

**UNIVERSITE ABOU BEKR
BELKAID
Tlemcen, ALGERIE**



**UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNOLOGIE
Lille, FRANCE**



Thèse

Présentée par

Mr. Boumédiène DALI-YOUCÉF

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

Option : POLYMERES

CARACTERISATION DE DIFFERENTS RESEAUX DE POLYMERES EN PRESENCE DE SOLVANTS ISOTROPES ET ANISOTROPES

Soutenue le 26 février 2009

M ^r . MECHERNENE Lahcène	Pr. UABB Tlemcen, Algérie	Président
M ^r . DUMON Michel	Pr. IUT Bordeaux 1, France	Rapporteur
M ^r . BENGUEDIAB Mohammed	Pr. UDL Sidi Bel Abbes, Algérie	Rapporteur
M ^{me} . JOLY DUHAMEL Christine	Mc. ENSCM Montpellier, France	Examinatrice
M ^r . BOUCHAOUR Tewfik	Pr. UABB Tlemcen, Algérie	Directeur de thèse
M ^r . MASCHKE Ulrich	Dr. CNRS, USTL Lille 1, France	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, unité associée au CNRS (UMR 8009), dirigé par Monsieur Ulrich MASCHKE. Cette étude a été effectuée dans le cadre de la collaboration qui existe entre ce laboratoire et le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Ulrich MASCHKE, Directeur de recherche au CNRS, qui a accepté de m'encadrer tout au long de mon séjour à Lille. Ses compétences dans le domaine des matériaux composites; ses conseils et son suivi constant m'ont permis de mener à terme mes travaux de thèse. Je le remercie également de m'avoir permis de participer à de nombreuses conférences internationales..

Mes remerciements vont ensuite à Monsieur Tewfik BOUCHAOUR, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, pour avoir dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir proposé ce sujet de thèse. Je lui adresse également mes remerciements pour la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ces années de thèse.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur Lahcène MECHERNEENE, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, pour avoir accepté de présider le jury de thèse. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je suis très sensible à la présence de Monsieur Michel DUMON, Professeur à l'Institut Universitaire de Technologie de Bordeaux 1, dans le jury. Qu'il trouve ici, également, l'expression de toute ma gratitude pour avoir consacré de son temps pour examiner mon travail de thèse.

Que Monsieur Mohammed BENGUEDIAB, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, accepte l'expression de ma reconnaissance pour avoir examiné ce travail; sa présence dans le jury m'honore.

Mes remerciements vont également à Madame Christine JOLY DUHAMÉL, Maître de conférences à l'Institut Charles Gerhardt de l'Université de Montpellier pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse.

Cette thèse a pu aboutir grâce à l'appui moral de ma famille, de mes amis et de mes collègues, en particulier, Monsieur Abdelhamid BENSAFI pour ses conseils précieux. Que ma femme trouve ici toute ma reconnaissance pour avoir supporté la charge familiale pendant mon séjour en France.

Mes remerciements vont également aux membres de l'équipe du Laboratoire de Chimie Macromoléculaires de Lille 1. Qu'ils trouvent ici ma profonde reconnaissance pour leur soutien moral.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier le bon Dieu de m'avoir donné beaucoup de force et de patience pour mener à bien mes travaux de thèse.

Sommaire	1
Introduction générale	7
Chapitre I : Etude Bibliographique	11
I.1. Polymères	12
I.1.1 Définition	12
I.1.2 Fonctionnalité	12
I.1.3 Classification des polymères	13
I.1.4 Applications des polymères	14
I.2. Généralités sur les hydrogels	14
I.2.1 Définitions	14
I.2.2 Propriétés	16
I.2.3 Synthèses et caractérisation	17
➤ Caractérisation chimique	17
➤ Caractérisation physique	18
➤ Caractérisation physico-chimique	18
I.3. Généralités sur les cristaux liquides	19
I.3.1 Historique	19
I.3.2 Définition	19
I.3.3 L'état d'un cristal liquide	19
I.3.4 Les différentes phases d'un cristal liquide	20
I.3.4.1 Phase nématique	20
I.3.4.2 Phases smectiques	20
❖ Phase smectique A ou (S_A)	20
❖ Phase smectique C ou (S_C)	21
❖ Phase smectique C torse ou chirale (S_C^*)	21
I.3.4.3 Phase isotrope	21
I.3.4.4 Phase cholestérique	22
I.3.5 Caractéristiques du cristal liquide	22

I.4. Composites polymères/cristaux liquides	23
I.4.1 Méthodes de séparation de phases	23
I.4.1.1. Méthodes directes	24
I.4.1.1.a. Séparation de phases induite thermiquement TIPS	24
I.4.1.1.b. Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS	24
I.4.1.1.c. Séparation de phases induite par polymérisation PIPS	25
I.4.1.2. Méthode indirecte (microencapsulation)	26
I.4.2 Principe de fonctionnement d'une cellule électro-optique	26
I.4.3 Applications des composites PDLC	28
I.4.3.1 Les vitrages à opacité contrôlée	28
I.4.3.2 Les écrans de visualisation	29
I.4.3.3 Les afficheurs à cristaux liquides	29
I.5. Estimation de la miscibilité d'un mélange : paramètre de solubilité	30
I.5.1 Rappel de l'enthalpie libre de mélange	30
I.5.2 Définition du paramètre de solubilité	31
I.5.3 Détermination du paramètre de solubilité d'un composé	32
I.5.4 Variation en fonction de la température	34
I.5.5 Exemple d'application à des polymères et des cristaux liquides connus	35
I.5.5.1 Paramètre de solubilité des solvants étudiés	35
I.5.5.2 Paramètre de solubilité des polymères modèles	37
I.5.5.3 Solubilité des mélanges modèles	39
I.6. Diagramme de phases pour des mélanges polymères/cristaux liquides	41
I.6.1 Equilibre thermodynamique isotrope-isotrope	41
I.6.1.1 Modèle du réseau : équation de Flory-Huggins	41
I.6.1.2 Diagramme de phases : exemple et description	43
I.6.1.3 Modélisation de la transition isotrope-isotrope	47
I.6.2 Transition nématique-isotrope	49
I.6.2.1 Cas du CL seul : le module d'ordre nématique de Maier-Saupe	49
I.6.2.2 Mélange polymère linéaire/CL	50

I.6.3. Cas où la matrice polymère est un réseau modèle	54
I.6.3.1 Théorie de Flory-Rehner : gonflement d'un réseau	54
Chapitre II : Synthèse de réseaux isotropes de polyacrylates	58
II.1. Matériel utilisé	59
II.2. Présentation des solvants anisotropes	60
II.3. Polymérisation radicalaire induite par rayonnement	61
II.3.1. Le rayonnement UV et ses interactions avec la matière	61
II.3.2. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude	62
II.4. Synthèse de réseaux de poly(acrylate de n-butyle) et de poly(acrylate de 2-éthylhexyl)	63
II.4.1. Formulation des solutions photo réactives	63
II.4.2. Préparation des échantillons	64
II.4.3. Mécanisme de l'amorçage et de polymérisation	64
II.4.4. Lavage et séchage des réseaux isotropes	66
II.5. Analyse spectroscopique à transformée de Fourier	67
II.5.1. Principe	67
II.5.2. Suivi de cinétique de polymérisation	68
II.6. Conclusions	71
Chapitre III : Cinétique de gonflement et diagrammes de phases de gels de poly(acrylate de n-butyle) gonflés dans les solvants isotropes	73
III.1. Equilibre de gonflement d'une matrice de poly(acrylate de n-butyle) dans les solvants isotropes	74
III.1.1. Présentation du mode opératoire	74
III.1.1.1. Technique utilisée	74
III.1.1.2. Protocole expérimentale	74
III.2. Résultats et discussions	75
III.2.1. Etude de la cinétique de gonflement en fonction de la nature du solvant	76

III.2.2. Etude de la cinétique de gonflement en fonction de la concentration en HDDA	78
III.2.3. Etude de la cinétique de gonflement en fonction de la température	80
III.2.4. Réversibilité du phénomène de gonflement	82
III.3. Exploitation des résultats	83
III.4. Diagrammes de phases expérimentaux	88
III.4.1. Influence de la nature du solvant	89
III.4.2. Influence de la densité de réticulation	90
III.5. Conclusions	92
Chapitre IV : Equilibres de gonflement et diagrammes de phases de gels chimiques de polyacrylates gonflés dans les solvants anisotropes	95
IV.1. Equilibre de gonflement d'une matrice de poly(acrylate de n-butyle) et de poly(acrylate de 2-éthylhexyle) dans des solvants anisotropes	96
IV.1.1. Présentation du mode opératoire	96
IV.1.2. Description du mode opératoire	97
IV.2. Etude du système PABu/HDDA-E7	99
IV.2.1. Influence de la densité de réticulation	99
IV.3. Etude du système PEHA/HDDA-E7	101
IV.3.1. Influence de la densité de réticulation	101
IV.4. Comparaison des deux systèmes modèles	102
IV.5. Etude de la cinétique de gonflement du système PABu/HDDA-CL	104
IV.5.1 Influence de la nature du solvant	104
IV.5.2 Influence de la densité de réticulation	106
IV.5.3 Comparaison des résultats de gonflement dans un solvant isotrope et anisotrope	108
IV.6. Détermination des diagrammes de phases expérimentaux	109
IV.6.1 Principe d'additivité des volumes dans le gel	109

IV.6.2 Diagramme de phases d'un réseau isotrope dans un solvant nématique	110
IV.6.2.1 Description d'un diagramme de phases caractéristique	110
IV.6.2.2 Diagrammes de phases du système PABu/E7	112
IV.6.2.3 Diagrammes de phases du système PEHA/E7	112
IV.6.2.4 Comparaison des systèmes PABu/E7 et PEHA/E7	113
IV.7. Conclusions	114
Chapitre V : Application du modèle de diffusion de Fick aux résultats expérimentaux de la cinétique de gonflement dans les solvants isotropes	
V.1. Modèle de diffusion de Fick	118
V.2. Exploitation des résultats	120
V.2.1 Modèle mathématique	120
V.2.2 Résultats et discussion	122
V.3. Application du modèle de diffusion de Fick au réseau PABu/0.1%HDDA	124
V.3.1 Influence de la nature du solvant	124
V.3.1.1. Etude du système PABu/0.1%HDDA-toluène	124
V.3.1.2. Etude du système PABu/0.1%HDDA-méthanol	125
V.4. Application du modèle de diffusion de Fick au réseau PABu/0.5%HDDA	127
V.4.1 Influence de la nature du solvant	127
V.4.1.1. Etude du système PABu/0.5%HDDA-toluène	127
V.4.1.2. Etude du système PABu/0.5%HDDA-méthanol	128
V.5. Application du modèle de diffusion de Fick au réseau PABu/1.25%HDDA	129
V.5.1 Influence de la nature du solvant	129
V.5.1.1. Etude du système PABu/1.25%HDDA-toluène	129
V.5.1.2. Etude du système PABu/1.25%HDDA-méthanol	130

V.6. Application du modèle de diffusion de Fick au réseau PABu/2.5%HDDA	132
V.6.1 Influence de la nature du solvant	132
V.6.1.1. Etude du système PABu/2.5% HDDA-toluène	132
V.6.1.2. Etude du système PABu/2.5% HDDA-méthanol	133
V.7. Conclusions	134
Chapitre VI : Optimisation de gonflement du réseau de poly(acrylate de n-butyle) dans le cristal liquide E7	137
VI.1. Matrice Composite	138
VI.1.1 Construction de la matrice	138
VI.1.1.1 Matrice factorielle complète	139
VI.1.1.2 Matrice en étoile	141
VI.1.1.3 Matrice centre du domaine	142
VI.1.2 Utilité de la matrice composite	143
VI.2. Application à l'étude du taux de gonflement	143
VI.2.1 Matrice en variables codées	144
VI.2.2 Matrice en variables naturelles	144
VI.3. Résultats expérimentaux	146
VI.4. Utilisation du logiciel	148
VI.5. Calcul manuel des effets	153
VI.6. Conclusions	157
Conclusions et perspectives	158
Références bibliographiques	162
Publications et communications	169

Introduction

Introduction générale et description du plan de la thèse

Introduction générale

Ce travail a fait l'objet d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille 1 (LCM-CNRS, UPRESA N°8009), Bâtiment C6, Université des Sciences et technologies de Lille 1 (France) et le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie).

Ce travail s'inscrit dans la thématique « gonflement de réseaux de polymères/solvants isotropes et anisotropes ». Il poursuit et complète les études déjà entreprises concernant l'élaboration et la caractérisation de gels de polymères réalisés au laboratoire de Lille. Ces matériaux ont fait l'objet de plusieurs travaux dans le passé et en particulier dans le laboratoire de Lille^{1, 2} et récemment au sein de notre laboratoire à Tlemcen.^{3, 4}

Un gel chimique est constitué d'un polymère réticulé immergé dans un solvant de faible masse moléculaire. L'élasticité du réseau et son incapacité à se dissoudre dans le solvant, du fait des points de réticulation, confèrent à ce type de système des propriétés spécifiques remarquables, tels que le gonflement et l'élasticité caoutchoutique. Il est bien connu que le taux de gonflement d'un gel dépend fortement de plusieurs paramètres comme la nature du solvant, la

température ou le pH. D'autre part, le diagramme de phases des mélanges de polymères et de cristaux liquides est un domaine de recherche en pleine expansion pour plusieurs raisons. D'un point de vue fondamental, la question qui se pose concerne la miscibilité dans les mélanges à plusieurs constituants possédant des propriétés très différentes. D'un point de vue pratique et des applications, ces systèmes sont potentiellement utiles dans de nombreux domaines comme les muscles artificiels, les médicaments à libération contrôlée, les écrans d'affichage, les capteurs, les activateurs mécaniques et électriques ou les réseaux à conductivité anisotrope, etc...

Plan de la thèse

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique du sujet. En premier lieu, nous présentons les réseaux de polymères, puis nous introduisons le concept des hydrogels et détaillons ensuite les propriétés remarquables de tels matériaux. En second lieu, nous décrivons les caractéristiques principales des cristaux liquides et des composites polymères/cristaux liquides. Nous avons aussi considéré les paramètres permettant d'évaluer la miscibilité entre le solvant et la matrice polymère tels que le paramètre de solubilité et les diagrammes de phases.

Le second chapitre décrit la synthèse de réseaux de polymère de type isotrope par une technique de photo polymérisation à partir des matériaux précurseurs employés. Une attention particulière est également portée sur la conversion des monomères à l'état liquide en un réseau solide par une analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier.

Le troisième chapitre traite de la caractérisation physique par masse des réseaux de polymères isotropes élaborés. Une étude cinétique de gonflement de ces réseaux est analysée en fonction de la nature du solvant, de la composition

initiale du mélange précurseur et de la température. Les informations de ce chapitre nous ont permis ainsi de situer les cristaux liquides, par rapport aux solvants standards.

Le quatrième chapitre est destiné à la détermination des différentes zones des diagrammes de phases des systèmes polymère/CL. Une caractérisation par microscopie optique des systèmes polymère/E7 est menée sur une grande plage de température. Ces résultats sont comparés avec le système polymère/5CB.

Le cinquième chapitre consiste à confronter le modèle mathématique de diffusion de Fick aux résultats expérimentaux de gonflement de système polymère/solvant isotrope. Cette comparaison révèle qu'un tel modèle s'accorde bien avec l'expérience.

Le sixième chapitre est dévolu au choix d'une méthode d'optimisation qui consiste à déterminer les facteurs qui influent sur le gonflement du système de poly(acrylate de n-butyle)/E7 et la réponse quand ses facteurs varient. A partir d'un minimum d'expériences, on aboutit à une surface de réponses qui couvre toute la gamme de l'étude. La méthode utilisée est le plan d'expériences factoriel 2^k .

Ce travail s'achève naturellement par la présentation d'une conclusion générale qui récapitule succinctement les différents travaux entrepris dans cette thèse. Elle met en valeur les principaux résultats obtenus et donne quelques perspectives.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

Avant propos : Dans ce chapitre nous allons présenter une étude bibliographique sur le thème général des polymères, des gels chimiques, des cristaux liquides et des matériaux composites. Les principales caractéristiques de ces matériaux ainsi que leurs méthodes de synthèses y seront présentées de manière synthétique. Nous poursuivrons ensuite cette étude bibliographique en présentant les bases d'un formalisme théorique décrivant les propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères réticulés et de cristaux liquides. Ce formalisme, basé sur les théories de Flory-Rehner et de Maier-Saupe, permet de tracer une large variété de diagrammes de phases théoriques. Ce chapitre constituera ainsi une base théorique à notre travail et nous permettra d'affiner notre étude expérimentale.

I.1. Polymères

I.1.1. Définition

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples de faible masse moléculaire, liées entre elles par des liaisons covalentes.⁵ Les molécules qui s'enchaînent pour former le polymère sont appelées monomères. Lorsqu'un polymère est obtenu à partir de deux ou plusieurs monomères différents, il est appelé copolymère. Dans le cas contraire, on parle alors d'homopolymère.

I.1.2. Fonctionnalité

La fonctionnalité d'un monomère, c'est-à-dire son nombre de sites réactifs, est une caractéristique très importante. Une molécule de monomère contient au moins un groupe fonctionnel. Chaque groupe contient un ou plusieurs sites réactifs capables de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère.

Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomères possède une fonctionnalité moyenne inférieure à deux, il ne se forme que des composés de faible masse moléculaire ou des polymères formés d'un nombre relativement peu élevé de molécules composantes (oligomères). Une fonctionnalité égale à deux permet la synthèse de polymères linéaires. Ils sont appelés polymères thermoplastiques, car ils ont la particularité de fondre et de se solubiliser dans les solvants organiques.

La polymérisation de mélanges de monomères ayant une fonctionnalité moyenne supérieure à deux, entraîne la formation de réseaux tridimensionnels infinis par rapport à la dimension d'une molécule de polymère thermoplastique. Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieure à deux, génère un point de réticulation reliant plusieurs chaînes de polymère entre elles. Les élastomères et les résines thermodurcissables appartiennent à cette famille de polymères réticulés.

I.1.3. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon différents critères.⁶ Ils peuvent être classés selon leur origine. On distingue alors les polymères naturels, artificiels (élaborés chimiquement à partir d'un monomère naturel) ou synthétique (les monomères utilisés n'existent pas dans la nature). Ils peuvent être également classés en fonction des géométries qu'ils adoptent. Ils se différencient alors selon que leur structure est mono, bi ou tridimensionnelle. Mais en vue de leurs applications industrielles, la classification selon leurs propriétés physico-chimique est la plus utilisée. Les polymères se répartissent en trois grandes familles :

- Les polymères thermoplastiques (ou thermoplastes), qui sont constitués de macromolécules de taille limitée linéaires ou ramifiées. Ils peuvent passer de l'état rigide à l'état malléable par une faible élévation de la température. Ce processus est en général réversible, ce qui confère à ces polymères une certaine facilité de mise en œuvre et de recyclage.
- Les élastomères, matériaux obtenus à partir des polymères linéaires ayant des liaisons secondaires très faibles. Ces matériaux sont ainsi considérés comme des liquides très visqueux. L'introduction d'un certain nombre de liaisons pontales entre les chaînes confère aux élastomères une structure tridimensionnelle. Leur caractéristique principale est leur grande déformabilité. Ceci est principalement dû à leur faible densité de réticulation. Par ailleurs, le pontage rend les élastomères difficilement recyclables.
- Les polymères thermodurcissables, qui sont des polymères fortement réticulés. En effet, leur taux de réticulation est de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères. Ils forment un réseau tridimensionnel et on peut considérer qu'ils ne sont constitués que par une macromolécule d'une taille infiniment grande à l'échelle atomique. Les fortes liaisons qui existent entre les chaînes confèrent à ces polymères une résistance mécanique et une résistance thermique nettement supérieures à celles des thermoplastes. Les polymères thermodurcissables sont insolubles, infusibles et non recyclables.

I.1.4. Applications des polymères

Grâce à leur diversité et à leurs nombreuses propriétés mécaniques, thermiques, optiques, électriques et chimiques, les polymères présentent de larges applications. Ils sont ainsi fortement utilisés dans l'industrie de l'emballage, que ce soit l'emballage des produits alimentaires ou à usage ménager ou l'emballage de transport. Ils sont également employés dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, du loisir et de l'agriculture.⁷ A des fins industrielles, certains polymères sont modifiés, notamment par addition ou par greffage de réactifs. Les plastiques allégés et les mousses, qui peuvent être considérées comme des mélanges polymère/air, permettent également la création de nouveaux matériaux.

Par ailleurs, les polymères conducteurs⁸ font l'objet d'un grand intérêt, notamment dans le secteur de l'électronique. La conductivité de tels matériaux est obtenue soit grâce à un dopage, soit à l'aide de l'apport d'une charge conductrice. Des études sont en cours pour utiliser ces polymères dans la réalisation d'écrans plats électroluminescent, de piles rechargeables, de circuits imprimés ou encore de dispositifs de redressement tels que les diodes à jonction et les diodes Shottky.

I.2. Généralités sur les hydrogels⁹

I.2.1. Définitions

Les hydrogels sont des composés à l'état solide constitués d'un réseau de polymères et d'une composition variable en solution aqueuse due aux échanges possibles avec le milieu environnant. Les espaces entre les chaînes de polymères sont remplis d'eau ou de solvant et peuvent absorber d'autres monomères.

Ces hydrogels peuvent être d'origine naturelle. Ils sont alors utilisés dans la production du papier, de la soie artificielle, dans la fabrication de membranes celluloses ou dans diverses applications biomédicales, parce qu'ils sont compatibles avec le corps humain.

Mais les plus utilisés sont d'origine synthétique, puisqu'ils interviennent dans la fabrication de matériaux prothétiques, de lentilles de contact, d'implants, dans les appareils de diagnostics (par exemple les cathéters) et dans les membranes utilisées dans la libération contrôlée de principes actifs etc...

Ils sont utilisés pour leurs propriétés particulières :

- Leur hydrophilie qui est due à la présence de groupements fonctionnels ionisables tels que $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONH}-$, $-\text{SO}_3\text{H}$, ... De ce fait, ils sont capables de gonfler en absorbant une grande quantité de solvant.
- Leur insolubilité dans les solvants grâce à leur structure tridimensionnelle leur conférant une très bonne stabilité. La structure est conservée, même lorsque le polymère est gonflé.
- Leur volume à l'équilibre. Les hydrogels sont caractérisés par leur volume d'absorption à l'équilibre. En effet, l'état gonflé correspond à un équilibre entre les forces dispersives agissant sur les chaînes hydratées et des forces cohésives qui maintiennent la structure tridimensionnelle tout en permettant la pénétration de liquide dans le réseau.¹⁰⁻¹⁴ De ce fait, la nature, le degré de réticulation du polymère, ainsi que sa tacticité ont une grande influence sur ses caractéristiques à l'état gonflé.

Peppas et Meadows¹⁵ ont proposé une classification simple des hydrogels en fonction de leur porosité et les ont dissociés en deux catégories :

- ❖ Les hydrogels non poreux, constitués généralement de chaînes macromoléculaires réticulées de manière covalente ou ionique et possédant une distance entre deux nœuds de réticulation ξ variant entre 10^{-3} et 10^{-2} μm .
- ❖ Les hydrogels poreux, constitués des hydrogels microporeux, pour lesquels ξ est supérieur à 10^{-1} μm .

I.2.2. Propriétés

La propriété la plus importante des hydrogels est leur capacité à absorber les liquides et par extension toute sorte de solutions. Le gonflement est un paramètre important qui gouverne la perméabilité du gel à faible densité de réticulation. Il est contrôlé par le nombre d'unités monomères entre les nœuds de réticulation et peut être exprimé en fonction de la variation de masse de l'hydrogel entre son état sec et son état gonflé^{9,16,17}:

$$W_f = (w_1 - w_0) / w_1 \quad (\text{I.2.1})$$

avec w_1 la masse de l'hydrogel gonflé et w_0 celle de l'hydrogel sec.

Le pourcentage massique en liquide absorbé s'exprime alors par la relation :

$$W_p = W_f * 100 \quad (\text{I.2.2})$$

On peut également exprimer le pourcentage d'hydratation H_p de l'hydrogel et son degré de gonflement D_{sw} :

$$H_p = 100 * (w_1 - w_0) / w_0 \quad (\text{I.2.3})$$

$$D_{sw} = w_1 / w_0 \quad (\text{I.2.4})$$

On dit alors que les hydrogels sont caractérisés par un volume de contraction (correspondant à son état sec) et un volume de dilatation, pour une substance donnée et des conditions fixées. Leur taux de gonflement va être fortement lié aux taux de réticulation du polymère, lui conférant ou non une rigidité importante et limitant donc le gonflement. Il va aussi dépendre de la nature des monomères utilisés, car les propriétés de gonflement dépendent des interactions entre le solvant et les groupes fonctionnels polaires sur le polymère.

L'élasticité des gels, appelée élasticité caoutchoutique, est due à la capacité des chaînes macromoléculaires à adopter diverses configurations. Les hydrogels constitués de réseaux covalents sont infusibles et généralement insolubles dans l'eau ou les solvants organiques du fait de leur structure tridimensionnelle. Cette dernière confère également de bonnes qualités mécaniques à l'hydrogel. Leur grande stabilité vis-à-vis du pH est aussi un aspect intéressant pour leurs applications. Généralement, ils sont également hautement biocompatibles, biodégradables et bioadhésifs.

I.2.3. Synthèse et caractérisation

Les polymères à base d'hydrogels sont synthétisés à partir :

- ❖ Un monomère ayant des propriétés hydrophiles permettant l'absorption d'un composé. C'est le cas par exemple de la N-vinylpyrrolidinone (NVP), du méthacrylate de glycérol (GM), ou de la diacétone acrylamide (DAA).
- ❖ Eventuellement un monomère hydrophobe de copolymérisation permettant de modifier les propriétés physiques de l'hydrogel (méthacrylate de méthyle MMA, méthacrylate d'isobutyle, etc...).
- ❖ Un agent de réticulation qui donne sa structure tridimensionnelle au polymère.
- ❖ Un agent d'amorçage pour déclencher la polymérisation. Les méthodes d'amorçage sont très variées. Dans le cas de polymérisation radicalaire, il peut s'agir d'un amorceur activé par un processus photochimique ou chimique, tel que l'AIBN, ...

➤ Caractérisation chimique

La résonance magnétique nucléaire RMN ^1H et ^{13}C permet de déterminer la composition qualitative et quantitative du polymère, tandis que la spectroscopie

infrarouge à transformée de Fourier (IFTR) renseigne plus sur la composition qualitative du polymère et surtout sur la pureté du produit.

➤ **Caractérisation physique**

Le microscope à effet tunnel permet d'accéder à une topographie de la surface de l'hydrogel et donc à des informations concernant sa porosité. Le microscope électronique à transmission nous renseigne sur des caractéristiques de structure (composition de l'hydrogel) et de texture (taille des pores, imperfections). La compression permet la détermination du module d'élasticité du polymère. La dureté Shore A donne une idée sur les qualités mécaniques de l'hydrogel (résistance mécanique, ...) et permet d'obtenir une estimation de la densité du réseau. L'enthalpie différentielle à balayage (DSC) permet quant à elle de quantifier la cristallinité d'un échantillon semi-cristallin et de déterminer la température de transition vitreuse (T_g).

➤ **Caractérisation physico-chimique**

L'étude de la perméation permet d'accéder au type de cinétique de diffusion d'une substance donnée dans un polymère donné. L'étude du taux de gonflement nous renseigne quant à elle sur la capacité maximale d'absorption du polymère et permet d'évaluer certaines propriétés de l'hydrogel telles que l'hydrophilie ou la polarité. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet enfin d'accéder à la caractérisation des produits composant le polymère ainsi qu'aux propriétés dépendant de la température de transition vitreuse (T_g).

I.3. Généralités sur les cristaux liquides

I.3.1. Historique

On doit la découverte des cristaux liquides à un botaniste Autrichien nommé Friedrich Reinitzer en 1888. C'est en étudiant le rôle du cholestérol dans les plantes qu'il observa deux points de fusion.¹⁸ Ce dernier, qui se trouvait à l'état solide, se changeait tout d'abord en un liquide trouble (phase cristal liquide), puis s'il continuait d'élever la température, le liquide trouble devenait transparent. Le physicien allemand Otto Lehmann¹⁹ fût le premier à donner le nom à ces matériaux « cristaux liquides ». C'est George Friedel, célèbre cristallographe français du début du XX^{ème} siècle, qui le premier définit clairement les différentes catégories de cristaux liquides en expliquant l'effet du champ électrique sur l'orientation des molécules. Il parla d' « états mésomorphes »²⁰ en indiquant qu'il s'agissait de véritables états de la matière ayant des structures moléculaires intermédiaires (mésomorphes) entre celles des cristaux et des liquides ordinaires.

I.3.2. Définition

Un cristal liquide est un état de la matière caractérisé par plusieurs états intermédiaires entre l'état cristallin, constitués d'atomes ou de molécules occupant une position fixe dans l'espace, où l'ordre est total et l'état liquide, où l'ordre est totalement absent.²¹

I.3.3. L'état d'un cristal liquide

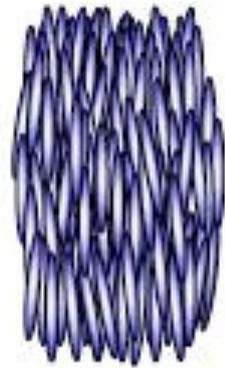
Un cristal liquide est un état cristallin de la matière, appelé phase liquide trouble ou fluide laiteux, optiquement anisotrope et possédant les propriétés d'un liquide (fluidité, formation de gouttelettes, coalescence des gouttes par contact) et celles d'un cristal solide (anisotropie optique, magnétisme électrique, biréfringence).²²

I.3.4. Les différentes phases d'un cristal liquide

Suivant les différents degrés d'organisation des molécules dans l'espace, différentes mésophases sont définies.²³⁻²⁶

I.3.4.1. Phase nématique

Les centres de gravité des molécules sont répartis aléatoirement dans l'espace. Les molécules peuvent tourner librement autour de leur grand axe moléculaire. Elles sont en moyenne parallèles entre elles, suivant une direction qui est conventionnellement décrite par un vecteur unité \vec{n} , appelé directeur. L'arrangement moléculaire d'un nématique est du type orientationnel. Une phase nématique est un milieu optiquement uniaxial, dont l'axe optique est parallèle au directeur; cette phase est centrosymétrique. Avec l'agitation thermique, le directeur fluctue dans le temps et dans l'espace autour d'une direction moyenne.



I.3.4.2. Phases smectiques

Cette phase à son tour se décompose en trois phases :

❖ Phase smectique A ou (S_A)

Les centres de gravité des molécules sont répartis sans ordre dans les strates, dont l'épaisseur correspond en général à la longueur moléculaire. A l'agitation thermique près, le grand axe des molécules est perpendiculaire aux plans contenant les centres de gravité.



❖ Phase smectique C ou (S_C)

Les molécules sont également réparties sans ordre dans les strates, mais la direction d'allongement fait avec la normale aux couches, un angle variable d'un composé à l'autre et qui, pour un corps donné, est fonction de la température.



❖ Phase smectique C torse ou chirale (S_C^*)

Elle présente les même caractéristiques structurales que la phase S_C mais associées à une structure hélicoïdale. L'axe de l'hélice est perpendiculaire aux couches et fait un angle constant avec la direction locale d'alignement des molécules. L'absence de plan de symétrie fait que la composante moyenne P_y du moment dipolaire n'est plus nécessairement nulle (figure I.3.1).

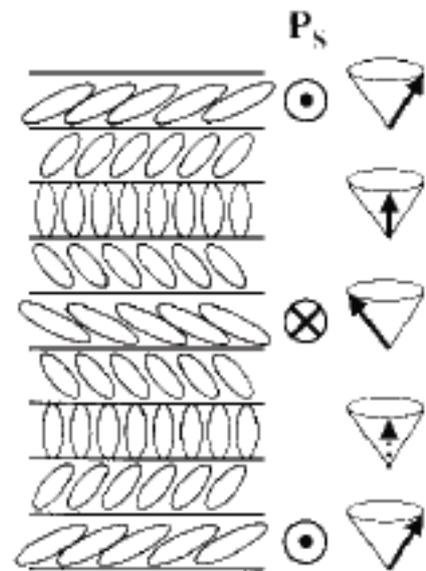


Figure I.3.1 : Illustration schématique de la superstructure hélice de la phase S_C^* et les directions des vecteurs de polarisations P_s , ainsi que la direction respective du directeur sur le cône d'inclinaison.

I.3.4.3. Phase isotrope

Dans la phase isotrope, les grands axes des molécules ne présentent aucune direction particulière dans l'espace. Cette absence de direction préférentielle est caractéristique de l'état liquide.



I.3.4.4. Phase cholestérique

La phase cholestérique est également appelée phase nématique à torsion spontanée (N^*). Elle a des structures torsées dont l'axe hélicoïdal est perpendiculaire à la direction locale d'allongement des molécules. Si l'axe Oz correspond à l'axe hélicoïdal, l'orientation des molécules varie comme $(2\pi/p)z$, où p est le pas de l'hélice.

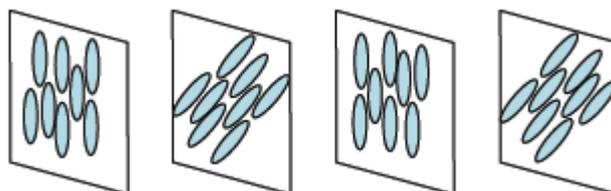


Figure I.3.2 : Illustration schématique de la phase cholestérique

I.3.5. Caractéristiques du cristal liquide

La transition entre ces différentes phases peut être réalisée par deux processus,²⁷ soit par voie thermique ou par variation de la concentration. Ainsi, le cristal liquide est appelé d'une part thermotrope, quand la transition est obtenue par voie thermique, et d'autre part, un cristal liquide lyotrope, quand la transition est obtenue par variation de la concentration de la solution. En partant de l'état cristal et en augmentant la température, on peut rencontrer une ou plusieurs phases cristal liquide appelées mésophases. Ces différents états se caractérisent par l'existence d'une température de passage bien définie d'une phase à l'autre (transition thermodynamique de premier ordre). Ces molécules qui ont une structure en bâtonnet, de quelques Angströms de longueur et quelques dixièmes de nanomètres de section, sont appelées calamitiques. Dans une telle structure, le CL est constitué d'un cœur rigide contenant un ou plusieurs noyaux aromatiques comportant aux extrémités une ou deux chaînes flexibles. La longueur de la chaîne nous renseigne sur le nombre, le type et la nature des phases observées.

I.4. Composites polymères/cristaux liquides

Les matériaux composites s'apparentent généralement au terme PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal).²⁸ Ils ont beaucoup d'applications dans l'industrie d'affichage. Ces matériaux peuvent être très différents quand à leurs structures et leurs propriétés²⁹ en fonction de la nature des cristaux liquides³⁰ (nématique ou smectique), du polymère (amorphe ou cristallin) et de la teneur en chacun des constituants. Les PDLC sont une nouvelle classe de matériaux où les CLs de bas poids moléculaire sont dispersés dans la matrice polymère. De cette combinaison résulte souvent une morphologie de type « Swiss Cheese » dont les trous sont remplis de fines gouttelettes de cristaux liquides (taille de l'ordre du micron).

I.4.1. Méthodes de séparation de phases

L'obtention des films PDLC peut être faite par des méthodes directes (par voie chimique) ou indirecte (par microencapsulation).

En effet, les méthodes chimiques consistent à préparer un mélange homogène constitué d'un cristal liquide de faible masse moléculaire et d'un prépolymère ou d'un polymère.^{32, 33} Par l'introduction d'un processus de démixtion, une agrégation du mésogène en microgouttelettes sera obtenue. Trois processus différents peuvent être utilisés :

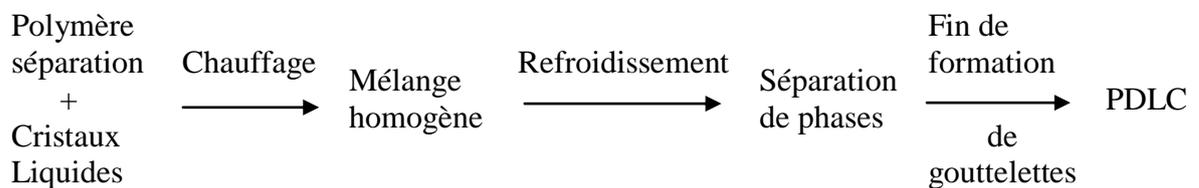
- TIPS (Thermally Induced Phase Separation)
- SIPS (Solvent Induced Phase Separation)
- PIPS (Polymerization Induced Phase Separation).

Dans les processus suscités, les chaînes macromoléculaires entourent les inclusions, puis les figent dans une morphologie donnée.^{31, 32}

I.4.1.1. Méthodes directes

I.4.1.1. a. Séparation de phases induite thermiquement TIPS

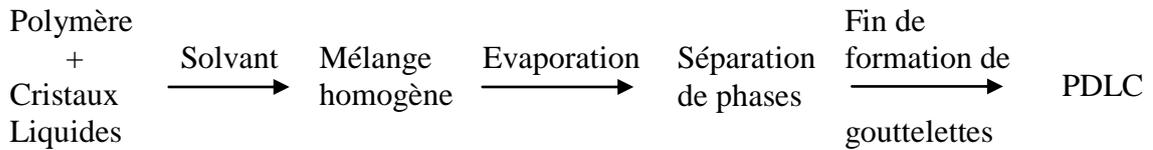
L'intérêt de cette méthode est que les polymères thermoplastiques sont solubles uniquement à haute température avec le cristal liquide. Le mélange est chauffé à une certaine température de façon que la solution soit isotrope. Le refroidissement de ce mélange mène à une séparation de phases qui est fonction de la cinétique de refroidissement et de la composition du mélange, c'est à dire de la concentration en cristal liquide. Dans le cas général, la taille des gouttelettes décroît avec la vitesse de refroidissement, par contre le rayon moyen des gouttelettes augmente en fonction du temps avec la diminution du nombre de cristaux liquides.^{33, 34} Le schéma suivant décrit les principales étapes du processus TIPS :



I.4.1.1.b. Séparation de phases induite par évaporation de solvant SIPS

Cette séparation nécessite la miscibilité du cristal liquide avec le polymère dans le même solvant pour obtenir un mélange homogène. L'évaporation isotherme du solvant engendre une séparation de phases qui est fonction de la cinétique d'évaporation, de la nature du solvant, de la concentration du cristal liquide ainsi que de la masse molaire du polymère. Plus le temps de l'évaporation du solvant est court, plus la taille des mésogènes est petite; ceci a été mis en évidence pour le système polyméthacrylate de méthyle et E7 dans le chloroforme^{34, 35} et confirmé pour le système polystyrène et E7 dans le même solvant en utilisant le microscope électronique qui donne la forme des gouttelettes en fonction de la concentration du cristal liquide. A partir de 50% en E7, les gouttelettes grossissent et s'allongent pour former des domaines larges séparés par une fine paroi de polymère. Une autre étude du système polyméthylméthacrylate (PMMA)/E7³⁶ a mis en évidence que l'augmentation de la masse molaire du polymère

fait diminuer la taille des gouttelettes. Le contrôle cinétique de l'évaporation pose des difficultés. En général les méthodes SIPS et TIPS peuvent être combinées.



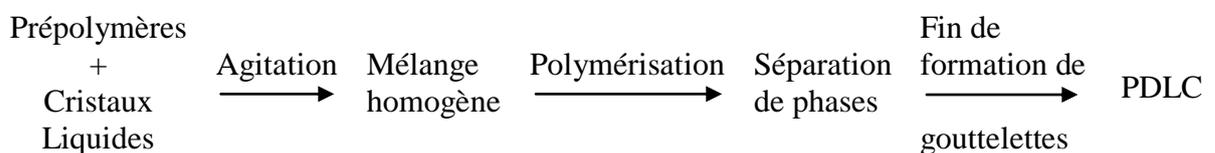
I.4.1.1.c. Séparation de phases induite par polymérisation PIPS

Deux types de réactions chimiques peuvent avoir lieu pour ce type de séparation : par réaction en chaîne ou par polycondensation.

Le monomère ou le prépolymère doit dissoudre le cristal liquide de faible masse moléculaire, ensuite la polymérisation est amorcée par voie thermique, par bombardement électronique ou par voie photochimique. Le principe de cette séparation est basé sur la diminution de la miscibilité du cristal liquide lors de la croissance de la matrice polymère. Cette miscibilité s'annule pour donner une séparation des phases qui conduit à la formation de microgouttelettes.^{35,37} La structure de la matrice (qui peut être un polymère linéaire, ramifié ou un réseau tridimensionnel) est liée à la nature du monomère (mono, bi ou polyfonctionnels).

La nature, la concentration des composants du mélange, les conditions opératoires et la température influent sur la cinétique de la réaction ainsi que sur la viscosité et la diffusion moléculaire. Expérimentalement^{32, 38}, plus la polymérisation est rapide, plus les gouttelettes sont de petites tailles et à la fin, une morphologie « swiss cheese » est obtenue.

Dans le cas inverse, à une forte concentration de CL, la phase continue sera celle du mésogène où le polymère est dispersé, connu sous le nom de gels. Le processus PIPS est illustré sur le schéma suivant :



I.4.1.2. Méthode indirecte (microencapsulation)

La microencapsulation est la première méthode utilisée pour l'élaboration de PDLC.³³ Une solution hétérogène composée d'un mésogène et d'un mélange aqueux, contenant l'agent polymère encapsulant, est donc mélangée mécaniquement jusqu'à l'obtention d'une émulsion de dispersion importante. Cette émulsion est ensuite appliquée sous forme d'un film, puis mise à sécher. Le composite obtenu après évaporation de l'eau, présente une grande polydispersité au niveau de la taille des inclusions de cristal liquide. Il n'est pas rare d'observer jusqu'à l'interconnexion de plusieurs gouttelettes,^{37,39} ce qui peut réduire de manière conséquente les performances électro-optiques du composite obtenu. Pour ces raisons, et bien que la microencapsulation soit le seul procédé industriel de préparation de PDLC, cette méthode est en léger recul au profit des techniques de séparation de phases citées précédemment qui offrent un meilleur contrôle de la taille des inclusions de mésogène.⁴⁰

I.4.2. 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.⁴¹

Les films PDLC minces contenant des gouttelettes en cristal liquide dispersées dans la matrice polymère peuvent commuter d'un état opaque non transparent vers un état transparent en appliquant une tension à travers le film. En absence du champ électrique (état off), le directeur dans chaque gouttelette est orienté de manière aléatoire et les domaines de CLs présentent par rapport à eux et par rapport à la matrice polymère des indices de réfraction différents. La lumière incidente est diffusée et l'échantillon apparaît opaque. Cette opacité peut être contrôlée par :

- ❖ la biréfringence et l'anisotropie diélectrique positive du CL.
- ❖ La différence entre les indices de réfraction du polymère et des domaines riche en cristal liquide.
- ❖ La dispersion et la taille des gouttelettes par rapport à la longueur d'onde du rayonnement.
- ❖ La densité du nombre de gouttelettes.
- ❖ L'épaisseur de l'échantillon.

Il est possible d'orienter ces molécules de telle manière que le film devienne transparent en appliquant une tension suffisamment élevée (état on), qui fait orienter les molécules parallèlement à la direction de ce champ électrique. Dans ce cas, les indices de réfraction des cristaux liquides et de la matrice polymère sont très proches. Le matériau est optiquement homogène pour des rayonnements perpendiculaires au film PDLC.³³ La figure I.4.1 montre la configuration des gouttelettes dans l'espace par rapport au vecteur du champ appliqué \mathbf{E} ¹⁰.

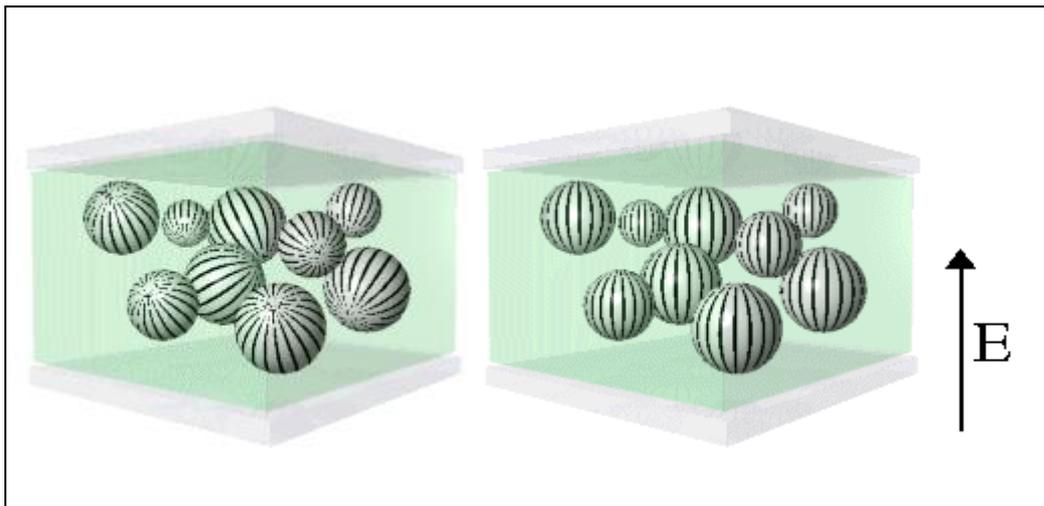


Figure I.4.1: Configuration des gouttelettes dans l'espace.

Dans la figure I.4.2, le principe de fonctionnement d'une cellule PDLC est présenté et ceci en appliquant un champ électrique. Dans l'état transparent, le polymère et le cristal liquide ont le même indice de réfraction tandis que dans l'état non transparent ces indices diffèrent.

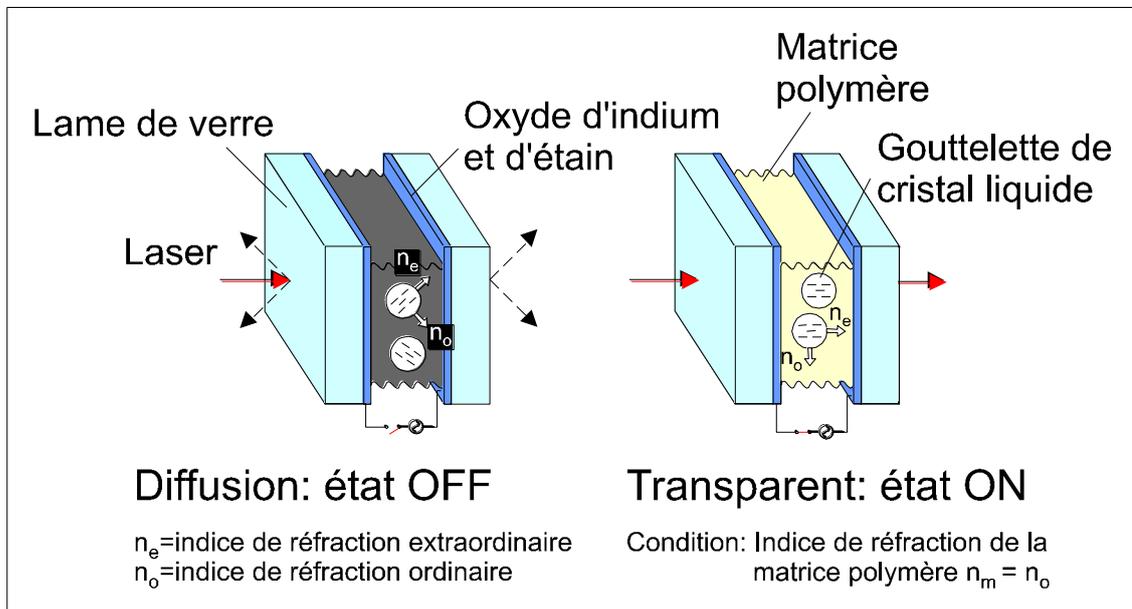


Figure I.4.2 : Principe de fonctionnement électro-optique d'une cellule PDLC.

I.4.3. Applications des composites PDLC

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

I.4.3.1. 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.⁴² Le mode de fonctionnement est choisi selon l'application souhaitée. Le mode normal est utilisé pour les fenêtres des

bureaux et les stores extérieurs, tandis que le mode inverse est choisi pour les pare-brises où le PDLC est constitué d'un gel anisotrope en solution dans le CL.²⁸

I.4.3.2. Les écrans de visualisation

Ce type d'écran⁴³ nécessite l'application de 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 très faible.

I.4.3.3. Les afficheurs à cristaux liquides

Les afficheurs à cristaux liquides « ordinaires » nécessitent une mise en œuvre délicate avec l'utilisation de cellules électroconductrices équipées de polariseurs. Les polymères mésomorphes ne sont pas pleinement satisfaisants pour les applications électro-optiques en raison de leur long temps de réponse.^{40, 44} Pour pallier à ces inconvénients, l'idée est venue de réaliser des composites polymère/cristal liquide où chaque élément est indépendant.

Les afficheurs à cristaux liquides sont des modules compacts intelligents et nécessitent peu de composants externes pour un bon fonctionnement. Ils sont relativement bon marché et s'utilisent avec beaucoup de facilité.

On utilise pour l'affichage, des cristaux liquides purs ou en mélange possédant des propriétés électro-optiques et thermophysiques favorables:

- une large plage de température de fonctionnement,
- une bonne aptitude à être orientés par un champ électrique,
- une forte différence entre les deux indices de réfraction quand la phase est biréfringente.

I.5. Estimation de la miscibilité d'un mélange : paramètre de solubilité

I.5.1. Rappel de l'enthalpie libre d'un mélange

La stabilité thermodynamique d'un mélange à une température T et une pression P est gouvernée par l'enthalpie libre G .

Considérons tout d'abord une solution idéale constituée de deux composés A et B . Son enthalpie libre molaire g^f peut s'exprimer⁴⁵ en fonction des potentiels chimiques standards des corps purs μ_A^* et μ_B^* et des fractions molaires x_A et x_B :

$$g^f = x_A \mu_A^* + x_B \mu_B^* + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (\text{I.5.1})$$

L'enthalpie libre molaire g^i du système des deux corps purs A et B avant mélange s'écrit :

$$g^i = x_A \mu_A^* + x_B \mu_B^* \quad (\text{I.5.2})$$

La différence ($g^f - g^i$) fournit l'enthalpie molaire de mélange $\Delta g_m^{\text{idéal}}$:

$$\begin{aligned} \Delta g_m^{\text{idéal}} &= RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ &= -T (-R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)) \end{aligned} \quad (\text{I.5.3})$$

Pour tout système, $\Delta g_m = \Delta h_m - T\Delta s_m$, où l'entropie de mélange Δs_m est toujours positive et avec comme condition à la miscibilité que soit Δg_m négative.

Par conséquent, dans le cas d'une solution idéale :

- L'enthalpie de mélange Δh_m est nulle; la contribution à l'enthalpie libre est purement entropique.
- $\Delta g_m^{\text{idéal}} = -T\Delta s_m$ est toujours négative; le mélange est miscible en toute(s) proportion(s).

Dans une solution réelle, les interactions intermoléculaires de type $A-A$, $B-B$ et $A-B$ sont différentes. Un terme d'excès s'ajoute alors à l'expression de l'enthalpie libre de mélange de la solution idéale :

$$\begin{aligned}\Delta g_m^{\text{réelle}} &= \Delta g_m^{\text{idéal}} + \Delta g_m^{\text{excès}} \\ &= -T\Delta s_m^{\text{idéale}} + (\Delta h_m^{\text{excès}} - T\Delta s_m^{\text{excès}})\end{aligned}\quad (\text{I.5.4})$$

Il devient alors difficile d'évaluer la grandeur Δg_m . D'un autre côté, le cas de la solution idéale est limité à des mélanges très simples. Afin de palier à cette difficulté, J. H. Hildebrand⁴⁶ a introduit le modèle de solutions régulières pour lesquelles les molécules ont des énergies d'interactions intermoléculaires différentes (cas réel : $\Delta h_m^{\text{excès}} \neq 0$) mais sont distribuées de manière aléatoire en solution (cas idéal : $\Delta s_m^{\text{excès}} = 0$) due à une agitation thermique importante. L'enthalpie libre molaire de mélange d'une solution régulière devient :

$$\Delta g_m^{\text{régulière}} = (\Delta h_m^{\text{excès}} - T\Delta s_m^{\text{idéale}}) \quad (\text{I.5.5})$$

I.5.2. Définition du paramètre de solubilité

La solubilité mutuelle des composés A et B n'est possible que pour des valeurs $\Delta g_m^{\text{régulière}}$ négatives. Le deuxième terme de l'équation $T\Delta s_m^{\text{idéale}}$ étant toujours positif, la miscibilité du mélange reposera sur la valeur de l'enthalpie de mélange exprimée en fonction des paramètres de solubilité notés δ_A et δ_B par l'équation de Scatchard–Hildebrand^{46, 47} :

$$\Delta h_m = v_m (\delta_A - \delta_B)^2 x_A x_B \quad (\text{I.5.6})$$

où v_m étant le volume molaire de la solution.

Si la dissolution est endothermique ($\Delta h_m > 0$), la miscibilité des deux composés sera d'autant plus favorisée que les valeurs de leurs paramètres de solubilité δ_A et δ_B sont proches.

I.5.3. Détermination du paramètre de solubilité d'un composé

Pour les liquides de faible masse molaire, le paramètre de solubilité δ à une température T peut être déterminé expérimentalement à partir de l'enthalpie de vaporisation ΔH_v ⁴⁸ et du volume molaire V du composé :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V}} \quad (\text{I.5.7})$$

ΔE_v représente la densité d'énergie cohésive, tandis que R étant la constante des gaz parfaits.

La volatilité des composés macromoléculaires est très faible. Ceci rend la détermination du paramètre de solubilité par la mesure de ΔH_v du polymère imprécise et difficile. D'autres méthodes expérimentales utilisant la viscosité intrinsèque,⁴⁹⁻⁵¹ l'indice de réfraction⁵² et le gonflement du polymère réticulé par des solvants de δ connu^{53, 54} (évaluation par dichotomie) peuvent être utilisées mais demandent beaucoup de temps et des efforts importants, d'où la nécessité d'introduire une méthode indirecte.

M. Dunkel fût le premier⁵⁵ à estimer le paramètre de solubilité en se basant sur le principe que chaque atome ou groupement d'atomes i d'une molécule participent individuellement à son enthalpie de vaporisation. Ces contributions notées Δh_i , déterminées à partir des enthalpies de vaporisation pour différents solvants connus, ont été répertoriées dans des tables de valeur et permettent le calcul suivant :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta h_i}{V} - \frac{RT}{V}} \quad (\text{I.5.8})$$

Le modèle appliqué aux molécules de haute masse molaire, de masse volumique ρ et dont la masse molaire de l'unité de répétition est M_r fournit l'expression :

$$\delta = \sqrt{\rho \frac{\Delta h_{ir}}{M_r}} \quad (\text{I.5.9})$$

avec Δh_{ir} constitue la contribution de l'unité de répétition à l'enthalpie de vaporisation.

De manière identique, P. A. Small⁵⁶ reprinted ce modèle avec comme contribution élémentaire le terme Δf_i , appelé constante d'attraction moléculaire, obtenue à partir de la grandeur $F = \sqrt{V\Delta E_v}$ mesurée pour des solvants connus. Toutefois, comme pour le modèle de Dunkel, il se limite à la connaissance de la masse volumique du polymère.

De nombreux modèles⁵⁷ ont été par la suite développés, appliqués par exemple dans le cas des molécules fluorées,⁵⁸ des composés purement alcanes⁵⁹ et prenant en compte des facteurs de corrections.

Le modèle de Fedors⁶⁰ qui est le plus utilisé nécessite uniquement la connaissance de la structure chimique de la molécule. En effet, dans les autres modèles, seules les contributions atomiques (Δh_i , Δf_i) au terme énergétique relatif à la vaporisation sont pris en compte. Dans le cas de Fedors, en plus de ce type de contribution, ici à l'énergie de cohésion, notée Δe_i , le volume V du composé est considéré comme étant la somme des incréments volumiques molaires Δv_i de chaque atome ou groupe d'atomes d'où :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta v_i}} \quad (\text{I.5.10})$$

Grâce à la richesse de la table de valeur des contributions du modèle de Fedors, il est possible de calculer la valeur du paramètre de solubilité pour de nombreuses molécules. Toutefois, il faut appeler que pour les polymères dont la température de transition vitreuse T_g est supérieure à 25 °C, il est nécessaire d'ajouter une correction sur la valeur du volume molaire, qui est proportionnelle à la taille du segment équivalent au motif de répétition.

I.5.4. Variation en fonction de la température

Jusqu'à ce stade, aucun des auteurs n'avait encore décrit l'évolution du paramètre de solubilité avec la température ; ils s'étaient contentés d'estimer ces valeurs à 25°C. Pour cela, R. F. Fedors entreprit la démarche suivante :

Tout d'abord, il relia à partir des travaux de J. F. Dugar⁶¹, effectués sur des composés polaires et non polaires, la masse volumique ρ du liquide et la température critique T_C , pour deux températures différentes T_1 et T_2 :

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \left(\frac{T_C - T_2}{T_C - T_1} \right)^{0.3} \quad (\text{I.5.11})$$

D'après l'équation empirique de K. M. Watson⁶² $\frac{\Delta H_{v2}}{\Delta H_{v1}} = \left(\frac{T_C - T_2}{T_C - T_1} \right)^{0.38}$, il est alors possible de s'affranchir de la température critique T_C :

$$\frac{\Delta H_{v2}}{\Delta H_{v1}} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{1.27} \quad (\text{I.5.12})$$

Sachant que $\Delta H_v = \Delta E_v + RT$ et $\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V}}$, il en déduit que :

$$\delta_2^2 = \delta_1^2 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{2.27} + \frac{R}{V_2} \left[T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{1.27} - T_2 \right] \quad (\text{I.5.13})$$

Pour les conditions de température suivantes, T_1 et T_2 en dessous du point d'ébullition (ce qui est souvent le cas des polymères) et $|T_2 - T_1| \leq 150^\circ\text{C}$, il posa l'expression simple :

$$\delta_2 = \delta_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{1.13} = \delta_1 \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{1.13} \quad (\text{I.5.14})$$

Dans des intervalles de température plus étroits, la dépendance du volume molaire avec la température est donnée par $V_2 = V_1 [1 + \alpha(T_2 - T_1)]$ d'où :

$$\delta_2 = \delta_1 [1 + 1.13\alpha(T_1 - T_2)] \quad (\text{I.5.15})$$

Finalement, connaissant uniquement la valeur du coefficient d'expansion α du composé (accessible dans la littérature ou expérimentalement par tracé du diagramme PVT) et le paramètre de solubilité à la température T_1 (par exemple déterminé à l'aide du modèle à 25°C), il devient possible d'estimer ce dernier à une autre température T_2 , dans un intervalle de température raisonnable (inférieur à 50°C).

I.5.5. Exemple d'application à des polymères et des cristaux liquides connus

I.5.5.1. Paramètre de solubilité des solvants étudiés

Tout d'abord le modèle de Fedors est appliqué au cas simple d'une petite molécule, le mésogène standard 5CB. Les valeurs⁶⁰ des contributions Δe_i et Δv_i à 25°C des atomes et groupements fonctionnels ont été reportées dans la table ci-dessous :

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
1	-CH ₃	4.71	33.5
4	-CH ₂ -	4.94	16.1
2	cycle de 6 atomes	1.05	16.0
6	C=C (cycle)	1.67	-2.2
8	-CH=	4.31	13.5
4	>C=	4.31	-5.5
1	-C≡N	25.5	24.0
	TOTAL	113.81	226.7

Tableau I.5.1 : Valeurs des contributions Δe_i et Δv_i à 25°C des atomes et groupements fonctionnels.

On rappelle que
$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta v_i}}$$

D'où
$$\delta_{5CB, T=25^\circ C} = \sqrt{\frac{113.81 * 10^3}{226.7}} = 22.4 J^{1/2} cm^{-3/2}$$

Un cristal liquide également souvent utilisé est le mélange commercial E7 dont la composition chimique⁶³ en pourcentage massique est : 51% en 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle 5CB, 25% en 4-cyano-4'-n-heptyl-biphényle (7CB), 16% en 4-cyano-4'-n-octyloxy-biphényle (8OCB) et 8% en 4-cyano-4'-n-pentyl-terphényle (5CT).

En faisant l'hypothèse que les contributions ΔE_i et V_i de chaque constituant du mélange sont additives, une proposition de l'évaluation pour le paramètre de solubilité du E7 est :

$$\delta_{E7} = \sqrt{\frac{0.51 * \Delta E_{5CB} + 0.25 * \Delta E_{7CB} + 0.16 * \Delta E_{8OCB} + 0.08 * \Delta E_{5CT}}{0.51 * V_{5CB} + 0.25 * V_{7CB} + 0.16 * V_{8OCB} + 0.08 * V_{5CT}}}$$

Les valeurs des contributions obtenues avec la même méthode de calcul appliquée au 5CB sont résumées dans le tableau suivant :

Nature du cristal liquide	Pourcentage massique	ΔE_i (kJ/mol)	V_i (cm ³ /mol)
5CB	0.51	113.81	226.7
7CB	0.25	123.69	258.9
8OCB	0.16	131.98	278.8
5CT	0.08	145.73	279.1
TOTAL		121.74	247.28

Tableau I.5.2 : Valeurs des contributions ΔE_i et V_i des atomes et groupements fonctionnels à 25°C.

D'où l'estimation $\delta_{E7,T=25^{\circ}C} = \sqrt{\frac{121.74 * 10^3}{247.28}} = 22.2 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$

I.5.5.2. Paramètre de solubilité des polymères modèles

Il est également possible d'appliquer le modèle de Fedors aux polymères. Dans le cas d'un homopolymère, comme le poly(acrylate de n-butyle) (PABu) ou le poly(acrylate de 2-éthylhexyl) (PEHA).

La formulation des réseaux de PABu et de PEHA est :

Réseau 1 : 99.4%PABu + 0.1%HDDA + 0.5%Darocur

Réseau 2 : 99%PABu(ou PEHA) + 0.5%HDDA + 0.5%Darocur

Réseau 3 : 98.25%PABu(ou PEHA) + 1.25%HDDA + 0.5%Darocur

Réseau 4 : 97%PABu(ou PEHA) + 2.5%HDDA + 0.5%Darocur

Réseau 5 : 94.5%PABu + 5%HDDA + 0.5%Darocur

➤ Cas du monomère ABu

$$\begin{aligned} \sum_i \Delta e_i &= 2\Delta e_i(-CH_3) + 4\Delta e_i(-CH_2-) + \Delta e_i(=C < H) + \Delta e_i(>C = O) \\ &= 2*4.71 + 4*4.94 + 4.31 + 18 = 51.49 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

de manière identique $\sum_i \Delta v_i = 2*33.5 + 4*16.1 - 5.5 + 18 = 143.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$

enfin $\delta_{PABu,T=25^{\circ}C} = \sqrt{\frac{51.49 * 10^3}{143.9}} = 18.91 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$

➤ Cas du monomère EHA

$$\begin{aligned} \sum_i \Delta e_i &= \Delta e_i(=CH_2) + 5\Delta e_i(-CH_2-) + 2\Delta e_i(-CH_3) + \Delta e_i(-CH <) \\ &+ \Delta e_i(=C < H) + \Delta e_i(0 = C < 0) \\ &= 4.31 + 5*4.94 + 2*4.71 + 3.43 + 4.31 + 18 = 64.17 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\text{et } \sum_i \Delta v_i = 28.5 + 5*16.1 + 2*33.5 - 1 + 13.5 + 18 = 206.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{alors } \delta_{\text{PEHA}, T=25^\circ\text{C}} = \sqrt{\frac{64.17 * 10^3}{206.5}} = 17.62 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

➤ *Cas du monomère HDDA*

$$\begin{aligned} \sum_i \Delta e_i &= 2\Delta e_i(=CH_2) + 6\Delta e_i(-CH_2-) + 2\Delta e_i(=C < H) + 2\Delta e_i(O=C < O) \\ &= 2*4.31 + 6*4.94 + 2*4.31 + 2*18 = 82.88 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\text{et } \sum_i \Delta v_i = 2*28.5 + 6*16.1 + 2*13.5 + 2*18 = 216.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{enfin } \delta_{\text{HDDA}, T=25^\circ\text{C}} = \sqrt{\frac{82.88 * 10^3}{216.6}} = 19.56 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

➤ *Cas de l'agent réticulant Darocur 1173*

$$\begin{aligned} \sum_i \Delta e_i &= 2\Delta e_i(-CH_3) + \Delta e_i(-OH) + \Delta e_i(\text{Phenyl}) + \Delta e_i(>C=O) + \Delta e_i(>C<) \\ &= 2*4.71 + 29.8 + 31.9 + 17.4 + 1.47 = 89.99 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\text{et } \sum_i \Delta v_i = 2*33.5 + 10 + 71.4 + 10.8 - 19.2 = 140 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{et enfin } \delta_{\text{Darocur}, T=25^\circ\text{C}} = \sqrt{\frac{89.99 * 10^3}{131}} = 25.35 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

Les paramètres de solubilité des réseaux 1 de PABu et de PEHA sont donnés par :

$$\delta_{\text{PABu}} = \sqrt{\frac{0.994 * \Delta e_{\text{ABu}} + 0.001 * \Delta e_{\text{HDDA}} + 0.005 * \Delta e_{\text{Darocur}}}{0.994 * v_{\text{ABu}} + 0.001 * v_{\text{HDDA}} + 0.005 * v_{\text{Darocur}}}} = 18.95 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

de même :

$$\delta_{PEHA} = \sqrt{\frac{0.994\Delta e_{EHA} + 0.001 * \Delta e_{HDDA} + 0.005 * \Delta e_{Darocur}}{0.994 * v_{EHA} + 0.001 * v_{HDDA} + 0.005 * v_{Darocur}}} = 17.66 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

Les paramètres de solubilité des quatre réseaux modèles de PABu et de PEHA sont regroupés dans le tableau I.5.3 :

	Réseau 1	Réseau 2	Réseau 3	Réseau 4	Réseau 5
δ_{PABu}	18.95	18.95	18.96	18.97	19.00
δ_{PEHA}	17.66	17.67	17.68	17.71	17.76

Tableau I.5.3 : Tableau récapitulatif des paramètres de solubilité des quatre réseaux modèles

Les paramètres de solubilité, d'après Hildebrand,³⁷ des solvants utilisés dans l'étude expérimentale sont donnés dans le tableau I.5.4:

Solvant	Toluène	Acétone	Cyclohexane	Méthanol	E7	5CB
$\delta \text{ (J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \text{)}$	18.25	19.7	16.7	29.5	22.2	22.4

Tableau I.5.4 : Paramètres de solubilité des solvants isotropes et anisotropes

I.5.5.3. Solubilité des mélanges modèles

Par définition, la solubilité S d'un polymère P (linéaire ou réticulé) dans un solvant s est donnée par :

$$S = (\delta_P - \delta_S)^2 \quad (\text{I.5.16})$$

Avec δ_P étant le paramètre de solubilité du polymère et δ_S celui du solvant.

Un polymère est soluble dans un solvant, si la valeur de la solubilité est proche de zéro. Un polymère est plus soluble dans un solvant que dans un autre, si la valeur de la solubilité est plus petite dans le premier que dans le deuxième.

La solubilité des quatre réseaux modèles dans les différents solvants utilisés, expérimentalement, déterminée par l'équation I.5.16, est donnée dans le tableau ci-dessus.

	Toluène	Acétone	Cyclohexane	Méthanol	E7	5CB
Réseau 1	0.49	0.5625	5.0625	111.3025	10.5625	11.9025
Réseau 2	0.49	0.5625	5.0625	111.3025	10.5625	11.9025
Réseau 3	0.504	0.5476	5.1076	111.0916	10.4976	11.8336
Réseau 4	0.5184	0.5329	5.1529	110.8809	10.4329	11.7649
Réseau 5					10.24	11.56

Tableau I.5.5 : Solubilité des réseaux modèles de PABu/solvants

	Toluène	Acétone	Cyclohexane	Méthanol	E7	5CB
Réseau 1	0.3481	4.1616	0.9210	140.1856	20.6116	32.9476
Réseau 2	0.3364	4.1209	0.9409	139.9489	20.5209	32.8329
Réseau 3	0.3249	4.0804	0.9604	139.7124	20.4304	32.2784
Réseau 4	0.2916	3.9601	1.0201	139.9004	20.1601	21.9961

Tableau I.5.6 : Solubilité des réseaux modèles de PEHA/solvants

A l'aide du modèle de Fedors, on peut déjà prévoir la miscibilité entre les cristaux liquides proposés et les polymères organiques courants. L'écart important entre les valeurs des paramètres de solubilité du PEHA et les cristaux liquides 5CB et E7 semble indiquer une faible miscibilité du mélange, alors que le PABu et les mêmes CLs montrent une compatibilité plus importante.

I.6. Diagramme de phases pour des mélanges polymères/cristaux liquides

I.6.1. Equilibre thermodynamique isotrope-isotrope

I.6.1.1. Modèle du réseau : équation de Flory-Huggins

L'enthalpie libre de mélange ΔG_m de deux composés isotropes est défini à partir de l'énergie de Gibbs G .

A l'origine de ce résultat, Flory et Huggins ont développé une théorie⁶⁴, pour un mélange d'un soluté et d'un solvant, basée sur un modèle de réseau (simple lattice model) schématisé dans la figure I.6.1.

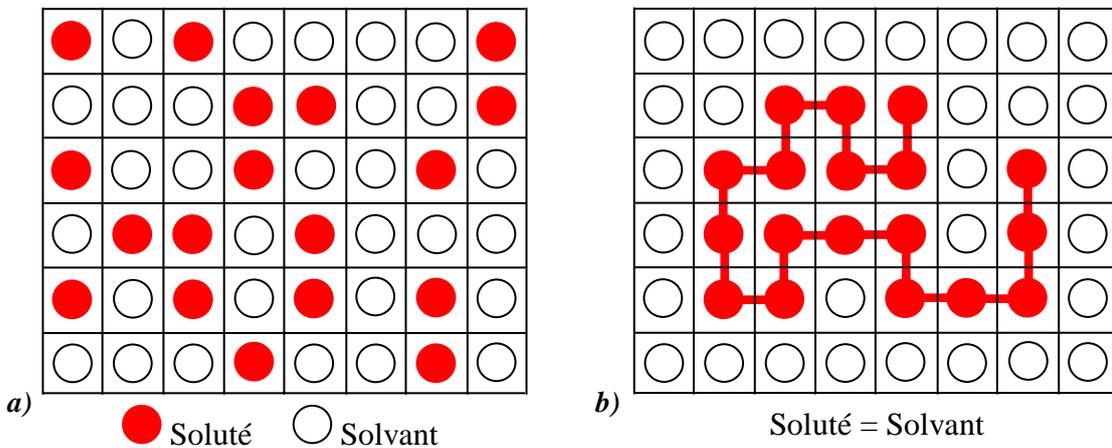


Figure I.6.1 : Représentation schématique de différents systèmes binaires soluté/solvant :
 a) soluté = molécules de faible volume molaire ; b) soluté = polymère.

Cette théorie répartit les molécules de solvant et de soluté dans un nombre de site N_T d'un réseau et dénombre les arrangements possibles. Les mêmes auteurs ont reconsidéré ce modèle au cas d'une solution macromoléculaire, où le motif du polymère occupe un élément de volume équivalent à celui du soluté, en fixant les hypothèses :

- chaque segment du polymère occupe un site du réseau
- l'unité de répétition du solvant et du polymère a le même volume molaire

L'énergie libre de l'ensemble du réseau, notée G , constitué par N_T sites, pour un mélange polymère/solvant prend alors la forme suivante :

$$\frac{G}{k_B T} = N_T \left(\frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \right) = N_T g \quad (\text{I.6.1})$$

où g : densité d'énergie libre, ou énergie libre G par site du réseau,

r_1 et r_2 sont respectivement le nombre d'unités de répétition du solvant (en général égal à 1) et le degré de polymérisation,

φ_1 et φ_2 sont les fractions volumiques correspondant aux deux constituants.

Les deux premiers termes de l'équation représentent l'entropie de mélange ΔS_m d'une solution macromoléculaire athermique (aucune interaction intermoléculaire où $\Delta H_m = 0$). Sa valeur sera d'autant plus faible que le degré de polymérisation est élevé. Les polymères de taille importante conduisent fréquemment à la démixtion des mélanges polymère/solvant.

χ est le paramètre d'interaction du couple polymère/solvant. Il peut être décrit comme étant la combinaison d'une composante entropique χ_S à la chaleur de mélange et d'une contribution enthalpique χ_H :

$$\chi = \chi_S + \chi_H \quad (\text{I.6.2})$$

χ_S est représentative de l'entropie d'excès. Cette constante est généralement notée A . Dans le cas d'un système non polaire, sa valeur est fixée entre 0.3 et 0.4.

χ_H peut être évaluée à partir des paramètres de solubilité du polymère δ_2 , du solvant δ_1 et du volume V_1 de ce dernier par $\chi_H = \frac{V_1}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2$. En effectuant le lien avec le chapitre précédent, la miscibilité du système est d'autant plus grande que la valeur du terme $(\delta_2 - \delta_1)^2$ est faible. Ce paramètre situe donc la qualité du solvant au polymère

considéré. On définit ainsi la constante $B = \frac{V_1}{R}(\delta_2 - \delta_1)^2$, d'où l'équation utilisée dans la théorie de Flory :

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (\text{I.6.3})$$

Mais un des défauts majeurs de la théorie de Flory-Huggins est l'expression du paramètre d'interaction qui, en réalité, n'est pas toujours aussi simple. D'autres équations⁶⁵⁻⁶⁷ ont été proposées à partir de résultats expérimentaux :

$$\chi = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (\text{I.6.4})$$

et

$$\chi = \left(A + \frac{B}{T} + C \ln T \right) (1 + D\phi_s + E\phi_s^2) \quad (\text{I.6.5})$$

Les théories utilisant ces équations permettent d'améliorer la compréhension de certains comportements telle que la forme du diagramme LCST (Lower Critical Solution Temperature), qui est difficile à expliquer dans le cas de l'expression simple proposée par Flory et Huggins. Cependant ces théories nécessitent la connaissance de propriétés caractéristiques des composants purs (reliées aux constantes A , B , C , D et E) dont la plupart sont parfois inconnues ou difficiles à évaluer. Souvent, la simple théorie de Flory modifiée est utilisée pour décrire l'état thermodynamique des systèmes.

I.6.1.2. Diagramme de phases : exemples et description

La plupart des diagrammes de phases observés à partir de mélanges de deux composés liquides présentent des comportements LCST ou UCST (Upper Critical Solution Temperature).

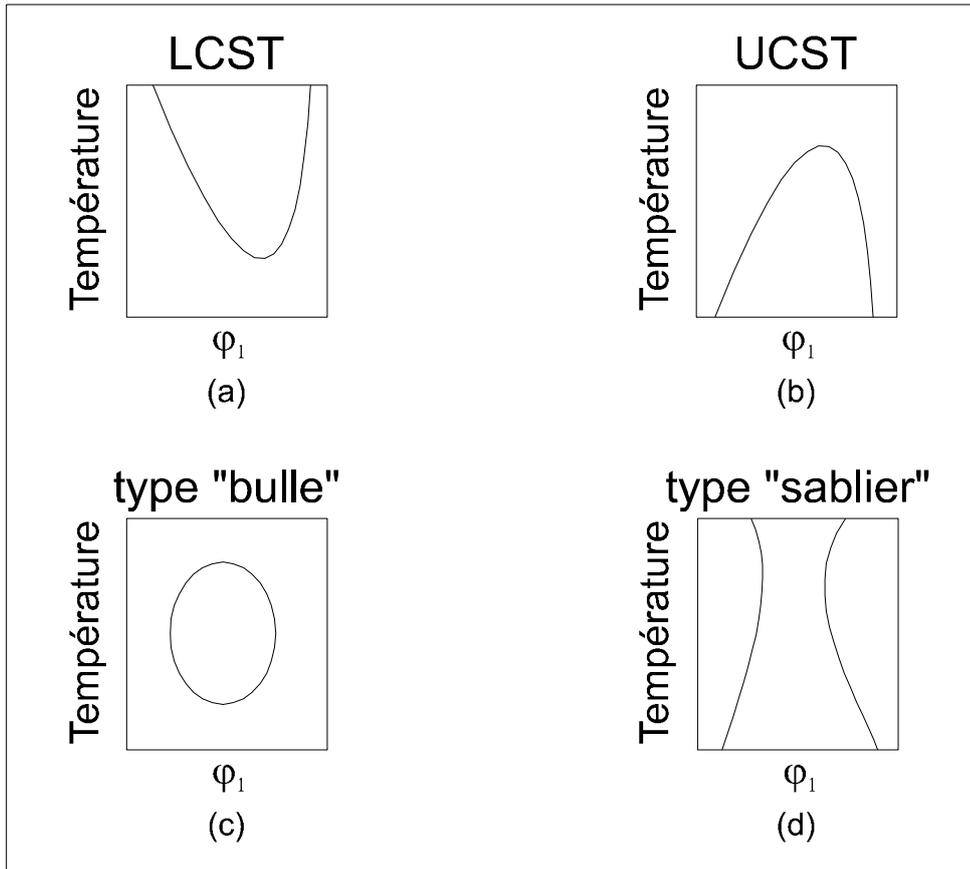


Figure I.6.2 : Différents types possibles de diagramme de phases.

La figure I.6.2.a illustre un exemple de système où le diagramme est de type LCST. Dans ce cas, la séparation de phases est induite en augmentant la température. Une explication possible de l'augmentation de la miscibilité des deux composés aux basses températures est la formation d'un complexe soluté/solvant à faible interaction qui se décompose à haute température.

Généralement les mélanges entre un polymère et une espèce de faible masse molaire montrent comme dans l'exemple de la figure I.6.2.b, un comportement de type UCST où la séparation est induite en diminuant la température.

Il est également possible mais très rare de trouver des systèmes pour lesquels les deux phénomènes coexistent. De tels mélanges sont à l'origine de diagrammes avec des allures de type « bulle » et « sablier » comme dans les figures I.6.2.c et I.6.2.d.

A l'aide de la figure I.6.3,⁶⁸ nous allons décrire successivement les trois caractéristiques principales d'un diagramme de phases pour un mélange binaire, qui sont :

- La courbe binodale, appelée encore courbe de coexistence ou lieu des points de trouble, représentée par un trait plein, qui sépare le domaine monophasique du domaine biphasique.

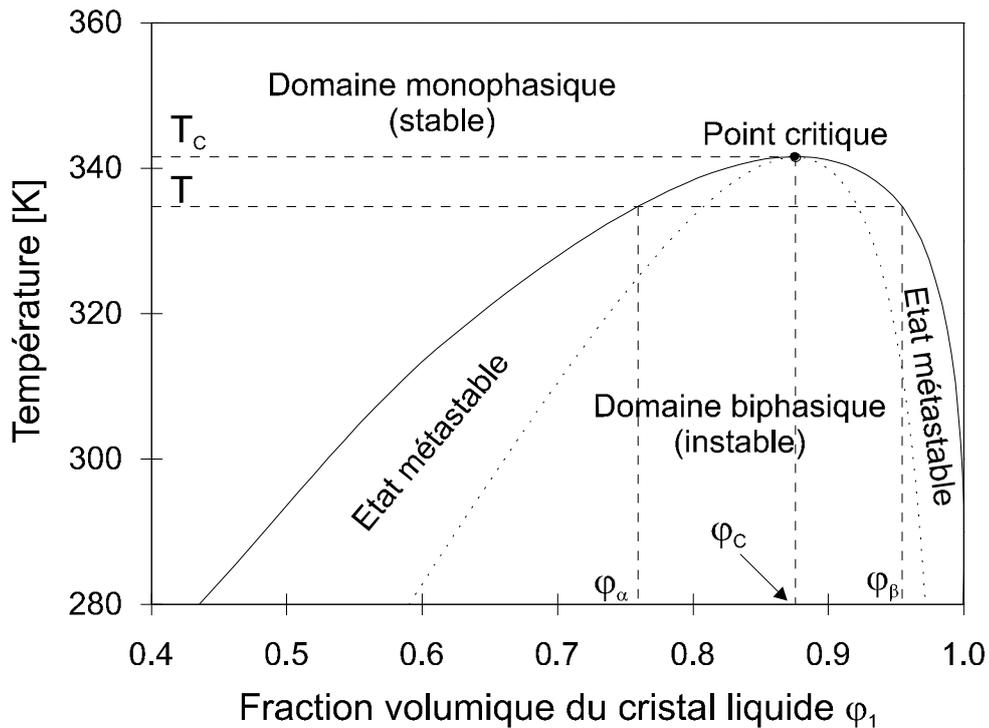


Figure I.6.3 : Exemple d'un diagramme de phases de type UCST modélisé pour un mélange polymère linéaire/solvant où les deux espèces sont isotropes. Le trait plein représente la binodale et les pointillés correspondent à la spinodale.

Cette courbe peut être déterminée par voie expérimentale et donne la composition des phases coexistantes (α) et (β) à l'équilibre pour les composés 1 et 2 et est définie par :

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} \quad (I.6.6)$$

$$\mu_2^{(\alpha)} = \mu_2^{(\beta)} \quad (I.6.7)$$

où μ_1 et μ_2 sont les potentiels chimiques du composé 1 et 2.

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T} \quad \text{et} \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{n_1, P, T} \quad (\text{I.6.8}), (\text{I.6.9})$$

n_1 et n_2 sont respectivement le nombre de molécules du solvant et de chaînes polymères.

Où après dérivation de l'énergie libre G décrite par l'équation (I.6.1)

$$\frac{\mu_1}{k_B T} = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{r_1}{r_2} \right) \varphi_2 + \chi r_1 \varphi_2^2 \quad (\text{I.6.10})$$

$$\frac{\mu_2}{k_B T} = \ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{r_2}{r_1} \right) \varphi_1 + \chi r_2 \varphi_1^2 \quad (\text{I.6.11})$$

- La courbe spinodale, tracée en trait pointillé, qui délimite les états stable et instable du système est donnée par l'équation :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \varphi_2^2} \right)_{P, T} = 0 \quad (\text{I.6.12})$$

Le domaine situé en dessous de la spinodale est le régime instable, dans lequel la séparation de phases est spontanée. Ce processus de démixtion est appelé la décomposition spinodale (SD) et fournit le plus souvent des particules de taille uniforme et interconnectées au cours de la séparation.^{69, 70}

Le régime se trouvant entre la courbe binodale et spinodale est appelé régime métastable. Si on place le système dans ce domaine, la séparation de phases est gouvernée par le mécanisme de nucléation et croissance⁷¹ (Nucleation and Growth NG). La démixtion dépend alors de l'importance des fluctuations de concentration pour le mélange et se produit par la croissance et la dissolution simultanées de noyaux. La

morphologie observée durant le processus se présente sous forme de particules non connectées.

La courbe binodale représente donc l'équilibre thermodynamique alors que la spinodale indique seulement les différents mécanismes de séparation. Ces deux courbes coïncident en un point commun :

- Le point critique C de coordonnées (φ_C, T_C) . Après la résolution des équations

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \varphi_2^2} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial \varphi_2^3} \right)_{P,T} = 0 \quad (\text{I.6.13})$$

On obtient l'expression de la composition critique φ_C et le paramètre d'interaction critique χ_C :

$$\varphi_C = \frac{\sqrt{r_2}}{\sqrt{r_1} + \sqrt{r_2}} \quad (\text{I.6.14})$$

$$\chi_C = \left(\frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)^2 \quad (\text{I.6.15})$$

I.6.1.3. Modélisation de la transition isotrope-isotrope

Comme dans notre étude, le calcul des courbes pour un diagramme de phases est souvent réalisé en ajustant la valeur du paramètre d'interaction χ . La démarche est la suivante :

- Dans le cas où le diagramme montre un point critique, l'équation (I.6.3) 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 $r_1=1$, on reporte la valeur expérimentale de la composition critique φ_C dans l'équation (I.6.14) pour parvenir à la valeur du nombre de segments r_2 . En utilisant l'égalité (I.6.15) on parvient à la valeur de χ_C .
- Le paramètre d'interaction dépend alors de la seule variable A et de la température T :

$$\chi = A + (\chi_C - A) \frac{T_C}{T} \quad (\text{I.6.16})$$

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 (I.6.10). La détermination du paramètre d'interaction est alors effectuée en utilisant dans ces deux expressions les compositions φ_α et φ_β 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 (I.6.6) est vérifiée. L'application répétée de cette procédure à la fois en fonction de la température et des compositions φ_α et φ_β 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 $T_S = f(\varphi_1, \varphi_2)$ définie par l'égalité (I.6.12) pour les différentes constantes déjà discutées:

$$T_S = 2(\chi_C - A)T_C \left(\frac{1}{r_1\varphi_1} + \frac{1}{r_2\varphi_2} - 2A \right) \quad (\text{I.6.17})$$

La théorie et la démarche 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 la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons au cas unique de mélanges polymère/CL.

I.6.2. Transition nématique-isotrope

I.6.2.1. Cas du CL seul : le modèle d'ordre nématique de Maier-Saupe

La théorie de Maier-Saupe⁷² considère un ensemble de molécules mésogènes en forme de bâtonnet dont les axes forment des angles θ avec un axe de référence Oz. Après un calcul statistique en fonction de l'angle θ , le comportement thermodynamique des molécules dans l'état nématique ou isotrope est décrit par la densité d'énergie libre :

$$\frac{g}{k_B T} = \left(-\ln Z + \frac{\nu S^2}{2} \right) \quad (\text{I.6.18})$$

ν est le paramètre d'interaction quadripolaire en phase nématique dû aux seules forces de Van der Waals et est inversement proportionnel à la température T :

$$\nu = 4.54 \frac{T_{NI}}{T} \quad (\text{I.6.19})$$

où T_{NI} est la température de la transition nématique-isotrope du cristal liquide pur.

$$S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1),$$
 représente le paramètre d'ordre nématique et

s'annule dans la phase isotrope. Dans l'équation (I.6.18), la fonction de partition appelée Z est définie par :

$$Z = \int_0^1 \exp \frac{m}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) d \cos \theta \quad (\text{I.6.20})$$

Le terme m est déterminé au minimum de l'énergie par rapport au paramètre d'ordre S . Il résulte :

$$m = \omega S \quad (\text{I.6.21})$$

I.6.2.2. Mélange polymère linéaire / CL

L'étude de la transition nématique-isotrope pour un mélange composé d'un polymère amorphe et d'un cristal liquide à l'aide de la simple théorie de Flory-Huggins ne suffit pas. Dans le but d'une meilleure compréhension de la séparation de phases de tels mélanges, de nombreux travaux et théories ont été et sont encore développés.

L'une des premières études sur le comportement de phase entre des polymères linéaires et des solvants nématiques a été publiée par B. Kronberg et al.⁷³ Ils se sont intéressés à l'analyse de la courbure des binodales, obtenues par chauffage et refroidissement pour des mélanges d'un CL (p-éthoxy benzylidène-p-n-butylaniline, EBBA) et d'un soluté isotrope en faible concentration (inférieures à 15%). Ils ont choisi comme soluté le polystyrène (PS) et le polyoxyde d'éthylène (POE) pour des masses molaires de valeurs variées. Les auteurs ont analysé la forme de la courbure selon la nature et la composition du soluté à l'aide d'une théorie simple : la partie isotrope du potentiel chimique est fourni par le modèle de Flory-Huggins et la contribution nématique est reliée à la chaleur de la transition nématique-isotrope du cristal liquide pur. Ils introduisent alors deux paramètres d'interactions de Flory-Huggins χ_1 et χ_N , qui évaluent l'interaction entre les chaînes de polymères et le CL respectivement dans son état isotrope et nématique.

En considérant les travaux de B. Kronberg et al., Dubault et al. ont étudié des systèmes analogues (POE, PS/EBBA) avec également un autre CL (PS/PAA où PAA est le paraazoxyanisole). Pour des domaines de température et de composition plus larges, ils montrent⁷⁴ que les régions biphasiques sont élargies par rapport à celles observées dans le cas du CL seul et que leur taille augmente avec la masse molaire du polymère.

M. Ballauf a examiné des mélanges de cristaux liquides nématiques avec des polymères isotropes.⁷⁵⁻⁷⁷ En utilisant le modèle de réseau de Flory, il assimile les molécules CL à des bâtonnets et les répartit avec les segments du polymère sur les sites du réseau.⁷⁶ De plus, il traite les interactions anisotropes entre les molécules mésogènes en ajoutant un facteur supplémentaire dans la fonction de partition à la théorie de Flory. A l'aide de ce modèle, il trace des diagrammes de phases constitués des phases coexistantes isotrope-isotrope et isotrope-nématique. Dans le cas où le pouvoir du solvant du CL est assez faible,⁷⁷ c'est-à-dire pour des interactions nématiques faibles, il montre que la démixtion isotrope-isotrope a lieu dans la phase isotrope suivie par un point triple. En dessous de ce point triple, constitué de deux phases isotropes et d'une phase nématique, coexistent une phase nématique avec une phase isotrope riche en polymère. Les résultats théoriques de M. Ballauf montrent, comme dans les études de A. Dubault et al., un élargissement du domaine biphasique avec la longueur de chaîne du composé polymère. Toutefois, l'accord avec certains diagrammes de phases expérimentaux est semi-quantitatif.

F. Brochard fut la première à développer une théorie basée sur une combinaison de la théorie de Flory-Huggins, terme qui se rapporte au mélange isotrope-isotrope, et du modèle de Maier-Saupe décrivant la transition nématique. Elle applique ce formalisme au mélange de polymères non nématogènes avec des cristaux liquides de faibles masses molaires⁷⁸ et généralise plus tard au cas de mélange avec des polymères cristal liquide à chaînes latérales.⁷⁹ Elle construit à partir de cette théorie et en changeant la longueur des chaînes polymères une grande variété de diagrammes de phases.

Depuis de nombreux auteurs ont étendu cette théorie pour l'interprétation de diagrammes de phases expérimentaux de PDLC obtenus par microscopie optique, diffusion de la lumière et calorimétrie différentielle à balayage.⁸⁰⁻⁸⁶

La modélisation des résultats expérimentaux^{87, 88} est basée sur l'écriture de la densité de l'énergie libre totale g par la somme d'un terme de mélange isotrope-isotrope $g^{(I)}$ (Flory-Huggins) et d'un terme de transition nématique $g^{(N)}$ (Maier-Saupe) :

$$g = g^{(I)} + g^{(N)} \quad (\text{I.6.22})$$

avec
$$\frac{g^{(I)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{I.6.23})$$

et
$$\frac{g^{(N)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{r_1} \left(-\ln Z + \frac{\nu \varphi_1 S^2}{2} \right) \quad (\text{I.6.24})$$

On rappelle que φ_1 et φ_2 sont respectivement les fractions volumiques du cristal liquide et du polymère.

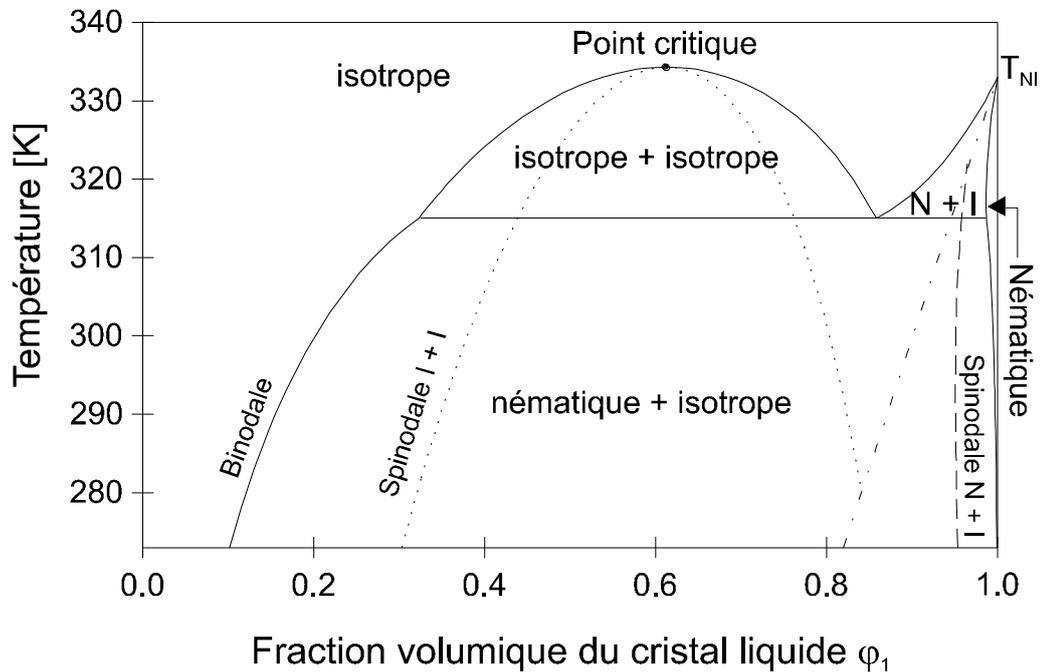


Figure I.6.4 : Diagramme de phases théorique « classique » pour un mélange polymère amorphe/cristal liquide : système PMMA/E7.

La figure I.6.4 représente le diagramme de phases classique⁸⁹ d'un mélange polymère linéaire/CL (le système PMMA/E7) calculé par ce modèle. On observe deux domaines biphasiques : une région notée (I+i) (pour Isotrope-isotrope) suivie d'une région appelée (N+i) (pour nématique + isotrope) à des températures plus faibles. Dans la région (I+i), le cristal liquide est isotrope et dispersé dans le polymère amorphe.

Seul le terme isotrope $g^{(I)}$ (I.6.23) qui dépend de la théorie de Flory-Huggins est suffisant pour décrire le comportement thermodynamique du mélange. La méthode pour calculer la courbe de coexistence (I+i) (en trait plein) et la spinodale correspondante (pointillé) est alors identique à celle discutée dans la modélisation de la transition isotrope- isotrope (I.6.2.c) et les potentiels chimiques des deux espèces dans les phases (α) riche en polymère et (β) riche en CL vérifient :

$$\mu_1^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_1^{(I)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{I.6.25})$$

$$\mu_2^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_2^{(I)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{I.6.26})$$

Si le mélange est refroidi dans la région (N+i), sa densité d'énergie libre est exprimée par (I.6.22) et il est nécessaire d'ajouter une contribution nématique $\mu^{(N)}$ aux potentiels chimiques des deux composés définis à partir du terme de transition nématique $g^{(N)}$:

$$\frac{\mu_1^{(N)}}{k_B T} = \left(\frac{\partial g^{(N)}}{\partial \varphi_1} \right)_{\varphi_2, P, T} = -\ln Z + \frac{\nu \varphi_1^2 S^2}{2} \quad (\text{I.6.27})$$

$$\frac{\mu_2^{(N)}}{k_B T} = \left(\frac{\partial g^{(N)}}{\partial \varphi_2} \right)_{\varphi_1, P, T} = \frac{1}{2} \frac{r_2}{r_1} \nu \varphi_1^2 S^2 \quad (\text{I.6.28})$$

Il est alors possible de modéliser la courbe d'équilibre nématique-isotrope en ajustant également le paramètre d'interaction χ du terme $f^{(I)}$ et les compositions des phases coexistantes (α) et (β) dans la nouvelle égalité :

$$\mu_1^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_1^{(I)}(\varphi_{1\beta}) + \mu_1^{(N)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{I.6.29})$$

$$\mu_2^{(I)}(\varphi_{1\alpha}) = \mu_2^{(I)}(\varphi_{1\beta}) + \mu_2^{(N)}(\varphi_{1\beta}) \quad (\text{I.6.30})$$

En parallèle, sur la spinodale nématique-isotrope (tiré) la dérivée seconde de la densité

$$\text{d'énergie libre} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \varphi_2^2} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial^2 g^{(N)}}{\partial \varphi_2^2} \right)_{P, T} + \left(\frac{\partial^2 g^{(I)}}{\partial \varphi_2^2} \right)_{P, T} \text{ s'annule.}$$

En se référant au calcul de la spinodale à l'équilibre isotrope-isotrope et à l'équation (I.6.17) on trace :

$$T_s = 2(\chi_C - A)T_C \left(\frac{1}{r_1\varphi_1} + \frac{1}{r_2\varphi_2} - 2A - \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \ln Z \right)^{-1} \quad (\text{I.6.31})$$

La courbe représentée en traits mixtes, située pour les concentrations riches en CL, donne la fraction volumique limite de cristal liquide, notée φ_{NI} , directement proportionnelle à la température :

$$\varphi_{NI} = \frac{T}{T_{NI}} \quad (\text{I.6.32})$$

Cette grandeur permet de déterminer la fraction volumique en CL, nécessaire pour la formation d'une phase nématique dans le mélange binaire. D'un point de vue théorique, pour $T \leq T_{NI}$, l'ordre nématique est observé dans la phase CL pure uniquement pour la valeur de la composition en CL φ_1 est supérieure ou égale à φ_{NI} .

I.6.3. Cas où la matrice polymère est un réseau modèle

I.6.3.1. Théorie de Flory-Rehner : gonflement d'un réseau

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 Rehner⁶⁴ ont élaboré une théorie de gonflement en appliquant la théorie du réseau (I.6.2.a) aux mélanges entre un solvant isotrope et un réseau amorphe homogène. Dans ce modèle l'énergie libre G du système est exprimée par la combinaison de l'énergie libre de mélange isotrope/isotrope classique G_m et d'une énergie libre élastique G_{el} supplémentaire correspondant à l'expansion de la structure du gel :

$$G = G_m + G_{el} \quad (\text{I.6.33})$$

En considérant que la contribution du réseau à l'entropie est négligeable, ils donnent :

$$\frac{G_m}{k_B T} = N_T \left(\frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \right) \quad (\text{I.6.34})$$

Ils supposent que lors du gonflement, la déformation du réseau formé de ν_e chaînes effectives, est analogue à celle d'un caoutchouc et définissent la composante élastique

$$\frac{G_{el}}{k_B T} = \frac{N_T \nu_e}{2} (3\alpha_s^2 - 3 - \ln \alpha_s^3) \quad (\text{I.6.35})$$

où α_s représente le facteur de déformation linéaire du réseau et dont l'expression est identique pour chaque direction de l'espace.

La théorie de Flory-Rehner fût le point de départ de nombreuses discussions et études de gonflement avec une grande variété de solvants, en particulier dans le domaine des cristaux liquides.

M. Ballauff⁹⁰ étendit la théorie de Flory-Rehner au gonflement des réseaux polymères dans des solvants nématiques à la fois dans leurs états mésomorphes et isotropes. Dans son nouveau modèle, M. Ballauff intègre dans la théorie de réseau de Flory des paramètres supplémentaires prenant en compte l'ordre du CL.

En se basant également sur les expressions modifiées de l'énergie libre de mélange et élastique, Warner et Wang utilisent le modèle de Maier-Saupe pour prédire les diagrammes de phases pour des mélanges composés d'élastomères nématiques (groupement latéraux mésogènes) et de solvants standards.⁹¹ Plus tard,⁹² ils généralisent au cas de solvants nématiques et montrent que la modélisation devient très complexe.

H. M. J. Boots et al. simulent⁹³ la séparation de phases au cours de la formation d'un réseau isotrope en présence d'un cristal liquide de faible masse molaire. Dans un premier temps, pour formuler leur théorie, ils utilisent l'équation⁹⁴ de Dusek, qui définit l'énergie libre élastique de Flory-Rehner en fonction de deux paramètres élastiques α et β indépendants :

$$\frac{G_{el}}{k_B T} = N_T V_e \left[\frac{3}{2} \alpha \cdot \Phi_p^{-2/3} (\varphi_p^{-2/3} - 1) + \beta \ln \varphi_p \right] \quad (I.6.36)$$

où Φ_p et φ_p sont respectivement la fraction volumique du polymère avant et après polymérisation.

Pour la première fois dans la littérature, ils montrent que l'élasticité du gel formé intervient dans la séparation de phases. Plus tard, avec la collaboration de J. G. Kloosterboer, ils étudient expérimentalement⁹⁵ cet effet et vérifient leur théorie sur des réseaux formés par la photo polymérisation du tétra-éthylène glycol diacrylate (TEGDA) sous ultraviolet (UV) en présence du cristal liquide pur 5CB pour différentes concentrations et températures.

La théorie de Flory-Rhener fût le point de départ de nombreuses discussions et travaux⁹⁶⁻¹⁰⁰ sur les études de gonflement avec une grande variété de solvants, en particulier dans le domaine des cristaux liquides.

Chapitre II

Synthèse de réseaux isotropes de polyacrylates

Chapitre II

Synthèse de réseaux isotropes de polyacrylates

Avant propos : Comme nous venons de le souligner dans le premier chapitre, un gel chimique est constitué d'un réseau de polymère réticulé immergé dans un solvant de faible masse molaire. Notre but étant d'étudier le diagramme de phases de tels systèmes,¹⁰¹⁻¹⁰³ pour cela une étape préliminaire indispensable est de disposer de réseaux de polymère et de solvants chimiquement bien définis. Par conséquent, le but de ce chapitre sera de présenter les différents matériaux précurseurs (monomères) et la technique pour préparer les réseaux, ainsi que les différents solvants qui seront utilisés pour caractériser les différents gels dans la suite de la thèse.

II.1. Matériel utilisé

Les monomères monofonctionnels, les acrylates de n-Butyle et de 2-EthylHexyl appelés respectivement ABu et EHA, sont obtenus par Aldrich. L'agent réticulant, le monomère difonctionnel, 1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate, appelé HDDA, est fourni par Cray Valley (France). Pour initier la réaction de photo polymérisation radicalaire, on utilise le 2-Hydroxy-2-Méthyl-1-Phenyl-Propane-1-one, appelé Darocur 1173, fournit par Ciba-Geigy.

Monomère : Acrylate de n-Butyle (n-ABu)

Monomère : Acrylate de 2-EthylHexyl
(2-EHA)

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

Photo-initiator : 2-Hydroxy-2-Méthyl-
1-Phenyl-Propane-1-one (Darocur 1173)

Tableau II.1 : Matériaux précurseurs contenus dans une solution photo réactive en vue de la synthèse de réseaux isotropes de polyABu et de polyEHA.

Les solvants isotropes (organiques) utilisés sont le méthanol, le cyclohexane, l'acétone et le toluène fournis par (Aldrich) dont la pureté est supérieure à 99%. Les solvants anisotropes (cristaux liquides) sont le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphenyle, désigné par 5CB et le E7 (Merck KgaA, Darmstadt, Germany). Le CL E7 (appellation commerciale) est un solvant composé de plusieurs corps purs. Il s'agit en fait d'un mélange nématique de quatre CLs. Le tableau II.1 présente la composition du mélange eutectique E7 d'après les données du fabricant (Merck). Le 5CB possède une phase cristalline inférieure à 23°C, une phase nématique comprise entre 23°C et 35.5°C et devient isotrope à partir de

35.5°C. Le E7 cristallise à partir de -61°C et présente une phase nématique pour $-61^{\circ}\text{C} < T < 61^{\circ}\text{C}$, qui devient isotrope à partir de 61°C .

II.2. Présentation des solvants anisotropes

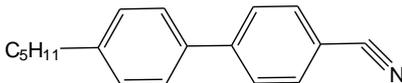
Dénomination (Abréviation)	Structure chimique
4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle (5CB)	
4-cyano-4'-n-heptyl-biphényle (7CB)	
4-cyano-4'-n-octyloxy-biphényle (8OCB)	
4-cyano-4'-n-pentyl-terphényle (5CT)	

Tableau II.2 : Dénomination, abréviation et structures chimiques des différents solvants cristaux liquides purs utilisés.

Composant du mélange eutectique E7	Fraction massique [%]	T_{NI} [°C]
4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle (5CB)	51	35.3
4-cyano-4'-n-heptyl-biphényle (7CB)	25	42.8
4-cyano-4'-n-octyloxy-biphényle (8OCB)	16	80
4-cyano-4'-n-pentyl-terphényle (5CT)	8	240

Tableau II.3 : Composition (en pourcentage massique) du mélange nématique eutectique E7

Le mélange commercial E7 est l'un des constituants de choix pour l'élaboration des PDLC¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ (Polymer Dispersed Liquid Crystal). En effet, il présente de nombreux avantages, tel le fait :

- d'être nématique sur un domaine de température important (-61 à +61 C°),
- de n'avoir aucune autre mésophase que la phase nématique,
- d'être stable thermiquement et photo chimiquement,¹⁰⁷
- de présenter une biréfringence importante $\Delta n \sim 0.22$,
- d'avoir une anisotropie diélectrique positive.

II.3. Polymérisation radicalaire induite par rayonnement UV

II.3.1. Le rayonnement UV et ses interactions avec la matière

Dans la littérature, le rayonnement UV est couramment utilisé pour induire des polymérisations par voie radicalaire.¹⁰⁸⁻¹¹¹ Ses applications sont nombreuses dans différents secteurs d'activités dont par exemple le séchage de peinture, les colles, les adhésifs, etc... Le rayonnement UV appartient à ceux dits « électromagnétiques ». L'énergie des photons (2 à 10eV) n'est pas suffisante pour induire une ionisation directe de la matière. Ces photons interagissent avec la matière par absorption sélective. Suivant le matériau traversé, ils sont plus ou moins absorbés et l'intensité du rayonnement diminue de façon exponentielle avec l'épaisseur de matériau. C'est l'aptitude du matériau à absorber les photons incidents qui va induire des réactions chimiques dans celui-ci.

Les radicaux formés peuvent induire des modifications aussi bien dans le mélange précurseur de polymères que dans un matériau polymère déjà formé. Dans le cas de monomères ou d'oligomères, possédant des fonctions sensibles à ses rayonnements (des groupements acryliques par exemple), la formation de centres actifs va provoquer une polymérisation. Cette dernière, sous UV, doit la plupart du temps être amorcée par un composé photolysable. Celui-ci va absorber un photon et se décomposer en radicaux qui induisent la polymérisation. La dose de rayonnement UV représente en général la

quantité d'énergie absorbée par unité de surface. On l'exprime en millijoule par cm^2 (mJ/cm^2). La réaction principale induite par le rayonnement UV dans une formulation acrylique est la polymérisation réticulante.¹¹²

Cette polymérisation peut être décomposée en trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Lors de l'amorçage sous rayonnement ultraviolet, un photon d'énergie $h\nu$ est absorbé par une molécule et les radicaux formés induisent la polymérisation radicalaire. Ensuite, lors de l'étape de propagation, il se produit l'addition successive d'un très grand nombre de monomères pour obtenir des macroradicaux. Enfin, pendant la réaction de terminaison, on peut avoir, soit une recombinaison, soit une dismutation de macroradicaux.

II.3.2. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude

Le dispositif expérimental, que nous avons utilisé pour la polymérisation des réseaux de polymères, est constitué de deux éléments principaux. Le premier d'entre eux, illustré sur la figure II.1.a, représente la chambre de polymérisation ou chambre réactionnelle. Celle-ci est en fait constituée d'un boîtier en plastique recouvert d'une plaque de verre. La polymérisation radicalaire étant sensible à la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel, il est nécessaire d'inerté cette chambre par un flux d'azote. Deux trous ont donc été percés à cet effet et permettent, par l'intermédiaire de tuyaux en téflon, une circulation régulière d'azote au sein de la chambre.

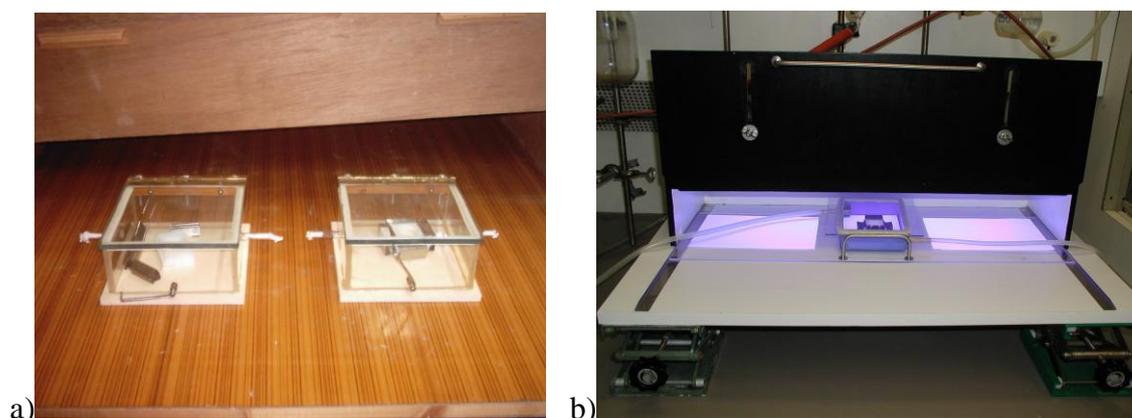


Figure II.1 : Dispositif expérimental utilisé pour la polymérisation induite par le rayonnement UV ; (a) chambre contenant l'échantillon, (b) dispositif complet avec les deux lampes UV.

Sur la figure II.1.a, il y a lieu de noter la présence d'un porte échantillon en téflon à l'intérieur de la chambre réactionnelle. Celui-ci est en fait un moule démontable composé de deux plaques de téflon, l'une pleine (plaque inférieure) et l'autre percée d'un trou de diamètre 25mm (plaque supérieure), assemblées l'une sur l'autre par l'intermédiaire de clips en métal et formant une sorte de moule en téflon.

II.4. Synthèse de réseaux de poly(acrylate de n-butyle) et de poly(acrylate de 2-éthylhexyl)

II.4.1. Formulation des solutions photo réactives

La première étape de cette synthèse est la formulation de solutions photo réactives. Dans le cas de la synthèse de réseaux isotropes, ces solutions réactives initiales sont composées de trois éléments détaillés dans le tableau II.1. Ces trois composants sont respectivement le monomère, le réticulant et le photo amorceur. Dans notre étude, nous avons choisi de travailler avec les monomères monofonctionnels, les acrylates de n-butyle (n-ABu) et de 2-éthylhexyl (2-EHA), le réticulant difonctionnel hexanediol diacrylate (HDDA) ainsi que le photo amorceur 2-hydroxy-2-méthyl-1-phenylpropane-1-one (Darocur 1173). Étant donné que le monomère n-ABu est liquide à température ambiante, nous avons réalisé cette synthèse en masse, c'est-à-dire sans l'ajout de solvant. Il nous faut donc maintenant formuler ces différents composés dans le but de préparer des réseaux possédant des densités de réticulation différentes. Pour ce faire, la quantité de réticulant HDDA a été fixée à la valeur désirée alors que la quantité de monomère n-ABu a été ajustée dans la formulation initiale. La fraction massique de photo amorceur a, quant à elle, été maintenue constante. Pour préparer plusieurs réseaux isotropes, possédant différents degrés de réticulation, quatre solutions distinctes ont ainsi été formulées (voir tableau II.4).

II.4.2. Préparation des échantillons

Sur le plan expérimental, la pesée des trois composants sur la balance a été réalisée dans une salle de très faible luminosité (salle rouge) pour limiter les risques de dégradation du photo amorceur et des fonctions acryliques. En outre, à l'issue de la pesée, les différents composants ont été mis dans un pilulier enrobé de papier aluminium pour le protéger de la lumière. Ce pilulier est ensuite placé sur un agitateur mécanique permettant ainsi d'obtenir une solution parfaitement homogène avant la polymérisation. Préalablement à l'étape de polymérisation, cette agitation a été maintenue pendant une période de 8 heures.

% masse n-ABu	Masse (mg) n-ABu	% masse HDDA	Masse (mg) HDDA	% masse Darocur	Masse (mg) Darocur
99,4	994	0,10	1	0,5	5
99,0	990	0,50	5	0,5	5
98,25	982,5	1,25	12,5	0,5	5
97,0	970	2,50	25	0,5	5

Tableau II.4 : Liste des différentes formulations photo réactives à base de n-ABu réalisées en vue de la synthèse de réseaux modèles de type isotrope.

La synthèse du monomère, le 2-EHA, a été réalisée à partir de quantités similaires de matériaux précurseurs à celles du monomère n-ABu.

II.4.3. Mécanisme de l'amorçage et de polymérisation

Une fois les solutions initiales préparées et agitées durant un temps suffisamment long pour être complètement homogènes, on peut alors entamer l'étape de polymérisation de ces solutions sous rayonnement UV afin d'obtenir des réseaux. Pour ce faire, le contenu de chaque pilulier est prélevé à l'aide d'une pipette Pasteur et déposé dans le porte échantillon en téflon décrit précédemment. D'un point de vue pratique, il est important de souligner ici que la quantité de solution, versée dans le moule en téflon, peut avoir une influence sur l'homogénéité des réseaux obtenus après polymérisation. En effet, la

dose de rayonnement reçue par l'échantillon dépend de son épaisseur. Par exemple, si l'échantillon à polymériser est trop épais, sa partie supérieure recevra une dose plus importante que la partie inférieure et le réseau ne sera pas réticulé de façon homogène. Pour éviter de former des gradients de polymérisation dans les échantillons, nous avons veillé à ne pas synthétiser des réseaux dont l'épaisseur soit supérieure à 3mm.

Quand la solution réactive a été placée dans le moule en téflon, on place l'ensemble dans la chambre de polymérisation étanche. On effectue alors un balayage d'azote pendant 5 minutes pour évacuer tout l'oxygène résiduel présent dans la chambre réactionnelle. Une fois cette opération effectuée, on place la chambre sous la lampe UV où se produisent les réactions radicalaires de polymérisation et de réticulation. Ces réactions sont déclenchées suite à l'absorption d'un photon par le photo amorceur Darocur 1173. Le mécanisme de décomposition de cette molécule est représenté sur la figure II.2.

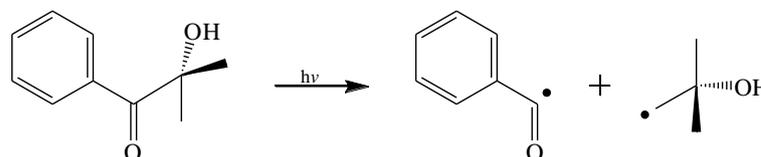


Figure II.2 : Mécanisme de décomposition du photo amorceur, le Darocur 1173, sous une irradiation UV.

Les échantillons sont ensuite exposés sous une radiation ultraviolette, utilisant une lampe UV Philips TL08 fournissant une longueur d'onde $\lambda = 365 \text{ nm}$ et une intensité $I_0 = 1.5 \text{ mW/cm}^2$. Le temps d'exposition est fixé à 15 minutes pour achever la conversion totale des monomères dans le système précurseur. Durant cette période, un très faible flux d'azote a été toujours maintenu dans la chambre de polymérisation. Une fois la polymérisation terminée, l'échantillon qui était un liquide, s'est solidifié et est devenu un élastomère transparent. Ce dernier peut être considéré comme une seule macromolécule réticulée chimiquement et formant un réseau tridimensionnel. Ce solide est alors extrait de la chambre de polymérisation puis du moule en téflon. L'étape suivante de la synthèse consiste à extraire des monomères et des oligomères qui n'ont pas réagi et restant ainsi piégés à l'intérieur de la matrice. Avant de détailler cette étape, il faut toutefois signaler que la quantité de ces matériaux qui n'ont pas réagi est tout à fait négligeable.

II.4.4. Lavage et séchage des réseaux isotropes

Quand la réaction de polymérisation est terminée, il est nécessaire de nettoyer les réseaux isotropes obtenus dans le but d'extraire de la matrice les monomères et les oligomères qui ne sont pas « attachés » de façon covalente au réseau. Pour cela, les réseaux de PABu ont été gonflés dans le toluène pendant 24 heures pour extraire les monomères restant à l'état liquide dans le réseau réticulé ainsi formé. Les échantillons dégonflés et séchés ont l'aspect d'un solide transparent (isotrope) et sont prêts pour la caractérisation (voir figure II.3). Il est important de constater ici que l'apparence de ce réseau de polymère est optiquement homogène. Plusieurs réseaux isotropes modèles ont été ainsi synthétisés en masse. Pour vérifier le résultat du lavage, nous avons pesé l'échantillon avant le lavage et après, dans son état sec. Le rapport des masses avant et après lavage est de l'ordre de 2%. Les monomères et les oligomères, restant à l'état liquide, sont donc négligeables.



Figure II.3 : Photographie d'un réseau de polyABu réticulé à 0.5% de HDDA après l'étape de polymérisation.

II.5. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier

II.5.1. Principe

Pour vérifier la conversion des monomères¹¹³ du système précurseur, nous avons procédé à une analyse spectroscopique infrarouge des échantillons modèles. Cette technique est largement utilisée pour la caractérisation des polymères.^{114, 115} Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre alors une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption ; celle-ci dépendra également de la géométrie de la molécule et de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le signal détecté apparaît comme un interférogramme qui sera ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Lorsqu'on applique une dose D , sa disparition peut être évaluée par le taux de conversion :

$$C(\%) = 100 * \left(1 - \frac{(A_{810})_{(D)}}{(A_{810})_{(D=0)}} \right) \quad (\text{II.1})$$

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Informations qualitatives : les longueurs d'onde, auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques.
- Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption.

II.5.2. Suivi de cinétique de polymérisation

La figure II.4 représente le suivi cinétique de la polymérisation du mélange EHA/0.1% HDDA sous rayonnement UV en fonction de la dose d'irradiation appliquée. L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée toutes les 5 minutes durant la polymérisation pendant 15 minutes.

La bande d'absorption du spectromètre infrarouge est comprise entre 700 et 4000 cm^{-1} . Nous nous sommes intéressés au spectre dans la bande 700-1800 cm^{-1} pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques. En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on observe deux bandes d'absorption de la double liaison acrylique à 810 et 1637 cm^{-1} .

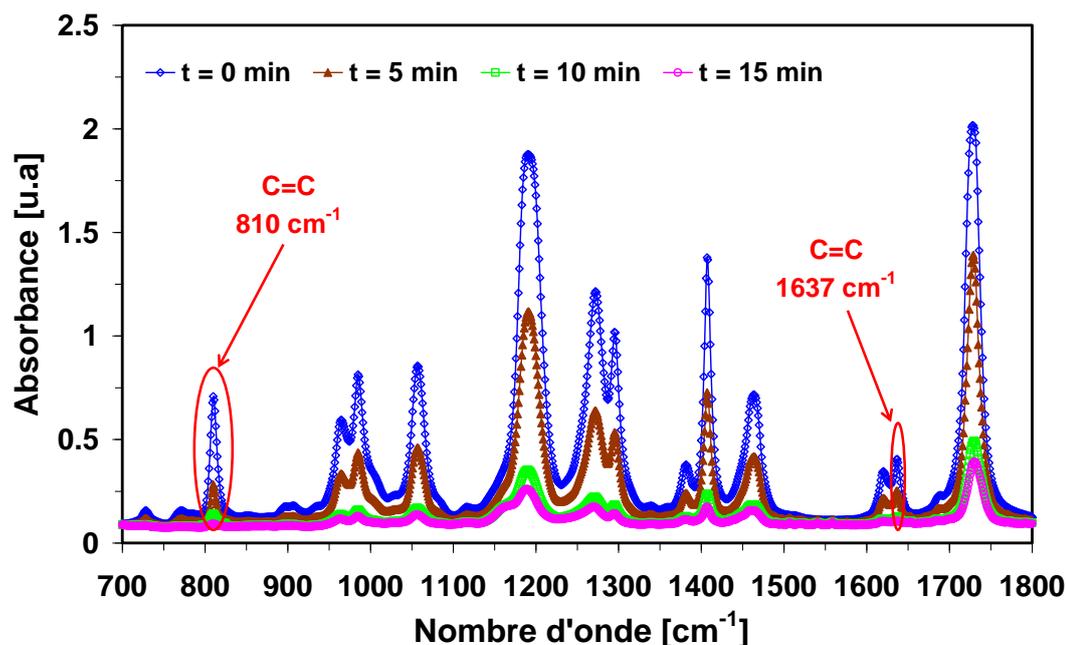


Figure II.4 : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange de PEHA/0.1%HDDA dans la bande 700-1800 cm^{-1} .

La figure II.5 représente le spectre infrarouge correspondant au mélange PEHA/0.1%HDDA avant et après polymérisation pour le nombre d'onde 810 cm^{-1} . Un agrandissement montre le pic à 810 cm^{-1} qui a été utilisé pour le calcul de la conversion en doubles liaisons acryliques. Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement UV, ce qui explique la progression de la conversion du système analysé en réseau au bout de 15 minutes. La faible amplitude du pic observé correspond à $t = 15$ minutes, indiquant qu'il reste une quantité infime de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide.

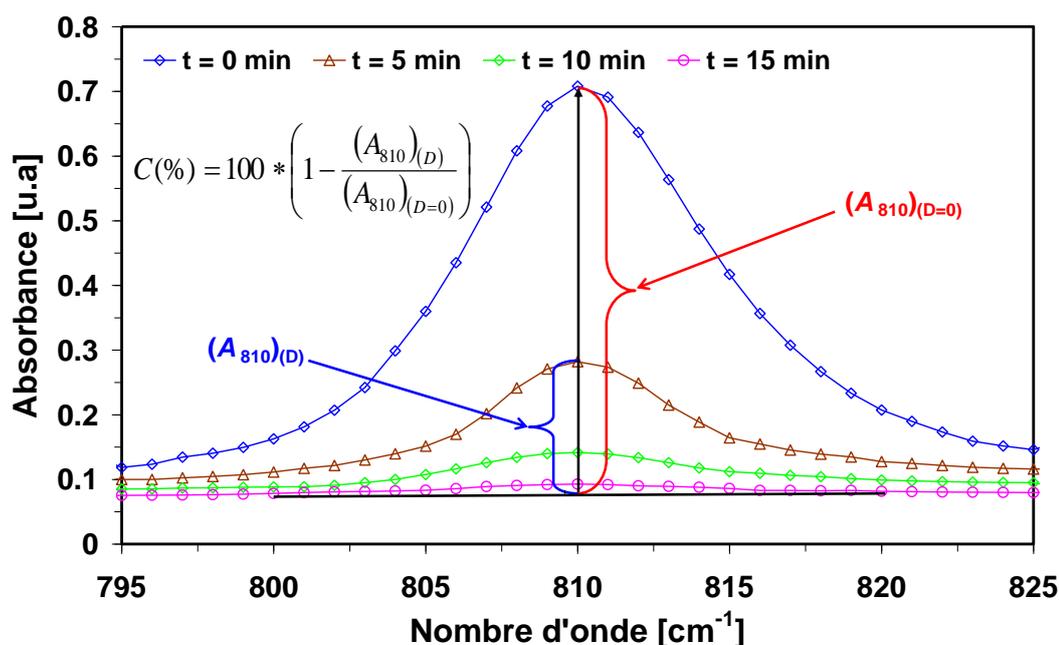


Figure II.5 : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation de l'échantillon de PEHA/0.1%HDDA correspondant au nombre d'onde 810 cm⁻¹.

L'analyse de cette figure montre qu'à t = 0, $(A_{810})_{(D=0)} = 0.6327$ u.a et à t = 15 min, $(A_{810})_{(D)} = 0.0123$ u.a, ce qui donne $C(\%) = 98.05\%$. Ce résultat révèle une conversion quasi-totale au bout de 15 minutes.

Par ailleurs, la cinétique de conversion correspondant au nombre d'onde 1637 cm⁻¹, représentée sur la figure II.6 illustre clairement un phénomène similaire de cinétique de polymérisation radicalaire dépendant du temps. On voit bien qu'au bout de 15 minutes, on obtient une conversion totale de tous les monomères précurseurs.

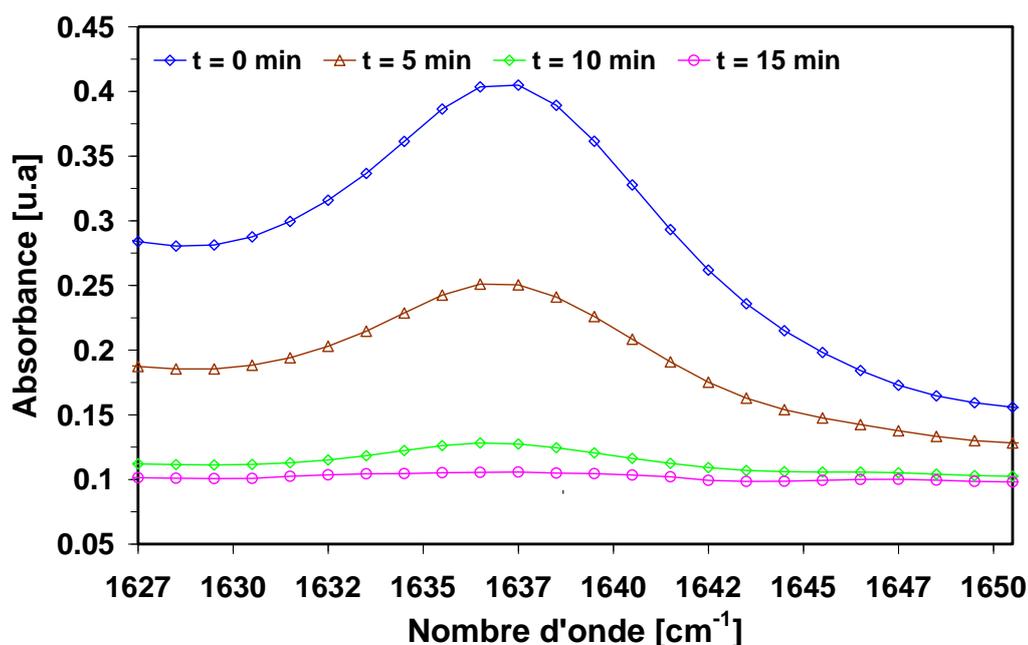


Figure II.6 : Spectre infrarouge de cinétique de polymérisation de l'échantillon de PEHA/0.1%HDDA correspondant au nombre d'onde 1637 cm^{-1} .

II.6. Conclusions

Dans ce second chapitre, nous avons présenté la synthèse de réseaux de polymères modèles. Ces réseaux sont composés de chaînes polyacrylates de type isotope. Nous avons réalisé ces synthèses de manière photochimique en polymérisant des formulations concentrées réactives par un rayonnement UV. Cette technique s'est avérée très efficace et permet à la fois une bonne conversion des fonctions acryliques contenues dans les solutions réactives initiales et une structure des matrices obtenues homogènes. En outre, l'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier nous a permis de suivre la cinétique de conversion en nous fixant, avec précision, le temps d'exposition de l'échantillon à polymériser. Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation physique approfondie des réseaux que nous avons présentés de manière uniquement chimique jusqu'à présent.

Chapitre III

*Cinétique de gonflement et
diagrammes de phases de réseaux
de poly(acrylate de n-butyle)
gonflés dans les solvants
isotropes*

Chapitre III

Cinétique de gonflement et diagrammes de phases de réseaux de poly(acrylate de n-butyle) gonflés dans les solvants isotropes

Avant propos : Dans le chapitre précédent nous avons élaboré des réseaux de polyacrylates que nous allons caractériser par gonflement dans les solvants isotropes. Le but de cette étude est de déterminer les diagrammes de phases expérimentaux, pour cela nous avons besoin de connaître les équilibres thermodynamiques des systèmes polymère/solvant. Le comportement du gonflement a été étudié en fonction de trois paramètres, à savoir, la nature du solvant, l'architecture du réseau et la température.

III.1. Equilibre de gonflement d'une matrice de poly (acrylate de n-butyle) dans les solvants isotropes

Comme cela a été indiqué dans l'introduction et la partie bibliographique, les gels constitués de réseaux polymériques isotropes, gonflés dans des solvants isotropes, ont fait l'objet de nombreux travaux.¹¹⁶⁻¹²⁵ Dans le but de comprendre ultérieurement le rôle des interactions de type cristal liquide sur les processus de gonflement, il nous a paru indispensable dans un premier temps de réaliser des mesures de gonflement des réseaux isotropes de PABu dans les solvants isotropes conventionnels. En effet, ces résultats nous permettront par la suite de situer ces solvants organiques par rapport aux cristaux liquides qui seront étudiés dans le quatrième chapitre.

III.1.1. Présentation du mode opératoire

III.1.1.1. Technique utilisée

La technique de gonflement consiste à peser une pastille du réseau de PABu à sec, puis de l'immerger dans un bêcher contenant du solvant en excès à une température fixée (voir figure III.1). Immédiatement après, on déclenche un chronomètre pour suivre le comportement de la cinétique de gonflement de ce réseau réticulé en fonction du temps. A un instant donné, on retire du bêcher la pastille ainsi gonflée par le solvant, puis on essuie rapidement les surfaces de cette dernière des gouttelettes de solvant, avec du papier sofin, afin d'éviter le phénomène de dégonflement. Juste après le séchage de la pastille, on procède à la pesée de cette dernière sur une balance de précision. Ensuite l'échantillon est remis dans le solvant pour continuer son phénomène de gonflement.

III.1.1.2. Protocole expérimental

Les échantillons utilisés sont en forme de disques, dont les diamètres et l'épaisseur sont respectivement de l'ordre de 27 et 1 mm. Ces échantillons sont caractérisés par pesée à 1 g près à sec. Les pourcentages en masse (état gonflé/état sec) sont représentés

graphiquement en fonction de la nature du solvant, de la concentration en agent réticulant et de la température.

Nous avons systématiquement considéré deux échantillons séparément dans deux récipients différents, dans les mêmes conditions expérimentales pour vérifier la reproductibilité des résultats obtenus pour le gonflement. La même expérience a été répétée et la valeur moyenne des mesures a été utilisée dans l'analyse des résultats.



Figure III.1 : Dispositif expérimental de gonflement

III.2. Résultats et discussions

Les études de gonflement ont été menées pour étudier la dépendance du comportement du gonflement du réseau réticulé isotrope de PABu avec le temps. Ce gonflement, exprimé en termes de pourcentage, est donné par la relation :

$$\tau = 100 * (M_t - M_0) / M_0 \quad (\text{III.1})$$

où M_t désigne la masse de l'échantillon gonflé à un instant t, tandis que M_0 représente celle de l'échantillon initial à sec.

III.2.1. Etude de la cinétique de gonflement en fonction de la nature du solvant

La figure III.2 représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de PABu réticulé à 0.1% HDDA, à température ambiante ($T=18^{\circ}\text{C}$), dans les solvants organiques, tels le toluène, l'acétone, le cyclohexane et le méthanol.

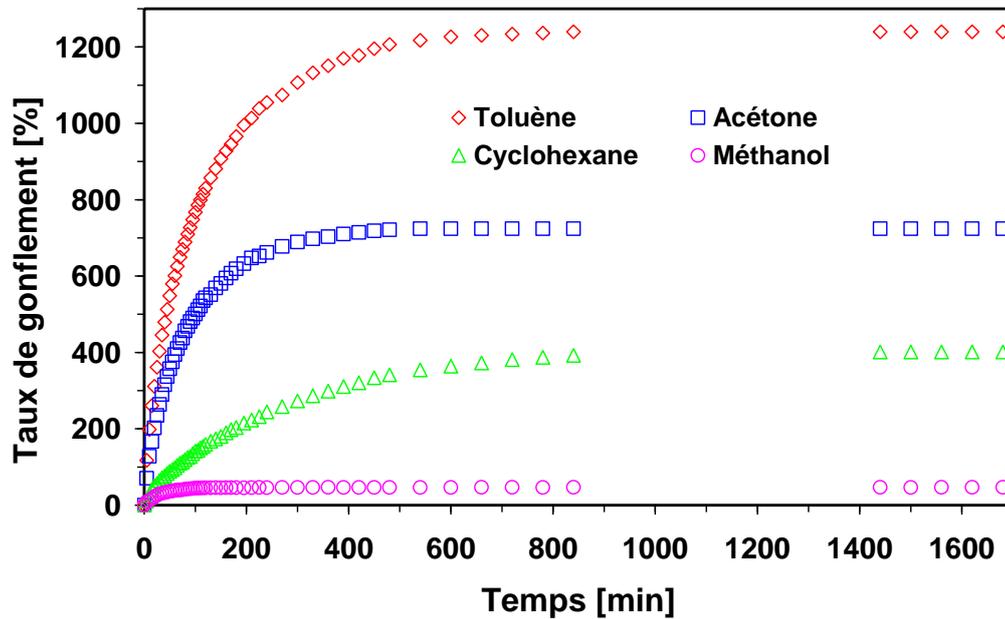


Figure III.2 : Comportement du gonflement du réseau de PABu/0.1% HDDA en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants.

Une augmentation rapide du taux de gonflement est obtenue au début de la cinétique, suivie d'un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant, indiquant une saturation du réseau. On observe clairement un gonflement important pour la courbe correspondant au réseau de PABu gonflé dans le toluène. En conséquence, ce résultat montre que le réseau de PABu réticulé à 0.1% HDDA présente une miscibilité importante avec les molécules de toluène. Ce résultat confirme la faible solubilité rapportée dans le premier chapitre. En outre, dans le cas du méthanol,¹²⁶ l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire le plateau, est rapidement atteint indiquant que ce réseau présente une faible miscibilité avec ce solvant. De même, ce résultat confirme la forte solubilité indiquée dans le premier chapitre. Les valeurs du plateau correspondant au gonflement dans le toluène, diffèrent respectivement de 515, 838 et de 1192% avec

celles de l'acétone, le cyclohexane et le méthanol. On peut ainsi noter que le toluène est un bon solvant pour le réseau PABu, tandis que le méthanol est un mauvais solvant pour ce dernier. L'acétone présente un taux de gonflement intermédiaire comparé à ceux du toluène et du cyclohexane, car la valeur de sa solubilité se situe entre celles de ces deux derniers. On peut dire que l'acétone et le cyclohexane sont des solvants moyens pour le réseau PABu. On observe que la cinétique de gonflement du cyclohexane est plus lente par rapport à celle des autres solvants et que son plateau est situé entre ceux de l'acétone et du méthanol.

Une étude comparative a été faite en utilisant le réseau de PABu réticulé à 2.5% HDDA, qui est le plus dense par rapport aux quatre échantillons étudiés, dans les mêmes conditions expérimentales que celles du réseau précédant. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.3. Le comportement du gonflement est identique à celui du premier réseau réticulé à 0.1% HDDA, c'est-à-dire le réseau le plus lâche, mais le taux de gonflement est très réduit par rapport au précédent. Le toluène est toujours considéré comme un bon solvant pour le réseau de PABu, tandis que le méthanol est un mauvais solvant pour ce dernier. L'acétone et le cyclohexane sont des solvants moyens pour ce réseau.

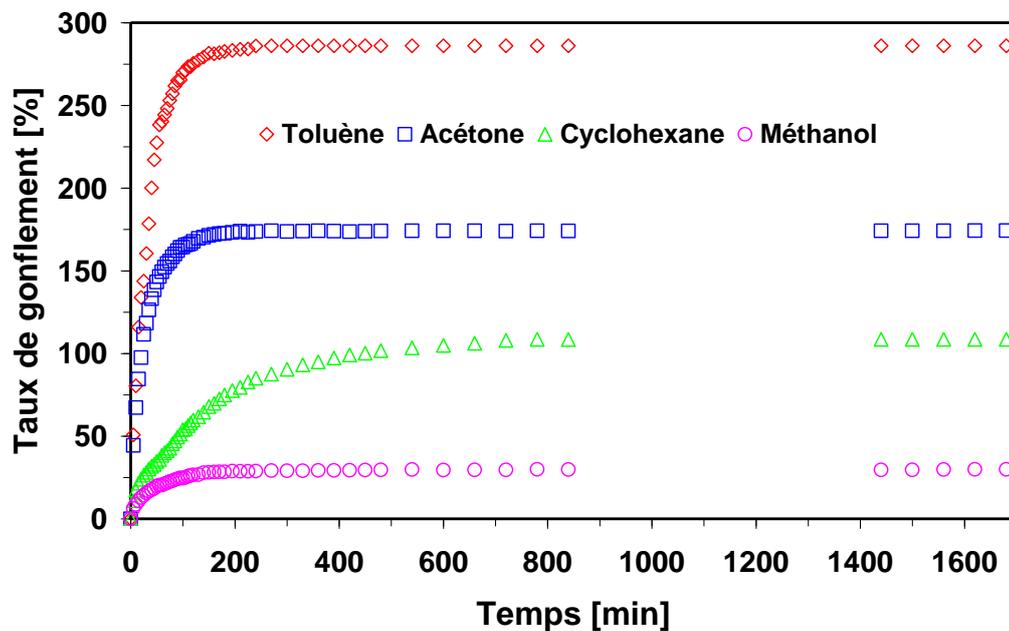


Figure III.3 : Comportement de gonflement du réseau de PABu/2.5%HDDA en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants.

Le faible taux de gonflement pour ce réseau dense était prévisible, car d'après le calcul de la solubilité, le réseau lâche présente une forte miscibilité par rapport au réseau dense. Le maximum atteint pour le toluène est de 286%, alors qu'il est de 1240% pour le réseau réticulé à 0.1% HDDA. La différence du taux de gonflement entre ces deux réseaux d'architecture différente est de 954%. Le taux de gonflement augmente donc avec la diminution de la densité de réticulation du réseau de polymère. En comparant ces deux résultats, on peut conclure que la concentration en agent réticulant HDDA et par suite l'architecture du réseau, joue un rôle important sur le taux de gonflement.

III.2.2. Etude de la cinétique de gonflement en fonction de la concentration en HDDA

Pour illustrer clairement l'influence du taux de réticulation¹²⁷ sur le comportement de la cinétique de gonflement du réseau de PABu, nous avons représenté, sur la figure III.4, les courbes expérimentales de cinétique de gonflement du réseau de PABu gonflé dans le toluène en fonction de la concentration en agent réticulant HDDA, à température ambiante ($T = 18^{\circ}\text{C}$).

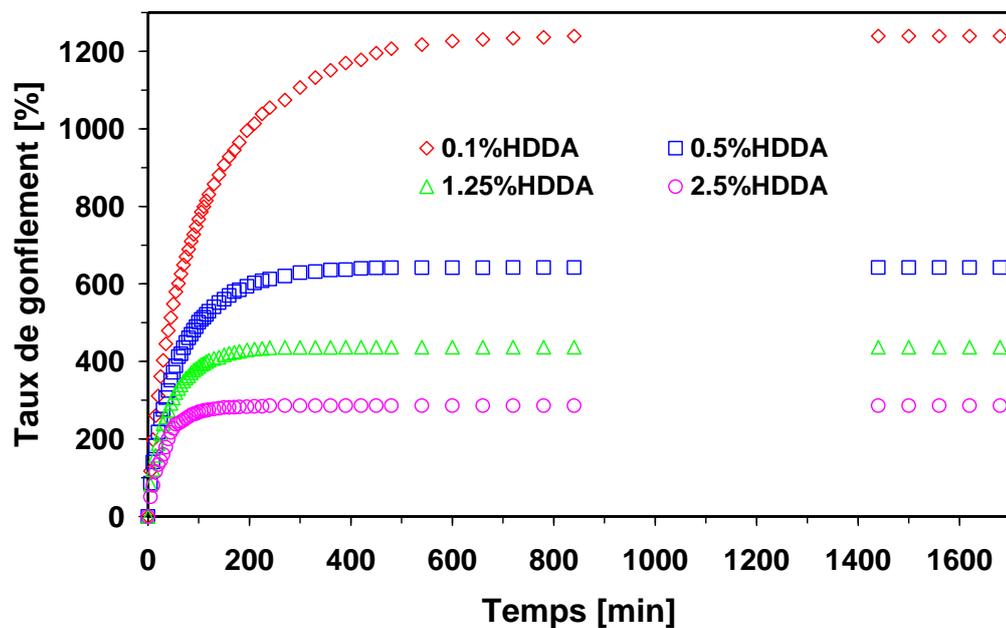


Figure III.4 : Comportement du gonflement du réseau de PABu/HDDA dans le toluène en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations.

A la lumière de cette figure, il apparaît clairement un gonflement important du système PABu/0.1% HDDA. Ce réseau, considéré comme souple, présente à cette concentration une affinité plus grande que celle des molécules de toluène en comparaison avec les autres compositions. D'autre part, le réseau PABu/2.5% HDDA est compact et rigide et son gonflement est très réduit. Les valeurs du plateau du premier réseau diffèrent respectivement de 597.32, 802.54 et 953.37% par rapport à celles des réseaux réticulés à 0.5, 1.25 et 2.5% HDDA. En outre, le taux de gonflement devient plus petit en augmentant la concentration en HDDA, ceci est dû à la mobilité des chaînes polymériques. Une concentration élevée gêne la mobilité des chaînes polymériques qui entraîne un gonflement faible.¹²⁸ Les résultats montrent clairement que la modification de la quantité d'agent réticulant HDDA (c'est-à-dire, l'architecture du réseau) dans les mélanges initiaux, influe fortement sur le comportement du gonflement du réseau de PABu. On peut conclure que le taux de gonflement varie inversement proportionnel à la densité de réticulation du réseau.

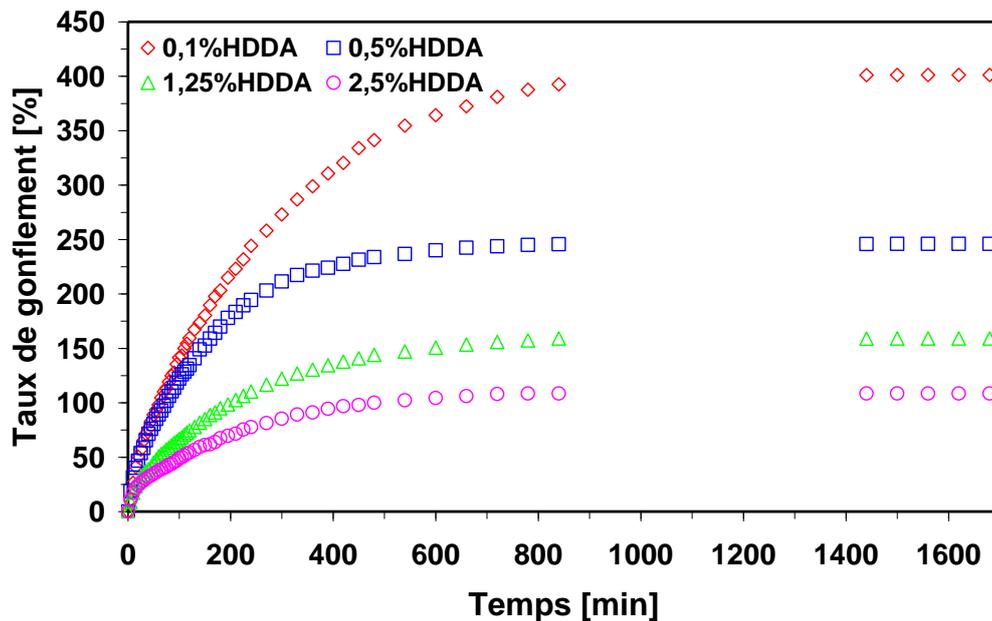


Figure II.5 : Comportement du gonflement du réseau de PABu/HDDA dans le cyclohexane en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations.

Nous avons ensuite étudié le comportement du gonflement dans le cyclohexane pour différentes concentrations, car nous avons constaté que ce dernier présente une cinétique de gonflement plus lente que celle observée dans les autres solvants. La figure

III.5 montre clairement que ce comportement est identique pour les quatre concentrations en HDDA, c'est-à-dire une cinétique plus lente pour les quatre réseaux de PABu. Les équilibres thermodynamiques sont atteints à partir d'un temps plus lent que pour ceux des trois autres solvants. Ceci s'explique par la miscibilité moyenne des molécules du cyclohexane par rapport au réseau PABu.

III.2.3. Etude de la cinétique de gonflement en fonction de la température

La figure III.6 montre l'influence de la température sur la cinétique de gonflement du système PABu/0.1% gonflé dans le toluène. Dans l'intervalle de temps $0 < t < 100$ min, on note qu'il n'y a pas de variation importante de la pente de toutes les courbes. Cependant, entre $100 < t < 500$ min, on observe une légère différence entre les valeurs des taux de gonflement. Ce dernier varie proportionnellement avec la température. Au delà de 500 min, les taux de gonflement sont quasiment égaux, et ce pour les quatre températures.

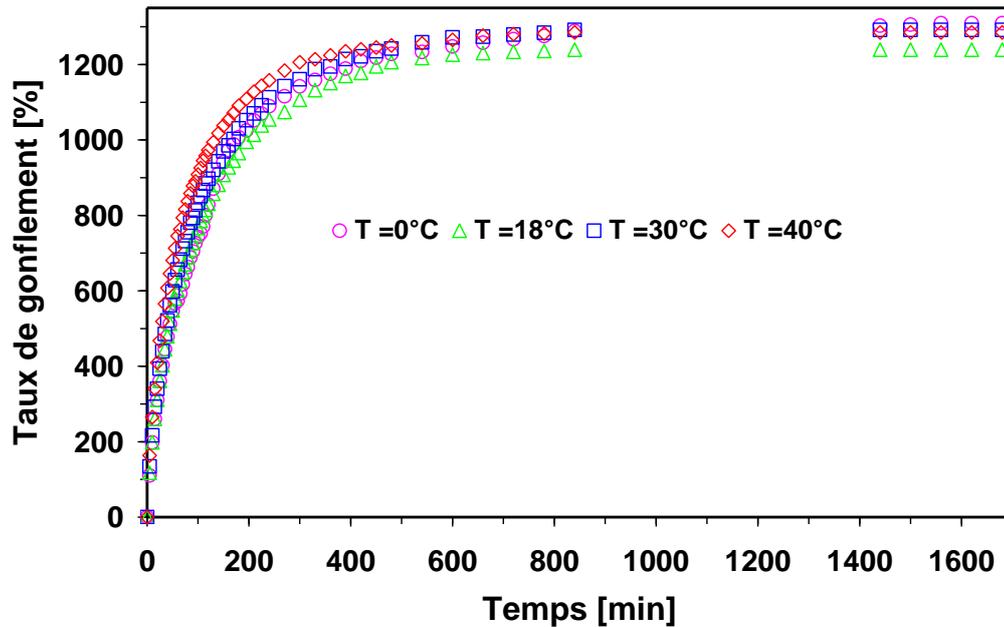


Figure III.6 : Comportement du gonflement du réseau de PABu/0.1%HDDA gonflé dans le toluène en fonction de la température.

Pour mieux observer ce phénomène, nous avons utilisé une échelle plus grande dans l'intervalle de temps $0 < t < 600$ min. La courbe, correspondant à $T = 40$ °C, présente une cinétique de gonflement légèrement plus rapide que celles des autres températures, ceci met en évidence la dépendance du gonflement avec la température (voir figure III.7).

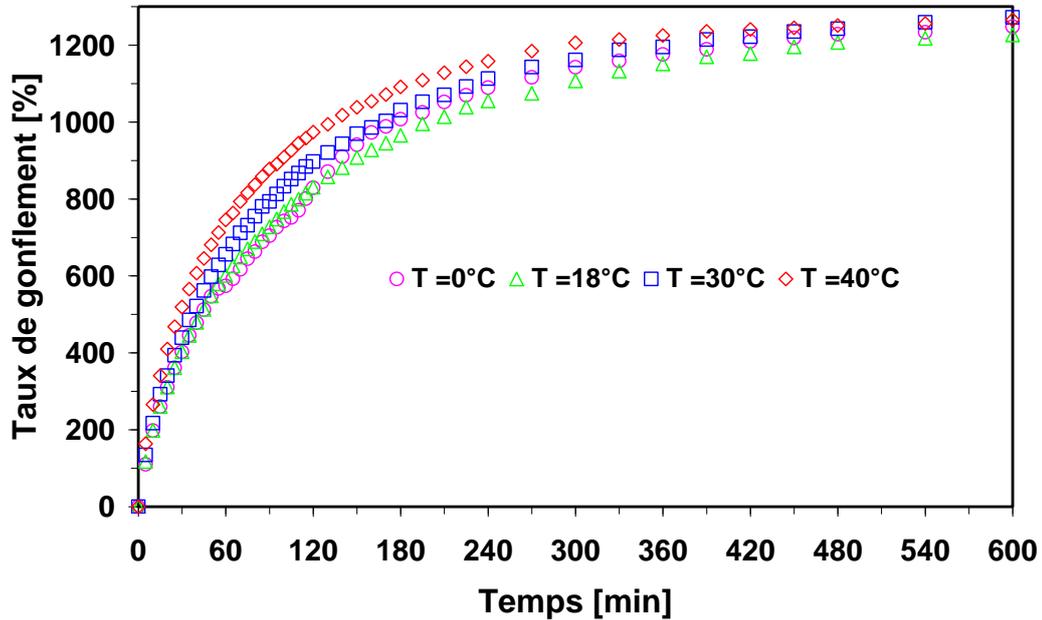


Figure III.7 : Comportement du gonflement du système de PABu/0.1%HDDA/toluène en fonction de la température dans l'intervalle de temps $0 < t < 600$ min.

Ce comportement est la conséquence directe de l'évolution de la compatibilité du système polymère/solvant avec la température, sachant que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ varie en fonction de $1/T$ indépendamment du caractère isotrope ou anisotrope du solvant.

On peut conclure que, pour une gamme de température réduite, l'effet est très faible sur la cinétique de gonflement, voire sur l'état d'équilibre thermodynamique. Pour des températures plus élevées, allant jusqu'à 100°C, il est a été démontré expérimentalement¹⁰² que le taux de gonflement à l'équilibre, du système PABu/toluène est une constante indépendante de la température.

III.2. 4. Réversibilité du phénomène de gonflement

Pour caractériser le phénomène inverse de gonflement du réseau de PABu, nous avons étudié la cinétique de gonflement et de dégonflement de ce polymère en fonction du temps.

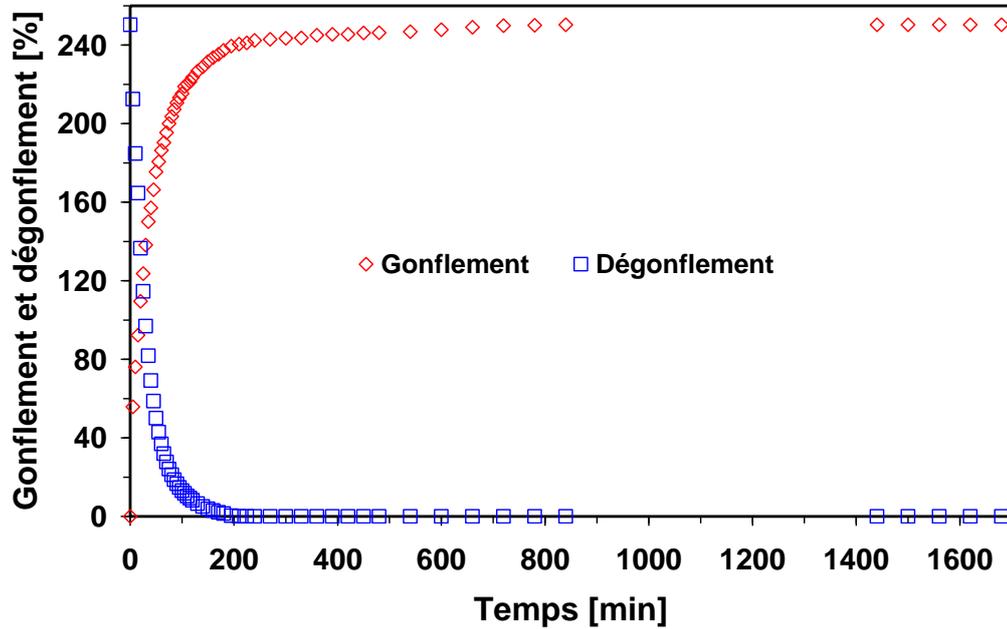


Figure III.8 : Cinétique de gonflement et de dégonflement du réseau de PABu/1.25%HDDA dans l'acétone, à température ambiante.

La figure III.8 représente les courbes de gonflement et de dégonflement du réseau de PABu/1.25%HDDA dans l'acétone à température ambiante. Il est à noter que les courbes sont quasi symétriques. On observe que la cinétique de dégonflement est plus rapide que celle du phénomène de gonflement et le plateau est rapidement atteint, en raison de la mobilité des chaînes polymériques.¹²⁶ On constate un phénomène de réversibilité¹²⁹ pour le gonflement et le dégonflement. Le réseau dégonflé atteint de nouveau son état initial après une période de 200 min.

III.3. Exploitation des résultats

La figure III.9 regroupe, sous forme d'histogrammes, les résultats du taux de gonflement maximum des quatre réseaux d'architectures différentes, gonflés dans le toluène, en fonction de la température. D'une part, le taux de gonflement correspondant au plateau est identique pour chaque température et d'autre part, ce dernier décroît en fonction de l'augmentation de l'agent réticulant. On peut donc conclure que la température n'influe pas sur l'équilibre de gonflement. En outre, le gonflement dépend étroitement de la densité de réticulation des réseaux de polymères.

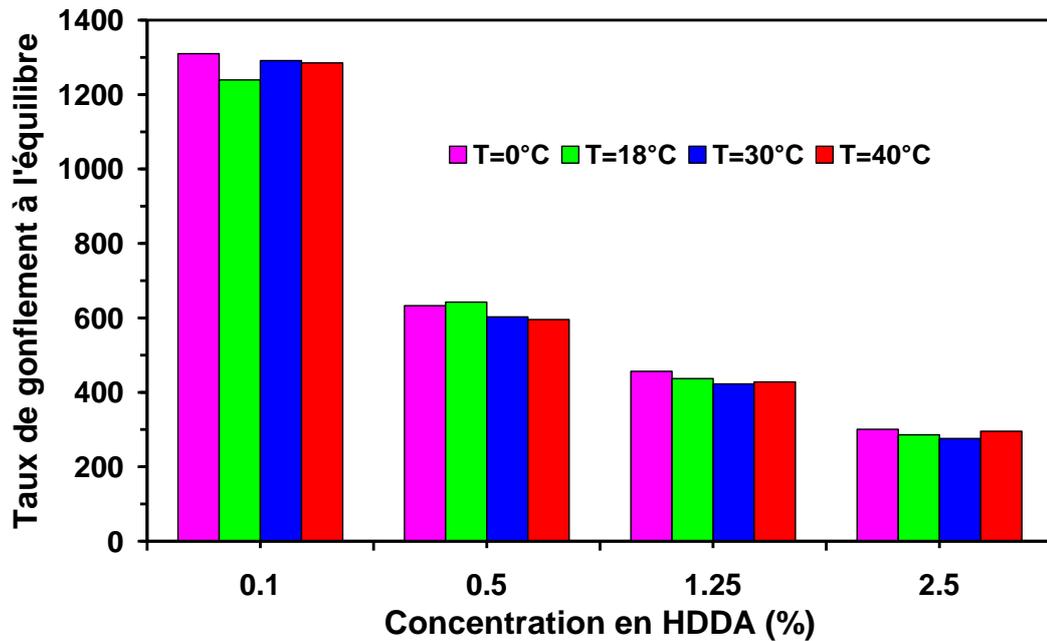


Figure III.9 : Représentation par histogrammes du taux de gonflement du système de PABu/ toluène en fonction de la densité de réticulation HDDA, pour différentes températures.

Par ailleurs, la figure III.10 illustre la variation du taux de gonflement à l'état d'équilibre du réseau de PABu dans le toluène en fonction de la concentration pour différentes températures. Chaque point de la courbe représente une valeur du plateau d'une concentration donnée à une température donnée.

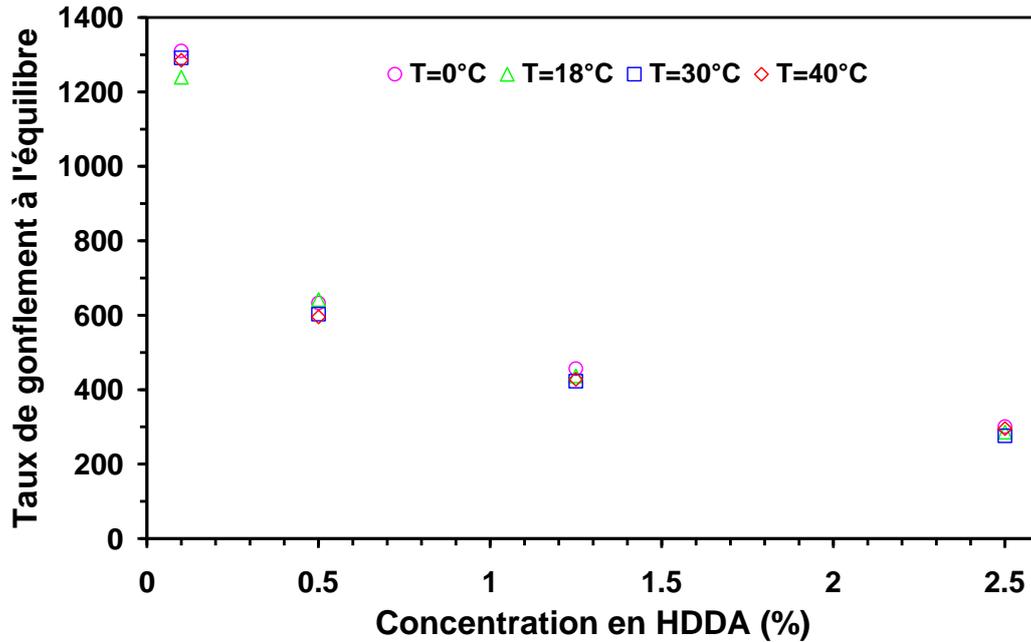


Figure III.10 : Equilibre de gonflement du système PABu/toluène en fonction de l'agent réticulant HDDA, pour différentes températures.

En parcourant la figure de la gauche vers la droite, les points expérimentaux correspondent aux concentrations de 0.1, 0.5, 1.25 et 2.5% HDDA. On observe clairement que l'effet de température est négligeable et l'augmentation de la quantité d'agent réticulant dans la solution précurseur diminue la flexibilité du réseau et par suite la quantité de solvant absorbée par le réseau. On note que le comportement de gonflement en fonction de la concentration décroît suivant une loi exponentielle.¹²⁷

Dans le cas du méthanol, la figure III.11 montre que la température influe sur le gonflement des quatre réseaux d'architectures différentes. Le réseau de PABu présente une faible miscibilité avec les molécules de méthanol. Les quatre réseaux gonflent peu et par suite, la quantité de solvant absorbée par le réseau est tellement faible par rapport à celle du toluène que, sur une échelle de pourcentage de gonflement (64% pour le méthanol devant 1240% pour le toluène), l'effet de température est bien visible. Dans le cas du réseau réticulé à 0.1% HDDA, à $T = 0^{\circ}\text{C}$, le taux de gonflement est de 30%, tandis qu'à $T = 40^{\circ}\text{C}$, il est de 64%. La différence entre ces deux valeurs est significative, quand on la compare à la valeur maximale. Ce phénomène devient moins visible lorsque le réseau devient de plus en plus dense, car il est évident que la quantité

de solvant absorbé par le réseau diminue avec l'augmentation de la densité de réticulation.

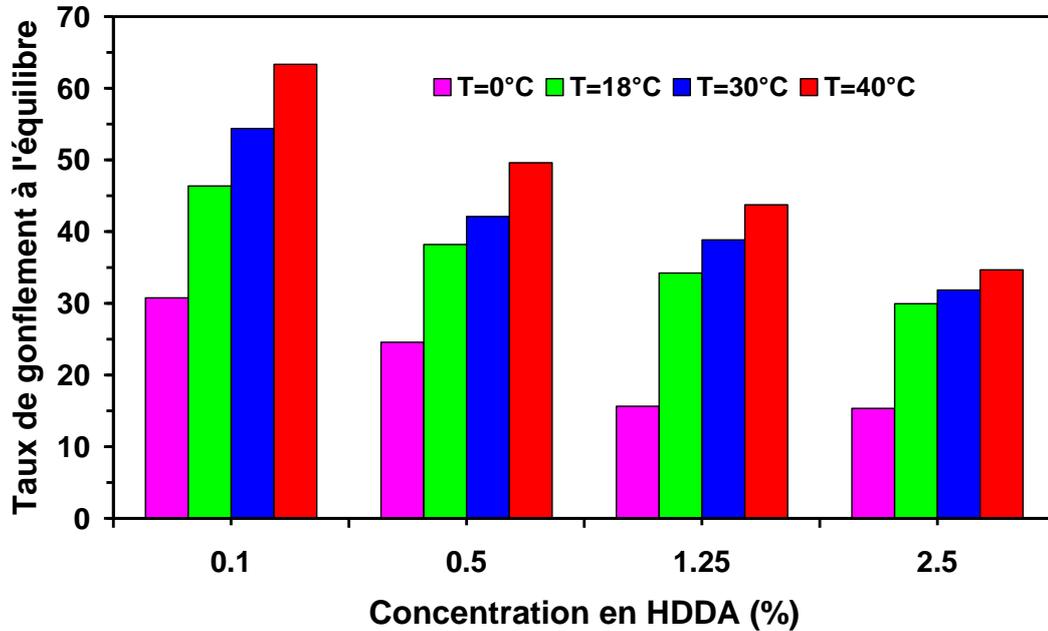


Figure III.11 : Représentation en histogrammes du taux de gonflement du système de PABu/méthanol en fonction de la densité de réticulation, pour différentes températures.

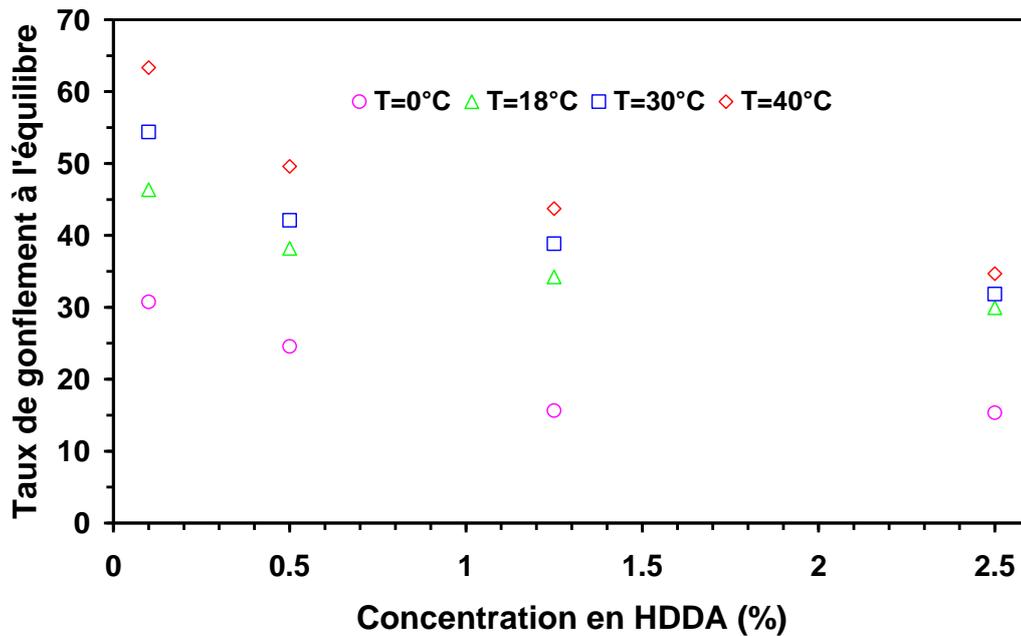


Figure III.12 : Equilibre de gonflement du système PABu/méthanol en fonction de la concentration en agent réticulant, pour différentes températures.

Comme nous venons de le voir, le méthanol est un mauvais solvant pour les quatre réseaux de polymères. Le taux de gonflement est tellement réduit par rapport à celui des autres solvants que l'effet de température est bien visible. La figure III.12 montre que l'allure exponentielle des courbes est similaire à celle observée dans le cas du toluène, mais pour une même concentration en HDDA, les équilibres thermodynamiques dépendent de la température.

La figure III.13 regroupe les résultats, sous forme d'histogrammes, du taux de gonflement en fonction de la nature du solvant et de la température. La figure illustre clairement la dépendance du taux de gonflement du réseau de PABu/0.1%HDDA avec la nature du solvant. Le toluène, qui présente un maximum de gonflement, à cause de sa miscibilité avec le réseau, est considéré comme un bon solvant pour le réseau PABu. L'acétone et le cyclohexane, dont leur taux de gonflement est plus réduit que celui du toluène, sont considérés comme des solvants moyens pour le PABu. En revanche, le méthanol, dont le taux de gonflement est très faible, se comporte comme un mauvais solvant pour le réseau PABu.

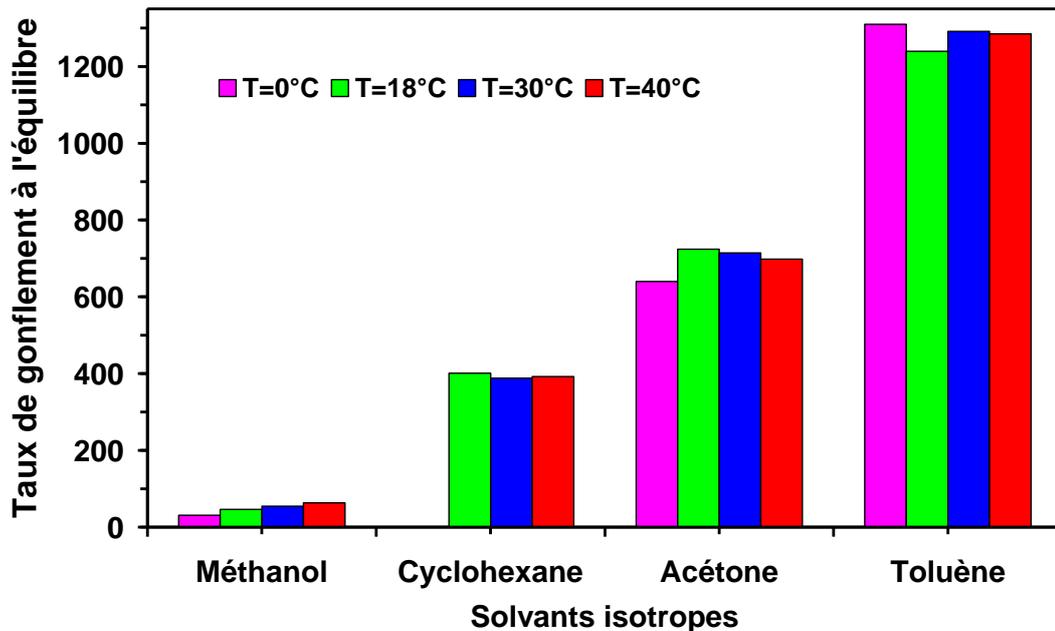


Figure III.13 : Représentation par histogrammes du comportement du gonflement du réseau de PABu/0.1% HDDA dans différents solvants en fonction de la température.

Sur une échelle de pourcentage de gonflement, de l'ordre de 1400% correspondant au toluène, celui du méthanol semble être indépendant de la température, quoiqu'on ait considéré le réseau le plus lâche. Par ailleurs, il faut souligner que le cyclohexane présente une phase cristalline à partir de 6°C.

Nous venons de quantifier les taux de gonflement unidirectionnel de quatre réseaux isotropes de PABu, pour différentes densités de réticulation, dans les quatre solvants isotropes. La figure III.14 présente l'avantage de comparer les résultats obtenus avec ces systèmes. Cette figure est une représentation tridimensionnelle sous forme d'histogrammes des taux de gonflement du réseau de PABu réticulé avec différentes concentrations en agent réticulant dans les quatre solvants, à température ambiante ($T = 18^{\circ}\text{C}$).

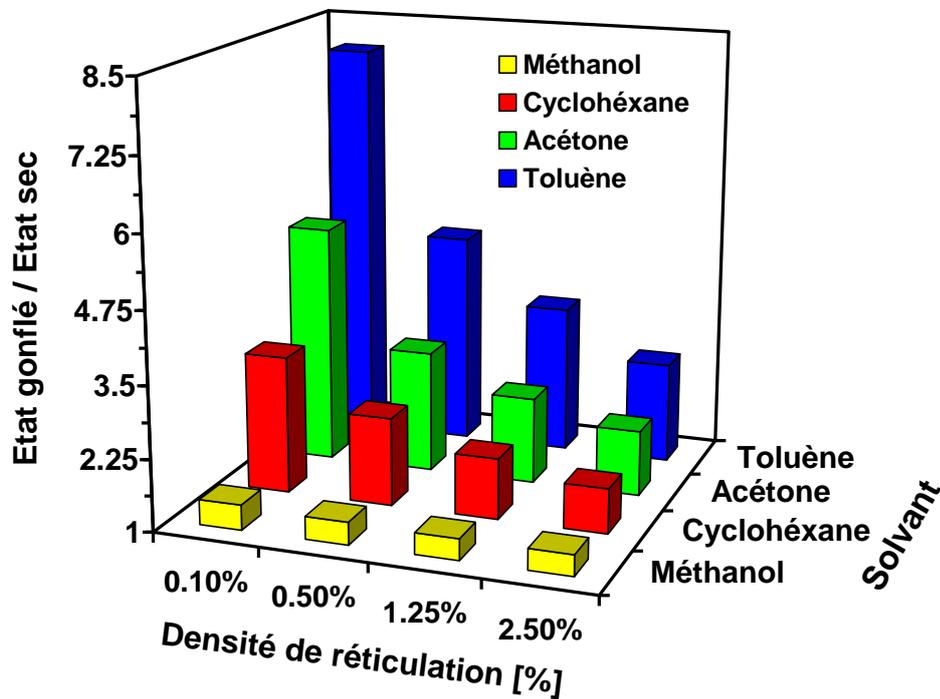


Figure III.14 : Représentation tridimensionnelle des taux de gonflements des réseaux de PABu en fonction de la concentration en HDDA, à température ambiante et pour différents solvants.

L'analyse minutieuse de la figure III.14 montre, qu'en termes de miscibilité des différents solvants dans le réseau, le système PABu/toluène présente un taux de gonflement assez élevé et, par suite une grande miscibilité. Par exemple, le taux de

gonflement en masse normalisé est égal à 8 pour le réseau réticulé à 0.1%. Pour le système PABu/méthanol, les valeurs du taux de gonflement restent toujours faibles même pour les échantillons les moins réticulés. Par exemple, le taux de gonflement en masse est de 1.4 pour le réseau réticulé à 0.1%. A la lumière de ce résultat, il apparaît que le toluène est un bon solvant, tandis que le méthanol est un mauvais solvant du PABu.

Les résultats de gonflement du système PABu/0.5% HDDA dans le toluène et le méthanol ont été comparés à ceux du réseau interpénétré¹³⁰, le PABu/0.5% HDDA-PEHA/0.5% HDDA. Ce dernier, gonflé dans le toluène, a montré un taux à l'équilibre, inférieur à ceux obtenus pour le PABu/0.5% et le PEHA/0.5% seul. En comparant ces deux systèmes, les auteurs ont pu montrer que le toluène est plus miscible dans le PABu que dans le réseau interpénétré. Par ailleurs, ce dernier, gonflé dans le méthanol, présente un plateau très réduit par rapport à celui du PABu, mais légèrement inférieur à celui du PEHA. De même, il y a lieu de souligner que le méthanol est plus miscible dans le PABu que dans le réseau interpénétré.

III.4. Diagrammes de phases expérimentaux

Les diagrammes de phases expérimentaux sont représentés dans le cas de l'équilibre thermodynamique. Chaque point de la courbe correspond aux valeurs du plateau des courbes de cinétique de gonflement.

On considère toujours le réseau flexible de PABu/0.1% HDDA gonflé dans le toluène. La figure III.4.1 illustre les variations de la température en fonction de la fraction massique du solvant définie comme suit :

$$\varphi_{\text{exp}} = \tau / (1 + \tau) \quad (\text{III.2})$$

où le taux de gonflement τ est donné par la relation :

$$\tau = \text{masse}_{\text{solvant}} / \text{masse}_{\text{polymère}} \quad (\text{III.3})$$

III.4.1. Influence de la nature du solvant

A ce stade, nous avons tenté de comparer les diagrammes de phases des deux réseaux considérés comme le plus lâche et le plus dense parmi nos échantillons modèles. Chaque courbe correspond à un maximum de gonflement (saturation du réseau). La figure III.15 montre que, dans la région gauche de chaque courbe, le réseau n'a pas encore atteint sa saturation, c'est à dire le maximum de gonflement. Dans la région droite du graphe, le réseau se trouve à son état d'équilibre thermodynamique. Cette zone correspond à l'excès de solvant.

Les diagrammes de phase du réseau PABu/0.1%HDDA, gonflé dans le toluène, l'acétone et le cyclohexane, sont représentés par des droites verticales montrant la non dépendance avec la température. Ceci s'explique du fait de l'isotropie du réseau de PABu et de la miscibilité des solvants dans ce dernier. Par ailleurs, on peut noter que le diagramme de phases du système PABu/0.1%HDDA-méthanol n'est pas linéaire, en effet, on observe une légère dépendance de la température correspondant à une faible miscibilité polymère/solvant.

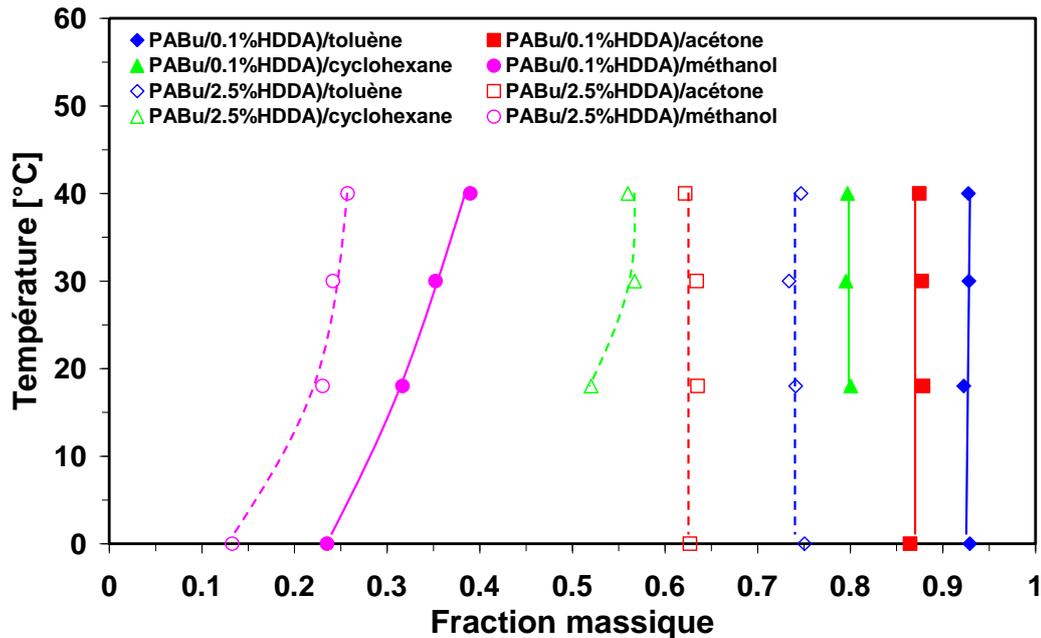


Figure III.15 : Diagrammes de phases des systèmes PABu/0.1%HDDA et PABu/2.5%HDDA.

Les courbes de gonflement du réseau de PABu/2.5% HDDA dans le toluène et l'acétone sont verticales, mais elles sont décalées vers les faibles fractions massiques en raison de la forte réticulation de ce réseau. Le diagramme de phases correspondant au cyclohexane, est une courbe non linéaire montrant une faible influence de la température sur l'équilibre thermodynamique du système réseau/solvant. On peut donc conclure, que le cyclohexane est un solvant moyen du réseau PABu/2.5% HDDA. Par ailleurs, le méthanol présente aussi une non linéarité de la courbe du fait de la faible miscibilité du système polymère/solvant. On rappelle que le cyclohexane présente une phase cristalline à partir de $T = 6 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'analyse approfondie de la figure III.15 révèle que, pour les systèmes PABu/0.1% HDDA-toluène et PABu/2.5% HDDA-toluène, les valeurs de la fraction massique sont élevées, ceci suggère que le toluène est un bon solvant du PABu. En effet, les réseaux ont déjà atteint leur limite élastique de gonflement à basse température. L'élévation de température n'augmente donc pas la miscibilité du toluène dans le PABu, car les réseaux ont déjà atteint leur limite élastique. Pour les systèmes PABu/0.1% HDDA-méthanol et PABu/2.5% HDDA-méthanol, les valeurs de la fraction massique restent toujours faibles. L'augmentation de la température augmente légèrement la miscibilité du méthanol dans le PABu, car les réseaux n'ont pas encore atteint leur limite élastique. Ceci nous amène à la conclusion selon laquelle le méthanol est un mauvais solvant du PABu.

III.4.2. Influence de la densité de réticulation

Dans ce qui suit, nous nous limiterons au gonflement des réseaux dans un bon solvant (toluène) et un mauvais solvant (méthanol). Les courbes de gonflement de la figure III.16 montrent bien l'influence de la concentration en agent réticulant HDDA et de la nature du solvant sur les diagrammes de phases. Il apparaît clairement que la densité de réticulation du réseau de polymère influe fortement sur la miscibilité du solvant dans le polymère et, par suite, sur les diagrammes de phases. Cette densité peut être décrite par le nombre d'unités monomères séparant deux points de réticulation chimique N_c .¹³¹ L'augmentation de la composition en HDDA dans le mélange initial conduit à une

diminution substantielle de N_c et, par suite à un changement du diagramme de phases polymère/solvant. Par conséquent, tous les systèmes à forte réticulation, c'est-à-dire les réseaux PABu/2.5%HDDA, montrent une miscibilité réduite comparée aux polymères faiblement réticulés, tel le PABu/0.1%HDDA.

En termes de miscibilité, les résultats de la solubilité obtenus dans le premier chapitre montrent qu'une augmentation de la réticulation du réseau PABu entraîne une diminution de la miscibilité du solvant dans le polymère. En effet, les courbes de gonflement du réseau PABu se situent successivement de la gauche vers la droite dans le sens de la diminution de la densité de réticulation et ce pour les deux réseaux. Ceci nous permet de conclure que le taux de gonflement augmente avec la diminution de la densité de réticulation du réseau PABu.

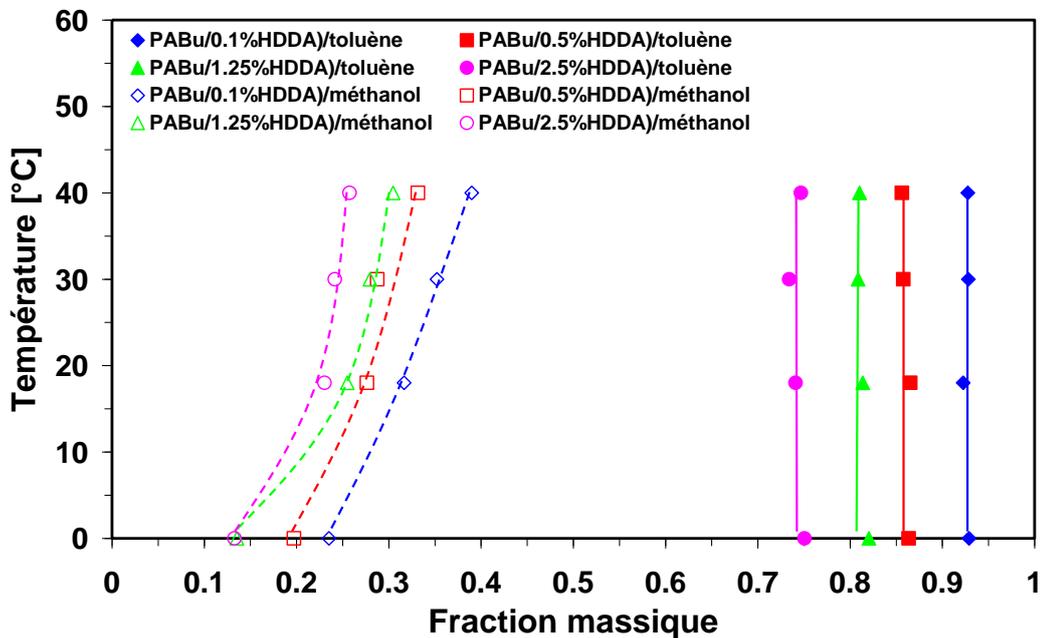


Figure III.16 : Diagrammes de phases des systèmes polymère/solvant, gonflés dans un bon et un mauvais solvant, en fonction de HDDA.

Par ailleurs, les courbes, correspondant au système PABu/méthanol pour différentes concentrations, ne sont pas linéaires, montrant ainsi une influence de la température sur le phénomène de gonflement. De plus, les quatre courbes sont décalées vers les faibles fractions massiques, indiquant que le méthanol est un mauvais solvant pour le PABu.

Nous avons ensuite étendu notre travail à l'étude des diagrammes de phases du réseau PABu gonflé dans l'acétone et le cyclohexane pour différentes concentrations en HDDA. La figure III.17 fait ressortir que les diagrammes de phases des systèmes PABu/acétone, pour différentes concentrations en agent réticulant, sont des droites verticales. On peut formuler que l'acétone est un solvant moyen pour les quatre réseaux de PABu comparé au toluène. Cependant, dans le cas du cyclohexane, il n'existe qu'une seule courbe verticale, correspondant au réseau le moins réticulé, révélant ainsi que le cyclohexane est un solvant moyen pour le PABu comparé au méthanol.

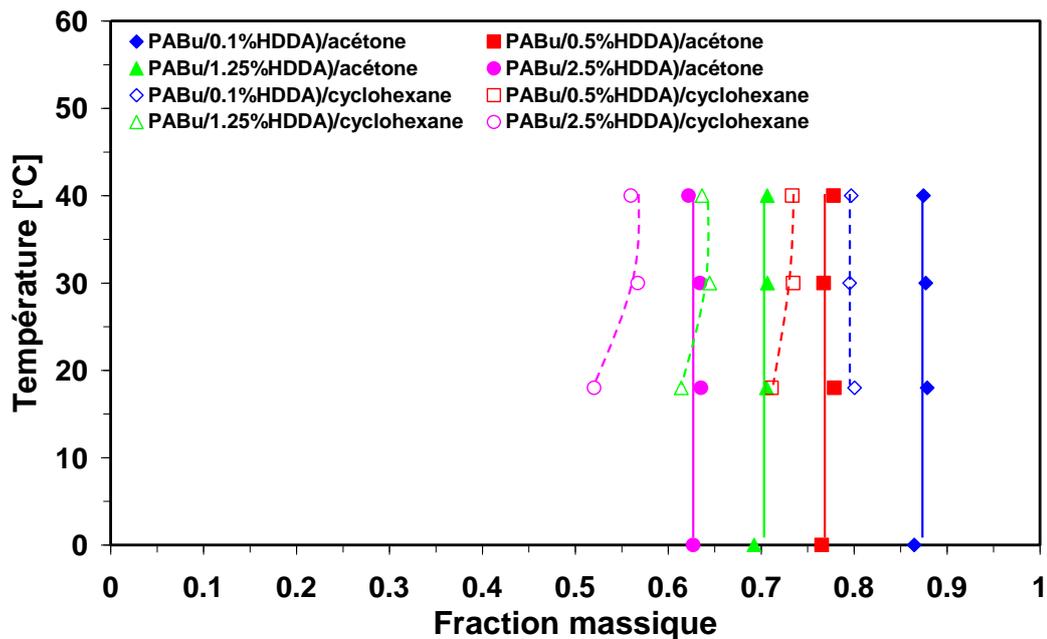


Figure III.17 : Diagrammes de phases des systèmes polymère/solvant, gonflés dans des solvants moyens, en fonction de HDDA.

III.5. Conclusions

L'analyse quantitative des taux de gonflement des réseaux étudiés montre que le toluène est un bon solvant, l'acétone et le cyclohexane sont des solvants moyens, tandis que le méthanol est un mauvais solvant pour le PABu.

D'un point de vue des interactions moléculaires, le fait que le méthanol soit un mauvais solvant du PABu peut s'expliquer par la forte cohésion des molécules de méthanol entre

elles par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. En effet, il faut avoir présent à l'esprit que le méthanol est un solvant protique polaire, qui présente un caractère acide au sens de Bronsted, c'est-à-dire qu'il est susceptible de former des liaisons hydrogène. Les chaînes de PABu étant hydrophobes « préfèrent » les solvants également hydrophobes comme le toluène, qui est un solvant apolaire et aprotique, et par conséquent chimiquement inerte. L'acétone et le cyclohexane (solvants également aprotiques et apolaires) montrent un comportement intermédiaire. L'évolution de la courbe de gonflement suit une tendance parabolique en fonction de la température et les valeurs mesurées se situent entre celles du méthanol et du toluène. On peut donc qualifier l'acétone et le cyclohexane comme des solvants de qualité moyenne du PABu.

Chapitre IV

*Equilibres de gonflement et
diagrammes de phases de gels
chimiques de polyacrylates
gonflés dans les solvants
anisotropes*

Chapitre IV

Equilibres de gonflement et diagrammes de phases de gels chimiques de polyacrylates gonflés dans les solvants anisotropes

Avant propos : Dans le précédent chapitre, nous avons étudié le comportement de la cinétique de gonflement des réseaux réticulés de PABu/HDDA dans des solvants isotopes. Pour comparer nos résultats avec d'autres systèmes, nous avons consacré ce chapitre à l'étude du comportement de la cinétique de gonflement des réseaux de PABu/HDDA et de PEHA/HDDA dans des solvants anisotropes, tels les cristaux liquides E7 et 5CB.

IV.1. Equilibre de gonflement d'une matrice de poly(acrylate de n-butyle) et de poly(acrylate de 2-éthylhexyl) dans des solvants anisotropes

IV.1.1. Présentation du mode opératoire

L'étude a porté sur la caractérisation des réseaux de PABu/HDDA et de PEHA/HDDA sous microscopie optique en mesurant le rapport des diamètres des échantillons gonflés et initial à sec. On considère de très petits échantillons, de l'ordre de 1mm de diamètre et une épaisseur de l'ordre de 150 μm , coupés à partir des pastilles obtenues par polymérisation radicalaire. Ces derniers sont mis dans une petite capsule contenant une goutte de cristal liquide E7. Cette capsule est placée dans une platine de chauffage et de refroidissement Linkham (THMS 600), dont la température est contrôlée par un programmateur de température (TMS 92). Cette analyse est basée sur l'observation oculaire des différentes transitions qui ont lieu lorsque l'échantillon est chauffé.

Le comportement du gonflement en terme de pourcentage de gonflement est donné par :

$$\tau' = 100 * (D_t - D_0) / D_0 \quad (\text{IV.1})$$

où D_t représente le diamètre de l'échantillon gonflé à un instant t et D_0 correspond à celui de l'échantillon initial à sec.

Les mesures des diamètres des échantillons gonflés en fonction de la température se font suivant une rampe de température de 5°C par minute. Chaque palier de température correspond à un équilibre thermodynamique. Les mesures des diamètres correspondants à une température voulue se font à l'aide d'un appareil photos. Les résultats sont ensuite traités par un logiciel qui permet de calculer le diamètre moyen de l'échantillon.

IV.1.2. Description du mode opératoire

Le mode opératoire consiste à réaliser des rampes de température en escalier et on prend des photos de l'échantillon à la fin de chaque palier, quand l'équilibre thermodynamique est atteint. Cette technique est très souvent utilisée dans la littérature.^{132, 133} Les dimensions caractéristiques du gel (figure IV.1) sont calculées à l'aide d'un logiciel. Les quatre dimensions correspondent aux diamètres du gel suivant quatre directions. On mesure d'abord ces dimensions pour le réseau de polymère pur, non gonflé (figure IV.1.a), puis ensuite aux différentes températures pour les gels (figure IV.1.b). On définit ensuite la valeur λ qui est la moyenne des quatre rapports des dimensions dans l'état gonflé sur celles dans l'état initial. La valeur λ que l'on mesure représente donc le taux de gonflement unidirectionnel, qui est en fait la racine cubique du taux de gonflement.

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{1}{4} \times (\lambda_a + \lambda_b + \lambda_c + \lambda_d) \quad (IV.2)$$

d'où

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{1}{4} \times \left(\frac{a_1}{a_0} + \frac{b_1}{b_0} + \frac{c_1}{c_0} + \frac{d_1}{d_0} \right) \quad (IV.3)$$

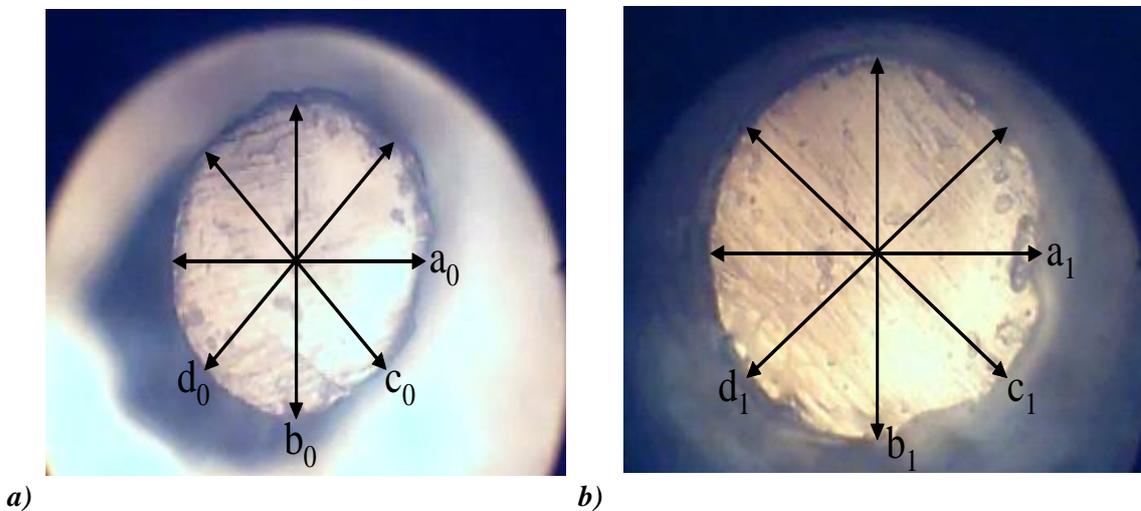


Figure IV.1 : Photos d'un échantillon de PABu à l'état sec a) (état initial) et à l'état d'équilibre thermodynamique b) (état gonflé).

Le taux de gonflement est identique suivant les trois directions de l'espace, c'est-à-dire que l'échantillon gonfle de la même façon dans toutes les directions du fait de l'isotropie du réseau de polymère, $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z$ (figure IV.1). Les courbes de gonflement ont été obtenues en soumettant aux échantillons des rampes de température en escalier (en montée). Pour chaque système, plusieurs échantillons ont été systématiquement mesurés et les courbes présentées dans la suite de ce chapitre représentent en fait la moyenne de résultats obtenus sur plusieurs échantillons différents (trois au minimum) préparés et analysés dans les mêmes conditions. La figure IV.2 illustre les photos des échantillons de PABu gonflés dans le cristal liquide E7, à différentes températures.

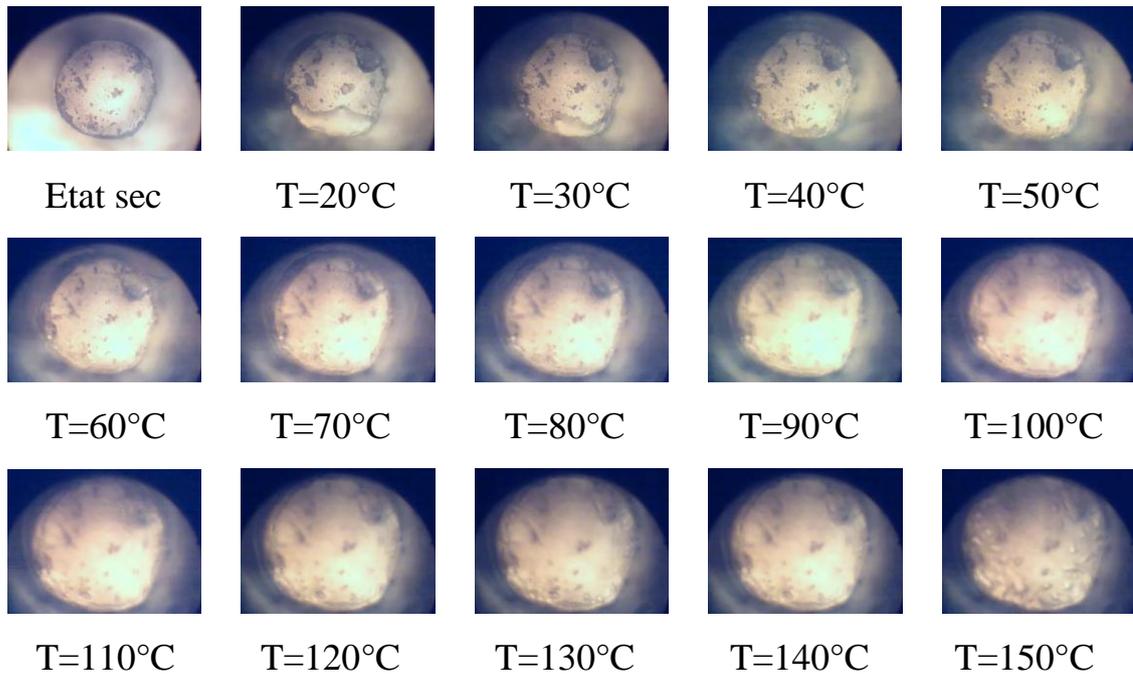


Figure IV.2 : Photos de cinétique de gonflement à l'équilibre, du système PABu/E7, en fonction de la température.

Chaque photo représente un état d'équilibre pour une température donnée. On constate que pour une température inférieure à 61°C, qui représente la température nématique-isotrope du CL E7, l'échantillon gonfle très peu. Au delà de cette température, le gonflement devient important.

IV.2. Etude du système PABu/HDDA-E7

IV.2.1. Influence de la densité de réticulation

Nous avons commencé notre travail par l'étude des systèmes PABu/HDDA-E7 dans la gamme de température comprise entre 20 et 160°C. Notre choix a été porté sur un réseau flexible, réticulé à 0.5% HDDA, un deuxième moins flexible (1.25% HDDA) et enfin un dernier rigide (2.5% HDDA). Les résultats expérimentaux du taux de gonflement à l'équilibre, en fonction de la température, sont représentés par des courbes croissantes qui tendent vers un plateau. La figure IV.3 montre clairement que le taux de gonflement augmente avec la diminution de la concentration en agent réticulant HDDA dans le réseau. Ce comportement est la conséquence directe de l'évolution de la compatibilité de polymère/solvant avec la température connaissant que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ varie en fonction de $1/T$ indépendamment du caractère isotrope ou anisotrope des molécules de solvant.

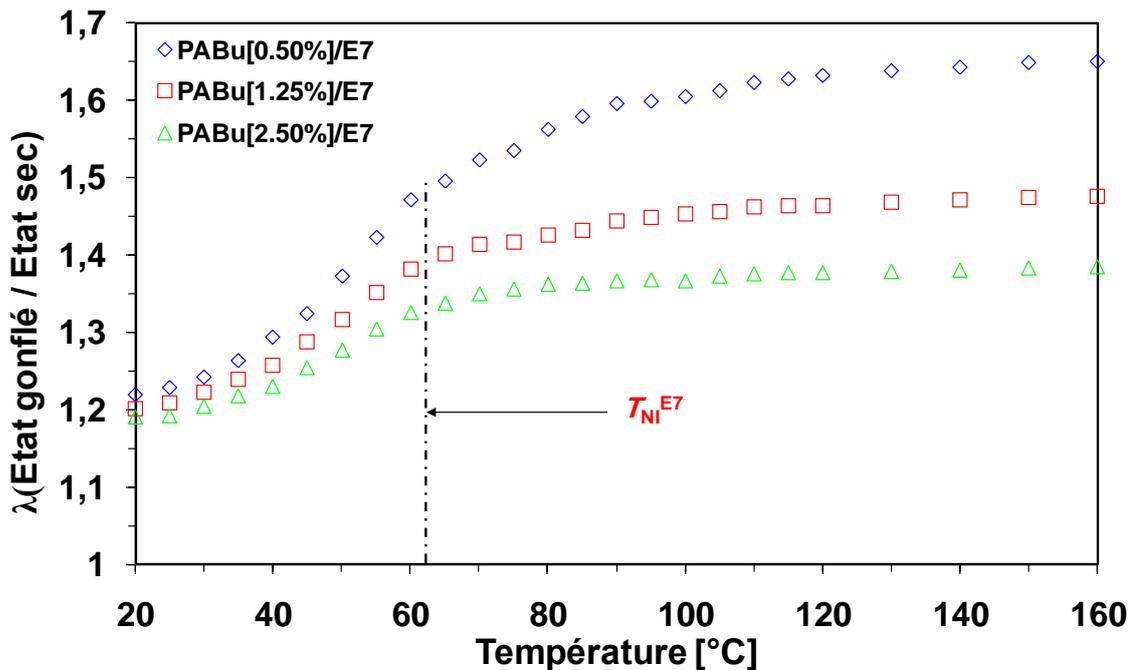


Figure IV.3 : Comportement de gonflement des systèmes PABu/HDDA-E7 en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures.

La température de transition nématique-isotrope $T_{NI}^{E7} = 61^{\circ}\text{C}$ est représentée sur ce graphe par un trait vertical en pointillé. Les courbes présentent une inflexion à cette température, ainsi le cristal liquide qui était dans sa phase nématique, devient isotrope. Il est intéressant de constater qu'en dessous de T_{NI}^{E7} , le taux de gonflement est assez faible (de l'ordre de 0.02 à 5°C quelque soit la réticulation). Ce qui signifie que le E7 nématique est un mauvais solvant du PABu. La miscibilité du E7 nématique dans le réseau de PABu est comparable à celle du méthanol dans ce même réseau. Lorsqu'on augmente progressivement la température, en s'approchant de la T_{NI} du solvant, le taux de gonflement augmente lentement.

Dans la zone de température qui entoure T_{NI}^{E7} , la taille du gel augmente rapidement. Après cette brusque augmentation du taux de gonflement autour de la T_{NI}^{E7} du solvant, le gonflement atteint ensuite une valeur plateau, à environ 80°C , pour les réseaux réticulés à 1.25 et 2.5% HDDA et de 110°C pour 0.5% HDDA. Pour les faibles réticulations, on observe une augmentation rapide du gonflement du réseau autour de la T_{NI}^{E7} et beaucoup moins marquée que pour les gels fortement réticulés. Cette valeur nous suggère que le E7 isotrope est un solvant de qualité moyenne pour le PABu. Le E7 dans sa phase isotrope est donc un meilleur solvant que le E7 dans sa phase nématique, mais n'est pas un bon solvant, comme peut l'être par exemple le toluène. La miscibilité du E7 isotrope dans le réseau PABu/0.5% réticulé est de même ordre que celle du cyclohexane.

Les résultats de gonflement du système PABu dans le E7, ont été comparés avec ceux obtenus pour le système PABu/5CB. R. Vendamme et al¹³⁴ ont montré que dans la zone (I+i) des deux systèmes, le taux de gonflement du PABu augmente lentement dans le E7 que dans le 5CB. Par contre, dans la zone (I+n), l'évolution des deux courbes est similaire quelque soit le CL, mais les valeurs du plateau correspondant au 5CB sont supérieures à celles du E7.

IV.3. Etude du système PEHA/HDDA-E7

IV.3.1. Influence de la densité de réticulation

Dans le but de confirmer les premières observations obtenues avec le système PABu/E7, nous avons étendu l'étude à d'autres systèmes de type réseau isotrope/E7. Pour cela nous avons choisi de caractériser le système PEHA/E7 dans les mêmes conditions expérimentales. Le comportement de la cinétique de gonflement confirme les premières observations qui ont été réalisées avec le réseau PABu.

En effet, la figure IV.4 montre deux régimes de gonflements bien distincts. Si la température est inférieure à la T_{NI}^{E7} , le CL est un mauvais solvant pour la matrice de PEHA. En revanche, si la température est supérieure à la T_{NI}^{E7} , la miscibilité du solvant dans le polymère augmente de façon significative, le CL est alors un solvant de qualité moyenne pour le polymère. La variation du volume du gel autour de la transition nématique-isotrope du solvant est également contrôlée par la densité de réticulation du réseau.

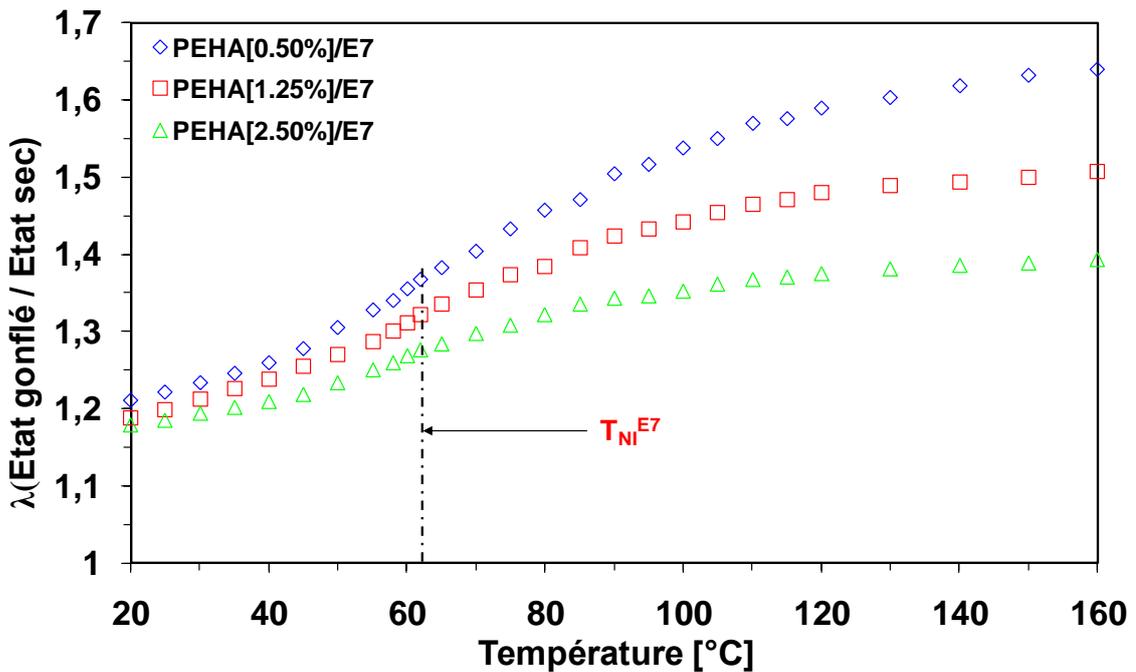


Figure IV.4 : Comportement du gonflement des systèmes PEHA/HDDA-E7 en fonction de la température et de la densité de réticulation.

IV.4. Comparaison des deux systèmes modèles

La figure IV.5 illustre les courbes de gonflement des systèmes PABu/0.5%HDDA-E7 et PEHA/HDDA-E7. Autour de la température de transition nématique-isotrope T_{NI}^{E7} , on observe un taux de gonflement plus important du premier système que celui du second. Ceci est dû à l'écart important des paramètres de solubilité des deux réseaux par rapport au CL. Par conséquent, la miscibilité du CL dans le PABu est supérieure à celle dans le PEHA.

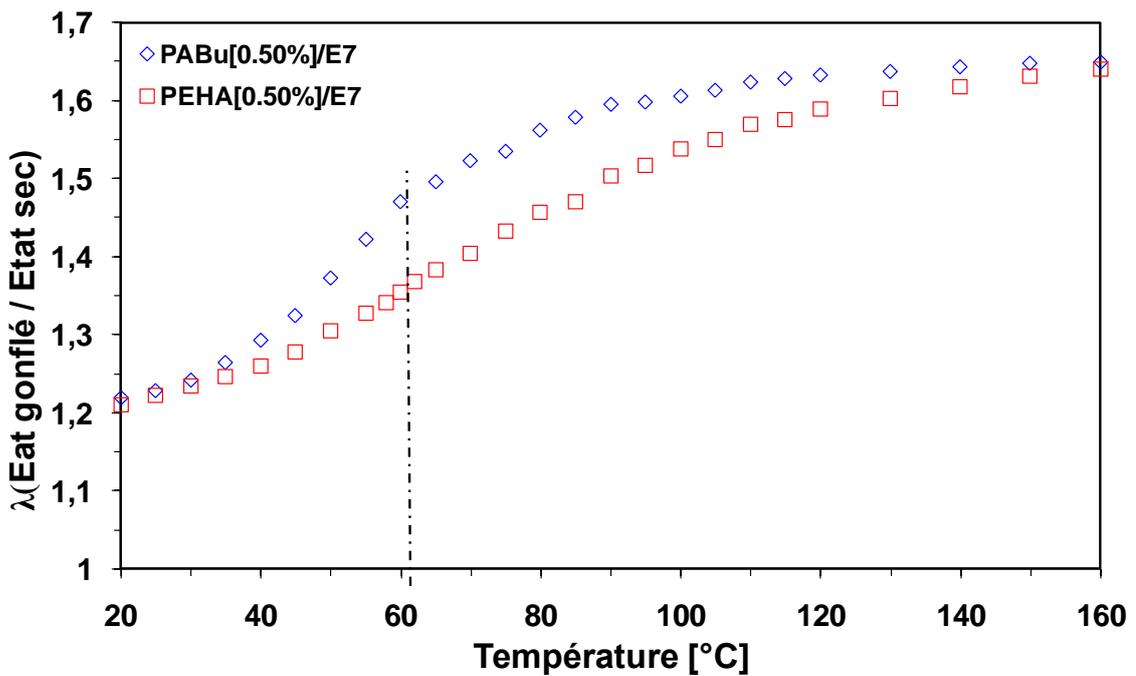


Figure IV.5 : Comportement du gonflement des systèmes PABu/0.5%HDDA-E7 et PEHA/0.5%HDDA/E7 en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures.

Par ailleurs, on note qu'à $T = 160^\circ\text{C}$, le PEHA n'a pas encore atteint son maximum de gonflement, alors que le PABu est déjà à son état d'équilibre. Cette étude montre que la cinétique de gonflement du système PEHA/E7, en fonction de la température, est plus lente que celle du PABu/E7 et que le plateau du premier système est atteint pour des températures plus élevées que pour celles du second.

K. Boudraa et al¹³⁵ ont fait une étude de la cinétique de gonflement des deux systèmes précédents dans le CL E7, à température ambiante ($T = 25^{\circ}\text{C}$). Ils ont trouvé une meilleure compatibilité du CL E7, dans sa phase nématique, avec le PABu qu'avec le PEHA. Ils ont montré que la cinétique de gonflement du PABu est plus rapide que celle du PEHA et que les valeurs du plateau du premier système sont supérieures à celles du second. Par ailleurs, ils ont trouvé que le taux de gonflement à l'équilibre du réseau interpénétré PABu/0.5%HDDA-PEHA/0.5%HDDA, est compris entre celui des réseaux de PABu et de PEHA considérés seuls.

D'autre part, les courbes de gonflement correspondant aux réseaux les plus denses montrent que les taux de gonflement des systèmes PABu/HDDA-E7 sont toujours plus importants que ceux du système PEHA/HDDA-E7 autour de la température de transition $T_{\text{NI}}^{\text{E7}}$. En outre, la figure IV.6 montre que l'écart du taux de gonflement entre ces deux systèmes devient moins important lorsque la concentration en agent réticulant augmente. La figure illustre clairement que quelque soit le réseau considéré, l'augmentation du taux de gonflement se fait toujours au niveau de la température de transition du solvant. Dans la phase nématique du CL, le taux de gonflement des deux gels de polymères est faible, mais le réseau de PABu gonfle plus que le PEHA autour de la température de transition du CL.

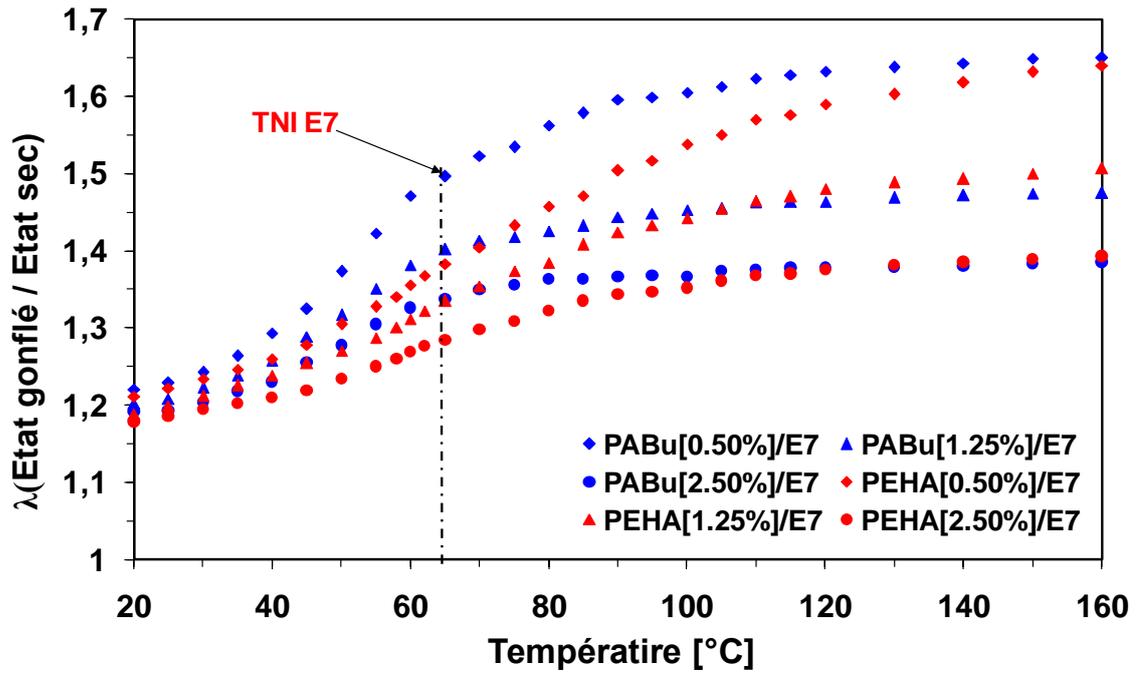


Figure IV.6 : Comportement du gonflement des systèmes de PABu/HDDA-E7 et PEHA/HDDA-E7 en fonction de la température.

Dans la phase isotrope du CL, la figure IV.6 montre clairement qu'autour de la température de transition du CL, le réseau de PABu présente un gonflement plus important que celui du réseau de PEHA. A la température de 120°C, le taux de gonflement du PABu atteint un plateau, alors que celui du PEHA augmente toujours.

Dans le cas des réseaux de PABu et de PEHA réticulés à 1.25%, la figure IV.6 montre que dans la phase nématique du CL, le gonflement des deux gels est faible. Autour de la température de transition du CL, le taux de gonflement du réseau de PABu dépasse légèrement celui de PEHA. A la température de 90°C, le taux de gonflement du PABu atteint un plateau, alors que celui du PEHA augmente toujours. Les courbes des deux systèmes réticulés à 2.5% HDDA se croisent à la température de 70°C. On peut dire que quelque soit l'architecture des réseaux étudiés, le plateau du PABu est atteint plus vite que celui du PEHA. D'autre part, autour de la température de transition du CL, le taux de gonflement du PABu est plus important que celui du PEHA. Ceci explique que le CL est plus miscible dans le premier réseau que dans le second autour de cette température. Donc le cristal liquide E7 est un meilleur solvant pour le réseau PABu/HDDA.

IV.5. Etude de la cinétique de gonflement du système PABu/HDDA-CL

IV.5.1. Influence de la nature du solvant

Dans le but d'étendre nos résultats de gonflement des réseaux de polymères dans des CLs, nous avons étudié le comportement de la cinétique de gonflement du réseau de PABu dans les solvants nématiques E7 et 5CB.

La figure IV.7 illustre les courbes de cinétique de gonflement du système PABu/0.5%HDDA-E7 en fonction de la température. Le comportement de gonflement de ce réseau dans un CL nématique est identique à celui d'un solvant standard. Aux températures 30, 40 et 65°C, les plateaux sont atteints au bout de 5 heures, pour des taux de gonflement de 50.4%. Par ailleurs, pour $T = 25^\circ\text{C}$, le plateau est atteint au bout de 24 heures pour une valeur de 22.4%. Ces valeurs sont très faibles par rapport à celles du

solvant isotrope toluène. Donc le CL E7 est un solvant moyen pour le réseau PABu par rapport au toluène.

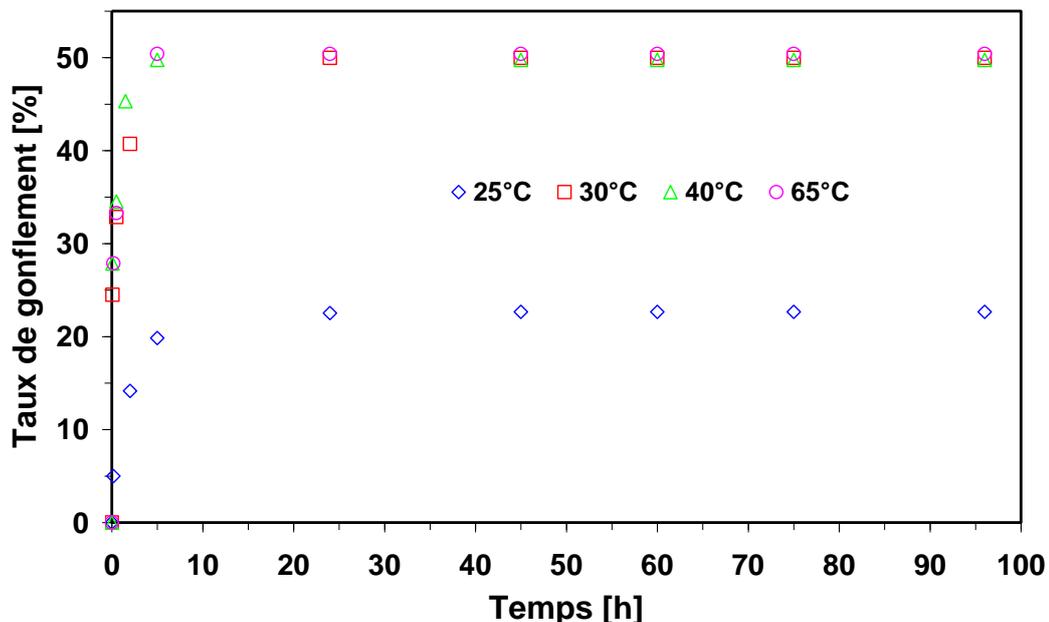


Figure IV.7 : Cinétique de gonflement du système PABu/0.5%HDDA-E7 en fonction de la température.

Dans la figure IV.8, nous avons représenté les courbes de cinétique de gonflement du réseau de PABu dans le CL 5CB. On constate qu'il existe un faible effet de température sur les équilibres des gonflements. Lorsque la température augmente, il apparaît une légère augmentation du taux de gonflement. En outre, les valeurs des plateaux du système PABu/5CB sont légèrement importantes que celles du système PABu/E7. Ceci est dû à l'écart, légèrement supérieur, entre les valeurs des paramètres de solubilité PABu/E7 et celui de PABu/5CB. Le 5CB est plus miscible dans le PABu que le E7. Donc le 5CB est un meilleur solvant pour le réseau PABu que le E7.

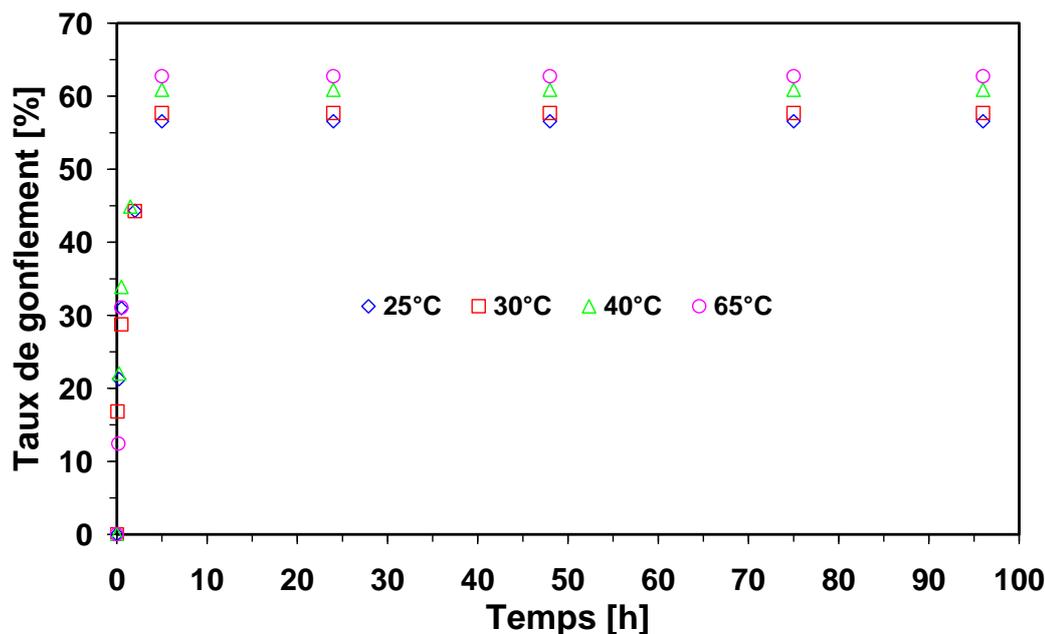


Figure IV.8 : Cinétique de gonflement du système PABu/0.5%HDDA-5CB en fonction de la température.

IV.5.2. Influence de la densité de réticulation

Pour compléter nos résultats de gonflement, nous avons choisi d'étudier un réseau plus dense. Pour cela, le réseau de PABu réticulé à 5% a été caractérisé dans les mêmes conditions expérimentales que les précédentes. La figure IV.9 montre clairement que le taux de gonflement est proportionnel à la température et inversement proportionnel à la densité de réticulation en HDDA. Ce résultat est comparable à celui du méthanol, où la température influe sur le gonflement. Le maximum de gonflement, à la température de 65°C, est seulement de 29%, alors qu'il est de 50.4% pour le réseau réticulé à 0.5%. On voit clairement que l'effet de la densité de réticulation influe fortement sur le gonflement, malgré que les deux réseaux gonflent peu par rapport au résultat obtenu par le toluène. Ceci s'explique du fait de l'augmentation de l'écart entre les paramètres de solubilité avec l'augmentation de la réticulation du réseau de PABu. On conclue que le E7 est un meilleur solvant du PABu/0.5% que du PABu/5%.

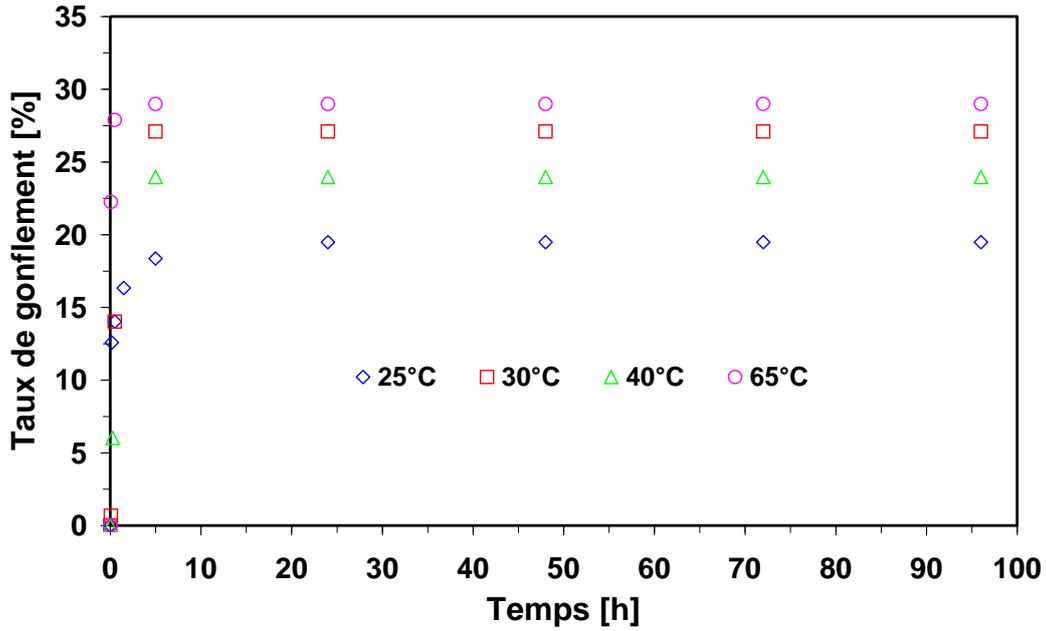


Figure IV.9 : Cinétique de gonflement du système PABu/5%HDDA-E7 en fonction de la température.

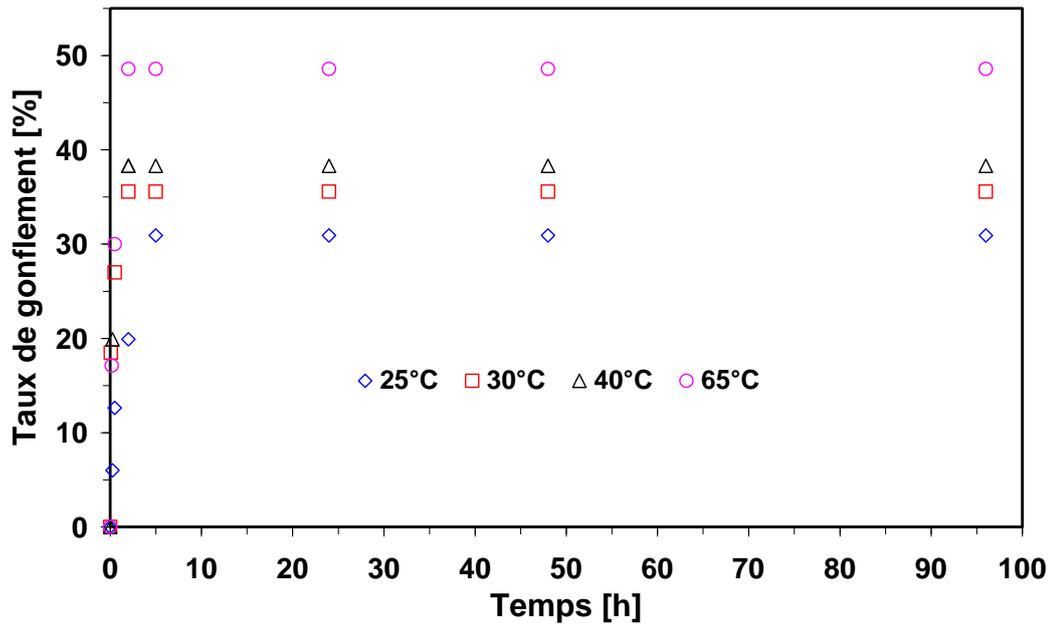


Figure IV.10 : Cinétique de gonflement du système PABu/5%HDDA-5CB en fonction de la température.

Les réseaux denses se comportent de la même manière dans les deux cristaux liquides E7 et 5CB. On observe sur la figure IV.10, une augmentation des taux de gonflement avec la température et une diminution de ce dernier avec l'augmentation de la densité de

réticulation. A la température de 65°C, les valeurs des plateaux des réseaux réticulés à 5% sont de 29 et 49%, gonflés respectivement dans le 5CB et le E7. On peut conclure que le 5CB est un meilleur solvant pour le réseau PABu que le E7.

IV.5.3 Comparaison des résultats de gonflement dans un solvant isotrope et anisotrope

Une étude comparative a été faite avec des solvants organiques tels que le toluène et le méthanol, pour situer le cristal liquide avec ces derniers. Les mêmes conditions expérimentales ont été adoptées dans le cas des deux types de solvants. C'est-à-dire qu'une analyse par microscopie optique a été utilisée pour les deux solvants, contrairement à l'étude du gonflement dans les solvants isotropes cités au chapitre III, où la caractérisation par masse a été employée.

Nous avons choisis le cristal liquide 5CB, car il présente une meilleure compatibilité avec le réseau PABu que le E7. La figure IV.11 montre que le 5CB se situe entre le toluène (bon solvant) et le méthanol (mauvais solvant). En outre, la cinétique de gonflement du système PABu/5CB est plus lente, comparée aux autres systèmes. Le 5CB est donc un solvant moyen pour le PABu et peut être comparé au cyclohexane.

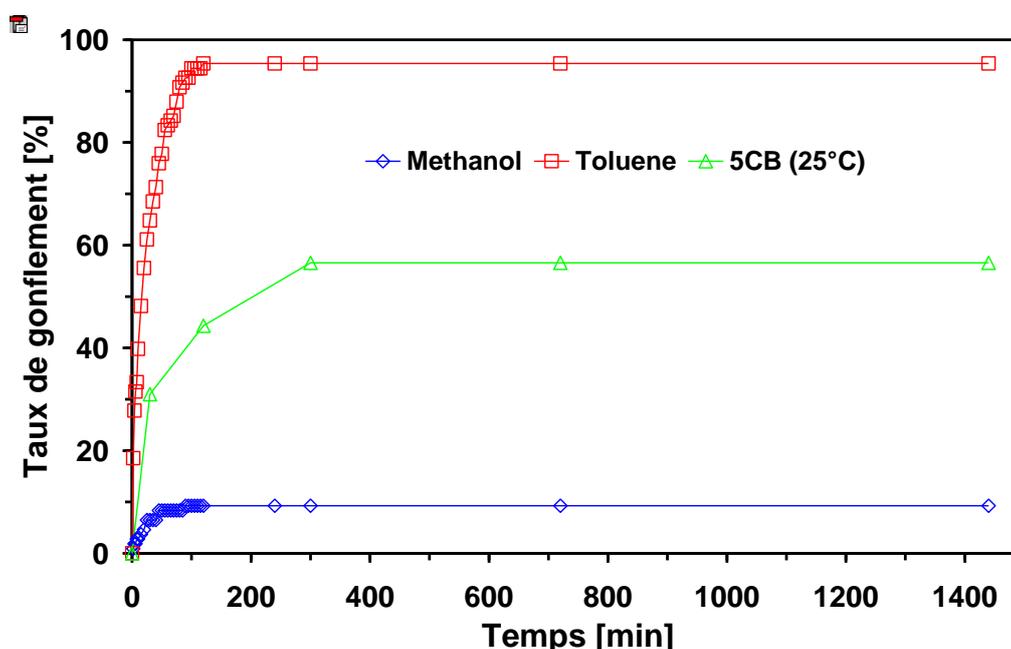


Figure IV.11 : Comportement du gonflement des systèmes de PABu/HDDA dans les solvants isotropes et anisotropes.

IV.6. Détermination des diagrammes de phases expérimentaux

IV.6.1. Principe d'additivité des volumes dans le gel

Pour obtenir les diagrammes de phases « concentration-température » expérimentaux, il nous faut calculer la fraction volumique de solvant dans le gel en fonction de la température. Pour réaliser cela, nous nous sommes basé sur deux hypothèses simplificatrices, qui stipulent d'une part, que le gel est un système incompressible et d'autre part qu'il y a additivité des volumes dans le gel.⁶⁴ Elles nous amènent à la relation :

$$\phi_{Solvant} = 1 - \phi_{Réseau} = 1 - (1/\lambda^3) \quad (IV.4)$$

avec $\lambda^3 = Q_V$ (IV.5)

Dans cette relation, $\phi_{Solvant}$ et $\phi_{Réseau}$ représentent respectivement la fraction volumique de solvant et celle du réseau de polymère dans le gel. La fraction volumique de polymère dans le gel est obtenue en calculant l'inverse du taux de gonflement en volume, donc $\phi_{Réseau} = 1/Q_V = 1/\lambda^3$ (où Q_V est le taux de gonflement en volume et $\lambda = Q_V^{1/3}$ est le taux de gonflement unidirectionnel du gel). Grâce à ces considérations, nous pouvons aisément déterminer les courbes de coexistence de diagrammes de phases à partir des courbes de gonflement.

IV.6.2. Diagramme de phases d'un réseau isotrope dans un solvant nématique

IV.6.2.1. Description d'un diagramme de phases caractéristique

Dans ce type de système, le solvant n'est plus uniquement isotrope mais possède également une phase nématique dans une certaine gamme de température. Le diagramme de phases caractéristique de ce type de gel formé à partir d'un réseau isotrope et d'un solvant nématique comporte trois domaines caractéristiques. Un exemple est donné sur la figure IV.12 pour le système PABu/0.5% HDDA-E7. Le premier domaine correspond à la phase isotrope (I). Cette phase occupe la partie gauche du diagramme et s'étend sur toute la gamme de température, même en dessous de la température de transition nématique-isotrope du solvant qui correspond ici à T_{NI}^{E7} . Un solvant nématique qui pénètre un réseau constitué de chaînes de polymère isotrope perd son ordre CL, ce qui explique que la zone (I) apparaît même en dessous de la T_{NI} du solvant.

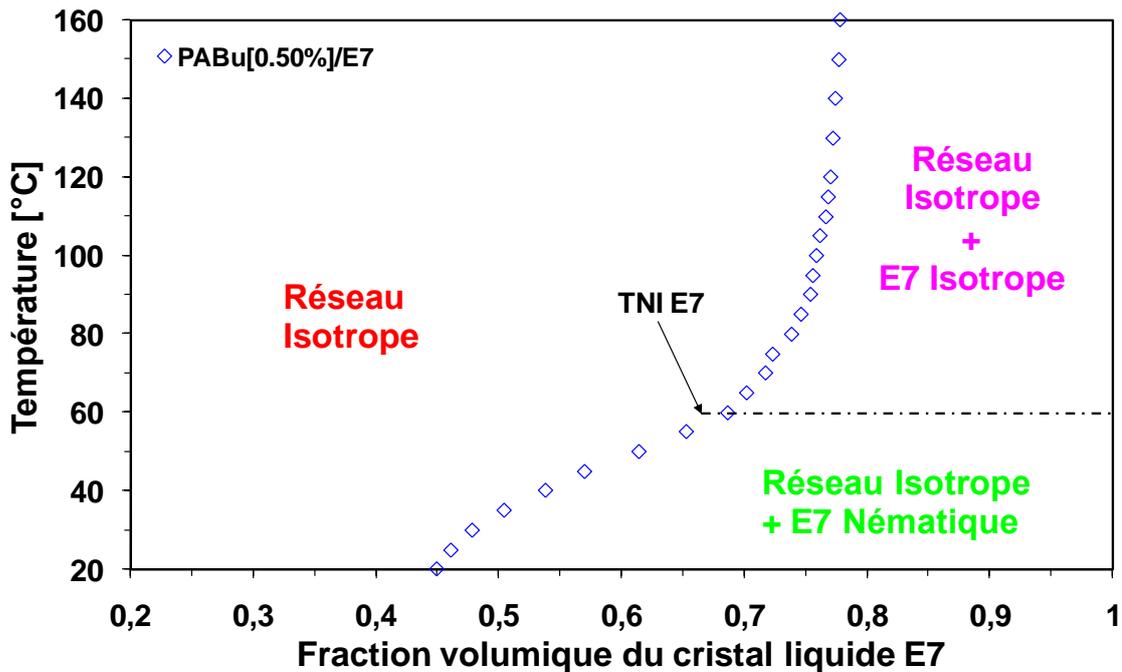


Figure IV.12 : Diagramme de phases expérimental du système « réseau isotrope (PABu/0.5%HDDA) + solvant nématique (E7) ».

Dans la zone en haut à droite du diagramme de phases, on observe la zone (I+i) que l'on a également rencontrée précédemment dans le cas des gels de type « réseau isotrope + solvant isotrope ». Cette zone biphasique apparaît pour des températures supérieures à T_{NI} et correspond à un réseau de polymère isotrope gonflé à l'équilibre dans un excès de CL isotrope. Enfin, dans la partie en bas à droite du diagramme, on observe une nouvelle phase que l'on nommera (I+n). Dans cette zone, le solvant en excès est nématique car la température est maintenant inférieure à T_{NI} . Cependant le gel reste toujours isotrope car les chaînes de polymères isotropes jouent le rôle d'impuretés qui empêchent la formation d'une phase liquide cristalline stable à l'intérieur du réseau. En analysant plus en détail le diagramme de phases du système PABu/0.5% HDDA-E7, montré en exemple sur la figure IV.12, on se rend compte que la miscibilité entre le réseau et le E7 diminue quand le E7 est dans sa phase nématique. Visuellement, cet effet est facilement confirmé, car la zone (I+n) (représentant la zone biphasique en dessous de la T_{NI} et par conséquent l'incompatibilité entre le réseau isotrope et le solvant nématique) est plus large que la zone (I+i) (représentant quant à elle la zone biphasique au dessus de la T_{NI} et donc l'incompatibilité entre le réseau isotrope et le solvant isotrope). Ceci est équivalent à dire, que le taux de gonflement d'un réseau isotrope dans un solvant nématique diminue lorsque le CL est dans sa phase nématique.

Ce phénomène peut s'expliquer en soulignant que sous la T_{NI} , le système est composé d'une phase nématique (l'excès de solvant) et d'une phase isotrope (le gel). Le fait que l'une des deux phases soit organisée et que l'autre ne le soit pas, conduit alors à un phénomène d'incompatibilité entre ces deux phases¹³⁶. Ce phénomène d'incompatibilité est principalement d'origine entropique. Ainsi, les molécules de CL gonflant le réseau ont tendance à quitter le réseau et diffuser vers la phase liquide pour établir, en dehors de la matrice, des interactions de type CL dans l'excès de solvant environnant. En revanche, au-dessus de la T_{NI} , ce phénomène entropique n'existe pas car les deux phases (gel et solvant) sont isotropes et par conséquent la miscibilité entre les deux phases est favorisée et devient plus importante.

IV.6.2.2. Diagrammes de phases du système PABu/E7

Les courbes de la figure IV.13 représentent les diagrammes de phases des systèmes PABu/E7 pour trois concentrations en HDDA. On observe une augmentation de la fraction volumique du cristal liquide E7 lorsque la concentration en agent réticulant diminue. Dans la zone (I+n), la fraction volumique du CL augmente rapidement en fonction de la température. Dans la zone (I+i), la fraction volumique tend vers un plateau et l'écart entre les courbes devient plus important. Cela explique que le CL E7 est un bon solvant dans sa phase isotrope que dans sa phase nématique. En outre, l'augmentation de la densité de réticulation diminue la compatibilité polymère/solvant.

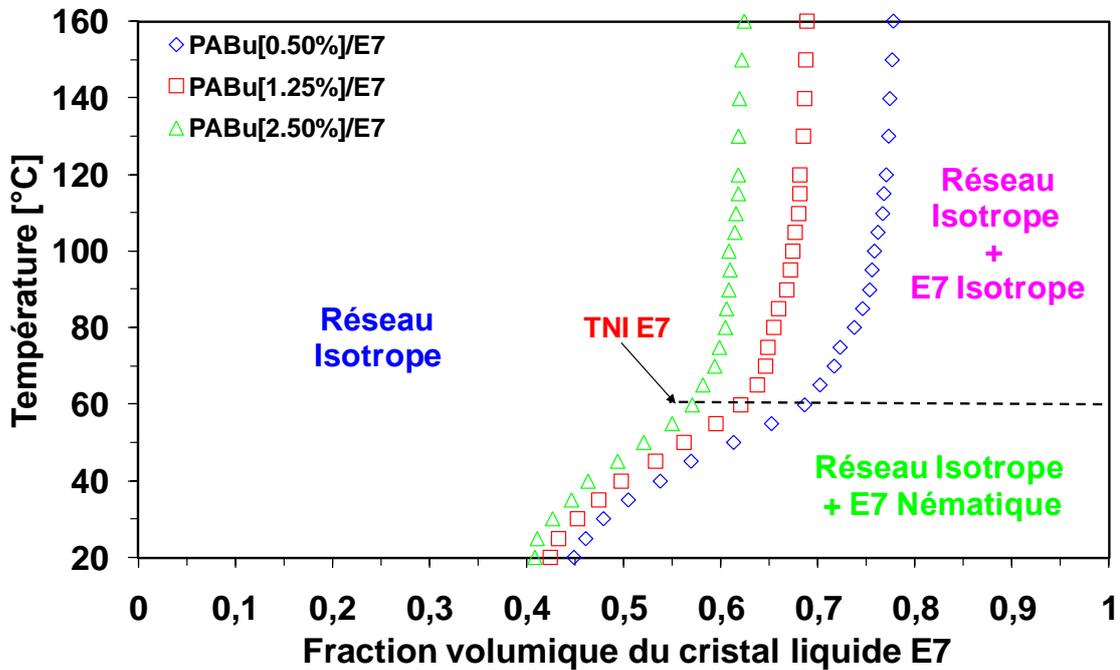


Figure IV.13 : Diagrammes de phases expérimentaux du système « réseau isotrope (PABu/HDDA) + solvant nématique (E7) ».

IV.6.2.3. Diagrammes de phases du système PEHA/E7

Les diagrammes de phases du système PEHA/E7 ont la même allure que celles du système précédent. La figure IV.14 montre que dans la zone nématique du E7, les réseaux PEHA réticulés à 0.5 et 1.25% ont un comportement identique et leurs fractions volumiques sont plus importantes que celles du réseau réticulé à 2.5%. Dans la zone

isotrope du CL, les taux de gonflement des trois réseaux augmentent rapidement en fonction de la température. On constate que le maximum de gonflement n'est pas encore atteint, surtout dans le cas du réseau réticulé à 0.5%. Ceci s'explique du fait que le réseau n'a pas encore atteint son maximum d'élasticité à cette température.

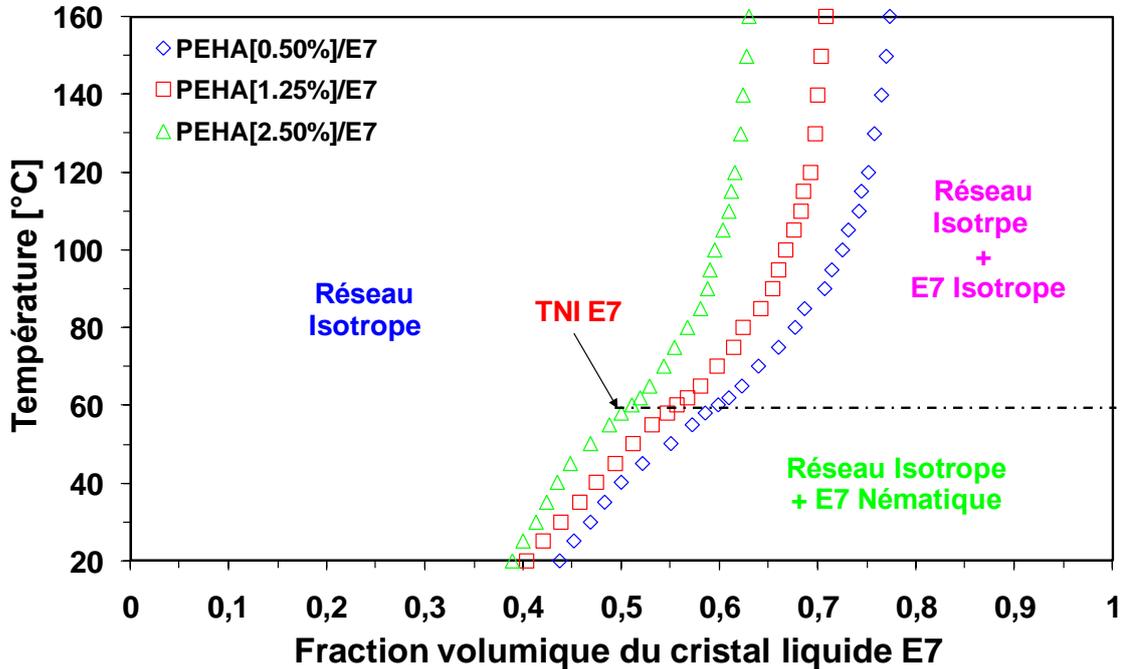


Figure IV.14 : Diagrammes de phases expérimentaux du système « réseau isotrope (PEHA/HDDA) + solvant nématique (E7) ».

IV.6.2.4. Comparaison des systèmes PABu/E7 et PEHA/E7

En comparant les diagrammes de phases des réseaux PABu et PEHA, on constate qu'autour de la température de transition du CL, les fractions volumiques du premier réseau sont plus importantes que celle du second. La figure IV.15 montre qu'au autour de la T_{NI}^{E7} , le taux de gonflement du PABu augmente plus vite que celui du PEHA et tend rapidement vers un plateau. Par ailleurs, autour de la T_{NI}^{E7} , le taux de gonflement du PEHA n'a pas encore atteint son maximum et par suite son équilibre thermodynamique. D'autre part, à la température de 160°C, le réseau PEHA réticulé à 0.5% n'a pas encore atteint son maximum de gonflement. On peut conclure que le CL E7 est plus miscible du PABu que du PEHA dans ces deux phases nématique et isotrope près de la T_{NI}^{E7} . Le CL E7 est moins miscible du PABu que du PEHA dans sa phase isotrope, loin de la T_{NI}^{E7} .

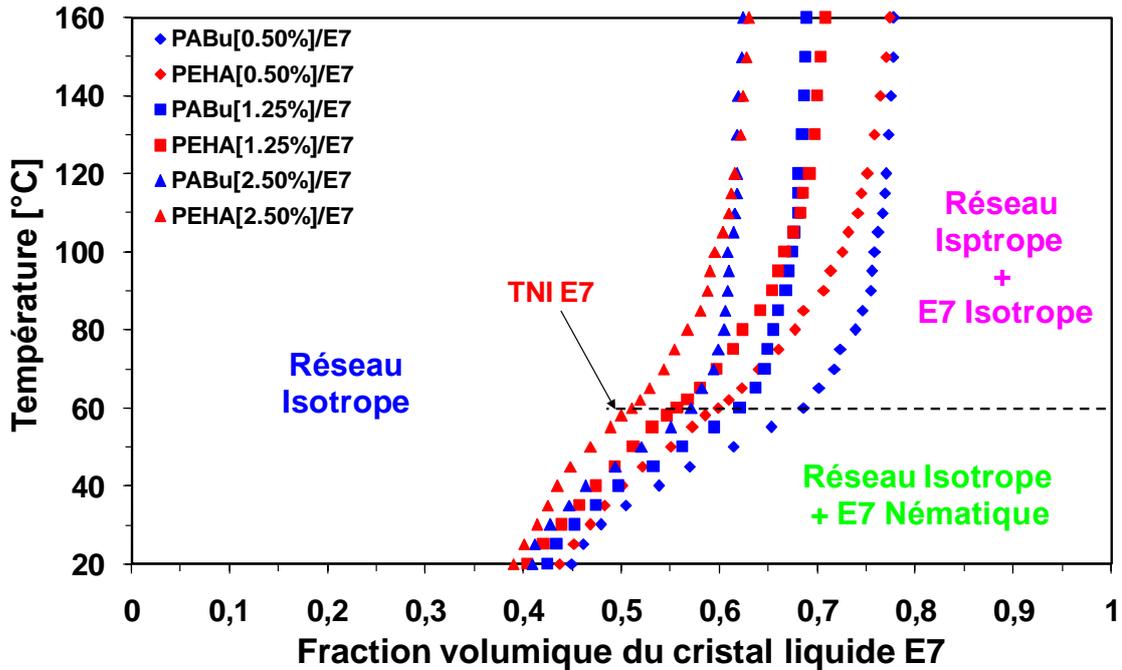


Figure IV.15 : Diagrammes de phases expérimentaux des systèmes PABu/E7 et PEHA/E7.

R. Vendamme et al¹³⁷ ont étudié le gonflement du réseau de PABu dans les CLs smectiques A, le 8CB et le 8OCB. Ils ont montré que le comportement de ce réseau dans ces derniers est similaire à celui dans les CLs E7 et 5CB. Pour une même concentration du réseau en HDDA, par exemple 0.5%, le 8OCB est plus miscible dans la PABu que le 8CB. Par ailleurs, dans la phase isotrope des deux CLs smectiques A, le PABu dans le 8CB atteint son maximum de gonflement rapidement alors dans le 8OCB, le plateau n'est pas encore atteint, et ce même pour $T = 160^{\circ}\text{C}$.

IV.7. Conclusions

Nous venons de définir les taux de gonflement de trois réseaux isotropes de PABu et de PEHA dans deux solvants cristaux liquides E7 et 5CB. L'étude quantitative des taux de gonflement de ces réseaux nous a permis de conclure, d'une part que le CL 5CB est un bon solvant des deux réseaux que le E7 et d'autre part, que les deux solvants sont plus miscibles dans le PABu que dans le PEHA.

L'analyse par microscopie optique du réseau PABu dans les solvants organiques, nous a permis de déduire que le toluène est plus miscible du PABu que le 5CB d'une part, et d'autre part, que ce dernier est plus miscible que le méthanol. On peut dire que le toluène est un bon solvant du PABu, les CLs E7 et 5CB sont des solvants moyens et le méthanol est un mauvais solvant.

Chapitre V

Confrontation du modèle de diffusion de Fick aux résultats expérimentaux de gonflement dans les solvants isotropes

Chapitre V

Confrontation du modèle de diffusion de Fick aux résultats expérimentaux de gonflement dans les solvants isotropes

Avant propos : Dans le chapitre III, nous avons étudié le comportement de la cinétique de gonflement de gels de polyacrylates dans des solvants isotropes. Ce phénomène est régi d'une loi exponentielle croissante qui tend vers un plateau représentant le maximum de gonflement du réseau de polymères. La loi de diffusion de Fick est un modèle mathématique qui est basé sur une loi exponentielle. Dans ce chapitre, nous allons appliquer ce modèle de diffusion à nos résultats expérimentaux pour vérifier sa compatibilité avec nos systèmes étudiés.

V.1. Modèle de diffusion de Fick

La diffusion est le processus par lequel la matière migre d'une zone à l'autre d'un système constitué d'un soluté et d'un solvant sous l'effet de mouvement brownien moléculaire.¹³⁸ Chacun d'eux migre (diffuse) vers les régions de plus faibles concentrations afin que la répartition des forces moléculaires soit uniforme dans la totalité du mélange. La forme principale de diffusion suit la loi de l'écoulement de la chaleur développée en 1822 par Fourier¹³⁹ :

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (\text{V.1})$$

où k est la conductibilité thermique.

En s'inspirant de la loi de Fourier, Fick a proposé dès 1855 le premier modèle quantitatif pour la diffusion des espèces.¹⁴⁰ Il postule la proportionnalité entre le taux de transfert de matière par unité de surface (noté J) et le gradient de concentration¹⁴¹ $\partial C / \partial x$ suivant la direction normale à la surface. En présence de ce gradient de concentration, on admet qu'il s'établit un flux de particules dans le sens descendant du gradient, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{V.2})$$

Le coefficient de proportionnalité D représente, par définition¹⁴², le coefficient de diffusion ou diffusivité. Le flux est exprimé en nombre de particules ou de moles traversant l'unité d'aire par unité de temps. Il s'ensuit que D a pour dimensions $L^2 T^{-1}$. Il est généralement exprimé en $cm^2 s^{-1}$ ou en $m^2 s^{-1}$.

La diffusion Fickienne est rencontrée dans les solides homogènes isotropes par l'élément diffusant, ici le solvant. Elle est caractérisée par deux paramètres :

- Un coefficient de diffusion D indépendant du temps et de l'espace, ainsi que de la concentration en molécules de solvant, puisque nous nous plaçons dans le cas de phénomènes physiques réversibles (absence d'hydrolyse, courbes d'absorption de solvant et désorption superposées).
- Un seuil d'absorption de solvant asymptotique atteint pour un temps infini correspondant à l'équilibre et caractérisé par la valeur correspondante du gain de masse m_∞ généralement exprimé en pourcentage.

Dans le cas des échantillons étudiés, la diffusion s'effectue selon une seule direction (réseaux isotropes), ce qui permet d'écrire la seconde loi de Fick sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{V.3})$$

Le solvant étant présent de part et d'autre de l'échantillon, et la distribution étant uniforme, la solution de l'équation ci-dessus est alors :

$$\frac{C_\infty - C_{x,t}}{C_\infty - C_i} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2n+1} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{L}\right) \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right] \right] \quad (\text{V.4})$$

où L est l'épaisseur de l'échantillon,

avec comme conditions initiales :

$$t = 0 \quad 0 < x < L \quad C = C_i \text{ (concentration initiale en solvant)}$$

et comme conditions limites :

$$t \geq 0 \quad x = 0 \text{ ou } L \quad C = C_\infty \text{ (concentration à saturation)}$$

Si l'on note m_t la masse absorbée à l'instant t et m_∞ celle absorbée après un temps infini, on obtient :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right] \quad (\text{V.5})$$

La détermination de D s'effectue expérimentalement à partir des points obtenus lors des diverses expériences. Selon Crank¹⁴³, la formule à appliquer pour déterminer D est différente en fonction des points choisis sur la courbe. Il faudra donc veiller à choisir la bonne formule pour le tracé des courbes de Fick. Les relations suivantes ont été obtenues avec une bonne approximation¹⁴⁴ :

$$\frac{m_t}{m_\infty} < 0.5 \text{ ou } \frac{\sqrt{Dt}}{L} \leq 0.2, \text{ on a } \quad \frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (\text{V.6})$$

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 0.5 \text{ on a } \quad D = \frac{0.05}{(t/L^2)^{1/2}} \quad (\text{V.7})$$

$$\frac{m_t}{m_\infty} > 0.5 \text{ on a } \quad \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{Dt\pi^2}{L^2}\right) \quad (\text{V.8})$$

V.2. Exploitation des résultats

V.2.1. Modèle mathématique

Pour vérifier les résultats du comportement dynamique de gonflement du réseau de PABu dans les solvants isotropes, nous avons utilisé le modèle de diffusion de Fick. Le modèle mathématique consiste à considérer seulement la portion de la courbe d'absorption de solvant $(m_t / m_f) < 0.60$ qui est donnée par l'équation suivante¹⁴⁵ :

$$\left(\frac{m_t}{m_f}\right) = k_1 t^n \quad (\text{V.9})$$

où m_t et m_f représentent respectivement la masse du solvant absorbé à l'instant t et celle à l'équilibre, tandis que k_1 est une constante caractéristique de l'hydrogel, n étant un exposant caractéristique décrivant le mode de mécanisme de diffusion.

où $n = 0.5$ indique une diffusion Fickienne, alors que $n = 1$ correspond au cas de la relaxation contrôlée, et si $0.5 < n < 1$, la diffusion et la relaxation sont comparables.

Les constantes n et k_1 sont calculées à partir des graphes de $\ln(m_t / m_f)$ en fonction de $\ln(t)$.

Le comportement dynamique du gonflement du réseau de polymère dépend de la contribution relative du solvant entrant et de la relaxation des chaînes de polymère. Les modèles, discutés précédemment, ne donnent pas une analyse adéquate pour $(m_t / m_f) = 0.60$. Pour obtenir un modèle décrivant ce comportement, on suppose pour les longues périodes, la sorption du solvant est dominée par la relaxation du réseau de polymère et que le processus de sorption du polymère par relaxation été du premier ordre. L'équation différentielle de Berens-Hopfenberg¹⁴⁶ pour les processus de relaxation s'écrit comme suit :

$$\frac{dm_t}{dt} = k_2(m_f - m_t) \quad (\text{V.10})$$

où k_2 est la constante du taux de relaxation. L'intégration de l'équation V.10 conduit à :

$$\frac{m_t}{m_f} = 1 - A \exp(-k_2 t) \quad (\text{V.11})$$

où A est une constante, tandis que k_2 est un constante caractéristique du mode de relaxation.

Dans cette étude, les constantes A et k_2 sont calculées à partir des graphes de $\ln[1 - (m_t / m_f)]$ en fonction de t pour des temps supérieurs à ceux correspondants à $(m_t / m_f) = 0.60$. Dans ce cas, on considère la portion de la courbe d'absorption du solvant correspondante à $(m_t / m_f) \geq 0.60$.

La courbe théorique finale se compose de deux parties. La première partie correspond aux valeurs de $(m_t / m_f) < 0.60$ obtenues par l'équation V.9, tandis que la seconde se rapporte aux valeurs de $(m_t / m_f) \geq 0.60$ tirées de l'équation V.11.

V.2.2. Résultats et discussion

Le but de cette étude est de comparer nos résultats expérimentaux de gonflement avec ceux théoriques. Nous nous sommes intéressés à la diffusion de Fick qui est régie par une loi exponentielle qui correspond à nos résultats de cinétique de gonflement. La méthode consiste à introduire les résultats expérimentaux de cinétique de gonflement, c'est-à-dire les valeurs de la masse du solvant absorbée par le réseau de polymère en fonction du temps dans l'équation V.9. Ensuite on calcule le rapport (m_t / m_f) qui correspond à la masse de solvant absorbé à un instant t , et celle à l'équilibre thermodynamique. Enfin, on détermine les constantes n et k_1 à partir de la courbe $\ln(m_t / m_f) = f[\ln(t)]$.

Dans le cas du système PABu/0.1% HDDA-toluène, à température ambiante, la figure V.1 représente la courbe $\ln(m_t / m_f) = f[\ln(t)]$, qui est de la forme :

$$y = 0.6279 * x - 3.2716.$$

Cette portion de la courbe correspond à $(m_t / m_f) < 0.60$. Donc on peut écrire :

$$n = 0.6279 \text{ et } \ln(k_1) = -3.2716, \text{ d'où } k_1 = 0.0379.$$

La composante caractéristique de diffusion $0.5 < n < 1$, ce qui indique que nous sommes en présence d'un phénomène de diffusion et de relaxation des chaînes de polymères.

Les constantes n et k_1 étant connues, on calcule ensuite le rapport $(m_t / m_f)_{\text{théorique}}$ à partir de l'équation (V.11). Cette étape consiste à évaluer $\ln[1 - (m_t / m_f)]_{\text{théorique}}$ qui nous permet ensuite de tracer la courbe $\ln(1 - [m_t / m_f]) = f(t)$ représentée sur la figure V.2. Dans cette étape du calcul, on ne considère que les valeurs de $(m_t / m_f) \geq 0.6$. En vertu de l'équation V.11, il vient :

$$y = -0,0103 * x - 0,0736, \text{ soit } k_2 = 0.0103 \text{ et } \ln(A) = -0.0736, \text{ ou encore } A = 0.9290.$$

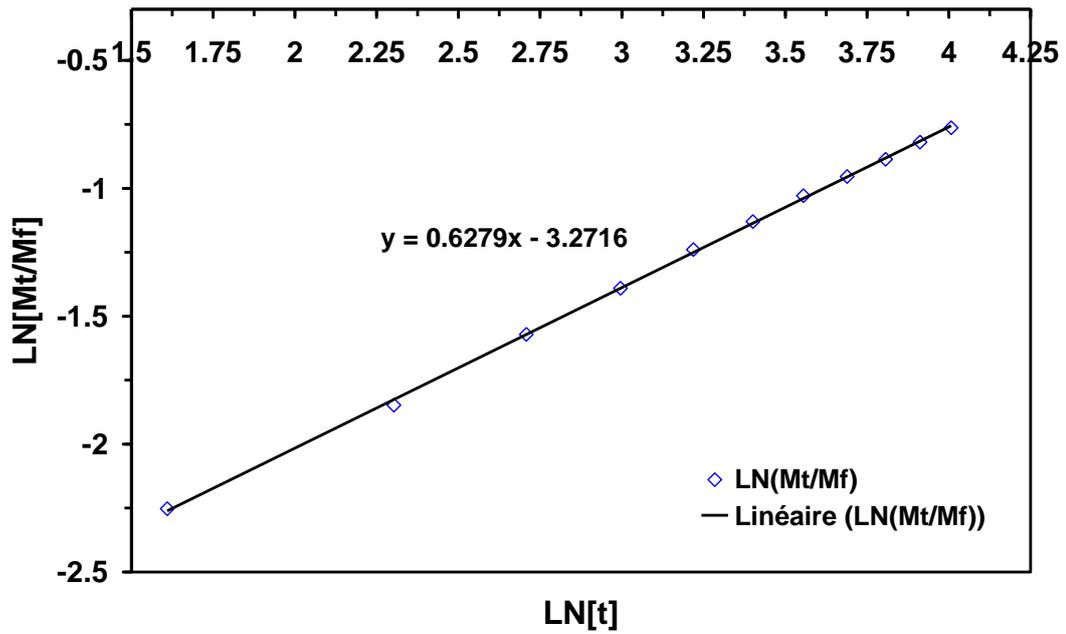


Figure V.1 : Variations du rapport $[Mt/Mf]$ en fonction de t en coordonnées logarithmiques dans le cas du système PABu/0.1%HDDA-Toluène, à $T=18^{\circ}C$

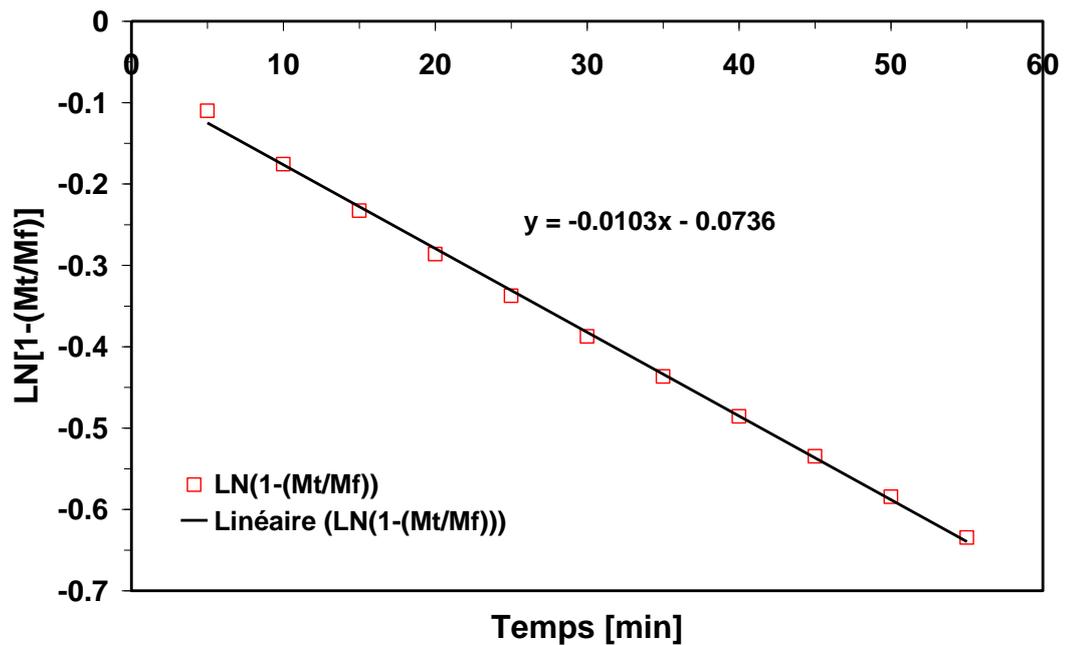


Figure V.2 : Courbe $LN[1 - (Mt/Mf)]$ en fonction du temps du système PABu/0.1%HDDA-Toluène, à $T=18^{\circ}C$

La courbe finale s'obtient par la juxtaposition des courbes obtenues aux temps correspondant à $(m_t/m_f) < 0.6$ et $(m_t/m_f) \geq 0.6$.

V.3. Application du modèle de diffusion de Fick au réseau PABu/0.1% HDDA

V.3.1. Influence de la nature du solvant

V.3.1.1. Etude du système PABu/0.1%HDDA-toluène

Nous avons rassemblé les courbes théoriques et expérimentales du système PABu/0.1%HDDA gonflé dans le toluène pour différentes températures.

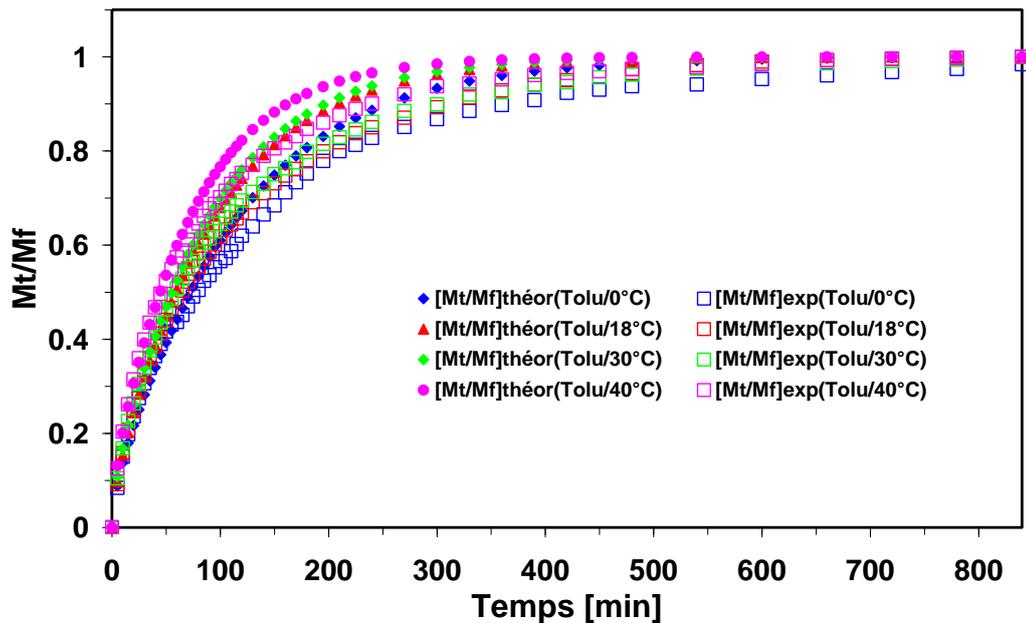


Figure V.3 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/0.1%HDDA-toluène, pour différentes températures.

La figure V.3 montre que les courbes théoriques et expérimentales de cinétique de gonflement de ce système coïncident bien dans l'intervalle de temps correspondant à $(m_t / m_f) < 0.6$. En revanche, dans l'intervalle correspondant à $(m_t / m_f) \geq 0.6$, l'écart entre les courbes, est important pour les quatre températures.

Système 1	n	k_1	k_2	A
T = 0°C	0.6251	0.0347	0.0089	0.9314
T = 18°C	0.6279	0.0379	0.0103	0.9290
T = 30°C	0.638	0.0386	0.0113	0.9317
T = 40°C	0.6419	0.0441	0.0144	0.9339

Tableau V.1 : Constantes caractéristiques du modèle de Fick du système PABu/0.1% HDDA-toluène.

Par ailleurs, l'examen du tableau V.1 montre que la constante caractéristique du mécanisme de diffusion se situe entre $0.5 < n < 1$, pour les quatre températures, indiquant la présence à la fois d'un phénomène de diffusion et de relaxation des chaînes de polymère. En outre, les très faibles valeurs de k_2 révèlent un faible effet de relaxation des chaînes, comparé à celui de la diffusion. On peut donc conclure que le gonflement du système PABu/0.1% HDDA dans le toluène est dû essentiellement au phénomène de diffusion. En plus, l'augmentation de la température engendre, d'une part, une légère diminution du phénomène de diffusion et d'autre part, une légère augmentation de la relaxation.

V.3.1.2. Etude du système PABu/0.1% HDDA-méthanol

Dans le cas du système PABu/0.1% HDDA gonflé dans le méthanol, la figure V.4 fait apparaître que, tout au long de la période de gonflement, les courbes théoriques et expérimentales se superposent parfaitement pour les quatre températures.

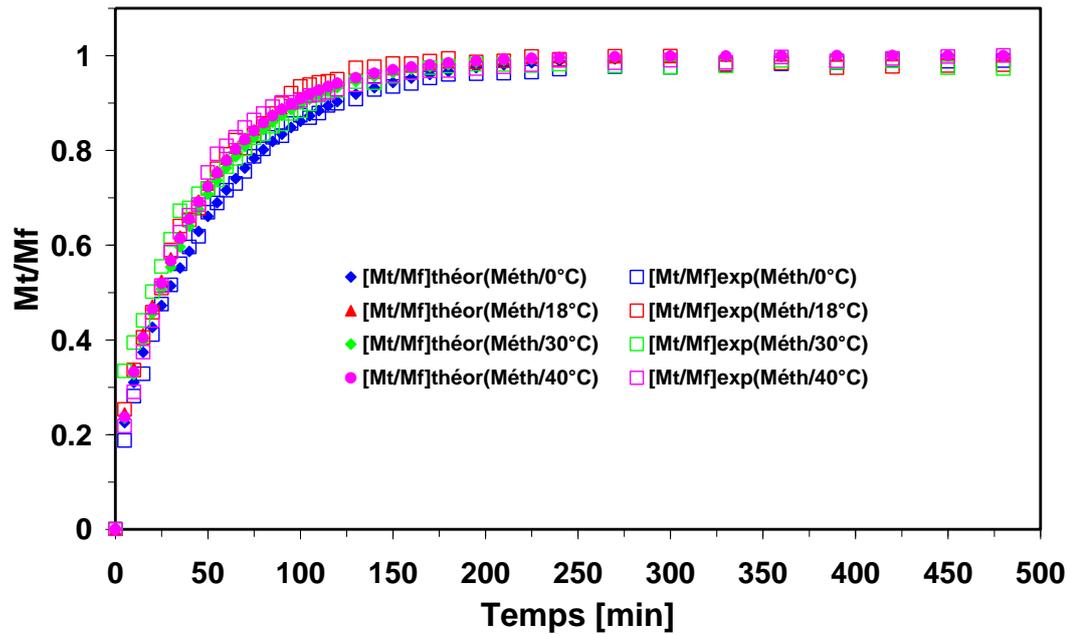


Figure V.4 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/0.1%HDDA-méthanol, pour différentes températures.

Les valeurs de n données dans le tableau V.2 sont très proches de 0.5 indiquant une diffusion Fickienne. Le temps correspondant à $(m_t/m_f) < 0.60$ se situe dans l'intervalle $0 < t < 35$ min, mettant en évidence un phénomène de diffusion rapide, suivi d'une relaxation jusqu'à ce que le système atteigne son équilibre thermodynamique. Ce résultat montre que nous sommes en présence d'un phénomène de relaxation qui prédomine sur la diffusion, en effet, le PABu gonfle très peu dans le méthanol.

Système 1	n	k_1	k_2	A
T = 0°C	0.4597	0.1076	0.0179	0.8302
T = 18°C	0.4662	0.1069	0.0374	0.9075
T = 30°C	0.4728	0.1147	0.0222	0.8285
T = 40°C	0.4869	0.1082	0.0222	0.8389

Tableau V.2 : Constantes caractéristiques du modèle de Fick du système PABu/0.1%HDDA-méthanol.

V.4. Application du modèle de diffusion de Fick au réseau PABu/0.5%HDDA

V.4.1. Influence de la nature du solvant

V.4.1.1. Etude du système PABu/0.5%HDDA-toluène

Les courbes théoriques et expérimentales de cinétique de gonflement de ce système coïncident bien dans l'intervalle de temps correspondant à $(m_t / m_f) < 0.6$. En revanche, dans l'intervalle correspondant à $(m_t / m_f) \geq 0.6$, l'écart entre les courbes diminue lorsque la température augmente (voir figure V.5).

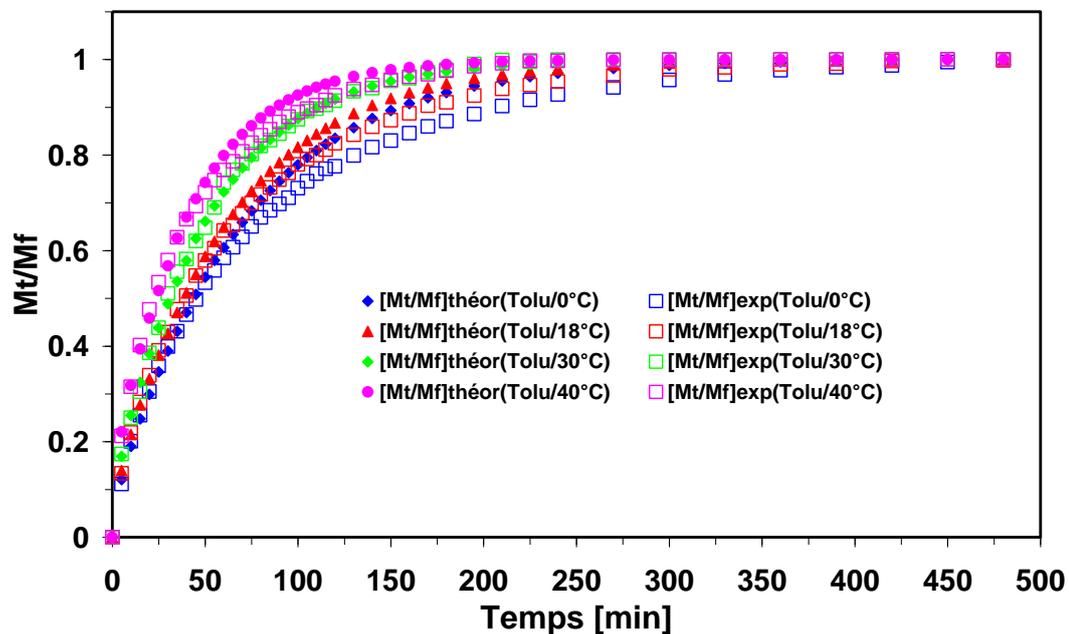


Figure V.5 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/0.5%HDDA-toluène, pour différentes températures.

D'après le tableau V.3, les valeurs de n sont comprises dans l'intervalle $0.5 < n < 1$, indiquant un double phénomène de diffusion et de relaxation. En outre, les valeurs de k_2 sont faibles, ceci est dû à un faible effet de relaxation. Les valeurs de k_2 sont légèrement supérieures à celles du système PABu/0.1%HDDA, révélant ainsi un phénomène de relaxation légèrement plus important. On peut donc conclure que le gonflement du

système PABu/0.5% HDDA dans le toluène est gouverné essentiellement par le phénomène de diffusion.

Système 2	n	k_1	k_2	A
T = 0°C	0.6143	0.0484	0.0137	0.9201
T = 18°C	0.6248	0.0510	0.0162	0.9282
T = 30°C	0.6268	0.0595	0.023	0.9771
T = 40°C	0.6285	0.0660	0.0291	0.9999

Tableau V. 3 : Constantes caractéristiques du modèle de Fick du système PABu/0.5%HDDA-toluène.

V.4.1.2. Etude du système PABu/0.5%HDDA-méthanol

Le système précédent, gonflé dans le méthanol, est caractérisé par une superposition parfaite des courbes théoriques et expérimentales (voir figure V.6.). Les valeurs de n , rassemblées dans le tableau V.6, sont proches de 0.5, montrant ainsi une diffusion Fickienne et, par suite une augmentation avec la température.

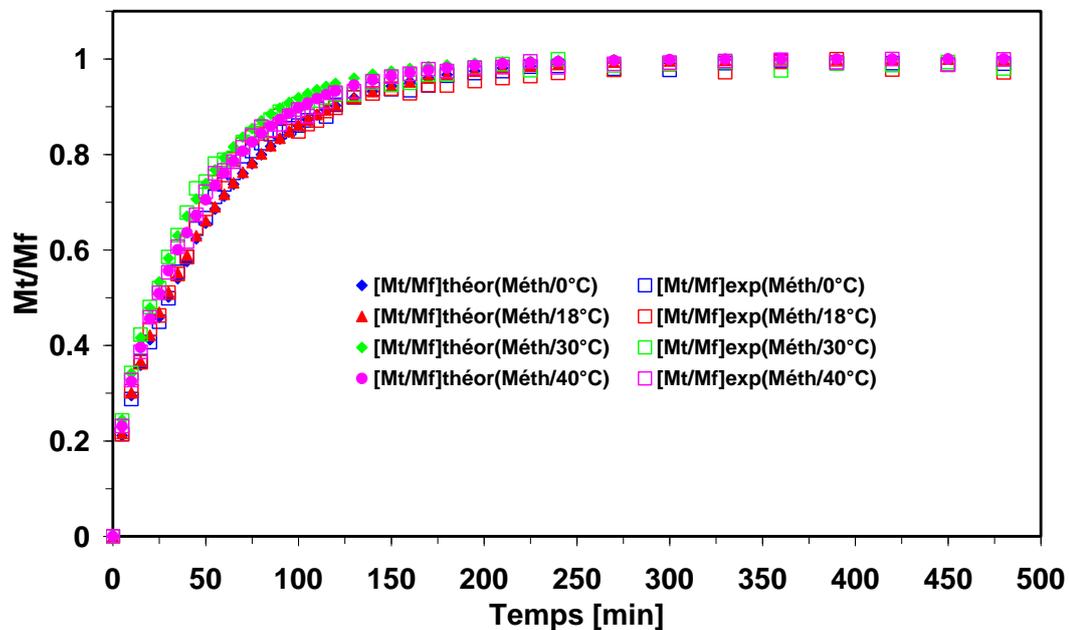


Figure V.6 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/0.5%HDDA-méthanol, pour différentes températures.

Le temps correspondant à $(m_t/m_f) < 0.60$ correspond à $0 < t < 30$ min, mettant en évidence un phénomène de diffusion rapide, suivi d'une relaxation jusqu'à ce que le système atteigne son équilibre thermodynamique. Ceci indique la présence d'un phénomène de relaxation prédominant; en effet, le PABu gonfle très peu dans le méthanol.

Système 2	n	k_1	k_2	A
T = 0°C	0.4413	0.1382	0.0249	0.7993
T = 18°C	0.4506	0.1111	0.0178	0.8245
T = 30°C	0.4531	0.1519	0.0345	0.8113
T = 40°C	0.4629	0.1205	0.0226	0.8203

Tableau V.4 : Constantes caractéristiques du modèle de Fick du système PABu/0.5% HDDA-méthanol.

V.5. Application du modèle de diffusion de Fick au réseau PABu/1.25%HDDA

V.5.1. Influence de la nature du solvant

V.5.1.1. Etude du système PABu/1.25%HDDA-toluène

Les courbes représentatives du système PABu/1.25%HDDA gonflé dans le toluène sont similaires à celles des systèmes précédents pour les quatre températures (voir figure V.7). A cette concentration, on observe que la seconde partie de la courbe expérimentale coïncide bien avec celle théorique. A la lumière de ce résultat, on peut donc formuler que la densité de réticulation affecte la compatibilité du modèle de Fick avec nos résultats expérimentaux. Par ailleurs, on observe une diminution des valeurs de n et une augmentation de celles de k_2 (voir tableaux V.3, V.4 et V.5), indiquant ainsi une diminution du phénomène de diffusion et une augmentation de la relaxation des chaînes. Ceci explique que les phénomènes de diffusion et de relaxation dépendent de l'architecture des réseaux étudiés et de la température.

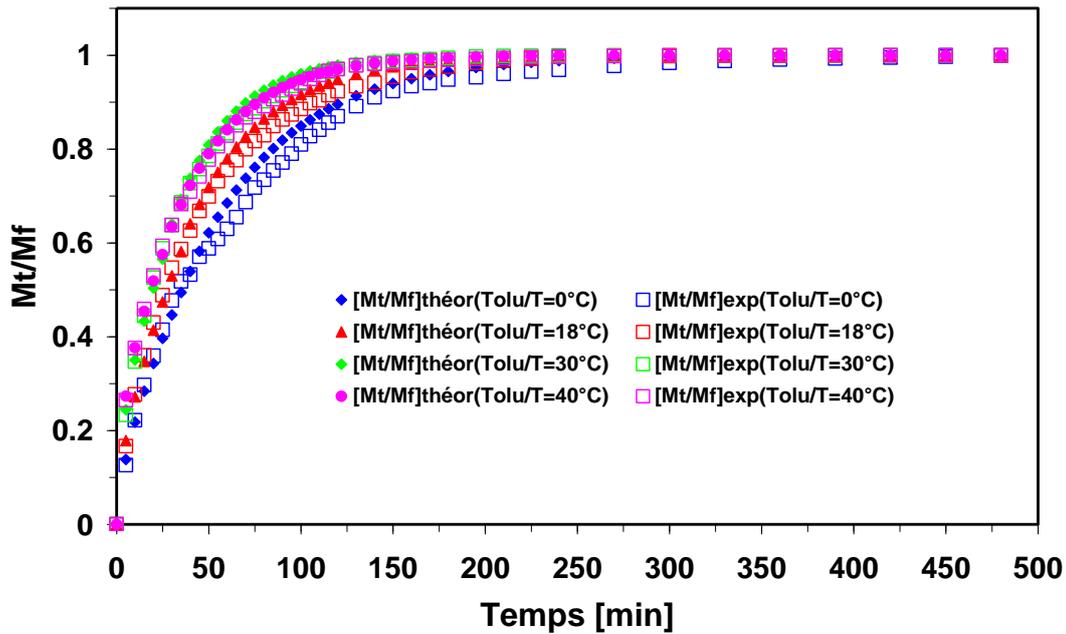


Figure V.7 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/1.25%HDDA-toluène, pour différentes températures.

Système 3	n	k_1	k_2	A
T = 0°C	0.6011	0.0564	0.0162	0.9151
T = 18°C	0.6075	0.0670	0.0243	0.9495
T = 30°C	0.6123	0.0747	0.0319	0.9879
T = 40°C	0.6144	0.0801	0.0371	1.0037

Tableau V.5 : Constantes caractéristiques du modèle de Fick du système PABu/1.25%HDDA-toluène.

V.5.1.2. Etude du système PABu/1.25%HDDA-méthanol

Les courbes théoriques et expérimentales du système PABu/1.25%, gonflé dans le méthanol, coïncident parfaitement (voir figure V.8). Les valeurs de n données dans le tableau V.6 sont proches de 0.5 indiquant une diffusion Fickienne.

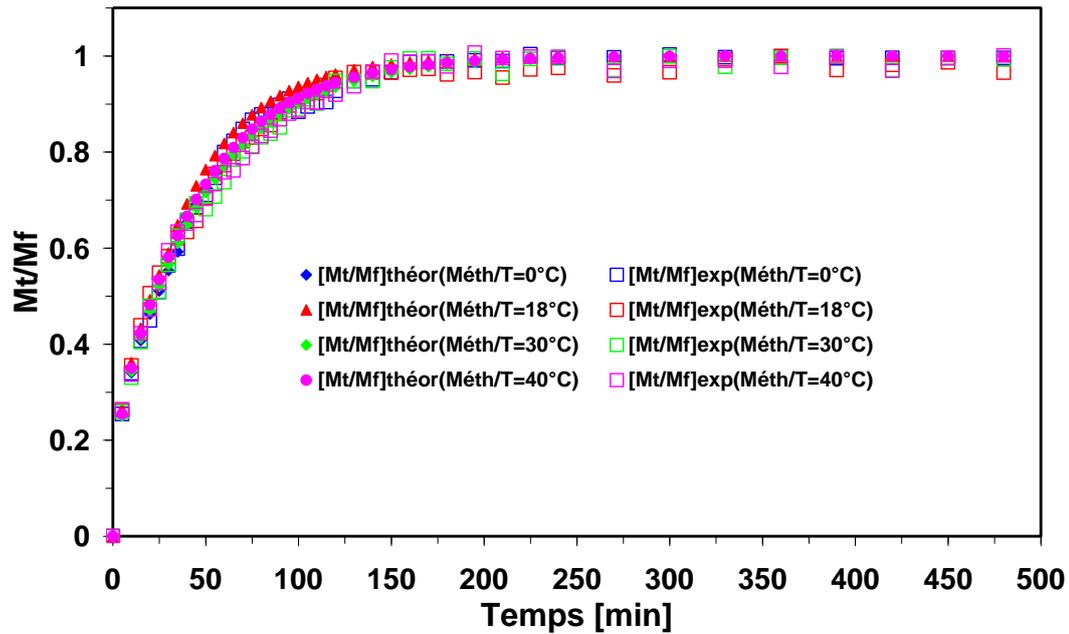


Figure V.8 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/1.25%HDDA-méthanol, pour différentes températures.

L'exposant caractéristique n augmente avec la température, indiquant une dépendance du mécanisme de diffusion avec celle-ci. Par ailleurs, le temps, correspondant à $(m_t/m_f) < 0.60$, est tel que $0 < t < 25$ min, montrant toujours que le gonflement est dû essentiellement à la relaxation des chaînes.

Système 3	n	k_1	k_2	A
T = 0°C	0.4331	0.1621	0.0373	0.8718
T = 18°C	0.4459	0.1294	0.0263	0.8824
T = 30°C	0.4523	0.1610	0.0401	0.8220
T = 40°C	0.4565	0.1268	0.0197	0.8044

Tableau VI.6 : Constantes caractéristiques du modèle de Fick du système PABu/1.25%HDDA-méthanol.

V.6. Application du modèle de diffusion de Fick au réseau PABu/2.5%HDHA

V.6.1. Influence de la nature du solvant

V.6.1.1. Etude du système PABu/2.5%HDHA-toluène

La figure V.9 illustre une superposition parfaite des courbes théoriques et expérimentales du système PABu/2.5%HDHA gonflé dans le toluène pour les quatre températures. On peut donc affirmer que, pour cette concentration, le modèle de diffusion de Fick s'accorde bien avec les résultats expérimentaux.

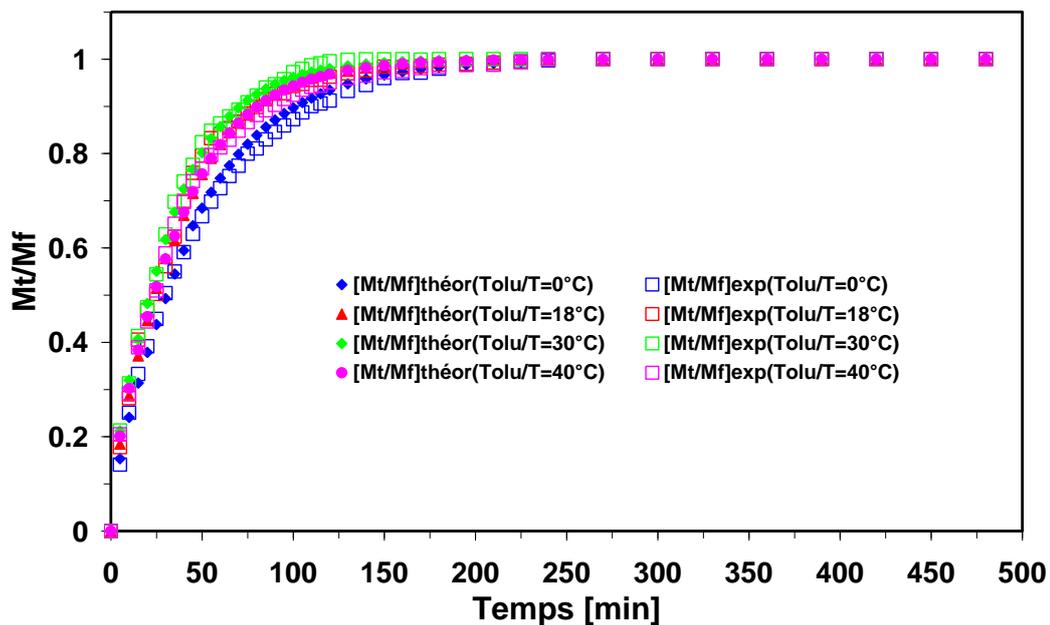


Figure V.9 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/2.5%HDHA-toluène, pour différentes températures.

L'analyse du tableau V.7 fait ressortir une diminution des valeurs de n et une augmentation de celles de k_2 , indiquant toujours un phénomène de diffusion qui diminue et une relaxation des chaînes qui augmente. Ce résultat n'exclue pas que la diffusion

domine toujours le phénomène de relaxation.

Système 4	n	k_1	k_2	A
T = 0°C	0.5685	0.0727	0.0203	0.9036
T = 18°C	0.5693	0.0862	0.0294	0.9356
T = 30°C	0.5763	0.08453	0.0301	0.9455
T = 40°C	0.5874	0.07815	0.029	1.0357

Tableau VI.7 : Constantes caractéristiques du modèle de Fick du système PABu/2.5%HDHA-toluène.

V.6.1.2. Etude du système PABu/2.5%HDHA-méthanol

Les courbes correspondant au système PABu/2.5%HDHA gonflé dans le méthanol, représentées sur la figure V.10, montrent un écart entre ces dernières. Cet écart se rapporte à la partie de la courbe correspondant à la relaxation. Ceci indique une diminution de celle-ci, impliquant un faible gonflement pour ce système.

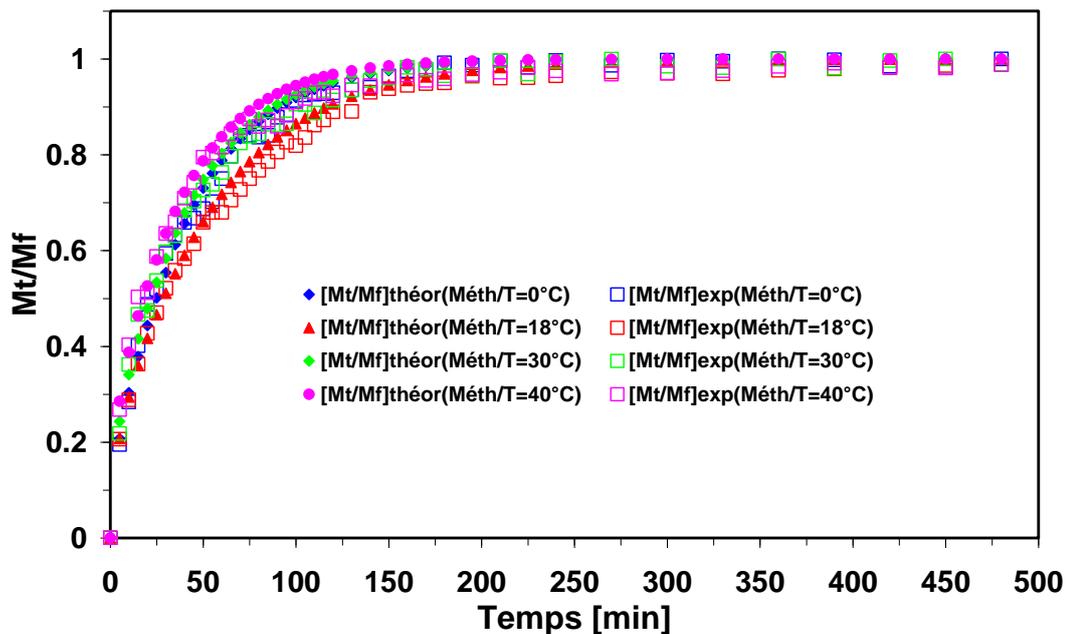


Figure V.10 : Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/2.5%HDHA-méthanol, pour différentes températures.

Le temps, correspondant à $(m_t/m_f) < 0.60$, se situe dans le domaine $0 < t < 20$ min, indiquant une diminution du temps du phénomène de diffusion et une augmentation du gonflement qui est dû essentiellement à la relaxation des chaînes.

Système 4	n	k_1	k_2	A
T = 0°C	0.445	0.1275	0.0219	0.8079
T = 18°C	0.4494	0.1022	0.0153	0.8346
T = 30°C	0.4511	0.1166	0.0194	0.8192
T = 40°C	0.4514	0.1371	0.0267	0.8062

Tableau V.8 : Constantes caractéristiques du modèle de Fick du système PABu/2.5%HDDA-méthanol.

V.7. Conclusions

L'étude des systèmes PABu/toluène a montré que la qualité de l'accord, entre l'expérience et le modèle de diffusion de Fick, dépend de la densité de réticulation et de la température. Aux faibles concentrations, le modèle s'adapte moins, montrant ainsi un phénomène de diffusion important devant la relaxation des chaînes. Contrairement à ce qui précède, aux fortes concentrations, le modèle s'adapte parfaitement, révélant un double phénomène de diffusion et de relaxation des chaînes. Par ailleurs, la température influe sur la seconde partie des courbes théoriques. L'écart entre ces dernières et celles expérimentales diminue lorsque la température augmente. Ceci s'explique du fait d'une augmentation du phénomène de relaxation des chaînes avec la température.

Par ailleurs, le PABu gonflé dans le méthanol montre un phénomène de relaxation prédominant sur la diffusion. Lors de la cinétique de gonflement, le temps correspondant au phénomène de diffusion diminue avec l'augmentation de la densité de réticulation. En outre, le phénomène de relaxation diminue avec la température pour les systèmes fortement réticulés.

A la lumière de cette étude, il apparaît que, dans le cas du réseau réticulé de PABu gonflé dans le toluène (bon solvant) ou le méthanol (mauvais solvant), le modèle de diffusion de Fick dépend étroitement de l'architecture du système étudié et de la température. Ceci nous amène à conclure que le modèle de Fick est en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

Chapitre VI

*Optimisation du gonflement
du réseau de
poly(acrylate de n-butyle) dans le
cristal liquide E7*

Chapitre VI

Optimisation du gonflement du réseau de poly(acrylate de n-butyle) dans le cristal liquide E7

Avant propos : Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié le gonflement du réseau de PABu dans le cristal liquide E7. Les paramètres qui agissent sur ce gonflement sont la nature du solvant, la densité de réticulation et la température. Dans ce chapitre nous utilisons la méthode de plans d'expériences¹⁴⁷⁻¹⁵⁰ pour optimiser le choix de ces paramètres et ainsi trouver une meilleure influence de ces derniers sur le gonflement de réseaux de polymères. Cette méthode a suscité un grand intérêt en recherche appliquée.¹⁵¹⁻¹⁵⁴

VI.1. Matrice composite

Les méthodes d'optimisation par surface de réponses, comme les matrices composites, permettent de relier un modèle expérimental à un modèle mathématique qui rend compte des expériences réalisées,¹⁵⁵⁻¹⁵⁸ mais qui possède également des qualités dites prévisionnelles. A partir de ce modèle mathématique, il sera possible de déterminer une valeur de la réponse en un point où aucune expérience n'a été réalisée.

A partir de k facteurs, ou variables, X_1, X_2, \dots, X_k , et d'une mesure y appelée réponse, on obtient un modèle mathématique de la forme :

$$y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_k) \quad (\text{VI.1})$$

Ce modèle mathématique est basé sur une fonction polynomiale qui nous permet d'obtenir des surfaces de réponses. Le modèle mathématique, pour les plans factoriels utilisés dans les matrices composites, est le suivant :

$$y = b_0 + \sum_i b_i X_i + \sum_{ij} b_{ij} X_i X_j \quad (\text{VI.2})$$

Un plan d'expériences est un ensemble de conditions imposées aux facteurs. Une matrice d'expériences est la structure mathématique du plan d'expériences. L'utilisation de plans d'expériences permet de déterminer les facteurs qui influent, et la forme de la réponse quand ces facteurs varient. Ces facteurs sont définis à partir des conditions opératoires.

VI.1.1. Construction de la matrice

La matrice composite comprend trois blocs dont le premier est composé d'une **matrice factorielle complète ou fractionnaire**. Dans cette étude, on utilise une factorielle complète. Le second bloc est **une matrice en étoile** et le dernier est une **matrice au centre du domaine**.

X_1	X_2		X_k
-	-		-
+	-		-
-	+		-
+	+		-
...
...
...
-	-		+
+	-		+
-	+		+
+	+		+
$-\alpha$	0		0
$+\alpha$	0		0
0	$-\alpha$		0
0	$+\alpha$		0
0	0		0
...
...
...
0	0		0
0	0		$-\alpha$
0	0		$+\alpha$
0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	0

Tableau VI.1 : Matrice composite générale décomposée en trois blocs.

VI.1.1.1. Matrice factorielle complète

La matrice factorielle complète (MFC) est de type 2^k , où k représente le nombre de facteurs à étudier, 2 est le nombre de niveaux pris par chacun des facteurs : -1 ou +1, tandis que 2^k indique le nombre d'expériences à réaliser.

La matrice commence généralement par un signe (-) pour toutes les variables. Pour chacune des variables, on aura une alternance de 2^{k-1} signes (-) pour 2^{k-1} signes (+).

Exemple : pour le 1^{er} facteur X_1 , $k=1$; on aura donc une alternance de $2^{1-1} = 2^0 = 1$ signe (-) pour un signe (+).

pour le 2^{ème} facteur X_2 , $k = 2$; on aura une alternance de $2^{2-1} = 2^1 = 2$ signes (-) pour 2 signes (+), etc...

On obtient alors une matrice en variables codées (formée seulement des signes - et +) :

X_1	X_2	X_3
-	-	-
+	-	-
-	+	-
+	+	-
-	-	+
+	-	+
-	+	+
+	+	+

Tableau VI.2 : Exemple d'une matrice factorielle complète à trois facteurs.

Pour avoir la matrice en variables naturelles, on remplace chaque (+) ou (-) par les données expérimentales.

A partir des MFC, on détermine les effets relatifs à chaque facteur, mais également les effets d'interaction entre facteurs. A la **matrice d'expériences** (matrice des facteurs X_1, X_2 , etc...), on fait correspondre la matrice des effets (matrice des facteurs et matrice des interactions X_1X_2, X_1X_3 , etc...). Pour obtenir les signes des colonnes d'interactions, il suffit de multiplier les colonnes des effets principaux correspondant.

Exemple d'une MFC pour trois facteurs :

Exp	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3
1	-	-	-	+	+	+
2	+	-	-	-	-	+
3	-	+	-	-	+	-
4	+	+	-	+	-	-
5	-	-	+	+	-	-
6	+	-	+	-	+	-
7	-	+	+	-	-	+
8	+	+	+	+	+	+

Tableau VI.3 : Exemple d'une MFC à trois facteurs.

Dans le cadre d'une matrice composite, on n'utilise que la matrice d'expériences. N_F représente le nombre d'expériences de la matrice factorielle.

Remarque :

- Il existe aussi des effets d'interaction entre trois facteurs (ex : $X_1X_2X_3$), mais ils sont considérés comme négligeables.
- La relation utilisée pour calculer les effets avec une MFC seule est la suivante :

$$b_i = 1/2 [(moyenne des réponses)_{pour X_i = +1} - (moyenne des réponses)_{pour X_i = -1}]$$

- Pour conclure, on se base sur la valeur de ces effets, si :
 - l'effet d'interaction entre deux facteurs est important, on conclut sur le niveau des deux facteurs en fonction de cette interaction.
 - un effet est important, on choisit le niveau du facteur qui conduit à la réponse la plus importante.
 - un effet est négligeable, on choisit le niveau qui entraîne le moindre coût.

VI.1.1.2. Matrice en étoile

On étudie, pour cette matrice, les niveaux $-\alpha$ et $+\alpha$ pour chacun des facteurs, les niveaux des autres facteurs étant au centre du domaine, c'est à dire au niveau 0. La valeur de α étant la racine quatrième de N_F .

Exemple pour trois facteurs :

X_1	X_2	X_3
$-\alpha$	0	0
$+\alpha$	0	0
0	$-\alpha$	0
0	$+\alpha$	0
0	0	$-\alpha$
0	0	$+\alpha$

Tableau VI.4 : Exemple d'une matrice en étoile pour trois facteurs

VI.1.1.3. Matrice centre du domaine

Cette matrice n'est composée que de 0. On effectue d'abord trois expériences, et si au bout de ces trois expériences, la réponse ne varie pas, il est inutile d'en faire plus.

Exemple :

X_1	X_2	X_3
0	0	0
0	0	0
0	0	0

Tableau VI.5 : Exemple d'une matrice au centre du domaine.

Le zéro ne signifie pas que les valeurs des facteurs sont égales à zéro. Il représente le niveau du facteur, comme les signes (-) ou (+) précédemment. Le niveau zéro est le centre du domaine, c'est-à-dire le centre des niveaux -1 et +1.

Nous avons fixé les deux facteurs de température à 60 et 100°C, puis nous avons déduit le niveau 0 qui correspond à 80°C. De même, nous avons choisi les deux facteurs de concentration à 1 et 5% HDDA, ensuite nous avons déterminé le niveau 0 correspondant à 3 % HDDA.

	-1	0	+1
X_1 (Temp. en °C)	60	80	100
X_2 (%. en HDDA)	1	3	5

Tableau IV.6 : Exemple de deux facteurs avec leurs différents niveaux.

VI.1.2. Utilité de la matrice composite

La matrice composite permet de vérifier le critère de répétabilité; expériences répétées dans les mêmes conditions. Elle est plus complète qu'une matrice factorielle, parce qu'on s'éloigne du domaine expérimental qu'elle impose. En effet, les valeurs $-\alpha$ et $+\alpha$ sont en dehors du domaine $[-1 ; +1]$ qui définit la MFC.

Le modèle mathématique associé aux matrices composites est une fonction polynomiale de degré 2. Cela permet d'obtenir des surfaces de réponses avec des extremums. Avec ces matrices composites on peut alors déterminer l'optimum d'un processus donné. Ce sont des matrices qui permettent de cibler l'optimum recherché, mais également d'appréhender les notions de répétabilité et de reproductibilité.

VI.2. Application à l'étude du taux de gonflement

Le but de notre étude est de déterminer le taux de gonflement maximum d'un réseau de PABu dans un solvant cristal liquide E7, en faisant varier deux facteurs, la température et la concentration du monomère difonctionnel HDDA.

Le paramètre X_1 représente la température du système étudié ($^{\circ}\text{C}$), tandis que X_2 représente la concentration en agent réticulant HDDA (%). On définit alors les niveaux suivants :

	-1	0	+1
X_1	35	70	105
X_2	1	2	3

Tableau VI.7 : Niveaux choisis pour les deux facteurs

Remarque : on ne choisit que les niveaux -1 et $+1$ et on en déduit le niveau 0.

Nous avons choisi deux facteurs, donc la MFC comportera $2^2 = 4$ expériences. Le niveau α est la racine quatrième de a , c'est-à-dire la racine carrée de 2.

VI.2.1. Matrice en variables codées

Expériences	X_1	X_2
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	$-\alpha$	0
6	$+\alpha$	0
7	0	$-\alpha$
8	0	$+\alpha$
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Tableau VI.8 : Matrice composite en variables codées.

VI.2.2. Matrice en variables naturelles

Expériences	Température	Concentration
1	35	1
2	105	1
3	35	3
4	105	3
5	20	2
6	120	2
7	70	0.6
8	70	3.4
9	70	2
10	70	2
11	70	2

Tableau VI.9 : Matrice composite en variables naturelles.

Pour obtenir les valeurs en variables naturelles des niveaux $-\alpha$ et $+\alpha$, on utilise la relation suivante :

$$U_i = U_i^0 + \Delta U_i X_i \quad (\text{VI.3})$$

Avec : U_i valeur en variable naturelle du facteur i

U_i^0 valeur au centre du domaine du facteur i

ΔU_i écart entre le centre du domaine et les niveaux -1 ou $+1$; c'est le pas de variation

X_i valeur en variable codée du facteur i

Cette matrice détermine donc le nombre d'expériences à réaliser et les conditions expérimentales. Les expériences se font dans un ordre quelconque. Cependant, dans le cas d'une matrice composite, il est préférable de commencer par les expériences au centre du domaine de façon à s'assurer de la répétabilité des expériences. Les réponses doivent être sensiblement les mêmes, lorsque les conditions expérimentales sont identiques.

VI.3. Résultats expérimentaux

Nous avons considéré, dans cette partie expérimentale, seulement deux états du gel à étudier, l'état sec (initial) et l'état gonflé à l'équilibre (final). La figure VI.1 illustre l'état sec du gel de PABu et celui à l'équilibre dans le CL E7.

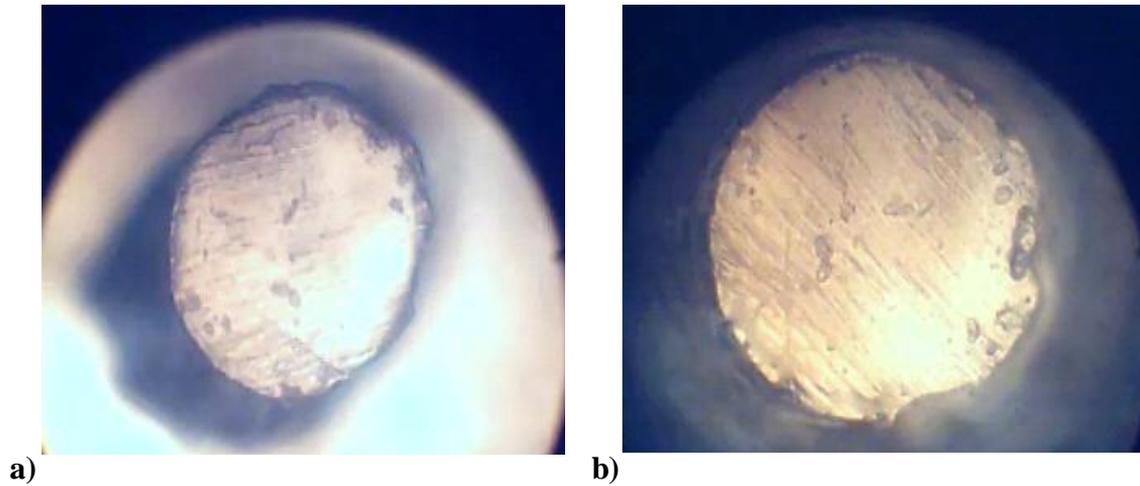


Figure VI.1 : Echantillon du système de PABu/E7 à l'état initial (a) et final (b).

Nous avons utilisé l'équation IV.3 du chapitre IV pour déterminer le diamètre moyen en utilisant les diamètres horizontal, vertical et les diagonaux. La figure VI.2 représente les photos du gel avec ces différents diamètres.

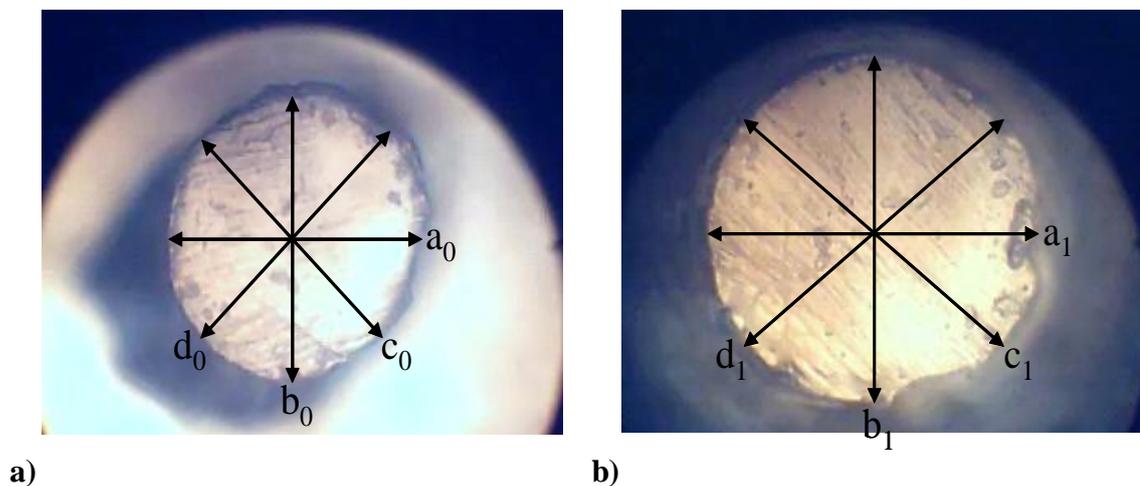


Figure VI.2 : Représentation des différents diamètres des états sec (a) et gonflé (b).

Le taux de gonflement expérimental est donné par l'équation IV.3 :

$$\lambda = \frac{1}{4} \left(\frac{a_1}{a_0} + \frac{b_1}{b_0} + \frac{c_1}{c_0} + \frac{d_1}{d_0} \right)$$

Les taux de gonflement obtenus pour les différentes expériences sont regroupés dans le tableau VI.10 :

Expériences	λ_1	λ_2	λ_3	λ_{moy}
1	1.12	1.088	1.071	1.09
2	1.2	1.4		1.3
3	1.16	1.16		1.16
4	1.16	1.17	1.19	1.17
5	1.06	1.012		1.04
6	1.14			1.14
7	1.26	1.24	1.3	1.27
8	1.15	1.12		1.13
9	1.15			1.15
10	1.17			1.17
11	1.18			1.18

Tableau VI.10 : Résultats expérimentaux.

Tous les résultats n'ont pas pu être exploités, car pour une même expérience, si une réponse est trop éloignée des autres, elle est supprimée.

On peut exploiter ces résultats de deux manières, soit à l'aide du logiciel NODDE qui détermine la valeur des effets et fournit une surface de réponse sur laquelle on peut lire l'extremum, soit par un calcul des effets, en utilisant le calcul matriciel et la détermination de l'optimum par la résolution d'un système de deux équations à deux inconnues.

VI.4. Utilisation du logiciel

La nature de la méthode d'optimisation utilisée doit être précisée, c'est-à-dire soit le plan factoriel soit la méthode de surface de réponses. Il s'agit, dans notre cas, d'une méthode de surfaces de réponses. On indique ensuite la nature et le nombre de facteurs, ainsi que les valeurs des niveaux -1 ou $+1$. La matrice d'expériences est donnée directement par le logiciel, il suffit de compléter la colonne des réponses. La matrice en variables naturelles obtenue est la suivante :

Exp No	Incl/Excl	Température	Concentration	Taux de gonflement
1	Incl	35	1	1.09
2	Incl	105	1	1.3
3	Incl	35	3	1.16
4	Incl	105	3	1.17
5	Incl	20.51	2	1.04
6	Incl	119.49	2	1.14
7	Incl	70	0.586	1.27
8	Incl	70	3.414	1.13
9	Incl	70	2	1.15
10	Incl	70	2	1.17
11	Incl	70	2	1.18

Tableau 11 : Matrice en variables naturelles fournie par le logiciel.

La quatrième expérience a été éliminée, car elle ne suivait pas le modèle mathématique déterminé par le logiciel. En effet, le taux de gonflement observé est de 1.17, alors que le taux calculé, à l'aide des coefficients fournis par le logiciel (présenté par la suite), est de 1.05.

Pour s'assurer de la compatibilité du modèle avec les résultats expérimentaux, il faut d'abord vérifier les diagrammes R^2 et Q^2 . Le diagramme R^2 détermine la validité du modèle mathématique. Plus la valeur est proche de 1, plus le modèle est bon. Le diagramme Q^2 précise si les expériences suivent bien le modèle mathématique, c'est à dire, si les valeurs déterminées expérimentalement sont proches des valeurs prédites par le modèle. Plus le diagramme est proche de 1, plus les expériences suivent bien le modèle

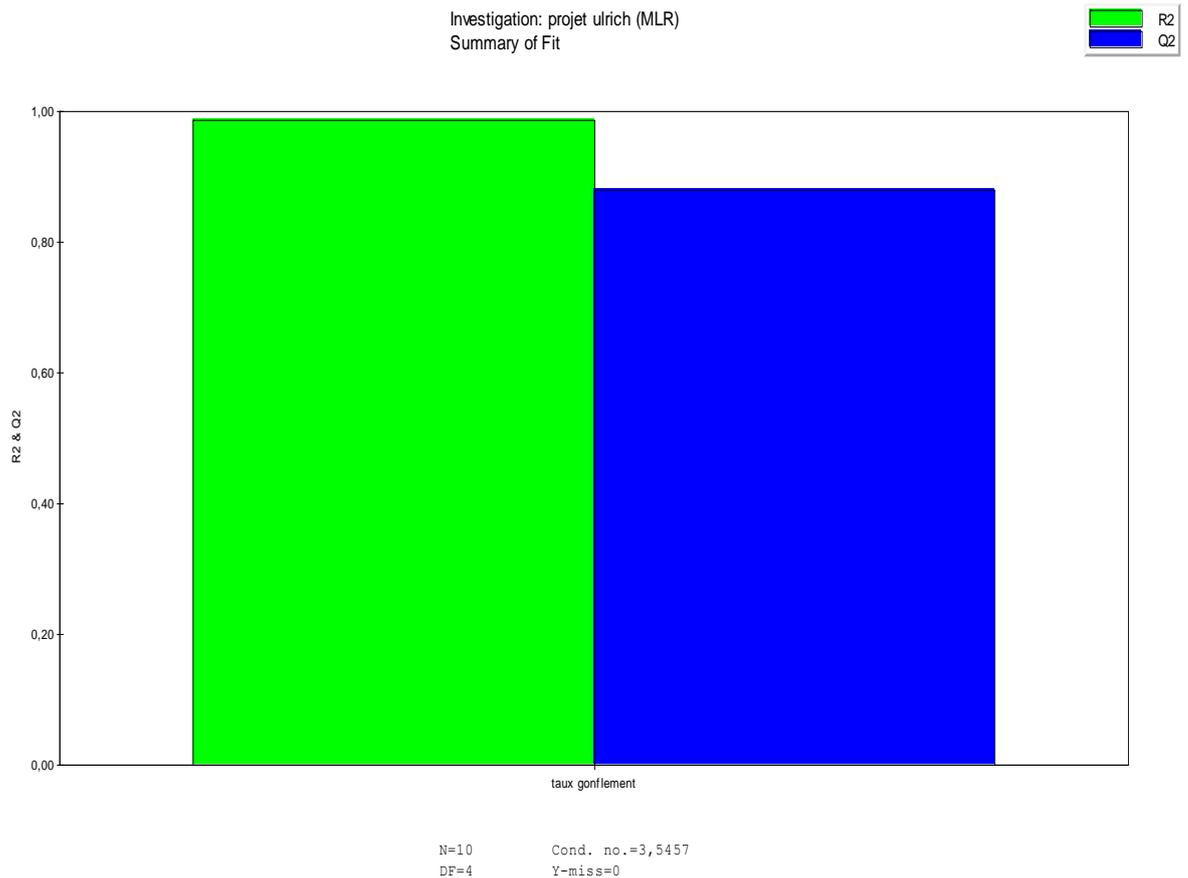


Figure VI.3 : diagrammes représentant le R^2 et le Q^2 .

La figure VI.3 montre que le modèle mathématique s'accorde bien avec l'expérience.

Le graphe suivant, représente les valeurs déterminées par l'expérience en fonction de celles prédites par le modèle.

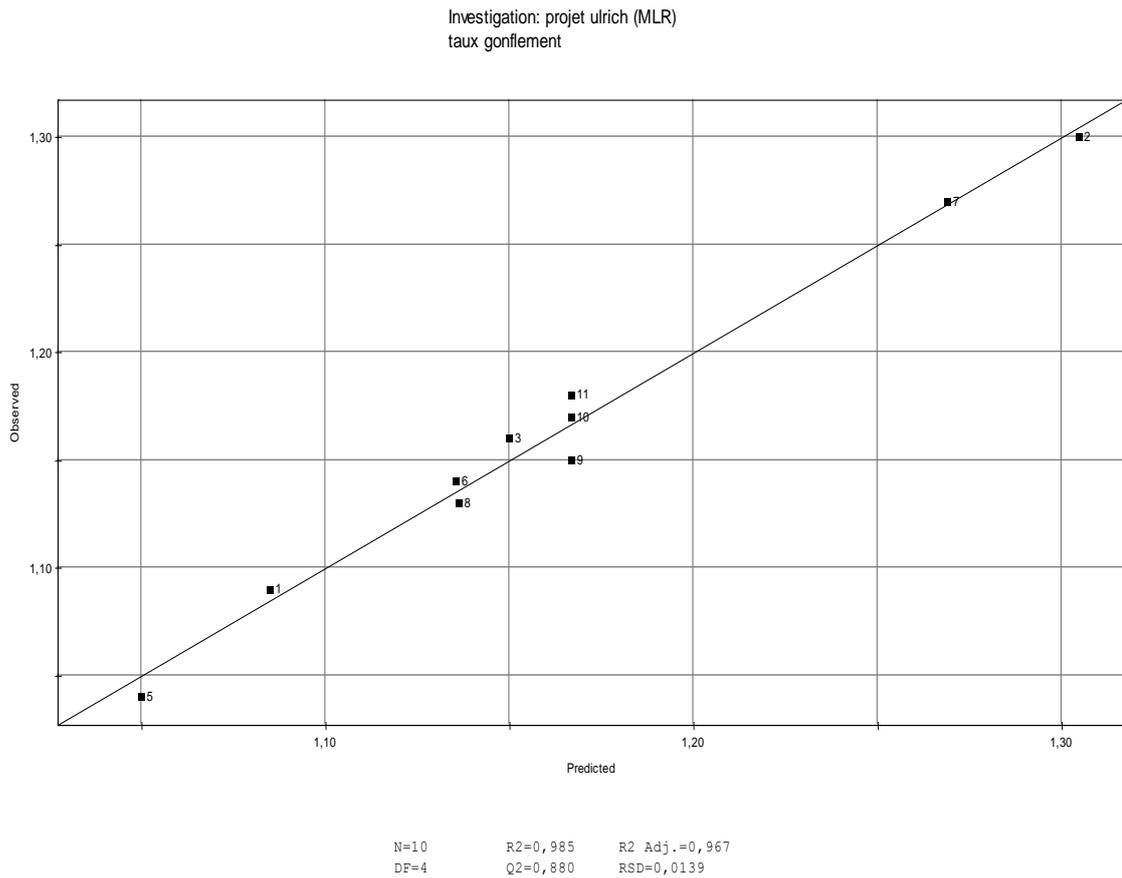


Figure VI.4 : Courbe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites du taux de gonflement.

On obtient une fonction linéaire, ce qui confirme le fait que les expériences suivent bien le modèle mathématique.

Après avoir vérifié la validité du modèle, on récupère les effets calculés par le logiciel, qui sont regroupés dans le tableau VI.11 :

b_0	1.1667
b_1	0.0303
b_2	-0.0471
b_{11}	-0.037
b_{22}	0.0179
b_{12}	-0.0797

Tableau VI.11 : Valeurs des effets calculés par le logiciel.

On peut également obtenir les valeurs des effets sous forme d'histogramme :

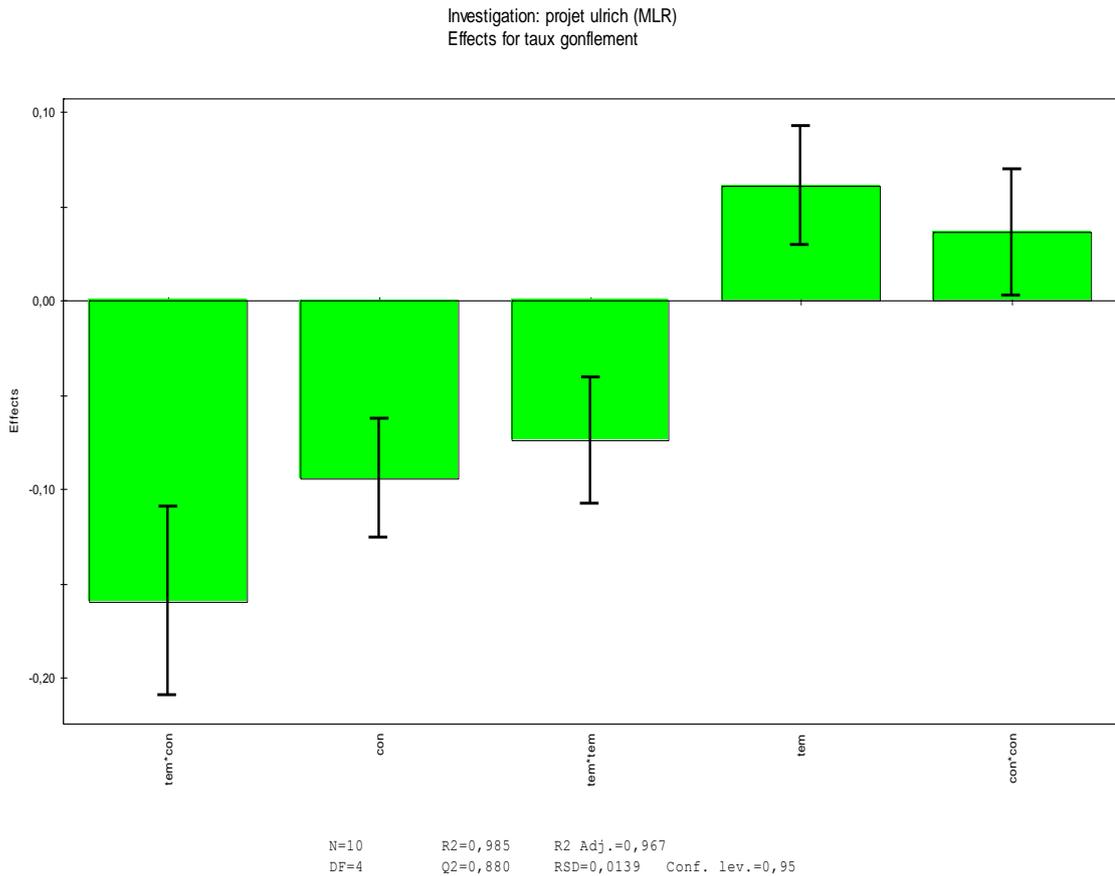


Figure VI.5 : Histogramme représentant les valeurs des effets.

On remarque que l'effet le plus important est celui de l'interaction entre la température et la concentration, ce qui signifie que les deux facteurs sont liés.

Le deuxième effet le plus important est celui de la concentration. Une variation de cette dernière, du niveau -1 au niveau $+1$, entraîne une variation plus importante du taux de gonflement que celle de la température, dans les mêmes conditions expérimentales.

Lorsqu'un effet présente une valeur négative, cela signifie que lorsqu'on passe du niveau -1 au niveau $+1$, il existe une diminution de la réponse, qui est le taux de gonflement. Inversement, lorsque l'effet est positif, le passage du niveau -1 au niveau $+1$ entraîne une augmentation de la réponse.

Le modèle mathématique permet de dessiner une surface de réponse qui visualise directement le résultat de l'étude :

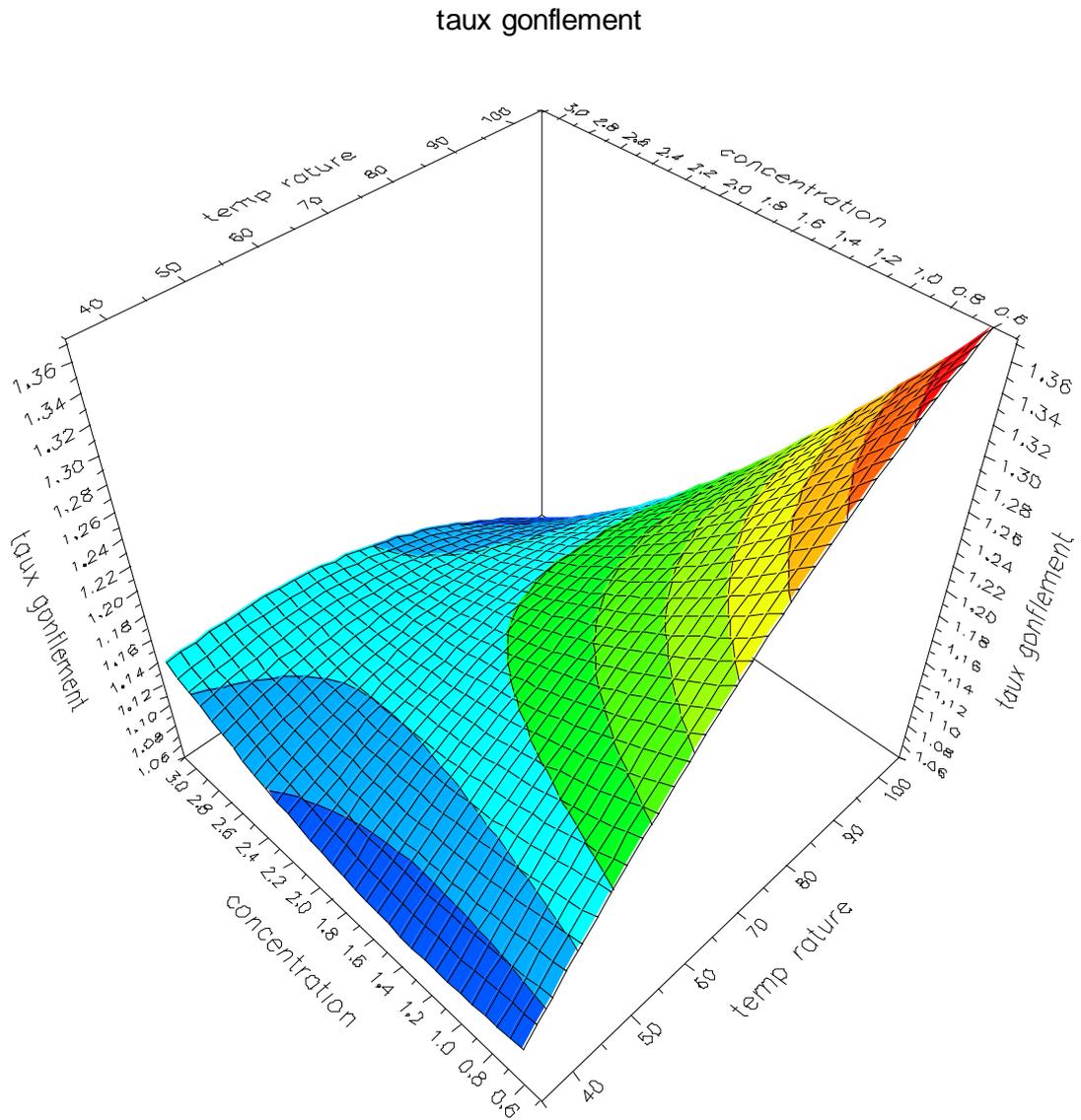


Figure VI.6 : Surface de réponses fournie par le logiciel.

La surface de réponse montre que l'on obtient un taux de gonflement maximum de 1.36, pour une concentration de 0.6% et une température de 105°C.

En outre, on remarque également qu'il existe bien un effet d'interaction entre la concentration et la température. A faible concentration, une augmentation de la température entraîne une forte augmentation du taux de gonflement. Alors qu'à concentration élevée, cette même variation de température ne s'accompagne pas d'une variation significative du taux de gonflement. En effet, si la concentration et la température étaient indépendantes, on aurait, à forte concentration, une augmentation importante du taux de gonflement qui suivrait la variation de température.

Une nouvelle série de mesures a été réalisée avec une concentration de 0.6% et une température de 105°C. Le taux de gonflement obtenu est de 1.36, ce qui était prévu par la surface de réponse.

VI.5. Calcul manuel des effets

Avec les plans d'expériences, on a la possibilité de calculer les valeurs des effets et de déterminer un optimum d'une réponse sans utiliser le logiciel.

Dans le cas d'une matrice composite, on utilise le calcul matriciel, puisque les effets peuvent être calculés à l'aide de la relation suivante :

$$b = (X^t \cdot X)^{-1} \cdot X^t \cdot y \quad (\text{VI.4})$$

où : b est un vecteur colonne composée des valeurs des effets,

X est la matrice d'expériences en variables codées,

X^t est la matrice transposée de X ,

$(X^t \cdot X)^{-1}$ est la matrice inverse de $X^t \cdot X$,

y est le vecteur colonne des réponses.

Les différentes matrices utilisées, sont représentées dans le tableau VI.12.

Exp	M	X_1	X_2	X_1^2	X_2^2	X_1X_2
1	+	-	-	+	+	+
2	+	+	-	+	+	-
3	+	-	+	+	+	-
4	+	+	+	+	+	+
5	+	-1.414	0	2	0	0
6	+	+1.414	0	2	0	0
7	+	0	-1.414	0	2	0
8	+	0	+1.414	0	2	0
9	+	0	0	0	0	0
10	+	0	0	0	0	0
11	+	0	0	0	0	0

Tableau VI.12 : Matrice d'expériences en variables codées X.

Remarques :

- La valeur de α est de 1.414; il s'agit donc de la racine quatrième de 4, c'est à dire la racine carrée de 2
- La colonne M, correspondant à la moyenne, ne comporte que des signes (+).

Exp	y
1	1.04
2	1.3
3	1.16
4	1.17
5	1.04
6	1.14
7	1.27
8	1.13
9	1.15
10	1.17
11	1.18

Tableau VI.13 : Vecteur colonne des réponses y.

Après calcul, on obtient donc le vecteur colonne des effets suivant :

	<i>b</i>
<i>b</i>₀	1.167
<i>b</i>₁	0.045
<i>b</i>₂	-0.032
<i>b</i>₁₁	-0.030
<i>b</i>₂₂	0.025
<i>b</i>₁₂	-0.050

Tableau VI.14 : Vecteur colonne des effets *b*.

Le modèle mathématique correspondant à une matrice composite est de la forme :

$$y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (\text{VI.6})$$

En remplaçant les effets par leur valeur, on obtient l'équation suivante :

$$y = 1.167 + 0.045 \cdot X_1 - 0.032 \cdot X_2 - 0.030 \cdot X_1^2 + 0.025 \cdot X_2^2 - 0.050 \cdot X_1 X_2 \quad (\text{VI.7})$$

Lorsque la dérivée d'une fonction est nulle, cela signifie que la courbe correspondante, passe par un point d'inflexion. On peut alors déterminer les valeurs de X_1 et X_2 pour lesquelles la dérivée soit nulle. Ces dernières correspondront à l'extremum de la courbe, qui peut être soit un minimum, soit un maximum. Cependant, il se peut que le point d'inflexion ne corresponde pas à un extremum, mais à un changement de la forme de la courbe. Il faut donc dériver la dernière équation par rapport à X_1 , puis par rapport à X_2 , afin de déterminer mathématiquement l'extremum.

Les dérivées obtenues sont les suivantes :

- dérivée partielle par rapport à X_1 :

$$dy/dX_1 = 0.045 - 2 * 0.030 \cdot X_1 - 0.050 \cdot X_2$$

- dérivée partielle par rapport à X_2 :

$$dy/dX_2 = -0.032 + 2 * 0.025 .X_2 - 0.050 X_1$$

Pour obtenir les valeurs de X_1 et X_2 correspondant à l'extremum, il suffit de résoudre le système de deux équations à deux inconnues suivantes :

$$0.045 - 2 * 0.030 .X_1 - 0.050 .X_2 = 0 \quad \text{équation 1}$$

$$- 0.032 + 2 * 0.025 .X_2 - 0.050 .X_1 = 0 \quad \text{équation 2}$$

Après résolution du système, on obtient les valeurs de X_1 et X_2 suivantes :

$$X_1 = 0.118 \quad \text{et} \quad X_2 = 0.758$$

Il faut souligner que ces valeurs sont codées. Pour passer aux variables naturelles, il faut donc utiliser l'équation VI.3, dont les valeurs sont les suivantes :

$$U_1 = 76.3 \quad \text{et} \quad U_2 = 2.8$$

Ensuite, on remplace X_1 et X_2 par leur valeur dans l'équation VI.7 pour déterminer le taux de gonflement optimum qui est :

$$y = 1.16$$

Le taux de gonflement optimum est donc de 1.16 pour une température de 76.3°C et une concentration en HDDA de 2.8%. Or on constate que ce taux de gonflement ne correspond pas au maximum. En fait, ce résultat correspond au point d'inflexion de la surface de réponse. En effet, on remarque que cette dernière change de courbure pour une température de 75°C et une concentration en HDDA de 2.6% ; ce qui correspond à un taux de gonflement de 1.14. Ces valeurs sont proches de celles qui ont été calculées ci-dessus.

VI.6. Conclusions

Le taux de gonflement d'un polymère dans un solvant cristal liquide a donc été optimisé à l'aide d'un plan d'expérience. Avec seulement onze expériences, on a pu obtenir une surface de réponse qui couvre toute la gamme de l'étude. On peut donc avoir accès au taux de gonflement dans des conditions expérimentales données sans faire d'expérience.

Le taux de gonflement optimum de 1.36, est obtenu pour une température de 105°C et une concentration en HDDA de 0.6%. Toutefois, ce résultat peut encore être amélioré, en effet, on constate que la surface de réponse continue d'augmenter au niveau des faibles concentrations et des hautes températures. On peut donc poursuivre l'optimisation de deux manières :

- La première solution consisterait à déclarer le plan d'expériences de façon à étudier le système à plus faible concentration et à température plus élevée. On pourrait envisager de fixer les niveaux -1 et $+1$ de la température à 80 et 130°C, cela donnerait des niveaux $-a$ et $+a$ à 70 et 140°C, et les niveaux -1 et $+1$ de la concentration en HDDA à 0.4 et 0.8%, tandis que les niveaux $-a$ et $+a$ sont de 0.3 et 0.9%.
- La seconde solution serait d'effectuer quatre expériences supplémentaires. On effectue d'abord deux expériences à 120°C, une à 0.4 et l'autre à 0.5% en HDDA. Ensuite, deux expériences à 140°C, avec les mêmes concentrations que précédemment. Ces considérations permettraient d'étudier les limites des conditions expérimentales. En effet, à température trop élevée, les échantillons sont détruits, et à trop faible concentration, les pastilles sont difficiles à élaborer.

Conclusions et perspectives

Cette thèse s'articule autour de deux parties : la première concerne la synthèse et la caractérisation des gels de polyacrylates par gonflement dans des solvants isotropes et anisotropes, tandis que la seconde consiste à confronter le modèle mathématique de diffusion de Fick et la méthode d'optimisation (basée sur le plan d'expériences factoriel 2^k) du phénomène de gonflement à nos résultats expérimentaux.

La technique de photo polymérisation radicalaire par rayonnement UV nous a permis de préparer nos échantillons modèles. Cette technique s'est avérée très efficace et permet à la fois une bonne conversion des fonctions acryliques contenues dans les solutions réactives initiales et une structure homogène des matrices obtenues. L'analyse spectroscopique infrarouge des réseaux élaborés nous a permis de vérifier la conversion des monomères en un réseau réticulé isotrope transparent.

Nous avons défini les taux de gonflement unidirectionnel de quatre réseaux isotropes de PABu dans quatre solvants isotropes différents, tels le toluène, l'acétone, le cyclohexane et le méthanol. L'analyse quantitative des taux de gonflement de ces réseaux nous a suggéré que le toluène est un bon solvant, l'acétone et le cyclohexane sont des solvants moyens, tandis que le méthanol est un mauvais solvant pour le PABu.

D'un point de vue des interactions moléculaires, le fait que le méthanol soit un mauvais solvant du PABu peut s'expliquer par la forte cohésion des molécules de méthanol entre elles par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. En effet, il ne faut pas oublier que le méthanol est un solvant protique polaire qui présente un caractère acide au sens de Bronsted, c'est-à-dire qu'il est susceptible de former des liaisons hydrogène. Les chaînes de PABu étant hydrophobe « préfèrent » les solvants également hydrophobes comme le

toluène, qui est un solvant apolaire et aprotique, et par conséquent, chimiquement inerte. Entre le toluène et le méthanol, l'acétone et le cyclohexane (solvants également aprotiques et apolaires) montrent un comportement intermédiaire. L'évolution de la courbe de gonflement suit une tendance exponentielle en fonction de la température et les valeurs mesurées se situent entre celles du méthanol et du toluène. On peut donc qualifier l'acétone et le cyclohexane comme des solvants de qualité moyenne du PABu.

L'étude quantitative des taux de gonflement de ces réseaux fait ressortir que le 5CB est un meilleur solvant des deux réseaux que le E7, d'une part, et que les deux solvants sont plus miscibles dans le PABu que dans le PEHA, d'autre part.

L'analyse par microscopie optique du réseau PABu dans les solvants organiques fait apparaître que le toluène est plus miscible dans le PABu que le 5CB, d'une part, et que ce dernier est plus miscible que le méthanol, d'autre part. Il résulte de ce qui précède que le toluène est un bon solvant du PABu, les CLs E7 et 5CB sont des solvants moyens et le méthanol est un mauvais solvant.

L'étude théorique de la cinétique de gonflement du PABu dans les solvants isotropes nous a permis de conclure que le modèle de diffusion de Fick s'accorde bien avec nos résultats expérimentaux. Par ailleurs, ce modèle mathématique dépend étroitement de l'architecture du système étudié et de la température. Dans le cas du réseau de PABu gonflé dans le toluène, le modèle de Fick présente une meilleure compatibilité avec les systèmes fortement réticulés, montrant ainsi un phénomène de diffusion dominant la relaxation des chaînes. Quant au méthanol, ce modèle convient pour les réseaux faiblement réticulés, mettant en évidence le phénomène de relaxation beaucoup plus marqué que celui de la diffusion. En outre, pour une concentration donnée, la compatibilité de ce modèle augmente avec la

température, indiquant une augmentation de la relaxation des chaînes de polymères.

Le taux de gonflement du PABu dans le cristal liquide E7 a donc été optimisé à l'aide de la méthode mathématique, appelée plan d'expérience factoriel 2^k . Onze expériences ont suffi pour obtenir une surface de réponse qui couvre toute la gamme de l'étude. On peut avoir accès au taux de gonflement dans des conditions expérimentales données sans faire d'expérience.

Le taux de gonflement optimum, de 1.36 est obtenu à 105°C et une concentration en HDDA de 0.6%. Toutefois, ce résultat peut encore être amélioré, en effet, on constate que la surface de réponse continue d'augmenter au niveau des faibles concentrations et des hautes températures. On peut donc poursuivre l'optimisation de deux manières :

La première solution consisterait à déclarer le plan d'expériences de façon à étudier le système à plus faible concentration et à température plus élevée. On pourrait envisager de fixer les niveaux -1 et $+1$ de 80 et 130°C, cela donnerait des niveaux $-a$ et $+a$ à 70 et 140°C et les niveaux -1 et $+1$ de la concentration en HDDA à 0.4 et 0.8% avec des niveaux $-a$ et $+a$ de 0.3 et 0.9%.

La seconde solution serait d'effectuer quatre expériences supplémentaires. On effectue d'abord deux expériences à 120°C, une avec 0.4% et l'autre avec 0.5% en HDDA, puis deux expériences à 140°C aux mêmes concentrations que précédemment. Ceci permettrait d'étudier les limites des conditions expérimentales. En effet, à température trop élevée, les échantillons sont détruits et à trop faible concentration, il est difficile d'élaborer de pastilles.

Ce travail a fait l'objet de deux publications internationales, dont l'une sans comité de lecture, et de 15 communications internationales.

Grâce à leur compatibilité avec les tissus humains et leur capacité à contenir et de diffuser des substances actives, les hydrogels biocompatibles suscitent un intérêt grandissant dans le domaine de la médecine.¹⁵⁹⁻¹⁶¹

Nous envisageons d'élaborer et de caractériser des hydrogels, dont les propriétés se résument à la capacité de rétention d'un liquide, comme les médicaments à libération prolongée, ainsi que les lentilles de contact. Le travail portera essentiellement sur l'élaboration et la caractérisation des hydrogels à base de poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) (PHEMA) réticulé. Par ailleurs, il est intéressant d'étudier les réseaux interpénétrés et en particulier les superabsorbants. D'un point de vue pratique, de nombreux travaux, concernant la réalisation de réseaux, sont en cours; leur capacité de gonfler pourra atteindre un maximum d'élasticité ainsi qu'une meilleure compatibilité polymère/solvant.

Références bibliographiques

Intrduction générale

1. T. Bouchaour, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tlemcen (2003).
2. R. Vendamme, Thèse de Doctorat de l'Université de Lille 1 (2004).
3. K. Boudraa, Magister de l'Université de Tlemcen (2006).
4. O. Belaïdi, Magister de l'Université de Tlemcen (2007).

Chapitre I

5. W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli « *Traité des matériaux. Voll : Introduction à la science des matériaux* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
6. C. Oudet « *Polymères, Structure et Propriétés* », Ed Masson (1994).
7. H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly « *Traité des matériaux. Voll4 : Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques* » Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001).
8. L. Chen, J. P. Gong, Y. Ohsedo, Y. Osada, *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 2142-2146 (2003).
9. Hydrogels, *Encyclopedia of science and engineering*, 2nd Edition, **7**, 783-806.
10. J. Bastide, S. Landau, L. Leibler, *Macromol.*, **14**, 719-726 (1981).
11. S. K. Patel et al., *Macromol.* **25**, 5241-5251 (1992).
12. M. Doi, T. Yamane, *Phs. Rev.*, E 71, **4**, 1404 (2005).
13. Y. Osada, A. R. Khokhlov, *Polymer Gels and Networks*, Marcel Kekker, New York (2005).
14. T. Yamane, M. Doi, *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 703 (2005).
15. N. A. Peppas, D. L. Meadows, *J. Membrane Sci.*, Macromolecular, **16**, 361-377 (1983).
16. R. L. Sastre, M. D. Blanco, C. Gomez, J. M. Del Socorro, J. M. Teijon, *Polym. Int*, **48**, 843-850 (1999).
17. Y. Huang, I. Szleifer, N. A. Peppas, *Macromol.*, **35**, 1373-1380 (2002).
18. F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, **9**, 421 (1888).
19. O. Lehmann, *Z. Physikal.Chem.* **4**, 462 1889).

20. G. Friedel, *Annales de physique*, **18**, 273 (1922).
21. M. Mucha, *Progr. Polym. Sci.***28**, 837 (2003).
22. P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
23. C. Shen, *Phase equilibrium and phase separation dynamics in PDLC*, (1995).
24. Y. S. Negi, I. Kawamura, Y. Suzuki, N. Yamamoto, Y. Yamada, M. Yakimoto, Y. Imai, *Mol. Cryst. Liq.*, 239, 11 (1994)
25. F. Roussel, Thèse de doctorat de l'Université du Littoral, Dunkerque, France (1996).
26. J. Prost. *The Smectic State Advances in Physics* .λ33.NO.1.146 (1984)
27. J. L. West, *Mol.Crys.Liq.Cryst.*157, 427 (1988)
28. J.L. Ferguson, *SID Digest of Technical Papers* **16**, 68 (1985)
29. N. Gogibus et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **365**, 665-673 (2001).
30. F. Roussel, U. Maschke, J-M. Buisine, X. Coqueret, F. Benmouna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **365**, 685-693 (2001).
31. J. Billard, JC. Buboisi; HT: Ncuyen. *Nouv. J. de chimie*, **2**, 535 (1978)
32. *Liquid Crystal App and Uses E. d. B. Bahadur*, 361 (1990)
33. S. R. Challa, S. Wang, JL, Koenig, *Appli Spectroscop* 49.3, 267-272 (1995)
34. B. K Kim.Ysok, *J. Polym, Pat. B. polym. Phys* **32**,361-567(1994)
35. G. L. West, *Mol. Cryst. Liq Crus.*157, 427(1988)
36. B. K .Kim .Ysok, C. H. Choi, *J. Polym., Sci Part B. Polym., Phys.*33, 707-713(1995)
37. N.A.Vaz, G.W. Smith.G. P. Momtgomery *Mol. Cryst. Liq. Cryst* 146(1987)
38. A. Fuh. O. Caporaletti, *J .Appl.Phys.*.66.5278 (1989).
39. J.W.Doane, *liquid Crystal Application and Uses*, Ed. B. Bahadur **361** (1990)
40. <http://www.aurel32.net/elec/lcd.php.fr1998-2005aurelienJamo>
41. N. Gogibus, U. Maschke, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **375**, 225-232 (2002).
42. F.Gyselincq, Thèse de doctorat de l'Université de Lille 1, France (2000)
43. F. Bloisi, P. Terrecuso, L. Vicari, Light propagation in PDLC polarizers. *J. Opt. Soc. Am. A* **14**, 662 (1997).
44. H. S. Kitzerow, *Liq. Cryst.*, **16** (1994)
45. F P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6^{ème} édition, Oxford University Press, Oxford (1998).
46. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Regular Solutions*, Prentice-Hall (1962).

47. G. Scatchard, *Chem. Rev.* **44**, 7 (1949).
48. J. M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 269 (1969).
49. C. J. Sheehan, A. L. Bisio, *Rub. Chem. and Tech.* **39**, 149 (1966).
50. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polym. Sci. C* **1**, 137 (1963).
51. U. Sieman, *Eur. Polym. J.* **28**, 293 (1992).
52. D. M. Koenhen, C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.* **19**, 1163 (1975).
53. Y. Yagi, H. Inomata, S. Saito, *Macromolecules* **25**, 2997 (1992).
54. M. S. Eroglu, O. Guven, B. Baysal, *Polymer* **38**, 1945 (1997).
55. M. Dunkel, *Z. Phys. Chem.* **A138**, 42 (1928).
56. P. A. Small, *J. Appl. Chem.* **3**, 71 (1953).
57. A. F. M. Barton, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Floride (1983).
58. D. D. Lawson, J. P. Ingham, *Nature* **223**, 614 (1969).
59. A. E. Rheineck, K. F. Lin, *J. Paint. Tech.* **40**, 611 (1968).
60. R. F. Fedors, *Polymer Engineering and Science* **14**, 2, 147-154 (1974).
61. J. F. Dugar, Jr., *J. Phys. Chem.* **62**, 634 (1958).
62. K. M. Watson, *Ind. Eng. Chem.* **35**, 398 (1943).
63. Données de Merk, Ltd.
64. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1965).
65. O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic, New York (1979).
66. K. Kamide, *Thermodynamics of Polymer Solutions*, Chapitre 2, Elsevier Press, Tokyo, (1990)
67. P. Chen, *Phase Diagram Module in BioSim*, Silicon Graphics (1990).
68. F. Benmouna et al., *Macromol. Theory. Simul.* **9**, 215-229 (2000).
69. S. Komura, H. Furukawa, *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*, New York, Plenum Press (1983).
70. Thèse de doctorat de M. Yves Lansac, Université de Nice (1993).
71. F. F. Abraham, *Homogeneous Nucleation Theory*, Academic Press, New York (1974).
72. W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforschung* **15A**, 287 (1960).

73. B. Kronberg, I. Bassignana, D. Patterson, *J. Phys. Chem.* **82**, 1714 (1978).
74. A. Dubault, C. Casagrande, M. Veysie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **72**, 189 (1982).
75. M. Ballauff, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **90**, 1053 (1986).
76. M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **136**, 175 (1986).
77. M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **4**, 15 (1986).
78. F. Brochard, C. R. Hebd. *Seances Acad. Sci.* **289B**, 229 (1979).
79. F. Brochard, J. Jouffroy, P. Levinson, *J. Phys. (Paris)* **45**, 1125 (1984).
80. W.-K. Kim, T. Kyu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **250**, 131 (1994).
81. T. Kyu, C. Shen, H. W- Chiu, *Mol. Cryst. Liq.* **287**, 27 (1996).
82. C. C. Ricardi et al., *Macromolecules* **31**, 1124-1132 (199).
83. F. Roussel, U. Maschke, X. Coqueret, J.-M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq.***329A**, 811, Part 2 (1999)
84. F. Benmouna, et al., *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.***37**, 1841-1848 (1999).
85. N. Gogibus et al., *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.***39**, 581-588 (2001).
86. N. Gogibus et al., *Eur. Polym. J.* **37**, 6, 1079-1082 (2001).
87. J. U. Sommer, T. Russ, R. Brenn, M. Geoghegan, *Europhys. Lett;*, **57**, 32-38 (2002).
88. D. Sakar, A. Saraç, O. Cankurtaran, F. Karaman, *Polymer Bulletin*, **10**, 1007 (2006).
89. F. Benmouna et al., *Macromol. Theory. Simul.* **7**, 599-611 (1998).
90. M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.***196**, 47 (1991).
91. M. Warner, X.-J. Wang, *Macromolecules* **25**, 445 (1992).
92. X.-J. Wang, M. Warner, *Macromol. Theory. Simul.* **6**, 37-52 (1997).
93. H. M. J. Boots, J. G. Kloosterboer, C. Serbutoviez, F. J. Touwslager, *Macromolecules* **29**, 7683 (1996).
94. K. Dusek, *J. Polym. Sci. C* **16**, 1289 (1967).
95. C. Serbutoviez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. J. Touwslager, *Mcromolecules* **29**, 7690-7698 (1996).
96. F. Benmouna, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **330**, 465-473 (1999).
97. T. Bouchaour, et al., *Liquid Crystals* **27**, 41-420 (2000).
98. T. Bouchaour, et al., *Liquid Crystals* **30**, 487-491 (2003).
99. S. Kara Slimane, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **413**, 1-8 (2004).
100. T. Bouchaour, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **413**, 29-34 (2004).

Chapitre II

101. T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 1-9 (2004).
102. R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Macromol. Mater. Eng.* **289**, 153-157 (2004).
103. T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **411**, 553-559 (2004).
104. B. Carbonnier, A. Best, T. Pakula, M. Benmouna, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **409**, 183-189 (2004).
105. N. Gogibus et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **411**, 545-551 (2004).
106. L. Mechernene et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **422**, 143-151 (2004).
107. U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.* **56** 1547 (1995).
108. *UV Curing: Science and Technology*, S. P. Pappas (ed.), Technology Marketing Corporation, Stamford, Connecticut (USA) (1978).
109. J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring—Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers, München (1995).
110. N. Orakdogen, O. Okay, *Polymer*, **47**, 561-568 (2006).
111. Y. Dogu, O. Okay, *J. Appl. Polym. Sci.* **99**, 37-44 (2005).
112. *Polymer Liquid Crystals*, A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer (eds), Academic Press, New York (1982).
113. G. John, M. Morita, *Macromolecules*, **32**, 185-1858 (1999).
114. F.Z Abdoune, Thèse de doctorat de l'Université de Tlemcen (2006).
115. R. Hadji, Thèse de doctorat de l'Université de Lille 1 (2008).

Chapitre III

116. W. Broslow, *Macromolecules*, **4**, 742 (1971).
117. R. M. Johnson, J. E. Mark, *Macromolecules*, **5**, 41 (1971).
118. E. Geissler, R. Dupple-six, A. M. Hecht, *Macromolecules*, **16**, 712 (1983).
119. P. J. Flory, R. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943).
120. S. Zumer, J. W. Doane, *Phys. Rev. A*, **34**, 3373 (1986).
121. T. A. Kavassalis, J. Noolandi, *Macromolecules*, **22**, 2709 (1989).

122. T. Bouchaour, F. benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *J. Appl. Sci.* **91**, 1-9 (2004).
123. T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **411**, 533-559 (2004).
124. « *Responsive Gels :Volume transitions I & II* », K. Dusek, Ed., *Adv. Polym. Sci.* **109, 110** (1993).
125. B. Erman, J. E. Mark, « *Structure and Properties of Rubber-like Networks* », Oxford University Press, New York 1997.
126. A. M. El-Naggar, S. G. Abd Alla, H. M. Said, *Mater. Chem. Phys.* **95**, 158-163 (2006).
127. Syed Wasim Ali, Syed Arif Raza Zaidi, *J. Appl. Polym. Sci.* **98**, 1927-1931 (2005).
128. D. M. Garcia, et al., *Eur. Polym. J* **40**, 1637 (2004).
129. D. Ceylan, M. M. Ozmen, O. Okay, *J. Appl. Polym. Sci.* **99**, 319-325 (2005).
130. K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke, *Inter. Rev. Phys.* **1**, 345-349 (2007).
131. F. Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromol. Theor. Simul.* **9**, 215-229 (2000).

Chapitre IV

132. N. Gogibus, PhD Thrsis, University of Lille 1, France (2001)
133. R. Vendamme, PhD Thrsis, Université of Lille 1, France (2004)
134. R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Macromol. Mater. Eng.* **289**, 153-157 (2004).
135. K. boudraa, T. Bouchaour, U. Maschké, *Macromol. Symp.* **273**, 33-37 (2008).
136. P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
137. R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, U. Maschke, *Coll. Surf. A : Physicochem. Eng. Asp.*, **295**, 113-122 (2007).

Chapitre V

138. G. Champetier, *Chimie macromoléculaire II*, Ed. Hermann, Paris, 269 (1972).
139. J. B. Fourier, *Théorie analytique de la chaleur*, Dover Publ., New York, english édition, 1955.
140. A. Fick, Uber diffusion, *Annalen Phys.* **170**, 59 (1855).

141. J. N. Israelachvill, Intermolecular and surface forces, Academic Press, London, 1985.
142. F. Brochard, J.-M. di Meglio, D. Quéré, P.-G. de Gennes, Spreading of convolatile liquids in a continuum picture, *Langmuir*, **7**, 335 (1991).
143. Crank, « *The mathematics of diffusion* », **1956**, 42-61.
144. N. Chopard, « *Vieillissement Hydrolytique du Polyamide* », Thèse-Décembre, **1995**, p 23.
145. P. L. Ritger, N. A. Peppas; *J. Controlled Release*, **5** 37 (1987).
146. A. R. Berens; H. B. Hopfenberg; *Polymer*; **19** 489 (1978).

Chapitre VI

147. R. L. Plackett, J. P. Burman, *Biometrika* **33**, (1946).
148. G. E. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, *Response Surface Methods Statistics for Experimenters*, Wiley, New York, (1978).
149. J. Goupy, « *La méthode des plans d'expériences. Optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats* », Paris : Dunod, Bordas, (1988).
150. J. Goupy, Tech. Ingénieur Traité Anal. Caracté **230**, 1-24 (1996).
151. C. Heller, H. K. McConnell, *J. Chem. Phys.* **32**, 1535 (1960).
152. Y. Hori, S. Shimada, H. Kashiwabara, *Polymer* **20**, 181 (1979).
153. P. Dagnelie, « *Plans d'expériences, Applications à l'entreprise* », J. J. Dreesbeke. J. Fine, **8**.G. Saporta (Eds.), Technip, Paris, (1997), 13-16, Chapter 2.1.
154. J. Goupy, « *Plans d'expériences pour surfaces de réponses* », Dunod, Paris, (1999).
155. B. Mutel, M. Bigan, H. Verin, *Applied Surface Science*, **239**, 25-35 (2004).
156. B. Mutel, et al., *Surf. Interface Anal*, **30**, 401 (2000).
157. C. Vivien, C. Wartelle, B. Mutel, J. Grimblot, *Surf. Interface Anal.* **34**, 575 (2002).
158. M. Heintze, et al., *Surf. Coat. Technol.* **831**, 174-175 (2003).

Perspectives

159. S. S. Suri, H. Fenniri, B. Singh, *J. of Occupational Medicine and Toxicology*, **2**, 2-16 (2006).
160. H. Lennernäs, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **59**, 1103-1120 (2007).
161. E. A. Murphy et al., *Nat. Acad. Sci. Rev.*, **105**, 9343-9348 (2008).

Publications et communications

Publications

- 1/ *Preparation and characterization of polymer network/liquid crystal systems.*
T. Bouchaour, R. Vendamme, B. Dali-Youcef, T. Pakula, U. Maschke
Publication dans les actes du 33^{ème} congrès Allemand sur les cristaux liquides, 16-18 mars 2005, Paderborn, Allemagne.
- 2/ Swelling behaviour of isotropic poly(n-butyl-acrylate) networks in isotropic and anisotropic solvents.
B. Dali-Youcef, T. Bouchaour, and U. Maschke
Macromol Symp, **273**, 66-72 (2008).

Communications

- 1/ *Studies of swelling and deswelling of chemically crosslinked polymer networks in isotropic and liquid crystalline solvents.*
T. Bouchaour, B. Dali-Youcef, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke.
Communication par affiche, 1-6 Juillet 2004, 20th ILCC, Ljubljana, Slovénie
- 2/ *Preparation and characterization of polymer network/liquid crystal systems.*
T. Bouchaour, R. Vendamme, B. Dali-Youcef, T. Pakula, U. Maschke.
Communication par affiche, 16-18 Mars 2005, 33th Topical Meeting on Liquid Crystals, Arbeitstagung Flüssigkristalle, Paderborn, Allemagne.
- 3/ *Swelling behavior of chemically crosslinked networks in isotropic and anisotropic solvents.*
B. Dali-Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke.
Communication par affiche, 24-25 Mars 2005, 2^{ème} Journées Nord-Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.

- 4/ *Cinétique de gonflement de réseaux de polymères dans des solvants isotropes et anisotropes.*
B. Dali-Youcef, Y. Meghraoui, T. Bouchaour, U. Maschke.
Communication orale, 13-16 Septembre 2005, 12^{ème} Colloque Francophone sur les Cristaux Liquides, Montpellier, France.
- 5/ *Dynamic Swelling Behaviour of Isotropic Polyacrylate Networks in 4-Cyano-4'-n-Pentyl-Biphenyl (5CB).*
T. Bouchaour, B. Dali-Youcef, R. Vendamme, U. Maschke.
Communication par affiche, 29-31 Mars 2006, 34th Topical Meeting on Liquid Crystals, Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, Germany.
- 6/ *Transitions de Phases de Gels de Polymères.*
B. Dali-Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke.
Communication orale, 13-14 Avril 2006, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.
- 7/ *Investigation of Chemically Crosslinked Polymer Networks in the Presence of Solvents.*
B. Dali-Youcef, T. Bouchaour, K. Boudraa, O. Belaidi, U. Maschke.
Communication par affiche, 13-14 Avril 2006, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.
- 8/ *Etude des réseaux de polymers à capacité de rétention d'une substance active.*
F.Z. Elouali, B. Dali-Youcef, U. Maschie.
Communication par affiche, 13-14 Avril 2006, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, France.
- 9/ *Kinetic studies of anisotropic and isotropic solvent diffusion in acrylate based interpenetration polymer networks.*
K. Boudraa, T. Bouchaour, B. Dali-Youcef, O. Belaidi, U. Maschke.
Communication par affiche, 21-23 Mars 2007, 35th Topical Meeting on Liquid Crystals, Arbeitstagung Flüssigkristalle, Bayreuth, Allemagne.
-

- 10/ *Etude de la cinétique de diffusion de solvants organiques dans des nanodomains de réseaux de polymères réticulés obtenus par photo-polymérisation UV à base d'éthyl-hexyl-acrylate et de tri-propylène-glycol-di-acrylate.*
O. Belaidi, T. Bouchaour, K. Boudraa, B. Dali-Youcef, U. Maschke.
Communication par affiche, 21-24 May 2007, International Conference for Renewable Energies and Sustainable Development –ICRESO_07- Abou-Bekr Belkaid University, Tlemcen , Algérie.
- 11/ *Etude cinétique de la diffusion de solvants isotropes et anisotropes dans des réseaux d'acrylates.*
B. Dali-Youcef, T. Bouchaour, R. Vendamme, U. Maschke.
Communication par affiche, 12-13 Juin 2007, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Caen, France.
- 12/ *Diffusion des cristaux liquides dans des réseaux de polymères.*
B. Dali-Youcef, T. Bouchaour, R. Vendamme, U. Maschke
Communication par affiche, 10-13 Septembre 2007, Colloque Francophone sur les Cristaux Liquides, Bordeaux, France.
- 13/ *Kinetics of Swelling of Interpenetration Polymer Networks Samples in Isotropic Solvents.*
T. Bouchaour, K. Boudraa, O. Belaidi, B. Dali-Youcef, U. Maschke.
Communication par affiche, 4-6 Novembre 2007, International Conference on Electrical Engineering Design and Technologies, ICEEDT'07, Hammamet, Tunisie.
- 14/ *Polymer gels behaviour in presence of isotropic and anisotropic Solvents.*
B. Dali-Youcef, T. Bouchaour, R. Vendamme, U. Maschke.
Communication par affiche, 21-23 Mai 2008, 7th International Conference on Polymer-Solvent Complexes & Intercalates, Polysolvat-7 2008, Marrakech, Maroc.

-15/ *Swelling Behaviour of Isotropic Poly(n-Butyl Acrylate) Networks in Isotropic and Anisotropic Solvents.*

B. Dali-Youcef, T. Bouchaour, R. Vendamme, U. Maschke.

Communication par affiche, 21-23 Mai 2008, 7th International Conference on Polymer-Solvent Complexes & Intercalates, Polysolvat-7 2008, Marrakech, Maroc.

-16/ *Swelling of poly acrylate networks in isotropic solvents – influence of the chemical nature of the components of the network.*

T. Bouchaour, O. Belaïdi, K. Boudraa, B. Dali-Youcef, U. Maschke.

Communication par affiche, 21-23 Mai 2008, 7th International Conference on Polymer-Solvent Complexes & Intercalates, Polysolvat-7 2008, Marrakech, Maroc.

Résumé

La synthèse des réseaux modèles de poly(acrylate de n-butyle) (PABu) et de poly(acrylate de 2-éthylhexyl) (PEHA), par photo polymérisation, ainsi que leur caractérisation par analyse infrarouge, constitue la première étape de notre travail. Une analyse par gonflement du PABu dans les solvants isotropes, tels le toluène, l'acétone, le cyclohexane et le méthanol, a montré que le taux de gonflement dépend de la nature du solvant, de la densité de réticulation et de la température. Une caractérisation par microscopie optique des systèmes PABu et PEHA gonflés dans les cristaux liquides E7 et 5CB, a révélé que ces derniers présentent une meilleure compatibilité avec le PABu. En outre, l'étude comparative du gonflement, dans les solvants isotropes et anisotropes, a mis en évidence, en termes de miscibilité, que le E7 et le 5CB se situent entre le bon solvant isotrope (toluène) et le mauvais solvant (méthanol).

Par ailleurs, le modèle théorique de diffusion de Fick s'accorde avec nos résultats expérimentaux de cinétique de gonflement des systèmes étudiés. Enfin, la méthode d'optimisation, le plan d'expériences factoriel 2^k , qui consiste à déterminer les facteurs influant sur le gonflement et la réponse quand ces facteurs varient, a montré un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Mots clés : Photo polymérisation, réseaux, polyacrylates, gels, solvants isotropes, cristaux liquides, densité de réticulation, miscibilité, gonflement, diagrammes de phases, analyse infrarouge, microscopie optique.

Summary

The synthesis of networks model of poly(n-butyl acrylate) (PABu) and poly(2-ethylhexyl acrylate) (PEHA), by photo polymerization, as their characterization by infra-red analysis, was the subject of the first part of our work. An analysis by swelling of PABu in isotropic solvents, such toluene, acetone, cyclohexane and methanol, showed that the rate of swelling depends on the nature of solvent, the density of reticulation and temperature. A characterization by optical microscopy of the PABu and PEHA systems, swollen in liquid crystals E7 and 5CB, revealed that those last have a better compatibility with PABu. Whereas, the comparative study of swelling in isotropic and anisotropic solvents, pointed out, in terms of miscibility, that E7 and 5CB are located between good isotropic solvent (toluene) and bad isotropic solvent (methanol). The theoretical model of Fick diffusion well agrees with our experimental results of swelling kinetics of the systems under consideration. Finally, the optimization method, the experimental plan factorial 2^k , which consists to determine the factors influencing the swelling and the answer when these factors are varied, showed a good agreement with our experimental results.

Keywords : Photo polymerization, networks, polyacrylates, gels, isotropic solvents, liquid crystals, cross linking density, miscibility, swelling, phase diagrams, infra-red analysis, optical microscopy.

ملخص

تركيب شبكات من نموذج متعدد (n- بوتيل أكريليت) (PABu) ومتعدد (2 - إيثيل هيكزيل أكريليت) (PEHA) بواسطة التبلر الضوئي وتمييزه بالتحليل بواسطة الأشعة ما دون الحمراء ، هي الخطوة الأولى لعملنا. التحليل بواسطة إنتفاخ PABu في المذيبات المتماثلة الخواص مثل التولوين ، الأسيتون ، السيكلوهكزان والميثانول ، أظهرت أن نسبة الإنتفاخ تخضع إلى طبيعة المذيب ، و كثافة التشبك ودرجة الحرارة. كذلك تمييز الخصائص البصرية عن طريق الفحص بواسطة المجهر الضوئي للأنظمة PABu و PEHA المنتفخة في البلورات السائلة E7 و 5CB ، أظهرت أن هذه الأخيرة لها انسجام أفضل مع PABu. علاوة على ذلك ، الدراسة المقارنة لانتفاخ في المذيبات المتماثل الخواص و المتباينة الخواص ، أظهرت أنه من جانب المزج ، E7 و 5CB يقعان بين المذيبات الجيدة المتماثل الخواص (التولوين) ، و المذيبات الرديئة (الميثانول) . من جهة أخرى ، النموذج النظري للنشر Fick يتفق مع النتائج التجريبية لحركية الانتفاخ للأنظمة المدروسة.

أخيرا ، فإن طريقة التحسين ، و خطة التجارب لعامل 2^k ، التي تعتمد على تحديد العوامل التي تؤثر على الانتفاخ و الرد عندما تتغير هذه العوامل ، أظهرت تجانسها الجيد مع التجربة .

الكلمات الرئيسية : التبلر الضوئي ، شبكات ، بولي أكريلات ، هلام ، المذيبات ، متماثل الخواص ، البلورات السائلة ، كثافة التشبك ، المزج ، انتفاخ ، مخطط الطور ، تحليل بالأشعة ما دون الحمراء ، المجهر الضوئي .