_{NI}=T/T_{NI}$ , on remarque l'absence de l'ordre nématique  $S = 0$  et l'ordre smectique disparaît car  $\sigma = 0$ .  $S$  subit deux discontinuités à  $\varphi_{SN}$  et  $\varphi_{NI}$ . Au dessous de la fraction volumique  $\varphi_{SN} = T/T_{SN}$ , il n'y a pas d'ordre smectique c'est-à-dire  $\sigma = 0$ . Au dessous de la fraction volumique nématique  $\varphi_{NI}=T/T_{NI}$ , on remarque l'absence de l'ordre nématique  $S = 0$  et l'ordre smectique disparaît car  $\sigma = 0$ . L'augmentation de l'ordre nématique  $S$  en présence des interactions

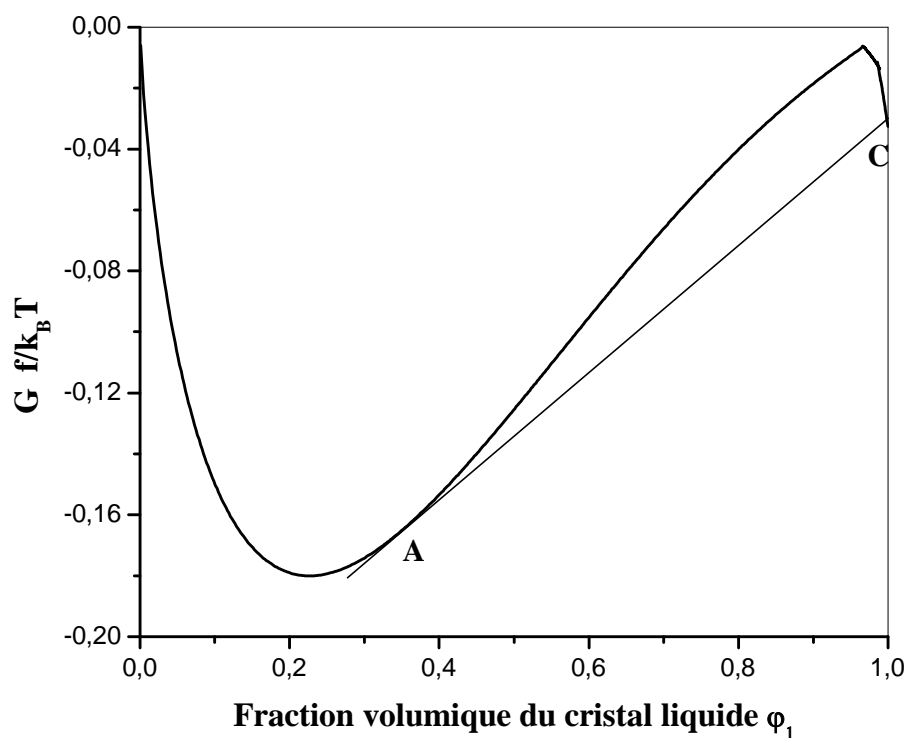
smectiques dépend du paramètre couplé  $\xi$  qui est une fonction du rapport  $T_{SN}/T_{NI}$ . Pour notre cas  $\xi = 0.9375$  selon la théorie de McMillan [95].



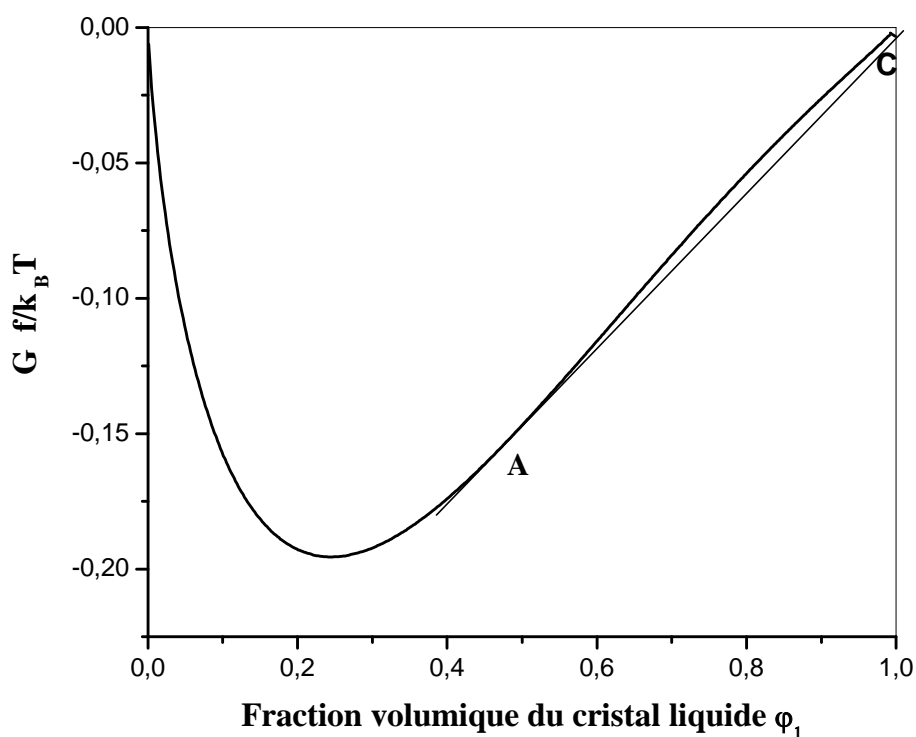
**Figure IV.15** : Variation des paramètres d'ordres nématique  $S$  et smectique  $\sigma$  en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à différentes valeurs de températures.

### II.2.2. Les énergies libres

Après la détermination des ces paramètres d'ordre  $S$  et  $\sigma$ , on a essayé de tracer et de présenter les énergies libres du système PMPS70900/8CB et les figures suivantes présentent les énergies libres de ce système à deux températures  $30^\circ\text{C}$  et  $38^\circ\text{C}$ , respectivement.



**Figure IV.16 :** Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à  $T = 30^{\circ}\text{C}$ .



**Figure IV.17 :** Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à  $38^{\circ}\text{C}$ .

D'après les courbes de l'énergie, nous observons une seule tangente commune au point A et C. A  $T = 30^{\circ}\text{C}$  où la coexistence de la phase isotrope et

smectique est présente et pour  $T = 38^{\circ}\text{C}$ , nous avons la coexistence de la phase isotrope et nématique.

### II.2.3. La construction du diagramme de phase

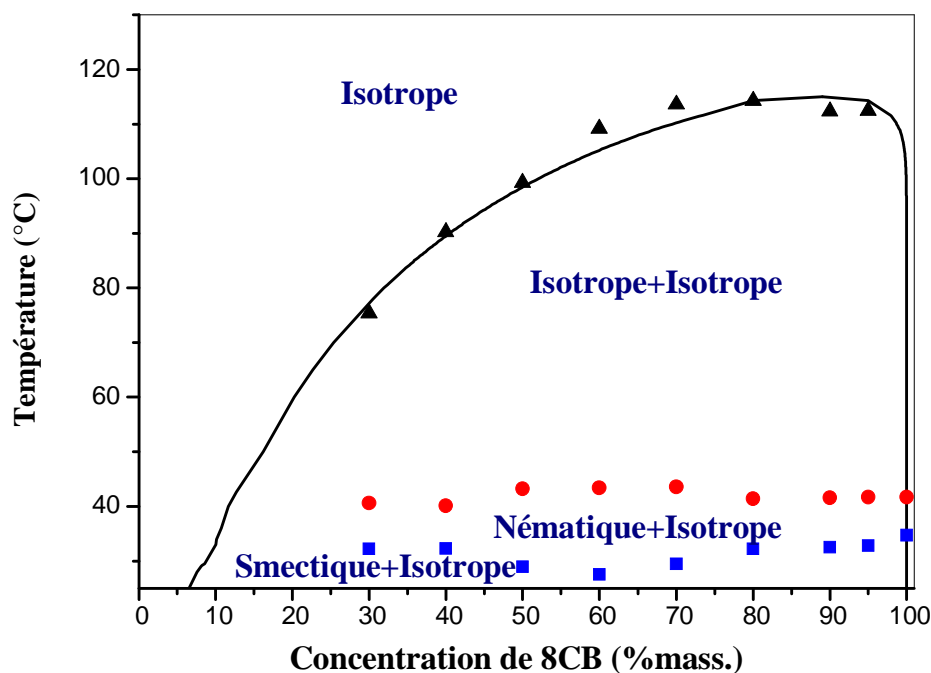
Pour la construction du diagramme de phases de mélange polymère linéaire et de cristal liquide smectique, on utilise la théorie de Flory-Huggins et celle de Maier-Saupe-McMillan et des différents paramètres présentés sur le tableau suivantes :

$M_w$ (g/mol)	PS4000	PS44000	PSd59000	PMPS70900	PS200000
$N_1$	1	1	1	1	1
$N_2$	15	32	38	71	361
$A$	-0.93	-2.408	-2.93	-3.30	-4.558
$B$	531.3	1010.76	1179.98	1523.29	1733.14

**Tableau IV.2** : Les paramètres des différents systèmes.

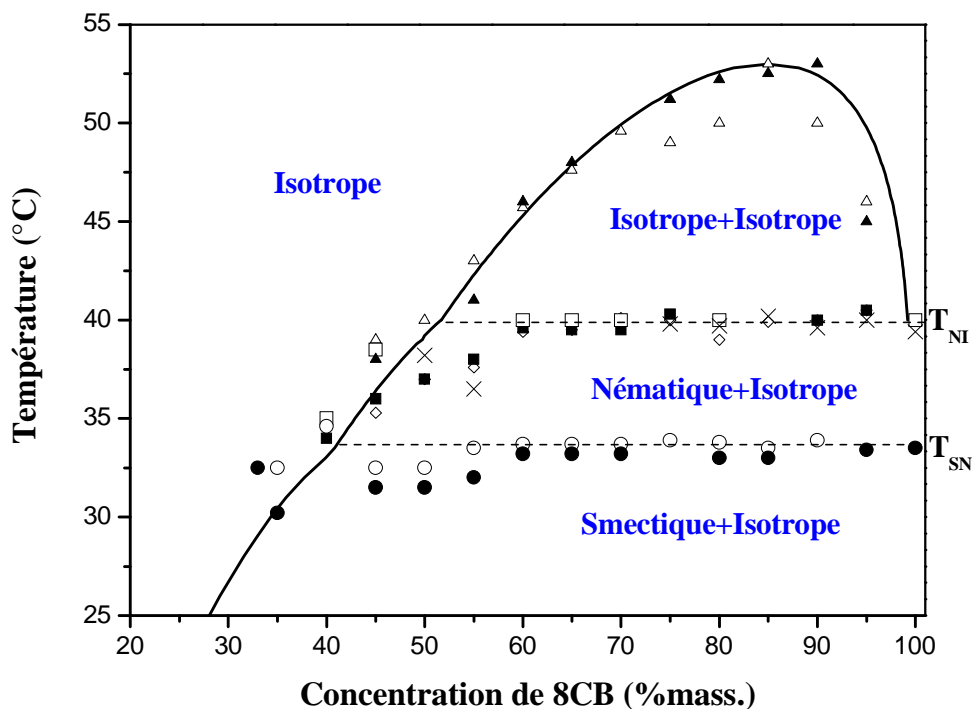
La figure IV.18 montre la présence d'une seule phase isotrope et de trois régions biphasiques. Au dessus de la température critique  $T_C$ , une seule phase homogène isotrope apparaît où le polymère est bien dissout par le cristal liquide. Au dessous de cette dernière température critique, on observe la coexistence de deux phases isotrope-isotrope. Si on diminue la température jusqu'à  $T_{NI}$  (température de transition nématique-isotrope) les deux phases nématique et isotrope existent. Entre la température  $T_{NI}$  et  $T_{SN}$  (température de transition smectique-nématique), les phases smectique et isotrope coexistent. Les mêmes étapes précédentes, on a suivi pour déterminer le diagramme de phases des autres systèmes : PS44000/8CB et dPS59000/8CB et les paramètres utilisés pour cette modélisation sont présentés sur le tableau IV.2.



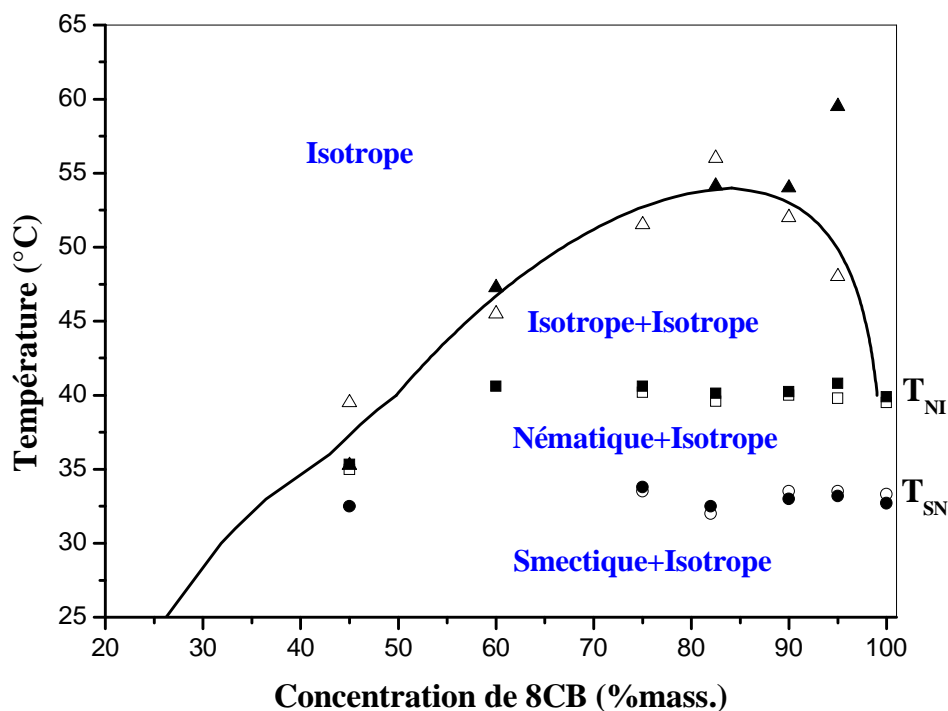


**Figure IV.18 :** Diagramme de phases pour un mélange de polymère linéaire/ cristal liquide smectique caractérisé par :  $M_w = 70900 \text{ g/mol}$ ,  $N_1 = 1$ ,  $N_2 = 71$ ,  $\chi = -3.30 + 1523.29/T$ . La ligne continue correspond à la théorie.

Les figures IV.19 et IV.20 présentent les diagrammes de phases des systèmes PS44000/8CB et dPS59000/8CB, respectivement, montre la présence d'une seule phase isotrope et de trois régions biphasiques. Au dessus de la température critique  $T_C$ , une seule phase homogène isotrope apparaît où le polymère est bien dissout par le cristal liquide. Au dessous de cette dernière température critique, on observe la coexistence de deux phases isotrope-isotrope. Si on diminue la température jusqu'à  $T_{NI}$  (température de transition nématique-isotrope) les deux phases nématique et isotrope existent. Entre la température  $T_{NI}$  et  $T_{SN}$  (température de transition smectique-nématique), les phases smectique et isotrope coexistent.



**Figure IV.19 :** Diagramme de phases de système PS44000/8CB,  $N_1=1$ ,  $N_2=32$ ,  $\chi = -2.408 + 1010.76/T$ . La ligne continue correspond à la théorie [87].



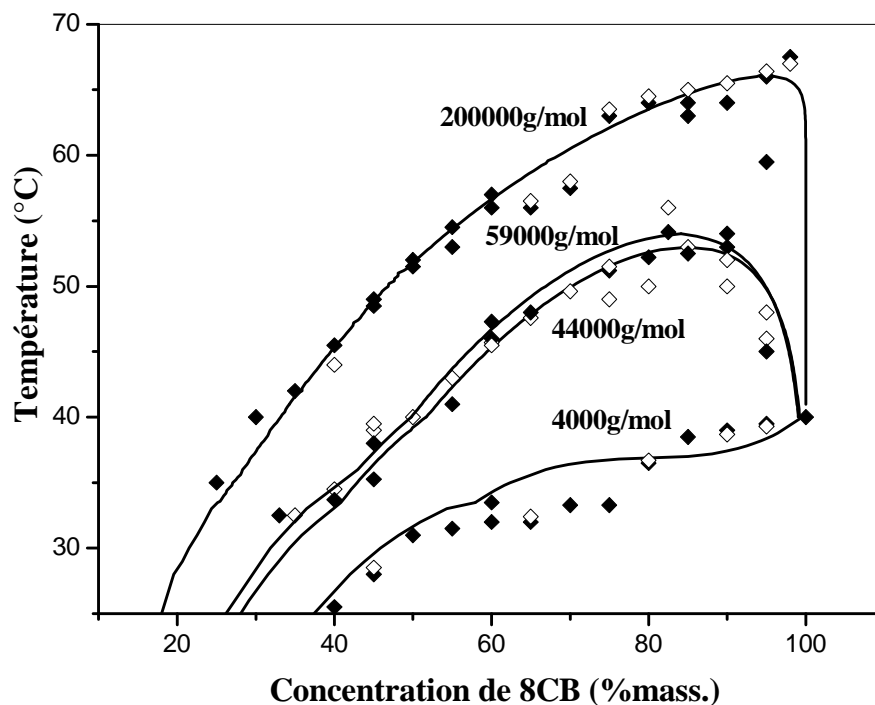
**Figure IV.20 :** diagramme de phases pour de système dPS59000/8CB,  $N_1=1$ ,  $N_2=38$ ,  $\chi = -2.93 + 1179.98/T$ . La ligne continue correspond à la théorie.

Si on compare les deux diagrammes des systèmes PMPS/8CB et PS/8CB, on observe que le polystyrène est plus miscible que le polyméthylphénylsiloxane et qui couvre une plage de température jusqu'à la température critique de  $115^{\circ}\text{C}$ .

Pour illustrer l'effet de masse sur le comportement de la phase nous avons reporté sur la figure IV.21 quatre masses molaires de polystyrène ( $4000$ ,  $44000$ ,  $59000$  et  $200000\text{g/mol}$ ) mélangé avec CL 8CB.

D'après les diagrammes on constate :

- La courbe qui correspond au plus haut poids moléculaire ( $200000\text{ g/mol}$ ) montre une transition de la phase isotrope-isotrope à une région isotrope, alors que pour la courbe qui correspond au bas poids moléculaires ( $4000\text{ g/mol}$ ), on a une transition directe à partir d'une région nématique-isotrope à une seule phase isotrope.
- les trois autres courbes (pour des poids moléculaires  $44000$ ,  $59000$  et  $200000\text{ g/mol}$ ) ont un point critique et une région biphasique isotrope-isotrope. La température et la fraction volumique au point critique augmente avec la masse moléculaire.
- Le système ayant un poids moléculaire plus élevé ( $200000\text{ g/mol}$ ) présente le plus grand écart de la miscibilité, qui couvre une plage de température jusqu'à la température critique de  $66.2^{\circ}\text{C}$ , et un domaine de la composition du cristal liquide d'environ  $15$  à  $100\%$ .
- Une perte de miscibilité suit une augmentation de taille de polymère, par conséquent, la quantité de cristal liquide dissoute dans la matrice de polymère diminue sensiblement. La quantification de ces tendances a un impact important sur la qualité de ces systèmes dans des applications pratiques.



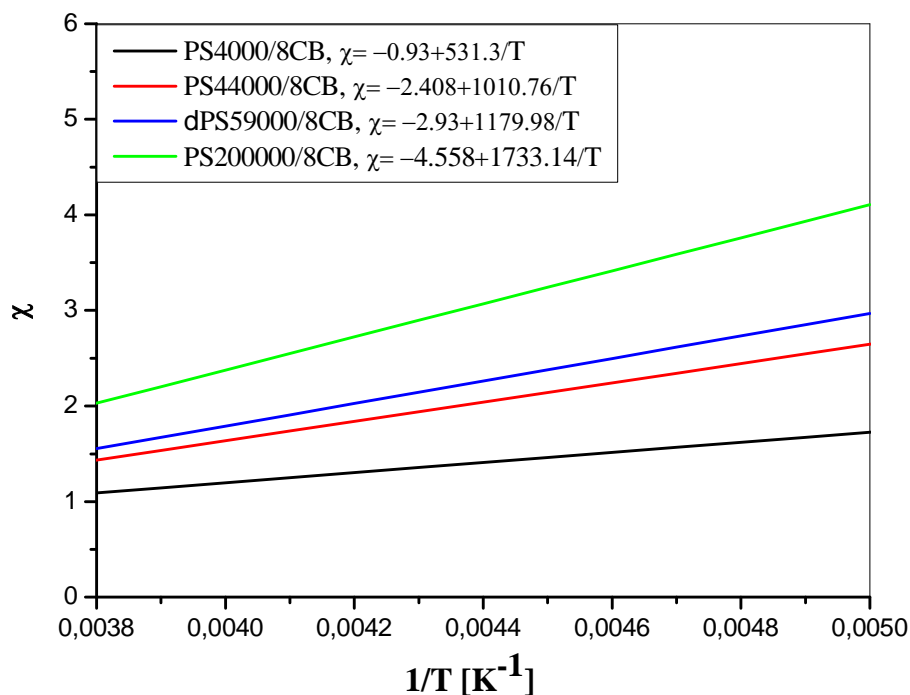
**Figure IV.21:** Diagrammes de phases des systèmes PS4000/8CB, PS44000/8CB, dPS59000/8CB et PS200000/8CB. Les symboles représentent les mesures expérimentales obtenus par MOP et DSC et les lignes continues sont des retenues théoriques calculées avec les paramètres donnés précédemment.

Si on compare les résultats expérimentales et théoriques, on remarque un bon accord entre les deux qui se signifie qu'on a bien déterminé les différents paramètres de modélisation du courbes.

#### II.2.4. Le paramètre d'interaction

La figure IV.22 présente l'effet du paramètre d'interaction pour les systèmes PS4000/8CB, PS44000, dPS59000/8CB et PS200000/8CB.

La ligne supérieure correspond aux systèmes PS200000/8CB, montre bien qu'elle est moins miscible que les autres masses de polystyrène et le polystyrène deutérie, c'est-à-dire que la masse du polymère est très importante sur le comportement de la miscibilité.



**Figure IV.22 :** Variation du paramètre d'interaction en fonction de  $T^{-1}$ , pour les trois systèmes, PS4000/8CB, PS44000/8CB, dPS59000/8CB et PS200000/8CB.

### II.3. Mélange de polymère réticulé/Cristal liquide (nématique et smectique)

#### II.3.1. La construction du diagramme de phases

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

Pour modéliser les diagrammes de phase expérimentaux, il consiste à déterminer certains paramètres comme le nombre de monomères entre deux nœuds consécutifs  $N_C$ , le paramètre d'interaction  $\chi$  qui est juste fonction de la température. Et de baser sur la théorie de Flory-Rehner (IV.15) pour décrire le mélange isotrope et celle de Maier-Saupe (IV.21) pour décrire l'ordre nématique qui est introduit par McMillan pour modéliser la partie smectique (IV.42).

Pour établir le diagramme de phases dans le cas des réseaux, nous considérons que les chaînes libres ne se présentent pas dans le mélange, ainsi la région biphasique consiste en un polymère gonflé par le solvant et une phase de cristal liquide pure c'est-à-dire que le réseau de polymère ne peut pas diffuser dans le

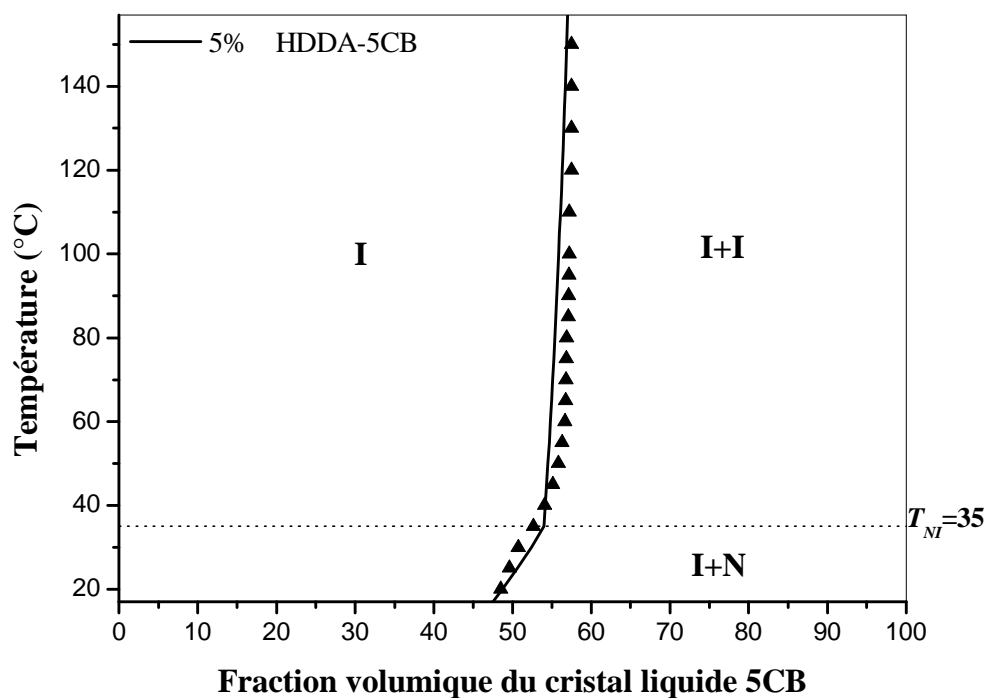
cristal liquide indiquant la fraction volumique du polymère  $\varphi_2^{(\beta)}=0$ . Dans la phase  $\beta$ , l'équilibre est atteint en égalisant les potentiels chimiques ( $\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} = 0$ ).

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

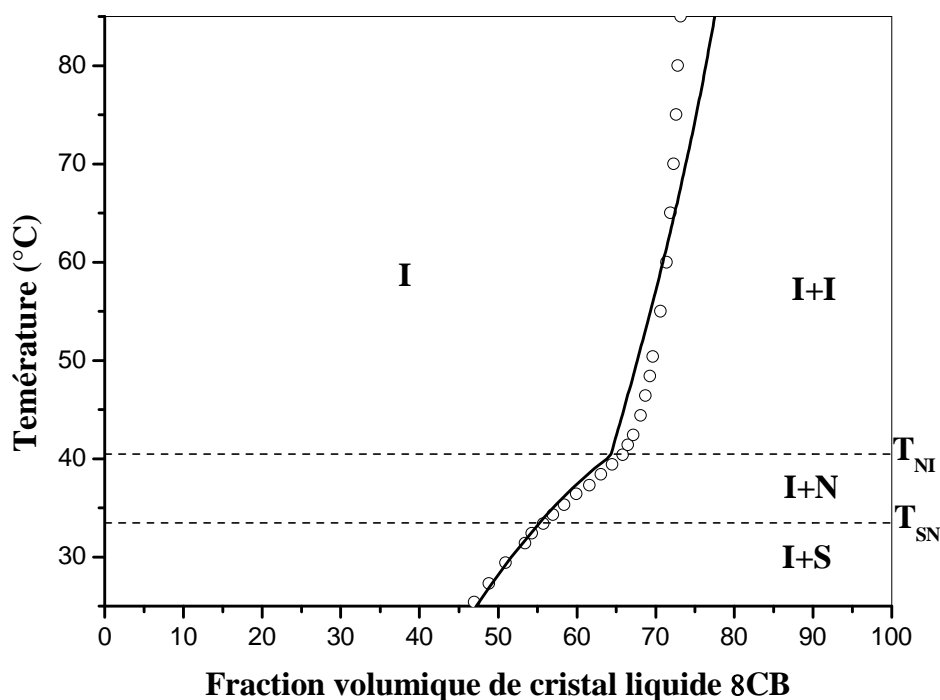
$$T^{-1} = -\frac{A}{B} - \frac{\varphi_0^{2/3}}{BN_c\varphi_2} \left[ \alpha\varphi_2^{2/3} - \frac{3\varphi_2^{1/3}}{f} \left( 1 - \varphi_2^{2/3} \right) \right] + \frac{\beta}{B\varphi_2 N_c} (1 + \ln\varphi_2) - \frac{1}{B\varphi_2^2} \left( \frac{\varphi_2 + \ln\varphi_1}{N_1} \right) \quad (\text{IV.27})$$

Les figures IV.23 et IV.24 représentent les courbes théoriques des systèmes PABu/5CB et PABu/8CB, que dans le cas du réseau à 5% et 0.5 % HDDA, respectivement.

Le diagramme de phases de système PABu/5CB comporte trois régions caractéristiques : le premier domaine correspond à la phase isotrope (I), cette phase occupe la partie gauche du diagramme et s'étend sur toute la gamme de température, même en dessous des températures de transition nématique-isotrope. On observe aussi deux régions biphasiques isotrope-isotrope (I+I) et isotrope-nématique (I+N), elle est caractérisée par un équilibre entre le réseau gonflé et la phase nématique du cristal liquide pur, le gel reste toujours isotrope car les chaînes de polymères isotropes empêchent la formation d'une phase liquide cristalline stable à l'intérieur du réseau, pour des températures différentes. On constate l'apparition d'une autre région biphasique isotrope-smectique (I+S) au dessous de la température de transition smectique-nématique du cristal liquide 8CB.



**Figure IV.23:** Ajustement des diagrammes de phases du composite PABu/5CB pour une densité de réticulation égale à 0.5%,  $N_I = 1$ ,  $N_C = 3$ ,  $\varphi_0 = 1$  et  $\chi = -0.07 + 124/T$ .

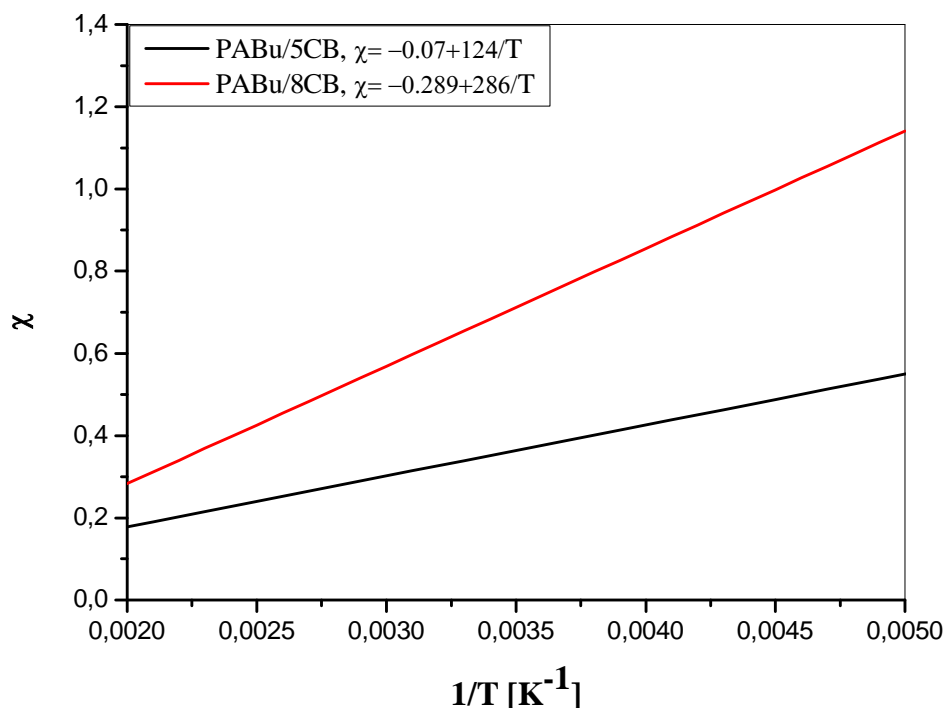


**Figure IV.24 :** Ajustement des diagrammes de phases du composite PABu/8CB pour une densité de réticulation égale à 0.5%,  $N_I = 1$ ,  $N_C = 55$ ,  $f = 3$ ,  $\varphi_0 = 1$ ,  $\chi = -0.289 + 286/T$ .

### II.3.2. Le paramètre d'interaction

La figure IV.25 montre l'effet du paramètre d'interaction en fonction de la température pour les deux systèmes PABu/5CB et PABu/8CB.

D'après la courbe, on constate bien l'importance de l'effet de la nature du cristal liquide même pour le cas de réseau PABu sur le comportement de la miscibilité, donc le 5CB mélangé avec le PABu est plus miscible que le 8CB.



**Figure IV.25 :** Variation du paramètre d'interaction en fonction de  $T^{-1}$ , pour les deux systèmes PABu/5CB et PABu/8CB.

### II.4. Mélange de polymère cristal liquide/Cristal liquide PCL/CL

Pour la réalisation de diagramme de phases d'un mélange binaire (polymère cristal liquide PCL et un cristal liquide CL), nous proposons un modèle qui consiste à combiner la théorie de Flory-Huggins (FH) où le mélange est isotrope et celle de Maier-Saupe (MS) pour décrire l'ordre nématique précédent pour illustrer toute la procédure adaptée.

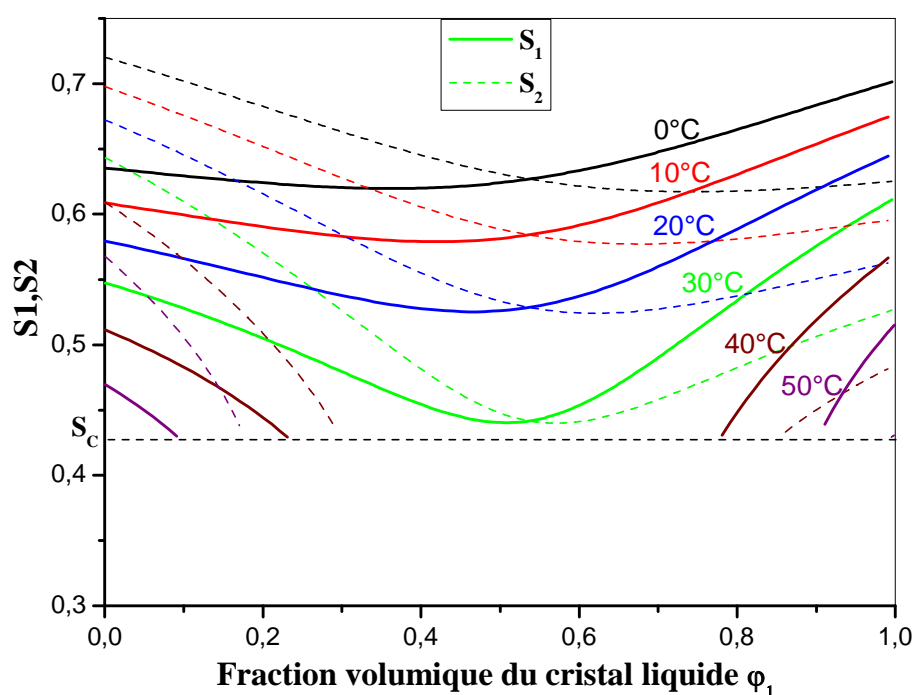
L'établissement de diagramme de phases de ce système consiste à déterminer différents paramètres.



### II.4.1. Les paramètres d'ordres nématiques $S_1$ et $S_2$

Notre système contient deux différentes températures de transition nématique-isotrope,  $T_{NI1}=60^\circ\text{C}$  et  $T_{NI2}=70^\circ\text{C}$  qui correspondent à le cristal liquide et le polymère cristal liquide, respectivement. Dans ce type de mélange deux paramètres d'ordre orientationnel  $S_1$  et  $S_2$  sont considérés en calcul.

La Figure IV.26 montre la variation des paramètres d'ordre  $S_1$  et  $S_2$  en fonction de la composition du cristal liquide pour des différentes températures ( $0, 10, 20, 30, 40, 50^\circ\text{C}$ ).



**Figure IV.26 :** Variation des paramètres d'ordres nématique  $S_1$  et  $S_2$  en fonction de la fraction volumique à différentes valeurs de la température.

On a suivi les mêmes étapes que précédemment pour calculer la valeur de  $S_c = 0.429$  que signifie l'instabilité de la phase du cristal liquide (l'ordre nématique) au dessous de ce point c'est-à-dire  $S_1=S_2=S_c$  (la transition nématique se transforme en une transition isotrope) et qu'elle est stable au dessus où la présence de deux paramètres d'ordre nématiques  $S_1$  et  $S_2$ .

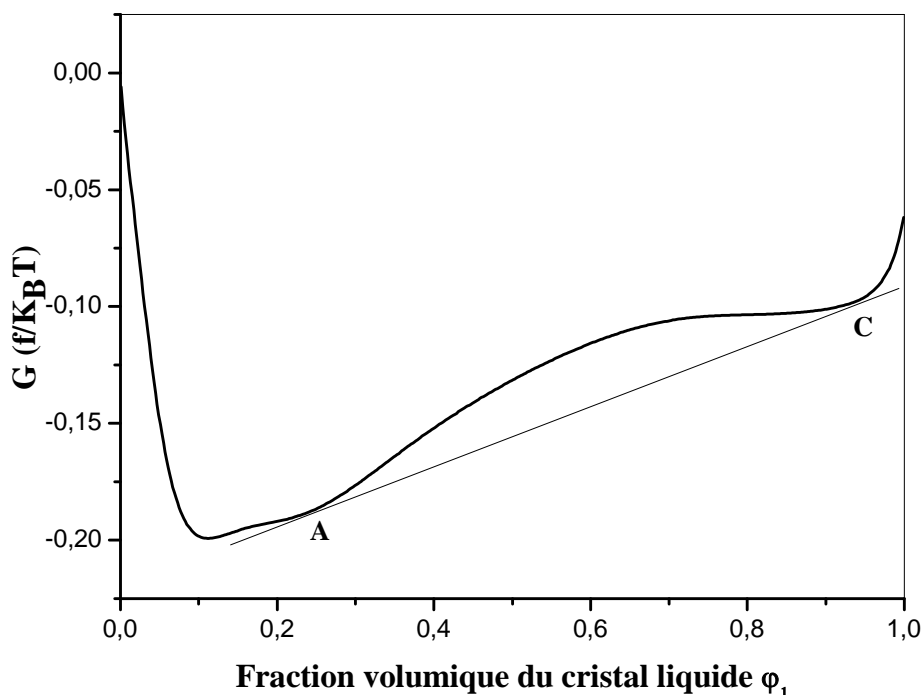
D'après la figure IV.26, on observe la diminution de ces deux paramètres d'ordre avec l'augmentation de la fraction volumique du cristal liquide, passant par un minimum pour augmenter par la suite.

#### II.4.2. Les énergies libres

La deuxième étape suivie pour la construction du diagramme de phases est la détermination de l'énergie libre pour différentes températures.

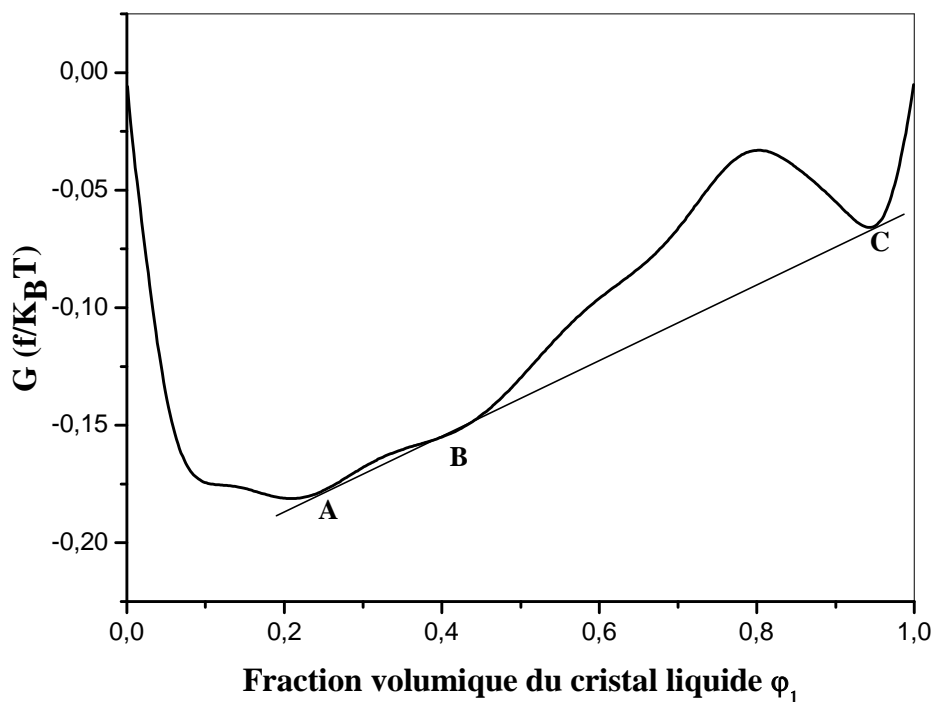
Les figures IV.27, IV.28, IV.29, IV.30, IV.31 et IV.32 représentent les énergies libres en fonction des fractions volumiques pour différentes températures :  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $41^{\circ}\text{C}$ ,  $45^{\circ}\text{C}$ ,  $55^{\circ}\text{C}$  et  $61^{\circ}\text{C}$ . Les paramètres utilisés pour ces calculs sont:  $T_{NI1}=60^{\circ}\text{C}$  et  $T_{NI2}=70^{\circ}\text{C}$ ,  $N_1=1$  et  $N_2=2.25$ ,  $c=0.8$  et  $\chi=-0.2+510/T$ .

A une température de  $T=30^{\circ}\text{C}$ , on observe une tangente commune aux points A et C, il ya une seule phase nématique pure du PCL à gauche du point A et une autre phase nématique pure du cristal liquide à droite du point C, ces deux phases existent quelque soit la température. La coexistence de deux phases nématiques entre A et C ( $N_1-N_2$ ).



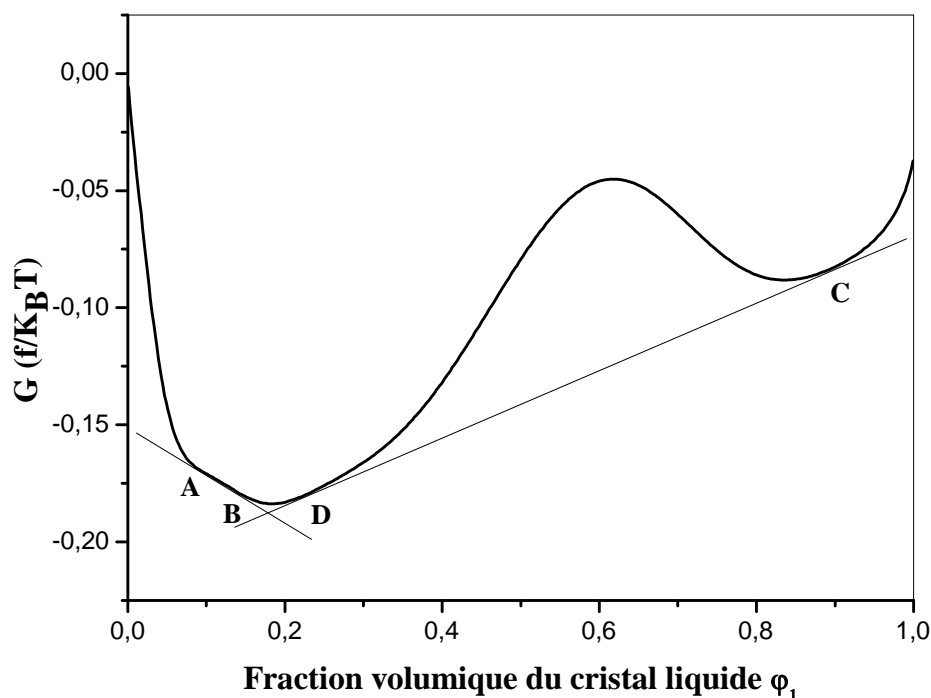
**Figure IV.27** : Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à  $T = 30^{\circ}\text{C}$ .

Si on augmente la température à  $T=40^{\circ}\text{C}$  (figure IV.28), on remarque un triple tangent aux points A, B, et C. Entre A et B, on observe la coexistence de deux phases ( $N_2+I_1$ ) une phase isotrope du cristal liquide et une nématique du PCL, et deux autres phases de coexistence entre B et C ( $N_1+I_2$ ), une phase nématique du cristal liquide en équilibre avec le PCL à l'état isotrope.



**Figure IV.28** : Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à  $T = 40^{\circ}\text{C}$ .

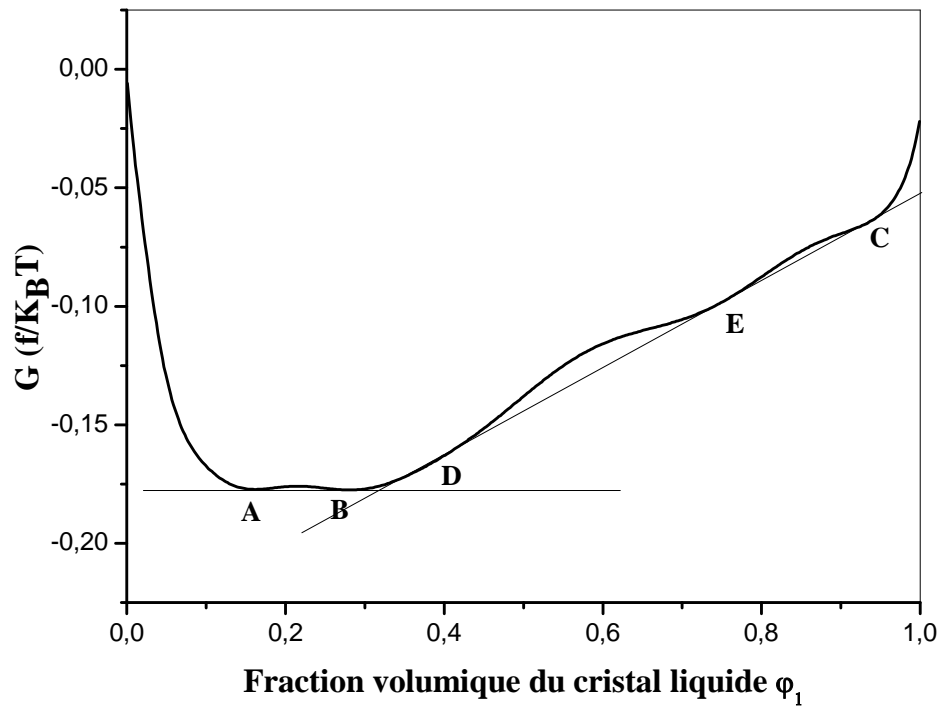
A une température supérieure de  $T=40^{\circ}\text{C}$ , comme  $41^{\circ}\text{C}$  (figure IV.29), deux doubles tangentes apparaissent, la première joint les points A et B. Entre A et B, on constate la coexistence de deux phases ( $N_2 + I_1$ ), une phase isotrope du cristal liquide et une autre nématique du PCL. La deuxième double tangente joint les points D et C, entre B et D, une seule phase isotrope (I) apparaît alors qu'entre D et C, les mélanges montrent un domaine biphasique nématique du cristal liquide et isotrope du PCL ( $N_1+I_2$ ).



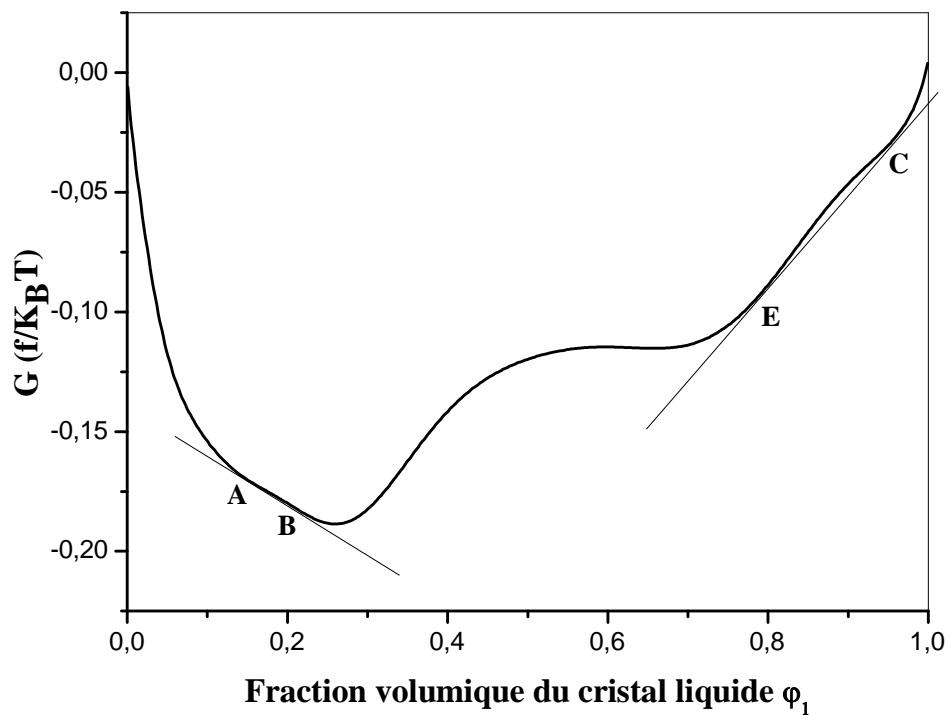
**Figure IV.29** : Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à  $T = 41^{\circ}\text{C}$ .

Une double et triple tangente apparaissent à  $T=45^{\circ}\text{C}$  (Figure IV.30). La double tangente joint les points A et B où entre A et B, une coexistence de deux phases ( $I_1+N_2$ ), une phase isotrope du cristal liquide et une autre nématique du PCL. La triple tangente joint les points D, E et C, entre B et D, il ya toujours l'existence d'une seule phase isotrope (I). Entre D et E deux phases isotropes coexistent, une du PCL et l'autre du cristal liquide ( $I_2+I_1$ ). Entre E et C, le mélange montre une zone biphasique isotrope du PCL et nématique du cristal liquide ( $I_2+N_1$ ).

A  $T=55^{\circ}\text{C}$  (Figure IV.31), il ya deux doubles tangentes, la première joint les points A et B et la deuxième joint les points E et C, entre A et B, deux phases de coexistence ( $I_1+N_2$ ) apparaissent, isotrope du cristal liquide et nématique du PCL et entre B et E, il ya une seule phase isotrope (I), de même entre E et C, deux phases coexistent ( $I_2+N_1$ ), isotrope du PCL et nématique du cristal liquide.

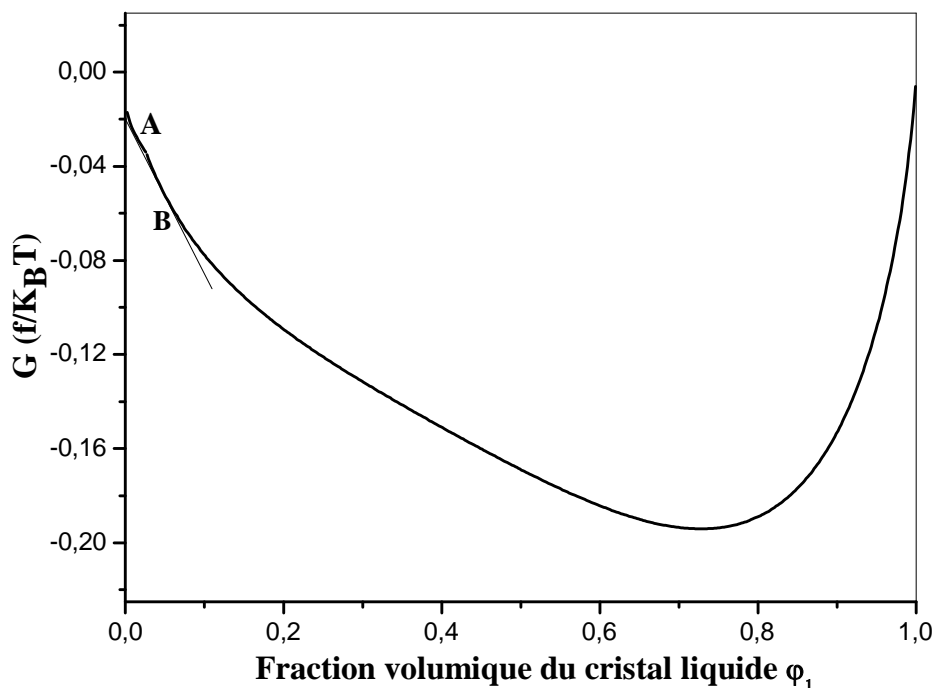


**Figure IV.30** : Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à  $T = 45^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.31** : Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à  $T = 55^\circ\text{C}$ .

L'augmentation de la température conduite à la température de transition nématique-isotrope (figure IV.32) où la région nématique se rétrécit pour se réduire à un point quand  $\varphi_1=1$  et  $T_{NI1}=T$  et  $\varphi_2=0$  et  $T_{NI2}=T$ .



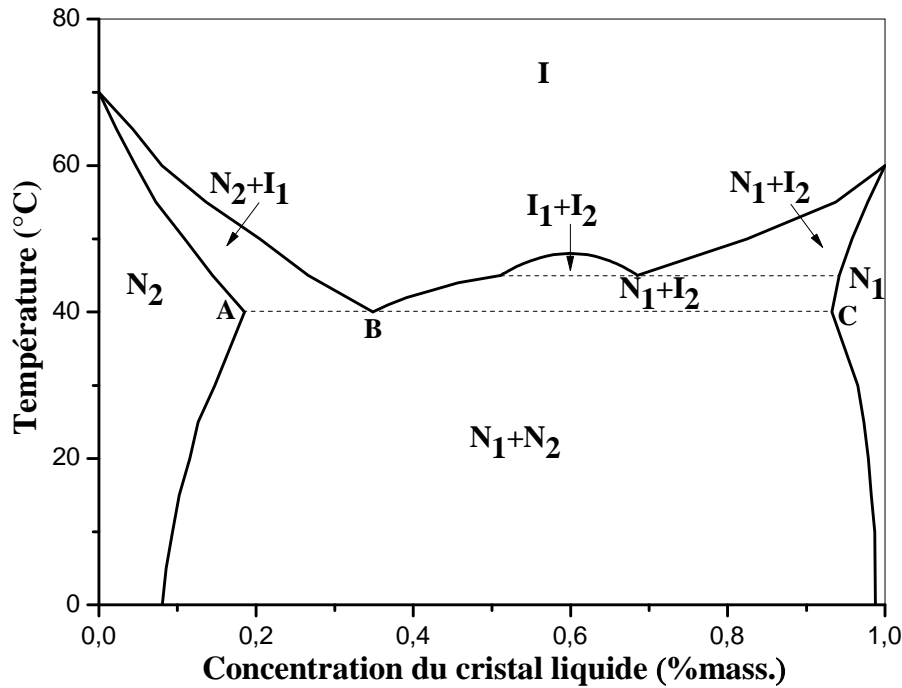
**Figure IV.32** : Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique du cristal liquide à  $T = 61^\circ\text{C}$ .

### II.4.3. La construction du diagramme de phase

Après la détermination des paramètres d'ordre  $S_1$ ,  $S_2$  et de l'énergie libre pour chaque température, elle sera plus facile de construire le diagramme de phases finales de ce mélange polymère cristal liquide/cristal liquide.

La figure IV. 33 représente le diagramme de phases du type UCST du système PCL/CL, d'une transition nématique-nématique ayant les conditions suivantes  $N_1=1$  et  $N_2=2.25$ ,  $T_{NI1}=60^\circ\text{C}$  et  $T_{NI2}=70^\circ\text{C}$ ,  $c=0.8$  et  $\chi=-0.2+510/T$ .

Ce diagramme de phases du mélange binaire, il représente plusieurs régions biphasiques et un large domaine où une seule phase isotrope apparaît.



**Figure IV.33 :** Diagramme de phases des mélanges PCL/CL.  $N_1=1$  et  $N_2=2.25$ ,  
 $T_{NI1}=60^\circ\text{C}$  et  $T_{NI2}=70^\circ\text{C}$ ,  $c=0.8$  et  $\chi=-0.2+510/T$ .

Les deux phases nématiques pures qu'elles existent sur notre diagramme sont  $N_1$  et  $N_2$  où du cristal liquide et de PCL. Au dessous de  $40^\circ\text{C}$ , entre A et C, la coexistence de deux phases nématiques existe ( $N_1+N_2$ ). Au dessus de  $40^\circ\text{C}$ , entre A et B, la phase nématique du PCL est en équilibre avec la phase isotrope du cristal liquide ( $N_2+I_1$ ), au dessus de  $40^\circ\text{C}$  et dessous de  $45^\circ\text{C}$  et entre B et C, un domaine ( $N_1+I_2$ ), où une phase nématique du cristal liquide et en équilibre avec une phase isotrope du PCL est observé. Au dessus de  $45^\circ\text{C}$ , un autre domaine biphasique apparaît en même temps que le domaine précédent mais cette fois là le cristal liquide devient isotrope ( $I_1+I_2$ ).

### III. Conclusion

Les propriétés des mélanges de polymère (ou PCL) et de cristal liquide (nématique et smectique) sont présentées dans ce chapitre. Des différents paramètres sont considérés comme le  $N_1$  la taille du CL et  $N_2$  la taille du polymère pour les polymères linéaires et le  $N_c$  dans le cas de réseau. Dans les deux cas les diagrammes de phases sont déformés et la lacune de miscibilité du

mélange augmente soit avec l'augmentation de la taille du polymère soit avec celle du cristal liquide.

Il est très important de bien déterminer le paramètre d'interaction  $\chi$  de Flory-Huggins pour la modélisation des diagrammes de phases. Quand  $\chi$  dépend de la masse moléculaire du polymère, la théorie de Flory Huggins fit très bien les données expérimentales pour tous les systèmes.

Ces effets et d'autres comme les propriétés du paramètres d'ordre, du paramètre d'interaction et de l'ordre smectique ont fait l'objet d'étude détaillée dans les travaux de L. Bedjaoui et al. [82] et F. Benmouna et al. [109, 110].



*Conclusion  
générale*

## **CONCLUSION GENERALE**

Les travaux décrits dans ce mémoire ont pour but principal d'élaborer, de caractériser les matériaux composites de type PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals) constitués d'une dispersion de cristaux liquides confinés sous forme de microgouttelettes, dans une matrice polymère et enfin de modéliser les diagrammes de phases.

Cette thèse est divisée en deux parties : la première concerne l'étude expérimentale des diagrammes de phases des mélanges de polymères/cristaux liquides et la seconde leur étude théorique.

La maîtrise de la formulation d'un mélange précurseur d'un PDLC est essentielle. Les cristaux liquides choisis pour cette étude sont de type nématique et smectique: E7, 5CB et 8CB qui sont couramment utilisés pour des études des systèmes modèles. La matrice est un polysiloxane (polyméthylphénylsiloxane et polydiméthylsiloxane). Dans les deux cas, il s'agit de polymère linéaire. La préparation des composites s'est réalisée à une température très élevée par la méthode de séparation de phases induite thermiquement TIPS.

L'élaboration de diagrammes de phases expérimentaux a été réalisée par la microscopie optique (MOP) complétée par les données de la calorimétrie. La morphologie des domaines a pu être établie et elle montre une forte dépendance à la composition du milieu. L'analyse thermophysique de ces résultats permet également de déduire des paramètres importants tels que les températures de transition vitreuse des composés, la température nématique-isotrope du cristal liquide et son enthalpie et, enfin la limite de solubilité du cristal liquide dans le polymère ainsi que la fraction de cristal liquide ségréguée dans le mélange.

L'analyse de la morphologie par MOP pour les systèmes PMPS/CL a révélé une structure qui peut être représentée par de gouttelettes de cristal liquide dispersés dans une matrice de polymère dont les gouttelettes sont de formes sphérique et grossissent de façon polynomiale avec la concentration du cristal

liquide. Les plus petites gouttelettes sont obtenues pour le système dont le PMPS présente la masse la plus élevée. Pour le cas du PMPS de la même masse molaire, le diamètre moyen des gouttelettes est plus grand lorsque le cristal liquide utilisé est le 8CB.

Lorsque le cristal liquide E7 est mélangé avec le PDMS, on observe un domaine isotrope+isotrope (I+I) sur un large intervalle de température. Ceci explique que ce phénomène est lié à un mécanisme de cinétique très lent pour atteindre l'état d'équilibre (I+I).

L'analyse par microscopie optique du système PMPS dans le cristal liquide E7 qui est constitué de quatre cristaux liquides montre un comportement inhabituel lors de la construction des diagrammes de phases puisque nous observons une température de transition nématique-isotrope différente de celle du cristal liquide pur. Nous avons expliqué ceci par la miscibilité préférentielle qui veut dire que un ou deux cristaux liquides présente une affinité vis-à-vis de la matrice polymère. Ceci implique un changement de la composition des quatre cristaux liquide du E7 qui se traduit par une augmentation de la température de transition nématique-isotrope pour les faibles concentrations du E7 dans le mélange.

Cette augmentation de la température de transition nématique-isotrope est aussi confirmé par l'analyse enthalpique différentielle DSC.

Dans le cas où le cristal liquide est un corps pur (5CB ou 8CB) la température de transition nématique-isotrope reste constante tout le long de l'intervalle de concentration étudié.

L'utilisation du PMPS comme polymère mélangé avec les mêmes cristaux liquides a montré que la substitution d'un groupement méthyl dans le PDMS par un groupement phényl augmente considérablement la miscibilité du système. Les interactions intermoléculaires entre les groupements phényl des cristaux liquides et de la chaîne polymère favorisent certainement la miscibilité, une étude en fonction de la masse molaire du polymère a indiqué

que l'existence et l'étendue de la région (I+I) et la solubilité préférentielle relative au E7 est liée à la masse molaire du polymère

Les systèmes étudiés dans ce mémoire sont les mélanges de polymères linéaires et réticulés avec des molécules des bas poids moléculaire de cristaux liquides. On a présenté un modèle général pour l'étude des diagrammes de phases, basée sur la théorie de Flory-Huggins décrivant l'ordre isotrope combinée avec la théorie de Maier-Saupe décrivant l'ordre nématique et de Maier-Saupe-McMillan décrivant l'ordre smectique.

Une bonne connaissance des diagrammes de phases est nécessaire avant d'envisager de modéliser ceux obtenus expérimentalement. A la fin, un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est obtenu.

Comme perspectives, on essayera d'expliquer le phénomène de miscibilité préférentiel en adoptant la chromatographie en phase liquide (HPLC) ou la GCMS pour séparer les quatre cristaux liquides. Cette séparation permettra de quantifier la gouttelette du cristal liquide après séparation de phases.

*Références  
bibliographiques*

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. W. Doane, “*Polymer Dispersed Liquid Displays*”, in *liquid crystals : Their Applications and Uses*, B. Bahadur, Ed., World Scientific, Singapore (1990).
- [2] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
- [3] G. P. Crawford and S. Zumer, *Liquid Crystals in Complex Geometrie*, London (1996).
- [4] H. G. Craighead, J. Cheng, S. Hackwood, New display based on electrically induced index matching in an inhomogeneous medium, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 22 (1982).
- [5] S. C. Ligon, B. Husár, H. Wutzel, R. Holman, R. Liska, *Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization. Chem. Rev.* **114**, 557–589 (2014).
- [6] M. Fally, M. Bichler, M. A. Ellabban, I. D. Olenik, C. Pruner, H. Eckerlebe, K. P. Pranzas, *Diffraction gratings for neutrons from polymers and holographic polymer-dispersed liquid crystals. J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **11** 024019 (2009).
- [7] L. D. Sio, V. Caligiuri, C. Umeton, *Tuneable broadband optical filter based on soft-composite materials. J. Opt.* **16**, 065703 (2014).
- [8] Y. J. Liu, X.W. Sun, *Holographic polymer-dispersed liquid crystals: materials, formation, and applications. Adv. Optoelectron.* 2008, 1-52 (2008).
- [9] S. Eston, R. Sambles, Chapitre 11 : *Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals in the Optics of thermotropic liquid crystals*, Taylor&Francis, London (1998).
- [10] H. L. Ong, Chapitre V : *Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals dans Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals, series on Liquid Crystals*, , Volume 2, World Scientific, Singapore.
- [11] L. Boutelier, P. Le Barny, *Liq. Cryst.* **21**, 157 (1996).

- [12] H. S. Kitzerow, *Liq. Cryst.* **16**, 1 (1994).
- [13] D Churchill, JV Cartmell, US Patent, **3**, 600, 060 (1970).
- [14] IA Shanks, US Patent, **4**, 048, 358 (1977).
- [15] P. J. Collins et M. Hird, Dans *Introduction to Liquid Crystals: chemistry and physics*, Taylor and Francis, London, (1990).
- [16] P. G. De Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon Press Oxford (1995).
- [17] G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic liquid crystals*, Fundamentals (Springer-Verlag, Berlin, Ch. 5 – 8 (1988).
- [18] G. W. Gray (Ed), Crit. Rep. Appl. Chem. **22**, *Thermotropic Liquid Crystals*, John Wiley, New York (1987).
- [19] E. B. Priestly, P. J. Wojtowicz, P. Sheng (Eds), *Introduction To Liquid Crystals*, Plenum, New York (1974).
- [20] J.L. Fergason, *Liquid crystals*. Scientific. Am 211 pp 76-85 (1964).
- [21] A. A. Collyer (Ed.). *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications*, Elsevier Applied Science, London (1992).
- [22] F. XI, H. S- Kitzerow et P. P, Crooker, *Phys, Rev, E.*, **49**, 3061 (1974).
- [23] P. F Nicoletta, D. Cupelli, G. De Filpo, G. Chidichimo, *Liquid Crystals.*, Vol. **30**, 1171-1174 (2003).
- [24] B. Scheuble, *Kontakte*, Darmstadt, SID (1989).
- [25] D. Coates, *J. Mater. Chem.*, **5**, 2063 (1995).
- [26] J. W. Doane, A. Golemme, J.L. West, J.B. Whitehead, B.G. Wu, *Mol. Cryst .Liq. Cryst.*, **165**, 511 (1988).
- [27]. W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli « *Traité des matériaux. Voll1 : Introduction à la science des matériaux* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [28] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, « *Traité des Matériaux. Voll4 : Matériaux Polymères : Propriétés Mécaniques et Physiques* » Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001).
- [29] L. Chen,J. P. Gong, Y. Ohsedo, Y. Osada, *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 2142-2146 (2003).

- [30] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Ed. Dunod, Chap. III, **22**, (2002).
- [31] U. Maschke et al., *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 1100-1104 (2001).
- [32] C. Serbutoviez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. J. Touwslager, *Macromolecules* **29**, 7690-7698 (1996).
- [33] P. C. Painter et M. M. Coleman, *Fundamentals of polymer science*, CRC Press (1997).
- [34] B. Erman, J. E. Mark, and F. R. Eiricheds, *Science and Technology of Rubber*, 2nd ed., Academic Press, San Diego (1994).
- [35] P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2 142 (1986).
- [36] J. W- Doane, N. A. Vaz, B-G. WU et S. Zumer, *Appl- Phys. Lett*, **48**, 269 (1986).
- [37] N. A. Vaz, G. W. Smith et G. P. Montgomery JR, *Mol. Cryst Liq. Cryst* **146**, 17 (1987).
- [38] N. A. Vaz, G. P. Montgomery JR, *J. Appl. Phys.*, **62**,8 (1987).
- [39] B. G. WU, J. L. West et J. W. Doane, *J. Appl. Phys.*, **62**, 3925 (1987).
- [40] J. W. Doane et J. L. West, *Proc, SPIE*, 958,94 (1988).
- [41] G, P, Montgomery JR, G. W. Smith et N. A, VAZ, *Dans Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*, chapter 5, (1993).
- [42] P. G. DE Gennes et J. Prost, *Dans The physics of liquid crystals*, 2<sup>e</sup> édition, Oxford, Clarendon, (1993).
- [43] P. S. Drzaic, *Dans Thermodynamics of the electric field induced orientation of nematic droplet/polymer films*, *Proc. SPIE*, **1080**,1147 (1989).
- [44] J. L. Ferguson, *Dans Polymer encapsulated nematic liquid crystals for display and light control applications*, *SID Digest*, **68** (1985).
- [45] F. C. Franck Dans 1. *Liquid crynals: on the theory of liquid crystals*, *Tm. Faraday Soc-*, **25**, 19 (1958).
- [46] W. B. F. Brinkmann et P. E. Cladis, *Dans Defects in liquid crystals*, *Phys. Today*, 48-54 (1982).
- [47] G. W. Gray, K. J. Harrison, and J. A. Nash. in *International Conferences on Liquid Crystals*. Bangalore: Bangalore Book Printers (1973).



- [48] R. Guegan, *Thèse de doctorat*, Laboratoire Groupe Matière Condensée et Matériaux. U.M.R. 6626. Université de Rennes I (2006).
- [49] Merck, *Liquid Crystals*, Licrilite Brochure (1994).
- [50] L. Benkhaled, X. Coqueret, A. Traisnel, U. Maschke, L. Mechernene, M. Benmouna, A Comparative Study of UV and EB-Cured PDLC Films via Electro-Optical Properties. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 412, 477/[2087]-483/[2093] (2004).
- [51] E. R. A. Br.s, S. Henriques, T. Casimiro, A. Aguiar-Ricardo, J. Sotomayor, J. Caldeira, C. Santos, M. Dion.sio, Characterization of a Nematic Mixture by Reversed-Phase HPLC and UV Spectroscopy: Application to Phase Behavior Studies in Liquid Crystal- CO<sub>2</sub> Systems. *Liq. Cryst.*, **34**, 591-597 (2007).
- [52] L. Bedjaoui, N. Gogibus, B. Ewen, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, , *Preferential Solvation of the eutectic mixture of liquid crystal E7 in a polysiloxane*. *Polymer*, **45**, 6555-6560 (2004).
- [53] TS. Radhakrishnan, New methods for evaluation of kinetic parameters and mechanism of degradation from pryolysise studies: thermal degradation of polydimethylsiloxanes. *Journal of Applied Polymer Science*; **73**:441-50 (1999).
- [54] N. S. M. Stevens, E. R. Mary, Formation of hybrid organic/inorganic composite membranes via partial pyrolysis of poly(dimethyl siloxane). *Chemical Engineering Science*; **53**(9):1699-1771(1998).
- [55] D. Girish, ER. Mary, Kinetic aspects of the thermal degradation of poly(dimethyl siloxane) and poly(dimethyl diphenyl siloxane). *Polymer Degradation and Stability*; **76**:17-24 (2002).
- [56] D. Girish, E. R. Mary, The effect of phenyl content on the degradation of poly(dimethyldiphenyl)siloxane copolymers. *Polymer Degradation and Stability*; **74**:363-70 (2001).
- [57] R. D. Patil, J. E. Mark, Evaluations of forcefields for aromatic polysiloxanes, and some applications to poly(diphenylsiloxane). *Computational and Theoretical Polymer Science*; 10: **189**-95 (2000).

- [58] N. Grassie, I. G. Macfarlane, K. F. Francey, The thermal degradation of polysiloxanes. II: Poly(methylphenylsiloxane). *European Polymer Journal*;15:415-22 (1979).
- [59] U. Maschke, T. Wagner, X. Coqueret, *Makromol. Chem.* **193**, 9, 2453 (1992).
- [60] B. Momper, T. Wagner, U. Maschke, *Polym. Commun.* **31**, 5, 186 (1990). *Polymer Degradation and Stability*;73:505-10 (2001).
- [61] R. Meziane, *Structure, Dynamique et Transition de Phases d'un Cristal Liquide Smectique en Milieu Polymérique*, Université Lille I, Octobre (2008).
- [62] J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring-Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers, München (1995).
- [63] J.L. Koenig, *Spectroscopy of polymers*, Second edition, Elsevier Science (1999).
- [64] W. Bentley, J.L. Koenig, *Appl. Spectroscopy*, **51**, 1453 (1997).
- [65] R. Barghava, W. Shi-King, J.L. Koenig, *Macromolecules*, **32**, 8989 (1999).
- [66] N. Wright, M.J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 803(1947).
- [67] X.H. Zhang, R. West, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **22**,159(1984).
- [68] P. Majewska, M. Rospenk, B. Czarnik-Matusiewicz, L. Sobczyk, *Chemical Physics*, **334**, 117, (2007).
- [69] M.V. Soboleveski, I.I. Skorokhodov, V.Y. Ditsent, L.V. Saboleveskaya, E.I. Vovshin, L.M. Blekk, *Vysokomol. Soedin* **A16** (1974) 729.
- [70] F. Benmouna A. Daoudi, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, U. Maschke, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.* **37**, 1841 (1999).
- [71] F. Roussel et al., *Physical Review E* **65**, 11706 (2001).
- [72] U. Maschke, F. Roussel, J.M. Buisine, X. Coqueret, *J. Thermal Anal.* **51**, 737 (1998)
- [73] V. Allouchery, F. Roussel, J.M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **329**, 227 (1999).
- [74] M. Vilfan, T. Apih, P. J. Sebastião, G. Lahajnar, S. Žumer, *Phys. Revue E*, **76**, 5, 1708 (2007).

- [75] I. Gnatyuk, G. Puchkovska, I. Chashechnikova, F. Nozirov, S. Jurga, B. Peplinska, *Journal of Molecular Structure*, 700, 183 (2004).
- [76] G. S. Iannacchione, C. W. Garland, J. T. Mang, T. P. Rieker, *Phys. Revue E*, **58**, 5, 5966, (1998).
- [77] F. Roussel, C. Canlet, B.M. Fung, *Phys. Revue E*, **65**, 2, 1701 (2002).
- [78] N. Gogibus, U. Maschke, F. Benmouna, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **39**, 581 (2001).
- [79] L. Bedjaoui-Alachaher, F. Semdani, R. Meziane, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **546**, 87-94, (2011).
- [80] G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* 180B, 201 (1990).
- [81] G. W. Smith, G. M. Ventouris, J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **213**, 11 (1992)
- [82] L. Bedjaoui, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (2006).
- [83] G. W. Smith, N. A. Vaz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.***237**, 243 (1993).
- [84] L. Benkhaled, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille (2004).
- [85] M. Ballauff. *Mol. Cryst. liq. Cryst. Lett.*, **4**, 15 (1986).
- [86] J.R. Dorgan, D.S. Soane, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **188**, 129 (1990).
- [87] F. Benmouna, A. Daoudi, F. Roussel, L. Leclerq, J. Busine, X. Coqueret, M. Benmouna, B. Ewen, U. Maschke. *Macromolecules*, **33**, 960 (2000).
- [88] T. Kyu, C Shen, H. W. Chiu. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **287**, 27 (1996).
- [89] W. Ahn, C. Y. Kim, H. Kim, S. C. Kim. *Macromolecules*, **25**, 5002 (1992).
- [90] F. Roussel, J. M. Buisine, U. Maschke, X. Coqueret, F. Benmouna. *Phys Rev E* **62**, 2310 (2000).
- [91] F. Brochard, J. Jouffroy, and P. Levinson, *J. Phys.*,**45**, 1125, (1984).
- [92] J. P. Flory, J. J. Rehner, *Chem. Phys*, 12, 412 (1944).
- [93] S. Kumer, *Liquid Crystals in The Nineties and Beyond*, Word Scientific, Singapore (1995).
- [94] R. M. Briber, B. J. Bauer, *Macromolecules*, 24, 1899 (1991).

- [95] L. R. G. Treolar, *The physics of Rubber Elasticity*, 3rd ed: Clarendon Press: Oxford (1975).
- [96] H. James, E. J. Guth, *J. Chem. Phys.*, **15**, 669 (1947).
- [97] J. J. Hermans, *J. Polym. Sci.*, **59**, 197 (1962).
- [98] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950).
- [99] Z. S. Petrovic, R. W. Macknight, R. Koningsveld, K. Dusek, *Macromolecules*, **20**, 1088 (1998).
- [100] T. Kyu, H.W. Chiu, *Phys.Rev.***E53**, 3618 (1996).
- [101] H.W. Chiu, T. Kyu, *J. Chem. Phys.*, **107**, 6859 (1997).
- [102] H.W. Chiu, T. Kyu, *J. Chem. Phys.*, **108**, 3249 (1998).
- [103] F. Brochard, C. R. Hebd, *Seances Acad. Sci.*, **289B**, 229 (1979).
- [104] O. Olabisi, L. M. Rebeson, and M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility* (Academic, New York, (1979).
- [105] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch. Teil A* **14**, 882 (1959), **15**, 287 (1960).
- [106] P.C. Hiemenz, *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*, Marcel Dekker, Inc., NY (1984).
- [107] T. Nishi, *J. macromol, Sci.-Phys.*, **B17**, 517 (1980).
- [108] M. A. Van Dijk, A. Wakker. *Polymer Thermodynamics, Library, Vol. 2 : Concepts of Polymer Thermodynamics*, Chem Tec Publishing, Lancaster, PA (1997).
- [109] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.***56**, 12, 1547-1555 (1995).
- [110] J. L. Kaiser et al, *Chirped switchable reflection grating in holographic PDLC for wavelength management and processing in optical communication systems*, to appear in *Applied Optic* (2005).

*Liste des  
publications*

## LISTE DE PUBLICATIONS

1. Thermophysical Analysis of Smectic A Domains Confined into a Thermoplastic Polymer Matrix  
L. Bedjaoui-Alachaher, F. Semdani, R. Meziane, U. Maschke  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **546**:1, 87/[1557]-94/[1564] (2011).
  
2. Elaboration of side-chain liquid crystalline elastomers and study of their swelling behavior in anisotropic solvents  
N. Bouchikhi, F. Semdani, L. Bedjaoui, U. Maschke  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **560** :1, 159-169 (2012).

*Liste des  
communications*

## LISTE DE COMMUNICATIONS

1. *Comparative study of the miscibility of nematic solvent in poly(butylacrylate) with different architecture*

L. Bedjaoui, F. Semdani, T. Bouchaour, U. Maschke

Communication par affiche: 8<sup>th</sup> International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes and Intercalates "Polysolvat-8", Strasbourg, July 5-8, 2010.

2. *Thermophysical analysis of smectic A droplets confined to a thermoplastic polymer matrix*

F. Semdani, L. Bedjaoui, U. Maschke

Communication par affiche : 23<sup>rd</sup> International Liquid Crystal Conference, Krakow, 11<sup>th</sup> – 16<sup>th</sup> July, 2010.

3. *L'étude thermodynamique des diagrammes de phases des mélanges de polymères et de solvants anisotropes*

F. Semdani, U. Maschke, L. Bedjaoui

Communication orale : Deuxièmes journées nationales du génie des procédés, Tlemcen, 3-4 Novembre 2010.

4. *Phase behavior of mixtures of crosslinked poly(butyl acrylate) and nematic liquid crystals*

F. Semdani, L. Bedjaoui, U. Maschke

Communication par affiche : Congrès national de chimie des matériaux, Blida, 23 - 24 novembre 2010.

5. *Swelling equilibria in mixtures of isotropic gels in anisotropic solvents*

L. Bedjaoui, F. Semdani, N. Bouchkhi, T. Bouchaour, U. Maschke

Communication par affiche: German liquid crystal conference, Hamburg, Germany, March 30<sup>th</sup> until April 1<sup>st</sup>, 2011.



**6. Etude du gonflement des réseaux mésogéniques acryliques dans des solvants anisotropes**

L. Bedjaoui, F. Semdani, N. Bouchikhi, U. Maschke

Communication par affiche: 15<sup>ème</sup> Colloque Francophone des Cristaux Liquides, Systèmes anisotropes auto-organisés, Rennes, 6-9 Septembre 2011.

**7. Equilibres de gonflement des mélanges d'un polymère réticulé dans des solvants anisotropes**

F. Semdani, N. Bouchikhi, L. Bedjaoui, U. Maschke

Communication par affiche: 4<sup>ème</sup> Séminaire National sur les Polymères (SNP4), Bejaïa, les 21 et 22 Septembre 2011.

**8. Elaboration des élastomères cristaux liquides à chaîne latérale et étude de leur gonflement dans des solvants (isotropes et anisotropes)**

N. Bouchikhi, F. Semdani, L. Bedjaoui, U. Maschke

Communication par affiche: 4<sup>ème</sup> Séminaire National sur les Polymères (SNP4), Bejaïa, les 21 et 22 Septembre 2011.

**9. Thermophysical analysis of polysiloxanes and eutectic liquid crystal blends**

F. Semdani, N. Bouchikhi, L. Bedjaoui, U. Maschke

Communication par affiche: Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, Lille, France, 7-8 juin 2012.

**10. Swelling equilibrium of polyacrylate networks containing a mesogenic crosslinking agent in nematic solvent**

N. Bouchikhi, F. Semdani, L. Bedjaoui, U. Maschke

Communication par affiche: Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, Lille, France, 7-8 juin 2012.

**11. Phase behavior of mixtures of polysiloxanes and nematic liquid crystals**

K. Boudraa, F. Semdani, N. Bouchikhi, L. Bedjaoui, U. Maschke

Communication par affiche: 24<sup>th</sup> international Liquid Crystal Conference, Mainz, Germany, August 19<sup>th</sup> – 24<sup>th</sup>, 2012.

**12.** *Swelling equilibrium of polyacrylate networks containing a mesogenic crosslinking agent in nematic solvent.*

K. Boudraa, N. Bouchikhi, F. Semdani, L. Bedjaoui, U. Maschke

Communication par affiche: 24<sup>th</sup> international Liquid Crystal Conference, Mainz, Germany, August 19<sup>th</sup> – 24<sup>th</sup>, 2012.

**12.** *Phase behavior of mixtures of polysiloxanes and nematic liquid crystals*

F. Semdani, L. Bedjaoui, U. Maschke

Communication orale : 9<sup>th</sup> International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes and Intercalates “Polysolvat-9”, Strasbourg, 11-14 September, 2012.

**13.** *Elaboration et caractérisation des matériaux à base des polymères et de cristaux liquides*

F. Semdani

Communication orale : Journées des doctorants UMET 2014, Villeneuve d’Ascq, Lille France, 24 Janvier 2014.

**14.** *Preferential solubility effects of a commercial nematic LC blend towards poly(methylphenylsiloxane)*

Y. Derouiche, F. Semdani, L. Bedjaoui, U. Maschke

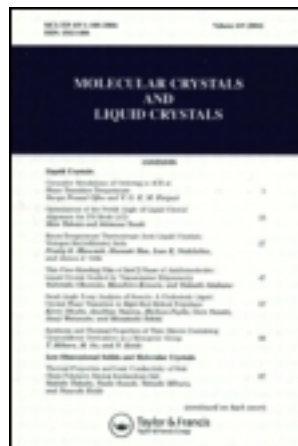
Communication orale : German liquid crystal conference, Hamburg, Germany, March 24<sup>h</sup> - 27<sup>st</sup>, 2014.

This article was downloaded by: [Institutional Subscription Access]

On: 21 July 2011, At: 07:28

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl20>

### Thermophysical Analysis of Smectic A Domains Confined into a Thermoplastic Polymer Matrix

L. Bedjaoui-Alachaher<sup>a</sup>, F. Semdani<sup>a</sup>, R. Meziane<sup>b</sup> & U. Maschke<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, Faculté des Sciences, University of Tlemcen, Tlemcen, Algeria

<sup>b</sup> Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR CNRS 8207, Université de Lille 1 - Sciences et Technologies, Villeneuve d'Ascq, France

Available online: 16 Jun 2011

To cite this article: L. Bedjaoui-Alachaher, F. Semdani, R. Meziane & U. Maschke (2011): Thermophysical Analysis of Smectic A Domains Confined into a Thermoplastic Polymer Matrix, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 546:1, 87/[1557]-94/[1564]

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2011.571925>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan, sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Thermophysical Analysis of Smectic A Domains Confined into a Thermoplastic Polymer Matrix

L. BEDJAOU-ALACHAHER,<sup>1</sup> F. SEMDANI,<sup>1</sup>  
R. MEZIANE,<sup>2</sup> AND U. MASCHKE<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, Faculté des Sciences, University of Tlemcen, Tlemcen, Algeria

<sup>2</sup>Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR CNRS 8207, Université de Lille 1 – Sciences et Technologies, Villeneuve d'Ascq, France

*Cloud point measurements and calorimetric properties were considered for binary systems of polystyrene/4cyano-4'-n-octylbiphenyl (8CB), and deuterated polystyrene/8CB. The experimental phase diagrams were established using polarizing optical microscopy and differential scanning calorimetry. The experiments were realized in the range of temperatures from 25 to 75°C, in which the 8CB presents a smectic A structure, a nematic and an isotropic phase. The phase behavior of both systems were analyzed using a combination of the Flory-Huggins lattice model for isotropic mixing and the Maier-Saupe-McMillan theories for anisotropic ordering. A good agreement was obtained between theoretical considerations and experimental data.*

**Keywords** Flory-Huggins; Maier-Saupe-McMillan; phase diagrams; polystyrene; smectic liquid crystal

## 1. Introduction

Polymer dispersed liquid crystals (PDLCs) are heterogeneous composite materials consisting of films with a Swiss-cheese morphology in which the liquid crystal (LC) molecules are confined into domains [1,2]. The phase separation process and the phase behavior are the main aspects governing the morphology of PDLC materials. Indeed, size, shape, spatial distribution and number density of LC domains, influence the electro-optical properties of the films. PDLCs represent an important new class of materials with potential applications in the areas of light shutters, flat panel displays, privacy windows, micro-lenses etc. [3,4]. In order to fabricate them it is important to understand their thermophysical properties [5]. In this context, we report some results concerning the study of binary blends of 8CB, which is a low molecular weight smectic A LC, and two well defined polymers: polystyrene

---

Address correspondence to U. Maschke, Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR CNRS 8207, Université de Lille 1 – Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France. Tel.: 0033 3 20 33 63 81; Fax: 0033-3-20 43 43 45; E-mail: ulrich.maschke@univ-lille1.fr

(PS,  $M_w = 44000$  g/mol) and deuterated polystyrene (dPS,  $M_w = 59000$  g/mol). The blends were characterized using differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing optical microscopy (POM) to investigate the thermophysical properties and the morphology of the composite materials.

The experimental data were analyzed in detail using a theoretical model that combines the Flory-Huggins theory [6] for isotropic mixing and the Maier-Saupe-McMillan theories for anisotropic ordering [7–9].

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

PS 44000 was purchased from Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France) and was used without purification. The second polymer was a completely deuterated polystyrene dPS 59000 which was prepared by Th. Wagner of the Max-Planck Institute of Polymer Research at Mainz/Germany. The weight average molecular weight ( $M_w$ ) and number average molecular weight ( $M_n$ ) were determined by gel permeation chromatography (GPC). The samples were prepared by dissolving 30 mg of polymer in 10 ml of THF. The measurements were performed at  $T = 25^\circ\text{C}$  using a Waters apparatus including a Waters 515 pump, a Waters 717 plus autosampler, a differential refractometer Waters 410, and Styragel columns HR3 and HR 3E (5  $\mu\text{m}$  particles). Each experiment elapsed nearly 1 hour with a flow rate of 1 mL/min. This analysis led to the determination of the molecular weights using a calibration performed with PS standards. Polydispersity values were calculated as 1.05 for PS and 1.024 for dPS.

### 2.2. Sample Preparation

Sample preparation of polymer/LC materials was made following a combination of solvent induced phase separation and thermal induced phase separation techniques [10]. The polymer and the LC were dissolved in THF which is a common organic solvent at a weight fraction of 50% for the polymer at room temperature. The resulting mixtures were stirred mechanically for 2 h. A small quantity of the mixture was cast on a clean glass slide before drying for 24 h. After complete evaporation of THF, another glass slide was put on top of the first one.

### 2.3. Polarizing Optical Microscopy

The thermo-optical studies were performed on a POM Jenapol, equipped with a heating/cooling stage Linkam THMS 600 and a Linkam TMS 92 temperature control unit. The samples underwent a heating ramp of  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  from room temperature to 15 degrees above the transition temperature to the isotropic state (ramp 1 up). They were left for 5 min in the isotropic state before cooling down below room temperature at a rate of  $-1^\circ\text{C}/\text{min}$  (ramp 1 down). Five minutes later, a second heating ramp was applied at a rate of  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  (ramp 2 up). The sample was kept for 5 min in the isotropic state and cooled down at  $-1^\circ\text{C}/\text{min}$  (ramp 2 down). The same heating/cooling cycle was repeated a third time (ramp 3 up and down). Several duplicate samples were prepared following the same procedure in order to check the validity of the results.

## 2.4. Differential Scanning Calorimetry

DSC measurements were performed on a Perkin Elmer Pyris Diamond calorimeter equipped with an Intracooler 2P system allowing cooling experiments. Samples for calorimetric measurements were prepared by introducing approximately 8 mg of the sample into aluminum DSC pans, which have been sealed to avoid evaporation effects during the temperature treatment. A rate of  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (heating and cooling) was used in the temperature range  $-70$  to  $+100^{\circ}\text{C}$ . The program consists first in cooling the sample followed by three heating and cooling cycles to take into account eventual thermal events related to the sample preparation history. In each case, at least three duplicate samples having the same composition and prepared independently were used to check the reproducibility of results.

## 3. Results and Discussion

The phase diagram was constructed by identifying the structures depending on composition and temperature of the binary systems. The observations by POM were carried out while varying the concentration of 8CB, covering the range from 45 to 100% in 8CB. Figure 1 shows the optical micrographs observed under crossed and uncrossed polarizers for pure 8CB and pure dPS. In Figure 1a, the texture of the LC is of the conic focal type, characteristic of the smectic A phase. For the pure dPS matrix the corresponding phase appeared isotropic such as represented in Figure 1b. With exception of a change of light contrast, one does not notice any change from observations conducted with crossed or uncrossed polarizers.

At  $25^{\circ}\text{C}$ , when 45% of LC was added to the polymer matrix, the micrographs taken under crossed polarizers showed a colored illumination of the objects. One distinguishes several structures from the composite material as it is shown in Figure 2a;



**Figure 1.** Optical micrographs observed at  $T=25^{\circ}\text{C}$  under crossed and uncrossed polarizers for a) pure 8CB and b) pure dPS. The ellipsoidal object in the latter case corresponds to an air bubble used as reference. (Figure appears in color online.)

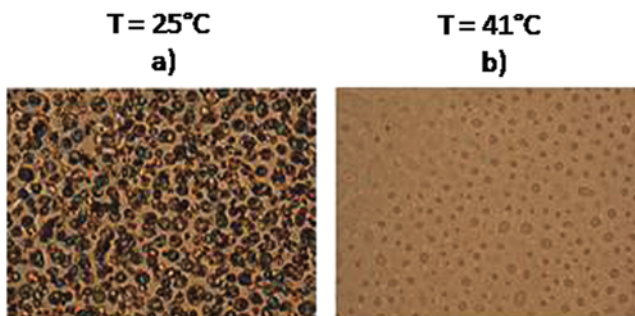
**Table 1.** Fitting parameters for the two systems dPS 59000/8CB and PS 44000/8CB

Systems	$N_1$	$N_2$	$A$	$B$
dPS 59000/8CB	1	38	-2.93	1179.98
PS 44000/8CB	1	32	-2.408	1010.76

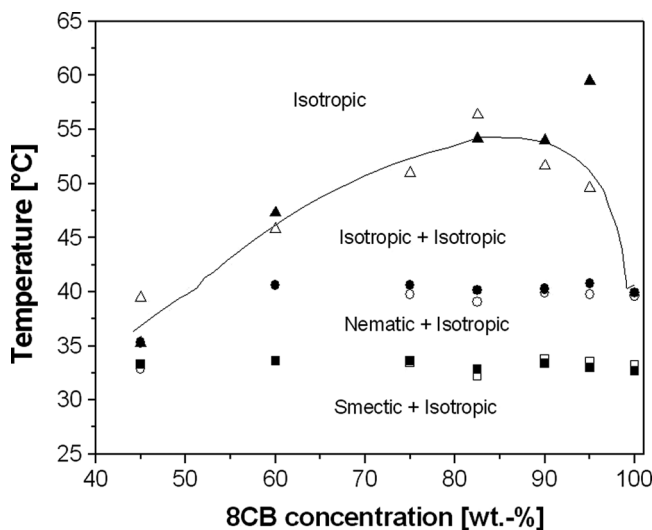
especially the LC confined in domains, which appears as focal conic texture of the smectic A phase. The uncolored part corresponds to the polymer.

When rising the temperature, the isotropic-isotropic phase appeared as shown in Figure 2b. In this case, the LC lost its birefringence and thus became transparent. Nevertheless, at  $T = 41^\circ\text{C}$ , there was a segregation of the mesogen from the polymer which is illustrated by the colorless circular domains.

From all these considerations, the phase diagram of dPS 59000/8CB was constructed while analyzing each composition for the mixtures undergoing a constant reduction of the temperature, i.e., related to the slope of the first cooling ramp. The corresponding morphological analysis is displayed in the Figure 3. The construction of the phase diagram was completed by DSC measurements; in this case the analysis was carried out on the first heating ramp. The phase diagram shows a dissymmetrical form of “upper critical solution temperature” (UCST) type with four distinct areas. Beyond a certain critical temperature called  $T_c$ , the mixture forms only one homogeneous phase consisting of a single isotropic phase (I). The other parts of the diagram exhibit three domains depending essentially on the temperature: isotropic + isotropic (I + I), nematic + isotropic (N + I) and smectic A + isotropic (S + I). The nematic and smectic phases in Figure 3 vary slightly with composition and the obtained values for  $T_{NI}$  (nematic-isotropic transition temperature of the LC) and  $T_{SN}$  (smectic A – nematic transition temperature of the LC) were very close to those obtained from pure 8CB; but they seem to overlap when approaching the concentration of 45% of 8CB. With this concentration, the nematic phase was hardly visible; and the limit of resolution of the POM technique did not allow distinguishing the smectic A phase from the nematic one. This behavior was different for the PS 44000/8CB system where around a concentration of 35% of 8CB, only the smectic A phase was observed. It should be noted that this latter system was the subject of a former study where the effect of molecular weight was examined in an



**Figure 2.** Morphological changes observed during heating of the 45% 8CB/55% dPS mixture showing: a) isotropic + smectic A coexistence regions at  $T = 25^\circ\text{C}$  and b) isotropic + isotropic coexistence regions at  $T = 41^\circ\text{C}$ . (Figure appears in color online.)



**Figure 3.** Equilibrium phase diagram of dPS59000/8CB. The solid symbols in this diagram represent experimental data obtained by POM (corresponding to the first cooling ramp) while the empty symbols represent experimental data obtained by DSC (corresponding to the first heating ramp). The solid line is a guide for the eyes.

exhaustive way [11]. The effect of polymer length on the thermodynamic behavior of acrylate/octylcyanobiphenyl mixtures was considered as well [12].

A more detailed analysis of the experimental data can be performed with the help of a theoretical framework describing the phase behavior. The theoretical formalism used to describe the phase behavior of a mixture of linear polymer and LC with smectic A – nematic and nematic - isotropic transitions was reported in the literature [13,14].

The calculations were made starting from a free energy model  $f$  representing the sum of the Flory-Huggins free energy of isotropic mixing  $f^{(i)}$  and the Maier-Saupe-McMillan free energy of anisotropic ordering  $f^{(n)}$ . These free energies are recalled without further details for shortness.

$$\frac{f^{(i)}}{n_0 k_B T} = \frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{N_1} + \frac{\varphi_2 \ln \varphi_2}{N_2} + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (1)$$

and

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

The subscripts 1 and 2 refer to smectic A LC and polymer network, respectively. Thus  $\varphi_1$  and  $\varphi_2$  are their respective volume fractions. The Flory-Huggins isotropic mixing interaction parameter was taken to be an inverse function of temperature of the form:

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



where  $A$  and  $B$  are constants independent of  $T$ . They are chosen to obtain the best fit with the experimental data in the part of the diagram where the isotropic interaction is most significant. In Eq. (2),  $S$  and  $\sigma$  are, respectively, nematic and smectic A order parameters which are very important to know to establish the phase diagram.

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

$\langle \dots \rangle$  in Eq. (4) denotes the average with respect to the orientation distribution function.  $\theta$  is the angle between a reference axis, which corresponds to the long molecular axis, and the director of the LC [16,17].

$$\sigma = \frac{1}{2} \left\langle (3 \cos^2 \theta - 1) \cos \frac{2\pi z}{d} \right\rangle \quad (5)$$

$\langle \dots \rangle$  in Eq. (5) represents the average with respect to the distribution of angle  $\theta$  and coordinate  $z$  (along the direction of the smectic order), and  $d$  is the distance between consecutive smectic layers. The normalized partition function  $Z$  is related to the nematic and smectic orders:

$$Z = \iint d\mu dz \exp \left[ \frac{m_n}{2} (3\mu^2 - 1) \right] \exp \left[ \frac{m_s}{2} (3\mu^2 - 1) \cos 2\pi \frac{z}{d} \right] \quad (6)$$

where  $m_n$  and  $m_s$  are the mean field parameters rising from the minimization of the anisotropic energy in terms of the order parameters  $S$  and  $\sigma$ .

$$m_n = \nu S \varphi_1 \quad m_s = \xi \nu \sigma \varphi_1 \quad (7)$$

where  $\nu$  is the Maier-Saupe quadrupole interaction parameter and  $\xi$  is the strength of smectic interaction in the McMillan model.

$$\nu = 4.54 \frac{T_{NI}}{T} \quad (8)$$

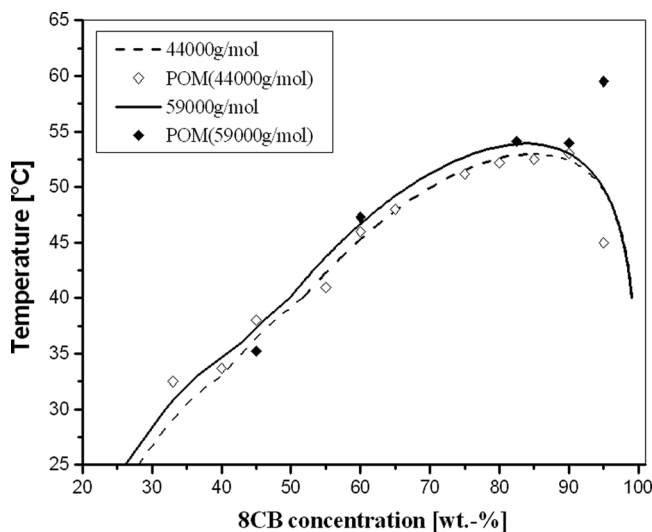
$\xi$  depends on the ratio  $T_{SN}/T_{NI}$ . In order to model the part of the experimental points of the phase diagrams of dPS/8CB system, one should determine  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $\nu$ , and  $\xi$ .

As the maximum of the binodal corresponds to a critical temperature  $T_c$  and a critical volume fraction  $\varphi_{1c}$ , we can deduce  $N_2$ , which is the number of repetition units of polymer from Eq. (9) by considering  $N_1 = 1$  since the LC is a single molecule.

$$\varphi_{1c} = \frac{\sqrt{N_2}}{\sqrt{N_1} + \sqrt{N_2}} \quad (9)$$

Constants  $A$  and  $B$  of the interaction parameter are connected to the critical temperature according to Eqs. (10) and (11).

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{N_1}} + \frac{1}{\sqrt{N_2}} \right)^2 \quad (10)$$



**Figure 4.** Phase diagrams of two systems dPS 59000/8CB and PS 44000/8CB. Solid and empty symbols correspond to POM measurements for dPS/8CB and PS/8CB systems, respectively. The solid and dashed curves represent the theoretical predictions obtained using the fitting parameters from Table 1.

$$B = \frac{\chi_c - A}{T_c} \quad (11)$$

If the critical temperature is known experimentally,  $B$  can be expressed in terms of  $A$  implying that just only one adjustable constant  $A$  is needed to fit the data. In the phase diagram of the UCST type, the highest absolute negative value of  $A$ , corresponds to the broadest gap of miscibility (I + I) [15].  $A$  was adjusted in order to obtain a good agreement between the experimental and theoretical results.

Various parameters obtained for the dPS/8CB system are gathered in the table together with those obtained in the literature for a PS/8CB system [13].  $\nu$  and  $\zeta$  were determined from calorimetric studies which allow to get precise nematic-isotropic and smectic A-nematic transition temperatures.

To illustrate the C–D bond effect on the phase behavior of the two systems, Figure 4 shows both phase diagrams plotted with the same scale. The solid and the empty symbols correspond to the POM measurements for dPS/8CB and PS/8CB systems, respectively. Solid and dashed curves represent calculated binodals.

The critical point agrees well to the theoretical prediction. A larger miscibility gap appeared with dPS probably since it has a slightly higher molecular weight than PS. Clear isotropic to nematic to smectic A to crystalline sequences were found. These sequences took place at the same temperatures, not taking into account neither the chemical structure of the PS nor its size, supporting the view that the ordered phases were made of pure LC.

#### 4. Conclusions

The construction of experimental phase diagrams dPS 59000/8CB and PS 44000/8CB was carried out by optical microscopy (POM), supplemented by data from

calorimetry. The morphology of the domains has been established and shows a strong dependence on the composition of the system. The phase diagrams exhibit one homogeneous isotropic phase (I) and three biphasic phases (I + I), (N + I) and (S + I). They were analyzed with a theoretical model combining the Flory-Huggins theory of isotropic mixing and the Maier-Saupe-McMillan theories of anisotropic order. The choice of deuterated polystyrene for a fundamental analysis not only makes it possible to increase contrast during neutron scattering experiments, but it also facilitates the distinction between the absorption bands of C–D and C–H bonds by infrared spectroscopy. This part of work is currently under investigation.

## References

- [1] Simoni, F. et al. (1995). *Non-linear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals*, World Scientific: Singapore.
- [2] Crawford, G. P., Zumer, S. (1996). *Liquid Crystal in Complex Geometries*, Taylor and Francis: London.
- [3] Mucha, M. (2003). *Prog. Polym. Sci.*, 28, 837.
- [4] Higgins, D. A. (2000). *Adv. Mater.*, 12, 251.
- [5] Formentin, P., Palacios, R., Ferré-Borrull, J., Pallares, J., & Marsal, L. F. (2008). *Synthetic Metals*, 158, 1004.
- [6] Flory, P. J. (1965). *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, NY.
- [7] Maier, W., & Saupe, A. (1959). *Z. Naturforschung*, 14a, 882.
- [8] Maier, W., & Saupe, A. (1960). *Z. Naturforschung*, 15a, 287.
- [9] McMillan, W. L. (1971). *Phys. Rev. A*, 4, 1238.
- [10] Doane, J. W. (1990). Polymer dispersed liquid crystals, 361–395. In *Liquid Crystals: Their Applications and Uses*, Bahadur, B. (Ed.), World Scientific, Singapore, Vol. 1.
- [11] Benmouna, F., Daoudi, A., Roussel, F., Leclercq, L. J., Buisine, M., Coqueret, X., Benmouna, M., Ewen, B., & Maschke, U. (2000). *Macromolecules*, 33, 960.
- [12] Crawford, N., & Dadmun, M. D. (2006). *Liquid Crystals*, 33(2), 195.
- [13] Benmouna, F., Coqueret, X., Maschke, U., & Benmouna, M. (1998). *Macromolecules*, 31, 4879.
- [14] Benmouna, R., & Benmouna, M. (2010). *J. Chem. Eng. Data*, 55, 1759.
- [15] Kyu, T., Shen, C., & Chiu, H.-W. (1996). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 287, 27.
- [16] Khoo, I. C. (2007). *Liquid crystals*, 2nd edition, Wiley&Sons.
- [17] Pedrotti, F. L., Leno, S. J., & Pedrotti, S. (2008). *Introduction to optics*, 2nd edition, chapter 14, Prentice Hall.



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and  
subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl20>

### Elaboration of Side-Chain Liquid-Crystalline Elastomers and Study of Their Swelling Behavior in Anisotropic Solvents

N. Bouchikhi<sup>a</sup>, F. Semdani<sup>a</sup>, L. Alachaher Bedjaoui<sup>a</sup> & U. Maschke<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, BP119, 13000, Tlemcen, Algeria

<sup>b</sup> Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR 8207—CNRS, Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 59655, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Available online: 15 May 2012

To cite this article: N. Bouchikhi, F. Semdani, L. Alachaher Bedjaoui & U. Maschke (2012): Elaboration of Side-Chain Liquid-Crystalline Elastomers and Study of Their Swelling Behavior in Anisotropic Solvents, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 560:1, 159-169

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2012.663196>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Elaboration of Side-Chain Liquid-Crystalline Elastomers and Study of Their Swelling Behavior in Anisotropic Solvents

N. BOUCHIKHI,<sup>1</sup> F. SEMDANI,<sup>1</sup> L. ALACHAHER BEDJAOUI,<sup>1</sup>  
AND U. MASCHKE<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, Faculté des Sciences,  
Université de Tlemcen, BP119, 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>2</sup>Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR 8207—CNRS, Université  
Lille 1 - Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

*A poly [6-(4'-cyanophenyl-4''-phenoxy) alkyl acrylate] side chain liquid crystalline elastomer and a poly [n-butylacrylate] network were synthesized via photopolymerization using 1,6-hexanediol diacrylate as a crosslinking agent. The materials obtained were characterized by differential scanning calorimetry and polarized optical microscopy. In particular, the latter method allowed to follow the swelling behavior of the polymer networks in a low molar weight liquid crystal (LC) and to observe the formation of LC gels. In the case of the anisotropic network, a stable nematic gel phase and a miscibility gap were observed, in relationship with the nematic-isotropic transition temperatures of both LC-solvent and LC-gel. The experimental phase diagrams were well reproduced by a mean field model combining the Flory-Rehner model for isotropic mixing and the Maier Saupe theory for nematic ordering.*

**Keywords** Side chain liquid crystalline elastomers; photo-polymerization; swelling; phase diagram

## 1. Introduction

During the last two decades, liquid crystalline (LC) polymers have been systematically studied due to their properties making them useful for a large number of applications [1, 2]. The interest of these materials lies in the combination of the properties typical for conventional monomeric LCs with those peculiar to polymers [3]. Note that two different classes of LC polymers exist: main-chain and side-chain (comb-like). In side-chain LC polymers, the pendant mesogenic groups are linked to a linear polymer backbone, by an (often flexible) spacer. Main-chain LC polymers are built up by combining rod-like mesogenic fragments and flexible moieties in alternating succession.

LC elastomers (LCEs) are polymeric networks containing covalently bound mesogenic groups, in a main-chain, side-chain or mixed main-chain/side-chain configuration [4–9]. Their synthesis was reported essentially by Finkelmann et al. [10] using mainly

---

\*Address correspondence to U. Maschke, Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR 8207 - CNRS, Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France. Phone: +33-3-20 33 63 81; Fax: +33-3-20 43 43 45. E-mail: ulrich.maschke@univ-lille1.fr

polysiloxanes, polyacrylates, polymethacrylates, and polyurethanes as polymer backbone. This relatively new class of LC has rapidly expanded because they give rise to interesting macroscopic features [11–13].

Several theoretical [14–18] and experimental studies [19, 20] have been devoted to the interactions of LCE with solvents in which LC ordering is possible. The potential applications of nematic elastomers include low frequency, large amplitude actuators and transducers driven by weak electric and optical fields, and components of artificial muscles (biomimetic sensors) [21, 22]. It is evident that the most attractive applications would involve a strong response to a low electric field. This has led to intensive investigations of systems composed of LCEs swollen with low molecular mass nematic materials. Network formation can be induced chemically by copolymerization of polymer chains with a given density of reactive sites and the presence of a crosslinking agent. Alternatively, polymerization can be accomplished by addition of a photoinitiator to the system and subsequent exposure to UV light.

The process of network swelling in low molecular weight solvents has been subject of intensive studies for several decades [23], and particularly the phase behavior of polymer network/solvent systems possessing nematicity has attracted much attention mainly from the theoretical viewpoint [24, 25], because the presence of nematic interactions is expected to yield new and interesting aspects on the phase diagrams. The control of the polymer dissolution, diffusion and swelling processes rely in part on the study of the miscibility behavior of these binary mixtures, providing information about the thermodynamic stability of the coexisting phases as function of temperature and composition.

The present study is focused on experimental and theoretical studies of the phase behavior in binary systems containing high and low molecular weight components (solvent). In the first case a mesogenic solvent and an isotropic polymer network will be considered, and in the second case, both components represent mesogenic moieties. Swelling data were used to establish the phase diagrams in terms of composition and temperature, by means of polarized optical microscopy (POM). The data were analyzed within a theoretical formalism based on a combination of the Flory-Rehner theory [26] of rubber elasticity for polymer solutions and the Maier Saupe theory for nematic ordering [27].

## 2. Theoretical Considerations

The theoretical considerations used here are based upon a modified double lattice model for isotropic mixing and the Maier-Saupe theory for anisotropic ordering. The free energy density  $f$  will be introduced, which is a sum of two terms. The first one,  $f^{(i)}$ , represents the free energy for isotropic mixing and the second one,  $f^{(a)}$ , is the free energy for anisotropic ordering.  $\Delta F$  denotes the free energy for the whole lattice where  $\Delta F^{(i)}$  represents the isotropic free energy and  $\Delta F^{(a)}$  represents the anisotropic energy, assuming  $n_0$  sites in the lattice. Thus one writes

$$f = f^{(i)} + f^{(a)} = \frac{\Delta F}{n_0 k_B T} = \frac{\Delta F^{(i)} + \Delta F^{(a)}}{n_0 k_B T} \quad (1)$$

The superscripts  $(i)$  and  $(a)$  stand for isotropic and anisotropic, respectively. The network can be visualized as a single macromolecule with  $N_t$  monomers which means that the total number of sites is  $n_0 = N_t + n_1 N_1$ .  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  stands for the absolute temperature.

## 2.1 The Maier-Saupe Theory for Anisotropic Ordering

Small nematic molecules are aligned along a reference axis in the  $z$  direction, exhibiting an angular distribution [28–32]. The nematic free energy density is given by:

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

$\varphi_1$  is the volume fraction of the LC. The normalized partition function  $Z$  can be written as:

$$Z = \int e^{-U(\theta)/(k_B T)} d(\cos \theta) \quad (3)$$

where the orientational potential  $U(\theta)$  is given by:

$$U(\theta) = -\frac{m}{2} [3 \cos^2 \theta - 1] \quad (4)$$

$m$  is a mean field parameter representing the potential strength. Minimization of the nematic free energy with respect to  $S$  yields

$$m = \varphi_1 \nu S \quad (5)$$

where  $\nu$  is the Maier-Saupe quadrupole interaction parameter:

$$\nu = 4.54 \frac{T_{NI}}{T} \quad (6)$$

where  $T_{NI}$  represents the nematic-isotropic transition temperature of the LC. The nematic order parameter  $S$  is defined as:

$$S = \frac{1}{2} [3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1] \quad (7)$$

$\langle \dots \rangle$  denotes the average with respect to the orientation distribution function and  $\theta$  is the angle between a reference axis and the director of the LC.

## 2.2 Isotropic Free Energy for a Blend of an LC and a Cross-Linked Polymer

Unlike linear polymers that can be described in agreement with the Flory-Huggins model, a crosslinked polymer network cannot be discussed within this theory due to the existence of chemical crosslinking points which determine the swelling behavior of the polymer, significantly altering the phase behavior [33]. To examine this issue in more detail, the theory of Flory-Rehner [34] will be applied, where the isotropic free energy density is expressed as follows:

$$f^{(i)} = \frac{\Delta F^{(i)}}{n_0 k_B T} = \frac{3\alpha\varphi_0^{2/3}}{2N_C} [\varphi_2^{1/3} - \varphi_2] + \frac{\beta\varphi_2}{N_C} \ln \left( \frac{\varphi_2}{\varphi_0} \right) + \frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{N_1} + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (8)$$

where  $N_C$  represents the number of monomer units between two consecutive cross-links.  $\varphi_1$  and  $\varphi_2$  are the volume fractions of the two species assumed to form an incompressible mixture, where all units occupy the same volume corresponding to that of a lattice site. One has  $\varphi_2 = 1 - \varphi_1$ . Isotropic mixing of these two molecular species is controlled by the

Flory-Huggins interaction parameter  $\chi$ . Throughout this paper,  $N_1$  will have a fixed value 1 and the parameter  $\chi$  will be assumed to be function of the temperature only

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (9)$$

The constants  $\alpha$  and  $\beta$  in equation (8) are model dependent. In the Flory affine network model [35], we have  $\alpha = 1$  and  $\beta = \frac{2\varphi}{f}$ ,  $f$  being the functionality of the monomers. The phantom network model proposed by James and Guth [36] suggests other values of these parameters. Indeed, they suggest to let  $\alpha = 1$  and  $\beta = 0$ . Recently, Petrovic et al. [37] proposed a linear dependence of  $\alpha$  and  $\beta$  on volume fraction of the polymer network of the form  $\alpha = \frac{f-2+2\varphi_2}{f}$  and  $\beta = \frac{2\varphi_2}{f}$ . It should be noted in the latter model that the limit  $\varphi_2 \rightarrow 1$  corresponds to the Flory affine network model, whereas the limit  $\varphi_2 \rightarrow 0$  corresponds to the James and Guth phantom model.  $\varphi_0$  represents the polymer volume fraction at the formation of the network, also known as the reference state volume fraction.

### 3. Experimental Part

#### 3.1 Materials

The *n*-butyl acrylate (ABu) and the cross-linking agent 1,6 hexanediol diacrylate (HDDA) were obtained from Sigma Aldrich. The photoinitiator 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone (Darocur 1173) and the nematic LC 4-cyano-4'-*n*-pentylbiphenyl (5CB) were purchased from Ciba and Synthron GmbH (Germany), respectively.

The synthesis of the 6-(4'-cyanophenyl-4''-phenoxy) alkyl acrylate monomer was realized following the method reported by Shibaev et al. [38]. The complete reaction pathway includes four steps and was described in more detail in reference [38].

#### 3.2 Synthesis of the Poly[*n*-Abu/HDDA] Polymer Network

The isotropic polymer network was fabricated as follows: an Abu/HDDA/Darocur 1173 mixture (94.5/5/0.5 weight% (wt%)) was prepared and stirred mechanically for several hours in order to ensure a uniform distribution of the monomer and the crosslinking agent over the sample volume. The initial mixture was transferred into a Teflon holder and placed inside a reaction chamber filled with nitrogen. Subsequently, the sample was exposed to a UV lamp (Philips TL08) with a wavelength of 365 nm and an intensity of 1,5 mW/cm<sup>2</sup>.

The exposure time was fixed to 15 minutes, although 5 minutes was sufficient to achieve a complete conversion of the monomers. After removal from the Teflon mould, the polymer network was obtained as a transparent disk, with a diameter of 2,5 cm and a thickness of 1,5 mm. The network was washed several times in a bath of toluene (good solvent) in order to remove the low molecular species eventually remaining inside the network (monomers and oligomers not attached to the network), dried in air for one day and finally placed under vacuum at room temperature for few hours.

#### 3.3 Synthesis of the Liquid Crystalline Polymer Network

The nematic polymer network was synthesized as follows: 500 mg of the mesogenic acrylic monomer were dissolved in 2 ml of a dimethylsulfoxide-toluene mixture (40–60 volume%) [39]. Then, 5wt% of HDDA was introduced as crosslinking agent and a small amount of photoinitiator (Darocur 1173) was added to the mixture. This blend was stirred



mechanically for one hour, introduced into a Teflon mold, and exposed to the above mentioned UV light source under nitrogen atmosphere, for 30 minutes. The isotropic gel was transferred into a bath of dichloromethane and the solvent was renewed several times in order to eliminate unattached species. Then, the solvent quality was gradually decreased via successive exchanges in dichloromethane/methanol mixtures. At the end of the process, the collapsed LCE was finally obtained as white disc floating in pure methanol. Subsequently, the network was dried at 40°C for two days and then at room temperature under vacuum for one day. The nematic network poly[6-(4'-cyanophenyl-4''-phenoxy) hexyl acrylate-co-1,6-hexanediol diacrylate] will be abbreviated as LCE-6OCB.

### 3.4 Thermal Analysis

Calorimetric measurements were carried out on a Mettler DSC 30 equipped with a liquid nitrogen system allowing cooling experiments. The DSC cell was purged with 50 ml/min of nitrogen. Data analysis was carried out on the second heating ramp using a ramp of 5°C/min for both polymer networks and solvents.

### 3.5 Polarized Optical Microscopy

The thermo-microscopy studies were performed on a Leitz polarized optical microscope (POM), equipped with a Linkam heating/cooling stage THMS 600 together with a temperature-controlling unit TMS 92. For the swelling measurements, thin sheets of dry polymer networks (thickness of approximately 50 μm) were sliced with a scalpel, cut into approximately 500 × 500 μm squares and placed in a THMS-Q quartz cell (Linkam Instruments), which allowed the thermo-microscopic observation of liquid samples without being sandwiched between two glass plates. The THMS-Q cell was filled with LMWLC and placed in the heating stage under a nitrogen atmosphere. Ratios of the gel dimensions (swollen/dry states) allow the precise determination of the swelling degree of the gel over a wide temperature range. The temperature was increased in a stepwise manner until the swollen polymer samples reached thermodynamic equilibrium at each given temperature.

### 3.6 Swelling Study

Sub-millimeter-sized samples with nearly rectangular shapes were prepared from the crosslinked poly (ABu/HDDA) and poly (LCE-6OCB/HDDA) networks. These samples were immersed in the LC solvents at room temperature for two days to enable the thermodynamic equilibrium state to be reached. Characterization was performed by observations via POM over a wide temperature range. Micrographs were taken at 5°C intervals until the swollen polymer samples reached thermodynamic equilibrium at each given temperature. Smaller temperature intervals were chosen in the vicinity of the nematic-isotropic phase transition temperatures of LC and nematic polymer. Six different ratios of length ( $l_1, l_2$ ), width ( $w_1, w_2$ ) and diagonals ( $d_1, d_2$ ) (swollen to dry states) were collected as a function of temperature. Then,  $\lambda$  was defined as the average of these six ratios. The value  $\lambda$  is in fact the cubic root of the swelling ratio  $Q$ :

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{1}{6} \left( \frac{\lambda_{l_{1,0}}}{\lambda_{l_1}} + \frac{\lambda_{l_{2,0}}}{\lambda_{l_2}} + \frac{\lambda_{w_{1,0}}}{\lambda_{w_1}} + \frac{\lambda_{w_{2,0}}}{\lambda_{w_2}} + \frac{\lambda_{d_{1,0}}}{\lambda_{d_1}} + \frac{\lambda_{d_{2,0}}}{\lambda_{d_2}} \right) \quad (10)$$

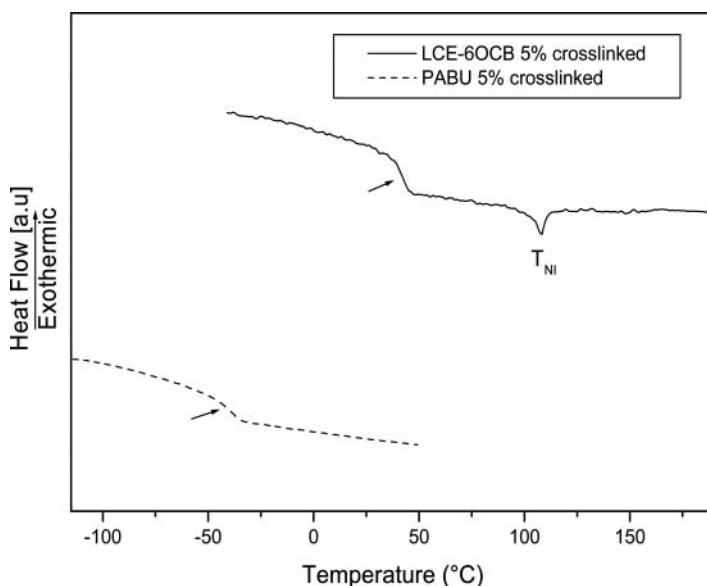
For each polymer/5CB system, several samples were systematically measured and the shown values represent the average of results obtained from several samples prepared and analyzed under the same conditions.

#### 4. Results and Discussion

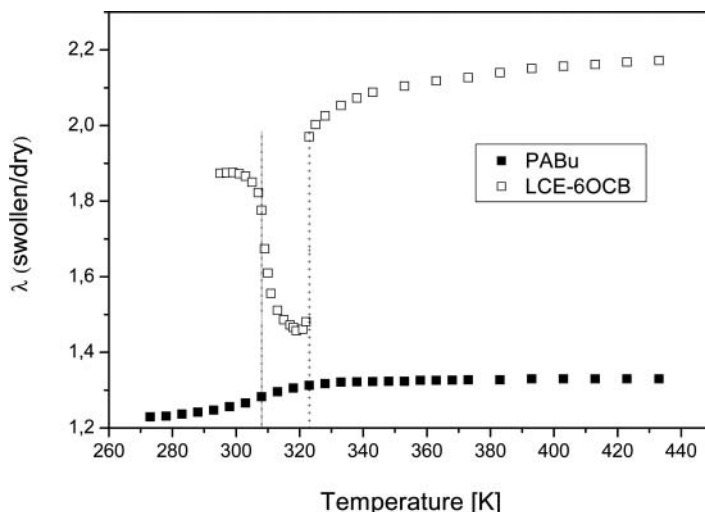
Figure 1 shows thermograms from DSC measurements of polybutylacrylate (PABu)- and LCE-6OCB-polymer networks, crosslinked with 5wt% of HDDA. The LCE show two specific transition temperatures, a glass transition temperature ( $T_g$ ) and a nematic-isotropic transition temperature ( $T_{NI}$ ), whereas the PABu network exhibits only a glass transition temperature around  $-40^\circ\text{C}$ .

In order to evaluate the influence of the nature of the polymer networks on the phase diagrams, the swelling properties of these networks were examined in a nematic solvent over a wide temperature range. The swelling behavior of these systems was followed by POM which allowed observing that the networks always swell homogeneously in all directions even in the liquid crystalline state. Figure 2 shows two representative swelling curves of the isotropic PABu and the mesogenic LCE-6OCB-networks, respectively.

In the first case, it is interesting to note that below the  $T_{NI}$  of 5CB, practically no swelling of the network occurred, but when the temperature increases gradually approaching  $T_{NI}$ , the swelling rate increases slowly. The swelling curve of the LCE-6OCB in the nematic solvent 5CB is quite different from the former one since it presents two distinct transition temperatures, the first one results from the LC solvent (dotted points), and the second one from the LC gel (dash-dotted points). For temperatures below  $T_{NI}$  of the LC solvent, the two components of the mixture (gel and solvent) are in the nematic state. In this temperature range, the swelling rate of the gel remains nearly constant. When approaching  $T_{NI}$  of 5CB



**Figure 1.** Thermograms from DSC measurements of PABu and LCE-6OCB polymer networks, crosslinked with 5wt% HDDA. The arrows indicate the glass transition temperatures ( $T_g$ ), whereas the endothermic peaks correspond to the nematic-isotropic transition temperatures ( $T_{NI}$ ).



**Figure 2.** Evolution of the swelling rate of LCE-6OCB (empty points) and PABu (solid points) in the nematic solvent 5CB, according to the temperature. The dotted points correspond to the nematic-isotropic transition temperature of 5CB and the dash-dotted points stand for the nematic-isotropic transition temperature of the gel.

(35.3°C) by heating, the swelling rate starts to decrease. In the temperature range between the  $T_{NI}$  of solvent and gel, the excess of solvent has become isotropic while the gel is still nematic. The corresponding curve in Fig. 2 reaches a minimum for  $T = 47.5^\circ\text{C}$ . Further increase of the temperature tends to depress the strength of anisotropic interactions inside the gel phase and results in shrinkage of the gel. The transition from the nematic gel state to the isotropic state ( $T = 47.5^\circ\text{C}$ ) results on a macroscopic scale by a large volume transition over a narrow temperature range, of about  $0.5^\circ\text{C}$ . This phase transition is quite specific to the molecular interactions governing these liquid crystalline interactions. From a practical point of view the coupling between the clusters of the LC network and those of the LC solvent represents a new molecular force in the field of smart materials.

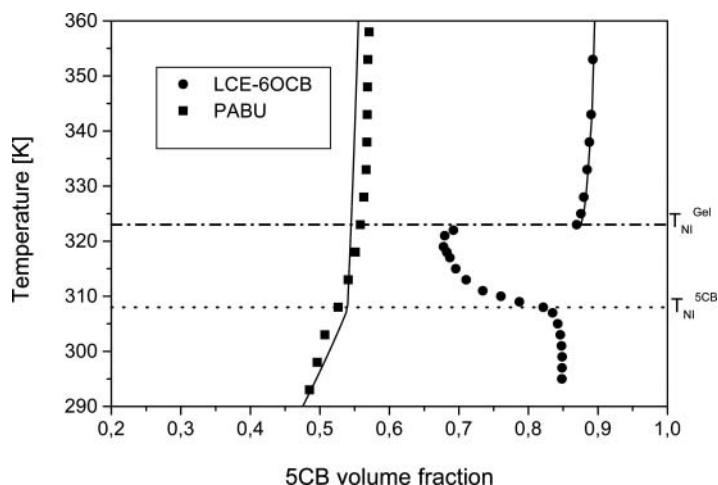
The corresponding phase diagrams of PABu/5CB and LCE-6OCB/5CB systems are presented in Fig. 3. The symbols are experimental POM data and the LC volume fraction  $\varphi_{LC}$  was calculated from

$$\varphi_{LC} = 1 - (1/\lambda^3) \quad (11)$$

The phase diagram on the left hand side of Fig. 3 shows three distinct domains; isotropic, isotropic + isotropic and nematic + isotropic. On the right hand side of the same figure, the phase diagram of LCE-6OCB/5CB exhibits five domains, in relationship with two distinct temperatures  $35^\circ\text{C}$  and  $50^\circ\text{C}$ , corresponding respectively to the  $T_{NI}$  of 5CB and of the gel. The phase diagram shows in this case two monophasic and three biphasic domains.

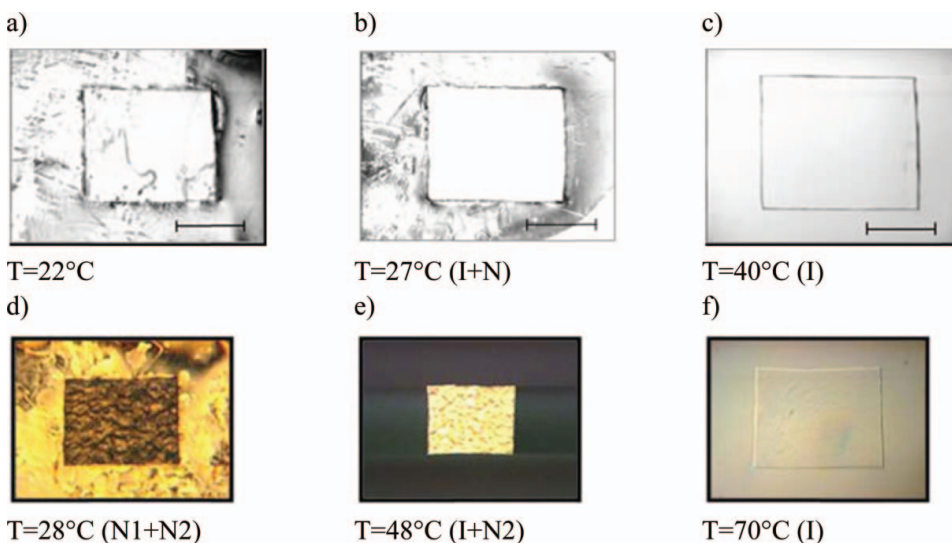
Figure 4 displays micrographs obtained by POM observations showing the influence of swelling in the case of the isotropic network (Figs 4a–c) and the LCE-6OCB network (Figs 4d–f).

Figure 4a shows the sample immersed in 5CB at room temperature, under parallel polarizers. When the temperature reaches  $27^\circ\text{C}$ , the nematic character of 5CB appears (Fig. 4b); and further increase of temperature leads to the isotropic phase of the LC



**Figure 3.** Phase diagrams of PABu/5CB and LCE-6OCB/5CB systems, obtained by POM. The solid lines represent the result of theoretical calculations of the isotropic binodals of the phase diagrams, using the parameters gathered in Table 1.

(Fig. 4c). Figure 4d presents the nematic network swollen in 5CB at 28°C. When the temperature increases exceeding  $T_{NI}$  of the nematic solvent, the nematic gel is surrounded by the isotropic solvent (Fig. 4e). A further increase of temperature leads to the isotropic phase of both gel and 5CB (Fig. 4f).



**Figure 4.** Optical micrographs showing the phase transitions of the isotropic network PABu and the nematic network LCE-6OCB swollen in 5CB. a) Isotropic PABu network at room temperature; b) Isotropic PABu network swollen in nematic solvent at 27°C; c) Isotropic PABu network swollen in isotropic 5CB at 40°C; d) Nematic LCE-6OCB network swollen in nematic 5CB at 28°C; e) Nematic LCE-6OCB gel surrounded by isotropic 5CB at 48°C; f) Isotropic state of LCE-6OCB and 5CB at 70°C. The scale bar corresponds to 500  $\mu\text{m}$ .

The solid lines in Fig. 3 represent the results of theoretical calculations obtained starting from the combination of the theories of Flory-Rehner and Maier-Saupe. Indeed, thermodynamical equilibrium between two coexisting phases is determined by the equality of chemical potentials of each component in the two phases. For the nematic LC/crosslinked polymer system, a phase of swollen network or isotropic gel ( $\alpha$  phase) is in equilibrium with a pure solvent phase ( $\beta$  phase). Thus the equilibrium is reached by equating the chemical potentials in the two phases (i.e.  $\varphi_2^{(\beta)} = 0$  and  $\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} = 0$ ). Swelling of the network by the LC can occur either in the nematic phase ( $T < T_{NI}$ , and  $\varphi_1 < \varphi_{NI}$ ) or in the isotropic phase ( $T > T_{NI}$ , and  $\varphi_1 > \varphi_{NI}$ ). The quantity  $\varphi_{NI} = T/T_{NI}$  represents the critical LC volume fraction below which nematic ordering does not exist.

The calculation of the binodal in the isotropic phase was obtained by differentiating the free energy with respect to the number of molecules which can be written in terms of  $f$  and its derivative with respect to  $\varphi_2$ :

$$\mu_1^{(i)} = f^{(i)} - \varphi_2 \frac{df^{(i)}}{d\varphi_2} \quad (12)$$

$$\mu_2^{(i)} = f^{(i)} - \varphi_1 \frac{df^{(i)}}{d\varphi_1} \quad (13)$$

The chemical potentials of the constituents should be balanced in equilibrium according to the equation:

$$\begin{cases} \mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} \\ \mu_2^{(\alpha)} = \mu_2^{(\beta)} \end{cases} \quad (14)$$

In the  $\alpha$  phase, the condition  $\varphi_1^{(\alpha)} = \varphi_1^{(\beta)}$  is imposed. Similarly, in the  $\beta$  phase the condition is  $\varphi_1^{(\beta)} = 1$ ;  $\varphi_2^{(\beta)} = 0$ .  $\varphi_2^{(\beta)} = 0$  implies that the network cannot be dissolved by the LC solvent. For the LCE-6OCB/5CB system, only the isotropic part was considered since the model calculation of the phase diagram needs to take into account the effect of nematic coupling on the miscibility of polymer and solvent, which needs some more investigation. The results of the calculation procedures are given in Table 1.

**Table 1.** Results from theoretical calculations using Flory-Rehner and Maier Saupe theories, for PABu/5CB and LCE-6OCB/5CB systems.  $N_C$  represents the number of monomer units between two consecutive cross-links. The parameter  $\chi$  will be assumed to be function of the temperature only  $\chi = A + B/T$

Polymer network	PABu	LCE-6OCB
$N_C$	3	62
$A$	-0.07	-0.30
$B$	124	217

## Conclusions

The preparation of samples of isotropic and LC polymer networks, swollen in a nematic LC (5CB), were considered in this work. Thin polymer films were immersed in an excess of 5CB, forming polymer gels. An extended study by POM allowed determining the swelling degree and the corresponding phase diagrams could be deduced for the polymer/LC systems. The phase behavior of LCE-6OCB swollen by 5CB exhibits an extended miscibility gap due to the anisotropic coupling between LC solvent molecules and LC side chains of the network. The influence of the nematic polymer backbone is considerable if it is compared to the isotropic polymer network. The theoretical analysis gives a good agreement for the isotropic part of the binodals of the phase diagrams. More investigations will be carried out to analyze theoretically the remaining domains of the phase diagram of the LCE-6OCB/5CB system.

## References

- [1] Rodriguez-Parada, J. M., & Percec, V. (1987). *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 25, 2269.
- [2] Finkelmann, H., Ringsdorf, H., & Wendorff, J. H. (1978). *Makromol. Chem.*, 179, 273.
- [3] Ciferri, A., Krikbaum, W. R., & Meyer, R. B. (1982). *Polymer Liquid Crystals*, New York: Academic Press.
- [4] Warner, M., & Terentjev, E. M. (2003). *Liquid Crystal Elastomers*, Oxford University Press: Oxford, UK.
- [5] Sanchez-Ferrer, A., & Finkelmann, H. (2010). *Solid State Sciences*, 12, 1849–1852.
- [6] Giamberini, M., Ambrogio, V., Cerruti, P., & Carfagna, C. (2006). *Polymer*, 47, 4490–4496.
- [7] Misra, G., & Srivastava, A.K. (2008). *Colloid Polym. Sci.*, 286, 445–451.
- [8] Zhang, B., Hu, J., Wang, B., Yao, D., & Li, H. (2007). *Colloid Polym. Sci.*, 285, 1683–1690.
- [9] Hu, J., Zhang, B., Zhou, A., Yang, L., & Wang, B. (2006). *Eur. Polym. J.*, 42, 2849–2858.
- [10] Finkelmann, H., Kock, H. J., & Rehage, G. (1981). *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 2, 317.
- [11] Zentel, R., & Reckert, G. (1986). *Macromol. Chem.*, 87, 1915.
- [12] Shivakumar, E., Das, C. K., Segal, E., & Narkis, M. (2005). *Polymer*, 46, 3363.
- [13] Saikrasun, S., Bualek-Limcharoen, S., Kohjiya, S., & Urayama, K. (2005). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 43, 135.
- [14] Halperin, A., & Williams, D. R. M. (1994). *J. Phys. Condens. Matter*, 6, 297.
- [15] Lange, H., & Schmid, E. (2002). *Eur. Phys. J.*, E7, 175.
- [16] Lange, H., & Schmid, E. (2002). *J. Chem. Phys.*, 117, 362.
- [17] Brochard-Wyart, F., Ramdane, O., Tran, Y., & Auroy, P. (2003). *Macromol. Symp.*, 191, 59.
- [18] Downtown, M. T., & Allen, M. P. (2004). *Europhys. Lett.*, 65, 48.
- [19] Peng, B., Rke, J., & Johannsmann, D. (2000). *Adv. Mater.*, 12, 821.
- [20] Benmouna, F., Peng, B., Gapinski, J., Patkowski, A., Rke, J., & Johannsmann, D. (2001). *Liq. Cryst.*, 28, 1353.
- [21] Spillmann, C. M., Naciri, J., Martin, B. D., Farahat, W., Herr, H., & Ratna, B. R. (2007). *Sensors and Actuators A*, 133, 500.
- [22] Binet, C., Bourrier, D., Dilhan, M., Estve, D., Ferrre, S., Garrigue, J. C., Granier, H., Lattes, A., Gu, A. M., Mauzac, M., & Mingotaud, A. F. (2006). *Talanta*, 69, 757.
- [23] Dusek, K. (1993). *Advances In Polymer Science, Responsive gels: volume transitions I*, 109.
- [24] Amoskov, V. M., & Birshtein, T. M. (2010). *Polym. Sci. Ser. C.*, 52, 44.
- [25] Lacoste, D., Lau, A. W. C., & Lubensky, T. C. (2002). *Eur. Phys. J.*, 8, 403.
- [26] Flory, P. J., & Rehner, R. (1993). *J. Chem. Phys.*, 11, 521.
- [27] Maier, W., & Saupe, A. (1960). *Z. Naturforschung.*, 15a, 287.
- [28] De Gennes, P. G., & Prost, J. (1994). *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Science Publications: Oxford, U.K.
- [29] Kyu, T., & Chiu, H. W. (1996). *Phys. Rev. E.*, 53, 3618.

- [30] Chiu, H. W., & Kyu, T. (1997). *J. Chem. Phys.*, 107, 6859.
- [31] Chiu, H. W., & Kyu, T. (1998). *J. Chem. Phys.*, 108, 3249.
- [32] Benmouna, F., Coqueret, X., Maschke, U., & Benmouna, M. (1998). *Macromolecules*, 31, 4879.
- [33] Briber, R. M., & Bauer, B. J. (1991). *Macromolecules*, 24, 1899.
- [34] Kumar, S. (1995). *Liquid Crystals in The Nineties and Beyond*, Word Scientific, Singapore.
- [35] James, H., & Guth, E. J. (1947). *J. Chem. Phys.*, 15, 669.
- [36] Flory, P. J. (1950). *J. Chem. Phys.*, 18, 108.
- [37] Petrovic, Z. S., MacKnight, W. J., Koningsveld, R., & Dusek, K. (1987). *Macromolecules*, 20, 1088.
- [38] Shibaev, V. P., Kostromin, S. G., & Plate, N. A. (1982). *Eur. Polym. J.*, 18, 651.
- [39] Kishi, R., Kitano, T., & Ichijo, H. (1996). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 280, 109.

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude de la séparation de phases dans les mélanges composites polymères/cristaux liquides de type PDLC. Ces systèmes, qui se présentent, en général, sous forme des films minces constitués d'une dispersion de microgouttelettes de cristal liquide dans une matrice de polymère, sont élaborés par séparation de phases thermiquement TIPS. L'équilibre des diagrammes de phases et des propriétés thermophysique des mélanges polysiloxane avec deux cristaux liquides de type nématique E7 et 5CB a été étudiée. Les diagrammes de phases expérimentaux sont établis par l'utilisation de la microscopie à lumière polarisée (MOP) et de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) qui nous permettent de comprendre l'influence de la nature du cristal liquide sur les propriétés des composites. En effet, comme le E7 est un mélange de différents cristaux liquides, un comportement inhabituel a été rencontré dans le cas des systèmes le contenant puisque la température de transition nématique-isotrope du cristal liquide varie lorsque sa proportion est faible dans le système considéré. Les résultats ont été analysés avec les études des théories de Flory-Huggins pour le mélange isotrope et de la théorie de Maier-Saupe d'ordre nématique.

**Mots clés :** Diagramme de phases, cristal liquide, la théorie de Flory-Huggins, Maier-Saupe, Séparation de phases, Miscibilité, PDLC.

## Abstract

His work focuses on the study of the phases separation in polymer composites mixtures/liquid crystals. These systems, which are generally in the form of thin films consisting of a dispersion of microdroplets of liquid crystal in a polymer matrix, are prepared by phase separation induced by temperature TIPS. Equilibrium phase diagrams and thermophysical properties of mixtures of polysiloxane and two liquid crystal E7 and 5CB are investigated. The experimental phase diagrams are established using polarized optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC), who allow us to understand(include) the influence of the nature of the liquid crystal on the properties of composites. Indeed, as E7 is a mixture of various liquid crystals, an unusual behavior was met in the case of the systems the packaging because the temperature of nématique-isotropic transition of the liquid crystal varies when its proportion is low(weak) in the considered system. The results were analyzed with the predictions of the Flory-Huggins theory of isotropic mixing and the Maier-Saupe theory of nematic order.

**Keywords:** Phase diagrams, Liquid crystal, Flory-Huggins Theory, Maier-Saupe-, Phase separation, Miscibility, PDLC.

## ملخص

هذا العمل يتركز على دراسة حركية انقسام الاطوار في الخلائط المركبة من البوليمر و الكريستال السائل من النوع PDLC. هذه المواد التي تتواجد بصفة عامة علي شكل اغشية رقيقة مركبة من تشتت جزيئات من قياس الميكرو من الكريستال السائل داخل مصفوفة من البوليمر و محضرة عن طريق انقسام الاطوار الناتج عن البلمرة تحدد الضونية بواسطة الحرارة . التوازن في المخططات والخصائص الفيزياء الحرارية للمخاليط قد تمت دراسته على التوالي، (polysiloxane/E7, 5CB). تحدد المخططات البيانية للمرحلة التجريبية باستخدام (DSC) و (POM) ، الذي يتيح لنا ان نفهم تشمل تاثير طبيعة من الكريستال السائل علي خصائص المواد التركيبية و في الواقع E7 هو مزيج من مختلف البلورات السائلة. في هذه الحالة نستنتج سلوك غير عادي بما ان درجة الحرارة تتغير عن الطبيعية. يتم التحليل و المقارنة بين النتائج التجريبية و الدراسات النظرية لفلوري هيقنز للمخاليط موحد الخواص ، ونظرية ماير صوب لتشمل رتب nematic . انه يظهر فرقا واضحا في المخططات بين هاتين الحالتين ويرجع ذلك أساسا إلى وجود قوات مرنة في الشبكة . تمت مناقشة المخططات من حيث درجة الحرارة والوزن الجزيئي للبوليمر في الحالة الخطية وتبعا لدرجة الحرارة ودرجة تشابك الشبكة في الحالة المعقدة.

**الكلمات الرئيسية :** مخطط الطور، بلور سائل، نظرية فلوري هيقنز، ماير صوب، عزل الطبقات، مزيج PDLC.