

UNIVERSITE ABOU-BELKAID - TLEMCCEN



Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat d'Etat Es-Sciences Physiques

(Option : Chimie physique)

Par

Inscrit Sous le N°:
Date le: 09 FEV. 2015
Code: 823

M^{me} Lamia BEDJAOUI
née ALACHAHER

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DES MELANGES DE POLYMERES ET DE CRISTAUX LIQUIDES

Soutenue à Tlemcen le 20/02/2006 devant le jury composé de :

S.A. TALEB BENDIAB	Professeur à UABB de Tlemcen	Président
D. BENACHOUR	Professeur à UFA de Sétif	Examineur
M.H GUERMOUCHE	Professeur à USTHB d'Alger	Examineur
U. MASCHKE	Chargé de Recherche à USTL de Lille	Examineur
A. NEGADI	Professeur à UABB de Tlemcen	Examinatrice
M. BENMOUNA	Professeur à UABB de Tlemcen	Directeur de thèse



Sommaire	1
Introduction générale	5
 Chapitre I : Généralités 	
I- Les cristaux liquides	8
I-1 Définitions	8
I-2 Différents types d'ordre cristal liquide	10
I-3 Propriétés des cristaux liquides	13
<u>I-3a La biréfringence (anisotropie des indices de réfraction)</u>	13
<u>I-3b L'anisotropie diélectrique</u>	15
II- Cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC)	16
II-1 Méthodes d'élaboration des PDLC	16
<u>II-1a La microencapsulation</u>	17
<u>II-1b Procédés induisant une séparation de phases</u>	17
<i>1- Séparation de phases induite par polymérisation PIPS</i>	17
<i>2- Séparation de phases induite thermiquement TIPS</i>	18
<i>3- Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS</i>	18
II-2 Ancrage et configuration de la gouttelette de cristal liquide	19
II-3 Principe de fonctionnement d'une cellule électro-optique	20
II-4 Applications	22
<u>II-4a Les vitrages à opacité contrôlée</u>	22
<u>II-4b Les écrans de visualisation</u>	23
<u>II-4c Les filtres optiques</u>	23
III- Objectifs de notre travail	24
 Chapitre II : Etude théorique des composites polymère/cristal Liquide 	
I- Energies libres	30
II- Le modèle de Maier-Saupe	32
III- Le modèle de Flory-Huggins	36
IV- Le diagramme de phases	39
IV-1 L'effet de la taille du polymère N_2	42



IV-2 L'effet de la taille du cristal liquide N_1	46
IV-3 L'effet du paramètre d'interaction χ	48
V Le cas d'un polymère réticulé	52
V-1 L'énergie libre du mélange polymère réticulé/CL	52
V-2 Binodales des diagramme de phases	55
V-3 Spinodales des diagrammes de phases	59
VI- Conclusions	62
Chapitre III : Elaboration des matériaux PDLC et méthodes de caractérisation	
I- Matériaux	65
I-1 Les cristaux liquides	65
I-2 Les polymères	66
I-3 Elaboration des échantillons	67
II- Méthodes de caractérisation	68
II-1 Caractérisation par Microscopie Optique à lumière Polarisée	68
<u>II-1a Généralités</u>	68
<u>II-1b Détermination de la température de transition</u>	68
II-2 Caractérisation par analyse enthalpique différentielle	72
<u>II-2a Généralités</u>	72
<u>II-2b Principe de fonctionnement</u>	72
<u>II-2c Mesures</u>	74
II-3 Caractérisation par chromatographie	75
<u>II-3a Généralités</u>	75
<u>II-3b Principe de fonctionnement</u>	76
<u>II-3c Analyse qualitative et quantitative</u>	77
Chapitre IV : Etude expérimentale des composites polymère/ cristal liquide	
Partie I	
I- Poly(acrylate de n-butyle)/E7 (PABu/E7)	80



I-1 Analyse microscopique : Diagramme de phases	81
I-2 Etude de la morphologie	84
<u>I-2a Morphologie du mélange</u>	84
<u>I-2b Variation de la taille de la gouttelette et de la limite de solubilité</u>	87
I-3 Caractérisation calorimétrique	88
I-4 Caractérisation chromatographique	90
Partie 2	
II- Polyméthylphénylsiloxane/E7 (PMPS/E7)	96
II-1 Analyse microscopique : Diagramme de phases	96
<u>II-1a Polyméthylphénylsiloxane/5CB</u>	96
<u>II-1b Polyméthylphénylsiloxane/E7</u>	98
II-2 Morphologie du mélange	99
II-3 Analyse calorimétrique	100
II-4 Résultats thermodynamiques du système PMPS/E7	105
<u>II-4a Températures de transition</u>	105
<u>II-4b Enthalpie de la transition nématique-isotrope</u>	109
<u>II-4c Calcul de la capacité calorifique du cristal liquide</u> à la température de la transition vitreuse	111
<u>II-4d Calcul de la fraction de cristal liquide ségréguée</u> à la température de transition nématique-isotrope	112
<u>II-4e Calcul de la fraction de cristal liquide ségréguée</u> à la température de transition vitreuse	114
<u>II-4f Calcul de la capacité calorifique du polymère</u> à la température de la transition vitreuse	116
II-5 Résultats thermodynamiques du système PMPS/5CB	116
<u>II-5a Températures de transition</u>	118
<u>II-5b Enthalpie et la fraction ségréguée du cristal liquide</u> de la transition nématique-isotrope	119
<u>II-5c Enthalpie et la fraction ségréguée du cristal liquide</u> la température de fusion	120
<u>II-5d Capacité calorifique spécifique et la fraction ségréguée</u>	



<u>du cristal liquide à la température vitreuse</u>	121
<u>II-5e Transition vitreuse du polymère et sa capacité calorifique spécifique</u>	122
II-6 Etude de la gouttelette extraite du mélange PMPS/E7	124
<u>II-6a Analyse calorimétrique</u>	124
<u>II-6b Etudes approfondies</u>	125
II-7 Analyse chromatographique	128
Partie 3	
III- Polydiméthylsiloxane/E7 (PDMS/E7)	134
III-1 Analyse microscopique : Diagramme de phases	134
III-2 Analyse calorimétrique	135
III-3 Analyse chromatographique	143
III-4 Etude des mélanges de cristaux liquides modèles	146
IV Conclusions	149
Conclusions générales et perspectives	151
Références	153
Liste des publications	159
Liste des communications	161



INTRODUCTION GENERALE

Les composites polymère/cristal liquide constituent une nouvelle classe de matériaux électro-optiques qui suscite un grand intérêt en raison de leur fort potentiel d'applications dans des domaines variés, allant de l'afficheur à la fenêtre à opacité variable. Leurs atouts reposent principalement sur la présence d'une plus grande résistance face aux chocs et aux distorsions mécaniques, la possibilité de réaliser des dispositifs flexibles avec un mode de fonctionnement ne nécessitant pas l'emploi de polariseurs et d'analyseurs contrairement aux cristaux liquides purs ou aux polymères cristaux liquides. La présence de polariseurs peut réduire jusqu'à cinquante pourcents de l'intensité transmise.

Sur le plan fondamental, de nombreux travaux ont été menés sur ces matériaux connus sous l'abréviation anglaise PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal) et élaborés pour la première fois en 1985 [1]. La plupart des applications sont liées aux réponses électro-optiques [2-7] de ces matériaux, sous l'effet d'un champ externe qui lui-même dépend fortement des paramètres thermophysiques et des propriétés de phases de ces matériaux pour une température et une composition donnée.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail sur l'élaboration des composites PDLC et l'étude de quelques paramètres physiques avec les objectifs suivants :

- Etablir des modèles théoriques pouvant expliquer le comportement des diagrammes de phases de ces matériaux.
- Elaborer des composites PDLC en choisissant différentes matrices de polymères et différents cristaux liquides.
- Comparer le comportement thermophysique des mélanges en déterminant les diagrammes de phases par microscopie optique à lumière polarisée et par calorimétrie.
- Etudier l'influence de la nature du cristal liquide sur les propriétés thermophysiques. En particulier, l'utilisation d'un mélange eutectique de cristaux liquides qui a montré une miscibilité préférentielle de ces derniers



vis-à-vis de la matrice polymère. Ce phénomène a été mis en évidence par l'analyse chromatographique.

Ce travail a été effectué dans le cadre de la collaboration qui existe entre deux laboratoires :

- le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules à l'université Abou-Bakr Belkaïd de Tlemcen.
- le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Il se divise en quatre chapitres :

- le premier chapitre comporte d'abord des généralités sur les matériaux constituant les composites PDLC : les cristaux liquides et les polymères. Un accent particulier est porté sur les propriétés électro-optiques et diélectriques des cristaux liquides. Le principe, les méthodes d'élaboration des matériaux PDLC sont ensuite exposés en donnant leur domaine d'application. Enfin, les objectifs de ce travail sont présentés.
- le deuxième chapitre est consacré à l'étude théorique des mélanges de polymères et de cristaux liquides pour lesquels des diagrammes de phases hypothétiques ont été élaborés. L'influence de l'architecture du polymère sur ces diagrammes de phases est étudiée d'une façon exhaustive.
- dans le troisième chapitre, les matériaux utilisés pour réaliser les films PDLC et la méthode d'élaboration de ces composites sont d'abord présentés. Les dispositifs expérimentaux permettant les caractérisations microscopique, calorimétrique et chromatographique des matériaux sont ensuite détaillées.
- la caractérisation des différents systèmes polymère/CL par différentes méthodes d'analyses ainsi que la discussion des résultats expérimentaux font l'objet du dernier chapitre.



CHAPITRE I

GENERALITES



I- Les cristaux liquides :

L'étude des cristaux liquides a commencé entre 1850 et 1880 avec l'observation de substances étranges, d'origine biologique pour la plupart, présentant plusieurs points de fusion. Leur véritable découverte est toutefois attribuée au botaniste autrichien F. Reinitzer qui fut le premier, en 1888, à reconnaître dans l'état fluide opalescent d'un dérivé du cholestérol un nouvel état de la matière. Le physicien allemand O. Lehmann, concepteur du premier microscope polarisant à platine chauffante, proposa le nom de cristal liquide en 1890 et c'est en 1922 que le Français G. Friedel [8] établit la classification et la nomenclature des phases les plus usuelles : états nématique, smectique et cholestérique.

Très active jusqu'en 1930, la recherche sur les cristaux liquides connut un relatif sommeil jusqu'en 1958 [9, 10]. Le renouveau et l'essor de la discipline à partir de 1960 sont dus à l'apparition de nouveaux cristaux liquides de synthèse, à l'intérêt théorique suscité par leurs propriétés critiques et structurales variées et surtout à leurs applications technologiques parmi lesquelles les plus réussies sont les affichages.

I-1 Définitions :

La physique de base nous enseigne que la matière se présente sous trois états : solide, liquide ou gazeux. Cette classification est en fait incomplète : de nombreuses substances organiques ne présentent pas un changement d'état (ou transition de phase) unique entre le solide et le liquide, mais une série de transitions faisant apparaître des états, dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre le cristal et le liquide. Ces états baptisés cristaux liquides par Lehmann sont dits aussi mésomorphes (du grec : de forme intermédiaire) ou mésophases (figure I-1).

Un cristal se caractérise par un empilement régulier d'unités de base (atomes, ions ou molécules) sur un réseau périodique dans les trois dimensions de l'espace. La définition du motif de base (ou maille) suffit à déterminer la position de tous les atomes, ions ou molécules d'un cristal parfait : les corrélations de position sont dites à longue portée. Dans ce cas là, les molécules sont contraintes à occuper seulement certaines positions : c'est l'ordre positionnel. Ces positions spécifiques contraignent les molécules de s'orienter en fonction des autres : c'est l'ordre orientationnel.



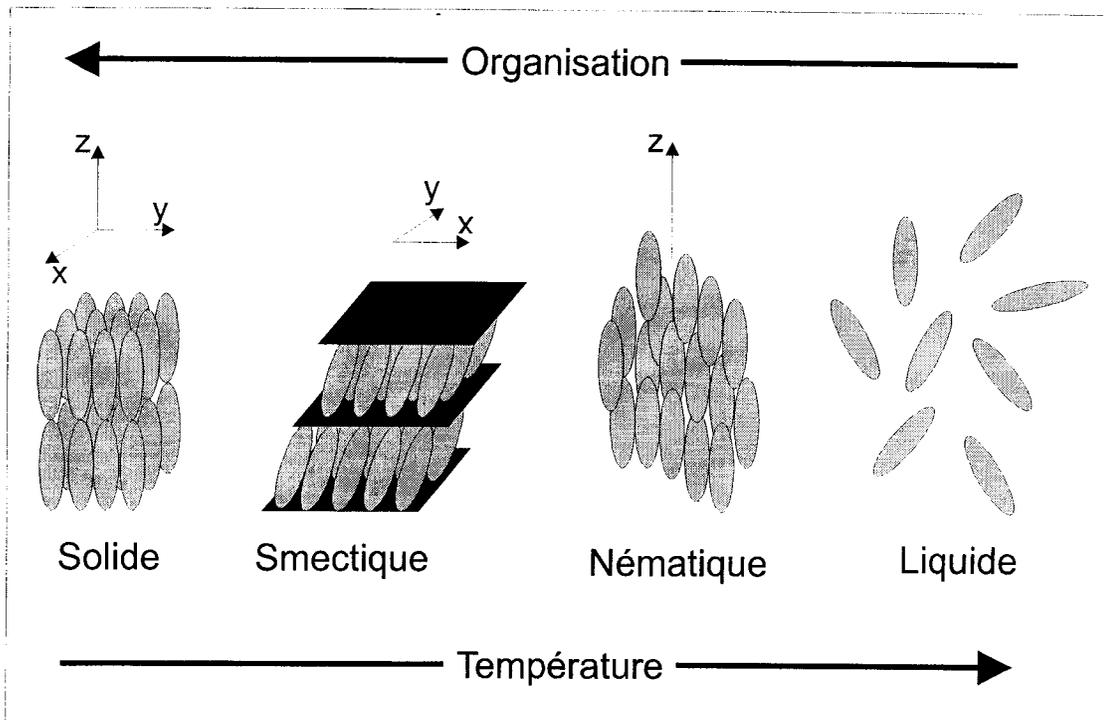


Figure I-1 : Organisation des cristaux liquides dans les principales mésophases.

Lorsque le cristal fond en liquide, les deux ordres disparaissent. Les molécules bougent et perdent leur position aléatoirement. Lorsque le solide « fond » en cristal liquide, l'ordre positionnel est perdu mais l'ordre orientationnel peut rester. Les molécules sont alors libres de bouger presque comme dans un liquide, mais elles tendent à conserver une certaine orientation.

Le cristal liquide est dit thermotrope, lorsque les transitions de phases sont induites par des variations de température. Si les changements d'état sont contrôlés par la dilution par un solvant, le cristal liquide est qualifié de lyotrope [11-15].

Le plus souvent, les molécules conduisant à la formation de mésophases sont de type calamitique. Elles doivent être de forme allongée et constituées d'un cœur rigide contenant généralement un ou plusieurs noyaux aromatiques comportant aux extrémités une ou deux chaînes flexibles.

La structure la plus courante des molécules qui possèdent cette propriété de s'organiser les unes avec les autres est du type bâtonnet. Le cristal liquide 5CB, le 4-cyano-4'-n-pentylbiphényle, représenté dans la figure I-2, est un exemple.



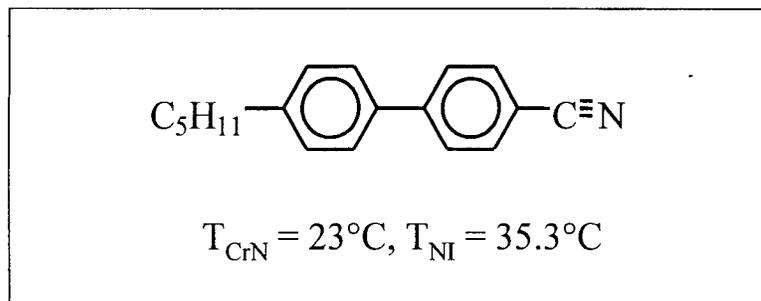


Figure I-2 : Structure chimique du 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényl (5CB)

I-2 Différents types d'ordre d'un cristal liquide :

A ce jour, les cristaux liquides de type calamitique utilisés le plus souvent dans les PDLC peuvent présenter [16-18], les phases nématique (N) et smectique (S) dans le cas des molécules achirales, et les phases cholestérique (N*) et smectique C torsadée (S_C*) dans le cas des molécules chirales.

La représentation schématique des structures de phases est sur la figure I-1.

La phase nématique (N): cette phase est fluide, mais les molécules s'alignent parallèlement, même si elles se déplacent aléatoirement. Un ordre orientationnel est observé mais pas d'ordre positionnel. Elle possède un paramètre d'ordre de type quadripolaire. C'est la phase utilisée pour les dispositifs d'affichage.

La phase smectique (S): en plus de la présence de l'ordre orientationnel, il a aussi l'ordre positionnel à longue distance, défini par une structure lamellaire dont les couches de molécules sont parallèles et espacées régulièrement entre elles. Il existe plusieurs phases qui se distinguent les unes des autres par des arrangements différents des molécules, en particulier les molécules en forme de bâtonnets ; nous citerons les deux des principales phases smectiques les S_A et les S_C. Ainsi dans la phase smectique A, les molécules s'arrangent dans des couches fluides qui peuvent glisser visqueusement les unes sur les autres. Les molécules sont en moyenne normales aux couches. L'épaisseur des couches peut varier suivant les matériaux et la température.

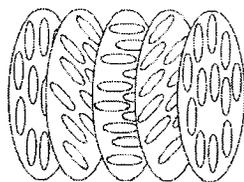
Dans la phase smectique C, les molécules sont inclinées par rapport à la normale aux couches. Comme dans la phase A, les couches fluides glissent visqueusement les unes sur les autres. Cette phase est optiquement biaxe. Il existe d'autres phases d'ordre



hexatique dans lesquelles les molécules normales aux couches sont disposées localement aux nœuds d'un réseau hexagonal. Restent enfin les smectiques cristallins, par définition mieux ordonnés que les smectiques hexatiques. Dans ces systèmes, les molécules sont disposées aux nœuds d'un réseau tridimensionnel avec un ordre de position à grande distance.

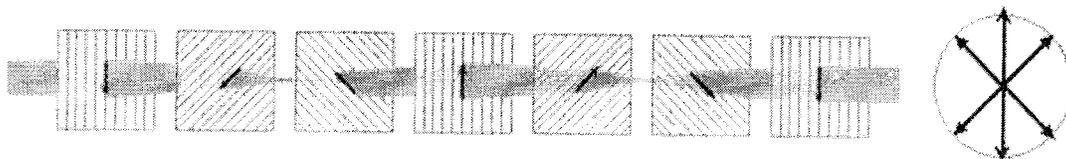
L'insertion de molécules chirales peut fournir d'autres mésophases comme :

La phase cholestérique (N^*): par analogie à la phase nématique. Elle a une structure torse dont l'axe hélicoïdal est perpendiculaire à la direction locale d'allongement des molécules. Cet effet de rotation présent dans les cristaux cholestériques produit des propriétés optiques intéressantes, dues d'une part, au pouvoir rotatoire, mais aussi à la réflexion (voir schéma ci dessous).



Phase cholestérique

La phase smectique C chirale S_C^* : présente les mêmes caractéristiques structurales que la phase S_C associées ainsi à une structure hélicoïdale. L'axe de l'hélice est perpendiculaire aux couches et fait un angle constant θ avec la direction locale d'alignement des molécules comme le montre le schéma ci-dessous.

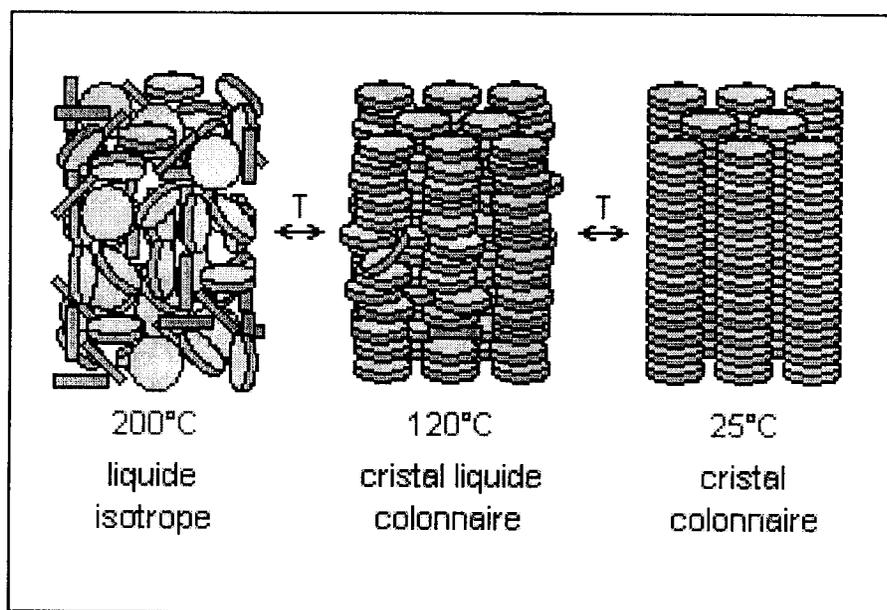


Représentation schématique de S_C^* (gauche) et une vue de la même phase le long de l'axe (droite).



Cette phase a la propriété d'être ferroélectrique, ce qui lui confère des propriétés intéressantes pour les applications.

La phase colonnaire: dans ces phases, découvertes en 1977 par l'équipe de Chandrasekhar en Inde [19], les molécules en forme de disques [20, 21] s'empilent dans des colonnes « infiniment longues » qui peuvent glisser les unes sur les autres. La première molécule discoïde qui donna une phase colonnaire est un dérivé hexa-substitué du benzène. Les molécules peuvent être perpendiculaires ou inclinées d'un angle quelconque par rapport à l'axe des colonnes. En toute rigueur, l'ordre de position des molécules est à courte portée le long d'une colonne. Toutefois il existe des cas où l'empilement est très régulier : on parle alors de phases « ordonnées » par opposition aux phases dites « désordonnée » où la distance entre molécules dans une colonne fluctue fortement.



Organisation colonnaire des molécules discoïdes en fonction de la température.

Par contre, les colonnes s'arrangent parallèlement entre elles en formant un réseau bidimensionnel qui peut être hexagonal, rectangle ou oblique. De ce point de vue, les phases colonnaires sont des cristaux à deux dimensions.



Une autre classe de mésophases thermotropes est obtenue lorsqu'un grand nombre de motifs mésogènes est relié par une chaîne polymère. Les polymères cristaux liquides [22, 23] peuvent être à chaîne principale ou latérale, en peigne ou en haltère. Une réticulation des chaînes polymères conduit aux élastomères cristaux liquides. Ces matériaux allient les propriétés mésomorphes du motif aux propriétés viscoélastiques du squelette polymère. Ces polymères cristaux liquides peuvent être utilisés comme phase stationnaire pour les colonnes chromatographiques [24].

Cependant, depuis 1996 d'autres types de cristaux liquides comme les molécules à deux branches ou en forme de boomerang ou de banane [25] génèrent plutôt des mésophases différentes dénommées phases « banane » avec une nouvelle nomenclature de B1 à B7.

I-3 Propriétés des cristaux liquides :

Les cristaux liquides ont une géométrie et une nature particulière, les mésophases présentent des propriétés physiques anisotropes qui sont évaluées par les grandeurs caractéristiques décrites dans la suite. Seul le cas de la phase nématique est considéré ici. La tendance des molécules de cristal liquide de se diriger le long du directeur mène à une condition connue sous le nom d'anisotropie. Ce terme signifie que les propriétés d'un matériel dépendent de la direction dans laquelle elles sont mesurées. La nature anisotrope des cristaux liquides est responsable des propriétés optiques exploitées dans une variété d'applications.

I-3a La biréfringence (anisotropie des indices de réfraction) :

Les cristaux liquides s'avèrent biréfringents, en raison de leur anisotropie, ils montrent une double réfraction (deux indices de réfraction). La lumière polarisée parallèle au directeur a un indice de réfraction différent de la lumière polarisée perpendiculaire au directeur.

Ainsi, quand la lumière traverse un matériel biréfringent, tel un cristal liquide nématique, elle est divisée en deux composantes, une rapide (l'axe ordinaire) et une autre lente (l'axe extraordinaire). Puisque les deux composantes traversent à différentes vitesses, les ondes sont déphasées. Quand les rayons sont recombinaés pendant qu'ils sortent du matériel biréfringent, l'état de polarisation a changé en raison



de cette différence de phase. La biréfringence d'un matériel est définie par la différence, Δn , dans les indices de réfraction des axes ordinaire et extraordinaire. Pour être plus quantitatif, l'indice de réfraction d'un matériau est défini comme étant le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et celle dans le matériau. Dans ce cas, on a $n_e = c/V_{\parallel}$ et $n_o = c/V_{\perp}$ pour les vitesses de la lumière perpendiculaire et parallèle au directeur. Généralement une onde incidente à une direction arbitraire est relative au directeur dans un cristal liquide, sauf que Δn varie de 0 aux valeurs maximales, dépendant de la direction du chemin optique. La condition $n_e > n_o$ décrit un matériau positif et uniaxial, les cristaux liquides nématiques font partie de cette catégorie. Pour des cristaux liquides nématiques, n_o est approximativement 1.5 et la différence Δn est dans l'intervalle compris entre 0.05 et 0.5.

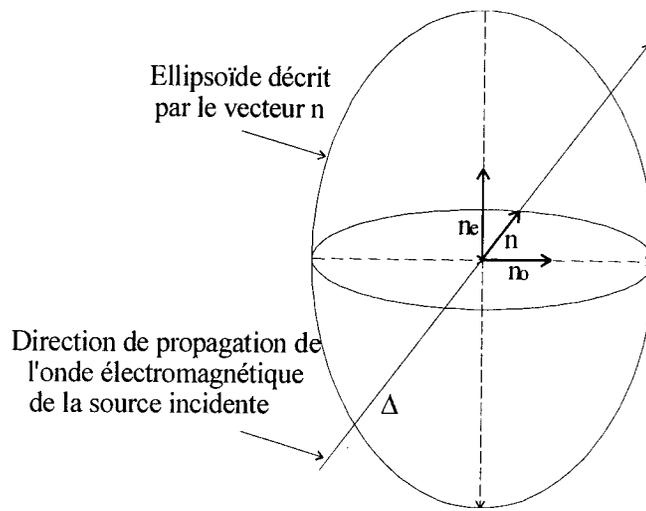


Figure I-3 : Modèle de l'indice de réfraction moyen n d'une gouttelette de cristaux liquides.

Considérons maintenant une gouttelette de cristal liquide nématique orientée suivant le vecteur directeur n . La biréfringence Δn de la mésophase est définie sur la figure I-3. Cette figure schématise les indices de réfraction d'une gouttelette de cristal liquide nématique vu par l'onde lumineuse Δ qui est inclinée d'un angle α de la gouttelette. La valeur de n [2, 25] est donnée par :

$$n_{\alpha} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \sin^2 \alpha + n_o^2 \cos^2 \alpha}}$$



Une variation typique [26] des valeurs de n_e et n_o avec la température est représentée sur la figure I-4 où Δn est positive ou nulle. La valeur de la biréfringence pour la plupart des molécules de type cyanobiphényle dans l'état nématique est comprise entre 0,05 et 0,3.

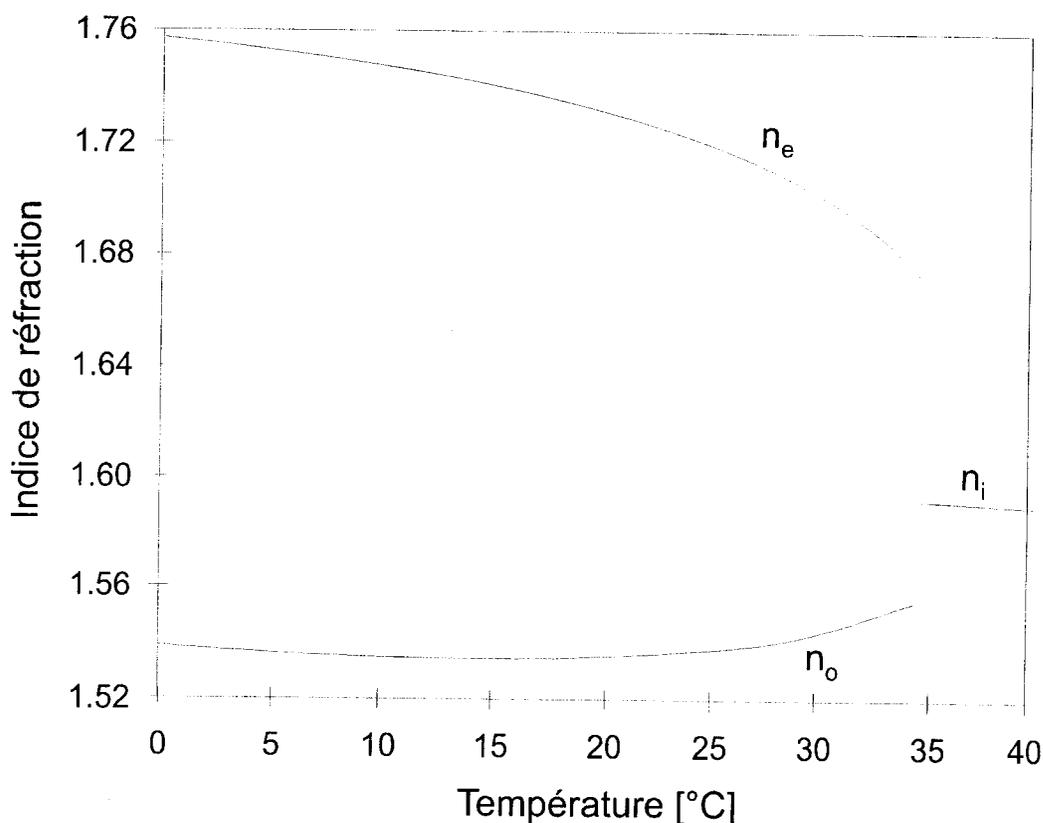


Figure I-4 : Dépendance des indices de réfraction n_e et n_o pour le cristal liquide 5CB avec la température ($\lambda = 589 \text{ nm}$).

I-3b L'anisotropie diélectrique :

L'anisotropie diélectrique [27] caractérise la propriété intrinsèque d'une molécule lui permettant de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique. On la note $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ où ε_{\parallel} et ε_{\perp} sont les constantes diélectriques mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe principal du cristal liquide nématique. Quand $\Delta\varepsilon$ est positive, les molécules s'orientent parallèlement à la direction du champ appliqué et, quand elle est négative, elles s'orientent de façon perpendiculaire au champ. ε_{\parallel} est en général indépendant de la fréquence du champ électrique, contrairement à ε_{\perp} .

Ce type de comportement peut en particulier être utilisé dans des applications spécifiques aux composites polymères-cristaux liquides.

II- Cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLC) :

Le mélange d'un composé de haut poids moléculaire (polymère) avec un composé de bas poids moléculaire (cristal liquide) peut conduire à un système, qui chimiquement est soit homogène, soit hétérogène. Dans le second cas, il y'aura une séparation de phases ; ce comportement particulier, appelé démixtion, est utilisé pour la réalisation des composites polymères-cristaux liquides. Cela se traduit par l'existence d'une phase macromoléculaire continue dans laquelle le cristal liquide est dispersé sous forme de gouttelettes. De la taille de ces dernières, dépendra la capacité du matériau à diffuser la lumière ; les inclusions dont la taille est comprise entre 0.3 et 10 μm ont conduit à des composites d'opacité optimale pour le visible. Actuellement les phases nématiques, cholestérique et smectique C ferroélectrique sont les plus utilisées.

Les deux grandes familles de polymères, à savoir les thermoplastiques et les thermodurcissables, sont utilisables pour l'élaboration de composites polymères-cristaux liquides.

Dans le but d'obtenir une phase cristal liquide ségréguée, stable sur une plage de température importante, des mélanges avec divers composés purs ont été réalisés ou commercialisés. Pour la plupart, ils présentent une phase nématique utilisable sur un large domaine de température [36-38].

Les sections suivantes expliquent les techniques employées pour les fabriquer ainsi que le principe de fonctionnement des dispositifs de PDLC.

II-1 Méthodes d'élaboration des PDLC :

Les dispersions de cristal liquide dans une matrice polymère peuvent être obtenues par microencapsulation ou par des procédés induisant une séparation de phases [39]. Ce dernier processus est la méthode la plus utilisée pour la fabrication des PDLC. Chaque méthode produit des composites avec différentes propriétés et caractéristiques.

Parmi les facteurs influençant les propriétés du matériel PDLC, la taille et la morphologie de la gouttelette, le choix du cristal liquide et du polymère et les taux de



refroidissement et de chauffage dans la production sont fonction, de leurs méthodes de préparation.

II-1a La microencapsulation :

La microencapsulation [40-42] qui est la méthode la plus ancienne, consiste à disperser un cristal liquide dans l'eau contenant le polymère hydrophile. L'émulsion est ensuite étalée sur une surface transparente et séchée. Le composé, obtenu après évaporation de l'eau, présente une grande polydispersité au niveau de la taille des inclusions du cristal liquide, il n'est pas rare d'observer jusqu'à l'interconnexion de plusieurs gouttelettes [16, 17].

Le gros avantage de cette méthode est la faible dissolution du CL dans la matrice et son application simple aux grandes surfaces rigides ou souples comme la fabrication de grandes enseignes lumineuses. Cette technique conduit à une forme de gouttelettes aplaties non uniformes qui peut réduire de manière conséquente les performances électro-optiques. Une nouvelle voie de formulation de ces systèmes consiste à utiliser des émulsions non aqueuses de cristaux liquides stabilisées par de nouveaux tensioactifs [43]. Ainsi, la réalisation des émulsions de taille contrôlée serait possible et permettrait de mieux contrôler la formulation et la morphologie des PDLC.

II-1b Procédés induisant une séparation de phases :

Contrairement à la préparation par émulsion, la méthode par séparation de phases [2] a comme point de départ un mélange initialement homogène du cristal liquide avec un polymère ou un monomère. La préparation peut être induite soit par polymérisation [44, 45], par refroidissement [46] ou par évaporation de solvant [47].

1- Séparation de phases induite par polymérisation (PIPS):

C'est la technique la plus utilisée pour former les composites polymères/cristaux liquides. Elle consiste à réaliser un mélange homogène entre le cristal liquide et un prépolymère (monomère et/ou oligomère) et à amorcer, dans le cas d'une polyaddition, la polymérisation pendant laquelle la solubilité du cristal liquide dans le polymère diminue. Dans ce cas, la morphologie obtenue dépend de la température de traitement qui affecte aussi bien la vitesse de polymérisation que le taux de diffusion et



la solubilité du cristal liquide dans le polymère. La réaction de polymérisation peut être induite thermiquement (polymérisation radicalaire, polycondensation), photochimiquement (sous rayonnement ultraviolet ou lumière visible avec un photoamorceur) ou par bombardement électronique [48].

L'architecture de la matrice polymère obtenue peut être variée : l'utilisation de monomères mono-, di- ou poly-fonctionnels conduit à un polymère linéaire, ramifié ou un réseau tridimensionnel plus ou moins dense. Pour une teneur faible en monomère, on peut obtenir une phase continue de cristal liquide dans laquelle le polymère est dispersé. Ces systèmes sont appelés gels. Si le monomère est mésogène, les gels peuvent être anisotropes [49, 50].

2- Séparation de phases induite thermiquement (TIPS) :

Cette méthode est utilisée le plus souvent pour les cristaux liquides qui sont miscibles avec les polymères thermoplastiques uniquement à haute température. Les polymères doivent nécessairement posséder une température de fusion en dessous de la température de leur décomposition. La solution isotrope des deux constituants est obtenue cette fois-ci par chauffage. Le refroidissement du mélange homogène conduit alors à la séparation de phases entre le polymère et le cristal liquide sous forme de gouttes. Les paramètres régissant le processus TIPS sont la cinétique de refroidissement et les concentrations en polymère et en cristal liquide. Généralement, plus la vitesse de refroidissement est grande, plus la taille des inclusions de cristal liquide est petite [51].

3-Séparation de phases induite par évaporation de solvant (SIPS) :

A partir d'un mélange homogène ternaire solvant organique évaporable/polymère thermoplastique/cristal liquide, où le cristal liquide et le polymère sont solubles dans le solvant commun, mais pas solubles entre eux, le solvant est évaporé et ainsi la séparation du cristal liquide est obtenue.

La bonne maîtrise de la vitesse d'évaporation est difficile à obtenir et les couples solvants/polymères/cristaux liquides relativement difficiles à trouver. Il a été montré qu'une vitesse d'évaporation plus élevée conduisait à une taille de gouttelettes plus petite [52]. Plus tard, dans une étude électro-optique, B. K. Kim et al [53] confirment



cette observation. La méthode SIPS donne une morphologie des matériaux PDLC qui ne correspond pas forcément à celle de l'état d'équilibre thermodynamique.

II-2 Ancrage et configuration de la gouttelette de cristal liquide :

La nature de la matrice polymère influence non seulement la taille des gouttes du cristal liquide, mais également l'organisation interne de la goutte. Cette dernière peut être observée et étudiée à l'aide de la microscopie polarisante [54], par diffusion de la lumière [55], par micro-spectroscopie infrarouge [56, 57] ou bien par résonance magnétique nucléaire [58] sur de grosses gouttes nématiques sphériques. A l'échelle de la goutte, les molécules de CL s'absorbent avec une orientation à l'interface avec la matrice polymère qui exerce des forces de rappel. C'est ce qu'on appelle l'ancrage.

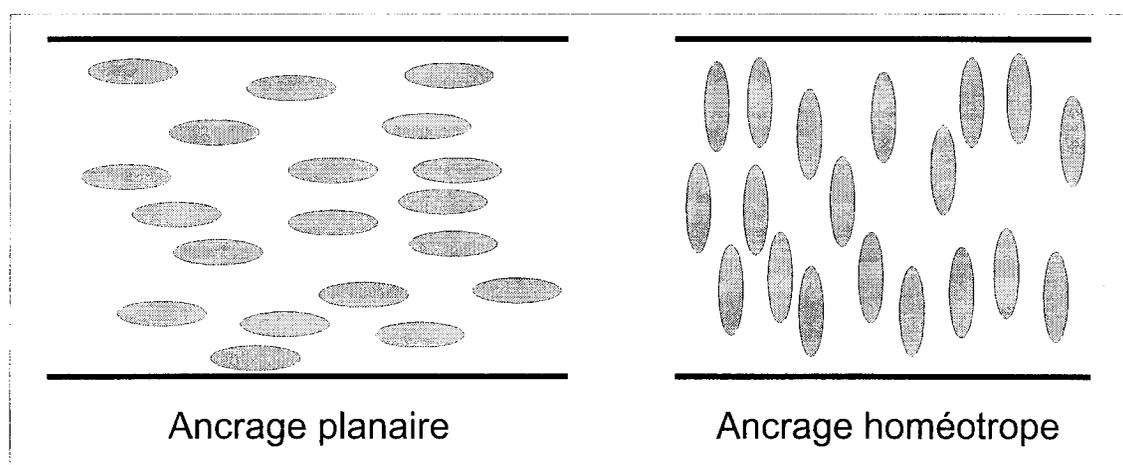


Figure I-5 : Deux types d'ancrage à l'interface entre le polymère et les cristaux liquides.

Deux types d'ancrage représentés sur la figure I-5 sont définis :

L'ancrage planaire : les molécules à l'interface sont parallèles à la surface de la goutte.

L'ancrage homéotrope : où l'axe des molécules de CL ancrées est perpendiculaire à la surface de la goutte.

De plus, l'ordre de la mésophase est conservé par des forces élastiques qui existent entre les molécules de CL. Le cristal liquide va adopter une configuration ayant une énergie minimale entre les forces élastiques et les forces de rappel présentes à l'interface.

La figure I-6 montre quelques exemples de configurations pour une goutte sphérique

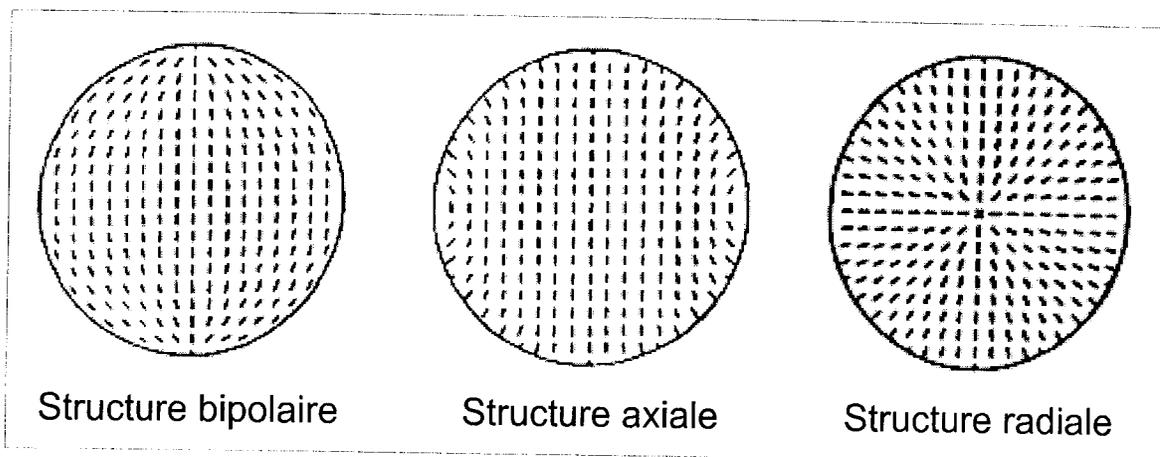


Figure I-6: Quelques exemples de configurations pour une goutte de cristaux liquides.

de cristal liquide. La texture bipolaire, qui est la plus fréquente, est généralement rencontrée pour un ancrage planaire. Lorsque l'ancrage est homéotrope, on observe d'autres textures, comme les structures radiale et axiale.

L'observation d'une configuration parmi celles qui ont été présentées dépend, entre autres, de la nature du cristal liquide, la température et la forme ou la taille des domaines ségrégués. Il est possible de transformer une configuration en une autre par l'application d'un champ suffisamment élevé [59].

II-3 Principe de fonctionnement d'une cellule électro-optique :

Les principales perspectives d'application pour les composites polymères/cristaux liquides sont basées sur leur fonctionnalité électro-optique. Elle consiste à contrôler à l'aide d'un champ électrique ou magnétique, l'opacité de films réalisés à partir de ces matériaux biphasiques. La figure I-7 montre le type de fonctionnement « mode normal » d'une cellule électro-optique PDLC.

Un composite polymère/CL est souvent constitué d'une dispersion de gouttelettes de cristal liquide (de l'ordre du micromètre à quelques dizaines de micromètres) dans une matrice polymère amorphe. Ce système est mis en sandwich entre deux électrodes transparentes électriquement conductrices.

En absence de champ électrique (état OFF) chaque gouttelette de cristal liquide possède un directeur nématique différent (organisation axiale ou bipolaire). A cause de :

- ✓ La différence d'indice de réfraction effectif des gouttelettes et de la matrice polymère,
 - ✓ La taille des gouttelettes égale à la longueur d'onde de la lumière incidente,
 - ✓ La densité volumique des gouttelettes causant des diffusions multiples,
 - ✓ Et/ou l'épaisseur de la cellule,
 - ✓ La biréfringence des molécules cristal liquide,
 - ✓ L'anisotropie diélectrique positive des molécules de cristal liquide,
- la lumière incidente est diffusée et l'échantillon apparaît opaque.

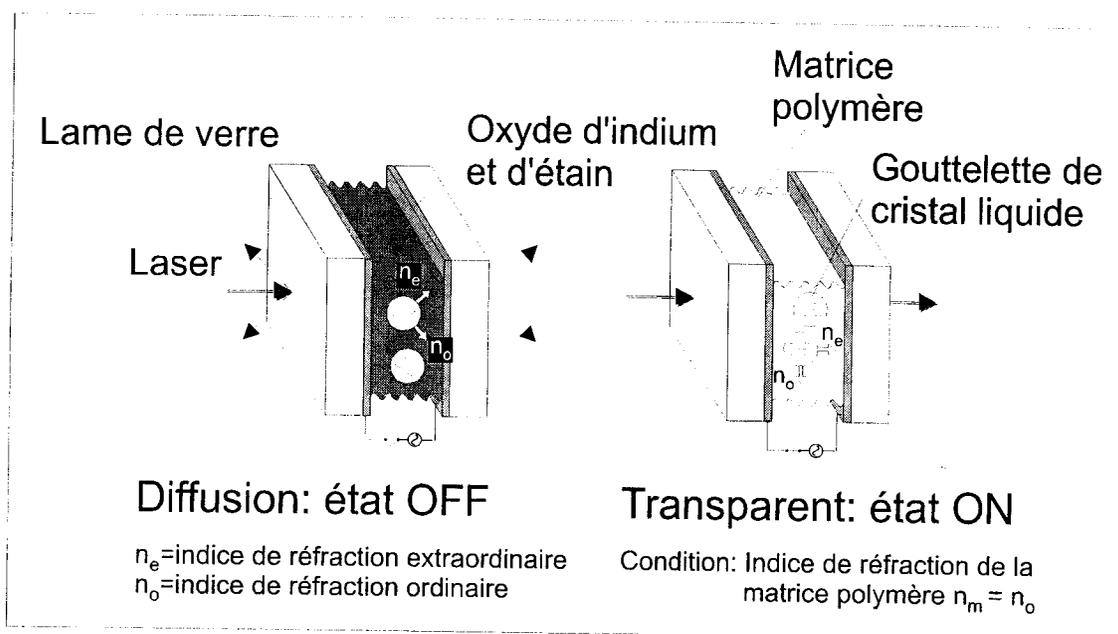


Figure I-7: Représentation schématique d'un film composite polymère/cristal liquide nématique à l'état OFF et à l'état ON [60, 61].

En appliquant un champ électrique suffisamment élevé (état ON), les molécules de cristal liquide vont s'aligner parallèlement à ce champ (si leur anisotropie diélectrique est positive) et si l'indice de réfraction de la matrice polymère et de cristal liquide sont très proches ($n_m \cong n_o$) le matériau est alors optiquement homogène pour une lumière traversant perpendiculairement l'échantillon. Il apparaît transparent pour un observateur face à l'échantillon. Cette transparence persiste pour un observateur dont



le regard fait un angle α de quelques degrés avec la normale. Par contre pour un observateur dont le regard fait un angle α plus important (par exemple de 45°) par rapport à la normale de l'échantillon, on peut avoir un désaccord entre l'indice du polymère n_m et l'indice n_0 et l'échantillon peut alors apparaître « flou ».

Lorsque le champ électrique est supprimé, l'échantillon repasse dans un état opaque. Comme les domaines cristaux liquides ne sont pas parfaitement sphériques mais plutôt allongés, le retour des molécules dans une configuration énergétiquement plus stable est spontané. Cet état stable correspond à un équilibre entre les forces de rappel exercées par les molécules ancrées à l'interface cristal liquide/polymère et couple élastique du cristal liquide.

II-4 Applications :

Un engouement important s'est développé à partir de 1985 pour ces nouveaux matériaux qui combinent les propriétés mécaniques du polymère (flexibilité, force) et les propriétés électro-optiques particulières des cristaux liquides (une large anisotropie électrique et optique). En effet, l'absence de polariseurs, qui offre une transmittance importante sous champ électrique, la mise en forme relativement aisée et les temps de réponse très courts entre l'état diffusant et l'état transparent, ont très rapidement abouti à la réalisation de systèmes électro-optiques comme les vitrages à opacité contrôlée et les écrans de visualisation ou encore des filtres optiques.

II-4a Les vitrages à opacité contrôlée :

Cette application est basée sur le basculement entre les deux états optiques (opaque, transparent) par application d'un champ électrique. En fonction de l'utilisation souhaitée, le mode de fonctionnement du composé est choisi. Par exemple, dans le cas des stores extérieurs ou de partition de bureau, le mode normal est préféré. Par application d'un champ électrique, la fenêtre passe d'un état opaque à un état transparent. Certains produits comme les pare-brises nécessitent un fonctionnement en mode inverse. Le PDLC est constitué le plus souvent d'un gel anisotrope en solution dans un CL dont le principe de fonctionnement a été expliqué antérieurement. La surface de tels vitrages est importante et impose certaines contraintes qui sont un angle



de vue important et une miscibilité faible du cristal liquide avec la matrice polymère afin de réduire le coût de la fabrication.

Saint-Gobain distribue en Europe sous SGC Priva-LITE le premier vitrage de ce type.

II-4b Les écrans de visualisation :

Ce type d'écran [62] utilise la technologie des matrices actives : les pixels de la cellule sont commutés ligne par ligne par des transistors silicium qui ne permettent pas de délivrer des tensions supérieures à 10 volts. Donc la tension d'adressage doit être dans cet ordre de grandeur, c'est à dire très faible. D'autres contraintes sont la cadence vidéo qui exige des temps de réponse très courts (<50 ms), les niveaux de teintes qui demandent une hystérésis très faible et le contraste important. Enfin toutes ces propriétés doivent être constantes dans un large domaine de température autour de 20°C.

Les écrans de visualisation actuels utilisent les nématiques en hélice (cholestériques) qui nécessitent un traitement de la surface des électrodes et l'emploi de polariseurs. La commercialisation à grande échelle de ces composites est possible, mais nécessite encore l'amélioration de l'angle de vue et la diminution de la quantité de CL utilisée.

II-4c Les filtres optiques:

Ce type de composant peut avoir un grand intérêt dans le domaine des composants et des systèmes de télécommunications optiques puisque la mise en œuvre du multiplexeur actif à insertion/extraction de longueur permet de mélanger les fonctions de commutation et de filtrage dans le même composant en réalisant directement un filtre à coefficient d'extinction contrôlable et à longueur d'onde fixe. Ces systèmes nécessitent en particulier, l'utilisation de matériaux composites de type cristaux liquides nano-gouttes dispersées dans la matrice polymère (variation d'indice importante, un temps de réponse de quelques centaines de μ s) qui permettra d'obtenir une lame de phase ou un réseau contrôlable par l'application d'une tension électrique et qui seront par la suite insérés dans une structure de type miroir de Bragg en espace libre. Ces matériaux permettront de réaliser un multiplexeur à insertion/extraction de longueur d'onde à large bande spectrale.



THOMSON-CSF / LCR , ALCATEL CIT / Research and Innovation, A.T.I. Optique, le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire (CNRS/Université de Lille) et THALES ANGENIEUX sont actuellement partenaires pour la mise en oeuvre de ce projet.

D'autres applications nécessitent l'utilisation des holo-PDLC qui se différencient des PDLC par une structure stratifiée de domaines riches et pauvres en cristal liquide.

En choisissant convenablement les matériaux pour que l'indice de réfraction du polymère soit égal à l'indice ordinaire du cristal liquide, nous pouvons effacer totalement l'hologramme en appliquant un champ électrique. Les applications potentielles sont : les réseaux de Bragg commutables (en transmission ou réflexion), les commutateurs optiques, défecteurs variables, miroirs holographiques chirpés reconfigurables utilisés en tant qu'élément actif dans l'égaliseur de spectre [63, 64].

Les propriétés recherchées pour un film PDLC sont bien sûr une grande résolution optique, un bon contraste, et une excellente transmission à l'état «ON», mais avec de faibles voltages, de faibles consommation de courant, des temps de réponse très courts, une résistance mécanique du film correcte, une bonne tenue au vieillissement, une élaboration facile, un processus simple et enfin un coût réduit. La prise en compte de ces exigences nécessite le contrôle de certains paramètres en liaison avec la conception des composites, à savoir les indices de réfraction et la morphologie des gouttelettes. L'indice de réfraction de la matrice macromoléculaire doit être voisin de l'indice ordinaire du cristal liquide, afin d'obtenir une transmittance maximale sous champ. La morphologie et la taille des inclusions sont quant à elles fonction de l'élaboration du composite, et plus particulièrement de la cinétique de séparation de phases. Une cinétique mal contrôlée pourra entraîner notamment une polydispersité importante de la taille des gouttelettes, qui altère les performances électro-optiques des composites.

III- Objectifs de notre travail :

Sur le plan fondamental, de nombreux travaux ont été menés sur les matériaux PDLC [65, 66]. Les propriétés thermodynamiques et thermophysiques ont fait l'objet d'un grand nombre de publications [67-74]. De nombreux paramètres influencent ces propriétés aussi bien à l'état isotrope que dans les différents états anisotropes du cristal liquide. Il est important de connaître le diagramme de phases en fonction de la



composition et de la température. Un intérêt particulier est attaché à la détermination précise des températures de transition de phases et des changements de textures.

La méthode de préparation des films PDLC, la nature chimique du mélange initial et l'architecture du polymère ont un effet crucial sur la forme, la taille, la densité et la distribution des gouttelettes dans la matrice polymère.

La cinétique de séparation de phases est aussi une étape importante pour l'amélioration de la performance des films PDLC dans les différentes applications vu que les paramètres électro-optiques peuvent être contrôlés par la morphologie.

Dans l'élaboration de ces films PDLC, un mélange eutectique de cristaux liquides est le plus souvent utilisé. C'est le cas du cristal liquide E7 par exemple, qui est un mélange de quatre cristaux liquides. Il montre une température de transition vitreuse à -62°C

et une température de transition nématique-isotrope à 61°C . Dans cet intervalle de température, aucune autre transition n'est observée. Dans la plupart des cas reportés par nous [75, 76] et par d'autres groupes [77, 78], ces températures de transition sont légèrement modifiées en présence de polymère [79-82]. Une explication est donnée en évoquant le phénomène de solubilité préférentielle des constituants du E7 vis-à-vis du polymère sous certaines conditions. Ce sera l'une des motivations de notre étude.

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



gouttelette du CL. Rappelons que le 5CT pur montre une température de transition nématique-isotrope assez élevée ($T_{NI} = 240^{\circ}\text{C}$) qui peut expliquer l'augmentation de la T_{NI} dans les gouttelettes du CL bien qu'il soit en faible proportion dans la composition du E7. La variation de la T_{NI} peut être détectée expérimentalement par la microscopie optique à lumière polarisée (POM), la calorimétrie (DSC), et la diffusion de la lumière (LS).

Nwabunma et Kyu [80] ont étudié le diagramme de phases du mélange NOA65 non irradié avec un mélange eutectique de cristaux liquides E44 similaire au E7 et ils l'ont comparé aux résultats obtenus avec le mélange contenant un CL seul K21 (ou 7CB) au lieu du E44 [83, 84]. Les analyses de la morphologie par POM et LS statique ont montré que la distribution de la taille des gouttelettes est bimodale dans le cas de E44 alors que cette distribution est uniforme pour le K21. Une pareille observation peut être expliquée par une miscibilité préférentielle des composants de E44 vis-à-vis du polymère. Dans ce cas, une variation de la température de transition nématique-isotrope est prévue pour le système NOA non irradié/E44. Le diagramme de phases reporté dans la référence [80] décrit seulement la courbe de coexistence mais aucune analyse de $(N+I_2)/(I_1+I_2)$ transition nématique-isotrope n'a été présentée. Bouchaour et al [81] ont réalisé un diagramme de phases pour le système poly(n-butylacrylate) (PABu)/E7 où son comportement ainsi que sa morphologie ont été étudiés sur un large domaine d'intervalle de température et de composition.

Sur ce diagramme de phases, une région de coexistence de deux phases a été observée à une température plus élevée que la T_{NI} de E7 pur en ajoutant du polymère au CL comme le montre la figure 1 de la référence [81]. L'augmentation de la T_{NI} en fonction de la concentration du polymère est par exemple de 10°C à 40% mass. CL si elle est comparée à la T_{NI} de E7 pur. En particulier, l'analyse de ces résultats expérimentaux en combinant les modèles de Flory-Huggins pour le mélange isotrope et de Maier-Saupe pour l'ordre nématique n'ont pas fourni des résultats cohérents.

En l'occurrence, le phénomène de miscibilité préférentielle est présent encore une fois pour ce système. Sa mise en évidence n'a pu être obtenue expérimentalement en utilisant la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) que récemment [85]. De plus amples détails seront donnés dans le chapitre IV.



Gogibus et al [82, 86, 87] ont étudié la morphologie et le comportement des diagrammes de phases de deux variétés de systèmes polysiloxanes linéaires et deux CLs de bas poids moléculaire. En particulier, ils ont considéré le poly(diméthylsiloxane) (PDMS) [86, 87] et le polyméthylphénylsiloxane (PMPS) [82] et deux CLs 5CB et E7. Une tendance similaire que dans le cas du système PABu/E7 a été observée sur la figure 3 de la référence [82] du système PMPS/E7. Cette figure montre que la température de la transition de la région nématique-isotrope vers la région isotrope-isotrope dévie de la température de transition du CL pur. Cet effet est plus prononcé que dans le cas du système PABu/E7. Une augmentation de 20°C est notée en présence de 80% mass. PMPS qui est attribuée à une solubilité préférentielle de E7 mais n'a jamais été soulevée au préalable dans le cas des polysiloxanes. Cependant le système PMPS/5CB ne montre pas le même comportement bien que le polymère soit caractérisé par la même masse molaire [82]. En effet, la température de transition nématique-isotrope du CL reste constante le long du diagramme de phases et égale à 35°C indiquant ainsi l'influence de la nature du CL utilisé.

Notre travail expérimental porte tout d'abord sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites constitués, pour la partie polymère d'une part, d'un polyacrylate et d'autre part d'un polysiloxane mélangé avec un cristal liquide simple 5CB ou un mélange commercial E7.

Jusque là les polymères linéaires le plus souvent utilisés sont les polystyrènes [88], les polycarbonates [89] et les polyacrylates. Ces derniers sont devenus courants dans l'utilisation dû à un bon contrôle de leur cinétique d'irradiation et aussi leur indice de réfraction proche de celui du CL. En revanche, ces systèmes se sont avérés suffisamment miscible avec le CL. En effet, il a été montré que ce dernier dissous dans le polymère modifie son indice de réfraction et diminue sa température de transition vitreuse. Aussi l'utilisation d'un mélange eutectique de CLs lors de l'élaboration de ces films, peut altérer ses caractéristiques. Ainsi la température de la transition nématique-isotrope peut varier due à la présence probable de la miscibilité préférentielle des différents CLs vis-à-vis de la matrice polymère.

Les modifications concernant la température de transition vitreuse et la température de la transition nématique-isotrope peuvent changer les paramètres optiques (indice de



réfraction, transmittance, constante diélectrique...) en ayant une conséquence directe sur la qualité de la réponse électro-optique.

D'autres polymères qui ont été étudiés sont les polysiloxanes. Ils peuvent être intéressants pour une application industrielle puisqu'ils possèdent un indice de réfraction proche de celui du CL, une élasticité élevée et une excellente adhésion au verre. Dans ce cas, la miscibilité avec le CL inséré dans le polymère est réduite en se basant sur les différents diagrammes de phases obtenus et présentés dans le chapitre IV.

Tous les diagrammes de phases ont été modélisés à la base des travaux théoriques largement détaillés dans le chapitre II, pouvant expliquer le comportement thermophysique des mélanges tels que le phénomène de séparation, de miscibilité et de solubilité. Le paramètre d'interaction peut être déterminé à partir des valeurs expérimentales et de la modélisation.



CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE DES COMPOSITES POLYMERE/CL



Dans cette partie, nous élaborons des digrammes de phases hypothétiques des mélanges polymère/CL. Le choix des valeurs pour la simulation n'est pas forcément propre à un comportement thermodynamique réel des films PDLC mais plutôt pour étudier l'effet de ces paramètres sur les propriétés thermodynamiques. Parfois, nous avons choisi des valeurs extrêmes pour mettre en évidence les tendances dans les régions asymptotiques dans le diagramme de phases mais néanmoins, toutes ces valeurs sont comparables à celles utilisées dans la littérature pour des études théoriques similaires et même pour l'analyse des films PDLC réels [90, 91]. L'essentiel de ce travail est de montrer comment l'architecture du polymère influe sur le diagramme de phases. Dans la première partie, nous avons étudié le cas des mélanges de polymères linéaires et de cristal liquide nématique E7 produit par Merck [92]. Nous avons examiné les effets de température, composition, poids moléculaire, interaction isotrope et l'ordre nématique sur les propriétés thermodynamiques du mélange polymère/CL. Dans la deuxième partie, nous mettrons l'accent sur les mélanges de polymère réticulé/CL où la présence des nœuds change radicalement les diagrammes de phases en les comparant avec ceux obtenus avec les polymères linéaires sous les mêmes conditions.

Sachant que les diagrammes de phases sont indispensables pour le contrôle de la morphologie qui influe directement sur les réponses électro-optiques d'un système PDLC, le but de ce travail est de mettre en évidence toutes les tendances qui peuvent nous aider à l'élaboration de nouveaux matériaux de haute performance avec des caractéristiques physiques particulières.

I- Energies libres

Dans ce paragraphe, nous décrirons le formalisme théorique utilisé dans l'analyse des diagrammes de phases. La procédure permettant la construction du diagramme de phases comporte plusieurs étapes. La première étape consiste à définir un modèle de l'énergie libre. La présence d'un ordre nématique nécessite en plus de la partie isotrope, une contribution qui met en évidence les interactions anisotropes. En désignant la partie isotrope par (i) et la partie anisotrope par (n), la densité d'énergie libre f est la somme de deux termes



$$f = f^{(i)} + f^{(n)} \quad (II-1)$$

Des modèles classiques pour décrire les propriétés de phases des mélanges de polymère dans leur état isotrope sont proposés. Par exemple le modèle de réseau (simple lattice model) de Flory-Huggins est utilisé pour établir l'énergie libre isotrope pour un mélange d'un soluté et d'un solvant. D'un autre côté, le modèle de Maier-Saupe [93, 94] est appliqué pour rendre compte de l'ordre nématique des molécules de cristal liquide. La combinaison des deux modèles de champ moyen s'avère une combinaison valable pour bien décrire les propriétés des phases des mélanges polymère/cristal liquide [95].

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

Ces tailles sont représentées par N_1 et N_2 , le nombre d'unité répétitif pour les deux constituants. En se basant sur la littérature et des valeurs adoptées par Kyu et al [90, 91], nous gardons $N_1=4$ avant de considérer les conséquences qui peuvent avoir lieu en changeant ce paramètre sur les propriétés de phases des mélanges.

Par la suite N_1 a été remplacé par des valeurs allant de 1 à 4, ce léger changement a montré une forte distorsion dans le diagramme de phases du mélange.

Différentes valeurs de N_2 , qui correspondent au degré de polymérisation, variant de 10 (faible valeur mais discutée par d'autres) à 100 (valeur moyenne), ont été considérées. Il a été remarqué au dessus de 100, le diagramme de phases est légèrement modifié par les forces anisotropiques. Dans ce cas, nous observons des changements juste si nous considérons les agrandissements des diagrammes de phases autour de la région du cristal liquide pur.

Dans la section suivante, le modèle de Maier-Saupe est discuté brièvement. Il sera commun pour les polymères d'architectures différentes.



II- Le modèle de Maier-Saupe :

Dans ce travail, nous nous intéresserons aux mélanges contenant juste un seul composé de cristal liquide. Nous supposons que la chaîne de polymère est flexible et ne possède pas de parties mésogènes. Le cristal liquide est caractérisé par une seule transition nématique-isotrope T_{NI} et pas un autre ordre supérieur. L'ordre nématique sera décrit par la théorie de Maier-Saupe [93, 94]. L'énergie libre anisotrope s'écrit :

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

où $F^{(n)}$ représente l'énergie libre nématique pour tout le réseau moléculaire et $f^{(n)}$ est sa valeur pour un seul réseau (càd, la densité de l'énergie libre). Nous considérons que le mélange est constitué de n_1 molécules de CL possédant N_1 unités répétitives dispersées dans une matrice de polymère monodisperse avec n_2 chaînes linéaires et flexibles ayant N_2 comme degré de polymérisation.

Le nombre total des molécules dans le mélange est $n_0 = n_1 N_1 + n_2 N_2$. ν représente le paramètre d'interaction quadrupolaire en phase nématique dû aux seules forces de Van Der Waals et est inversement proportionnel à la température T :

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

La constante 4.54 est caractéristique au cristal liquide E7 qui est un mélange de 4 CLs [93, 94]. Nous l'avons choisi comme exemple pour une application numérique à un système hypothétique PDLC.

T_{NI} est la température de transition nématique-isotrope et S est le paramètre d'ordre nématique

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



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

La fonction de distribution d'équilibre est donnée par

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

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

$U(\theta)$ est un potentiel orientationnel

$$U(\theta) = -\frac{m}{2} \left[3 \cos^2 \theta - 1 \right] \quad (\text{II-6})$$

Dans l'équation (II-5), Z représente la fonction de partition anisotropique

$$Z = \int d(\cos\theta) e^{-U(\theta) / (k_B T)} \quad (\text{II-7})$$

Dans l'équation (II-6), m représente l'amplitude du potentiel d'interaction nématique qui à partir de la théorie du champ moyen de Gennes-Brochard [96], est exprimé en fonction de ν , φ_1 et S après minimisation de l'énergie libre nématique par rapport à S .

$$m = \varphi_1 \nu S \quad (\text{II-8})$$

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

$$S = \frac{\partial \ln Z}{\partial m}$$

Un exemple de cette variation est donné sur la figure II-1 pour un cristal liquide caractérisé par une température de transition $T_{NI}=60^\circ\text{C}$.

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

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

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

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

Ces caractéristiques sont illustrées sur la figure II-1 où nous observons que le paramètre d'ordre S passe par une transition du premier ordre à $T=T_{NI}$. Ses valeurs d'une façon discontinue, vont de 0 à une valeur minimale S_c caractéristique de la nature du CL considéré.

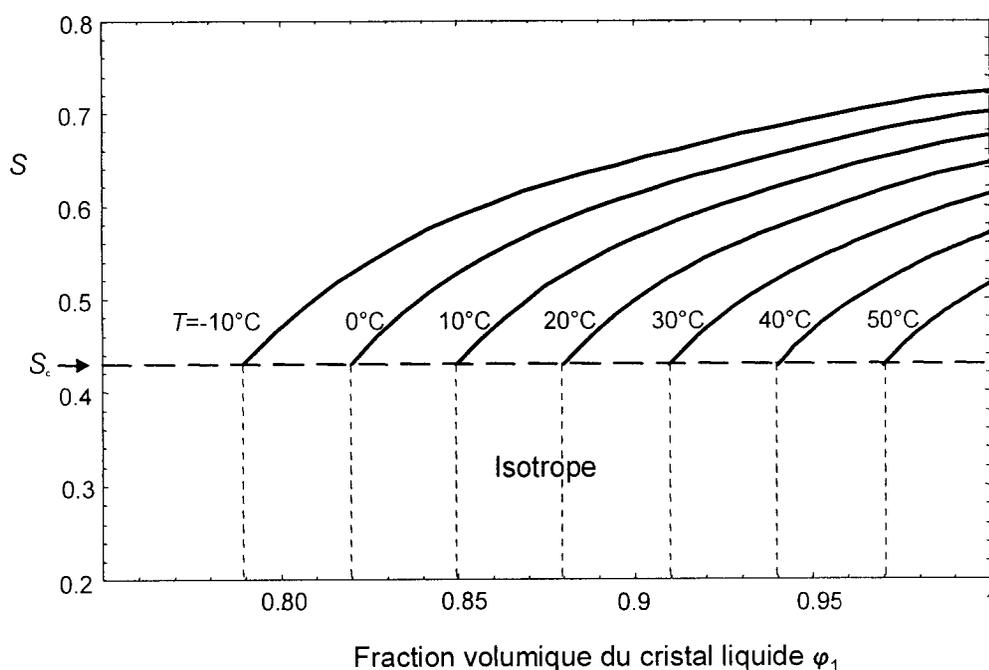


Figure II-1 : Le paramètre d'ordre nématique S pour un système polymère/cristal liquide en fonction de la fraction volumique pour plusieurs températures.

Par exemple, le calcul de S_c caractérisant le mélange E7 donne le résultat $S_c = 0.426$. La figure II-1 représente la variation du paramètre d'ordre S en fonction de φ_1 pour

quelques températures. De gauche à droite les valeurs de T sont -10, 0, 10, 20, 30, 40 et 50°C, respectivement. Pour une température donnée, S augmente avec ϕ_1 de S_c aux valeurs prises dans le CL pur. Cependant, pour une fraction volumique donnée, le paramètre d'ordre augmente quand la température diminue. La représentation de S en fonction de T pour différentes fractions volumiques a déjà été donnée dans la référence [90].

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

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T} \quad (\text{II-11})$$

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{n_1, P, T} \quad (\text{II-12})$$

Une fois que nous combinons les équations (II-2), (II-11) et (II-12) et après quelques manipulations mathématiques, nous obtenons :

$$\frac{\mu_1^{(n)}}{k_B T} = -\ln Z + \frac{v\phi_1^2 S^2}{2} \quad (\text{II-13})$$

$$\frac{\mu_2^{(n)}}{k_B T} = \frac{1}{2} \frac{N_2}{N_1} v\phi_1^2 S^2 \quad (\text{II-14})$$

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



$$\left(\frac{\partial^2 f^{(n)}}{\partial \varphi_1^2} \right)_T = -\frac{1}{N_1} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varphi_1} \quad (\text{II-15})$$

qui en utilisant les équations de (II-4) à (II-7),

$$\left(\frac{\partial^2 f^{(n)}}{\partial \varphi_1^2} \right)_T = -\frac{vS}{N_1} \left[S + \varphi_1 \frac{\partial S}{\partial \varphi_1} \right] \quad (\text{II-16})$$

L'équation complète de la spinodale contient aussi la contribution isotrope.

Le formalisme du modèle de Maier-Saupe pour les propriétés thermodynamiques caractéristiques de l'ordre nématique reste valable pour les polymères de différentes architectures contrairement à la contribution isotrope qui dépend de la nature et de l'architecture du polymère. Cette question sera discutée dans les sections suivantes en considérant successivement les cas des polymères linéaire et réticulé.

III- Le modèle de Flory-Huggins :

La thermodynamique des mélanges de polymères linéaires et cristaux liquides à l'état isotrope est décrite par les mêmes méthodes que celles appliquées aux mélanges de polymères à l'état fondu ou en solution. Si le polymère est linéaire, la méthode classique est basée sur le modèle de Flory-Huggins [97]. C'est un modèle de champ moyen dans lequel l'énergie libre par unité de volume est :

$$\frac{f^{(i)}}{k_B T} = \frac{F^{(i)}}{n_0 k_B T} = \frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{II-17})$$

$F^{(i)}$ est l'énergie libre pour tout le réseau contenant n_0 sites. φ_1 et φ_2 sont les fractions volumiques des constituants 1 et 2.

$$\varphi_1 = \frac{n_1 N_1}{n_0} \quad (\text{II-18})$$

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



Les deux premiers termes de l'équation (II-17) représentent l'entropie de mélange et le dernier terme est l'enthalpie ; χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins qui dépend de la température selon la forme généralement adoptée

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (\text{II-19})$$

Les constantes A et B sont indépendantes de la température et la composition dans le cas de notre étude mais peuvent dépendre également de la composition dans d'autres cas [66].

Cette relation (II-19) est utilisée très souvent pour décrire le comportement thermodynamique et les propriétés de diffusion des mélanges de polymère isotrope.

Les figures II-2a, II-2b et II-2c représentent respectivement la variation de l'énergie libre avec la fraction volumique ϕ_1 pour trois températures $T=42, 35$ et 52°C .

Pour tracer ces figures, nous avons adopté les paramètres de Kyu et al [90, 91] ; $N_1 = 4$, $N_2 = 10$, $T_{NI}=60^\circ\text{C}$ et,

$$\chi = -0.34 + \frac{225}{T} \quad (\text{II-20})$$

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

La figure II-2a montre une triple tangente aux points A, B et C. Au dessous de la fraction volumique du point A, existe une seule phase isotrope qui indique que le polymère

et le CL se sont mélangés complètement. Le CL se comporte comme un bon solvant pour la matrice polymère. Entre A et B, deux phases isotropiques coexistent, une riche en polymère alors que l'autre riche en CL. L'interaction exprimée par les paramètres de Flory-Huggins conduit le mélange à une séparation de phases alors que les forces nématiques restent faibles et sans effet sur le comportement du diagramme de phases. Dans ce cas là, le solvant se comporte comme un mauvais solvant. Lorsque la fraction volumique du CL augmente au dessus du point B, une phase nématique apparaît.



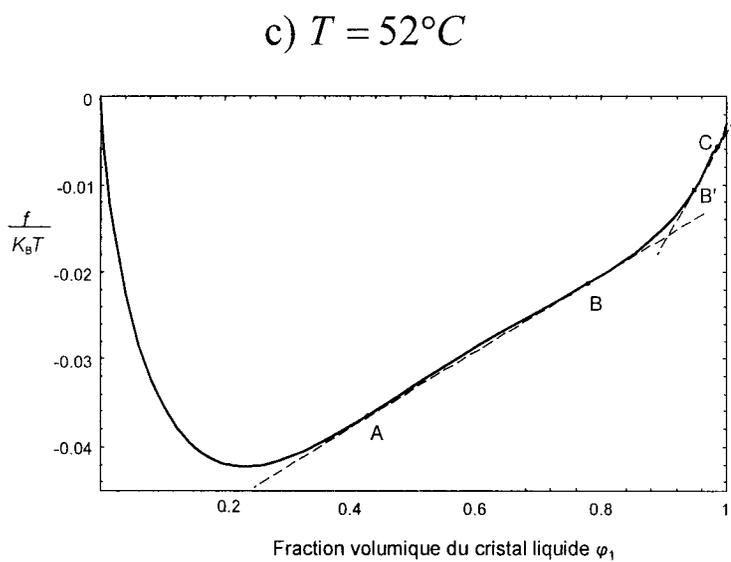
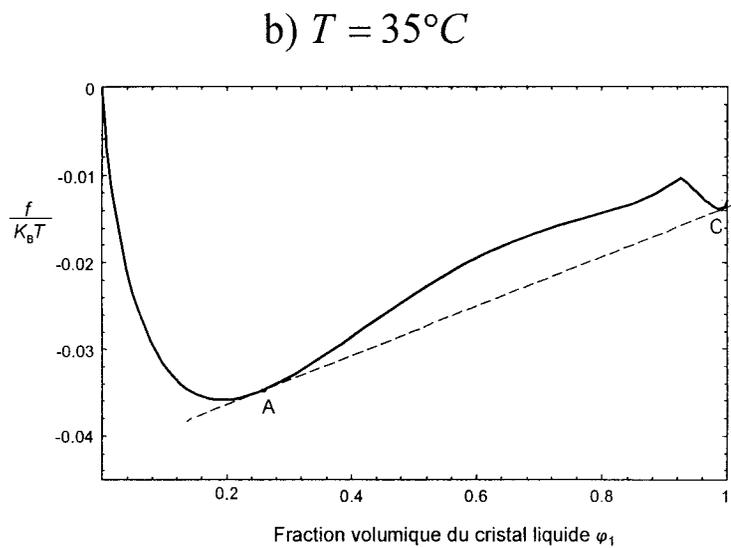
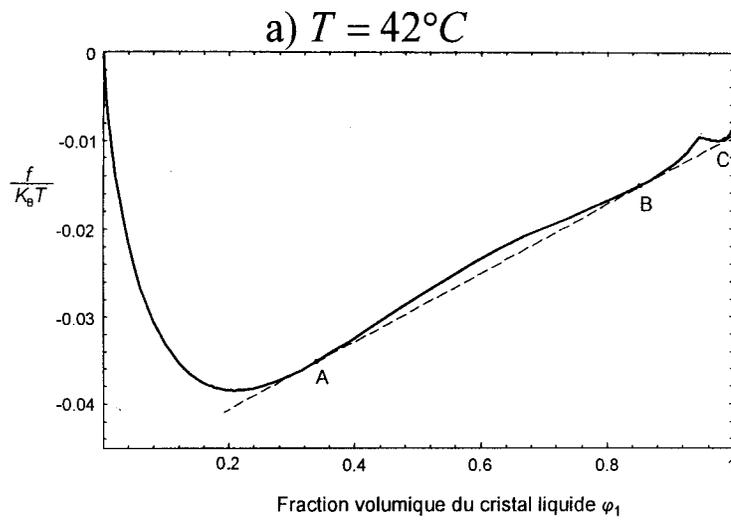


Figure II-2 : Variation de l'énergie pour le mélange polymère/CL en fonction de la fraction volumique φ_1 avec $N_1 = 4$, $N_2 = 10$, $T_{NI} = 60^{\circ}\text{C}$ et $\chi = -0.34 + 225/T$.
 a) $T = 42^{\circ}\text{C}$, b) $T = 35^{\circ}\text{C}$ et c) $T = 52^{\circ}\text{C}$.

Au point B, trois phases coexistent, deux isotropiques et une nématique. Ainsi, B est un point eutectique. Dans l'intervalle de φ_1 entre B et C, deux phases coexistent, une isotrope et l'autre nématique. Pour des fractions volumiques supérieures au point C, une seule phase nématique domine. La figure II-2b donne une représentation similaire de l'énergie libre à une température de 35°C où nous observons une tangente commune aux points A et C. Il y'a une seule phase isotrope à gauche du point A similaire à la température précédente mais la région où les deux phases coexistent disparaît. Seulement le domaine bi phasique nématique-isotrope reste et devient plus large que précédemment. Lorsque la température baisse de 42°C à 35°C, la région où la phase nématique-isotrope coexistent, s'étale et couvre un intervalle de fraction volumique plus large de même que la monophasé nématique qui se trouve entre le point C et $\varphi_1 = 1$ se réduit légèrement. La figure II-2c représente l'énergie libre à $T=52^\circ\text{C}$ et montre un comportement différent des deux températures précédentes. Deux doubles tangentes apparaissent. La première joint les points A et B. A gauche de A, nous observons une seule phase (I) alors qu'entre A et B, deux phases isotropes coexistantes sont observées (I+I). La deuxième double tangente joint les points B' et C. Entre B et B', une seule phase isotrope (I) apparaît alors qu'entre B' et C, les mélanges montrent un domaine biphasique nématique-isotrope (N+I) et enfin à droite de C, nous observons une phase nématique (N). Au fur et à mesure que nous approchons de la température de transition nématique-isotrope (T_{NI}), la région nématique se rétrécit pour se réduire à un point quand $\varphi_1 = 1$ et $T = T_{NI}$.

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

IV- Le diagramme de phases :

La figure II-3 montre le diagramme de phases des mélanges dans les mêmes conditions choisies pour tracer les courbes d'énergie libre dans les figures II-2a, II-2b et II-2c. Ce diagramme montre les propriétés d'un système de type UCST. La courbe en trait continu représente la binodale au dessous de laquelle le système passe par une séparation de phases.



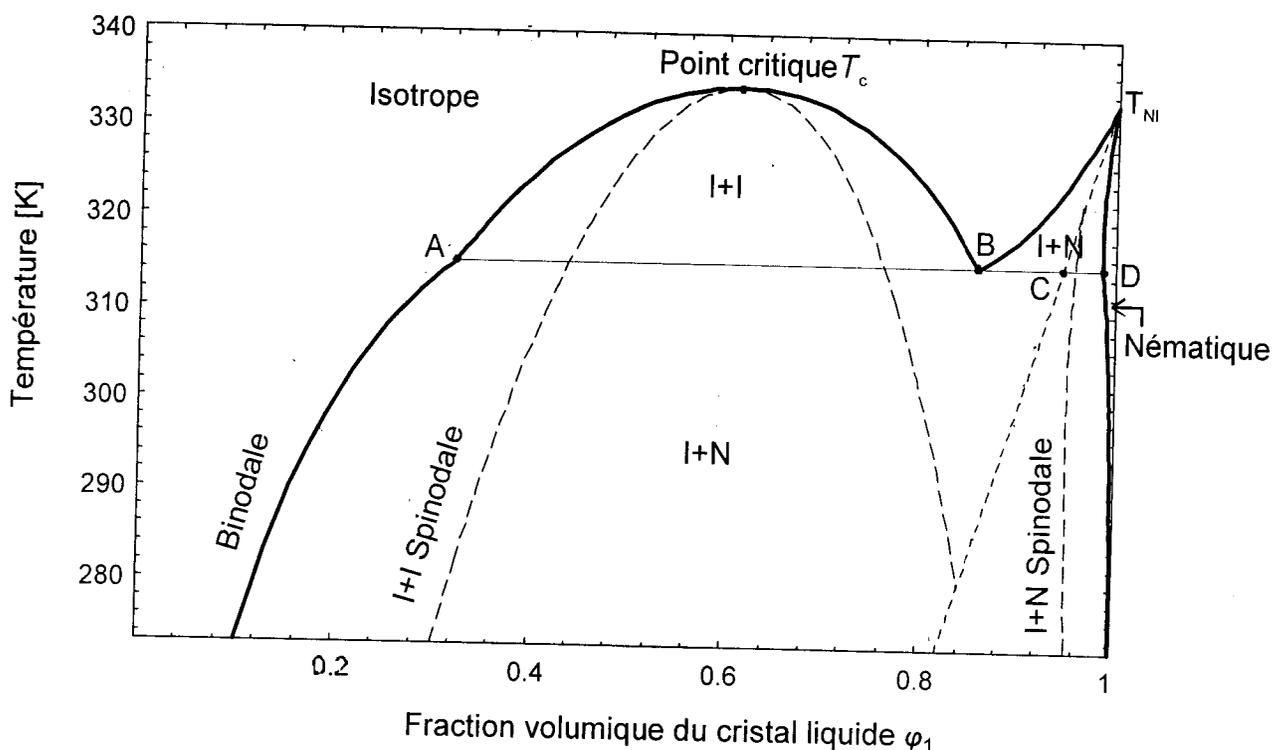


Figure II-3 : Diagramme de phases des mélanges polymère/CL. La ligne épaisse correspond à la binodale alors que la courbe en tiret est la spinodale avec ses branches isotrope et nématique.

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

La binodale est obtenue en égalisant les potentiels chimiques de chacun des constituants dans les deux phases coexistantes. En désignant ces phases par les exposants (α) et (β), nous avons :

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} \quad \mu_2^{(\alpha)} = \mu_2^{(\beta)} \quad (II-21)$$

α et β représentent soit une phase isotrope soit une phase nématique. Le potentiel chimique de l'équation (II-21) est la somme de deux contributions. Les contributions nématiques sont données par les équations (II-13) et (II-14) alors que les contributions isotropes sont déduites du modèle de Flory-Huggins [97] comme suit :

$$\mu_1^{(i)} = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{N_1}{N_2}\right) \varphi_2 + \chi N_1 \varphi_2^2 \quad (\text{II-22})$$

$$\mu_2^{(i)} = \ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right) \varphi_1 + \chi N_2 \varphi_1^2 \quad (\text{II-23})$$

La combinaison de ces résultats fournit un ensemble de deux équations à deux inconnues $\varphi_1^{(\alpha)}$ et $\varphi_1^{(\beta)}$. Ses solutions donnent la binodale de la figure II-3 où l'hypothèse d'incompressibilité est appliquée dans les deux phases.

$$\varphi_2^{(\alpha)} = 1 - \varphi_1^{(\alpha)} \text{ et } \varphi_2^{(\beta)} = 1 - \varphi_1^{(\beta)} \quad (\text{II-24})$$

La binodale est similaire à celle donnée sur la figure 6 de la référence [90] avec seulement des conditions de calcul légèrement différentes. $N_2 = 9$ et $\chi = -0.3 + \frac{217}{T}$.

A $T=314\text{K}$, à gauche de A, le polymère est bien dissous par le CL et une phase homogène est observée. Entre A et B, la miscibilité entre le polymère et le CL diminue et ce dernier se comporte essentiellement comme un mauvais solvant. Le plus important effet du CL apparaît à droite de B où les phases nématique et isotrope coexistent ainsi que la phase nématique seule qui apparaît entre D et l'axe $\varphi_1 = 1$.

La spinodale est représentée sur la figure II-3 par des tirets. Son équation est déduite de la dérivé seconde de l'énergie libre.

$$T = 2B \left[\frac{1}{N_1 \varphi_1} + \frac{1}{N_2 \varphi_2} - 2A - \frac{\nu S}{N_1} \left(S + \varphi_1 \frac{dS}{d\varphi_1} \right) \right]^{-1} \quad (\text{II-25})$$

La courbe spinodale consiste en deux branches séparées par la ligne de transition $\varphi_{NI} = T/T_{NI}$. Pour la fraction volumique du CL inférieure à φ_{NI} , nous avons la branche de la spinodale isotrope-isotrope (I+I) dont le maximum doit correspondre à T_c et φ_c ; T_c est défini en terme de paramètre critique χ_c comme $T_c = \frac{B}{\chi_c - A}$.

Le paramètre critique χ_c est donné par

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_1}} + \frac{1}{\sqrt{N_2}} \right)^2 \quad (\text{II-26})$$

La fraction volumique critique est donnée par

$$\varphi_c = \frac{\sqrt{N_2}}{\sqrt{N_1} + \sqrt{N_2}} \quad (\text{II-27})$$

Pour $\varphi_1 > \varphi_{NI}$, nous avons la branche de la spinodale nématique-isotrope (I+N). C'est la conséquence directe de l'interaction anisotrope. Dans le cas d'un mélange isotrope, nous n'observons qu'une seule branche de spinodale.

Tous ces résultats semblent très sensibles aux paramètres caractérisant le mélange. Une légère variation de ces paramètres conduit à des changements importants dans le diagramme de phases. Parmi les paramètres qui peuvent l'influencer le plus, nous citons la taille des deux constituants N_1 et N_2 , la relation entre le paramètre d'interaction χ et la température T (càd les constantes A et B dans l'équation ((II-19) et (II-20)), et aussi la force des interactions nématiques.

Ces effets seront discutés avec plus de détails dans la section suivante.

IV-1 L'effet de la taille du polymère N_2 :

Nous avons étudié l'effet de la taille du polymère en gardant fixe tous les autres paramètres. Sur la figure II-4a, nous collectons toutes les binodales de $N_2 = 10, 15, 20, 35$ et 100 de bas en haut, respectivement en utilisant les équations (II-20), (II-26), et (II-27).

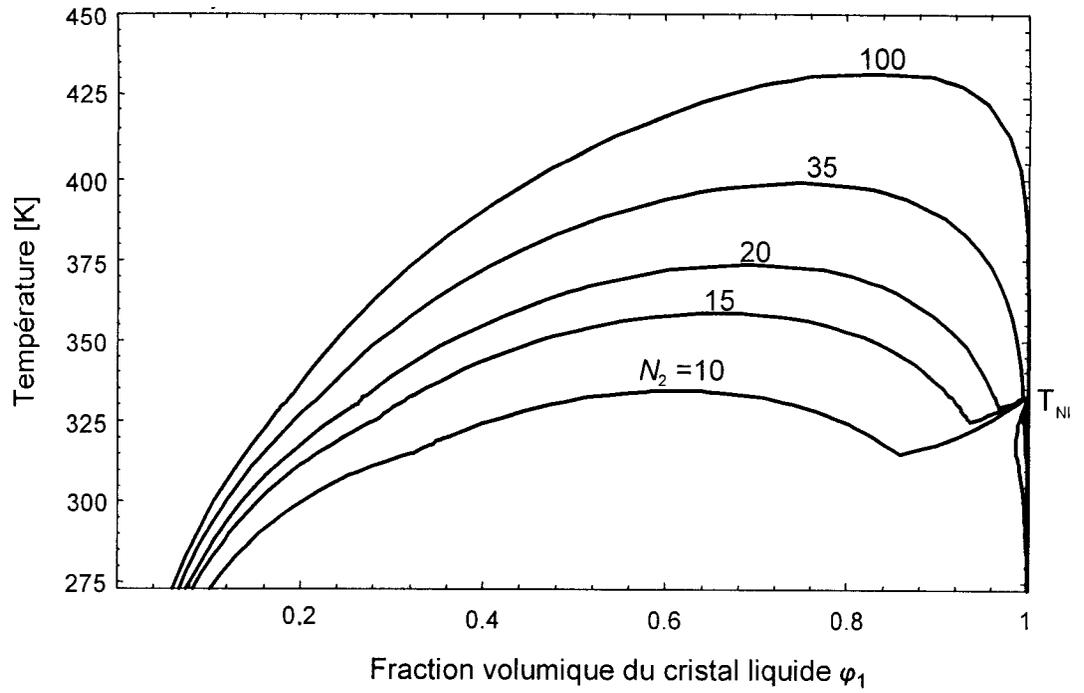


Nous notons que la température critique se déplace vers le haut en s'étalant vers la droite pour obtenir un domaine biphasique plus large.

Si nous analysons les courbes obtenues, nous remarquons que par exemple pour $N_2 = 15$ et $T = 52^\circ\text{C}$, la courbe est caractérisée par une énergie libre montrant une triple tangente. Le même comportement a été observé précédemment pour $N_2 = 10$ à $T = 42^\circ\text{C}$. Le point C représenté dans la figure II-4a se déplace vers la droite et sa fraction volumique s'approche de 1. Bien que les courbes d'énergie au dessous et au dessus de $T = 52^\circ\text{C}$ révèlent avoir les mêmes caractéristiques qualitatives que le système correspondant à $N_2 = 10$, elles montrent des différences numériques importantes. Ces différences sont déterminées facilement en traçant le diagramme de phases correspondant. Si le degré de polymérisation N_2 change de 10 à 15, la température critique subit une translation significative de 61°C à 85.6°C et une augmentation de la composition critique φ_c de 0.61 à 0.65. Ainsi la miscibilité du mélange polymère/CL est réduite et la région de la coexistence des deux phases nématique-isotrope (N+I) qui se trouve du côté droit du diagramme de phases se rétrécit. Cependant comme la binodale est déplacée vers la gauche, tous les domaines au dessous de la binodale deviennent plus larges pour N_2 grand. De plus, la phase nématique devient étroite jusqu'à $N_2 = 20$ et au-delà de cette valeur la phase nématique se réduit à celle du CL pur avec $\varphi_1 = 1$. Ce détail est montré sur la figure II-4b avec un agrandissement de la partie du diagramme de phases au voisinage de $\varphi_1 = 1$. La région nématique se rétrécit quand N_2 augmente de 10 à 20. Pour des valeurs supérieures, les courbes sont superposées avec l'axe $\varphi_1 = 1$.



a)



b)

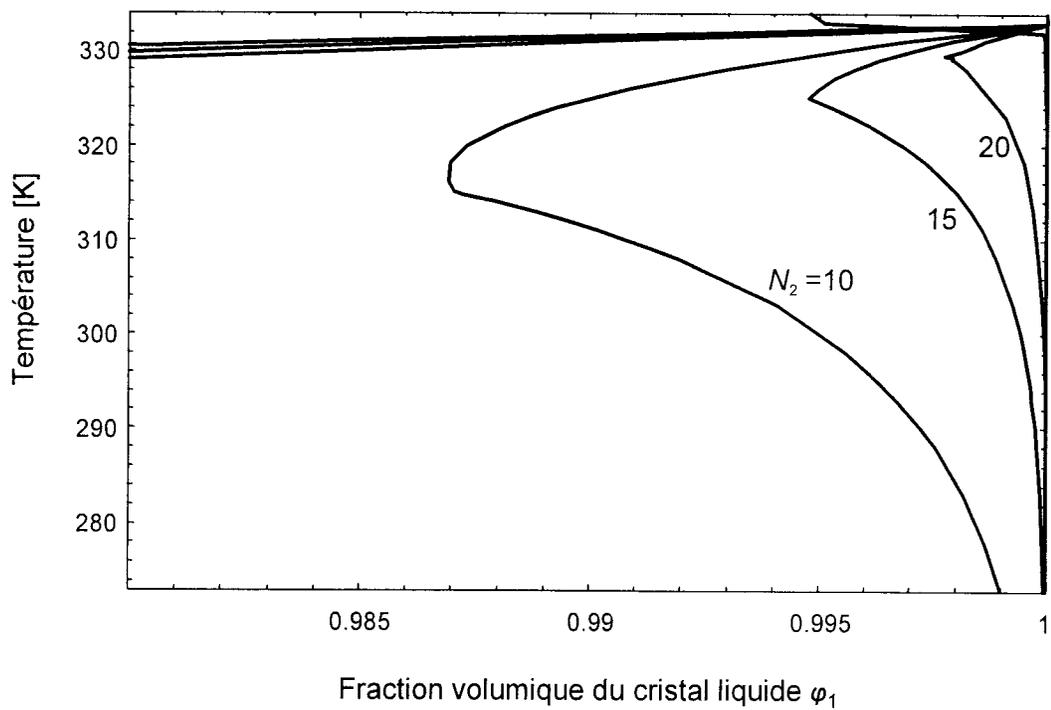


Figure II-4 : a) Binodales pour les mélanges de polymère/CL avec différentes valeurs de N_2 .

b) Agrandissement de la région nématique près de $\phi_1 = 1$

pour $N_2 = 10, 15$ et 20 .

Ces résultats expliquent la grande influence de N_2 sur aussi les spinodales. Une autre précision de ce phénomène est illustrée sur la figure II-5 qui représente les branches spinodales (N+I) pour le même système avec $N_2 = 10, 15, 20, 35$ et 100 . Les branches spinodales (I+I) ne sont pas reproduites ici puisqu'elles ne dépendent pas des interactions nématiques. L'agrandissement des branches spinodales (N+I) montre que ces branches sont très serrées dans une petite région où la fraction volumique du CL est proche de 1.

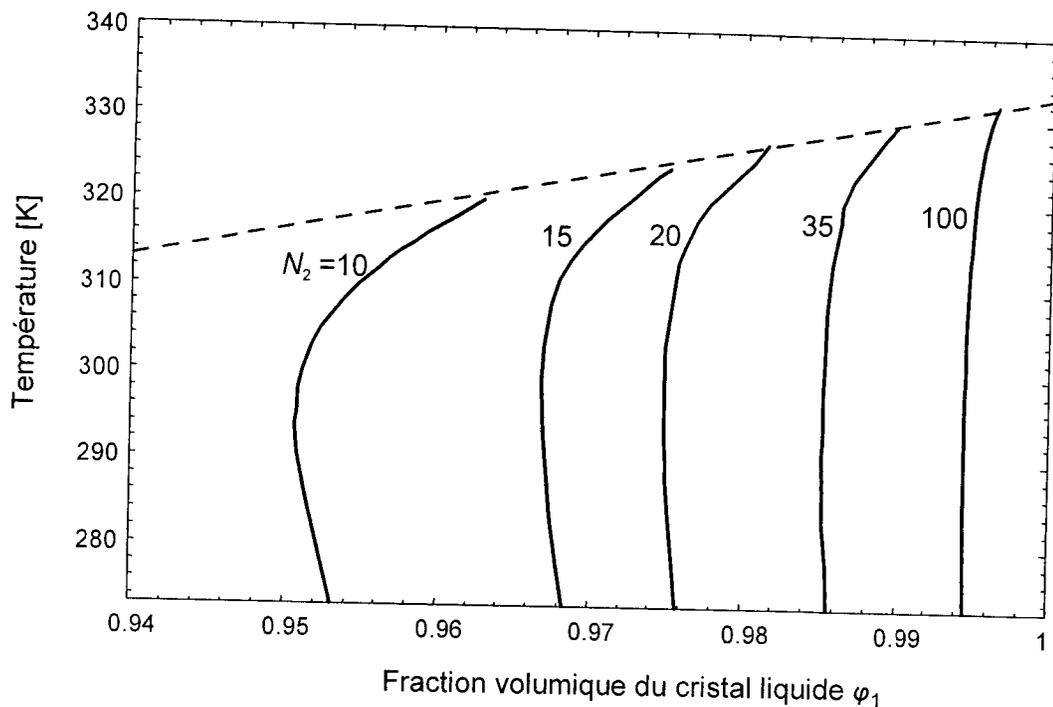


Figure II-5 : Agrandissement des branches spinodales (N+I) pour le mélange polymère/cristal liquide avec $N_2 = 10, 15, 20, 35$ et 100 .

Il serait aussi intéressant d'examiner le cas où N_2 est fixe pendant que la taille des molécules du CL varie. Ceci fera l'objet de la section suivante.

IV-2 L'effet de la taille du cristal liquide N_1 :

Dans cette partie de travail, nous examinons l'effet de la taille du CL sur le diagramme de phases en maintenant les autres paramètres constants et $N_2 = 10$.

De la même manière que précédemment, nous traçons sur la figure II-6a les binodales (en traits pleins) et les spinodales (en tirets) pour $N_1 = 3$ et $N_1 = 4$. Pour des valeurs inférieure à 3 c'ad $N_1 = 1$ et $N_1 = 2$, nous n'avons représenté ni leurs binodales ni leurs branches spinodales puisqu'elles sont situées dans l'intervalle de température au dessous du domaine de température choisi pour notre représentation.

Pour $N_1 = 1$, le CL se comporte comme un bon solvant pour la matrice polymère avec une température critique $T_c = -86.5^\circ\text{C}$; alors que pour $N_1 = 4$, le CL est un mauvais solvant avec une température critique $T_c = 61^\circ\text{C}$. Dans le cas de $N_1 = 1$, T_c est plus faible que T_{NI} , nous nous attendons à une forte distorsion du diagramme de phases.

Au fur et à mesure que N_1 diminue, la région biphasique de la phase isotrope (I+I) tend à disparaître alors que la région (N+I) s'étale plus.

A cette échelle de T et φ_1 adoptée dans ce diagramme, la phase nématique se trouve à proximité de $\varphi_1 = 1$ et elle est approximativement la même pour les valeurs de N_1 inférieures à 4.

Cependant, nous pouvons visualiser les effets de N_1 près de $\varphi_1 = 1$ en élargissant la région de la partie nématique comme le montre la figure II-6b. Nous observons que ces branches sont très serrées et qu'elle s'approche de plus en plus de $\varphi_1 = 1$ pour la valeur $N_1 = 1$. Ce même comportement a été observé dans le cas où la taille du polymère N_2 diminue.

Si nous examinons les spinodales correspondant à $N_1 = 4$ et $N_1 = 3$ qui sont représentées sur la figure II-6a par des tirets, nous remarquons que le point critique du pic des branches spinodales (I+I) passe rapidement à une valeur plus faible quand N_1



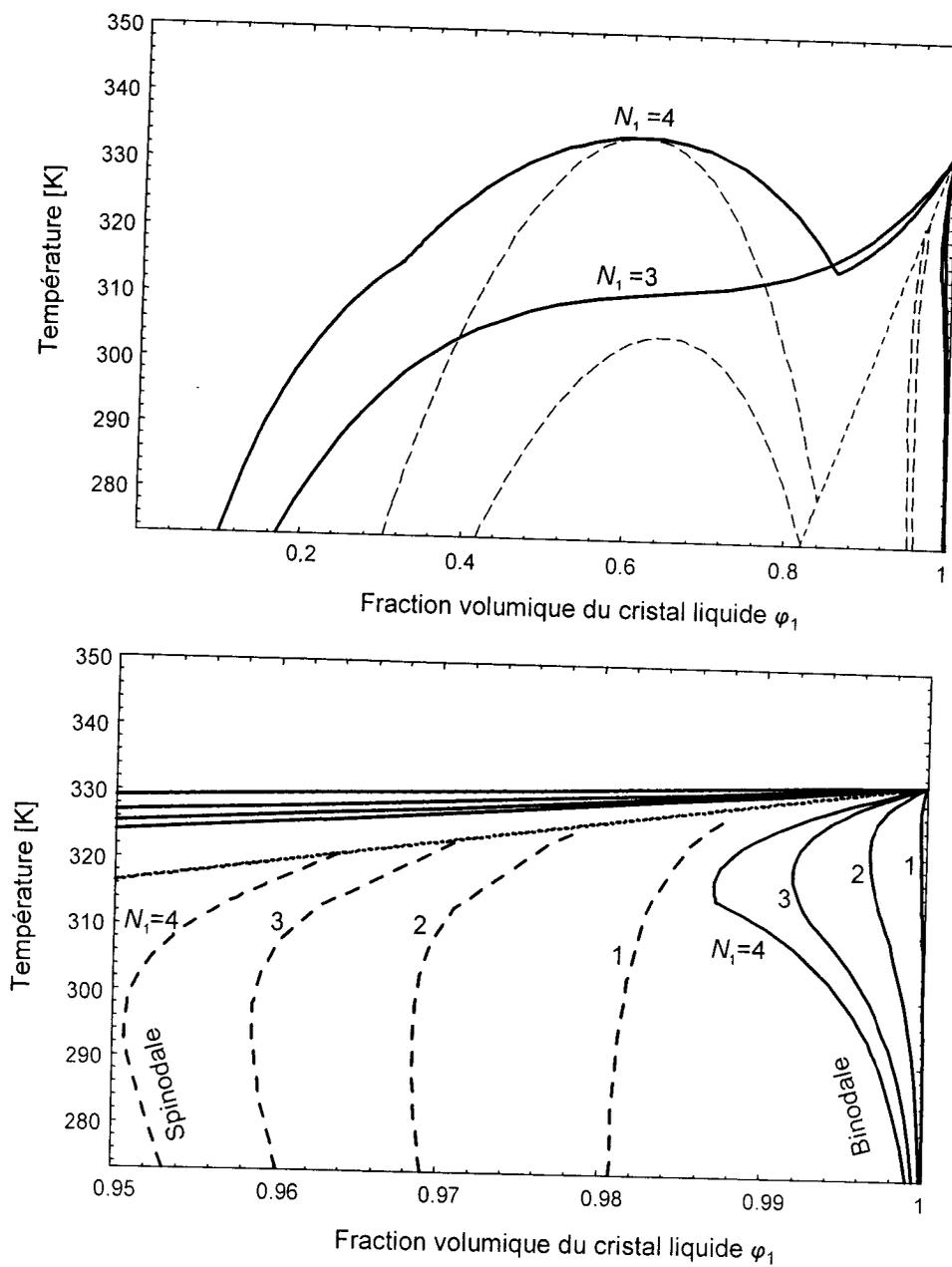


Figure II-6 : a) Diagramme de phases comportant les binodales (en trait plein) et les spinodales (en tiret) pour les mélanges polymère/CL avec $N_1 = 3$ et 4 et $N_2 = 10$. Les lignes en pointillé représentent la variation de ϕ_{NI} avec la température.

b) Agrandissement de la région proche de $\phi_{NI} = 1$ montrant les détails de la branche spinodale ($N+1$) (en tiret) pour $N_1 = 1, 2, 3$ et 4. Cette figure montre aussi des détails sur la phase nématique (en trait plein) et des traces de binodales (en trait plein en haut).

diminue. Les spinodales (N+I) sont très proches l'une de l'autre. Pour bien discerner cette région, nous présentons un agrandissement de cette partie sur la figure II-6b. Elles sont représentées par des tirets pour $N_1 = 1, 2, 3$ et 4 de droite à gauche respectivement. Les deux séries de courbes se déplacent d'une façon considérable vers la droite lorsque $N_1 = 1$ de la même manière que lorsque N_2 augmente. Bien que l'énergie nématique dans l'équation (II-2) soit proportionnelle à N_1^{-1} , l'influence de la force nématique sur le diagramme de phases est très importante pour des valeurs élevées de N_1 .

IV-3 L'effet du paramètre d'interaction χ :

Le paramètre d'interaction isotrope χ caractérise les interactions des mélanges des composés. Dans cette partie, nous examinerons comment l'état thermodynamique du mélange varie quand χ augmente à une température donnée. Les valeurs de A et B dans l'équation (19) changent alors que T reste constante. Chaque fois qu'une nouvelle valeur de χ est utilisée, un mélange différent de constituants est considéré. Afin de voir comment ce paramètre affecte l'énergie, la figure II-7 montre la variation de l'énergie en fonction de φ_1 pour quelques valeurs de χ et $N_1 = 1, N_2 = 10, T_{NI} = 60^\circ\text{C}$ et $T = 42^\circ\text{C}$. Nous observons que lorsque χ augmente, la lacune de miscibilité augmente. Aussi comme la température T est maintenue constante, la contribution nématique de l'énergie est plutôt constante. Le CL est le même mais c'est le polymère qui est différent à chaque fois que la valeur du paramètre d'interaction varie.

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

Une tendance opposée est observée lorsque χ augmente puisque la phase isotrope est réduite alors que la zone (N+I) s'étend plus. Cette méthode nous aide à comprendre les effets relatifs des forces des mélanges isotropes sur le comportement des diagrammes



de phases des mélanges de polymère/CL en changeant le paramètre d'interaction de Flory-Huggins en maintenant la température constante.

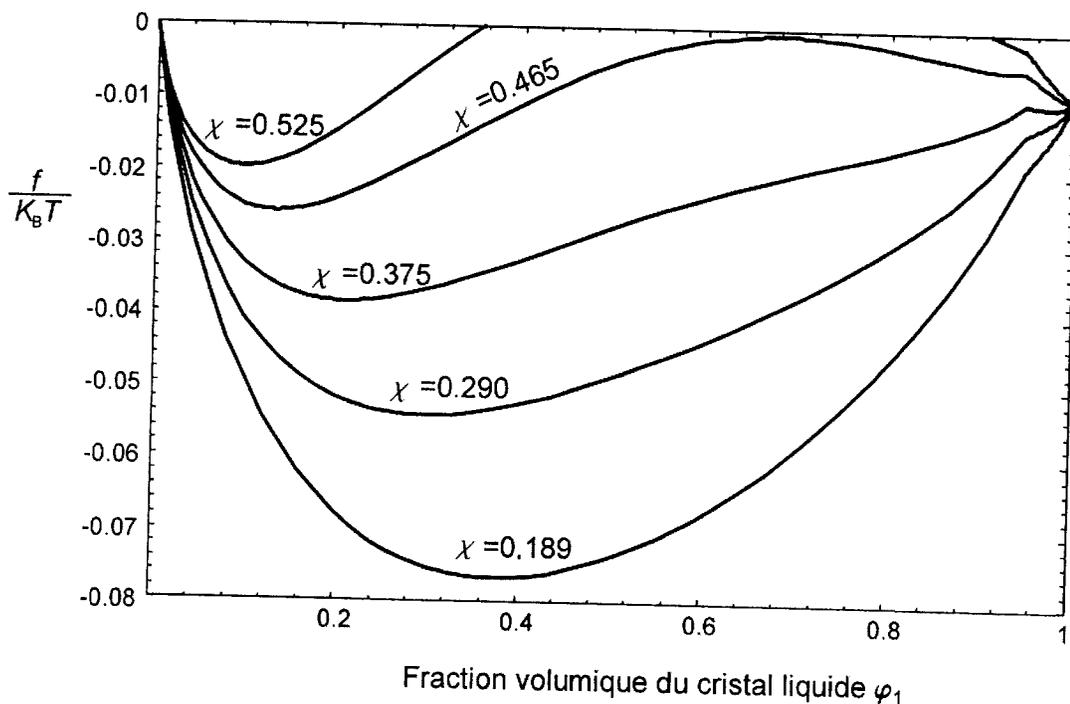


Figure II-7 : Variation de l'énergie libre en fonction de φ_1 pour différentes valeurs de paramètre d'interaction χ et $N_1 = 4$, $N_2 = 10$, $T_{NI} = 60^\circ\text{C}$ et $T = 42^\circ\text{C}$. Ces courbes sont obtenues pour $\chi = 0.189, 0.290, 0.375, 0.465$ et 0.525 de bas en haut respectivement.

Afin de mieux comprendre les effets des interactions isotropes et anisotropes sur le diagramme de phases, nous avons considéré cette fois là la variation de la température en maintenant le paramètre d'interaction χ constant. C'est le cas où χ ne varie pas dans l'intervalle de température étudié. En d'autres termes, $f^{(i)}$ reste constante alors que $f^{(n)}$ change avec T . Les effets de l'anisotropie sur les courbes d'énergie en fonction de la fraction volumique φ_1 sont montrés sur la figure II-8 pour $\chi = 0.375$ et $T = 52, 42, 35, 20$ et 10°C de haut en bas respectivement. A chaque température, correspond un paramètre d'ordre nématique différent et un effet sur l'énergie nématique. Si nous baissons la température, nous observons une augmentation de la force de l'interaction nématique qui rend la zone nématique-isotrope plus large. La

partie de l'énergie isotrope reste la même jusqu'à $\phi_1 = \phi_{NI}$ alors que l'énergie nématique dépend fortement de la température. Ainsi l'augmentation de T en gardant T constant (Figure II-7) ou en diminuant T en maintenant χ constant. (Figure II-8) conduisent à des propriétés thermodynamiques complètement différentes bien que dans les deux cas, la miscibilité du mélange diminue.

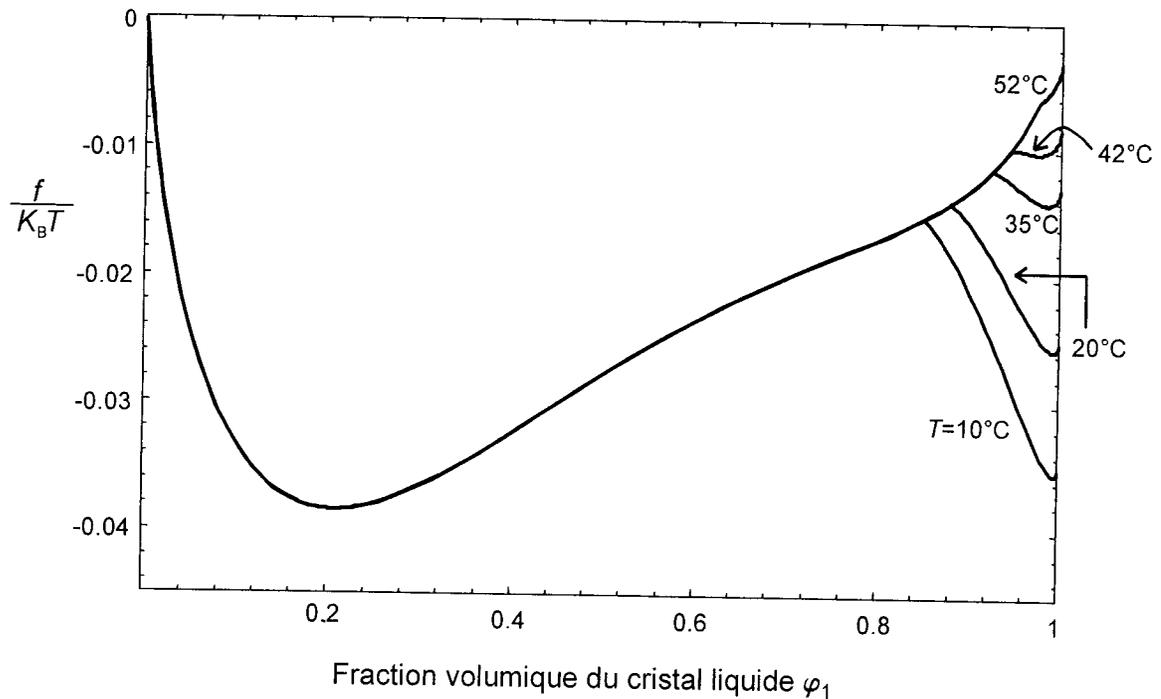


Figure II-8 : Variation de l'énergie libre en fonction de ϕ_1 pour $N_1 = 4$, $N_2 = 10$, $T_{NI} = 60^\circ\text{C}$, $\chi = 0.375$ et $T = 52, 42, 35, 20$ et 10°C .

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

- ✓ Dans le cas où le diagramme montre un point critique, l'équation (II-19) appliquée à la température T_C (lue sur le diagramme) mène à l'expression de la contribution enthalpique du paramètre d'interaction $\frac{B}{T} = \frac{(\chi_C - A)T_C}{T}$ où les constantes A et χ_C sont encore inconnues.

- ✓ En supposant que l'espèce de faible masse molaire possède une seule unité de répétition, c'est à dire $N_1 = 1$, on reporte la valeur expérimentale de la composition critique φ_C dans l'équation (II-27) pour parvenir à la valeur du nombre de segments N_2 . En utilisant l'égalité (II-26) on parvient à la valeur de χ_c .
- ✓ Le paramètre d'interaction dépend alors de la seule variable A et de la température T :

$$\chi = A + (\chi_C - A) \frac{T_C}{T} \quad (\text{II-28})$$

- A une température T inférieure à T_C , le mélange est constitué de deux phases coexistantes : l'une est riche en composé de faible masse molaire (β) et l'autre pauvre en cette espèce (α) et chacune vérifie une expression donnée par l'équation (22). La détermination du paramètre d'interaction est alors effectuée en utilisant dans ces deux expressions les compositions $\varphi^{(\alpha)}$ et $\varphi^{(\beta)}$ lues sur le diagramme de phases expérimental et en ajustant le paramètre d'interaction par le choix de la valeur A tel que l'égalité (II-21) est vérifiée. L'application répétée de cette procédure à la fois en fonction de la température et des compositions $\varphi^{(\alpha)}$ et $\varphi^{(\beta)}$ permet de construire différents tracés théoriques, chacun caractérisé par un paramètre d'interaction propre. Le choix de la courbe théorique pour modéliser le mieux la binodale du diagramme de phases expérimental conduit à l'expression finale du paramètre d'interaction.
- ✓ Connaissant la valeur de la constante A , on parvient au tracé de la spinodale $T_S = f(\varphi_1, \varphi_2)$ déduite de l'équation (II-25) sans considérer la contribution nématique

$$T_S = 2(\chi_C - A)T_C \left(\frac{1}{N_1\varphi_1} + \frac{1}{N_2\varphi_2} - 2A \right)^{-1} \quad (\text{II-29})$$

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

V Le cas d'un polymère réticulé :

V-1 L'énergie libre du mélange polymère réticulé/CL :

Contrairement au cas des polymères linéaires, un réseau gonfle en présence de solvant. Au cours de cet événement, deux phénomènes sont en compétition.

- ✓ L'absorption du solvant, qui dépend de la nature de celui-ci et des chaînes linéaires élastiques. Phénomène rencontré dans une solution polymère linéaire/solvant.
- ✓ L'élasticité du réseau qui dépend de la fonctionnalité de l'agent réticulant (points de jonction).

En se basant sur cette observation, Flory et Rehner ont appliqué la théorie de gonflement en appliquant la théorie du réseau aux mélanges entre un solvant isotrope et un réseau amorphe homogène.

L'énergie libre isotrope déjà connue [98-100] est donnée ci-dessous :

$$\frac{f^{(i)}}{k_B T} = \frac{F^{(i)}}{n_0 k_B T} = \frac{3\alpha}{2N_C} \left[\varphi_0^{2/3} \varphi_2^{1/3} - \varphi_2 \right] + \frac{\beta \varphi_2}{N_C} \ln \frac{\varphi_2}{\varphi_0} + \frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{N_1} \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{II-30})$$

Les composants 1 et 2 correspondent respectivement au cristal liquide et au polymère. Le réseau peut être considéré comme une seule macromolécule avec N_t monomères qui signifie que le nombre total de sites est $n_0 = N_t + n_1 N_1$. Pour plus de simplicité, nous utilisons le même symbole $f^{(i)}$ pour l'énergie libre dans le cas où les nœuds sont présents ou non.

N_C correspond au nombre d'unité de monomère entre deux nœuds consécutifs dans le polymère qui permet ainsi de mesurer l'élasticité du réseau.



φ_0 c'est la fraction volumique du polymère formé. Parfois cette fraction est considérée comme état de référence.

α est constante et égale à 1 alors que β dépend du modèle choisi. Selon James et Guth [101], β est nul alors que Hermans [102] et Kuhn [103] suggèrent la valeur de $\beta = 1$ et Flory [104] donne plutôt la relation $\beta = 2/f$ où f est la fonctionnalité du monomère à la réticulation. D'autres auteurs choisissent les paramètres élastiques α et β du modèle de Pétrovic et al [105] qui dépendent de la fonctionnalité f du monomère et de la fraction volumique φ_2 du polymère.

L'analyse thermodynamique de ce type de mélange consiste à considérer d'une part l'énergie élastique donnée par l'équation (II-30) pour décrire le mélange isotrope et d'autre part l'énergie de Maier-Saupe détaillée précédemment pour décrire l'ordre nématique.

Afin de comparer entre les polymères linéaires et réticulés, nous avons gardé les mêmes conditions $N_1 = 4$, $T_{NI} = 60^\circ\text{C}$ et χ est donné par l'équation (II-20). Bien que N_C et N_2 représentent des tailles de chaîne complètement différentes, nous leur donnons les mêmes valeurs numériques pour les applications considérées.

La figure II-9a représente les courbes d'énergie à la température $T = 42^\circ\text{C}$, et pour $N_C = 10, 15, 20, 35$ et 100 (de haut en bas respectivement). Sur cette figure, nous n'avons représenté que les valeurs de φ_1 inférieures à 0.5. Au-delà de cette valeur, l'énergie devient positive.

Au voisinage de $\varphi_1 = 1$ où nous avons la contribution nématique, l'énergie passe à une énergie négative. Cette partie de courbes est montrée sur la figure II-9b où les effets relatifs de l'énergie nématique sont mis en évidence. Cet intervalle négatif est très réduit.

Les courbes d'énergie ont la forme de S quelque soit l'architecture du polymère, linéaire ou réticulé. Il en résulte par contre des propriétés totalement différentes puisque nous n'avons pas de triple tangente pour aucune température et aucun réseau dense donnés. En plus, le mélange devient instable au fur et à mesure où nous approchons de $\varphi_1 = 0.5$ et ceci pour différentes valeurs de N_C . Le domaine où la



phase isotrope seule se rétrécit alors que le domaine biphasique (N+I) s'élargit si nous le comparons au polymère linéaire ; il n'existe pas de phase nématique pour

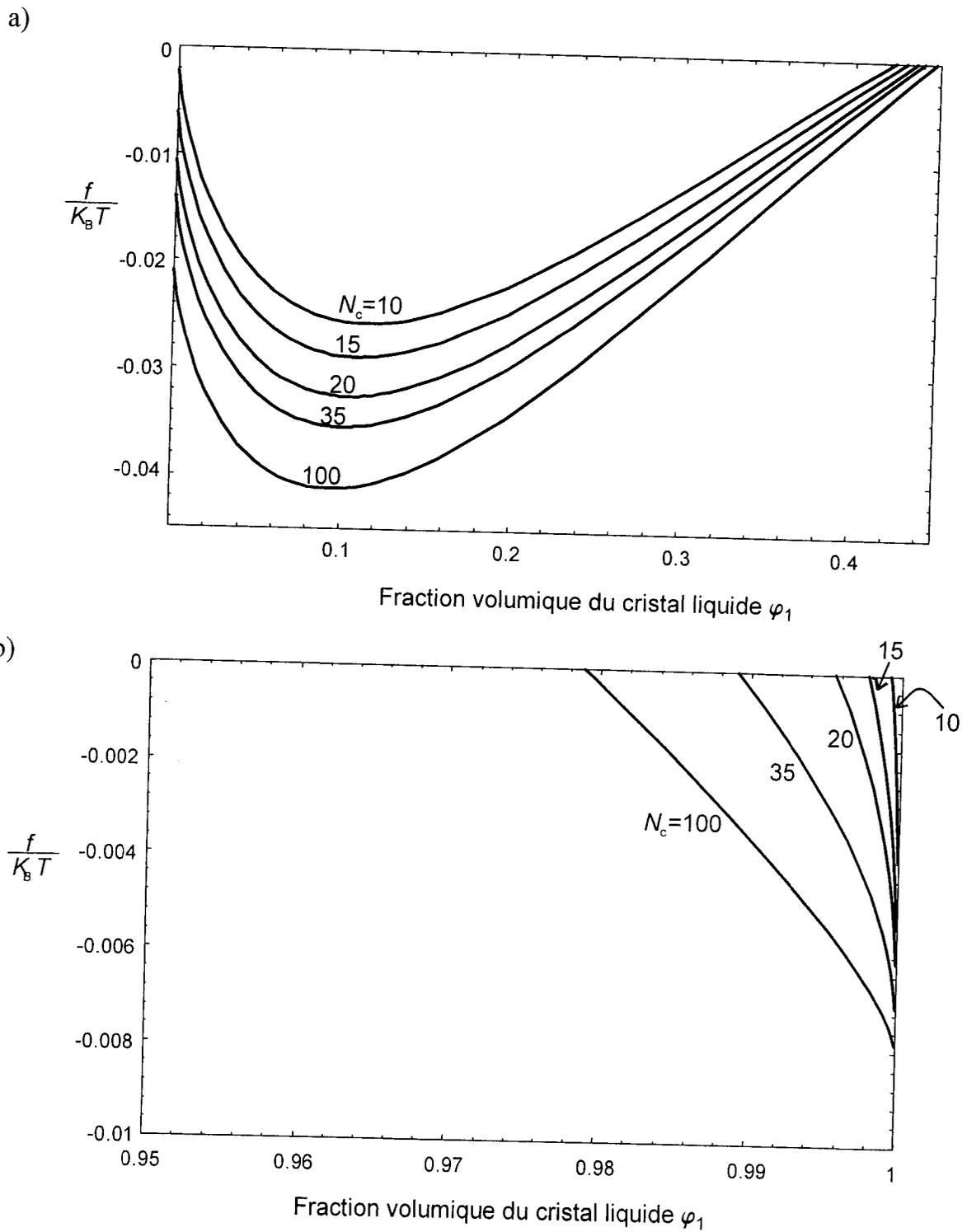


Figure II-9 : (a) Variation de l'énergie en fonction de la fraction volumique du cristal liquide pour le système polymère réticulé/CL.
 (b) Agrandissement des courbes d'énergie au voisinage de $\varphi_1 = 1$.

$\varphi_1 < 1$. De plus, les courbes d'énergie n'admettent pas de minimum près de $\varphi_1 = 1$ et ne montrent pas de changement de pente indiquant l'absence de la branche spinodale (N+I). Ceci est dû à l'absence de la phase riche en CL près de la phase pure en CL. Ce point sera plus développé dans la discussion des diagrammes de phases dans la section suivante.

V-2 Binodales des diagrammes de phases :

Le calcul des binodales est quelque peu différent dans le cas des réseaux. Comme nous n'avons pas de chaînes libres présentes dans le mélange, la région biphasique consiste en un polymère gonflé par le solvant (molécules de CL) et une phase de cristal liquide pure (càd, la fraction volumique du polymère $\varphi_2^{(\beta)} = 0$). Dans cette phase appelée β , l'équilibre est atteint en égalisant les potentiels chimique $\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)}$ à 0, càd,

$$\mu_1 = \frac{1}{K_B T} \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{n_2} = 0 \quad (\text{II-31})$$

Dans la limite isotrope, les équations (II-30) et (II-31) fournissent les équations des binodales suivantes :

$$T^{-1} = -\frac{A}{B} - \frac{1}{B\varphi_2} \left[\frac{\alpha(\varphi_0^{2/3}\varphi_2)^{-2/3} - \beta}{N_C} + \frac{\varphi_2 + \ln\varphi_1}{N_1\varphi_2} \right] \quad (\text{II-32})$$

où nous utilisons l'équation (II-19) qui donne la relation entre χ et T . Cette équation est valable pour toutes les températures supérieures à T_{NI} . L'équation (II-32) est plus simple que dans le cas des chaînes linéaires où nous devons résoudre numériquement deux équations à deux inconnues.

Au dessous de T_{NI} où l'ordre nématique est présent, nous devons retrouver l'équation de l'égalité du potentiel chimique du CL dans le réseau et dans la phase nématique du CL pur. Comme la fraction volumique du CL pur dans la phase nématique est $\varphi_1^{(\beta)} = 1$, cette équation sera plus simplifiée puisque nous n'aurons qu'une seule variable.

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} \text{ avec } \varphi_1^{(\beta)} = 1 \quad (\text{II-33})$$

La résolution de cette équation fournit la composition du CL $\varphi_1^{(\alpha)}$ dans la phase isotrope. Ces résultats sont illustrés par la figure II-10a qui représente les binodales pour quelques valeurs de N_C . Les points en tirets correspondent à l'extension des binodales isotropes au dessous de la T_{NI} . Ce diagramme de phases est composé de trois parties, à gauche de la binodale se trouve une seule phase isotrope. Nous remarquons que cette région devient plus large lorsque N_C augmente puisque le réseau devient plus lâche et offre plus d'espace pour les molécules de CL. Ceci est l'opposé à la tendance observée dans le cas du polymère linéaire quand N_2 augmente. La région délimitée en haut par la binodale et en bas par la droite $T = T_{NI}$ est caractérisée par deux phases isotropes qui coexistent dont l'une est un CL pur. Au fur et à mesure que N_C augmente, cette région diminue car l'incompatibilité entre les deux systèmes diminue. La troisième partie du diagramme de phases est délimité en haut par la droite, à gauche par la binodale et à droite par l'axe $\varphi_1 = 1$. Elle est caractérisée par un équilibre entre le réseau gonflé et la phase nématique du CL pur. Cette région est à peine sensible à la variation de N_C .

Sur la figure II-10b, nous avons collecté toutes les binodales correspondant aux polymères linéaires et aux polymères réticulés dans des conditions similaires. Ces binodales tendent à se rapprocher les unes des autres. Cette tendance est plus prononcée au dessous de $\varphi_1 = 0.5$. La miscibilité entre le polymère linéaire et le cristal liquide diminue quand N_2 augmente alors que la miscibilité du réseau augmente lorsque N_C augmente. Ces deux effets contradictoires rapprochent les binodales et expliquent que plus le réseau devient lâche plus l'effet de réticulation devient faible. Dans les deux cas la phase isotrope apparaît à de faibles fractions volumiques du CL. Dès que le mélange devient riche en CL, il y a une séparation de phases. Cependant, il existe une différence considérable entre le polymère linéaire et le polymère réticulé. Dans le premier cas, au dessus de T_C et T_{NI} , la phase isotrope existe pour n'importe quelle composition en CL. Pour le polymère réticulé, il existe toujours un intervalle de



composition où le mélange montre deux phases : une phase isotrope qui consiste en un polymère gonflé de CL et l'autre une phase nématique de CL pur.

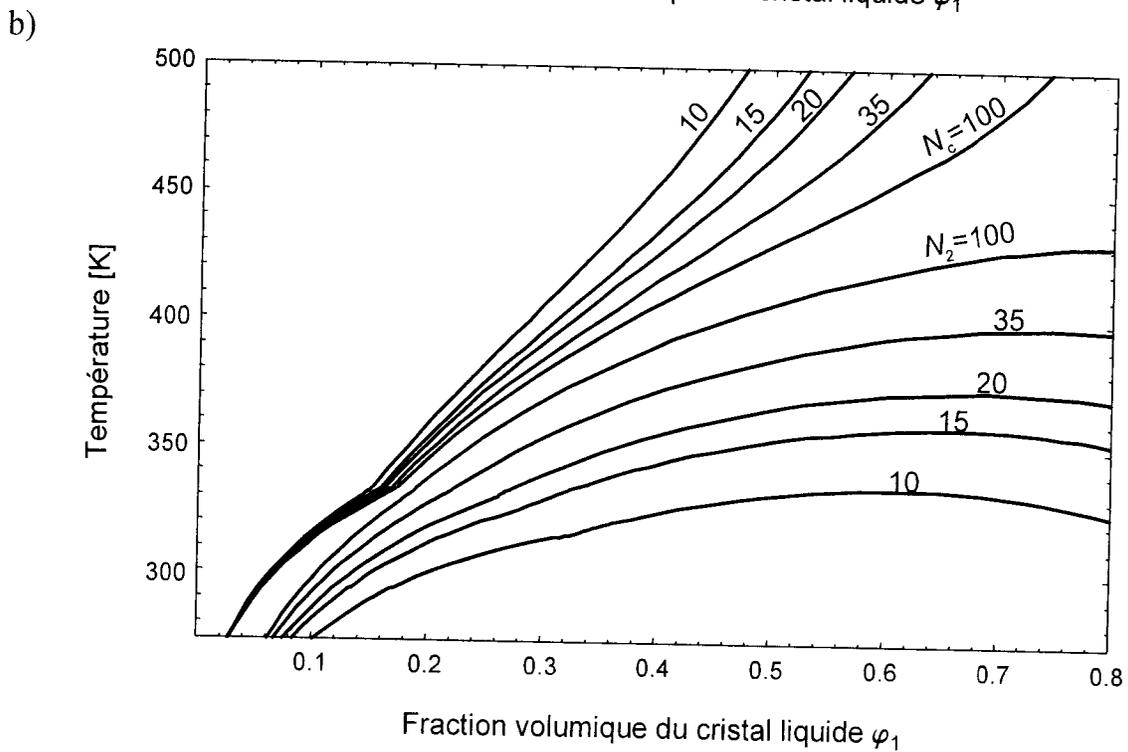
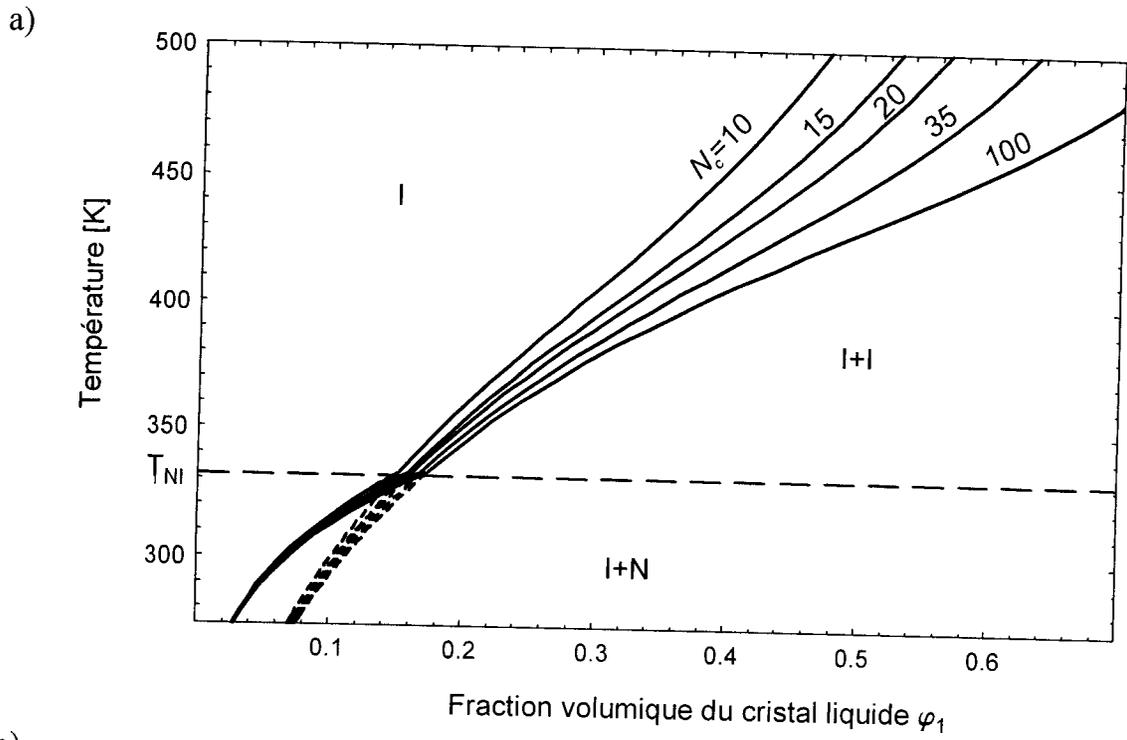


Figure II-10 : (a) Binodales des mélanges polymère réticulé/CL.
 (b) Binodales de deux systèmes polymère/CL avec et sans réticulation dans des conditions similaires.

Le réseau possède un gonflement limite au-delà duquel une phase cristal liquide pure se forme. Cette saturation dépend bien sûr de N_C mais aussi de la température. A basse température et très rapidement dès que la concentration du CL atteint la limite de miscibilité, il y a séparation de phases et formation d'une phase pure de cristal liquide. A mesure que la température augmente, la limite de miscibilité augmente. Si le taux de réticulation est faible (grande valeur de N_C), la limite de miscibilité peut être atteinte à des valeurs de φ_1 proches de 1. A haute température, il y a un taux de gonflement élevé par suite de la compatibilité accrue des deux constituants. A fort taux de réticulation (N_C faible), la limite de miscibilité augmente beaucoup plus lentement à mesure que la température augmente. Ces aspects sont bien illustrés sur les diagrammes de la figure II-10a.

En traçant les binodales du réseau, nous avons considéré que la fraction volumique de l'état de référence est fixée à 0.5. Le choix de ce paramètre a une forte influence sur les propriétés des mélanges polymère/CL. Cette valeur peut prendre une valeur constante comprise entre 0 et 1. Cependant si la polymérisation a lieu « in situ » où la concentration du polymère ne change pas, nous devons choisir $\varphi_0 = \varphi_2$.

Selon Briber et Bauer [98], la binodale se déterminera plutôt à partir de l'équation suivante

$$T^{-1} = -\frac{1}{B\varphi_2} \left[\frac{\alpha - \beta}{N_C} + \frac{\varphi_2 + \ln \varphi_1}{\varphi_2 N_1} \right] - \frac{A}{B} \quad (\text{II-34})$$

Si la réticulation a lieu quand les monomères, oligomères, solvant et CL sont présents, φ_0 est différente de φ_2 et correspond à une valeur bien définie.

Par conséquent, il faut attribuer une importance appropriée à la valeur à donner à φ_0 lorsqu'il s'agit d'analyser des données expérimentales et bien tenir compte des conditions opératoires.

V-3 Spinodales des diagrammes de phases :

L'équation de la spinodale est déduite en annulant la dérivé seconde

$$T = 2B \left[\frac{3\beta - \alpha(\varphi_0 / \varphi_2)^{2/3}}{3N_C \varphi_2} + \frac{1}{N_1 \varphi_1} - 2A - \frac{\nu S}{N_1} \left(S + \varphi_1 \frac{dS}{d\varphi_1} \right) \right]^{-1} \quad (\text{II-35})$$

Une différence remarquable dans les digrammes de phases entre les mélanges de polymère /CL où le polymère est linéaire ou réticulé apparaît sur les courbes spinodales et particulièrement les branches nématiques qui sont superposées avec l'axe $\varphi_1 = 1$. Ce comportement s'explique à travers le terme élastique (absent pour un polymère linéaire). La résolution de l'équation pour chaque température, fournit seulement des solutions pour $\varphi_1 < \varphi_{NI}$. Ce qui veut dire que seulement les branches isotropes peuvent apparaître sans la prise en compte de l'ordre nématique. Ces spinodales sont illustrées par la figure II-11.

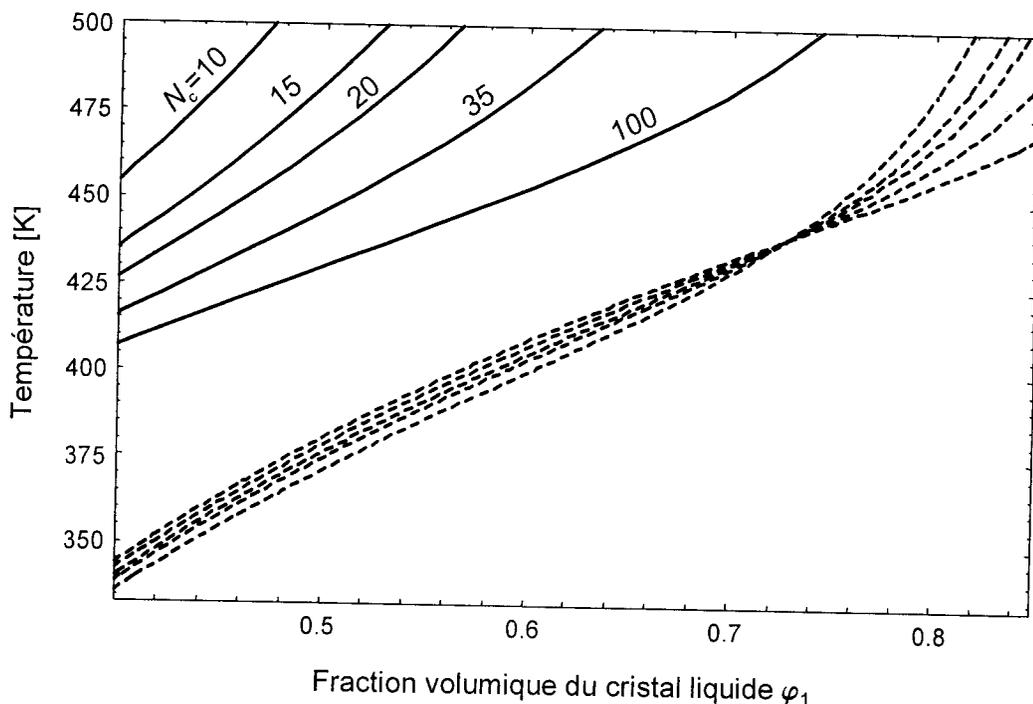


Figure II-11 : Courbes spinodales isotropes (en tirets) pour le mélange polymère réticulé/CL avec plusieurs valeurs de N_C .

Les lignes en tirets correspondent aux spinodales pour $N_C = 10, 15, 20, 35$ et 100 de droite à gauche, en commençant au dessous du point de rencontre des courbes.

Pour voir l'effet de la taille du CL sur ces diagrammes de phases, nous avons tracé les binodales et les spinodales pour $N_1 = 1, 2, 3$ et 4 et $N_C = 10$. La figure II-12 montre que plus la taille du CL diminue, plus les binodales se déplacent vers la droite indiquant l'augmentation de la compatibilité du mélange. A la température de transition nématique-isotrope T_{NI} . Les courbes sont déformées par la présence des forces anisotropes qui favorisent l'immiscibilité du système. Cette déformation est plus importante pour la plus faible valeur du CL. Les spinodales suivent qualitativement la même tendance lorsque N_1 diminue. Par contre, elles ne sont pas déformées par les forces nématiques du fait qu'elles correspondent seulement à la branche (I+I) comme nous l'avons expliqué précédemment.

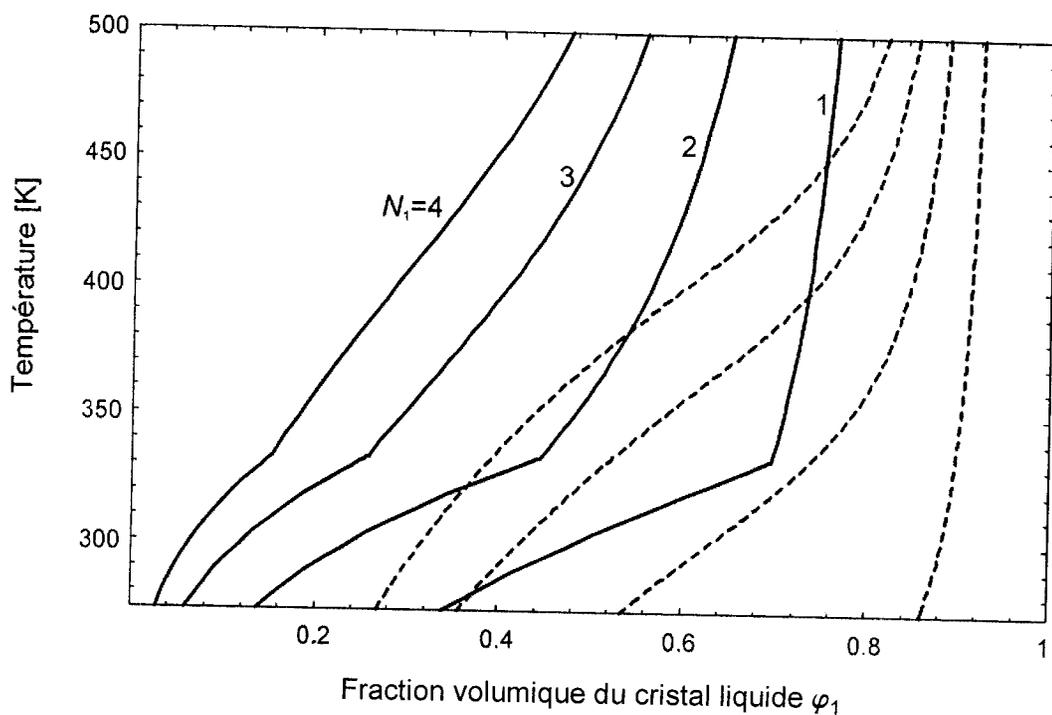


Figure II-12 : Binodales (trait plein) et spinodales (tiret) pour le mélange de polymère réticulé/CL avec plusieurs valeurs de N_1 .

D'autres effets peuvent influencer sur ces diagrammes de phases notamment les paramètres d'élasticité α et β qui dépendent du modèle utilisé, ce qui fait l'objet de résultats controversés [106,107].

Dans le modèle dit affine [108], nous avons

$$\alpha = 1 ; \beta = 0$$

Dans le modèle de chaîne fantôme [104] suggéré par Flory, les quantités α et β prennent les valeurs suivantes

$$\alpha = 1 ; \beta = 2/f \text{ où } f \text{ est la fonctionnalité du monomère}$$

C'est avec ce modèle que notre étude a été menée.

Un autre modèle a été suggéré par Erman et Flory [105] selon lequel α et β dépendent de la fraction volumique du polymère φ_2 .

$$\alpha = \frac{f - 2 + 2\varphi_2}{f} ; \beta = \frac{2\varphi_2}{f}$$

C'est un modèle intermédiaire qui correspond au modèle affine si $\varphi_2 = 0$, alors que si $\varphi_2 = 1$, il donne le modèle de chaîne fantôme.

Ces différents modèles peuvent conduire à des diagrammes de phases différents, cet effet est plus important lorsque N_C augmente.

Le paramètre χ peut aussi influencer sur le diagramme de phases. Seulement, ce dernier pose un problème puisqu'il est difficile d'évaluer les effets de réticulation sur sa valeur. Pour les diagrammes de phases établis jusque là, χ est fonction de T et des constantes A et B différentes selon que le polymère soit linéaire ou réticulé. Pour l'analyse de certains résultats expérimentaux, χ peut dépendre aussi de la composition du mélange [67, 109] et se mettre sous la forme $\chi = \chi_0 + \chi_1\varphi_2 + \chi_2\varphi_2^2$ où

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



VI- Conclusions :

Dans ce chapitre, nous avons considéré les propriétés des mélanges de polymère et de cristal liquide nématique. Pour les polymères linéaires, nous avons étudié l'effet de quelques paramètres tels que N_1 la taille du CL, ou N_2 la taille du polymère. 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 CL. L'ordre nématique est aussi affecté par les valeurs de N_1 et N_2 , particulièrement la phase nématique observée pour φ_1 proche de 1 qui se rétrécit et s'approche de l'axe $\varphi_1 = 1$ de plus en plus que N_1 diminue et/ou N_2 augmente.

Nous avons aussi considéré les effets des forces isotrope et nématique. L'augmentation du paramètre d'interaction χ de Flory-Huggins rend la lacune de miscibilité plus large alors que la phase nématique ne change pas d'une façon significative. D'un autre côté, si nous fixons le paramètre χ la phase nématique devient plus large et la région de la coexistence des deux phases isotrope et nématique (I+N) s'étend.

Dans le cas des mélanges avec les polymères réticulés, le diagramme de phases est totalement différent par la présence des forces élastiques dans le réseau. L'énergie libre isotrope en fonction de la composition n'a montré qu'un minimum pour chaque température, elle devient positive quand φ_1 atteint environ 50%. Ceci s'explique par une instabilité du mélange au-delà de cette fraction volumique. L'introduction des interactions de l'ordre nématique fait baisser l'énergie considérablement en montrant deux minimums. D'où l'apparition de la région biphasique (I+N). Contrairement au polymère linéaire, nous n'observons ni triple tangente ni double tangente séparées sur les courbes d'énergie.

Dans ce cas, le réseau est considéré comme une seule grande molécule où nous avons l'équilibre entre un réseau gonflé avec une phase liquide et une phase nématique pure au dessous de la température de transition nématique-isotrope T_{NI} . La binodale est obtenue en égalisant le potentiel chimique du CL à zéro puisque le polymère n'est pas présent dans la phase du CL pur.

Les paramètres α et β qui dépendent du modèle choisi et que nous retrouvons dans la partie élastique de l'énergie du réseau influencent les propriétés du diagramme de



phases. Par ailleurs la diminution de la fraction volumique du réseau élargit la lacune de miscibilité. Pour cette étude détaillée, nous n'avons considéré que le cas où $\varphi_0 = 1/2$.

En 1996, Boot et al [110] ont reporté certaines observations expérimentales faites par la microscopie, l'analyse enthalpique différentielle et la diffusion de la lumière sur des systèmes de polymère réticulé et CL (E7). La température vitreuse du polymère n'est pas incluse dans le domaine de température étudié expérimentalement et par conséquent une transition de phase de l'état amorphe à l'état cristallin est observée dans le diagramme de phases. Ce dernier est totalement différent du diagramme standard caractérisant les systèmes PDLC avec les polymères linéaires.

Dans l'établissement des diagrammes de phases, nous n'avons inclus ni les effets de la température de transition vitreuse, ni la présence de monomère libre ou oligomère dans le mélange. Ces effets et d'autres comme les propriétés de l'ordre smectique ont fait l'objet d'étude détaillée dans les travaux de F. Benmouna et al [61, 63].

Tout ce chapitre a fait l'objet d'une publication [60].



CHAPITRE III

ELABORATION DES MATERIAUX PDLC ET METHODES DE CHARACTERISATION



L'objet de ce chapitre est de présenter les matériaux utilisés pour réaliser les composites PDLC ainsi que l'élaboration de ces derniers. Ensuite, les techniques de caractérisations et les dispositifs de mesure seront décrits.

I- Matériaux

I-1 Les cristaux liquides :

Dans nos travaux, nous avons utilisé deux types de cristaux liquides. Le cristal liquide commercial E7 fourni par Merck KG Darmstadt (Allemagne) [92]. Ce cristal liquide a fait l'objet de nombreuses études sur des composites PDLC dans notre laboratoire. Il est caractérisé par une biréfringence élevée ($\Delta n=0.22$; $\lambda=632.8\text{nm}$, $T=25^\circ\text{C}$). E7 est un mélange eutectique de trois cyanobiphényles et un cyanoterphényle dont la structure chimique, la composition massique ainsi que la température nématique-isotrope de chaque constituant sont représentées sur la figure III-1. Il présente une température vitreuse à -62°C et une seule température de transition nématique isotrope égale à 61°C au delà de laquelle il est isotrope. E7 possède ainsi une large phase nématique de -62°C à 61°C qui lui permet d'être utilisé dans une large gamme de température. Il faut noter que les transitions sont déterminées par AED dans les conditions normales de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et 10mg .

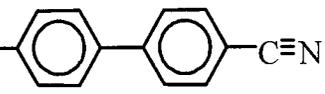
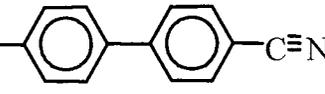
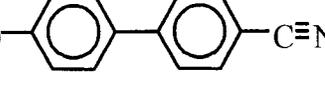
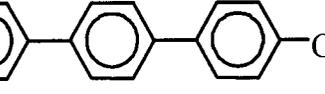
			% mass.	$T_{NI} (^\circ\text{C})$
5CB	C_5H_{11}		51	35.5
7CB	C_7H_{15}		25	42.8
8OCB	C_8H_{17} -O		16	80.0
5CT	C_5H_{11}		8	240.0

Figure III-1 : Structures chimiques des différents constituants de E7, leurs compositions massiques et leurs températures nématique-isotrope.



Le second cristal liquide utilisé, est le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle appelé 5CB. C'est un des constituants purs présent dans le mélange E7 et en plus grande proportion. Il est utilisé de préférence pour des études fondamentales. Il est nématique à température ambiante et sa transition de phase nématique-isotrope est $T_{NI}=35,3^{\circ}\text{C}$ [111]. L'analyse AED montre une transition vitreuse à -64°C et un pic endothermique à $23,0^{\circ}\text{C}$ qui révèle la transition T_{CrN} de l'état cristallin vers la phase nématique.

I-2 Les polymères :

Dans ce chapitre, les polymères linéaires utilisés pour l'étude avec les cristaux liquides sont le polyacrylate de n-butyle (PABu) [112], le polyméthylphényle siloxane (PMPS) [113] de différentes masses molaires et le polydiméthylphénylsiloxane (PDMS) [114]. Leurs structures sont représentées sur la figure III-2. Le polyacrylate a été préparé par une polymérisation radicalaire utilisant 2, 2' azobutyronitrile comme amorceur thermique, les polysiloxanes ont été préparés par polymérisation

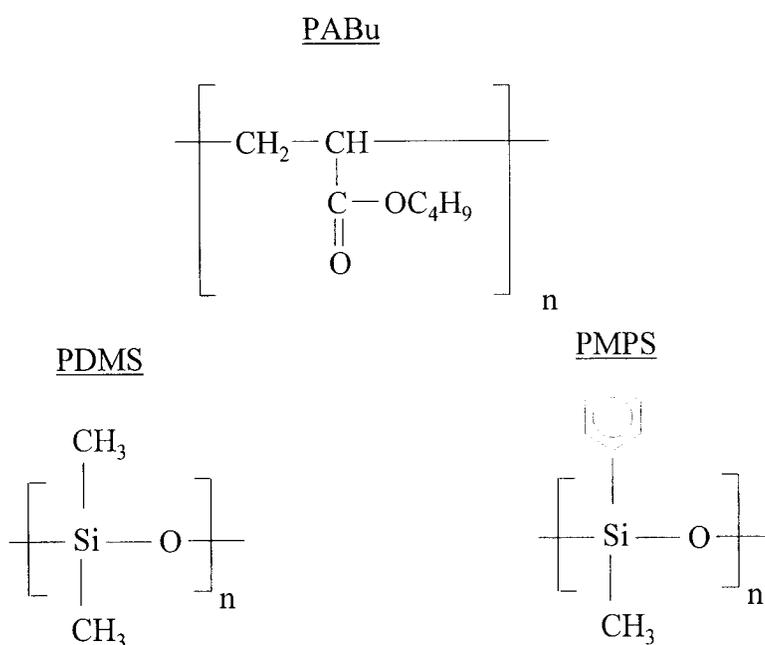


Figure III-2 : Structure chimique des différents polymères

anionique vivante en masse et caractérisés à l'Institut Max-Planck sur les polymères Mayence, Allemagne. La réaction a été amorcée en présence de n-butyl lithium et le



triméthylchlorosilane a été utilisé comme agent de terminaison. Les deux types de polymères ont été purifiés, dissous dans le tétrahydrofurane (THF) et caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à 25°C.

Les différentes caractéristiques de chaque polymère sont rassemblées dans le tableau III-1 ci dessous :

Polymères	Nombre d'unité constitutive n	Masse molaire M_w (g/mol)	Polydispersité M_w / M_n	Température vitreuse Tg
PABu	937	120000	2.2	-55.0
PMPS	882	120000	1.3	-26.0
	441	60000	1.1	-27.5
	191	26000	1.5	-32.5
PDMS	608	45000	1.1	-128.5

Tableau III-1 : Quelques caractéristiques de chaque polymère.

I-3 Elaboration des échantillons :

Afin de rendre plus facile la comparaison entre les différents systèmes dans la suite de l'étude, nous nous sommes appliqués à utiliser des conditions de préparation communes entre tous les mélanges. Pour chaque système, les échantillons sont préparés par une combinaison des méthodes de séparation de phases induite par évaporation du solvant (SIPS) et induite thermiquement (TIPS).

La première partie de la préparation consiste à dissoudre le polymère et le cristal liquide à température ambiante dans un solvant organique commun. Dans le cas des mélanges du polyacrylate avec CL et du polyméthylphénylsiloxanes avec CL, le pourcentage massique du solvant est fixé à 50%. Dans le cas du mélange du polydiméthylphénylsiloxane avec CL, il est fixé à 70%. Nous avons choisi comme solvant le tétrahydrofurane (THF) qui a été utilisé très souvent dans des études



similaires réalisées au sein de notre laboratoire. Ces mélanges sont introduits dans des piluliers qui sont agités mécaniquement pendant au moins 2 heures à température ambiante. Tous les mélanges ont une apparence homogène au moment de leur utilisation. Une petite quantité du contenu du pilulier est déposée sur une fine lame de verre nettoyée au préalable, puis Le THF est évaporé à température ambiante pendant 24 heures.

II- Méthodes de caractérisation :

II-1 Caractérisation par Microscopie Optique à lumière Polarisée :

II-1a Généralités :

La microscopie optique est une technique courante qui permet de renseigner sur la morphologie de matériaux. Suivant l'appareillage utilisé, la taille limite au-dessous de laquelle une structure est encore observable, est de l'ordre du micron. Pour des dimensions d'objets inférieures à cette taille, on a généralement recours à la microscopie électronique. En opérant en lumière polarisée, la microscopie optique, appelée MOP, permet de distinguer les domaines mésomorphes par rapport aux structures isotropes. Cette technique est très souvent utilisée dans la littérature, pour étudier la morphologie et les transitions de phases (exemple passage de l'état nématique à l'état isotrope) pour les composites polymères /cristaux liquides. La connaissance des températures de transitions en fonction de la composition du PDLC permet alors de tracer le diagramme de phases correspondant.

II-1b Détermination de la température de transition :

Les expériences sont réalisées à l'aide d'un montage classique, dessiné sur la figure III-3. 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 équipée éventuellement d'un système vidéo pour la prise de photos. Dans le cas où l'on craint une oxydation de l'échantillon, une atmosphère inerte dans la platine est possible par le passage d'un faible courant d'azote.



En général, les températures de transition pour une composition donnée du mélange, 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 de manière à s'adapter au type de matériau étudié et à la cinétique de son équilibre thermodynamique. Par exemple, il est préférable d'utiliser une vitesse de

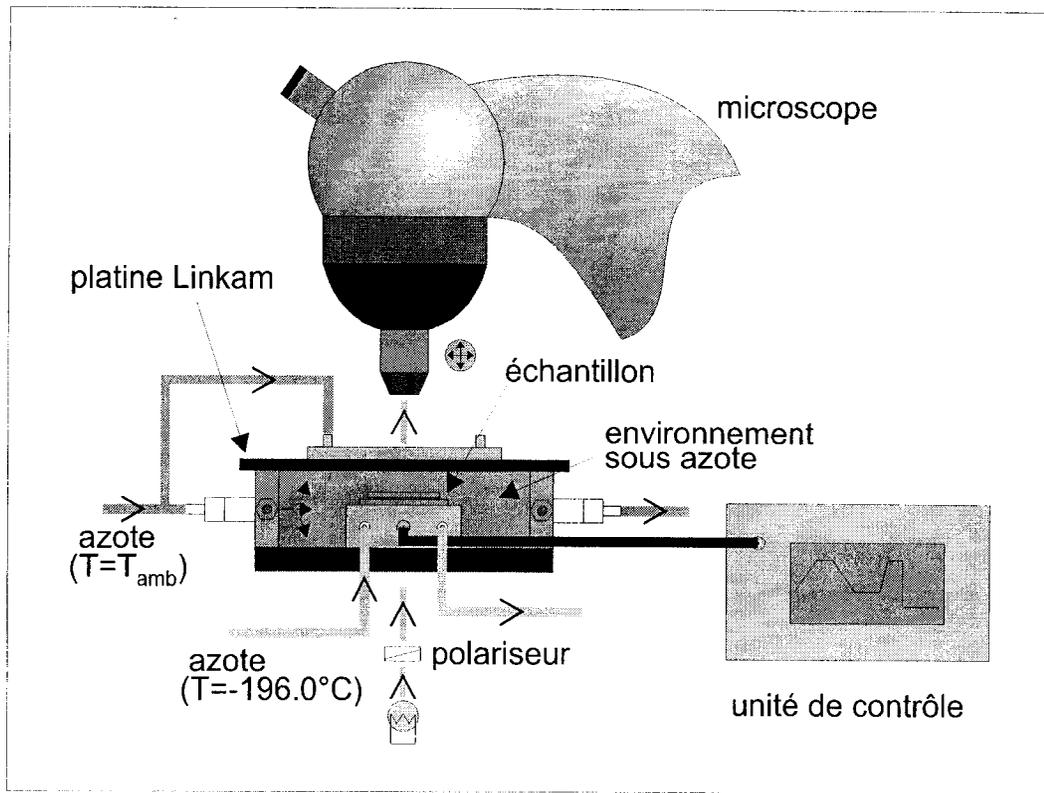


Figure III-3 : Dispositif de mesure pour l'analyse thermo-microscopique

chauffage élevée pour un constituant du mélange qui est volatil, afin d'éviter une variation très importante de la composition au cours de l'étude.

La figure III-4 décrit le programme de température généralement appliqué aux échantillons dans la deuxième partie de la préparation (TIPS). Le chauffage et le refroidissement sont effectués grâce au dispositif thermo-optique. Après évaporation complète du THF, la lame de verre et le mélange séché sont chauffés de la température ambiante jusqu'à approximativement 15°C au-dessus de la température menant à la phase isotrope. Une seconde lame de verre est déposée au dessus de la première et le mélange est maintenu dans l'état isotrope, à cette température, environ 15 minutes.



Finalement, l'échantillon entre les deux lamelles est refroidi et laissé au repos 5 minutes à température ambiante. L'échantillon est alors prêt pour l'analyse microscopique. Le choix des rampes de montée et de descente en température dépend du temps que nécessite un système pour atteindre l'état d'équilibre thermodynamique. Dans le but de vérifier plus tard la reproductibilité des résultats, pour une même composition, au moins deux échantillons ont été préparés de façon indépendante.

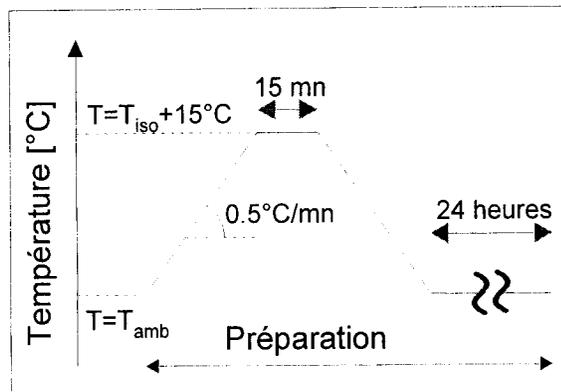


Figure III-4: Cycle thermique

La figure III-5 regroupe les programmes de température correspondants aux méthodes d'analyse appliquées aux différents systèmes. Suivant la nature du couple polymère/CL, nous choisirons parmi deux méthodes d'analyse différentes :

- 1) Pour les systèmes PMPS 26000/CL et PMPS 60000/5CB, les échantillons de certaines compositions étudiées sont isotropes à température ambiante. L'analyse doit être réalisée en dessous de cette température. De plus, quelques expériences préliminaires sur des compositions choisies judicieusement ont montré que la phase isotrope est atteinte pour des températures peu élevées, pour cela la méthode d'analyse correspondant au trait fin sur la figure III-5 est adoptée. Ainsi l'échantillon est chauffé de la température ambiante jusqu'à approximativement $15^{\circ}C$ au dessus de la température menant à la phase isotrope et refroidi très rapidement (trempe) jusqu'à une température finale choisie. Cette température est maintenue pendant 2 heures et la structure est observée. Cette procédure est répétée plusieurs fois en variant la température finale jusqu'à l'observation du changement de la structure.



2) Pour les systèmes PDMS 45000/E7 et PMPS 60000/E7 par contre, l'utilisation de la méthode précédente pour certaines compositions a révélé des températures de transition élevées qui peuvent conduire à l'évaporation du CL lors de la répétition du programme de température. Ces expériences ont également montré que le temps nécessaire pour atteindre les différents états d'équilibre est long. Compte tenu de ces observations, la méthode d'analyse la mieux adaptée à ces systèmes correspond au trait fort sur la figure III-5. On chauffe l'échantillon de la température ambiante jusqu'à la phase isotrope, située à 10°C au dessus de la température de transition. Les températures de transition sont observées pendant la montée en température avec une vitesse de chauffage très lente 0.5°C/mn.

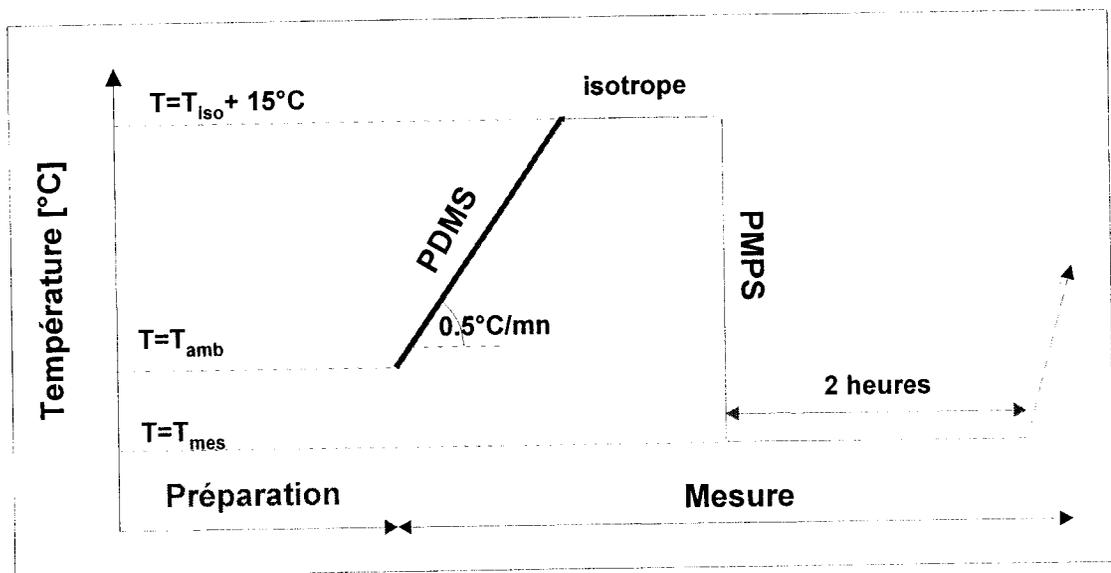


Figure III-5 : Programme de température utilisé pour la méthode d'analyse par chauffage (trait fort) et par refroidissement (trait fin).

3) Pour le PABu, l'élaboration des échantillons est la même mais la mesure de la température de transition et le suivi de l'évolution des gouttelettes ont été faites à l'aide d'une procédure légèrement différente que nous expliquerons plus en détail dans le chapitre IV.



II-2 Caractérisation par analyse enthalpique différentielle :

II-2a Généralités :

L'analyse enthalpique différentielle est une technique utilisée pour étudier les propriétés thermophysiques du polymère. En d'autres termes, cette analyse nous renseigne sur les transitions thermiques (cristalline, fusion, vitreuse,...) qui interviennent dans un polymère quand il est chauffé. Les transitions cristalline et de fusion sont des transitions du premier ordre qui impliquent respectivement un dégagement 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.

Pour un cristal liquide, elle permet la détermination des températures de transition de phases (passage de l'état nématique à l'état isotrope). L'enthalpie de changement d'état doit être suffisamment élevée pour être décelée en AED. Elle se traduit dans le thermogramme par un pic endothermique (fusion) ou exothermique (cristallinité). La transition vitreuse se traduit par un décrochement de la ligne de base correspondant à un saut de la capacité calorifique du matériau.

Cette méthode peut permettre d'estimer le pourcentage de cristallinité [115] dans un polymère semi-cristallin et est particulièrement utilisée dans les composites polymères/cristaux liquides pour quantifier la fraction massique du cristal liquide ségrégué [116, 117] entre le polymère et le cristal liquide.

Cette méthode a été largement utilisée dans la littérature pour étudier les composites polymères / cristaux liquides [63, 118, 119].

II-2b Principe de fonctionnement :

Nos mesures AED ont été effectuées sur la Diamond de Perkin Elmer DSC. Cet appareil est constitué d'un four à l'intérieur duquel se trouvent deux cellules sous lesquelles sont placées deux dispositifs qui mesurent la différence d'énergie entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence, en fonction de la température ou du temps, comme le montre la figure III-6. Il est équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide.



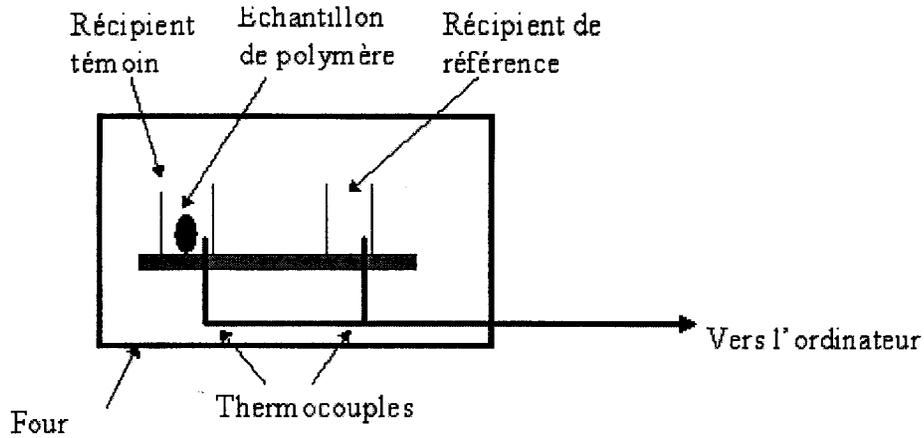


Figure III-6 : Dispositif de mesure pour l'analyse enthalpique différentielle.

Ce dispositif est piloté par un ordinateur dont le programme permet un fonctionnement entre -72°C et 120°C . Le logiciel 4.01 de Perkin Elmer fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence, et les convertit en flux de chaleur et il peut collecter environ 6086 points tous les 0.03°C à la vitesse d'expérience de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. Il permettra ainsi de rassembler les données et de fournir les outils graphiques d'analyse afin de déterminer les températures de transition, les chaleurs latentes et le saut de capacité calorifique.

Le cycle de température indiqué sur la figure III-7, a été appliqué sur les différents échantillons analysés.

Les échantillons sont refroidis à la température de -72°C pendant 5 mn pour que l'équilibre thermique soit atteint. Ensuite la température va passer de -72°C à 120°C à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. Pendant 5 mn, l'échantillon est maintenu à 120°C ; après quoi il est refroidi à -72°C à la même vitesse. Ce cycle de chauffage et de refroidissement est répété trois fois pour la reproductibilité de nos résultats.

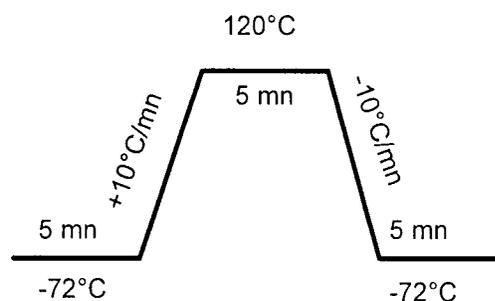


Figure III-7 : Cycle thermique appliqué en DSC.



II-2c Mesures :

Le calorimètre utilisé peut fonctionner de -72°C à 600°C . Pour nos expériences, nous nous sommes limités à l'intervalle $[-72, 120^{\circ}\text{C}]$. Un étalonnage rigoureux en température et en énergie a été réalisé avant chaque utilisation. Deux étalons standards ont été le plus souvent utilisés, l'indium (156.6°C , 28.45 J/g) et le zinc (419.47°C , 108.37 J/g).

Les températures du premier ordre sont prises au sommet du pic afin d'être sûr que les transformations associées soient terminées. L'aire de ce pic correspond à l'énergie de transition. La température de transition vitreuse est définie à mi-hauteur du saut de capacité calorifique visible sur le thermogramme. La transition vitreuse n'étant pas une transformation d'équilibre, les aspects cinétiques sont à prendre en compte (vitesse de refroidissement et de chauffe). De plus, les signaux qui y sont associés sont en général faibles, d'où la nécessité d'incorporer une masse d'échantillon importante et/ou travailler avec une vitesse de chauffage plus grande. Cependant, une vitesse de chauffe trop rapide aura pour effet de réduire la résolution, il est donc nécessaire de trouver un juste compromis qui allie sensibilité et résolution : la masse d'échantillon sera toujours de l'ordre de 9 mg et la vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Les valeurs d'enthalpie ont été estimées avec une erreur de 0.3 J/g et les températures avec une erreur de 0.1°C .

Sur la figure III-8 est représenté un exemple de thermogramme obtenu pour le Poly(2-phénoxyéthylacrylate) (PPEA), polymère linéaire ayant une masse $M_w = 181000 \text{ g/mol}$ qui montre une transition vitreuse vers 10°C . L'autre thermogramme est celui du cristal liquide 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle (5CB) qui montre 4 transitions : une température vitreuse à -64°C suivie d'une cristallisation à froid autour de -30°C , une température de fusion à 23°C et une transition nématique-isotrope à 35°C .



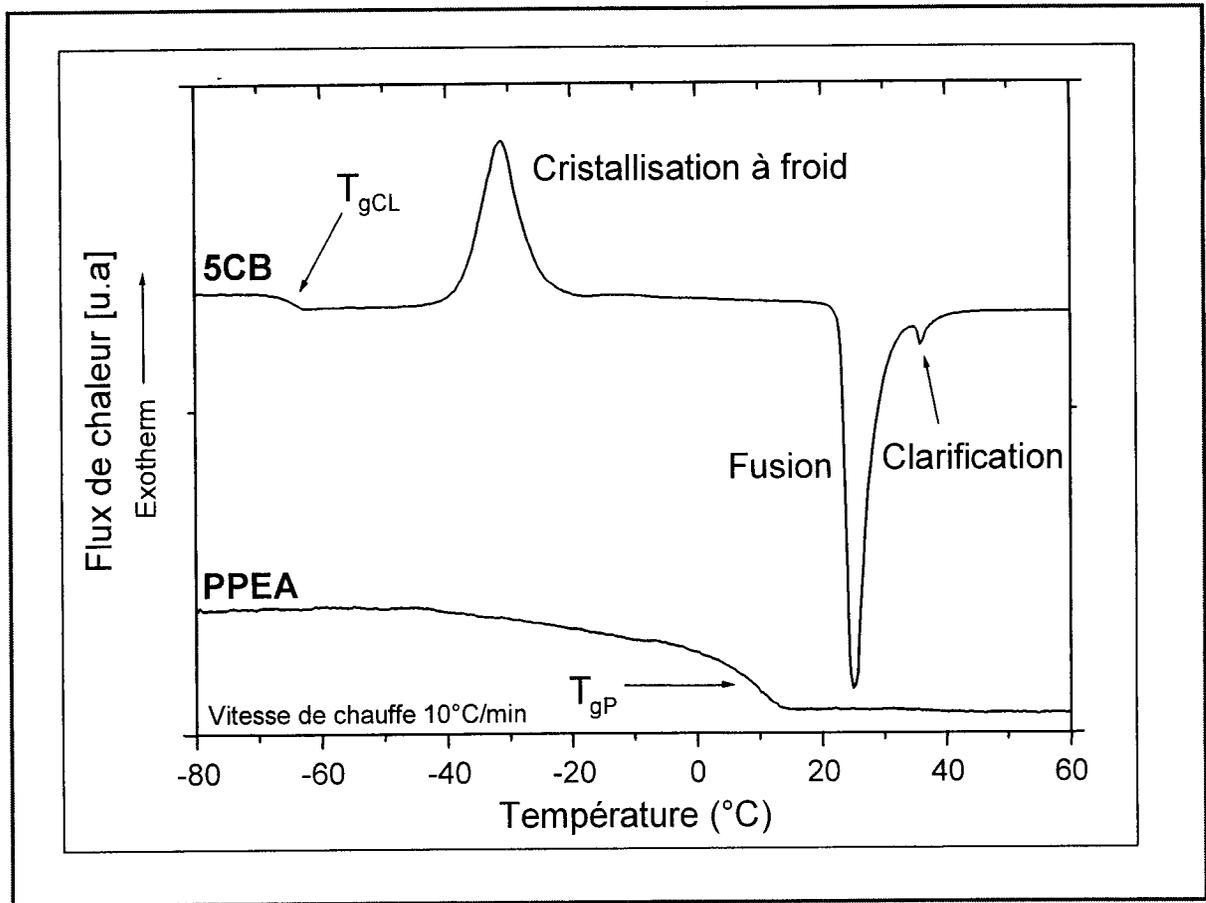


Figure III-8 : Thermogrammes pour deux types de matériaux : Poly(2-phénoxyéthylacrylate) (PPEA) et 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle (5CB). Thermogramme obtenu selon la procédure décrite d'après réf. [120].

II-3 Caractérisation par chromatographie :

II-3a Généralités :

La chromatographie en phase liquide sur colonne est devenue un outil analytique performant utilisé dans des domaines variés allant de l'analyse de fluides biologiques à celui des produits pétroliers lourds [121-123]. Ce développement est dû à la fois à une meilleure compréhension des mécanismes d'interaction, au demeurant de plus en plus diversifiés, aux grandes efficacités obtenues avec des phases stationnaires de plus en plus fines ($3\mu\text{m}$) et enfin aux progrès importants effectués dans le domaine de l'appareillage, en particulier pour la détection.

La CPL se présente ainsi comme une méthode de séparation complémentaire de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour l'analyse de solutés peu volatils ou thermodégradables. Elle se distingue de la CPG par la variété des phases stationnaires

et partant des interactions mises en jeu et par une température moins élevée, ce qui accroît la force de ces interactions et augmente la sélectivité.

En revanche, la CPL est une méthode de mise en œuvre plus délicate que la CPG ; de plus, malgré les progrès récents, elle souffre encore de l'absence de détecteurs aussi sensibles et universels que la détection à ionisation de flamme de la CPG.

II-3b Principe de fonctionnement :

Dans toute méthode chromatographique, les séparations sont fondées sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles, l'une fixe dite phase stationnaire, l'autre en mouvement dite phase mobile.

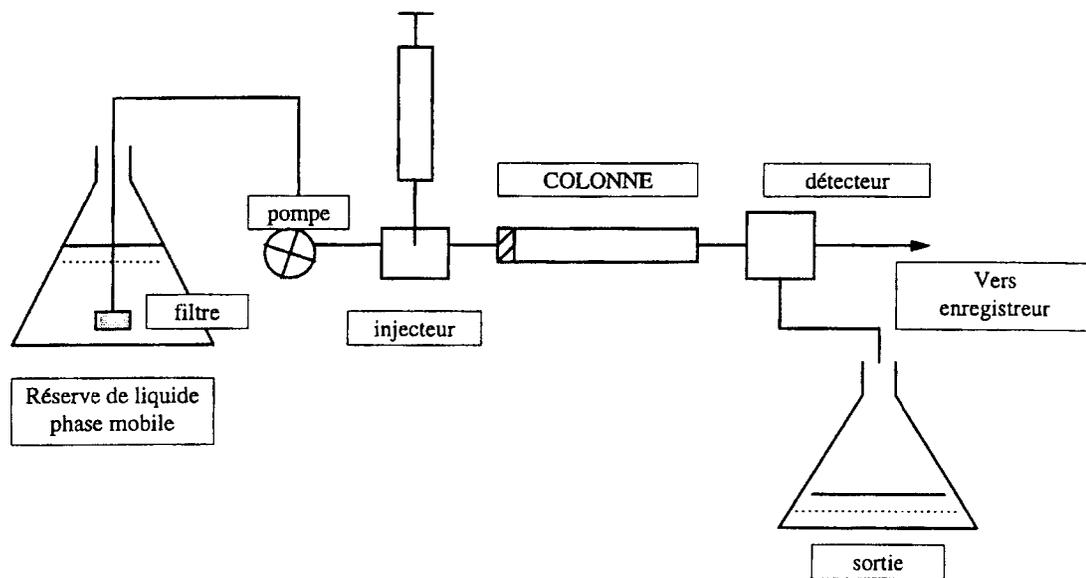


Figure III-9 : Principe de fonctionnement du chromatographe.

Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange, appelés généralement les solutés, sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé rétention il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés.

Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur permet d'obtenir un tracé appelé chromatogramme. En effet, il dirige sur un enregistreur un signal



constant appelé ligne de base en présence du fluide porteur seul ; au passage de chaque soluté séparé il conduit dans le temps à l'enregistrement d'un pic.

Dans des conditions chromatographiques données, le "temps de rétention" (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté), caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté.

Le schéma sur la figure III.9 illustre le principe de fonctionnement du chromatographe.

II-3c Analyse qualitative et quantitative :

L'appareil HPLC utilisé est un Waters modèle 510, et la colonne modèle Alltech dont la phase stationnaire est une μ bondapack C18. La phase mobile est un mélange de 25% d'eau et 75% du méthanol élué à un débit de 1 ml/min. Le volume injecté est constant de 10 μ l. Dans notre cas, nous opérons en chromatographie en phase inverse puisque la phase stationnaire est très peu polaire et la phase mobile polaire. Cet appareil est équipé d'un détecteur UV modèle 481 opérant à 315 nm.

Après avoir retenu les conditions opératoires citée ci-dessus pour séparer les 4 CLs composants le E7 (Chromatogramme se trouve au chapitre IV), nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour chaque CL à savoir le 5CB, 7CB, 8OCB et 5CT.

Pour cela, nous avons préparé plusieurs mélanges de ces étalons dans l'intervalle de concentrations permettant par la suite l'analyse de nos échantillons. La courbe d'étalonnage est une droite pour le 5CB, 7CB, 8OCB et 5CT ayant respectivement les équations suivantes : $y=0.0342x+0.0071$ ($R^2=0.9543$), $y=0.0575x-0.0061$ ($R^2=0.8686$), $y=0.6307x-0.0554$ ($R^2=0.9531$) et $y=0.6261x+0.0198$ ($R^2= 0.9714$).

Il est important de souligner que ces courbes d'étalonnage ont été utilisées pour les trois systèmes de polymères étudiés : le PABu, le PMPS et le PDMS [124].



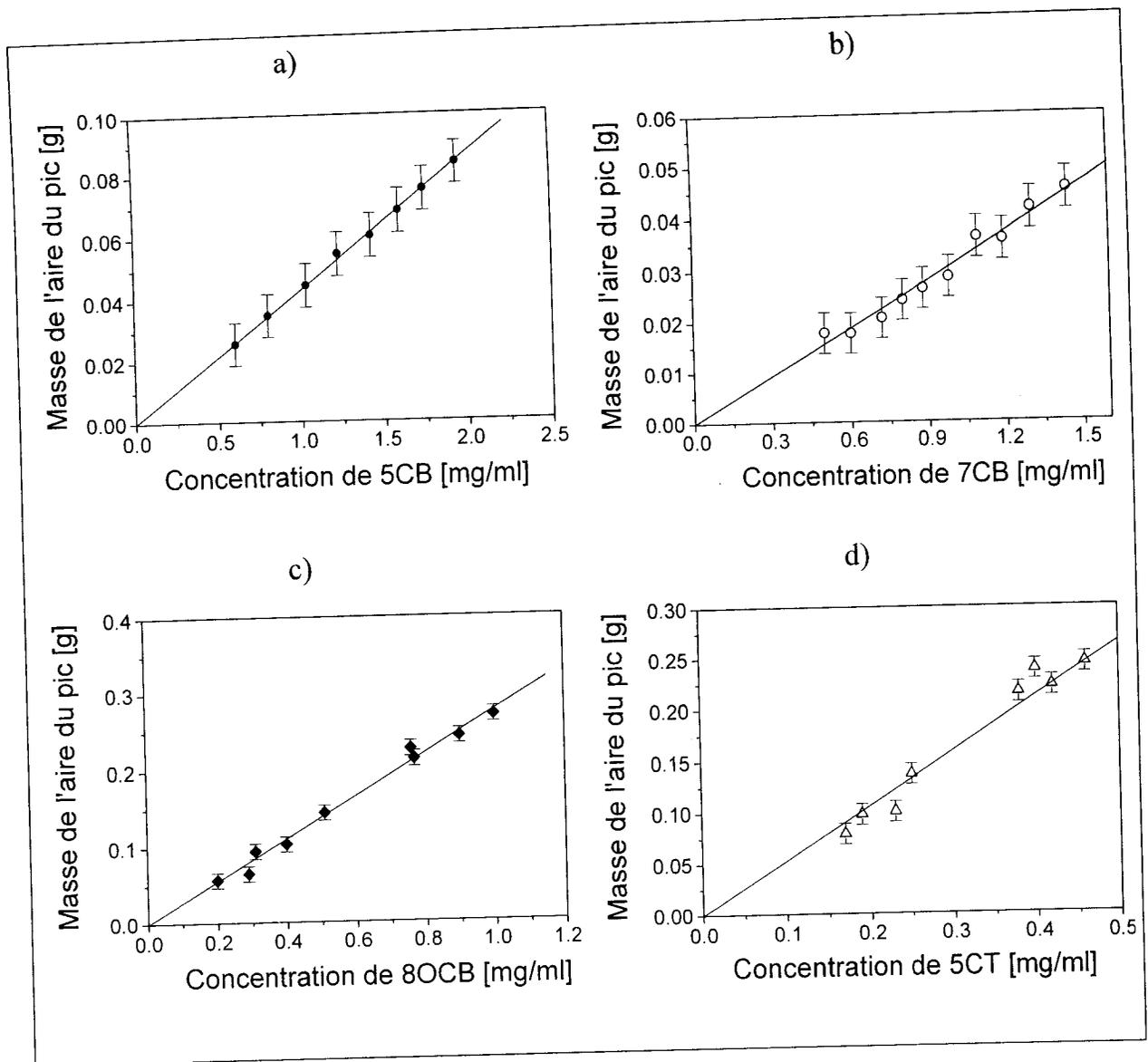


Figure III-10 : Variation de l'aire du pic en fonction de la concentration du CL obtenue par HPLC. a) 5CB, b) 7CB, c) 8OCB et d) 5CT. Chaque point correspond au moins à la moyenne de 5 valeurs déterminées individuellement.

L'analyse de nos échantillons sur laquelle nous donnerons plus de détails dans le chapitre suivant, est basée sur le fait que l'aire des pics chromatographiques est proportionnelle à la concentration ou à la quantité de produit analysé pour un volume injecté constant.

L'injection ultérieure du même volume V de l'échantillon à doser permet, à l'aide de la mesure de l'aire du pic reportée sur la courbe d'étalonnage, de connaître la masse ou la concentration recherchée.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE DES COMPOSITES POLYMERE/CL



Ce chapitre concerne l'étude expérimentale des composites polymère/CL. Pour cela, notre choix s'est porté sur trois différentes matrices de polymères et deux cristaux liquides pour lesquels, des diagrammes de phases ont été établis par la diffusion de la lumière, la microscopie optique à lumière polarisée et la calorimétrie.

Pour la modélisation des diagrammes de phases expérimentaux, certains termes et courbes relatifs à la théorie vont être utilisés. Leurs définition et description sont disponibles dans le chapitre II. La binodale théorique est représentée en trait continu. La spinodale qui, nous le rappelons, est la séparation entre les domaines métastable et instable (ici N+I) est représentée par la courbe en tirets. Dans la mesure où le diagramme expérimental montre un point critique, il est possible, comme nous l'avons vu toujours dans le chapitre II, de déterminer le nombre d'unité N_2 du polymère et d'ajuster le paramètre A pour finalement modéliser les courbes théoriques à partir du calcul de la binodale expérimentale.

La séparation des 4 CLs composants le E7 par chromatographie a permis de déterminer exactement la composition du E7 après séparation de phases.

Enfin, tous les résultats obtenus pour ces matériaux sont présentés, comparés et discutés.

I- Poly(acrylate de n-butyle)/E7 (PABu/E7) :

Le diagramme de phases du mélange PABu/E7 est établi à l'aide des techniques de microscopie optique à lumière polarisée et de diffusion de la lumière (DDL). La DDL permet d'avoir la variation de la température du point de clarification en fonction de la composition et l'évolution de la taille et la composition des gouttelettes. Le Poly(acrylate de n-butyle) (PABu) a été préparé dans notre laboratoire par polymérisation radicalaire à l'aide de l'amorceur 2,2' azoisobutyronitrile. Le polymère a été purifié et caractérisé par les méthodes classiques d'analyse. La DDL effectuée sur une solution diluée de PABu dans le toluène à 20°C et une source laser de longueur d'onde $\lambda=632\text{nm}$ donne une masse molaire $M_w=112000\text{g/mol}$ et une polydispersité $M_w/M_n=2.2$. La DSC du polymère pur donne une température de transition vitreuse



$T_g = -55^\circ\text{C}$. La préparation des mélanges a été faite en combinant les méthodes SIPS et TIPS. Le mélange PABu/E7 a été dissous dans le THF à une concentration de 50% et à température ambiante. Une petite quantité de la solution a été déposée sur une lame de verre propre, la procédure est donnée plus explicitement dans l'élaboration des échantillons au chapitre III. La mesure de la température de transition et le suivi de l'évolution des gouttelettes ont été faits à l'aide d'une procédure légèrement différente. Les échantillons ont été chauffés à $100^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à une température de 70°C et même plus pour certaines compositions afin de s'assurer que le système présente une phase unique isotrope. Après un certain temps, de l'ordre de 5 à 10 minutes, l'échantillon subit une trempe à une vitesse de $100^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température sélectionnée pour l'observation de la texture. Quand cette température est atteinte après un laps de temps de l'ordre de 5 à 10 minutes, une photo est prise à l'aide d'une caméra vidéo de type JVC TK-1070 E et enregistrée sur papier à haute densité. Des attentes plus longues allant jusqu'à 30 minutes ne donnent pas lieu à des résultats différents. A basse température, les observations ont été faites à des intervalles de température de 10°C alors que près de la température de transition, l'intervalle d'observation est réduit de 1°C pour mieux discerner la transition.

Les mesures de DDL ont été faites avec le même dispositif que dans le cas précédent et la procédure expérimentale est la même que pour l'observation au microscope. La température à laquelle l'intensité diffusée subit une variation rapide est identifiée comme une température de transition de phases.

I-1 Analyse microscopique : Diagramme de phases

La figure III-1 montre le diagramme de phase d'équilibre expérimental en utilisant deux techniques d'analyse différentes telles que la microscopie optique polarisée (MOP) et la diffusion de la lumière (DLL) [74]. La courbe théorique de la binodale est calculée en utilisant la combinaison de la théorie de Flory Huggins pour les mélanges isotropes et celle de Maier Saupe pour les ordres nématiques. Cependant, cette courbe correspond à un mauvais lissage des points expérimentaux.



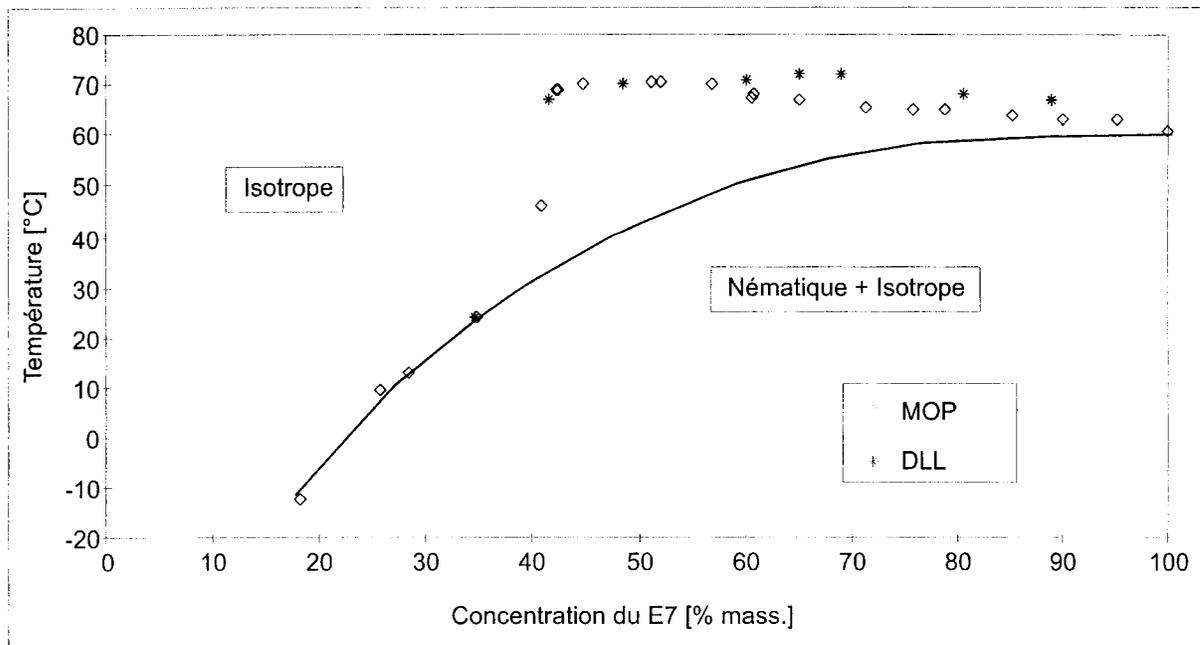


Figure IV-1 : Diagramme d'équilibre de phases du polyacrylate de n-butyle/E7.

Les symboles correspondent aux données de MOP et de DLL et la ligne continue représente le diagramme de phases calculé.

Sur la figure IV-1, une bonne concordance des résultats est obtenue pour les deux techniques d'analyse utilisées.

Nous observons deux régions distinctes : un domaine isotrope homogène (I) et un domaine nématique isotrope hétérogène (N+I). 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.

A la température ambiante 20°C, la limite de solubilité du E7 dans le polyacrylate de n-butyle est près de 30% tandis qu'aux températures suffisamment élevées, le mélange polymère/E7 montre une seule phase isotrope. Ce qui est intéressant est que ce diagramme ne contient pas une lacune de miscibilité du type (I+I) caractéristique des constituants incompatibles, probablement parce que la température critique du mélange isotrope est trop basse et que l'interaction nématique domine dans l'intervalle de température et de composition montré dans ce diagramme. La raison de l'absence de cette région (I+I) peut être aussi expliquée par l'existence d'un domaine biphasique (N+I) au delà de la température de transition nématique-isotrope du CL pur. Cependant, ce dernier comportement où la région



(N+I) s'étend à un domaine de température dépassant la T_{NI} du E7, est inattendu car en général, la température de transition nématique-isotrope diminue lorsque la concentration du cristal liquide diminue. L'hypothèse pour expliquer ce phénomène est reliée probablement au E7 qui est un mélange eutectique de trois cyanoparaphénylènes et un cyanoterphénylène. Il possède une large phase nématique allant de -62°C (température vitreuse) à 61°C (température nématique-isotrope) et pas d'autres transitions entre ces deux températures. Bien que le E7 soit un mélange de quatre constituants distincts, il n'est caractérisé, par contre, que par une seule température nématique-isotrope. Néanmoins, ces constituants peuvent présenter différentes solubilités avec le PABu. Ce même comportement avait déjà été observé par Nolan et al [72] dans le cas du système Norland/E7 irradié par UV. Ces auteurs ont observé une température de transition nématique-isotrope à $T_{NI}=65.6^{\circ}\text{C}$. Cette température est sensiblement plus élevée que T_{NI} du E7 pur, elle a pu être expliquée par la perte de miscibilité du constituant 5CT possédant la plus haute masse molaire dans la matrice polymère. Nous mettrons en évidence cette miscibilité préférentielle par la suite dans le cas de PABu/E7.

Une analyse plus détaillée des données expérimentales peut être faite par la théorie décrivant le comportement de ce diagramme de phases. A cet égard, le trait continu de la figure IV-1 représente la courbe binodale calculée en utilisant une combinaison de la théorie du modèle du réseau de Flory-Huggins et de la théorie du modèle d'ordre nématique de Maier-Saupe. L'énergie libre totale est la somme des énergies libres isotropes et nématiques. La binodale est obtenue en égalisant les potentiels chimiques de chacun des constituants dans les deux phases coexistantes. Toutes les explications pour obtenir l'équation de cette binodale se trouvent dans le chapitre II selon les méthodes décrites dans [60-62, 125-127]. Les résultats obtenus serviront pour tracer le trait continu sur la Figure IV-1. Il est clair que les prévisions de cette théorie dépendent du choix des paramètres tels que N_1 , N_2 , T_{NI} , et χ . Le nombre d'unités de répétition de CL, N_1 est fixé à 1 tandis que le degré de polymérisation du polymère, N_2 est approximativement identique que le rapport des poids moléculaires de polyacrylate de n-butyle à E7. N_2 est égal à 100. N'ayant pas d'information sur les propriétés des mélanges isotropes du PABu/E7, nous avons ajusté les valeurs de A et de B dans le cas



du paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ de façon à obtenir le meilleur lissage des points expérimentaux $\chi = -0.78 + \frac{455}{T}$.

Les densités du CL et du polymère sont considérées approximativement égales. Les paramètres choisis ne correspondent pas à un bon lissage dans la gamme de composition comprise entre 40 et 80% mass. en CL.

Il est nécessaire de souligner que ce diagramme a été obtenu non seulement en utilisant deux techniques différentes mais aussi par deux chercheurs différents du laboratoire. Ceci nous a fait penser à un changement de la composition de la gouttelette en la comparant avec celle du CL pur. Avant de mettre en évidence ce phénomène de miscibilité préférentielle dans la gouttelette, il nous semble important de montrer la morphologie de ce système à différentes compositions du CL dans le mélange.

I-2 Etude de la morphologie :

I-2a Morphologie du mélange

A l'intérieur du diagramme de phases, le mélange montre des textures différentes en fonction de la concentration du E7 et de la température. On peut distinguer cinq régions comme le montre la figure IV-2. Dans la région 1, les gouttelettes ont la forme de bâtonnets distribués uniformément à travers l'échantillon (Figure IV-3a).

Au-dessus de 0°C, les bâtonnets coalescent et forment les objets plus grands dispersés dans le polymère. Quand la température est au-dessus de la transition, les gouttelettes ont disparu et le système est isotrope. La région 2 montre des gouttelettes sphériques.

En augmentant la concentration du cristal liquide, les gouttelettes gardent à peu près la même densité et la même taille mais leur forme change de bâtonnets à des sphères. Ce changement de la forme des gouttelettes est illustré par les schémas a, b, c et d des figures IV-3a et IV-3b. Les schémas de la figure IV-3c correspondent à des concentrations de E7 comprises entre 42% et 50%.

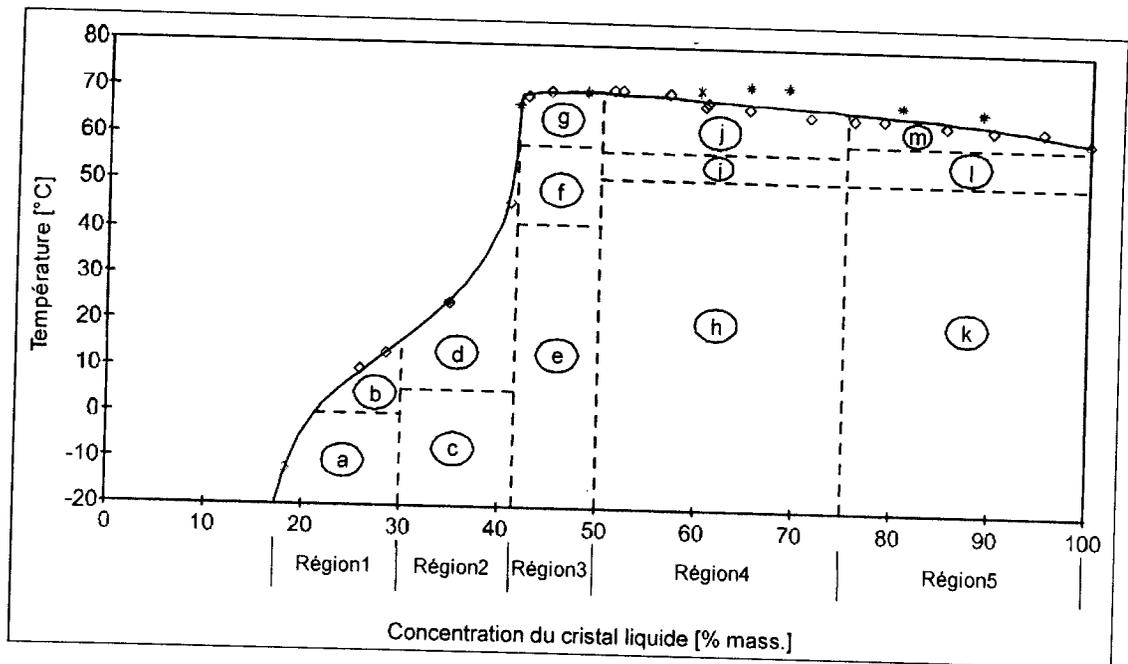


Figure IV-2 : Diagramme de phases détaillé du système poly(n-butylacrylate)/E7.
Le trait continu représente un guide pour les yeux.

En dessous de 40°C, nous observons une grande gouttelette au milieu de l'échantillon avec une multitude de petites gouttelettes tout autour. Au-dessus de 40°C, la taille des gouttelettes décroît et la phase isotrope forme une couronne en bordure de l'échantillon. A la température de transition, toutes les gouttelettes disparaissent. Cette évolution de la morphologie des gouttelettes est représentée par les schémas e, f, g de la figure IV-3c. Le domaine de composition compris entre 50 et 75% de E7 délimite la région 4. Il correspond à des textures similaires à celle de la région précédente sauf que la gouttelette au centre de l'échantillon est beaucoup plus grande. Une couronne de petites gouttelettes se forme tout autour de la gouttelette du centre et la phase isotrope couvre la bordure de l'échantillon. Au dessus de 50°C, la gouttelette géante se rétrécit alors que la phase isotrope se répand pour couvrir l'ensemble de l'échantillon à la température de transition. Cette évolution avec la température est illustrée par les schémas h, i, j de la figure IV-3d. Le reste du diagramme définit la région 5. La gouttelette du centre a une taille géante et couvre pratiquement tout l'échantillon. A mesure que la température augmente, la taille de la gouttelette diminue et le domaine isotrope augmente. A l'approche de la température de transition, la gouttelette géante

éclate en plusieurs morceaux et disparaît complètement légèrement au-dessus de 60°C. Cette évolution avec la température est illustrée par les schémas k, l, m de la figure IV-3e.

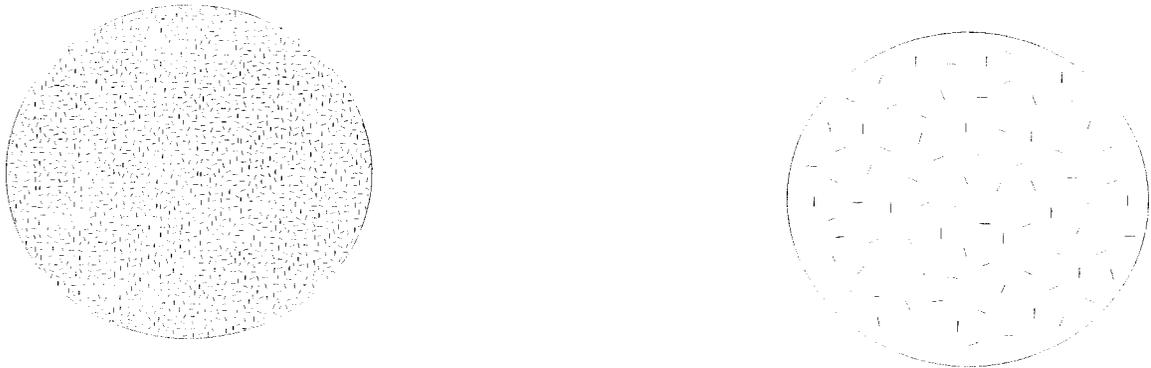


Figure IV-3a : Schéma de la morphologie du système PABu/E7.
A gauche : zone a ; à droite : zone b.



Figure IV-3b : Morphologie schématisé du système PABu/E7.
A gauche : zone c ; à droite : zone d.

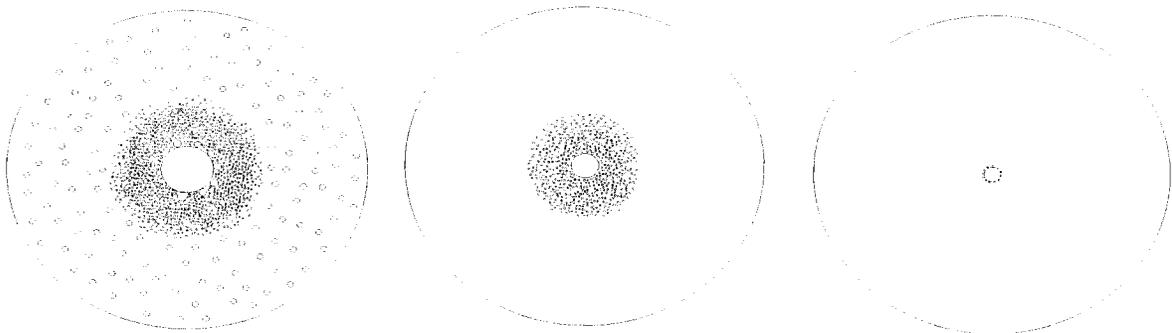


Figure IV-3c : Morphologie schématisée du système PABu/E7.
A gauche : zone e ; au milieu : zone f ; à droite : zone g.



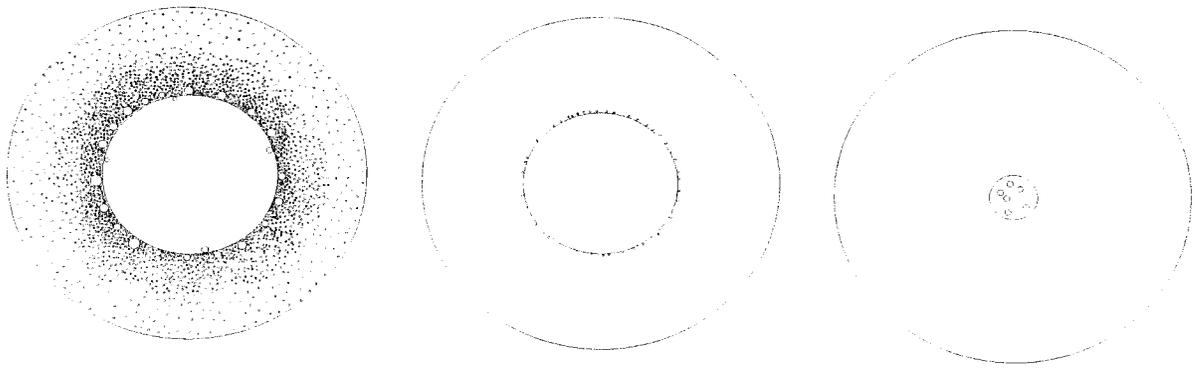


Figure IV-3d : Morphologie schématisé du système PABu/E7. A gauche : zone h ; au milieu : zone i ; à droite : zone j

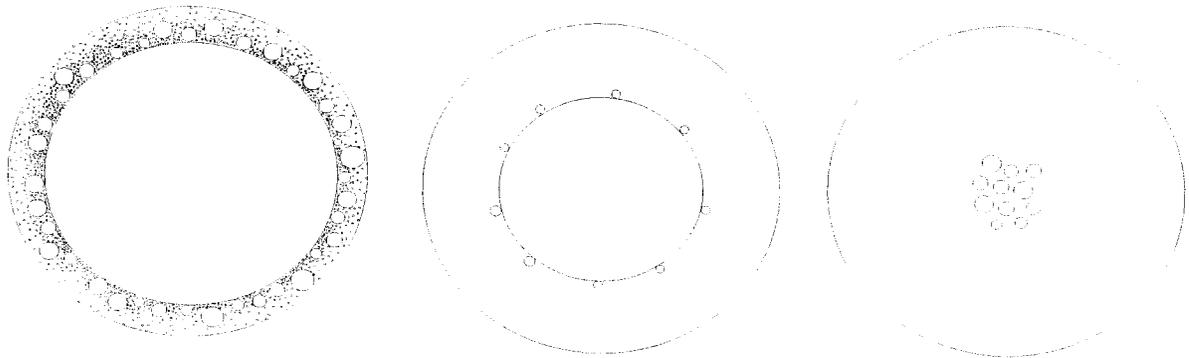


Figure IV-3e : Morphologie schématisée du système PABu/E7.
A gauche : zone k ; au milieu : zone l ; à droite : zone m.

Les figures précédentes de a à m permettent de se faire une idée sur l'évolution de la forme et de la taille des gouttelettes en fonction de la concentration de E7.

I-2b Variation de la taille de la gouttelette et de la limite de solubilité

Les résultats qui donnent la variation du diamètre des gouttelettes en fonction de la concentration, à deux températures différentes dans la région (N+I) sont représentés sur la figure IV-4. Cette variation est presque linéaire conformément au résultat de Smith [128] sur le système poly(uréthane)/LC. Ce comportement n'est pas général puisque Golemme et al [129] observent plutôt une dépendance exponentielle du

diamètre de la gouttelette avec la composition du CL pour des polymères de type époxy.

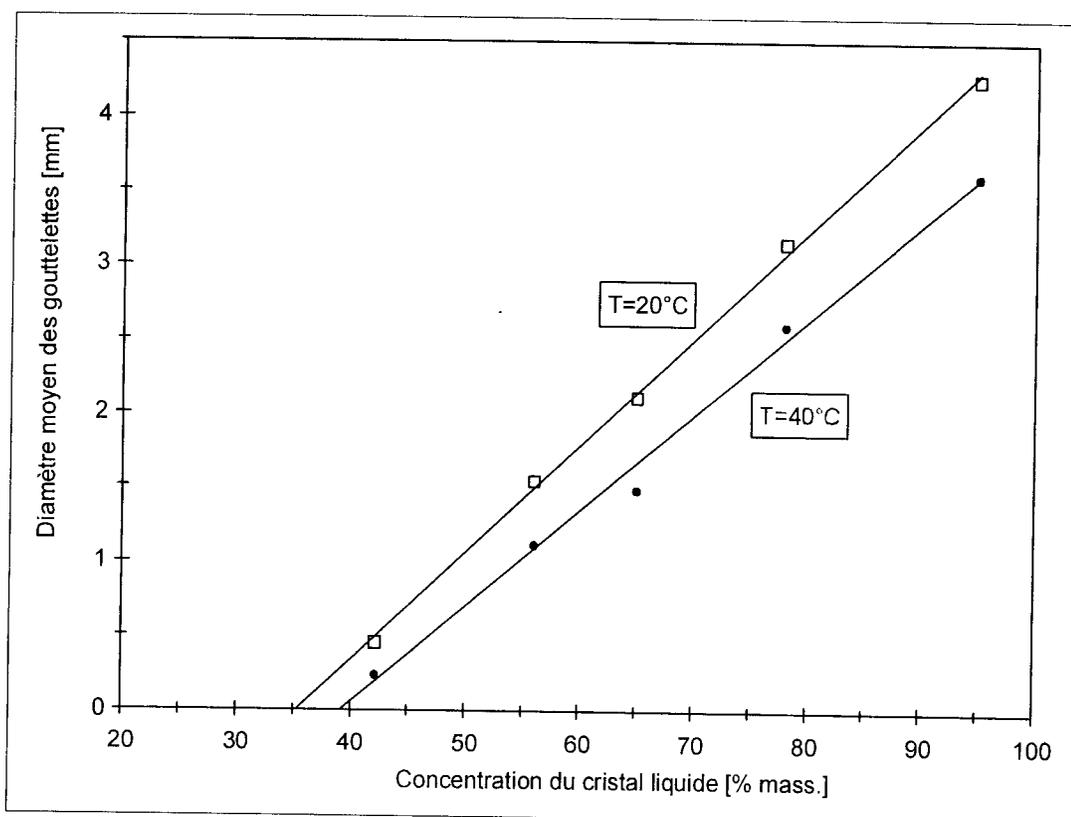


Figure IV-4 : Variation du diamètre des gouttelettes en fonction de la concentration du cristal liquide du système PABu/E7.

Un ajustement linéaire des résultats de la figure précédente donne une solubilité en accord avec le diagramme de phases expérimental.

Une autre technique qui a permis de déceler encore une fois l'augmentation de cette température est l'analyse enthalpique différentielle.

I-3 Caractérisation calorimétrique :

La figure IV-5 montre les thermogrammes du système PABu/E7, dans toute la gamme de composition à partir du PABu seul dans le mélange jusqu'au cristal liquide E7 pur avec un incrément en pourcentage massique de 10%. Le cas du thermogramme à 50% n'est pas représenté. Les thermogrammes couvrent un large intervalle de température dans lequel nous distinguons les différentes transitions. Le polyacrylate de n-butyle

possède une température de transition vitreuse à -55°C . Lorsqu'une certaine quantité de cristal liquide lui est ajoutée, la transition vitreuse est diminuée et par conséquent nous observons un chevauchement entre la température de la transition vitreuse du cristal liquide et celle du polymère dès 30% de CL ajouté. Ceci rendra l'analyse de nos échantillons plus complexe vers les basses températures.

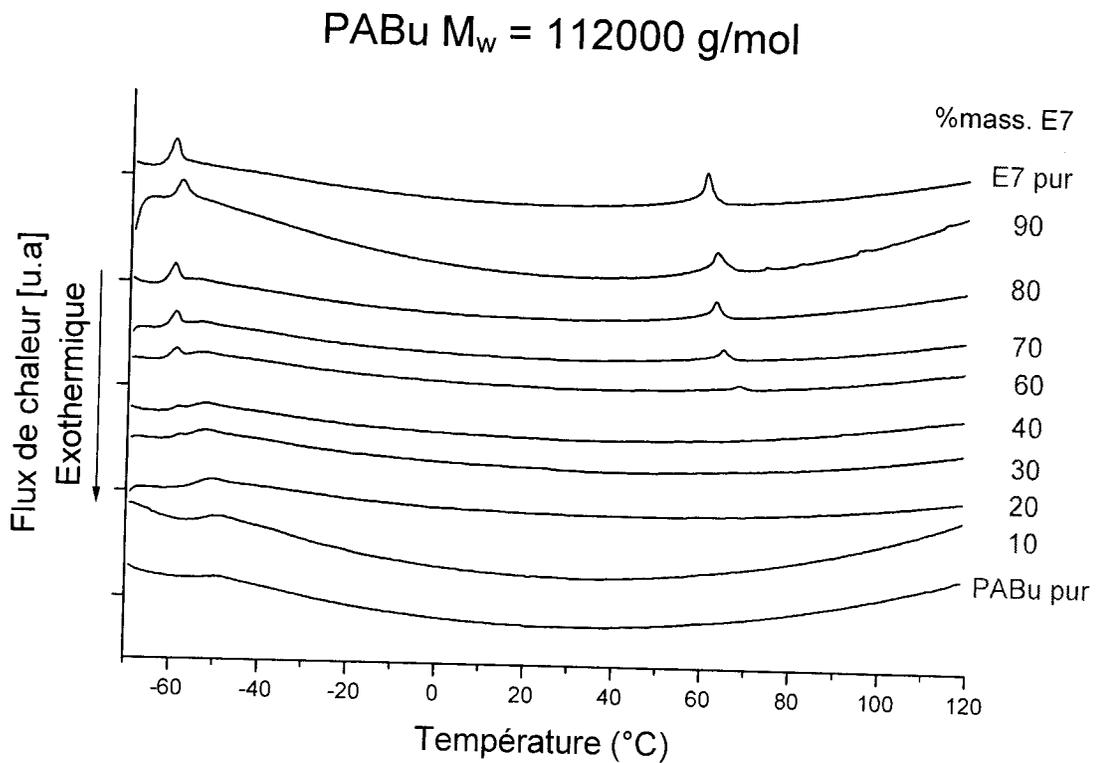


Figure IV-5 : Série de thermogrammes des mélanges PABu/E7.

Cependant, la température de la transition nématique-isotrope du cristal liquide apparaît d'une façon indépendante et permettra de suivre son évolution vis-à-vis de la concentration en CL et de ce fait aussi son enthalpie comme c'est illustré sur la figure IV-6.

La température de la transition nématique-isotrope augmente avec l'augmentation de la concentration du polymère. Le même effet a été observé sur le diagramme de phases obtenu par microscopie optique à lumière polarisée et par la diffusion de la lumière.

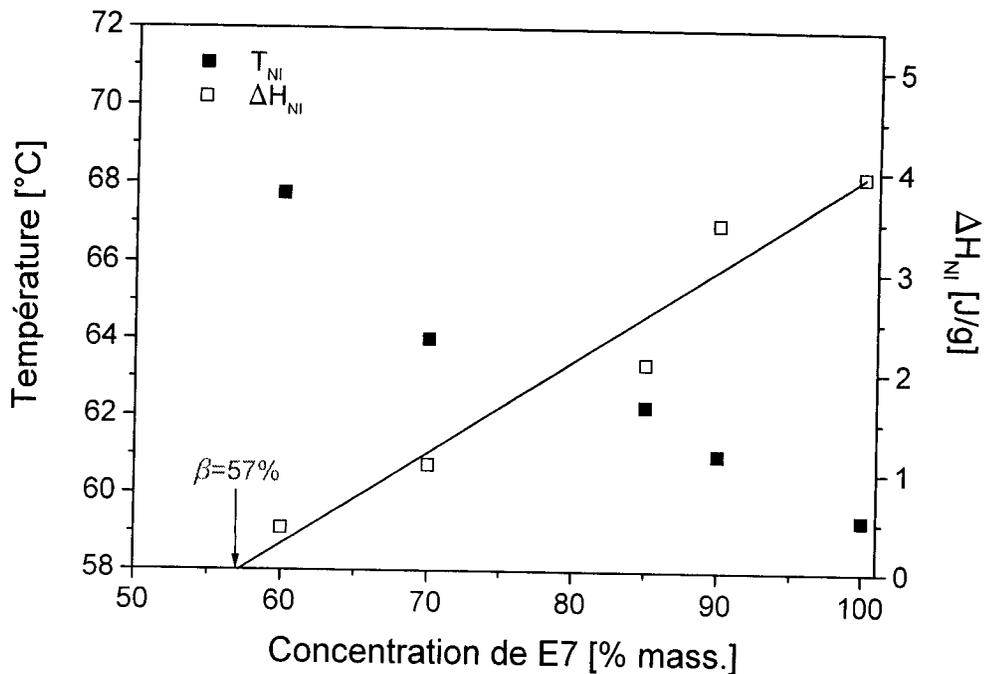


Figure IV-6 : Variations de la température de la transition nématique-isotrope et de son enthalpie en fonction de la concentration du cristal liquide.

La dépendance de l'enthalpie avec la concentration du cristal liquide est linéaire. Cette linéarité est prévue par le modèle de Smith [130]. Les hypothèses de ce modèle seront données d'une façon plus explicite dans la prochaine section.

Ce que nous pouvons déduire, c'est que le système est très miscible, la limite de miscibilité est de 57%. L'augmentation de T_{NI} s'explique aussi par la miscibilité préférentielle des 4 CLs composant le E7 déjà mentionnée ci-dessus et confirmée par une autre technique d'analyse.

I-4 Caractérisation chromatographique :

Comme nous l'avons souligné au préalable, l'existence d'un domaine biphasique (N+I) dépassant la température nématique-isotrope du CL pur est un phénomène inattendu. Au départ, nous avons pensé que probablement c'était une erreur expérimentale. Cependant le fait que le diagramme de phases du PABu/E7 soit obtenu par deux techniques d'analyse différentes et deux chercheurs différents, nous a incité à essayer de mieux comprendre ce comportement.

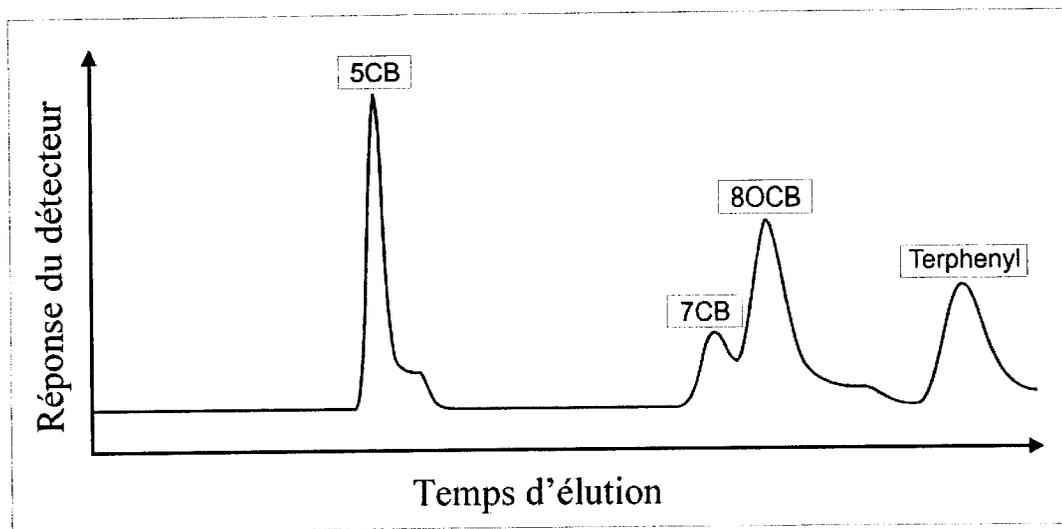


Figure IV-7 : Chromatogramme du E7 pur où les 4 CLs sont identifiés.

Comme E7 est le mélange de 4 CLs, ils peuvent être solubles différemment dans la matrice polymère. Pour étudier leur miscibilité individuelle, il est très important de les séparer en un premier temps. Les cristaux liquides 5CB, 7CB, 8OCB et 5CT ont des structures chimiques similaires, c'est pour cela la méthode chromatographique s'est avérée une technique de choix pour leur séparation. Nous rappelons que cette étude n'a pas fait objet de recherche au préalable.

Après de longues mises au point des conditions expérimentales, le système chromatographique retenu est le mélange binaire MeOH/Eau, élué sur une colonne de silice greffée C18, utilisant pour cela un détecteur ultraviolet opérant à 315nm [78], nous avons obtenu le chromatogramme illustré par la figure IV-7 où les constituants de E7 sont séparés avec une résolution moindre entre 7CB et 8OCB. Nous n'avons pas réussi à améliorer cette séparation dans l'immédiat mais, vus les résultats encourageants, notre étude pour l'amélioration de ces conditions n'est toujours pas achevée.

Ultérieurement et après des analyses multiples et plus fines, les gouttelettes séparées de la matrice polymère ont été analysées en utilisant les courbes d'étalonnage montrées dans le chapitre III.

Dans un premier temps, nous avons considéré que la concentration de 5CT restait essentiellement inchangée dans les gouttelettes, pour cela nous avons établi le rapport des concentrations de 5CB et de 7CB dans la gouttelette par rapport à celle de 5CT. Ainsi l'analyse des chromatogrammes de tous les échantillons à différentes compositions est fournie par la figure IV-8 où les concentrations de 5CB et 7CB dans la gouttelette sont normalisées à celle de 5CT en fonction de la concentration du polymère.

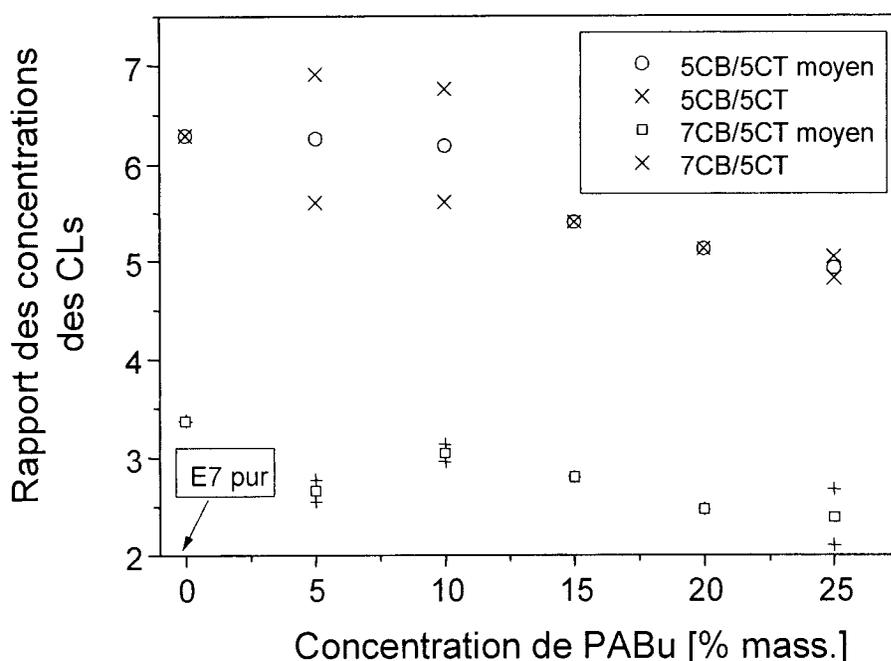


Figure III-8 : Variation des concentrations de 5CB /5CT et 7CB/5CT dans la gouttelette [78].

Nous observons alors une diminution de la quantité de 5CB dans la gouttelette d'environ 63% dans le E7 à 50% lorsque 25% de polymère sont ajoutés. La même tendance est trouvée dans le cas de 7CB. Mais la diminution est moindre puisque sa composition diminue de 33 à 25% pour la même concentration en polymère.

Ces résultats montrent que les composants du mélange eutectique E7 présentent une miscibilité sélective vis à vis du PABu .

Nous avons opté par la suite, de considérer le contenu de la gouttelette et de l'analyser pour différentes concentrations en PABu. La figure IV-9 (a)-(d) illustre la variation de

la concentration des 4 CLs dans la gouttelette en fonction de la composition du polymère où une relation linéaire est obtenue entre les coordonnées.

La concentration de 5CB comparée à celle dans le E7 pur diminue alors que dans le cas de 7CB, elle reste plus ou moins constante, ce qui s'explique par le fait que le 5CB est miscible avec la matrice polymère alors que le 7CB ne présente pas une affinité vis-à-vis du polymère. Par contre, les concentrations de 8OCB et 5CT augmentent avec l'augmentation de la concentration du polymère.

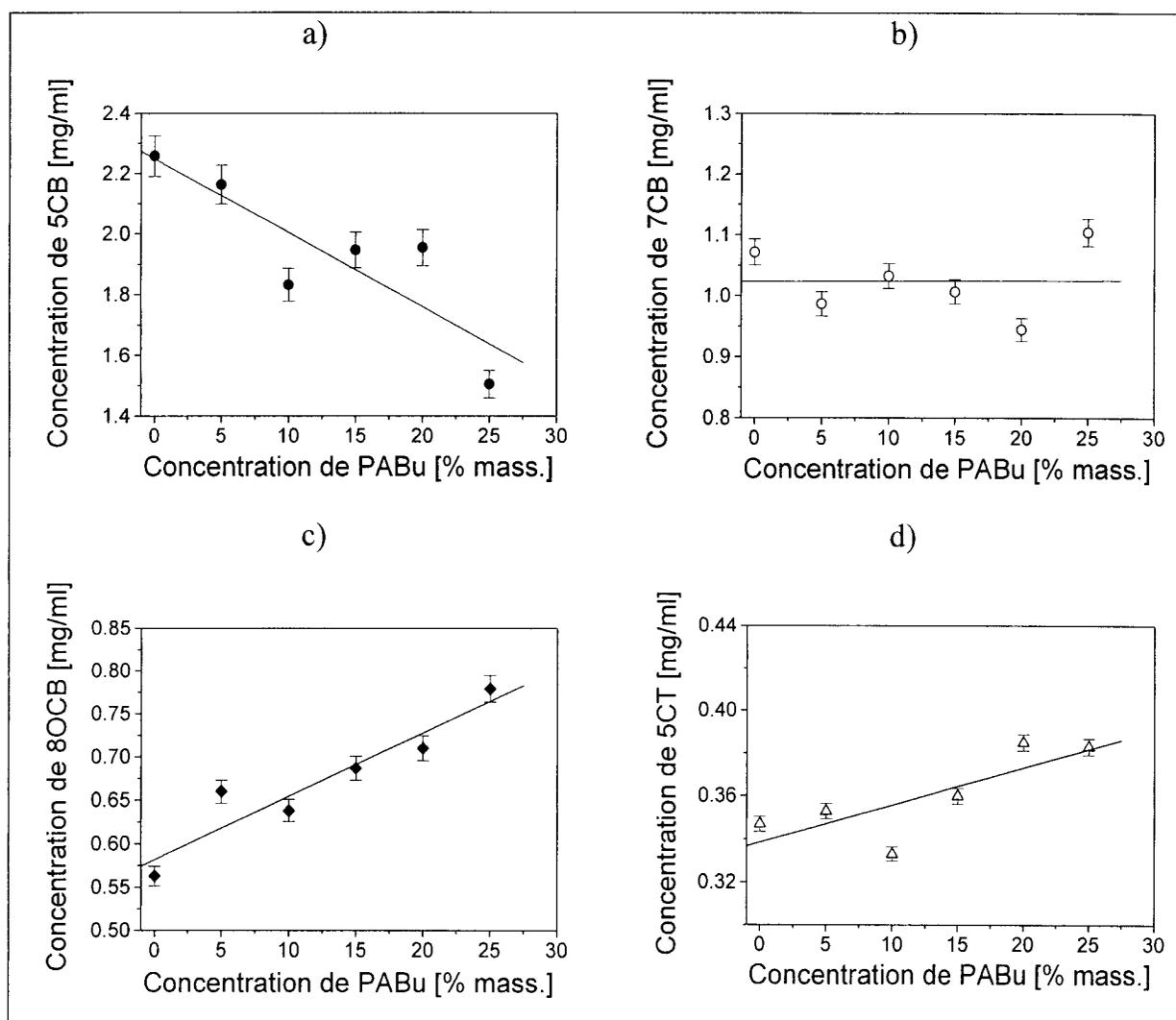


Figure IV-9 : Variation de la concentration des composants de E7 en fonction de la concentration de PABu obtenue par HPLC. a) 5CB, b) 7CB, c) 8OCB et d) 5CT. Chaque point correspond au moins à la moyenne de 5 valeurs déterminées individuellement.

Ces résultats permettent d'évoquer l'existence du phénomène de miscibilité préférentielle qui explique par conséquent l'augmentation de la température nématique-isotrope.

Le tableau IV-1 recense les compositions des CLs dans E7 pur et dans les gouttelettes pour le mélange à 20% PABu. La dernière colonne nous fournit dans quel sens a eu la variation.

Nous constatons que déjà vers les faibles concentrations de polymère la variation des concentrations des CLs a lieu. Une diminution de 6% de la concentration de 5CB et 7CB, fusse t-elle légère, est importante puisque ces deux constituants sont en forte proportion dans le E7 pur. Par contre les concentrations de 8OCB et de 5CT augmentent de 6% et 40% respectivement expliquant que ces deux CLs sont immiscibles avec le polymère. Malgré que la variation de la concentration de 5CT paraît importante, en réalité elle est faible puisque ce dernier est un composant minoritaire de E7. Notre hypothèse prédisant au début que la concentration de 5CT est constante reste valable.

Il faut souligner que cette étude chromatographique a été réalisée en émettant l'hypothèse que le polymère n'est pas présent dans les gouttelettes de cristal liquide et aussi que ce dernier dans le mélange et extrait du mélange se comporte de la même

Constituants de E7	Composition de CL dans E7 [% mass.]	Composition de CL dans le mélange à 20% PABu [% mass.]	Variation de la composition de CL par rapport au E7 pur
5CB	51	48.3	-6%
7CB	25	23.5	-6%
8OCB	16	17	+6%
5CT	8	11.2	+40%

Tableau IV-1 : Composition de E7 pur et les échantillons polymère/E7 à 20 % PABu ainsi que la variation de la dernière composition par rapport au E7 pur exprimée en pourcentage pour les différents CLs.



manière c'est-à-dire nous ne tenons pas compte de l'effet de l'environnement dans le mélange sur le cristal liquide.

Au laboratoire, d'autres systèmes ont montré des effets similaires que le PABu ce sont les polysiloxanes étudiés déjà par N. Gogibus. Contrairement au PABu, ces matrices de polymères sont monodisperses.



II- Polyméthylphénylsiloxane/CL (PMPS/CL) :

Cette section rassemble les diagrammes de phases obtenus à l'aide de l'analyse microscopique et calorimétrique pour le système PMPS/E7 pour différentes masses molaires du polymère et pour le système PMPS/5CB pour une seule masse molaire.

Dans les deux cas, une analyse détaillée des paramètres thermophysiques a été faite.

Dans le cas du PMPS120000/E7, l'explication de l'augmentation de la température de transition nématique-isotrope présente, lors de nos analyses a nécessité l'utilisation d'une autre technique qui est la chromatographie.

II-1 Analyse microscopique : diagramme de phases

L'analyse microscopique des systèmes modèles linéaires/cristaux liquides a été réalisée par N. Gogibus et al pour [131, 132] deux masses molaires différentes et deux cristaux liquides différents 5CB et E7.

II-1a Polyméthylphénylsiloxane/5CB :

La figure IV-10 montre les diagrammes de phases expérimentaux et théoriques du PMPS26000 et PMPS60000 mélangés au 5CB.

Une première observation nous permet de constater qu'en augmentant la masse molaire du PMPS,

- ✓ le domaine (I+I) apparaît,
- ✓ 5CB est plus miscible avec le polymère possédant la masse molaire la plus faible à température ambiante, la solubilité limite de 5CB est de 30% pour le PMPS26000 et de 20% pour le PMPS60000,
- ✓ la température nématique-isotrope reste constante.

Sur les figures IV-10, nous avons reporté les binodales et les spinodales en modélisant.

Les paramètres retenus sont pour la figure IV-10a $\chi = -1.6 + \frac{713}{T}$ et $N_2 = 30$ et pour

la figure IV-10b $\chi = -4.0 + \frac{1585}{T}$ et $N_2 = 60$. La théorie prévoit pour les deux cas des

diagrammes de phases de type USCT mais nous observons plus un plateau de valeur qu'une température critique pour le polymère de faible masse molaire.

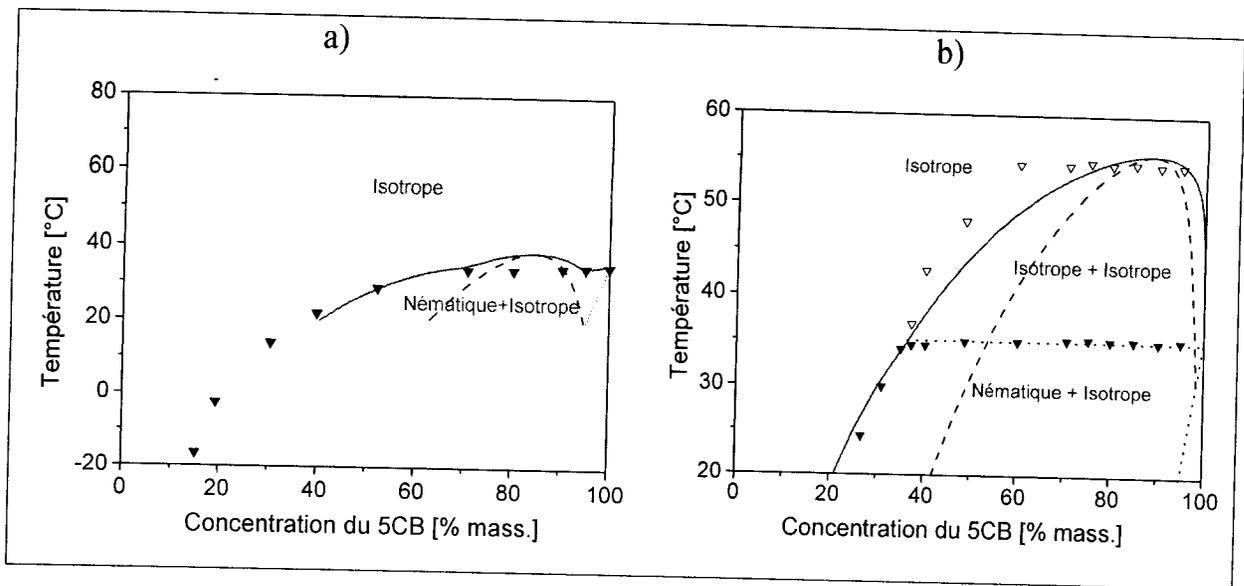


Figure IV-10: Diagrammes de phases a) PMPS26000/5CB, b) PMPS60000/5CB.

Comme la validité du modèle est limitée aux températures pour lesquelles le CL pur est nématique ou isotrope, le calcul des courbes correspond seulement aux températures au dessus de la température de passage entre l'état cristallin et nématique du CL pur.

Dans le cas de la figure IV-10a, pour les mélanges contenant 5CB en proportion comprise entre 70 et 90%, nous observons une différence entre les triangles pleins (points expérimentaux obtenus par MOP) et la binodale théorique. En réalité, le modèle prévoit dans cet intervalle de concentration un domaine (I+I) qui se trouve entre la partie concave de la binodale et le plateau décrit par les symboles. Malgré des mesures thermo-optiques supplémentaires réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, aucun domaine (I+I) n'a été détecté. Une explication possible serait basée sur l'observation difficile des gouttelettes de CL isotropes due au faible contraste entre le CL et le polymère où le domaine (I+I) existe sur un intervalle de température plus petit que celui proposé par la théorie. Cependant dans la figure IV-10b le domaine apparaît plus large, la masse molaire permet ainsi de contrôler la miscibilité du CL au dessus du domaine (N+I). Une bonne concordance est obtenue dans ce cas là entre l'expérience et la théorie.

II-1b Polyméthylphénylsiloxane/E7 :

Sur les figures IV-11, nous avons reporté également les binodales et les spinodales obtenues en utilisant le modèle Flory-Huggins combiné à celui de Maier Saupe. Les paramètres retenus pour la figure IV-11a $\chi = -7.23 + \frac{2618}{T}$ et $N_2 = 30$ et pour la figure IV-11b $\chi = -6.5 + \frac{2500}{T}$ et $N_2 = 60$.

Nous observons, encore une fois, un plateau de valeur plutôt qu'une température critique.

Pour le PMPS26000/E7, le domaine (I+I) n'existe pas et la miscibilité préférentielle n'est pas présente où plutôt pas apparente puisque la transition nématique-isotrope vers l'isotrope se fait en dessous de la température nématique-isotrope du E7.

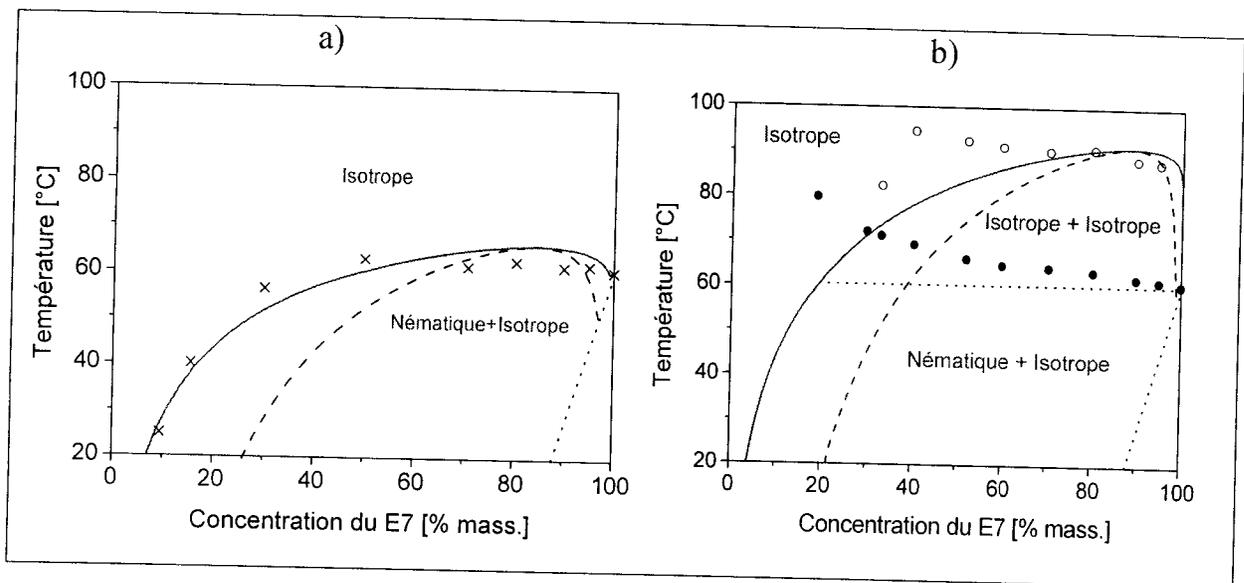


Figure IV-11: Diagrammes de phases a) PMPS26000/E7, b) PMPS60000/E7

Dans le cas où le polymère de masse molaire plus élevée est mélangé au E7, la lacune de miscibilité (I+I) apparaît. La température de la transition nématique-isotrope de E7 augmente de 20°C lorsque 15% en masse de polymère sont ajoutés au CL pur. La solubilité préférentielle est présente au niveau de l'équilibre isotrope-isotrope ce qui peut expliquer probablement le mauvais lissage de la théorie avec les résultats expérimentaux.

Si nous comparons les figures IV-10 et IV-11, la miscibilité de PMPS avec le E7 est plus faible qu'avec le 5CB et la température de la transition nématique-isotrope reste constante dans ce cas puisque 5CB est un seul composé. Bien que ces deux polymères soient caractérisés par la même masse molaire, les diagrammes de phases correspondant à PMPS/5CB ne montrent pas le même comportement que ceux de PMPS/E7 par rapport à l'augmentation de T_{NI} . Ainsi la comparaison de ces diagrammes de phases montre que c'est la nature du cristal liquide qui conduit à cette solubilité préférentielle vis à vis du polymère. Cet effet augmente aussi avec l'augmentation de la masse molaire.

II-2 Morphologie du mélange :

Sur la figure IV-12, nous avons rassemblé les photos prises pour le système PMPS 60000/5CB pour des compositions allant de 30 à 90% de 5CB. Ces photos ont été réalisées, à $T=23^{\circ}\text{C}$ dans l'état (N+I) de l'échantillon et $T=40^{\circ}\text{C}$ dans l'état (I+I).

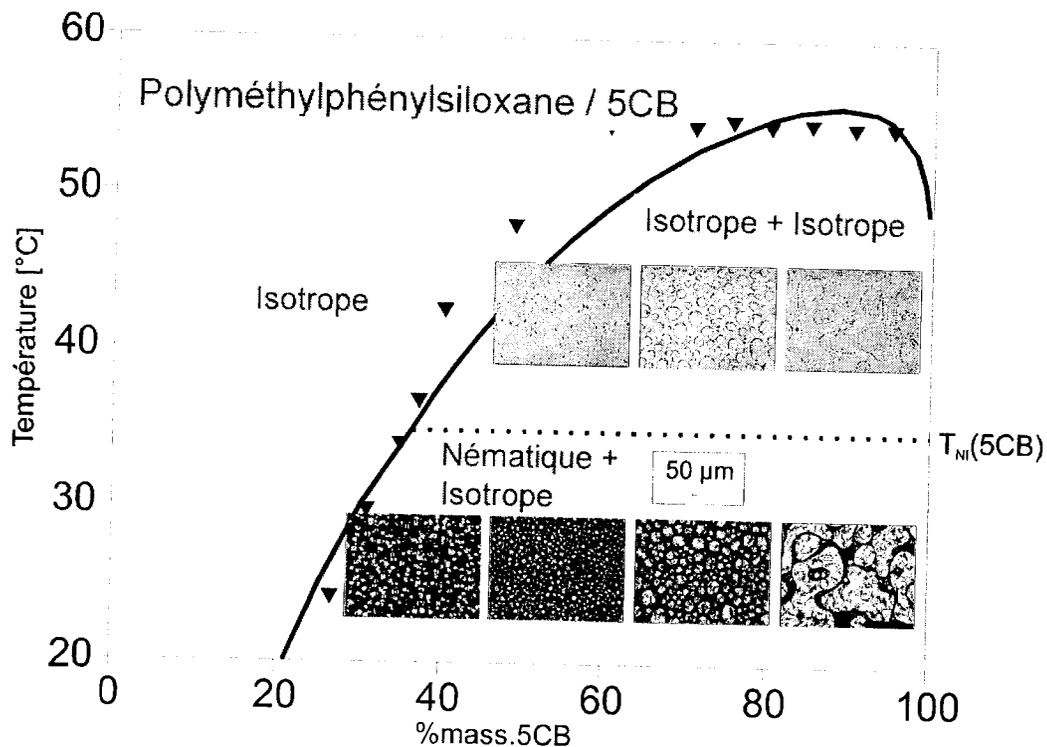


Figure IV-12 : Morphologie des échantillons PDLC observés à différentes températures par MOP pour le 5CB mélangé au PMPS 60000.

Pour le domaine (N+I), le croisement entre l'analyseur et le polariseur est perpendiculaire alors que dans l'autre cas ils sont parallèles.

A l'exception du mélange à 90% 5CB, la plus grande partie des objets CL sont sous forme de gouttes, ont une taille régulière et sont répartis de façon uniforme sur toute la surface de l'échantillon. Lorsque nous augmentons la concentration du 5CB, les gouttes de CL ont tendance à être moins nombreuses et plus grosses.

Pour la concentration de 90%, les objets ne sont plus sphériques et la morphologie est décrite par des filaments de polymères dilués dans une phase cristal liquide nématique.

II-3 Analyse calorimétrique :

Les figures IV-13, IV-14 et IV-15 montrent les thermogrammes des systèmes PMPS26000/E7, PMPS60000 [133] et PMPS120000/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 deux séries de thermogrammes couvrent un large intervalle de température dans lequel nous distinguons les différentes transitions caractéristiques de tels mélanges, sans ambiguïté.

Pour les trois thermogrammes, la température de transition vitreuse du E7 apparaît pour les mélanges de plus de 20% en cristal liquide mais dans le cas de la température vitreuse du polymère, nous observons une diminution lorsque 10 à 20% de cristal liquide est ajouté au polymère. Cet effet est caractéristique du phénomène de plastification.

Par contre, la clarification des domaines ségrégués apparaît pour 40% en cristal liquide. Nous pouvons expliquer le fait que la température de la transition vitreuse apparaît avant 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, ainsi la transition nématique-isotrope sera difficile à être détectée.



Quelques constatations peuvent être encore ajoutées :

- ✓ Les thermogrammes des trois systèmes apparaissent indépendants du polymère et du cristal liquide.
- ✓ Les transitions du domaine biphasique (I+I) dans le système isotrope (I) mises en évidence par l'analyse microscopique optique, ne montrent pas de pic dans les thermogrammes. L'enthalpie de cette transition est probablement trop faible par rapport à la sensibilité de l'appareil.

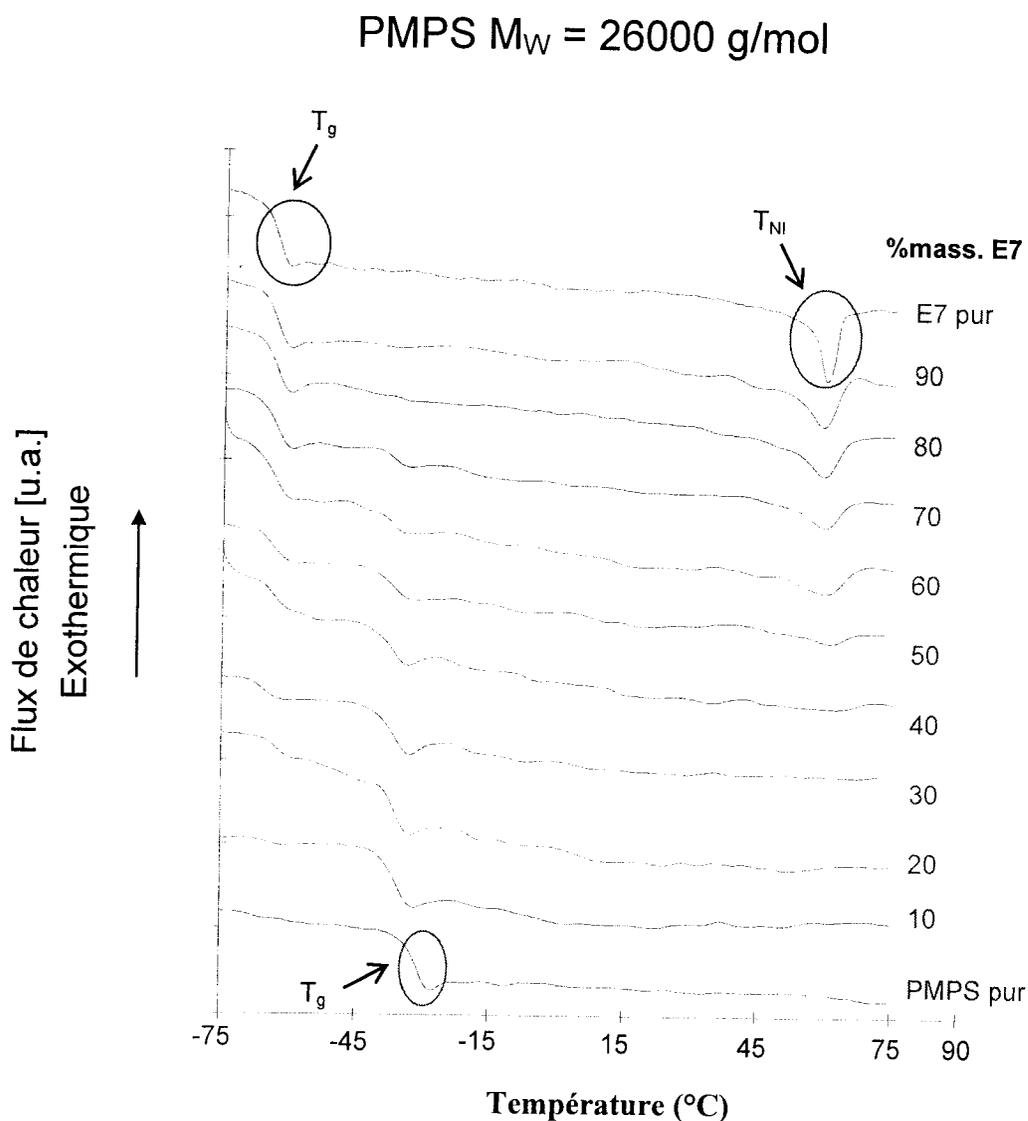


Figure IV- 13 : Série de thermogrammes des mélanges de PMPS26000/E7.

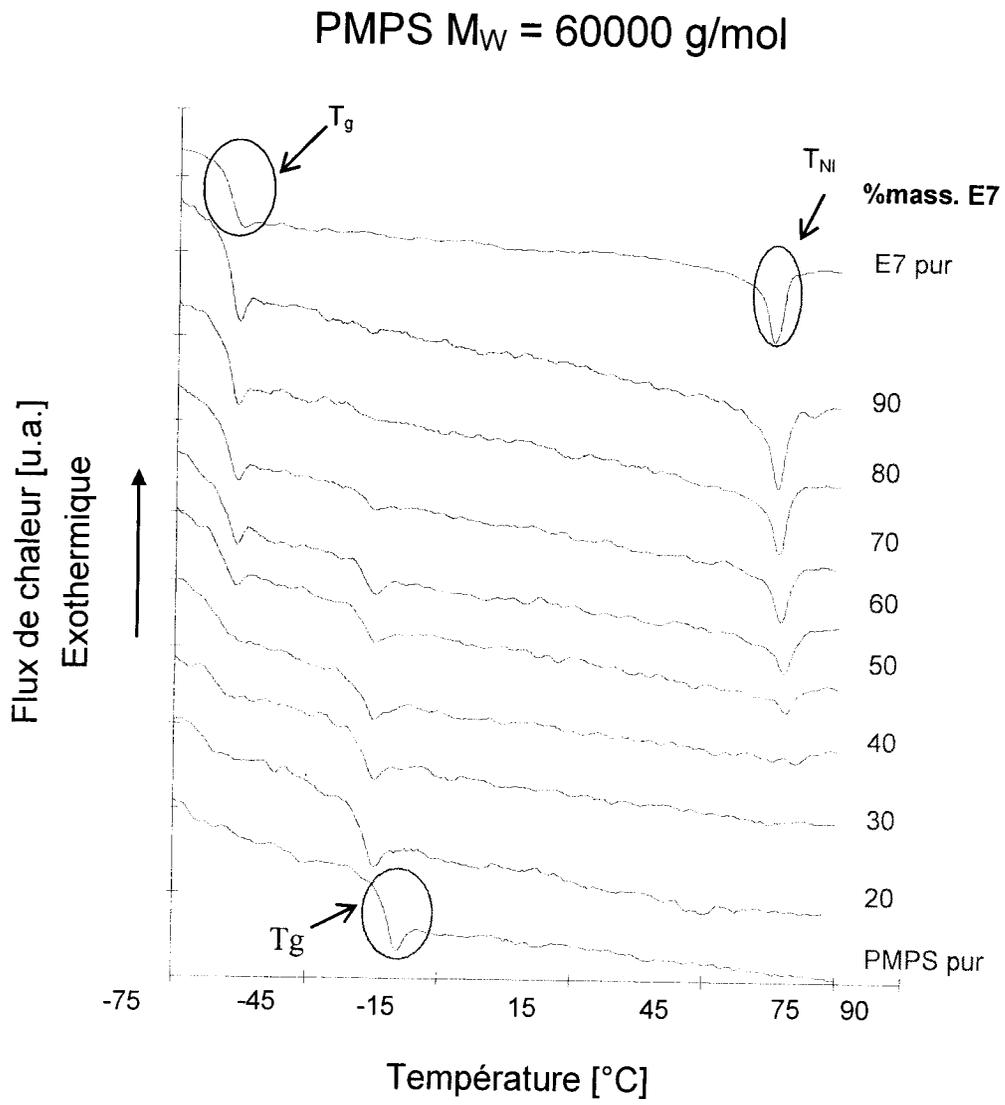


Figure IV-14 : Série de thermogrammes des mélanges de PMPS60000/E7.

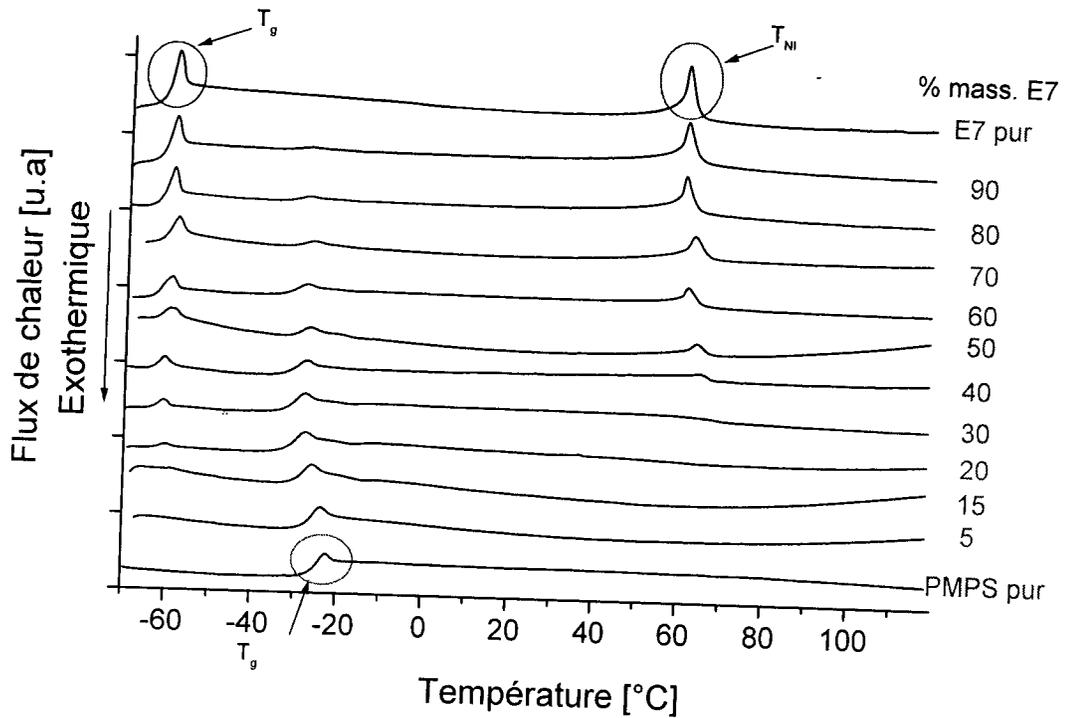
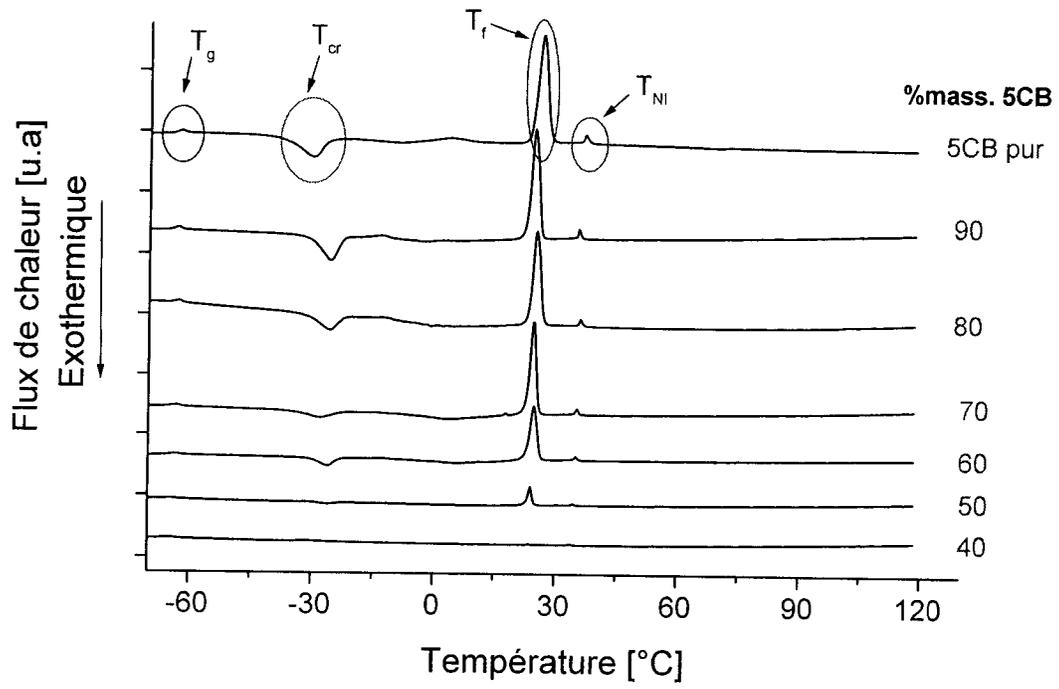


Figure IV-15 : Série de thermogrammes des mélanges PMPS120000/E7.

L'étude du système PMPS120000/5CB par calorimétrie nous a paru incontournable afin de confirmer encore une fois que c'est la nature du cristal liquide qui influe sur la T_{NI} . La série des thermogrammes pour différentes compositions du 5CB est rassemblée dans la figure IV-16. Nous les avons présentés dans deux graphes différents pour mieux distinguer toutes les transitions. Contrairement au E7, le 5CB possède plusieurs transitions qui rendent le système un peu plus compliqué. Le PMPS possède une température de transition vitreuse à basse température déjà décrite préalablement. L'introduction de 10 à 40% de cristal liquide dans le mélange déplace légèrement la température vitreuse vers les faibles températures. La modification du thermogramme se traduit par l'apparition de la transition vitreuse de 5CB à 30% de cristal liquide. A partir de 50% 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 ($T=35^\circ\text{C}$).

a)

PMPS $M_w = 120000$ g/mol



b)

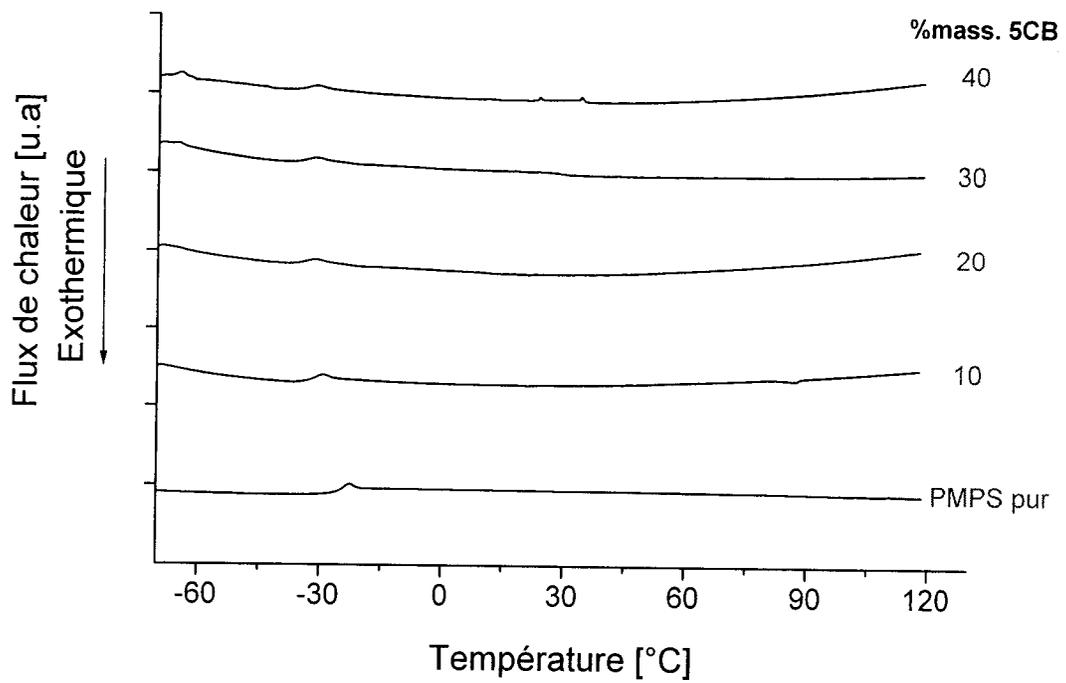


Figure IV-16 : a) et b) Série de thermogrammes des mélanges PMPS120000/5CB.

Le pic exothermique qui correspond à la cristallisation du CL peut chevaucher avec la transition vitreuse du polymère aux compositions 40 et 50%. Pour des compositions plus riches en 5CB, les thermogrammes ne montrent que les transitions propres au CL pur.

II-4 Résultats thermodynamiques du système PMPS/E7 :

II-4a Températures de transition

Avant de présenter l'analyse thermique approfondie de nos résultats, il est important de rappeler que pour chaque composition, au moins trois échantillons ont été préparés et chaque échantillon a subi trois fois le traitement thermique de la figure III-7. Les symboles pour les différentes compositions, correspondent à la moyenne de ces valeurs. Toutes les températures ont été déterminées au centre de la transition.

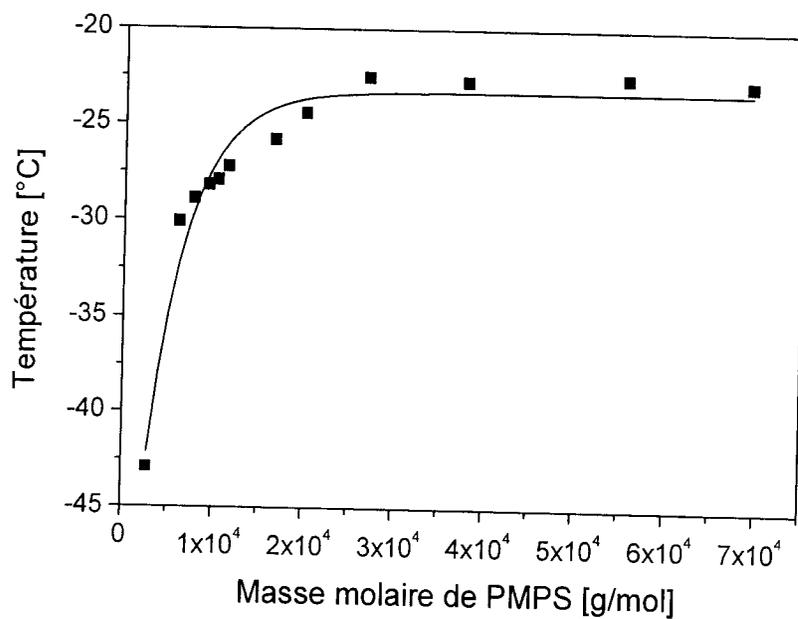


Figure IV-17 : Variation de la température vitreuse du PMPS en fonction de sa masse molaire.

Les thermogrammes présentés préalablement permettent de montrer l'effet de la masse molaire sur les propriétés thermophysiques comme la température vitreuse du polymère ainsi que celle du cristal liquide, et aussi la température de la transition nématique-isotrope.

Les valeurs de T_g des polymères purs sont en accord avec leur masse molaire [134] voir la figure IV-17. Cette température augmente avec l'augmentation de la masse molaire pour atteindre un plateau de -26°C pour les masses les plus élevées.

Comme nous le voyons sur la figure IV-18a, la température vitreuse du polymère chute de 5°C environ dès qu'une quantité de cristal liquide est ajoutée, ceci est observé pour les trois différentes masses molaires de polymère. C'est le phénomène de plastification. Cette décroissance observée est due au fait qu'une partie du cristal liquide est dissoute dans le polymère et joue le rôle de plastifiant. Ainsi lorsque la solubilité limite du cristal liquide est atteinte, la séparation de phases a lieu et par la suite la T_g atteint un plateau.

Par contre, la température vitreuse de E7 ne varie pas lorsque le polymère est ajouté et ceci pour différentes concentrations comme le montre la figure IV-18b. Les valeurs de la T_g dans les mélanges sont proches de celle du cristal liquide pur sauf pour les mélanges riches en polymère. Ceci s'explique par le fait que la détermination de la T_g devient plus difficile sur le thermogramme à cause de sa faible intensité.

Les valeurs obtenues pour PMPS120000 sont légèrement supérieures à la valeur de la transition vitreuse du cristal liquide pur. Ceci s'explique par le fait que le polymère de masse molaire plus élevée a été étudié avec une vitesse de chauffe et de refroidissement plus grande que dans le cas des deux premiers. D'après des études au laboratoire, l'évolution de la T_g et la T_{NI} semble linéaire avec les vitesses d'analyse utilisées [135, 136]. De manière générale, l'augmentation de la vitesse de chauffage engendre une élévation des températures caractéristiques. Il est facile de comprendre ce phénomène en se rappelant qu'une vitesse de chauffage rapide diminue la mobilité interne du système car certains processus de relaxation n'ont plus le temps de se réaliser de façon satisfaisante.



En revanche, pour les rampes plus faibles, nous donnons au système plus de temps pour se relaxer et les températures de transition caractéristiques apparaissent pour des valeurs plus faibles.

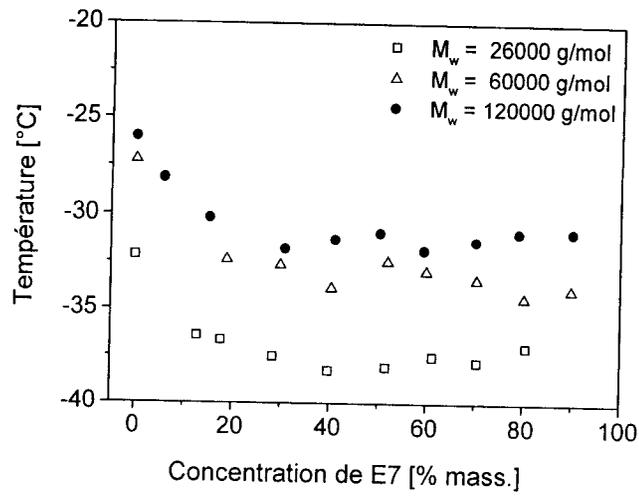
La dernière température qui reste à analyser correspond à la clarification de E7, la figure IV-18c montre clairement l'augmentation de la transition nématique-isotrope en la comparant avec celle du cristal liquide pur.

Cette augmentation de température est rapide pour les mélanges riches en polymères. Cependant si nous comparons les polymères de différentes masses molaires, nous constatons que ce changement de température est léger dans le cas du PMPS26000 mais plus important dans le cas de PMPS60000 et PMPS120000. Ce qui est utile à signaler est que les valeurs expérimentales obtenues par analyse microscopique sont plus élevées que celles fournies par analyse calorimétrique. A titre d'exemple, nous citons le cas où la différence de température par rapport à la T_{NI} du cristal liquide pur est de 10°C sur le diagramme de phases (Figure IV-11b) pour 40% de cristal liquide dans le PMPS60000 alors qu'elle indique la moitié sur la figure IV-18c.

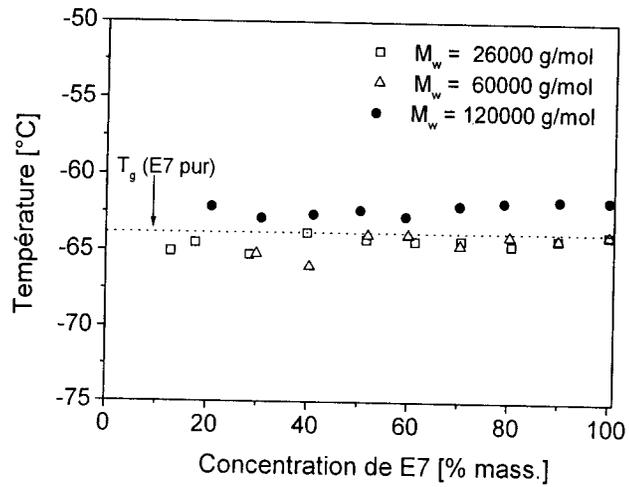
Si nous analysons le graphique IV-18, le comportement de PMPS60000 et PMPS120000 sont similaires. Nous pouvons déduire qu'un plateau de valeur est atteint lorsque la masse molaire du polymère augmente, pour toutes les températures déterminées. Ainsi pour le cas de PMPS120000, nous pouvons prévoir le même comportement par microscopie optique que le PMPS60000 à savoir la présence d'une phase nématique au dessus de la T_{NI} du cristal liquide pur. L'étude plus approfondie de l'explication de cette augmentation se fera dans le cas du PMPS120000 par la chromatographie en phase liquide.



a)



b)



c)

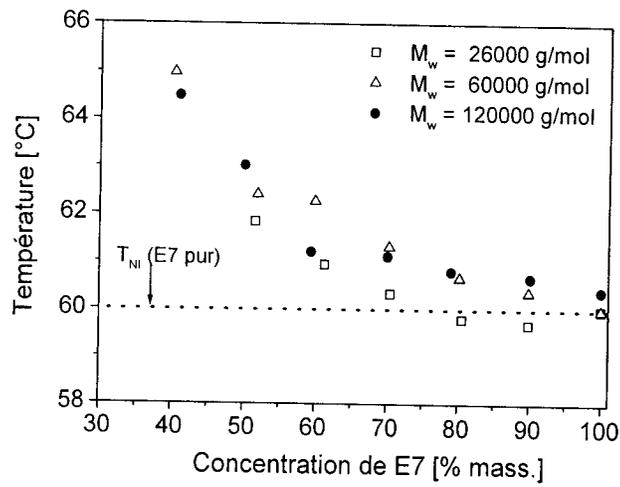


Figure IV-18 : Influence de la composition de E7 sur les différentes températures obtenues par DSC pour différentes masses molaires de PMPS. a) T_g du polymère, b) T_g du CL et c) T_{NI} du CL.

II-4b 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 par rapport à la masse de l'échantillon.

Dans la figure IV-19, nous reportons la variation de l'enthalpie déterminée à la transition nématique-isotrope du cristal liquide, pour différentes compositions du cristal liquide E7 mélangé à différentes masses de polysiloxane. Pour les trois masses molaires, la dépendance entre l'enthalpie à la transition nématique-isotrope et la composition en cristal liquide est linéaire. Smith [130, 137] a déjà montré cette fonction linéaire en la définissant par :

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

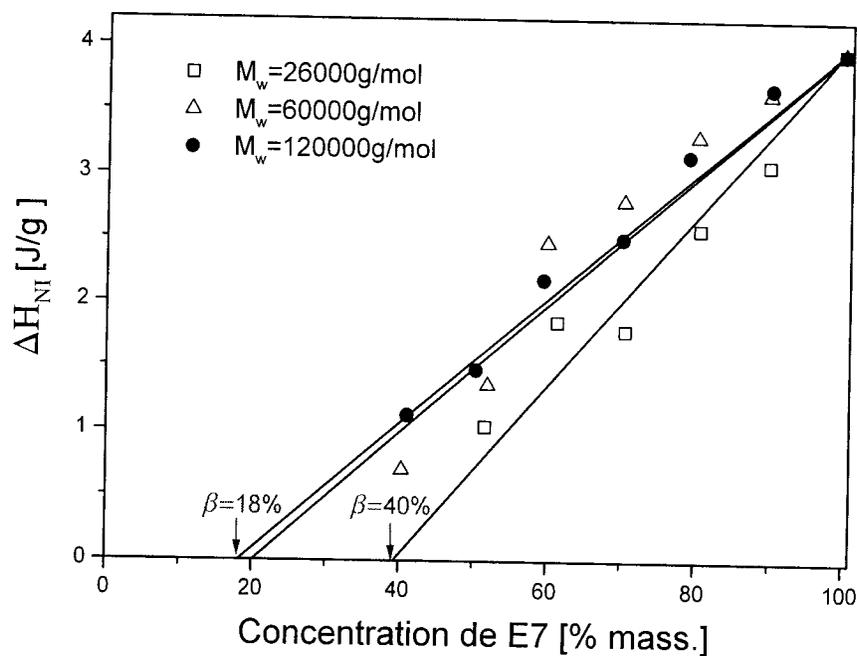


Figure IV-19 : Variation de l'enthalpie de la transition nématique-isotrope en fonction de la concentration du CL pour les trois masses molaires de PMPS.

Dans cette équation, $\varphi_{CL} > \beta$ sinon $\delta=0$. La quantité β correspond à la solubilité limite du CL dans le polymère à la température T_{NI} et sa valeur est déterminée pour $\delta=0$, c'est-à-dire par la lecture directe de φ_{CL} à l'intersection entre la droite $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}) = f(\varphi_{CL})$ et l'axe des abscisses. L'expression (IV-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 autrement dit seul le CL ségrégué qui contribue.
- ✓ 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.

En observant le graphique IV-19, nous constatons que ΔH_{NI} augmente linéairement avec la concentration du cristal liquide indépendamment de la masse molaire du polymère. Ce qui concorde bien avec le modèle de Smith.

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 qui selon le modèle de Smith correspondent à la solubilité limite β .

Comme nous le remarquons cette valeur chute de 40% à 20% lorsque la masse du polymère double pour devenir constante vers les masses molaires plus élevées.

Ces résultats rejoignent les résultats obtenus par microscopie optique où 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. Les mêmes observations ont été faites dans le cas de l'étude des systèmes PS/8CB en fonction de la masse molaire [19]. Ce résultat peut avoir des conséquences intéressantes sur le choix du système et la taille du polymère pour les applications des matériaux type PDLC.



II-4c Calcul de la capacité calorifique du cristal liquide à la température de la transition vitreuse :

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.

La figure IV-20 illustre la variation de la capacité calorifique spécifique de E7 pour seulement deux masses de PMPS en fonction de la concentration du cristal liquide.

Smith et al. [130] ont montré que l'équation (IV-1) restait valable pour le cas des capacités calorifiques spécifiques :

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

Le graphique IV-20 montre aussi que ΔC_p augmente linéairement avec la

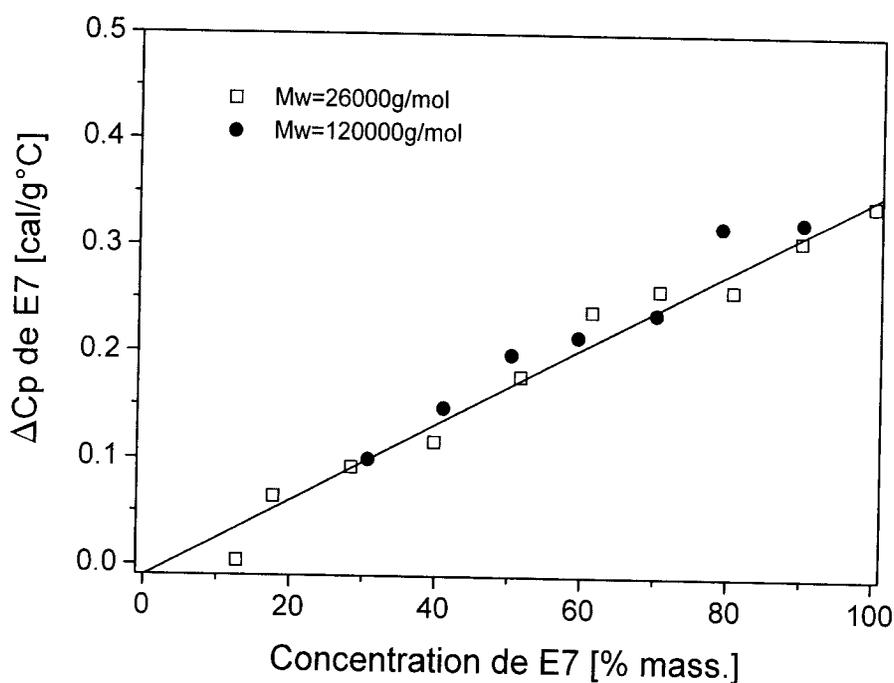


Figure IV-20 : Variation de la capacité calorifique spécifique à la température vitreuse de E7 en fonction de la concentration du CL pour les deux masses molaires de PMPS.

concentration du cristal liquide indépendamment de la masse molaire du polymère. Ce qui concorde bien avec le modèle de Smith. De la même manière que dans le cas de l'enthalpie, l'intersection de cette droite linéaire avec l'axe des abscisses correspond à la limite de solubilité. Ce résultat montre que le cristal liquide est totalement immiscible à basse température c'est-à-dire à la température de transition vitreuse et ceci pour les deux cas de masses molaires.

II-4d Calcul de la fraction de cristal liquide ségréguée à la température de transition nématique-isotrope:

Une autre grandeur intéressante déterminée par la DSC est la fraction α de cristal liquide ségréguée sous forme de gouttelettes dans les composites polymère/cristal liquide.

Smith et al. ont montré qu'il était possible d'établir une corrélation entre la fraction volumique de cristal liquide ségréguée α calculée selon la théorie de Flory-Huggins et les mesures calorimétriques effectuées sur les enthalpies de clarification. Cette fraction est un paramètre thermophysique très important dans l'étude de ces systèmes, estimé facilement grâce à la DSC.

Le calcul de α est également basé sur l'hypothèse que seule la fraction de cristal liquide ségréguée sous forme de gouttelettes va participer à la transition nématique-isotrope et 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.

Nos mesures de DSC sur plusieurs échantillons de E7 pur ont fourni la valeur moyenne de l'enthalpie $\Delta H_{NI} = 3.95 \text{ J/g}$ à la transition nématique-isotrope. Pour une ségrégation complète du cristal liquide dans un échantillon ayant une composition φ_{CL} , l'enthalpie de clarification est de $3.95 \times \varphi_{CL}$. Ainsi, les valeurs de la fraction α sont déterminées, c'est-à-dire en divisant la valeur de l'enthalpie mesurée sur le thermogramme par la quantité $3.95 \times \varphi_{CL}$ selon :

$$\alpha = \frac{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})}{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL} = 1) \times \varphi_{CL}} = \frac{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})}{3.95 \times \varphi_{CL}} \quad \text{(IV-3)}$$



La fraction ségréguée α est définie [136] par le rapport entre la masse du cristal liquide dans les domaines nématiques m_{CL}^D et la masse du CL présent dans tout le mélange m_{CL} :

$$\alpha = \frac{m_{CL}^D}{m_{CL}} \quad (IV-4)$$

Les résultats sur la figure IV-21 représentent la fraction du cristal liquide ségréguée α_{NI} dans le polymère pour les différentes masses molaires, obtenue en utilisant l'expression (IV-3) en fonction du pourcentage massique qui a été assimilé à la fraction volumique φ_{CL} . Les données et les courbes du graphe fournissent directement

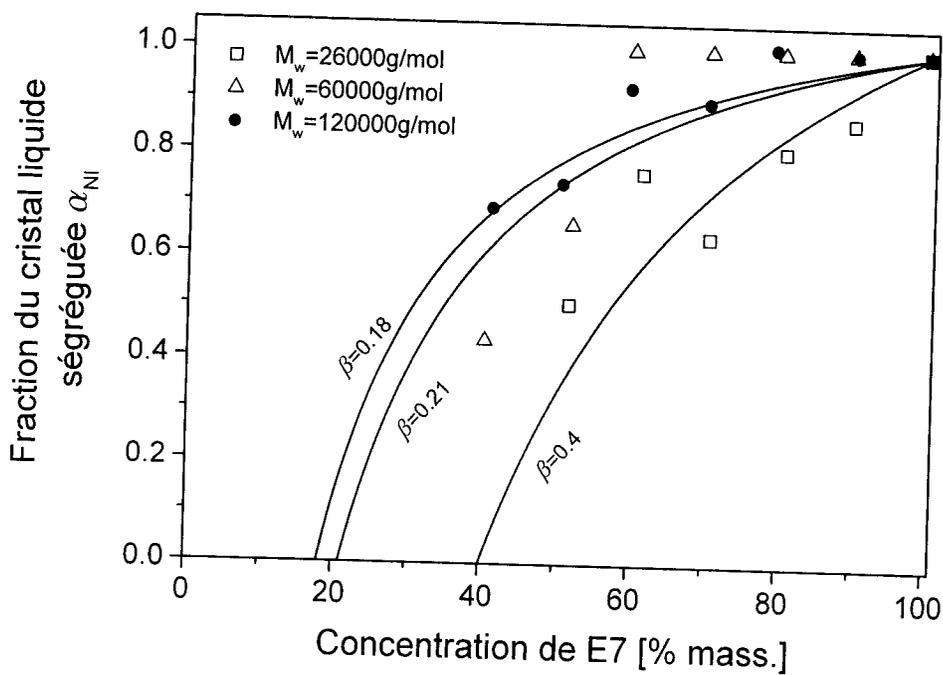


Figure IV-21 : Variation de la fraction du cristal liquide ségréguée à la température de transition nématique-isotrope en fonction de sa concentration pour les différentes masses molaires du polymère. Les lignes continues représentent le modèle théorique appliqué de gauche à droite pour $\beta=0.18, 0.21$ et 0.4 .

la quantité du cristal liquide dans les domaines nématiques et informent de l'augmentation de cette quantité avec la concentration de E7.

La condition d'utilisation de l'équation (IV-3) $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}) \leq \Delta H_{NI}(\varphi_{CL} = 1)$ interdit à α de prendre des valeurs supérieures à 1. La combinaison de l'équation (IV-1) et (IV-3) nous donne:

$$\alpha = 0 \quad (\varphi_{CL} < \beta)$$

$$\alpha = \frac{\varphi_{CL} - \beta}{1 - \beta} \times \frac{1}{\varphi_{CL}} \quad \varphi_{CL} \geq \beta \quad (IV-5)$$

Ce qui est important de déduire de l'équation (IV-5) est qu'il est possible de prévoir que la fraction du cristal liquide contenue dans la gouttelette est fonction uniquement de la fraction volumique et de la solubilité limite. 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 α peut atteindre des valeurs élevées si la taille du polymère est grande.

Les trois courbes théoriques représentent la variation de la fraction ségréguée en fonction de la concentration en E7 ont été tracées (Fig IV-21) à partir de l'équation (IV-5). Elles correspondent aux trois masses molaires du polymère en tenant compte des limites de solubilité déduites de la courbe IV-19.

II-4e Calcul de la fraction de cristal liquide ségréguée à la température de transition vitreuse:

De la même manière, Smith a montré que la fraction du cristal liquide ségréguée est aussi liée à sa capacité calorifique à la température de la transition vitreuse,

$$\alpha = \frac{\Delta C_p(\varphi_{CL})}{\Delta C_p(\varphi_{CL} = 1) \times \varphi_{CL}} = \frac{\Delta C_p(\varphi_{CL})}{0.34 \times \varphi_{CL}} \quad (IV-6).$$

Les points expérimentaux ont été calculés à partir de l'équation (IV-6). La fraction du cristal liquide dans les gouttelettes pour les systèmes PMPS/E7 augmente très

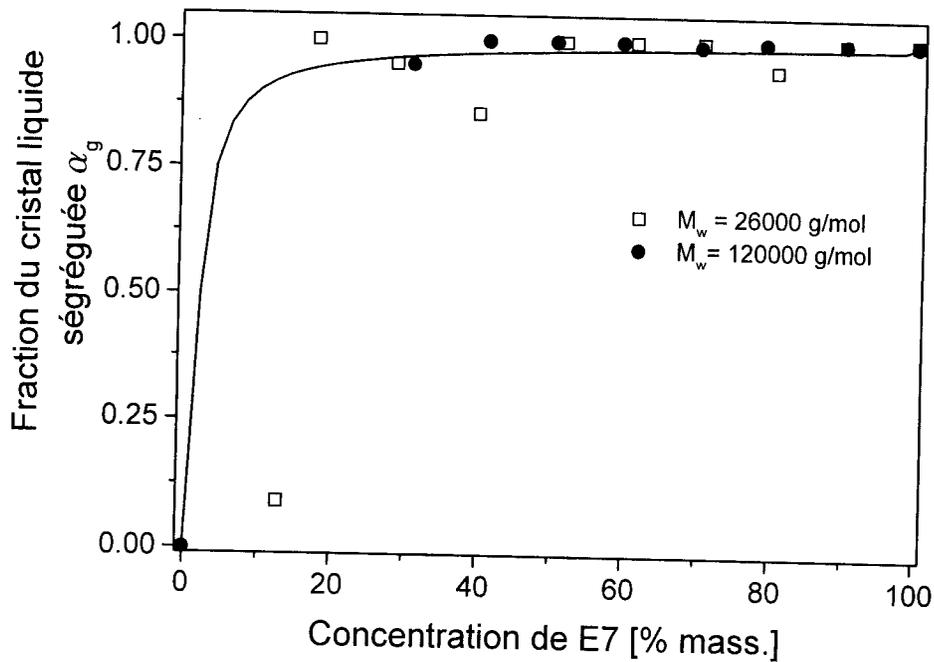


Figure IV-22 : Variation de la fraction du cristal liquide ségréguée à la température de transition vitreuse en fonction de sa concentration pour les différentes masses molaires du polymère. Les lignes continues représentent le modèle théorique appliqué pour $\beta=0.001$.

rapidement avec le pourcentage massique en cristal liquide et atteint le plateau de valeur 1. Le graphique IV-22 montre que déjà à 20% de E7, 96% du CL est présent dans la gouttelette dans le cas du PMPS26000 et 100% du CL dans le cas du PMPS120000. La courbe théorique obtenue de la même manière que la section précédente mais cette fois là à la température de la transition vitreuse, est représentée en trait plein. Elle est commune aux deux PMPS et elle est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

II-3f Calcul de la capacité calorifique du polymère à la température de la transition vitreuse :

Sur le graphique IV-23, nous constatons que la capacité calorifique pour les deux masses molaires diminue légèrement pour les faibles concentrations du cristal liquide et par la suite décroît abruptement pour atteindre zéro ce qui correspond à 100% de E7.

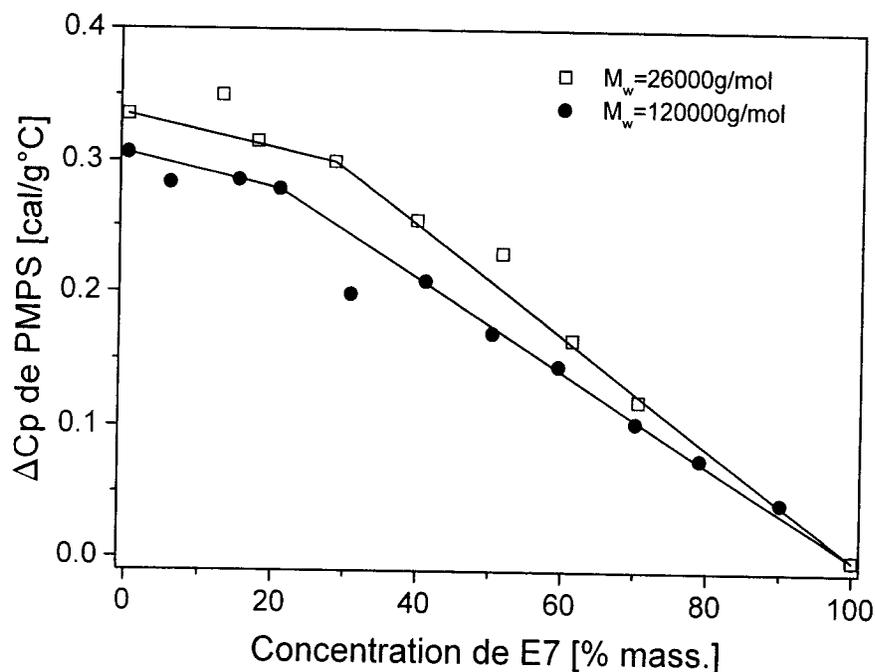


Figure IV-23 : Variation de la capacité calorifique spécifique du polymère en fonction de la concentration du CL.

La capacité calorifique spécifique de la matrice polymère est sans intérêt pour la détermination de la limite de solubilité.

II-5 Résultats thermodynamiques du système PMPS/5CB :

Dans cette section, nous n'avons considéré que le système PMPS120000 mélangé au 5CB. Le thermogramme correspondant au 5CB pur possède plusieurs transitions qui peuvent rendre le système assez complexe. Notamment, la présence de la température de cristallisation. Contrairement au cas de E7, nous avons observé qu'après une série de chauffage et de refroidissement, la température de la transition vitreuse de 5CB

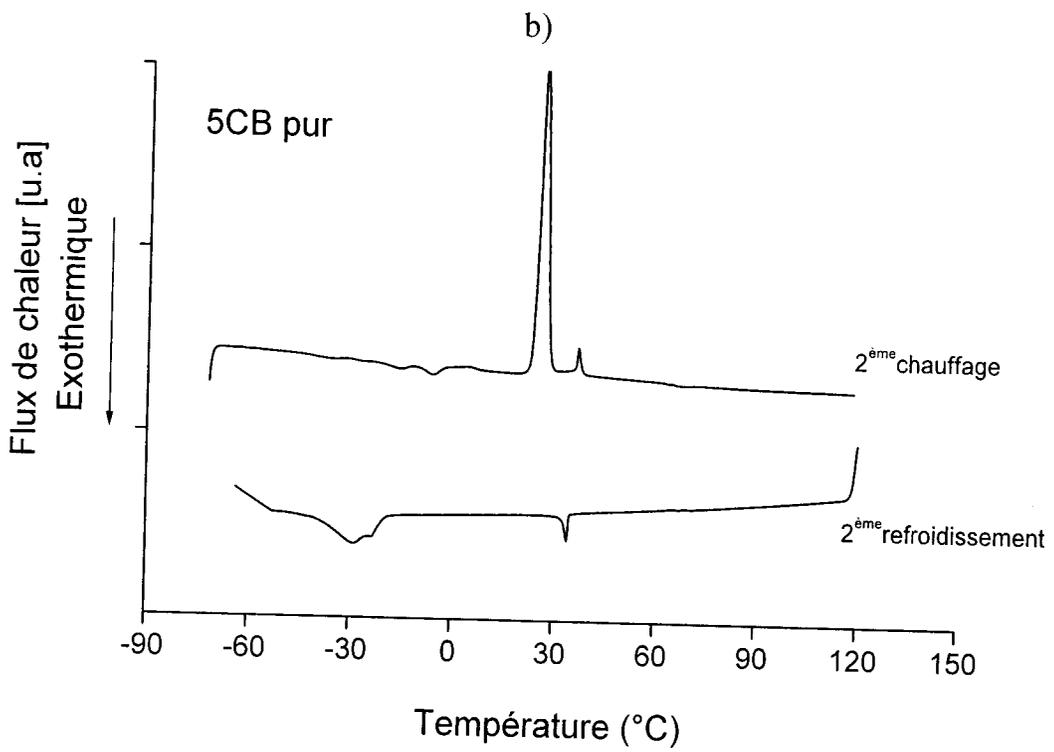
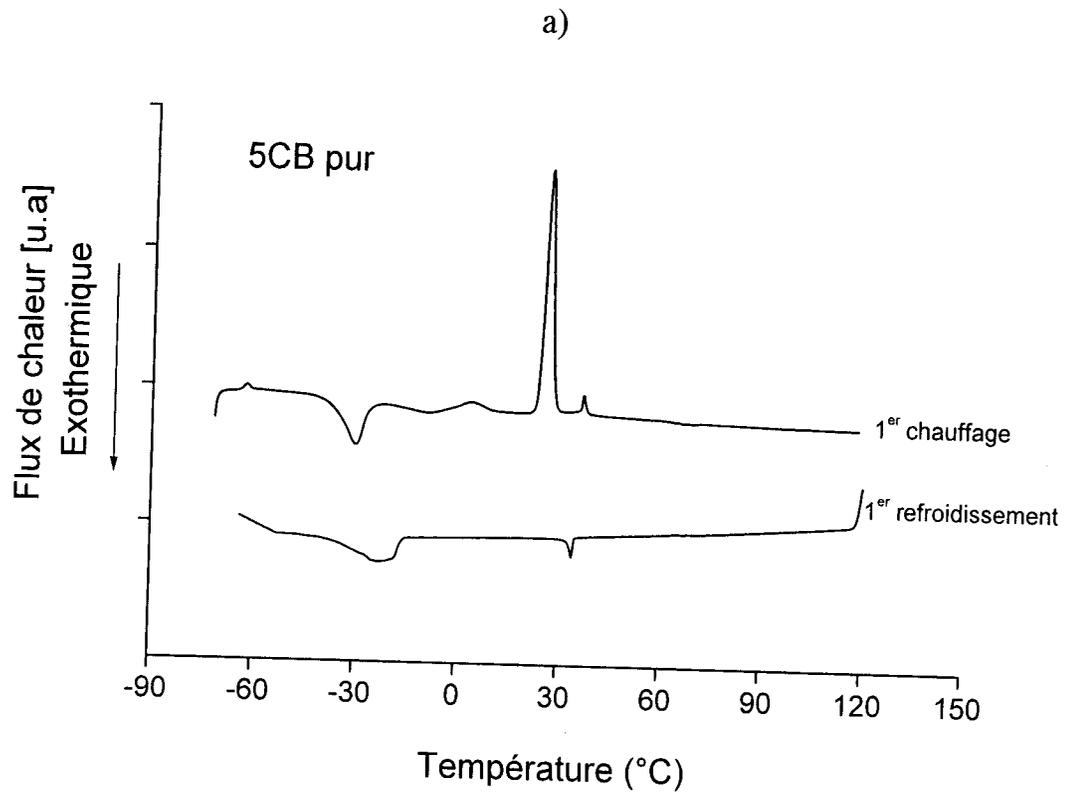


Figure IV-24 : a) et b) Séries de thermogrammes de chauffage et de refroidissement pour 5CB pur.

disparaît au 2^{ème} chauffage, les figures IV-24 illustrent bien cette différence. La figure IV-24a montre deux séries de thermogrammes correspondant au 1^{er} chauffage et au 1^{er} refroidissement à la vitesse de 10°C/min et la figure IV-24b correspond au 2^{ème} chauffage et refroidissement à la même vitesse.

Si nous observons les thermogrammes, nous remarquons que lors du 1^{er} chauffage les mêmes transitions thermiques reportées par la littérature apparaissent, à savoir la température de la transition vitreuse, la température de cristallisation, la température de fusion et enfin la température de la transition nématique-isotrope. Aussi lors du refroidissement deux transitions sont mises en évidence, la première correspond à la température qui permet aux molécules de cristal liquide à s'orienter selon un ordre unidimensionnel ainsi nous obtenons l'ordre nématique et l'autre à température plus basse qui correspond à la recristallisation du cristal liquide. Au 2^{ème} chauffage, la température de la transition vitreuse disparaît ceci peut être expliqué par le fait qu'il n'existe plus de molécules mobiles à cette température. L'apparition d'autres pics exothermiques correspond aux cristallites pour lesquels la cinétique de refroidissement n'était pas suffisamment lente pour permettre leur formation. A priori cela peut être aussi des molécules qui sont restées piégées dans les cristallites formés au 1^{er} refroidissement. Le 2^{ème} refroidissement est semblable au premier. La T_g de 5CB pour les trois séries de chauffage est présente dans les mélanges. De plus la température de cristallisation qui est de -31°C pour le 5CB pur, varie pour un même échantillon pendant les trois séries de chauffage.

II-5a Températures de transition :

Le graphique IV-25 montre la variation des températures de transition 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.

La température nématique-isotrope reste constante jusqu'à environ 50% de CL pour diminuer pour les faibles concentrations, ce qui confirme les résultats obtenus par



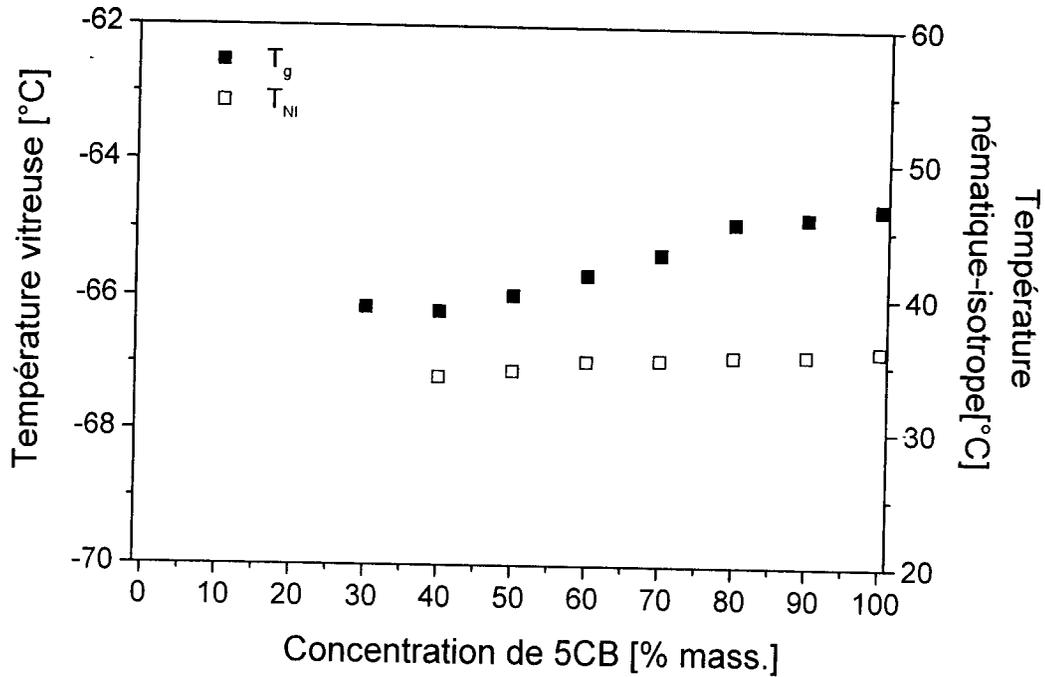


Figure IV-25 : Variation des températures de transition vitreuse et de transition nématique-isotrope en fonction de la concentration du CL.

l'analyse microscopique (figure IV-10b), Nous déduisons ainsi 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.

II-5b Enthalpie et la fraction ségréguée du cristal liquide de la transition nématique-isotrope :

Les valeurs des enthalpies sont déterminées de la même manière que dans la partie précédente (PMPS/E7).

Dans la figure IV-26 sont reportées les variations de l'enthalpie ΔH_{NI} et la fraction ségréguée α_{NI} du cristal liquide à la température de transition nématique-isotrope en fonction de la concentration du cristal liquide. L'enthalpie de cette transition obéit à la

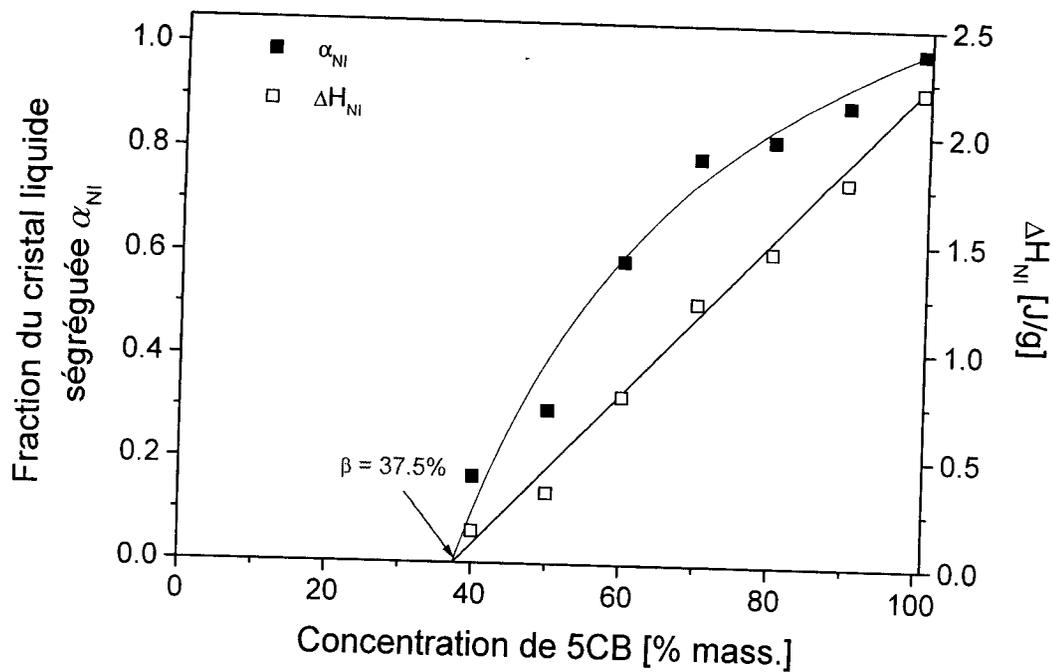


Figure IV-26 : Variations de l'enthalpie et de la fraction ségréguée du cristal liquide à la température de transition nématique-isotrope en fonction de la concentration du CL.

théorie de Smith puisqu'elle varie linéairement avec la composition de 5CB. A partir de la courbe, nous déterminons ainsi la limite de solubilité qui est de 37.5%. Quant à la fraction ségréguée, elle augmente avec la concentration du cristal liquide indiquant que le système est fortement miscible. La courbe théorique de cette fraction est obtenue en utilisant $\beta = 37.5\%$.

II-5c Enthalpie et la fraction ségréguée du cristal liquide de la température de fusion :

La figure IV-27 montre la variation de l'enthalpie ΔH_f et la fraction ségréguée α_f à la température de fusion avec la composition de 5CB. Le modèle de Smith reste valable pour l'enthalpie de fusion puisqu'une dépendance linéaire est obtenue dans ce cas là. La fraction ségréguée croît avec la composition de 5CB.

Il est important de souligner qu'à la température de fusion, le système est déjà assez miscible. Dans l'intervalle de température de fusion et de la transition nématique-isotrope, la limite de solubilité demeure constante. Cependant certains auteurs ont montré que cette limite de solubilité diminuait avec la diminution de la température. Par exemple, dans le système PPEA/5CB [119] la limite de solubilité à la

température nématique-isotrope est le double de celle obtenue à la fusion, ce qui se traduit par une faible miscibilité du cristal liquide à la température de fusion.

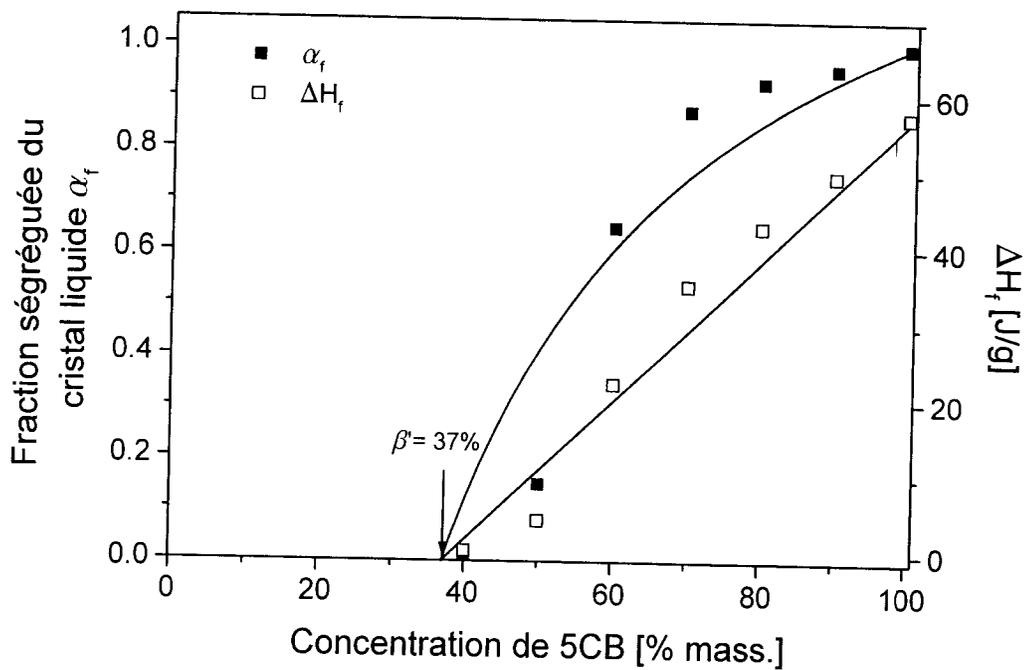


Figure IV-27 : Variations de l'enthalpie et de la fraction ségréguée du cristal liquide à la température de fusion en fonction de la concentration du CL.

II-5d Capacité calorifique spécifique et la fraction ségréguée du cristal liquide à la température vitreuse :

La figure IV-28 représente la capacité calorifique spécifique ΔC_p du cristal liquide ainsi que sa fraction ségréguée α_g à la température de transition vitreuse en fonction de la concentration de 5CB. La limite de solubilité est nulle c'est-à-dire que le système est totalement immiscible à cette température. La fraction ségréguée atteint un plateau de valeur égale à 1 à une concentration très faible en cristal liquide.

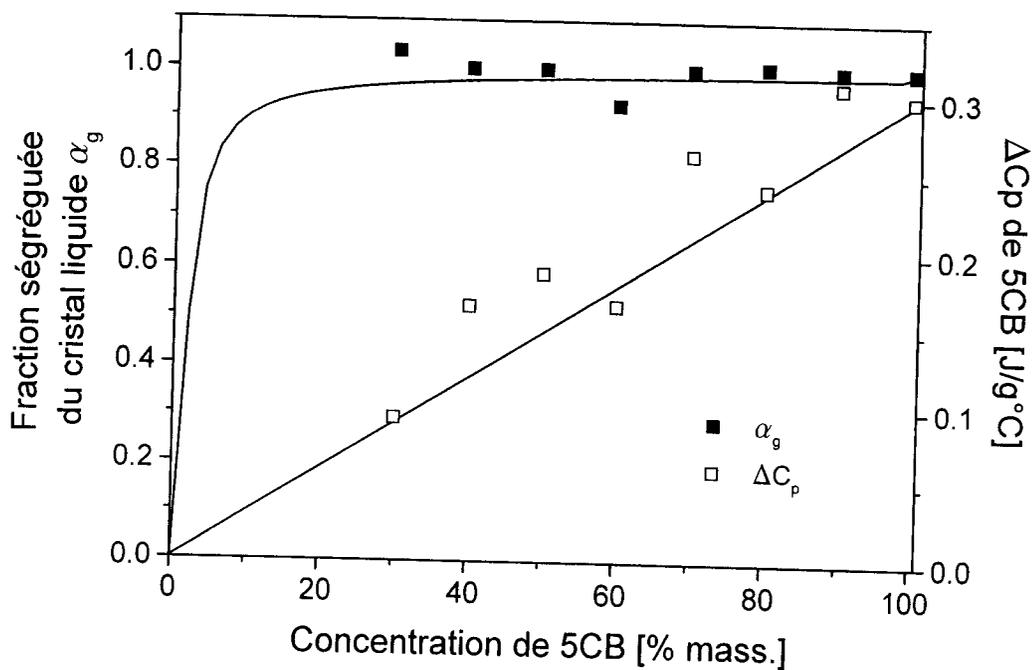


Figure IV-28 : Variations de la capacité calorifique et de la fraction ségréguée du cristal liquide à la température de transition vitreuse en fonction de la concentration du CL.

II-5e Transition vitreuse du polymère et sa capacité calorifique spécifique :

Le graphique IV-29 montre les variations de la transition vitreuse et la capacité calorifique pour différentes compositions de 5CB. Il faut noter que pour ce système la température vitreuse du polymère n'a pas pu être visible pour des concentrations élevées en 5CB contrairement au système PMPS120000/E7. Cependant, l'ajout de 5CB fait que la température de la transition vitreuse chute de -26 à -35°C lorsque 20% du mésogène est ajouté pour rester constant au-delà, c'est l'effet plastifiant. L'ajout de petites molécules qui vont se mettre entre les chaînes de polymère et les éloigner les unes des autres augmente le volume libre et permet aux chaînes de polymère de glisser les unes sur les autres plus facilement. De cette façon la température de transition est abaissée. Ainsi la quantité de cristal liquide dans la phase riche en polymère peut modifier sensiblement ses propriétés comme l'indice de réfraction et la température de transition vitreuse. Ces modifications ont une incidence directe sur la réponse électro-optique.

L'apparition de la température de cristallisation de 5CB à -26°C pour les concentrations faibles en polymère, complique l'analyse pour 50% et 60% de 5CB où les transitions thermiques de cristallisation de 5CB et vitreuse de PMPS se chevauchent.

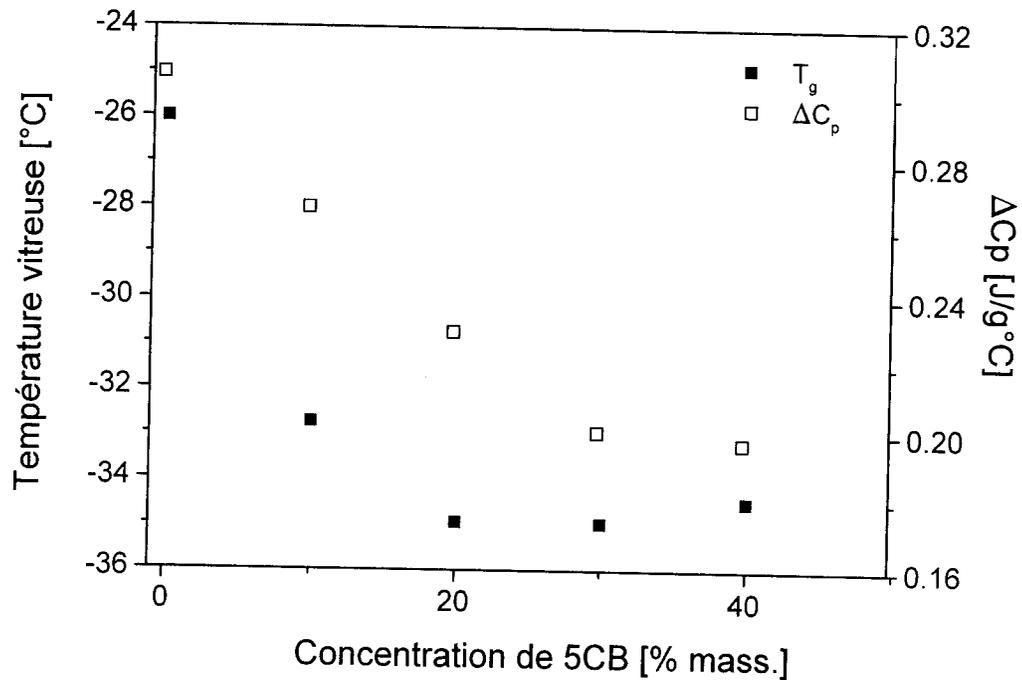


Figure IV-29 : Variations de la transition vitreuse et de la capacité calorifique du polymère en fonction de la composition du CL.

Par ailleurs la capacité calorifique du polymère diminue avec la concentration de 5CB. Si nous observons un plateau c'est probablement dû à la mauvaise appréciation de la température de transition vitreuse pour des concentrations supérieures à 30%. La capacité calorifique doit diminuer pour devenir nulle pour 100% de CL. Mais cette diminution n'a pas pu être visualisée à cause de la cristallisation à froid du nématogène qui recouvre une plage de température où la température de la transition vitreuse devrait apparaître.

II-6 Etude de la gouttelette extraite du mélange PMPS/E7 :

Dans cette partie, et de la même manière que les thermogrammes obtenus ci-dessus, nous avons re-préparé toute la gamme de composition à partir de E7 pur seul jusqu'au PMPS120000 à différents pourcentages massiques dans le mélange. Mais ce qui diffère des autres analyses est que nous avons prélevé cette fois là, la gouttelette ségréguée à l'aide d'un capillaire. Nous l'avons ensuite déposée dans la capsule pour être analysée par DSC. Le but de cette étude est de vérifier si le polymère est présent ou pas dans le CL et aussi de montrer comment la présence du polymère dans le cas de l'analyse des mélanges peut influencer sur les transitions thermiques de E7. Bien sûr, nous serons limités pour l'étude par des compositions faibles en CL puisque dans ces zones et à température ambiante, les gouttelettes seront tellement petites qu'il est impossible de prélever une quantité suffisante pour nos analyses où la masse doit être au moins égale à 5mg. Le long de cette partie, nous étudierons la gouttelette ségréguée extraite du mélange PMPS120000/E7.

II-6a Analyse calorimétrique :

La figure IV-30 illustre une série de thermogrammes des gouttelettes ségréguées extraites des mélanges PMPS/E7 obtenus dans les mêmes conditions expérimentales que la figure IV-15 où les différentes transitions sont perçues :

- ✓ la transition vitreuse de E7 pur à -61°C ,
- ✓ la transition nématique-isotrope à 61°C .

Cependant nous notons l'absence de la température de transition vitreuse du polymère qui s'explique par le fait qu'il n'est pas présent dans la gouttelette du CL. Ceci vient confirmer en plus, les résultats qui montrent que la T_g du cristal liquide reste constante dans le mélange pour les différentes compositions de E7.



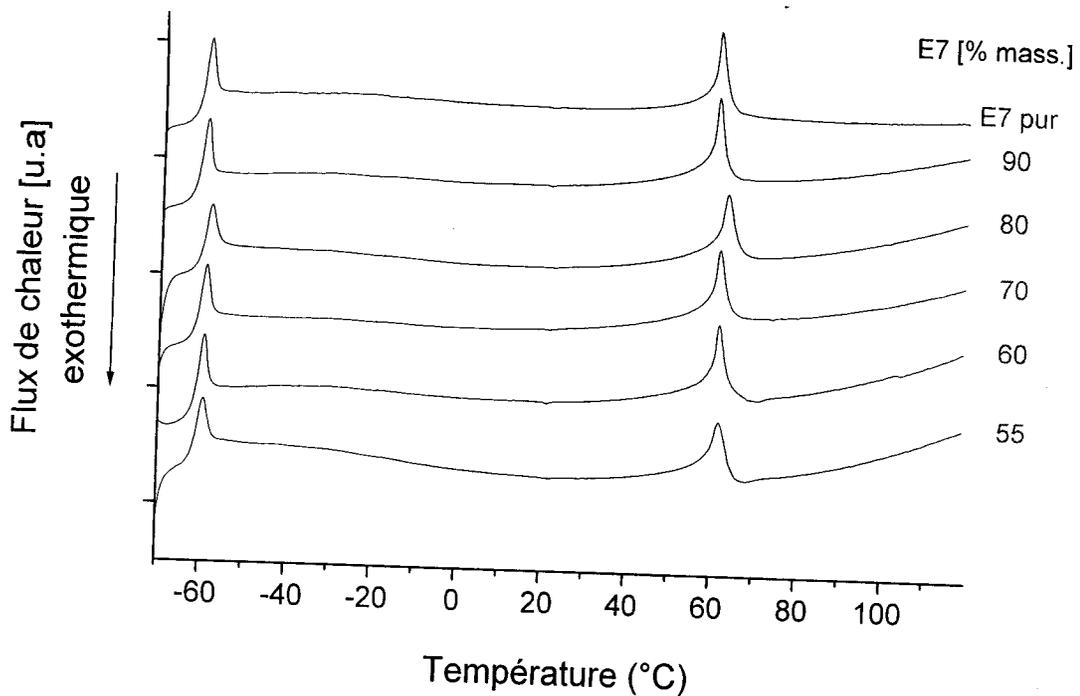


Figure IV-30 : Série de thermogrammes de CL ségrégué et extrait des mélanges PMPS/E7.

II-6b Etudes approfondies :

Dans les figures IV-31, IV-32, IV-33 et IV-34 , nous illustrons la comparaison de toutes les grandeurs thermodynamiques concernant le cristal liquide dans le mélange (représenté par des cercles pleins) et le cristal liquide extrait du mélange (représenté par des cercles vides).

Nous avons la même tendance des courbes dans tous les cas c'est à dire le cas de la transition vitreuse, l'enthalpie et la capacité calorifique, mais comme nous l'avons souligné au préalable seulement avec des compositions de E7 à partir de 55%. A 40% de CL, il y'a formation des gouttelettes mais la quantité était insuffisante pour faire une analyse par la DSC par contre elle sera suffisante pour faire une analyse chromatographique comme nous le verrons plus tard.

Sur la figure IV-32, la température nématique-isotrope augmente de la même manière que celle du CL dans le mélange indiquant que le phénomène de solubilité préférentielle est bien présent.



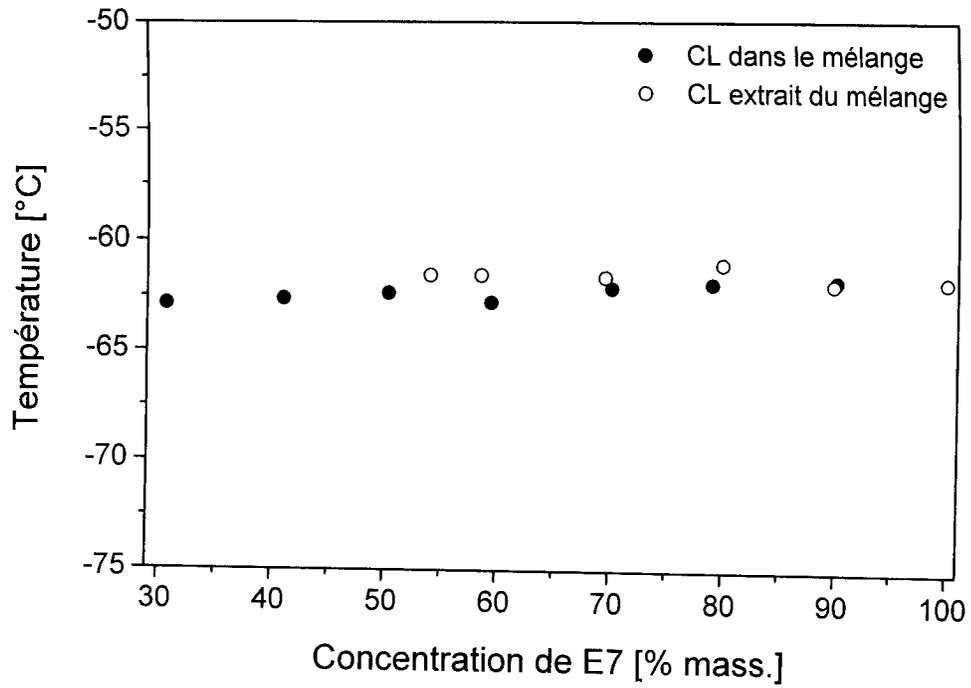


Figure IV-31 : Comparaison des températures de transition vitreuse du CL dans le mélange et extrait du mélange en fonction de sa composition.

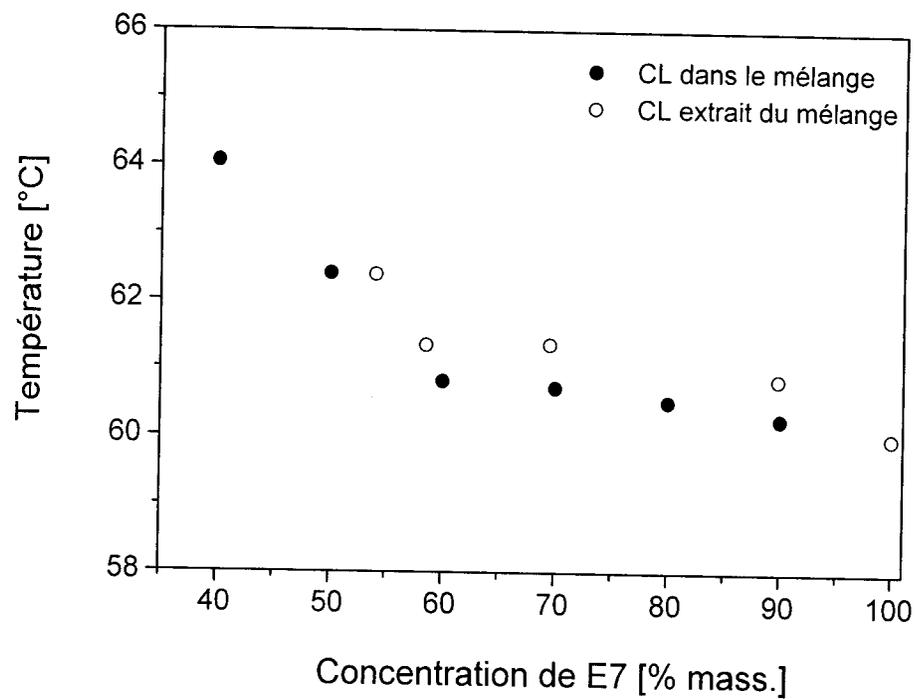


Figure IV-32 : Comparaison des températures de transition nématique-isotrope du CL dans le mélange et extrait du mélange en fonction de sa composition.



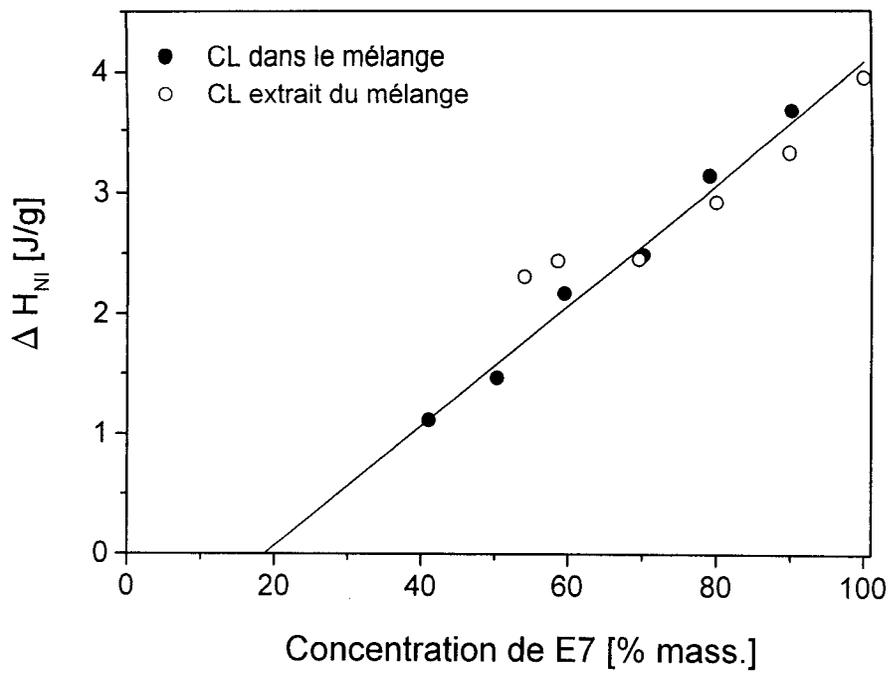


Figure IV-33: Comparaison des enthalpies de transition nématique-isotrope du CL dans le mélange et extrait du mélange en fonction de sa composition.

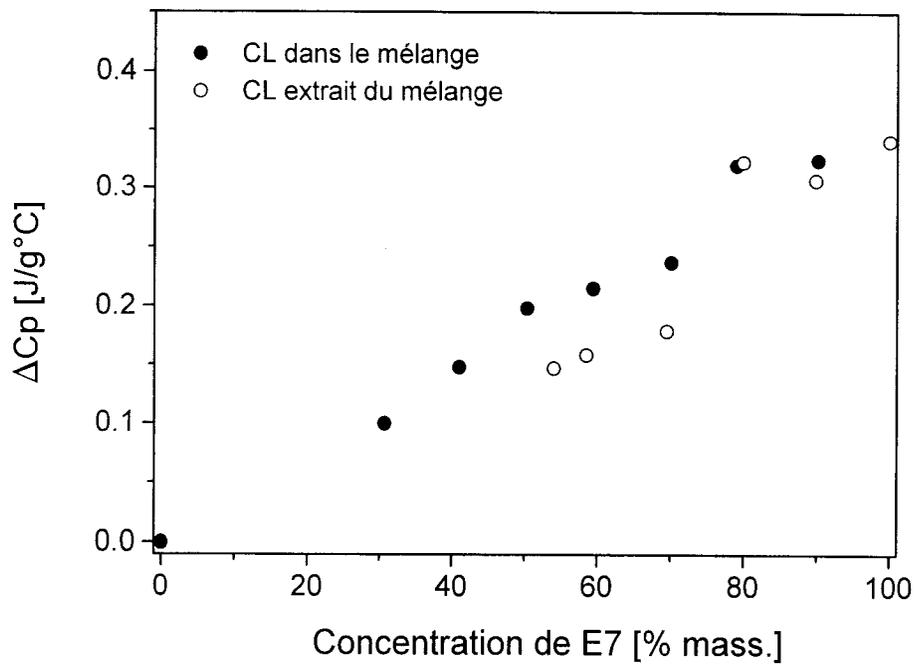


Figure IV-34 : Comparaison des capacités calorifiques du CL dans le mélange et extrait du mélange en fonction de sa composition.



Dans le cas de la figure IV-34, la capacité calorifique montre un léger décalage pour les faibles concentrations de cristal liquide. Il faut savoir que lorsque le flux de chaleur augmente, la capacité de chaleur augmente et nous remarquons que ce changement ne se produit pas instantanément, mais a lieu sur une plage de température. Cela rend la détermination exacte de la T_g plutôt difficile dans le cas des mélanges où le cristal liquide se trouve dans les faibles proportions, où probablement la mesure des capacités de chaleur est sous estimée. Autrement dit, dans le cas où le cristal liquide est extrait du mélange la détermination de la T_g par la méthode des tangentes est plus précise car le saut de la transition est plus important vu que la masse du cristal liquide est plus élevée.

Cette étude préliminaire des gouttelettes de cristal liquide extraites du mélange nous a paru nécessaire car elle permet de conclure que le comportement thermophysique du cristal liquide dans le mélange ou extrait du mélange est le même.

Ainsi nous pourrions étendre notre étude pour quantifier la gouttelette prélevée de chaque mélange par chromatographie afin d'expliquer le phénomène de solubilité préférentielle.

II-7 Analyse chromatographique :

La figure IV-35 n'est autre que la figure IV-11 où juste les résultats expérimentaux obtenus par microscopie optique, sont représentés. Ce diagramme a largement été décrit précédemment. La figure ci-dessus montre qu'il existe une déviation de la température de transition nématique-isotrope du cristal liquide pur vers la région isotrope-isotrope. Au début la déviation est lente, pour croître par la suite d'une façon exponentielle avec l'augmentation de la concentration du polymère. Cet effet est plus prononcé que dans le cas du système PABu/E7 puisque l'augmentation est de 20°C en présence de 80% de PMPS. Nous avons attribué ceci à la solubilité préférentielle qui n'a jamais été soulevée au préalable pour les polysiloxanes.



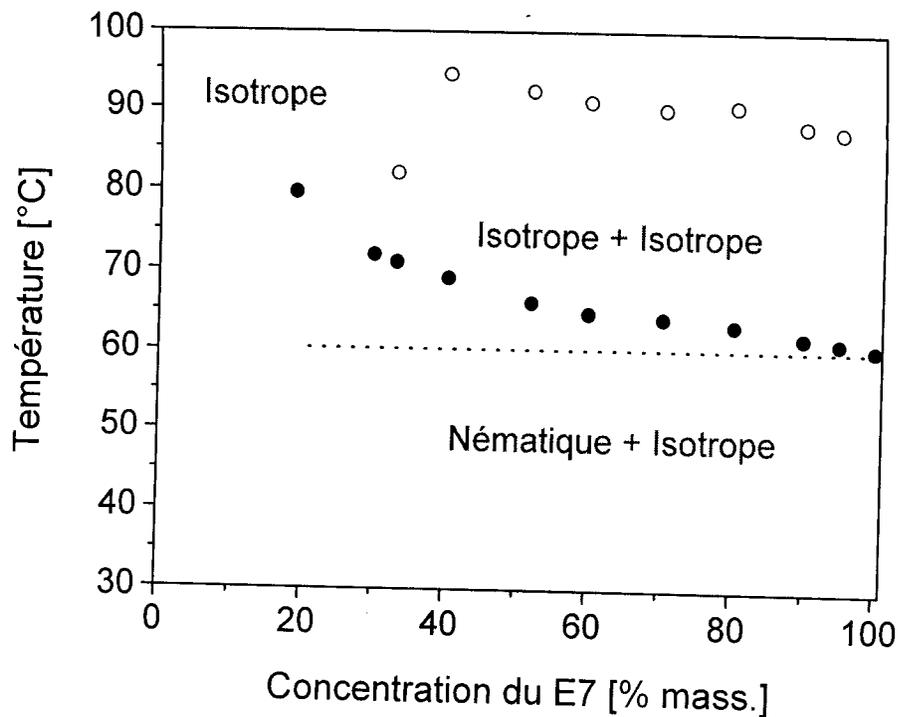


Figure IV-35 : Diagramme de phases expérimental de PMPS60000/E7.

Sachant que le PMPS120000 montrait le même ordre de grandeurs thermodynamiques que le PMPS60000, l'étude de la miscibilité préférentielle par la chromatographie s'est faite avec le système PMPS120000 pour lequel l'augmentation de la T_{NI} a été mise en évidence juste par la calorimétrie.

Avant d'analyser le contenu des gouttelettes du cristal liquide, un travail exhaustif a été fait pour retrouver les conditions opératoires comme nous l'avons déjà signalé dans la partie 1 du même chapitre. Nous obtenons la séparation des 4CLs de E7 pur qui dépend de leurs temps de rétention (Voir Figure IV-7). Cet ordre d'élution peut être expliqué par la diminution de l'affinité de ces CLs avec la phase stationnaire contenue dans la colonne sous des conditions expérimentales données.

Les courbes d'étalonnage utilisées pour notre analyse sont celles montrées dans le chapitre III (Figure III-10 (a)-(d)).



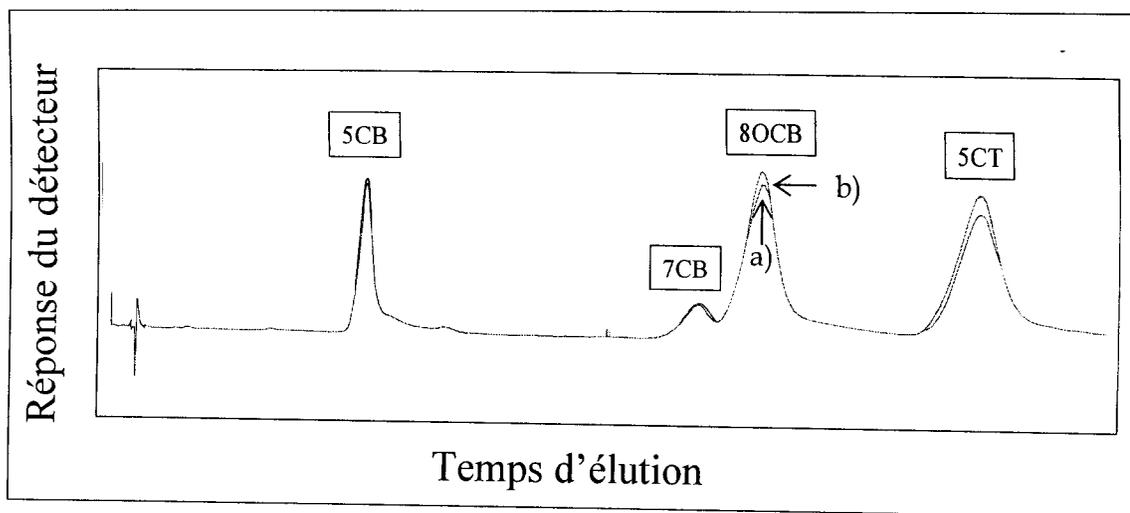


Figure IV-36 : Chromatogrammes de E7 pur courbe a),
et du mélange 50% E7/50% PMPS courbe b).

La figure IV-36a correspond au cristal liquide pur et la figure IV-36b montre le changement de la composition du cristal liquide une fois le 5CB et le 7CB présentent une affinité préférentielle vis-à-vis de la matrice polymère.

Le chromatogramme IV-36b présente le cas du mélange de 50% en masse de E7 avec 50% en masse de PMPS. Il montre clairement l'augmentation des aires et hauteurs des pics 8OCB et 5CT et une légère diminution des deux autres en comparant avec le E7 pur. Nous devons retenir que les aires des 4 CLs correspondent à des quantités très différentes de celle du CL, c'est-à-dire l'aire du pic 5CT est plus importante que celle de 5CB mais la concentration de 5CT dans E7 est 6 fois moins grande que celle de 5CB. La même situation est présente si nous comparons 5CB et 8OCB. Cela veut dire aussi qu'une petite diminution de l'aire du pic de 5CB correspond déjà à une quantité considérable de CL soluble dans le polymère puisque le 5CB représente le constituant majeur de E7.

D'un autre côté, le changement des aires des pics est très sensible même pour de faible variation des concentrations de 8OCB et 5CT dans la gouttelette, par contre la variation de l'aire de pic de 7CB est assez faible pour permettre de déduire un résultat exact.



Les variations des concentrations de chacun des constituants de E7 en fonction de la concentration du polymère sont illustrées dans les figures IV-37 (a)-(d). A partir de ces courbes, est montré comment l'affinité des CLs évolue avec la concentration du polymère. Les symboles sur les courbes représentent la valeur moyenne d'au moins 5 résultats pour chaque point. La droite tracée n'est qu'un guide pour les yeux.

Une relation linéaire est obtenue entre la concentration du CL dans les gouttelettes et la composition de PMPS, pour les quatre cas. La concentration de 5CB diminue avec

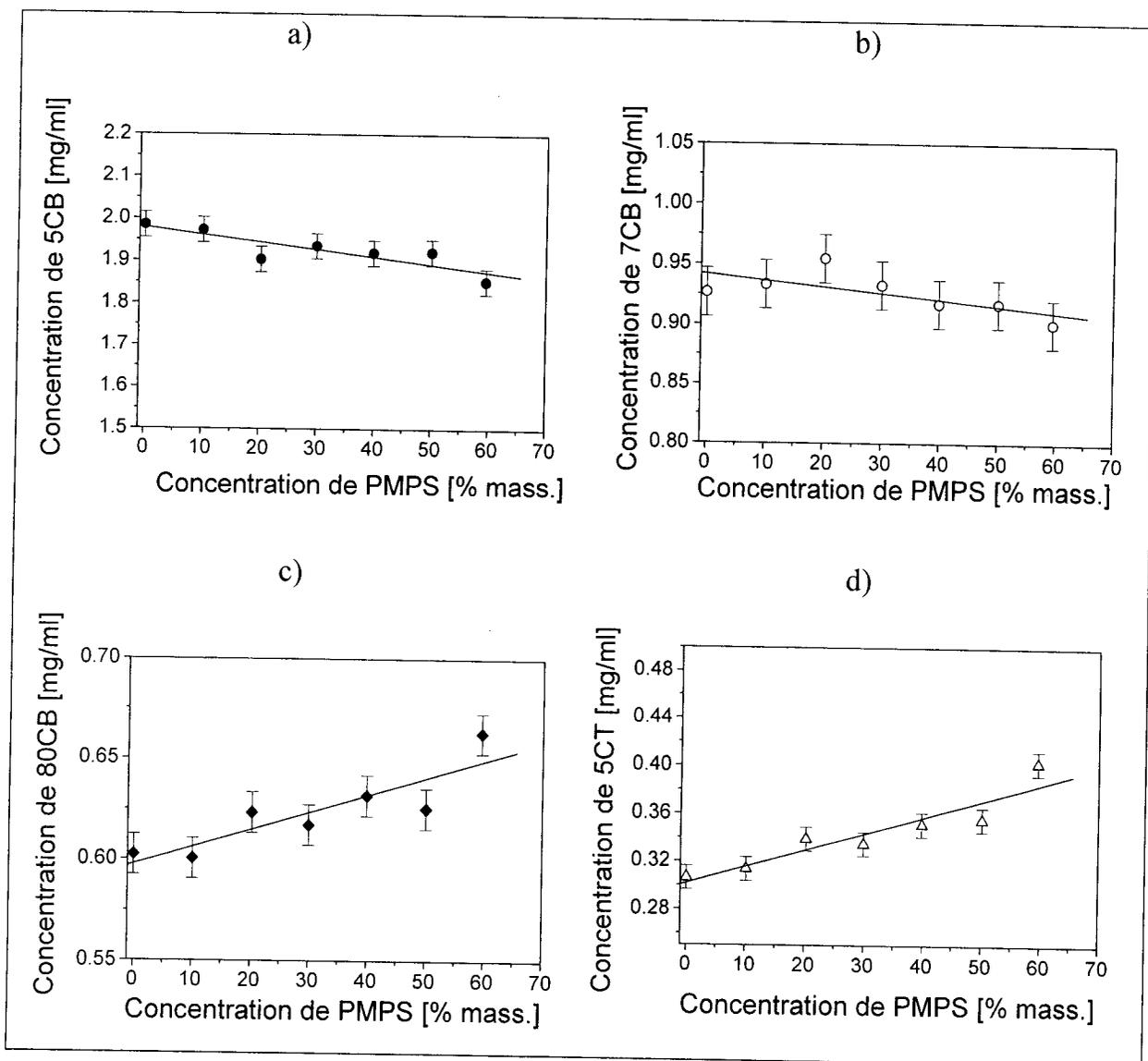


Figure IV-37 : Variation de la concentration des composants de E7 en fonction de la concentration de PMPS obtenus par HPLC. a) 5CB, b) 7CB, c) 8OCB et d) 5CT. Chaque point correspond au moins à la moyenne de 5 valeurs déterminées individuellement.



l'augmentation de la composition du polymère, alors que celle de 7CB ne diminue que légèrement ne montrant pas ainsi de miscibilité préférentielle. Les concentrations de 8OCB et 5CT dans la gouttelette augmentent en ajoutant le polymère au E7 pur comme le montrent les figures IV-37 c) et d).

Le tableau IV-2 rassemble les compositions des CLs dans E7 pur et dans les gouttelettes pour les mélanges correspondant à 20 et 60% en masse de PMPS. La dernière colonne à droite renseigne sur le changement de pourcentage des quatre cyanoparaphénylènes à une concentration du polymère.

5CB est pratiquement le seul composé dont la concentration diminue dans la gouttelette indiquant ainsi qu'il reste dissous dans le polymère. La variation semble faible mais du fait que le 5CB est le constituant majoritaire de E7, la quantité correspondante dissoute dans le polymère est importante.

Nous relevons que le pourcentage de la variation de la composition de 5CB et de 7CB indiquant une diminution de leur composition dans la gouttelette est de 5% dans les deux cas, ce qui n'est plutôt pas insignifiant puisqu'ils sont les constituants majoritaires de E7.

Constituants de E7	Composition de CL dans E7 [% mass.]	Composition de CL dans le mélange à 20% PMPS [% mass.]	Composition de CL dans le mélange à 60% PMPS [% mass.]	Variation de la composition de CL par rapport au E7 pur dans le cas de 60% PMPS
5CB	51	50.1	48.5	-4.9
7CB	25	24.9	23.6	-5.6
8OCB	16	16.2	17.2	+7.5
5CT	8	8.8	10.7	+33.8

Tableau IV-2 : Composition de E7 pur et les échantillons polymère/E7 à 20 et 60% PMPS ainsi que la variation de la dernière composition par rapport au E7 pur exprimée en pourcentage pour les différents CLs.



D'un autre côté, la variation des concentrations de 8OCB et 5CT augmentent respectivement de 7.5% et 34% se traduisant par une incompatibilité de ces cristaux liquides avec la matrice polymère. Ces augmentations restent faibles puisque la concentration initiale de 8OCB et 5CT n'est que de 16% et 8% respectivement dans le E7 pur mais suffisante pour expliquer l'augmentation de la T_{NI} . Du fait que 8OCB et 5CT possèdent des températures de transition nématique-isotrope élevées pour qu'une légère variation de leur concentration dans la gouttelette peut élever la T_{NI} du système PMPS/E7.

Cette présente étude montre clairement l'existence de la miscibilité préférentielle des constituants vis-à-vis de la matrice polymère évoqué pour justifier l'augmentation de la température nématique-isotrope observée dans le diagramme de phases.

L'analyse des mélanges modèles de cristaux liquides obtenus à partir des constituants purs est faite par DSC afin de confirmer que l'augmentation de la concentration de l'un des constituants peut varier la T_{NI} dans le mélange modèle. De plus amples explications seront données dans la partie 3.



III- Polydiméthylsiloxane/E7 (PDMS/E7) :

Après l'analyse de deux systèmes différents qui sont le polyacrylate de n-butyle et le polyméthylphénylsiloxane PMPS avec le cristal liquide, notre intérêt s'est porté cette fois là sur un autre système qui est le polydiméthylsiloxane.

III-1 Analyse microscopique : Diagramme de phases

La figure IV-38 montre le diagramme de phases expérimental et théorique du mélange PDMS45000/E7 [80]. Sur la figure, nous avons reporté la binodale et la spinodale en utilisant le modèle de Flory Huggins combiné à celui de Maier-Saupe, le détail de la procédure utilisée pour la construction des diagrammes de phases se trouve dans le

chapitre II [60]. Les paramètres retenus sont : $\chi = -11.6 + \frac{4619}{T}$ et $N_2 = 80$.

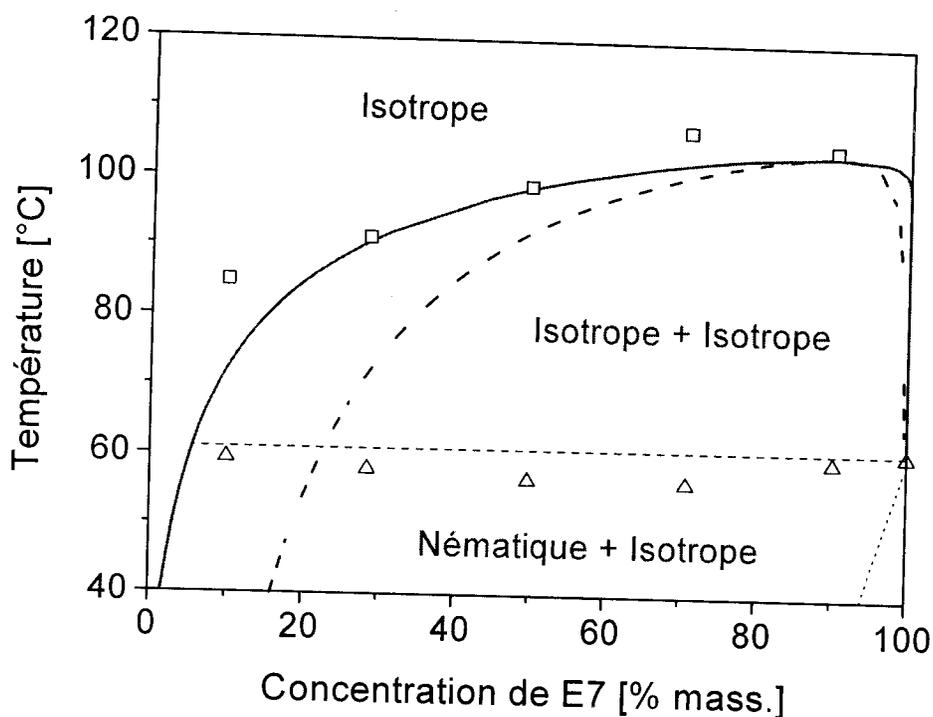


Figure IV-38: Diagramme de phases PDMS/E7. La transition (I+I) est donnée par les carrés et le passage de (N+I) vers (I+I) par les triangles.

Ce système montre un domaine monophasique et deux domaines biphasiques, la région (I+I) couvre un domaine très large de température supérieure à 70°C. La température nématique-isotrope diminue légèrement pour les faibles concentrations de

E7 dans le mélange contrairement à ce qui a été rencontré dans la partie précédente. Nous étudierons plus profondément cette variation par la suite.

Cependant le système est fortement immiscible si nous le comparons avec le mélange PMPS/E7. Le fait que le PMPS possède un groupement phényle, il a plus d'affinité pour le CL que le PDMS ce qui influe d'une façon systématique sur les diagrammes de phases. Nicolas Gogibus a étudié le système PDMS/5CB [79, 138, 139] et l'a comparé aux mélanges PS/8CB [64] déjà étudiés dans notre laboratoire où nous notons une miscibilité plus importante de 8CB dans le PS au dessus de la température nématique-isotrope que celle du 5CB dans le PDMS. Comme le PS et le 8CB sont tous les deux, composés de noyaux benzéniques donc la bonne compatibilité observée entre les deux espèces chimiques s'explique par l'affinité entre ces groupements communs.

La construction du diagramme de phases du système PDMS45000/E7 à l'aide de la microscopie optique à lumière polarisée nous a permis d'estimer la miscibilité en fonction de la température et de la composition du mélange en retenant qu'une forte incompatibilité existe entre le CL et le polymère.

Une autre méthode de caractérisation qui permet d'étudier la séparation de phases du système est l'analyse enthalpique différentielle. C'est une méthode complémentaire à la microscopie.

III-2 Analyse calorimétrique :

La figure IV-39 montre la série de thermogrammes obtenus par analyse différentielle enthalpique du système PDMS/E7 [131, 132] dans toute la gamme de composition à partir du PDMS seul dans le mélange jusqu'au cristal liquide pur E7 avec un incrément en pourcentage massique de 10%. De même que le PMPS, les thermogrammes couvrent un large intervalle de température dans lequel les différentes transitions caractéristiques des mélanges sont distinguées.

Le PDMS possède une température de transition vitreuse à basse température à -130°C , qui apparaît jusqu'à 30% de E7. Le polymère possède aussi une température de cristallisation vers -100°C suivie de deux pics de fusion.



PDMS $M_w = 45000$ g/mol

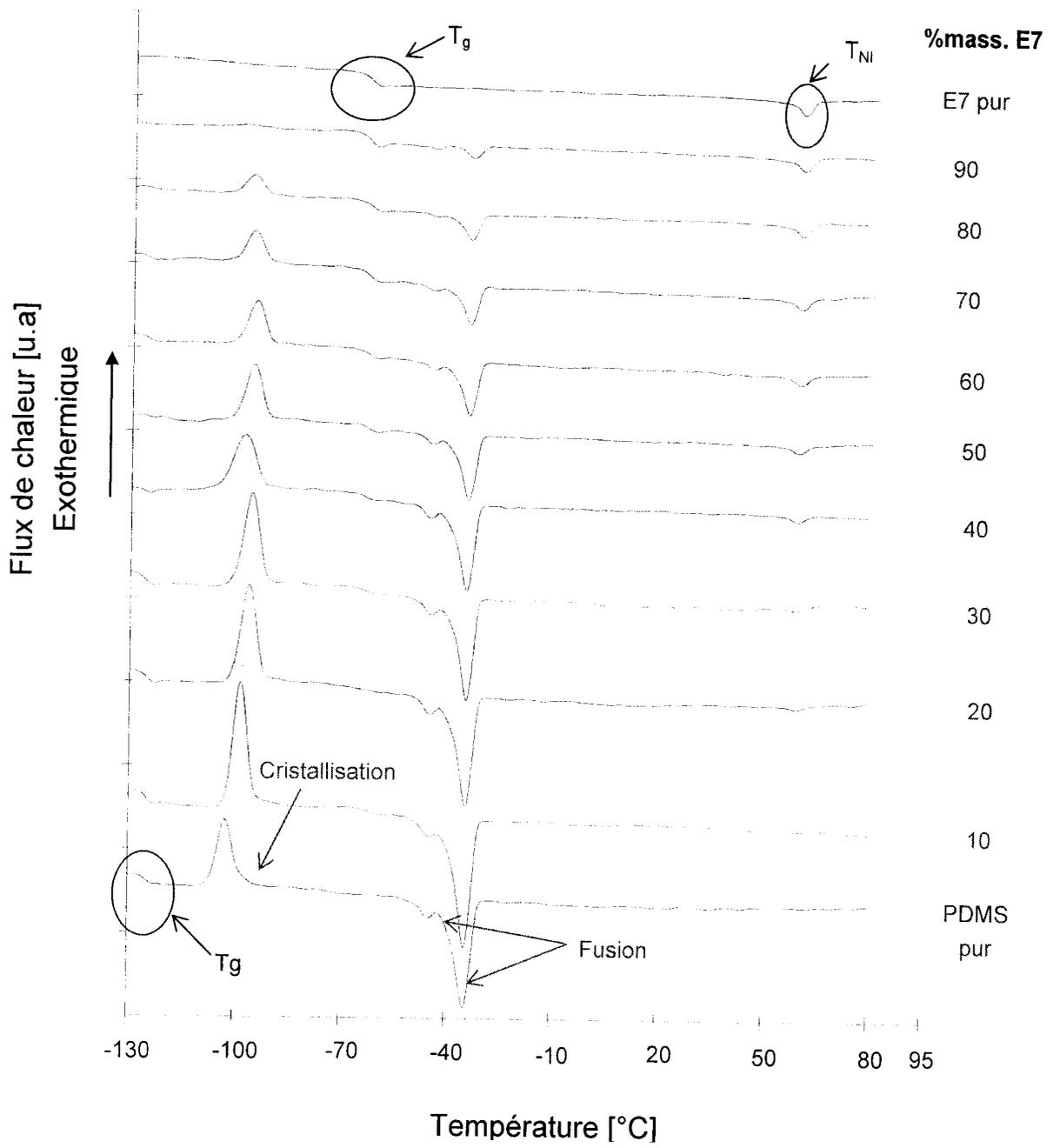


Figure IV-39 : Série de thermogrammes des mélanges PDMS/E7.

Les thermogrammes du système PDMS/E7 apparaissent comme étant la combinaison des deux thermogrammes indépendants du polymère et du cristal liquide pur. La transition du domaine biphasique de (I+I) vers la phase isotrope (I) détectée par l'analyse microscopique n'est pas présente sur les thermogrammes sans doute cette transition est trop faible par rapport à la sensibilité de l'appareil. Dès 20% de CL, nous observons la transition de clarification des domaines ségrégués à 61°C et la température de transition vitreuse à -61.0°C. Dans le cas du PMPS120000/E7 système plus miscible, la température de transition nématique-isotrope n'est observée qu'à partir de 40% de CL. Cette analyse nous permet aussi de déterminer la valeur de la solubilité limite β à partir de la lecture directe de ϕ_{CL} à l'intersection entre la droite $\Delta H_{NI}(\phi_{CL}) = f(\phi_{CL})$ et l'axe des abscisses ; et la fraction du CL ségréguée dans la gouttelette α à partir de l'équation IV-3. Les autres grandeurs thermodynamiques seront discutées plus explicitement dans le paragraphe suivant.

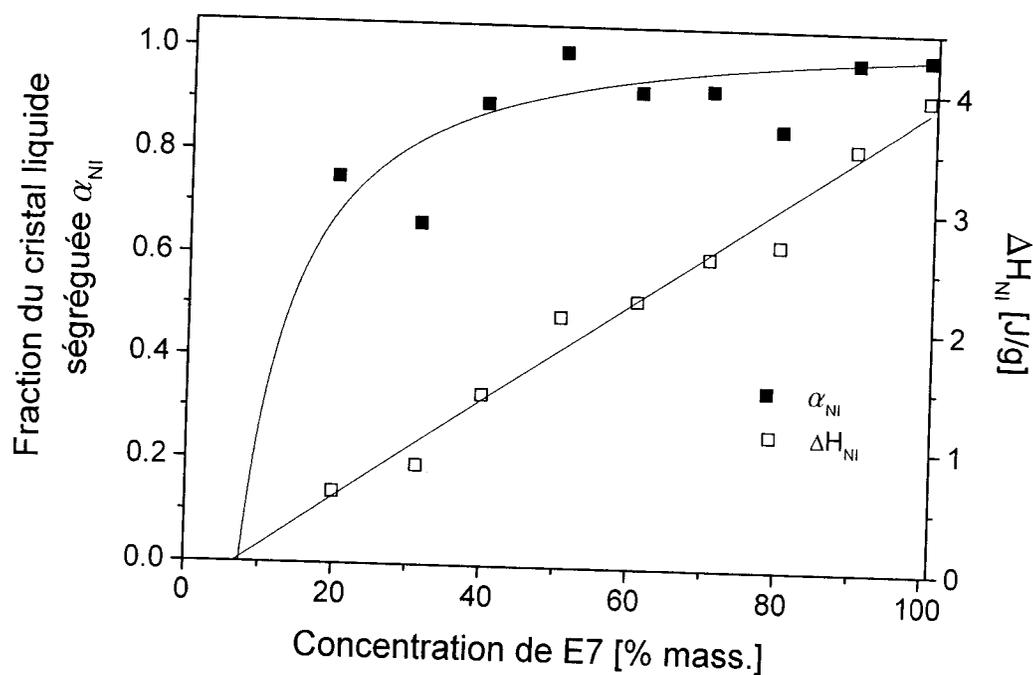


Figure IV-40 : Variations de l'enthalpie et de la fraction ségréguée du cristal liquide à la température de transition nématique-isotrope en fonction de la concentration du cristal liquide.



Sur la figure IV-40 où nous représentons à la fois la variation de l'enthalpie et celle de la fraction du CL ségréguée, montre que la fraction du CL dans les gouttelettes augmente très rapidement avec le pourcentage massique en CL dans le mélange et atteint le plateau de valeur 1. 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. Les points expérimentaux ont été modélisés en considérant $\beta = 0.074$ où β correspond à la solubilité limite. Cette valeur est plus faible que celle obtenue dans le cas du PMPS pour lequel β variait entre 0.18 et 0.4 selon la masse molaire du polymère. Elle indique que le PDMS est moins miscible avec le CL E7 en le comparant avec le système PMPS/E7 où malgré la variation de la masse molaire du PMPS, la quantité de E7 dissoute reste importante.

Si nous comparons maintenant les résultats microscopiques et les résultats calorimétriques du système PDMS/E7, nous remarquons que la température de transition nématique qui apparaît dans le premier cas entre 56.5°C et 61°C ne varie pas trop dans le cas de l'analyse par la DSC. Ceci peut être expliqué par le fait que la quantité de cristaux liquides dissoute dans la matrice polymère est tellement faible que l'appareil n'est peut être pas sensible à cette légère variation surtout s'il existe un grand nombre de gouttelettes qui conserve le mélange eutectique E7 de départ.

Comme nous l'avons déjà souligné dans les deux premières parties de ce chapitre, il peut s'agir encore une fois de la miscibilité préférentielle des CLs composants le E7 vis-à-vis de la matrice polymère. Mais cette fois ci la variation n'est pas dans le même sens que dans le cas des deux systèmes préalablement étudiés puisque nous avons plutôt une diminution de la température de transition nématique-isotrope du CL pur.

Avant d'avoir recours à l'analyse chromatographique pour mettre en évidence ce phénomène de miscibilité préférentielle, nous avons d'abord étudié la gouttelette du CL ségréguée et extraite du mélange PDMS/E7 par calorimétrie, et ensuite nous avons fait une étude comparative entre les grandeurs thermodynamiques obtenus dans le cas du mélange et celui de la gouttelette ségréguée et extraite du mélange.

De la même manière, nous avons réalisé les thermogrammes en considérant toute la gamme de composition du E7 pur jusqu'aux différentes compositions de PDMS45000 dans le mélange. Ce système étant fortement immiscible, il nous a été possible



d'effectuer des prélèvements de gouttelettes de CL à des proportions élevées en polymère à la température ambiante. Nous rappelons que nos échantillons ont subi le traitement thermique de la figure III-7

Sur la figure IV-40, nous obtenons les différents thermogrammes pour les différents pourcentages de E7 où seules les transitions vitreuse et de clarification du CL sont présentes. Il faut signaler que dans ce cas, les prélèvements des gouttelettes se sont faits jusqu'à 20% en CL. Dans le cas du PMPS120000, nous étions limités à 55% en CL.

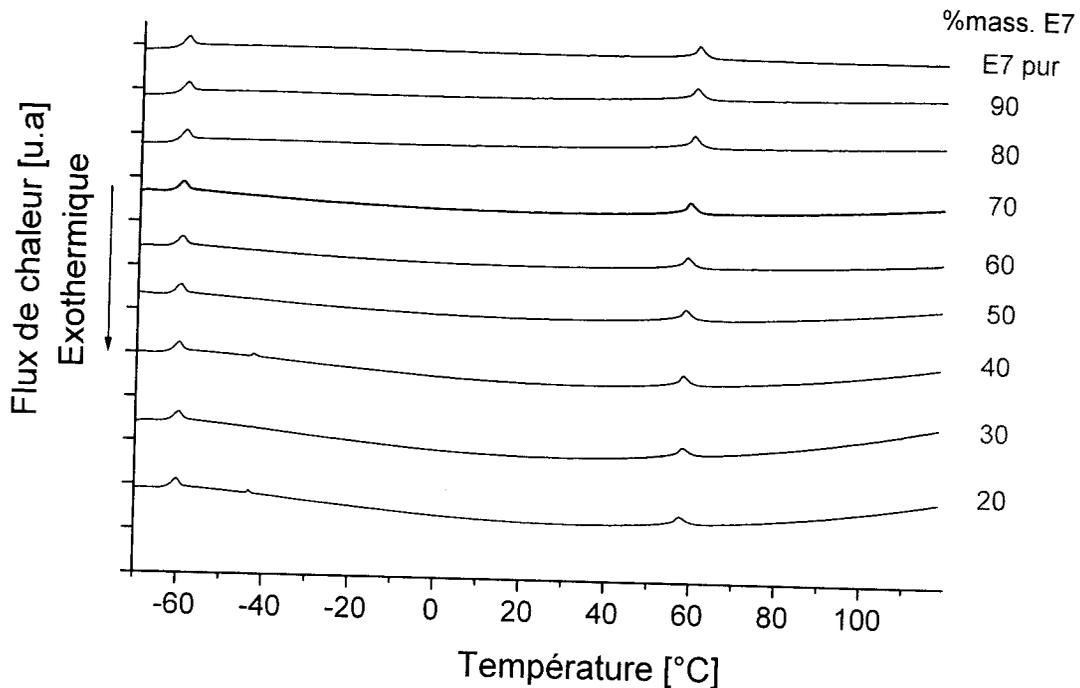


Figure IV-40 : Série de thermogrammes du CL ségrégué et extrait des mélanges PDMS/E7.

A priori, la température vitreuse T_g est constante indiquant que la matrice polymère n'est pas présente dans le CL cependant la température de transition nématique-isotrope T_{NI} est de 61°C mais diminue en allant vers les concentrations élevées du polymère. La même variation a été décelée lors de l'analyse microscopique

Sur les figures IV-41, IV-42, IV-43 et IV-44, nous reportons l'étude comparative des variations des différents paramètres thermophysiques du CL séparé et extrait du mélange et du CL dans le mélange. Ces courbes correspondent respectivement à la température de transition nématique-isotrope, température de transition vitreuse, l'enthalpie et la capacité calorifique.

La figure IV-41 représente la variation de la T_{NI} du E7 en fonction de la concentration dans le cas du CL dans le mélange et dans le cas du CL extrait du mélange. La courbe montre une légère chute de la température de transition nématique-isotrope dans le cas du CL extrait du mélange alors que dans le cas du CL dans le mélange, cette transition reste plutôt constante.

Cependant la température de la transition vitreuse comme le montre la figure IV-42, est la même pour les différentes concentrations de E7 dans les deux cas.

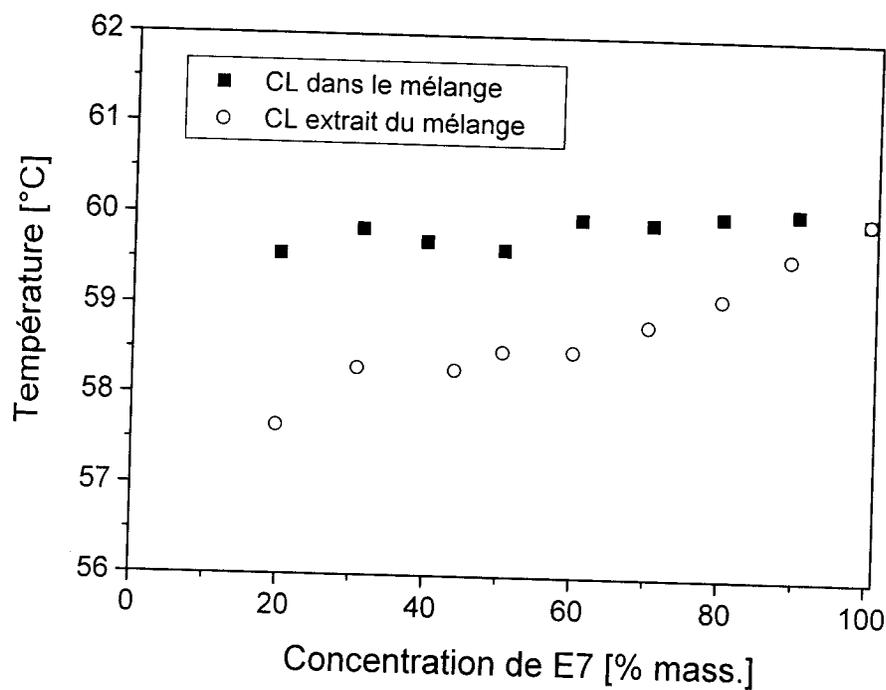


Figure IV-41 : Comparaison des températures des transitions nématiques-isotropes du CL dans le mélange et du CL extrait du mélange en fonction de la composition de E7.



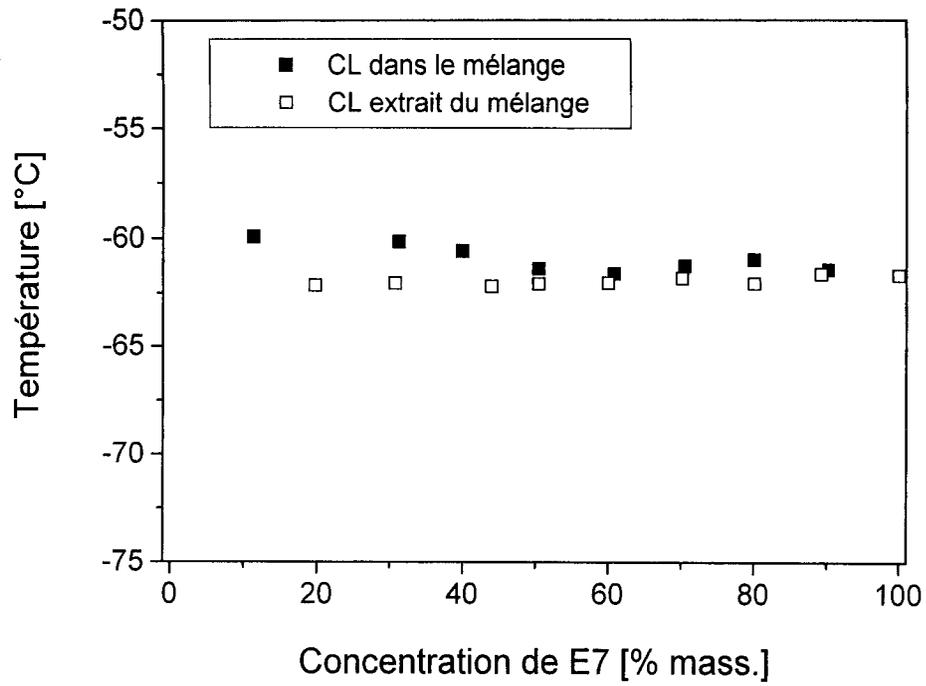


Figure IV-42 : Comparaison des températures des transitions vitreuses du CL dans le mélange et du CL extrait du mélange en fonction de la composition de E7.

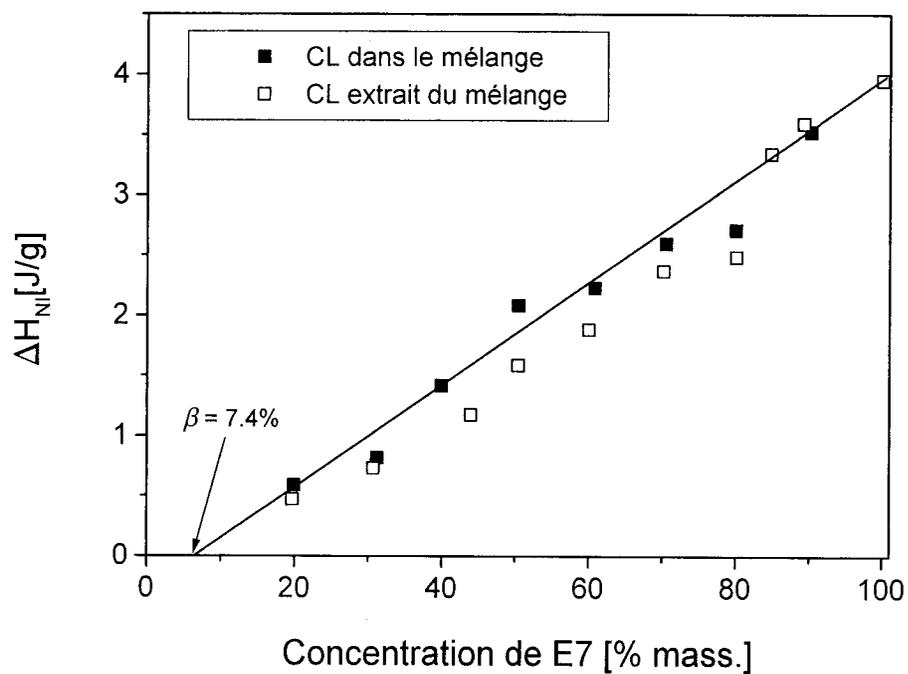


Figure IV-43 : Comparaison des enthalpies de transition nématique-isotrope du CL dans le mélange et du CL extrait du mélange en fonction de la composition de E7.



La figure IV-43 montre la variation de l'enthalpie du mélange en fonction de la concentration de E7 où les deux courbes se confondent. Nous confirmons l'hypothèse de Smith qui dit que seul le CL ségrégué non dissous dans la matrice polymère contribue à l'enthalpie de la transition.

Selon le modèle de Smith et dans les deux cas, nous avons reporté les capacités calorifiques en fonction de la concentration de E7 sur la figure IV-44. La variation entre les deux courbes n'est pas très importante. Elle peut être due seulement à l'estimation de ΔC_p par la méthode des tangentes qui peut donner des résultats légèrement différents.

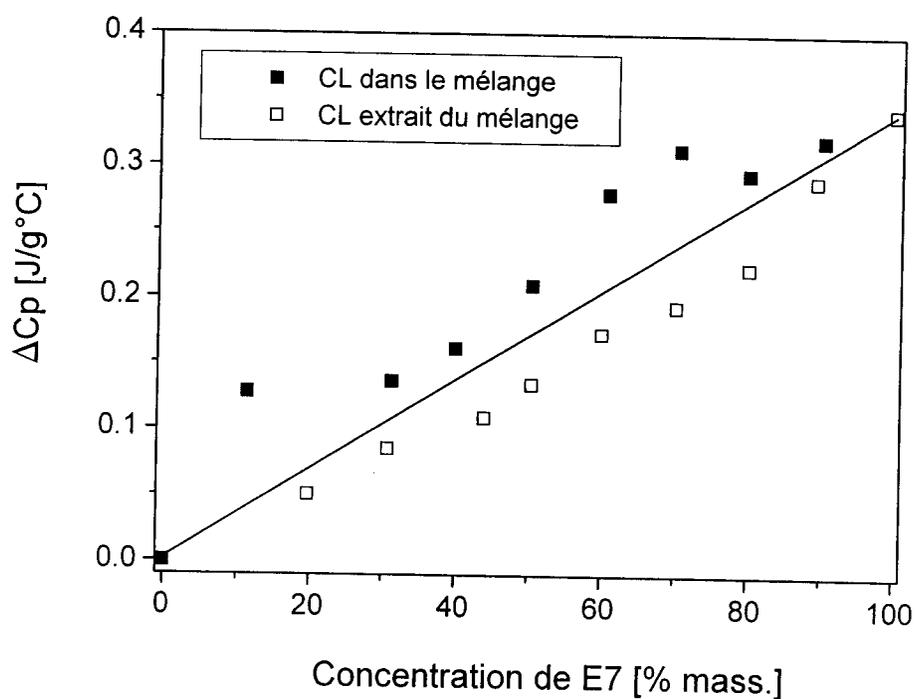


Figure IV-44 : Comparaison des capacités calorifiques à la transition vitreuse du CL dans le mélange et du CL extrait du mélange en fonction de la composition de E7.

La comparaison des grandeurs thermophysiques du CL dans le mélange et celles du CL extrait du mélange permettent de nous informer comment varient les caractéristiques du CL en présence du polymère. Les trois paramètres à savoir la température de transition vitreuse, l'enthalpie du mélange et la capacité calorifique



n'ont pas varié. Par contre la température de la transition nématique-isotrope a légèrement chuté.

Cette variation de la température nématique-isotrope peut influencer directement sur les performances électro-optiques ainsi l'analyse chromatographique du contenu des domaines de cristal liquide séparés en phases s'avère importante pour déterminer la composition exacte du CL dans le mélange après séparation de phases.

III-3 Analyse chromatographique :

Le diagramme de phases obtenu par microscopie optique dans le cas du système PDMS45000/E7 (voir figure IV-38) montre une diminution de la température de transition nématique-isotrope du cristal liquide pur vers la région nématique-isotrope. Cette déviation est de 5°C environ, cet effet est moins prononcé que dans le cas du système PMPS/E7 et PABu/E7. Nous expliquons encore une fois ce comportement par la solubilité préférentielle.

L'étude de la miscibilité préférentielle s'est faite en retenant les conditions opératoires détaillées dans la partie expérimentale et la partie 1 du même chapitre. Les courbes d'étalonnage utilisées pour notre analyse sont celles montrées dans le chapitre III (Figure III-10 (a)-(d)) Nous présentons sur les figures IV-45 (a)-(d) les variations des concentrations de chacun des constituants de E7 en fonction de la concentration du polymère. Les symboles sur les courbes représentent la valeur moyenne d'au moins cinq résultats pour chaque point. La droite tracée n'est qu'un guide pour les yeux.

Une relation linéaire est obtenue entre la concentration du CL dans les gouttelettes et la composition de PDMS, pour les quatre cas. A partir de ces courbes, nous pouvons déduire comment évolue l'affinité des Cls avec la matrice polymère.

La concentration de 5CB (figure IV a) augmente avec l'augmentation de la composition du polymère, alors que celle de 7CB diminue d'une façon plus importante que dans le cas du PMPS. La concentration de 8OCB augmente légèrement mais celle de 5CT dans la gouttelette diminue en ajoutant le polymère au E7 pur comme le montrent les figures IV-45 c) et d). La variation des concentrations de 7CB et 8OCB vont dans le même sens que celles dans le cas du PMPS ce qui n'est pas le cas pour



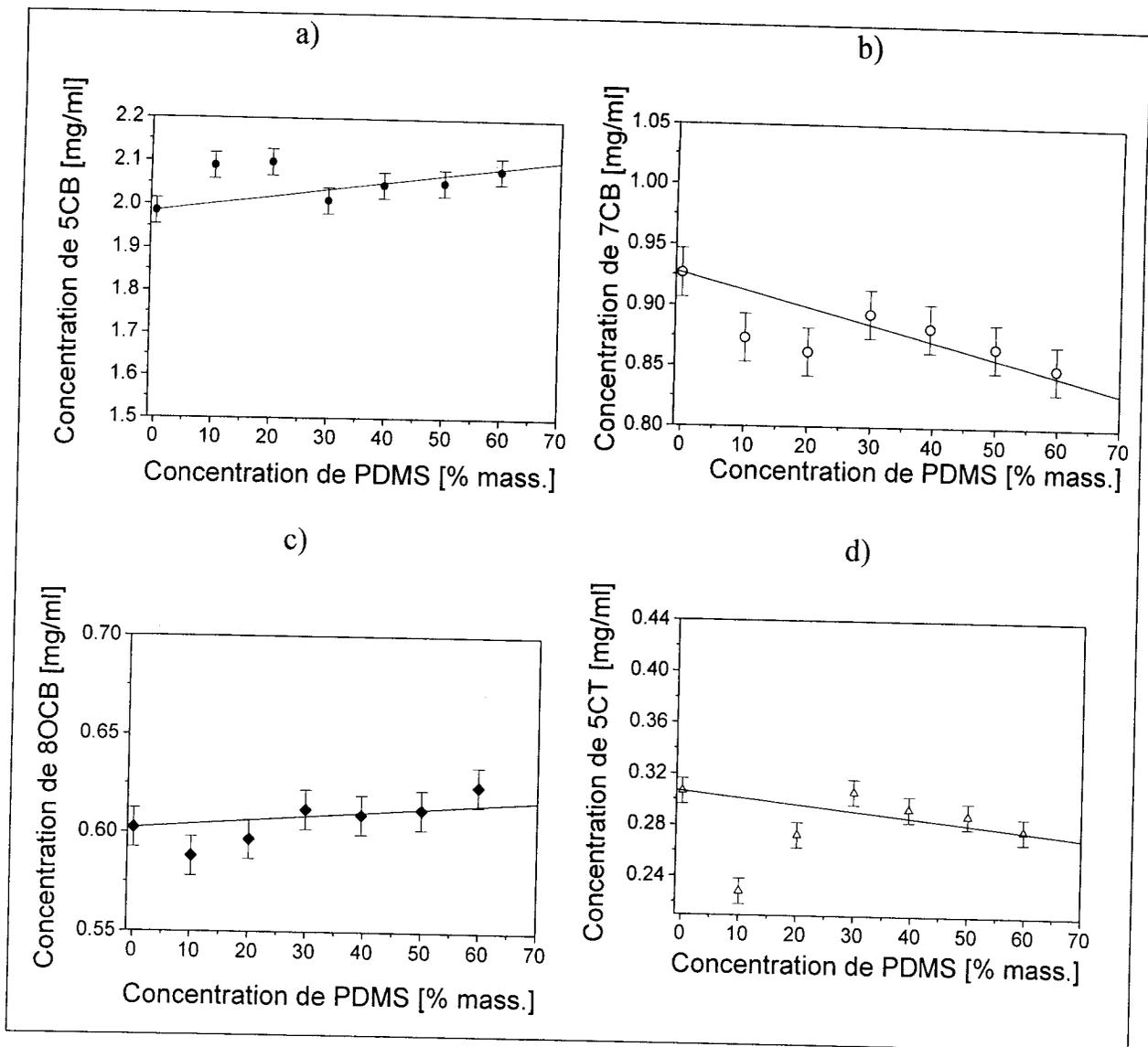


Figure IV-45 : Variation de la concentration des composants de E7 en fonction de la concentration de PDMS obtenus par HPLC. a) 5CB, b) 7CB, c) 8OCB et d) 5CT. Chaque point correspond au moins à la moyenne de 5 valeurs déterminées individuellement.

5CB et 5CT. Ceci peut expliquer probablement la diminution de la T_{NI} dans le cas du système PDMS/E7.

Néanmoins sur les figures ci-dessus, nous observons que les concentrations de 10 et 20% en polymère sont des points décalés de la courbe. Nous rappelons que pour ces concentrations, nous avons préparé trois mélanges différents et chaque mélange a été analysé trois fois par chromatographie. Nous pouvons expliquer ceci par une forte

miscibilité des CLs dans la matrice polymère pour les quantités élevées de E7 ajoutées qui diminue lorsque la concentration du CL diminue.

Constituants de E7	Composition de CL dans E7 [% mass.]	Composition de CL dans le mélange à 20%. PDMS [% mass.]	Variation de la composition de CL par rapport au E7 pur
5CB	51	54.8	+7.5%
7CB	25	22.5	-10%
8OCB	16	15.7	+2.0%
5CT	8	7.0	-12.5%

Tableau IV-3 : Composition de E7 pur et les échantillons polymère/E7 à 20% PDMS ainsi que la variation de la dernière composition par rapport au E7 pur exprimée en pourcentage pour les différents CLs.

Constituants de E7	Composition de CL dans E7 [% mass.]	Composition de CL dans le mélange à 60%. PDMS [% mass.]	Variation de la composition de CL par rapport au E7 pur
5CB	51	53.4	+4.7%
7CB	25	22.5	-10%
8OCB	16	16.8	+5%
5CT	8	7.3	-8.8%

Tableau IV-4 : Composition de E7 pur et les échantillons polymère/E7 à 60% PDMS ainsi que la variation de la dernière composition par rapport au E7 pur exprimée en pourcentage pour les différents CLs.

Dans les tableaux IV-3 et IV-4, nous rassemblons les compositions des CLs dans E7 pur et dans les gouttelettes pour les mélanges à 20% PDMS et 60% PDMS respectivement.

Nous constatons que vers les fortes concentrations du CL, il y'a une augmentation de 7.5% de la concentration de 5CB et de 2% de celle de 8OCB. Par contre les concentrations de 7CB et 5CT diminuent respectivement de 10% et de 12.5%. Pour



des concentrations plus faibles, l'augmentation de 5CB est moins importante que dans le premier cas puisqu'elle est de 4.7% mais de 5% pour le 8OCB. La diminution de la concentration de 5CT n'est que de 8.8% alors qu'elle reste constante pour le 7CB.

Ce comportement n'est pas similaire aux deux systèmes étudiés au préalable où le changement de la composition pour les faibles concentrations de CL correspondait à la variation la plus importante.

Mais dans les deux cas, nous avons une augmentation de 5CB et 8OCB expliquant qu'ils sont immiscibles avec la matrice polymère et une diminution de 7CB et 5CT montrant qu'ils ont plus d'affinité vis-à-vis de la matrice polymère. Il faut tenir compte que malgré la faible variation de 5CB et de 7CB, elle est plutôt importante puisque ce sont deux composés majoritaires. Par contre la variation de 5CT paraît élevée alors qu'en réalité elle n'est pas très importante puisqu'il se trouve en faibles proportions dans le E7. Cependant du fait qu'il possède une température de transition nématique-isotrope élevée, le changement de sa composition dans la gouttelette peut influencer sur la température de la transition nématique-isotrope du E7.

Pour confirmer ces résultats, nous avons préparé des mélanges de cristaux liquides modèles afin de déterminer leur température de la transition nématique-isotrope par calorimétrie. Nous avons réussi à préparer un mélange de 53.3% 5CB, 23.6% 7CB, 15.7% 8OCB et 7.4% 5CT pour lequel nous avons obtenu une température de transition nématique-isotrope inférieure à celle de E7 pur.

Une étude calorimétrique plus détaillée a été faite pour les mélanges modèles de cristaux liquides.

III-4 Etude des mélanges de cristaux liquides modèles :

Pour cette étude, nous avons préparé un mélange de 5CB, 7CB et 8OCB que nous avons appelé solution mère. A partir de cette solution, nous préparons les solutions filles en ajoutant différentes concentrations de 5CT.

Différentes solutions mères ont été étudiées, nous présentons dans notre travail un seul mélange. Le mélange retenu des trois CLs est eutectique et se rapproche le plus de la composition initiale du E7 pur. La solution mère est composé de 53.5% 5CB, 27.7% 7CB et 18.8% 8OCB, elle présente une température de transition nématique-



isotrope de 47°C. Cette transition augmente au fur et à mesure où nous augmentons la concentration de 5CT.

Sur la figure IV-46, nous représentons une série de thermogrammes pour des concentrations croissantes de 5CT c'est-à-dire de 0 à 10.5%.

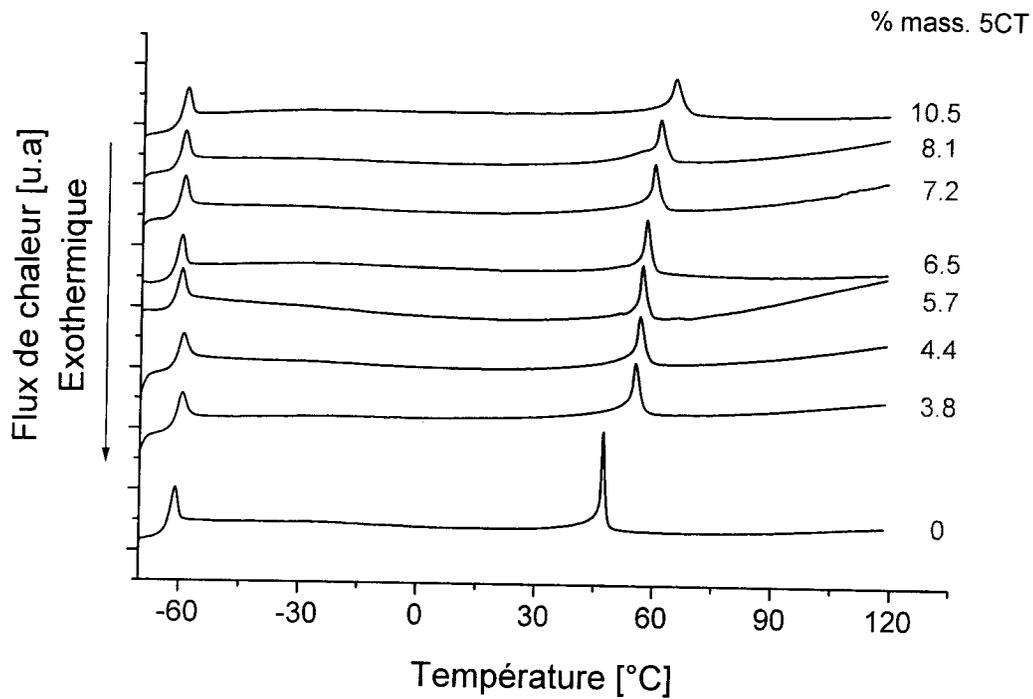


Figure IV-46 : Série de thermogrammes pour des mélanges de cristaux liquides modèles en variant la concentration de 5CT.

Nous observons une augmentation de la T_{NI} lorsque la concentration de 5CT augmente. Cette élévation de la température est due à la température de la transition nématique-isotrope de 5CT qui est importante de l'ordre de 240°C.

Sur les figures IV-47 et IV-48, nous reportons la variation des températures de transition vitreuse et de transition nématique-isotrope du mélange CLs en fonction de la concentration de 5CT. Si nous observons les deux figures, la température de la transition vitreuse varie très peu si nous balayons la concentration de 5CB de 0 à 10.5%. Par contre dans cette gamme de concentration, la température de la transition nématique-isotrope varie de 47 à 64,5°C.

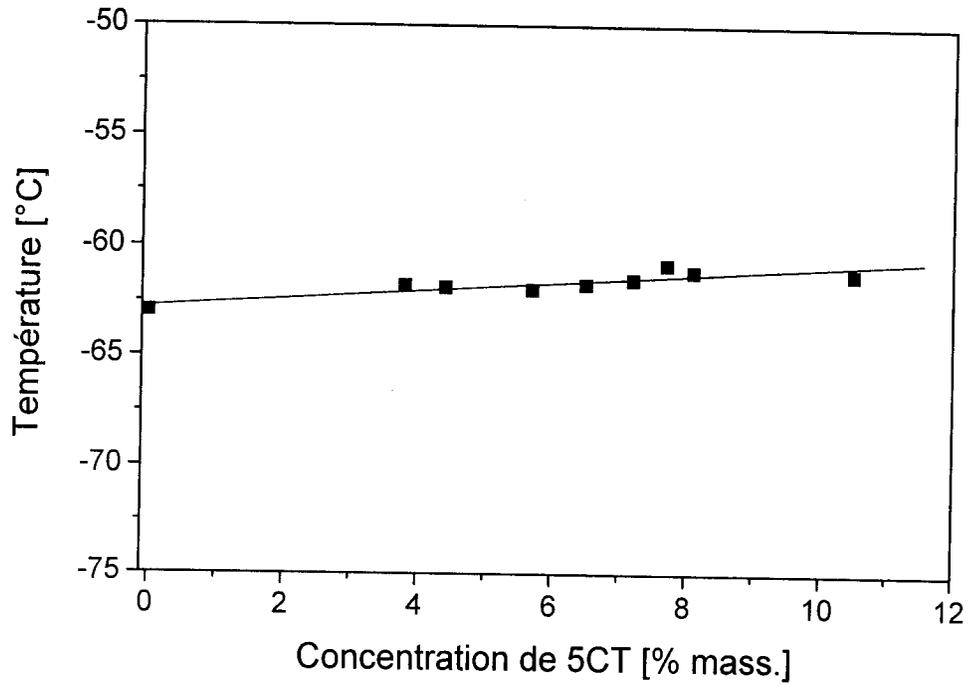


Figure IV-47 : Variation de la température de transition vitreuse du mélange CLs en fonction de la concentration de 5CT.

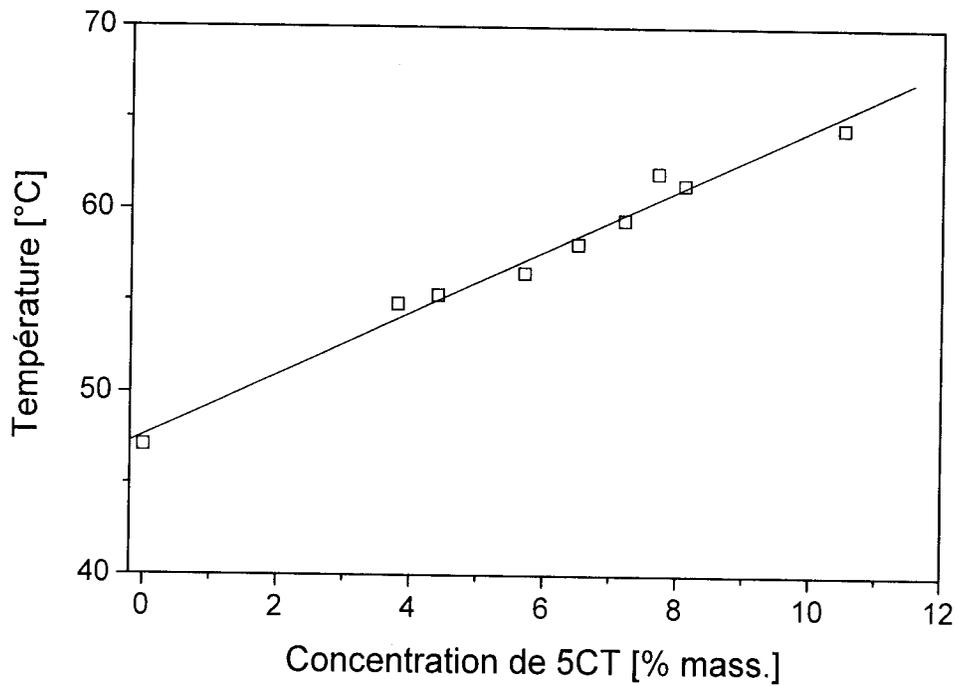


Figure IV-48 : Variation de la température de transition nématique-isotrope du mélange CLs en fonction de la concentration de 5CT.



Nous avons pu ainsi, à travers cette étude, contribuer à l'explication de l'augmentation ou la diminution de la T_{NI} en constituant des mélanges de cristaux liquides modèles en préservant leur comportement eutectique.

IV Conclusions :

Dans ce chapitre, nous avons étudié trois systèmes différents PABu/CL, 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 la calorimétrie.

Pour le premier et le second système, le cristal liquide utilisé est le E7 qui est un mélange eutectique de quatre cristaux liquides.

Par ailleurs dans le cas du PMPS, nous l'avons étudié avec deux cristaux liquides différents le 5CB qui est un seul cristal liquide et le E7 qui est un mélange de plusieurs cristaux liquides montrant 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 sur les propriétés thermodynamiques des mélanges PMPS/E7 en utilisant la DSC.

Lors de notre étude, les trois matrices de polymère sont linéaires mais présentent des miscibilités différentes vis-à-vis du CL E7 puisque la limite de solubilité est de 57% pour le PABu, de 18% pour la masse la plus élevée de PMPS et de 7.5% dans le cas du PDMS. Ainsi le PABu est très miscible avec le E7 si nous le comparons avec le PDMS qui est très immiscible. Les polysiloxanes sont des matrices modèles puisqu'elles sont monodisperses contrairement au polyacrylate de n-butyle qui possède une polydispersité de 2.2 qui peut compliquer les explications.

Les valeurs de la limite de miscibilité sont importantes à déterminer puisqu'elles peuvent changer les caractéristiques du polymère comme son indice de réfraction et par conséquent les performances électro-optiques des films PDLC.

Cependant un comportement inhabituel a été rencontré lors de l'étude de ces systèmes avec le E7 en établissant 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 4 CLs composants le E7 ne présentent pas la même affinité vis-à-vis de la matrice polymère,



ce comportement n'a pas été rencontré dans le cas du mélange PMPS/5CB. Ce phénomène de solubilité préférentielle a été mentionné dans la littérature mais n'a jamais été mis en évidence par chromatographie en phase liquide avant nos travaux. L'analyse chromatographique nous a permis ainsi de déterminer et de façon exacte le contenu des domaines du cristal liquide séparés en phases. Cette étude a nécessité d'extraire les gouttelettes de cristaux liquides séparées en phases qui ont été aussi analysées par calorimétrie. Une étude comparative entre les paramètres thermophysiques des gouttelettes de cristaux liquides dans le mélange et extraites du mélange a été réalisée où la même évolution des grandeurs thermodynamiques est notée dans les deux cas.

Enfin, la dernière partie a consisté en la préparation d'autres mélanges de cristaux liquides modèles (5CB, 7CB, 8OCB et 5CT) dans de nouvelles compositions afin de mettre en évidence la variation de la température nématique-isotrope en fonction de la concentration de l'un des composants du E7.



CONCLUSIONS GENERALES

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

Un travail exhaustif a été fait en considérant l'effet de quelques paramètres tels que N_1 la taille du CL, N_2 la taille du polymère, ou le paramètre d'interaction χ , sur les diagrammes de phases où nous remarquons une déformation aussi bien dans le cas des polymères linéaires que dans le cas des polymères réticulés. Dans le cas des mélanges avec les polymères réticulés, le diagramme de phases est totalement différent par la présence des forces élastiques dans le réseau. Une bonne connaissance des diagrammes de phases est nécessaire avant d'envisager de modéliser ceux obtenus expérimentalement.

Les composites ont été élaborés par la méthode de séparation de phases induite par évaporation de solvant. Les matrices polymères choisies sont le polyacrylate de n-butyle (PABu), le polyphénylméthylsiloxane (PMPS) et le polydiméthylsiloxane (PDMS) lesquelles ont été mélangées avec deux cristaux liquides l'un 5CB et l'autre E7. Ce sont des matrices polymères linéaires modèles qui présentent des miscibilités différentes vis-à-vis des CLs choisis.

Les diagrammes de phases ont été obtenus en utilisant au moins deux techniques d'analyse complémentaires (DSC et MOP). Par ailleurs, une étude plus approfondie a été faite dans le cas du PMPS pour lequel différentes masses molaires ont été considérées. L'analyse thermophysique de ces résultats permet également de déduire des paramètres importants tels que les températures de transition vitreuse des composés et leurs capacités calorifiques, la température nématique-isotrope du CL 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.



Les résultats expérimentaux des mélanges de ces matrices polymères avec E7 qui est constitué de quatre CLs, ont montré un comportement inhabituel lors de la construction des diagrammes de phases puisque 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 4 CLs composants le E7 ne présentent pas la même affinité vis-à-vis de la matrice polymère. Nous avons pu expliquer ce phénomène en adoptant la chromatographie en phase liquide pour séparer et ceci pour la première fois les 4 CLs. Cette séparation permet par la suite de quantifier la gouttelette du CL après séparation de phases. Il faut souligner que dans la littérature, souvent des mélanges de cristaux liquides tels que E7 sont utilisés pour les applications électro-optiques, ne tenant pas compte de leurs différentes miscibilités dans les matrices polymères.

Afin de compléter ce travail, il nous a paru intéressant d'étudier la gouttelette de CL extraite du mélange, par calorimétrie. Les résultats sont comparés avec ceux du CL dans le mélange. Aussi, pour confirmer que la variation de la température de transition nématique-isotrope est fortement influencée par la variation du pourcentage de 5CT dans le mélange, nous avons préparé des mélanges de CLs modèles.

En effet, une détermination précise de la composition des phases en équilibre, leurs propriétés structurales et thermophysiques ainsi que la morphologie de la gouttelette sont nécessaires pour bien comprendre les caractéristiques électro-optiques et éventuellement envisager une amélioration de la performance des films dans leurs diverses applications.

Une autre approche pourrait être l'utilisation des réseaux mais d'employer un cristal liquide aux performances optiques reconnues, telle que celle des composés ferroélectriques S_C^* pour élaborer des composés PDFLC (Polymer Dispersed Ferroelectric Liquid Crystal) qui sont des composites de stabilité mécanique satisfaisante, et par la suite étudier leurs propriétés structurales et thermophysiques.



- 1- 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).
- 2- P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
- 3- J. W. Doane, "Polymer Dispersed Liquid Displays", in *liquid crystals : Their Applications and Uses*, B. Bahadur, Ed., World Scientific, Singapore (1990).
- 4- S. Eston, R. Sambles, Chapitre 11 : *Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals in the Optics of thermotropic liquid crystals*, Taylor&Francis, London (1998).
- 5- H. L. Ong, Chapitre V : *Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals dans Monlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals, series on Liquid Crystals, , Volume 2*, World Scientific, Singapore.
- 6- L. Boutelier, P. Le Barny, *Liq. Cryst.* **21**, 157 (1996).
- 7- H. S. Kitzerow, *Liq. Cryst.* **16**, 1 (1994).
- 8- G. Friedel, " *Etats mésomorphes de la matière* ", *Annales de Physique* **18**, 273 (1922).
- 9- H. Kelker, *Mol. Liq. Cryst* **21**, 1 (1973).
- 10- H. Kelker, *Mol. Liq. Cryst* **165**, 1 (1988).
- 11- E. B. Priestly, P. J. Wojtowicz, P. Sheng (Eds), *Introduction to Liquid Crystals*, (1974). Plenum, New York.
- 12- G. W. Gray (Ed), *Crit. Rep. Appl. Chem.* **22**, *Thermotropic Liquid Crystals*, (1987). John Wiley, New York.
- 13- S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- 14- P. G. De Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed., Clarendon Press Oxford (1995).
- 15- D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, *Handbook of Liquid Crystals*, (1998).
- 16- J. W. Doane, *Liquid Crystals Applications and Uses*, Ed. B. Bahadur, 361 (1990).
- 17- J. L. West, *Liquid Crystalline Polymers*, Ed. A. Weiss, C. K. Ober; Washington, 475 (1990).
- 18- Y. S. Negi, I. Kawamura, Y. Suzuki, N. Yamamoto, Y. Yamada, M. Yakimoto, Y. Imai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **239**, 11 (1994).
- 19- C. Destrade, J. Malthête, N. H. Tinh, H. Gasparoux, *Phys. Lett.* **78A**, 82 (1980).
- 20- C. Destrade, N. H. Tinh, H. Gasparoux, J. Malthête, A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **71**, 111 (1981).
- 21- N. H. Tinh, J. Malthête, C. Destrade, *J. Physique. Lett.* **42**, L. 417 (1981).
- 22- H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Macromol. Chem.*, 179 (1978).
- 23- F. Gritti, G. Félix, M.F. Achard, F. Hardouin, *J. Chromatogr. A* **131**, 897 (2000).

- 24- T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, F. Takezoe, *J. Mater. Chem* **6**, 1231 (1996);
- 25- G. Bruhat, *Optique*, Masson (1992).
- 26- H. A. Tarry, Merck, Licrilite brochure (1994), *The refractive Indices of cyanobiphenyl liquid crystals*, Merck Ltd, Merck House, Poole (1967).
- 27- D. Coates, *J. Mater. Chem.* **5**, 2063 (1995).
- 28- W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli « *Traité des matériaux. Vol1 : Introduction à la science des matériaux* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- 29- P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* ; Cornell University Press, New York (1953).
- 30- J. P. Mercier, E. Maréchal « *Traité des matériaux. Vol13 : Chimie des polymères* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- 31- C. Oudet « *Polymères, Structure et Propriétés* », Ed Masson (1994).
- 32- M. G. Dobb, J. E. McIntyre, *Liquid Crystal polymers II/III*, Springer Verlag, 61 Berlin (1984).
- 33- H. Finkelmann, G. Rehage, *Liquid Crystal polymers II/III*, Springer Verlag, 99 Berlin (1984).
- 34- V. P. Schibaev, N. A. Plate, *Liquid Crystal polymers II/III*, Springer Verlag, 172 Berlin (1984).
- 35- H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly « *Traité des matériaux. Vol14 : Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques* » Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001).
- 36- D. A. Higgins, *Adv. Mat.* **12**, 251 (2000).
- 37- U. Maschke, M. Benmouna, X. Coqueret, *Macromol. Rapid Commun.* **23**, 159 (2002).
- 38- M. Mucha, *Progr. Polym. Sci.* **28**, 837 (2003).
- 39- F. Roussel, Thèse de l'Université du Littoral-Côte d'Opale (1996).
- 40- P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.* **60**, 2142 (1986).
- 41- J. L. Fergason, U. S. Patent 4.616.903 (1986).
- 42- J. L. Fergason, *SID Digest of Technical of Paper*, 16, 68 (1985).
- 43- J.C. Loudet, H. Richard, G. Sigaud, P. Poulin *Langmuir, Non-aqueous liquid crystal emulsions* **16**, 6724 (2000).
- 44- J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu, S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 269 (1986).
- 45- N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **146**, 1 (1987).
- 46- B. G. Wu, J. L. West, J. W. Doane, *J. Appl. Phys.* **62**, 3925 (1987).
- 47- J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **157**, 427 (1988).
- 48- U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **105**, 262 (1995).

- 49- M. Pascal Gautier, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II (1999).
- 50- I. Dierking, *Adv. Mater.* **12** (3), 167 (2000).
- 51- A. Golemme, S. Zumer, J. W. Doane, *Phys. Rev. A* **37**, 2 (1988).
- 52- J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **157**, 427 (1988).
- 53- B. K. Kim, Y. S. Ok, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **32**, 561 (1994).
- 54- J. Ding, Y. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (9A), 2837 (1992).
- 55- J. Ding, H. Zhang, J. Lu, Y. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (4A), 1928 (1995).
- 56- C. A. Mc Farland, J. L. Koenig, J. L. West, *Appl. Spectr.* **47**, 598 (1993).
- 57- R. Bhargava, S. Q. Wang, J. L. Koenig, *Adv. Polym. Sci* **163**, 137 (2003).
- 58- G. P. Crawford, D. K. Yang, S. Zumer, D. Finotello, J. W. Doane, *Phys. Rev. Lett.* **66** (6), 723 (1991).
- 59- E. Berggren, C. Zannoni, C. Chiccoli, P. Pasini, F. Seteria, *Phys. Rev. E* **49**, 614 (1994).
- 60- H. Finkelmann, *Liquid Crystals of one or two dimensional order*, Springer Verlag, Berlin (1980).
- 61- U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci* **56** (12), 1547 (1995).
- 62- F. Bloisi, P. Terrecuso, L. Vicari, Light propagation in PDLC polarizers. *J. Opt. Soc. Am. A* **14**, 662 (1997).
- 63- 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).
- 64- S. Massenot et al. « Study of the dynamic formation of transmission gratings recorded in photopolymers and hologra-PDLCs », *Applied Optics* **43** (29), 4589 (2004).
- 65- P. J. Colling, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals – Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, London (1995).
- 66- S. Kumar, *Liquid Crystals in the nineties and beyond*, Word Scientific, Singapore (1995).
- 67- F. Benmouna, L. Bedjaoui, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromol. Theory and Simul.* **7**, 599 (1998).
- 68- F. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, M. Benmouna, *Macromolecules* **31**, 4879 (1998).
- 69- F. Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromol. Theory and simul.*, **8**, 479 (1999).
- 70- U. Maschke, F. Benmouna, F. Roussel, A. Daoudi, F. Gyselinck, J. M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromolecules* **32**, 8866 (1999).
- 71- F. Benmouna, A. Daoudi, F. Roussel, L. Leclercq, J. M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromolecules* **33**, 960 (2000).

- 72- F. Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.* **33**, 478 (2000).
- 73- F Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, U. Maschke, *Macromol. Theo. Simul.* **9**, 215 (2000).
- 74- F Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, U. Maschke, *Macromol. Theo. Simul.* **10**, 63 (2001).
- 75- S. Kara Slimane, U. Maschke, F. Benmouna, M. Bacquet, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, *J. Eur. Polym* **38**, 461 (2002).
- 76- F. Roussel, U. Maschke, J. M. Buisine, X. Coqueret, *Phys Rev E* **62**, 2310 (2000).
- 77- T. Kyu, I. Illies, C. Shen, Z. L. Zhou. *Liquid crystalline polymer systems*. In : Isayev AI, Kyu T, Cheng SDZ, editors. Technological advances. Washington, DC : ACS Symposium Series 632 1996. Chapter 13.
- 78- L. Carpaneto, A. Ristagno, P. Stagnaro, B. Valenti. *Mol Cryst Liq Cryst* **213**, 290 (1996).
- 79- P. Nolan, M. Tillin, D. Coates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett* **8**, 129 (1992).
- 80- D. Nwabunma, T. Kyu, *Polymer* **42**, 801 (2001).
- 81- T. Bouchaour, F. Benmouna, L. Leclercq, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Liquid Crystals* **27** (3), 413(2000).
- 82- N. Gogibus, F. Benmouna, B. Ewen, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics* **41**, 39(2003).
- 83- D. Nwabunma, H. W. Chiu, T. Kyu, *Macromolecules* **33**, 1416 (2000).
- 84- D. Nwabunma, T. Kyu, *Macromolecules* **32**, 664 (1999).
- 85- L. Bedjaoui, T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **411**, 537 (2004).
- 86- N. Gogibus, U. Maschke, F. Benmouna, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **39**, 581 (2001).
- 87- N.Gogibus, U. Maschke, F. Benmouna, B. Ewen, X.Coqueret,M. Benmouna, *J. Eur. Polym.* **37**, 6, 1079 (2001).
- 88- W. K. Kim, Masters thesis, Univ of Akron, 1993.
- 89- J. West, *Lecture notes in Practical Liquid Crystals*, ALCOM, Nov. 1992.
- 90- C. Shen, T. Kyu, *J. Chem. Phys.* **102**, 556 (1995).
- 91- H. W. Chiu, T. Kyu, *J. Chem. Phys.* **103**, 7471 (1995).
- 92- Merck, *Liquid Crystals, Licrilite Brochure* (1994).
- 93- W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **14a**, 882 (1959).
- 94- W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **15a**, 287 (1960).
- 95- C Shen, « *Phase Equilibrium and Phase Separation Dynamics in Polymer Dispersed Liquid Crystals* », PhD dissertation, University of Akron, USA 1995.

- 96- F. Brochard, J. Jouffroy, P. Levinson, *J. Phys. (Paris)* **45**, 1125 (1984).
- 97- P. J. Flory, « *Principles of Polymer Chemistry* », Cornell University Press, Ithaca 1965.
- 98- R. Briber, B. J. Bauer, *Macromolecules* **24**, 1899 (1991).
- 99- B. J. Bauer, R. Briber, C. C. Han, *Macromolecules* **22**, 940 (1989).
- 100- J. Bastide, L. Leibler, J. Prost, *Macromolecules* **24**, 1821 (1990).
- 101- H. James, E. J. Guth, *J. Chem. Phys.* **15**, 669 (1947).
- 102- J. J. Hermans, *J. Polym. Sci.* **59**, 197 (1962).
- 103- W. J. Kuhn, *J. Polym. Sci.* **1**, 183 (1946).
- 104- P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **18**, 108 (1950).
- 105- Z. S. Petrovic, W. J. MacKnight, R. Koningsveld, K. Dusek, *Macromolecules* **20**, 1088 (1987).
- 106- R. Koningsveld, A. J. Staverman, *J. Polym. Sci., Part A2* **6**, 325 (1968).
- 107- R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, A. R. Shultz, *J. Polym. Sci., Part A2* **8**, 1261 (1970).
- 108- H. James, E. J. Guth, *J. Chem. Phys.* **15**, 669 (1947).
- 109- F. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, M. Benmouna, *Macromolecules* **33**, 1054 (2000).
- 110- H. M. J. Boots, J. G. Kloosterboer, C. Serbutoviez, F. J. Touwslager, *Macromolecules* **29**, 7683 (1996).
- 111- D. Skoog, F. Holler, and T. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed. (Harcourt Brace, Chicago, 1998), P. 805-806.
- 112- Turgis, J. D., X. Coqueret, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 652 (1999).
- 113- B. Momper, T. Wagner, U. Maschke, *Polym. Commun.* **31**(5), 186 (1990).
- 114- U. Maschke, T. Wagner, X. Coqueret, *Makromol. Chem.* **193** (9), 2453 (1992).
- 115- C. M. Roland, C. A. Aronson, *Polymer Bulletin* **45**, 439 (2000).
- 116- V. Allouchery, F. Roussel, J. M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **329**, 227 (1999).
- 117- G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **196**, 89 (1991).
- 118- S. R. Challa, S. Q. Wang, J. L. Koenig, *Journal of thermal Analysis* **45**, 1297 (1995).
- 119- T. Bouchaour, F. Roussel, F. Benmouna, J. M. Buisine, X. Coqueret, U. Maschke, *Polymer* **42**, 1663 (2001).
- 120- T. Bouchaour, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, U. Maschke, *Liquid Crystals* **30**, (2003).
- 121- R. Rosset, M. Caude, A. Jardy, *Chromatographies en phases liquide et supercritique*. Masson, Paris, 1991.

- 122- B. A. Bidlingmeyer, F. V. Waren Jr, *Anal. Chem.* **56**, 1583 A (1984).
- 123- L. R. Snyder, M. A. Stadalius, *Anal. Chem.* **55**, 1412 A (1983).
- 124- L. Bedjaoui, N. Gogibus, B. Ewen, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Polymer* **45**, 6555 (2004).
- 125- A. Matsuyama, T. Kato, *J. Chem. Phys.* **105**, 1654 (1996).
- 126- P. Palfy-Muhoray, J. J. de Bruyn, , *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **127**, 301 (1985).
- 127- U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Polym. Networks Blends* **7**, 23 (1997).
- 128- G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **180B**, 201 (1990).
- 129- A. Golemme, S. Zumar, D. W. Allender, J. W. Doane, *Phys. Rev. Lett* **61**, 2937 (1988).
- 130- G. W. Smith, N. A. Vaz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.***237**, 243 (1993).
- 131- N. Gogibus, U. Maschke, F. Benmouna, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.***365**, 675 (2001).
- 132- N. Gogibus, F. Benmouna, B. Ewen, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics* **41**, 39 (2003).
- 133- N. Gogibus, U. Maschke, X. Coqueret, B. Ewen, T. Pakula, F. Benmouna, M. Benmouna, *Mol. Liq. Cryst.***411**, 545 (2004).
- 134- U. Maschke, Diplomarbeit, Faculté de la Chimie et Pharmacie, Université de Mayence en Allemagne (1989).
- 135- N. Gogibus, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille (2001).
- 136- L. Benkhaled, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille (2004).
- 137- G. W. Smith, G. M. Ventouris, J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **213**, 11 (1992).
- 138- N. Gogibus, U. Maschke, F. Benmouna, F. Roussel, B. Ewen, X. Coqueret, J.M. Buisine and M. Benmouna., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst* **365**, 665 (2001).
- 139- N. Gogibus, U. Maschke, B. Ewen, X. Coqueret and M. Benmouna., *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **375**, 225 (2002).



- 1- *On the phase behavior of blends of polymers and nematic liquid crystals*
 F. BENMOUNA, L. BEDJAOUI, U. MASCHKE, X. COQUERET, M. BENMOUNA
 Macromol. Theor. Simul. 7, 599-611 (1998).

- 2- *Theoretical aspects of the phase behaviour of cross-linked polymer networks and nematic liquid crystals*
 L. BEDJAOUI, T. BOUCHAOUR, F. BENMOUNA, X. COQUERET, U. MASCHKE
 Article dans les actes du Congrès Euro Méditerranéen de la Matière Condensée 2001, Tlemcen, Algérie.

- 3- *Preferential solvation in poly(n-butylacrylate) and E7 mixtures*
 L. BEDJAOUI, T. BOUCHAOUR, F. BENMOUNA, X. COQUERET, U. MASCHKE
 Article dans les actes du colloque JEP 2002 (Journées d'Etudes sur les Polymères, Boumerdes, Algérie).

- 4- *Swelling/deswelling behaviour of poly(n-butylacrylate) networks in a nematic solvent*
 R. VENDAMME, T. BOUCHAOUR, L. BEDJAOUI, M. BENMOUNA, T. PAKULA, X. COQUERET, U. MASCHKE
 Article dans les actes du colloque allemand 2003 sur les cristaux liquides (31. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Mayence, Allemagne).

- 5- *Miscibility studies of nematic liquid crystals/poly(methylphenylsiloxane) mixtures*
 L. BEDJAOUI, T. BOUCHAOUR, N. GOGIBUS, M. BENMOUNA, X. COQUERET, U. MASCHKE
 Article dans les actes du colloque allemand sur les cristaux liquides (32. Arbeitstagung Flüssigkristalle, mars 2004, Halle (Saale), Allemagne).



- 6- *Selective solubility of E7 components in poly(n-butylacrylate)*
L. BEDJAOU, T. BOUCHAOUR, M. BENMOUNA, X. COQUERET,
U. MASCHKE
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **411**, 537-544 (2004).
- 7- *Preferential solvation of the eutectic mixture of liquid crystals E7 in a polysiloxane*
L. BEDJAOU, N. GOGIBUS, B. EWEN, T. PAKULA, X. COQUERET,
M. BENMOUNA, U. MASCHKE
Polymer **45**, 6555-6560 (2004).
- 8- *Comparative study of the miscibility in polysiloxane/liquid crystal systems*
L. BEDJAOU, N. RAMDANI, N. GOGIBUS, M. BENMOUNA, T.
PAKULA, U. MASCHKE
Article dans les actes du colloque allemand sur les cristaux liquides (33.
Arbeitstagung Flüssigkristalle, mars 2005, Paderborn, Allemagne).
- 9- *Investigation of low molecular weight liquid crystal/polymethylphenylsiloxane systems*
L. BEDJAOU, N. GOGIBUS, T. PAKULA, U. MASCHKE
Manuscrit soumis pour publication



- 1- *On the phase behavior of blends of polymers and nematic liquid crystals*
L. BEDJAOUI, F. BENMOUNA, M. BENMOUNA, X. COQUERET,
U. MASCHKE
Communication orale : 4^{ème} congrès National de la Physique et ses applications
Alger les 21, 22 et 23 novembre 2000.

- 2- *Phase behavior of a mixture made of a low molecular weight liquid crystal and a polymer*
L. BEDJAOUI, T. BOUCHAOUR, F. BENMOUNA, X. COQUERET,
U. MASCHKE
Communication par affiche : V^{ème} Journées d'Etudes sur les Polymères (JEP 2002), Boumerdes, Algérie, 22-24 avril 2002.

- 3- *Selective solubility of E7 components in poly(n-butylacrylate)*
L. BEDJAOUI, T. BOUCHAOUR, M. BENMOUNA, X. COQUERET,
U. MASCHKE
Communication par affiche : 19th International Liquid Crystal Conference, Edimbourg, Ecosse, 30 juin-5 juillet 2002.

- 4- *Effets de solubilité préférentielle de certains systèmes polymère et cristal liquide à bas poids moléculaire*
L. BEDJAOUI, X. COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE
Communication par affiche : 7^{ème} Journée Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, 6 février 2003.

- 5- *Swelling/deswelling behaviour of poly(n-butylacrylate) networks in a nematic solvent*
R. VENDAMME, T. BOUCHAOUR, L. BEDJAOUI, M. BENMOUNA,
T. PAKULA, X. COQUERET, U. MASCHKE
Communication par affiche : 31^{ème} congrès allemand sur les cristaux liquides, Mainz, Allemagne, 19-21 mars 2003.



- 6- *Systèmes polymère/cristal liquide : étude de la solubilité préférentielle*
 L. BEDJAOUI, X. COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE
Communication orale : 11^{ème} Colloque Francophone sur les Cristaux Liquides,
 Dunkerque, 23-25 septembre 2003.
- 7- *Etude de la solubilité des systèmes polymère/cristal liquide*
 L. BEDJAOUI, T. BOUCHAOUR, N. GOGIBUS, F. BENMOUNA, X.
 COQUERET, M. BENMOUNA, U. MASCHKE
Communication orale : Université Aboubakr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 26
 février 2004.
- 8- *HPLC analysis of nematic liquid crystal domains*
 L. BEDJAOUI, T. BOUCHAOUR, N. GOGIBUS, M. BENMOUNA,
 X. COQUERET, U. MASCHKE
Communication par affiche : JNEJC (Journées Nord-Européennes des Jeunes
 Chercheurs), Villeneuve d'Ascq, 16-17 mars 2004.
- 9 *Miscibility studies of nematic liquid crystals/poly(methylphenylsiloxane)
 mixtures*
 L. BEDJAOUI, T. BOUCHAOUR, N. GOGIBUS, M. BENMOUNA,
 X. COQUERET, U. MASCHKE
Communication orale : 32^{ème} congrès allemand sur les cristaux liquides, Halle
 (Saale), Allemagne, 24-26 mars 2004.
- 10- *Investigation of low molecular weight liquid crystal/polymethylphenylsiloxane
 systems*
 L. BEDJAOUI, N. GOGIBUS, M. BENMOUNA, X. COQUERET, U.
 MASCHKE
Communication par affiche : 20th International Liquid Crystal Conference,
 Ljubljana, Slovénie, 4-9 juillet 2004.



- 11- *Comparative study of the miscibility in polysiloxane/liquid crystal systems*
 L. BEDJAOUI, N. RAMDANI, N. GOGIBUS, M. BENMOUNA, T. PAKULA, U. MASCHKE
Communication par affiche : 33^{ème} congrès allemand sur les cristaux liquides, Paderborn, Allemagne, 16-18 mars 2005.
- 12- *Thermophysical investigation of polymethylphenylsiloxane/liquid crystal mixtures*
 L. BEDJAOUI, N. GOGIBUS, M. BENMOUNA, U. MASCHKE
Communication par affiche : 2 JNEJC (Journées Nord-Européenne des Jeunes Chercheurs), Villeneuve d'Ascq, 24 et 25 mars 2005.
- 13- *Influence of the polymer matrix on the miscibility in polysiloxane/liquid crystal systems*
 L. BEDJAOUI, N. GOGIBUS, M. BENMOUNA, U. MASCHKE
Communication orale : 2 JNEJC (Journées Nord-Européenne des Jeunes Chercheurs), Villeneuve d'Ascq, 24 et 25 mars 2005.
- 14- *Etude thermophysique des mélanges de polyacrylate et de cristal liquide nématique*
 L. BEDJAOUI¹, H. BENSÂÏD, M. BENMOUNA¹ et U. MASCHKE²
Communication par affiche : 12^{ème} Colloque Francophone sur les Cristaux Liquides, Montpellier, 13-16 septembre 2005.

