

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ ZIANE ACHOUR DE DJELFA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DÉPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIÈRE



Mémoire de Fin d'Étude

En vue de l'Obtention du Diplôme Master en Chimie  
Option : Chimie organique appliquée

Présenté par:  
M. REBIZI MOHAMED NADJIB

## Thème

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DIAGRAMMES  
DES PHASES DES MELANGES PRE-POLYMERES  
DIACRYLIQUES/CRISTAUX LIQUIDES E7**

*Soutenu le 02/10/2014 devant le jury composé de :*

Dr. BACHA Abdelkader	MCB	Président
Dr. SOULI Lahcène	MCB	Examineur
Dr. DEROUCHE Yazid	MCA	Encadreur
Mr. BOUCHAKOUR Mohamed	MAA	Co-Encadreur

*Promotion 2013/2014*

## DEDICACES

*A mes parents ;*

*Qui par leur présence à mes côtés ont rendu ma vie pleine de joie, pour le soutien moral, dont j'ai bénéficié à chaque fois que j'en avais besoin, le courage, le dévouement, et leur énorme sacrifice, je ne vous remercierai jamais assez.*

*À mes frères et mes sœurs.*

## AVANT-PROPOS

*Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été effectués sous la direction de Monsieur DEROUICHE Yazid Chargé de Cours à l'Université Ziane Achour de Djelfa.*

*Je n'hésite pas à adresser mes sincères remerciements à mon promoteur Monsieur DEROUICHE Yazid de m'avoir donné la chance d'enrichir mes connaissances et d'acquérir plus d'expérience en ce domaine de recherche. Ces conseils ont été très précieux pour mener à bien ce travail. L'expérience d'avoir travaillé avec lui m'a été très enrichissante.*

*J'exprime également mes plus vifs remerciements et ma reconnaissance envers mon Co-encadreur, Monsieur BOUCHAKOUR Mohamed pour sa gentillesse et ces qualités humaines et scientifiques.*

*Mes plus vifs remerciements iront également à Messieurs les membres de jury de mon mémoire, pour l'attention qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et d'avoir accepté de m'honorer par leur présence dans ce jury.*

*C'est une expérience qui restera sans aucun doute unique et inoubliable et ceci je le dois à Monsieur DEROUICHE Yazid, remercier encore une fois, Je tiens à lui montrer toute ma reconnaissance pour s'être rendu disponible dans une période très difficile.*

# SOMMAIRE

## Liste des figures

## Liste des symboles et abréviations

## Introduction générale.....1

### Chapitre I : *Notions générales.*

#### I. L'état de cristal liquide.....4

##### I. 1. Historique.....4

##### I. 2. Organisation structurale.....5

##### I. 2. 1. La notion d'ordre au sein du cristal.....6

##### I. 2. 1. a. Les cristaux liquide thermotropes.....7

##### I. 2. 1. b. Les cristaux liquide lyotropes.....8

##### I. 2. 2. Les différents types d'ordre d'un cristal liquide thermotrope.....8

##### I.2. 2. 1. La phase nématique (N).....9

##### I. 2. 2. 2. La phase cholestérique (N<sup>\*</sup>).....9

##### I. 2. 2. 3. La phase smectique (S).....10

##### I. 2. 2. 4. L phase smectique C chirale (S<sub>c</sub> )<sup>\*</sup>.....12

#### II. Les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLCs).....13

##### II. 1. Elaboration.....13

### Chapitre II: *Approche théorique des mélanges de polymères et de cristaux liquides.*

#### I. Mélanges de polymères linéaires/cristal liquide.....14

##### I.1. Modèle de MAIER- SAUPE.....15

##### I.2. Modèle de FLORY-HUGGINS.....18

##### I.3. Etablissement du diagramme de phases.....25

**Chapitre III : Résultats et discussion.**

I. Matériaux utilisés.....	31
I. 1. Les monomères.....	31
I. 2. Caractérisation des monomères.....	33
I.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	33
I.2.2. Etude par analyse thermogravimétrique (ATG)....	35
I.2.3. Etude thermophysique par Calorimétrie différentielle à balayage .....	36
I.2.4. Analyse par Chromatographie GPC .....	37
II. Etude du cristal liquide nématique E7 .....	43
II.1. Les Cristaux liquides E7 .....	43
II. 2. Analyse par infrarouge .....	44
II.3. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).....	46
III. La construction du diagramme de phases .....	49
III.1. Caractérisation par microscopie optique .....	49
III.2. Diagramme de phases des systèmes monomères/E7.....	51
III.3. Réalisation d'un diagramme de phases .....	54
VI. Conclusions.....	57
<b>Conclusions générales .....</b>	<b>58</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>61</b>

# Liste des figures

<i>Figure I. 1 : Le cristal liquide est une phase intermédiaire entre la phase solide et la phase liquide.....</i>	6
<i>Figure I. 2 : Les caractéristiques des molécules constituant les cristaux liquides.....</i>	7
<i>Figure I.3 : Organisation des cristaux liquide dans les principales mésophases : cristal (solide), smectique, nématique et liquide (isotrope).....</i>	8
<i>Figure I.4 : Alignement global des molécules suivant le directeur nématique moyen dans une phase nématique.....</i>	9
<i>Figure I. 5 : La structure de la phase cholestérique et l'orientation du directeur dans une phase cholestérique en fonction du pas d'hélice.....</i>	10
<i>Figure I. 6: Structures des smectiques A et C.....</i>	11
<i>Figure I. 7 : Mésophase smectique C chirale (<math>S_c^*</math>).....</i>	12
<i>Figure II. 1 : Le paramètre d'ordre nématique <math>S</math> pour un système polymère/CL en fonction de la fraction volumique pour plusieurs températures.....</i>	18
<i>Figure II. 2: Modèle du réseau de Flory-Huggins.....</i>	19
<i>Figure II. 3 : Variation de l'énergie libre pour le mélange polymère /CL en fonction de la fraction volumique du cristal liquide.....</i>	23
<i>Figure II. 4 : Variation de l'énergie libre pour le mélange polymère /CL en fonction de la fraction volumique du cristal liquide.....</i>	24
<i>Figure II. 5 : Variation de l'énergie libre pour le mélange polymère /CL en fonction de la fraction volumique du cristal liquide.....</i>	25
<i>Figure II. 6 : a) Diagramme de phases des mélanges polymères /CL. La ligne en trait est la binodale et la ligne en pointillé est la spinodale. b) Agrandissement de la partie nématique.....</i>	27
<i>Figure III.1 : Structure chimique du Tripropylène glycol- diacrylate TPGDA.....</i>	31
<i>Figure III.2 : Structure chimique du Propylène-Glycol-DiAcrylate (PPGDA).....</i>	32
<i>Figure III.3 : Schéma représentant la taille du monomère PPGDA à différents nombres de répétition.....</i>	32
<i>Figure III.4 : Spectre IRTF du monomère TPGDA.....</i>	34

<i>Figure III.5 : Perte de masse en fonction de la température des monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900 avec une vitesse de chauffage de 10°C/min .....</i>	<i>36</i>
<i>Figure III.6 : Thermogrammes des monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900.....</i>	<i>37</i>
<i>Figure III.7 : Représentation de l'exclusion stérique d'une macromolécule dans une colonne de GPC.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure III.8 : Courbe de calibration de la GPC.....</i>	<i>40</i>
<i>Figure III.9 : Evolution de l'intensité du signal en fonction du volume d'élution des trois monomères.....</i>	<i>41</i>
<i>Figure III.10 : Evolution de l'intensité du signal en fonction de la masse molaire des trois monomères.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure III.11: Structures chimiques des différents constituants du mélange nématique E7.....</i>	<i>44</i>
<i>Figure III. 12 : Spectre FTIR du cristal liquide E7.....</i>	<i>45</i>
<i>Figure III-13 : dispositif DSC.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure III-14: cycle de température appliqué en DSC.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure III.15: Thermogramme du cristal liquide E7 (m~8mg).....</i>	<i>48</i>
<i>Figure III.16 : Dispositif de mesure pour analyse thermo-microscopique.....</i>	<i>50</i>
<i>Figure III.18 : Diagramme de phases du système TPGDA/E7.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure III.19 : Diagramme de phases du système PPGDA540/E7.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure III.20 : Diagrammes de phases de système PPGDA900/E7.....</i>	<i>53</i>
<i>Figures III.21 : représente l'énergie libre en fonction de la fraction volumiques pour température (T=5°C).....</i>	<i>55</i>

## Liste des symboles et abréviations

CL	<i>cristal liquide</i>
PDLC	<i>(de l'anglais Polymer Dispersed Liquid Crystals) Les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère</i>
FH	<i>la théorie de Flory-Hyggins</i>
MS	<i>la théorie de Maier Saupe</i>
F	<i>l'énergie libre</i>
$f$	<i>la densité d'énergie libre</i>
$k_B$	<i>est la constante de Boltzmann</i>
$n_0$	<i>est le nombre total de sites dans tout le réseau</i>
T	<i>est la température du système</i>
LCST	<i>Lower Critical Solution Temperature</i>
UCST	<i>Upper Critical Solution Temperature</i>
TPGDA	<i>TriProPylène Glycol Dyacrilate</i>
PPGDA	<i>Propylène-Glycol-DiAcrylate</i>
IRTF	<i>La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>
ATG	<i>analyse thermogravimétrique</i>
AED	<i>L'Analyse Enthalpique Différentielle</i>
DSC	<i>(en anglais : Differential Scanning Calorimetry) Calorimétrie différentielle à balayage</i>
GPC	<i>(Gel Permeation Chromatography) La chromatographie par perméation de gel</i>
CES	<i>chromatographie d'exclusion stérique</i>
$M_w/M_n$	<i>le degré de polydispersité (indice de poly-molécularité)</i>
$M_n$	<i>la masse molaire en nombre</i>
$M_w$	<i>La masse molaire en masse</i>
$T_g$	<i>la température de transition vitreuse</i>
$T_{NI}$	<i>la température de la transition de l'état nématique à l'état isotrope du cristal liquide</i>
MOP	<i>L'analyse par microscopie optique</i>
$T_c$	<i>point critique</i>
N	<i>La phase nématique</i>
I	<i>La phase isotrope</i>

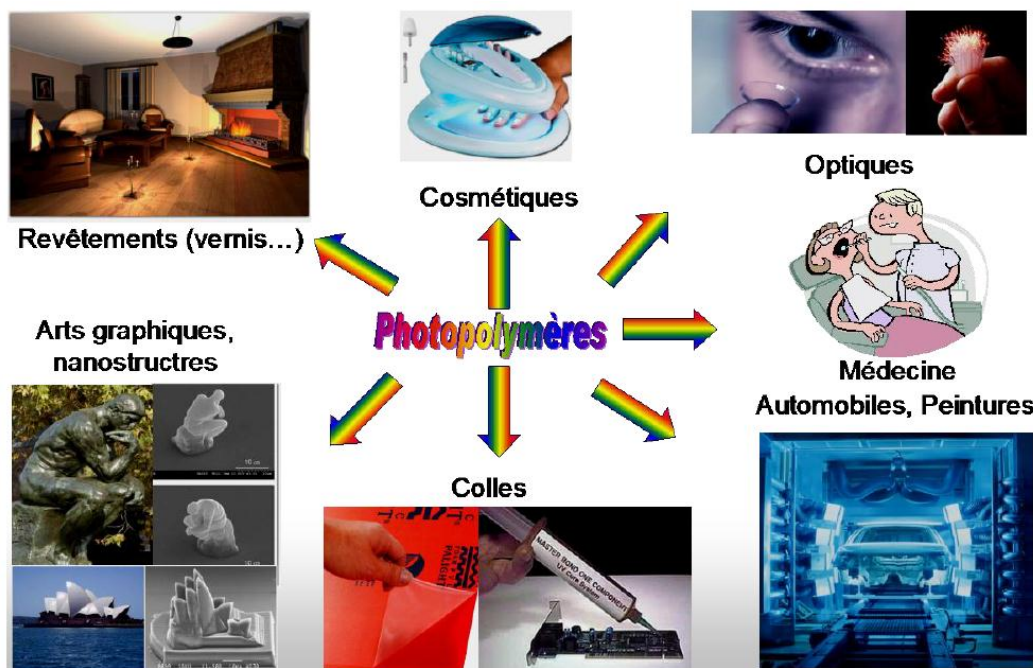


# INTRODUCTION GÉNÉRALE

# Introduction générale

Avec la découverte des hydrocarbures, les polymères sont devenus des matériaux utilisés couramment dans l'industrie moderne. Ce secteur des matériaux à base de polymères connaît durant ces dernières décennies un développement intensif. La littérature sur ce sujet est immense et très riche.

La chimie des réactions de polymérisation a suscité une grande curiosité pendant les trois dernières décennies [1]. Les procédés de photopolymérisation connaissent actuellement un développement très important. Il est bien difficile de trouver dans le monde en plein développement où nous vivons, un domaine qui n'utilise pas les photopolymères. Ces derniers se retrouvent partout dans notre vie de tous les jours (*Schéma 1*)



*Schéma 1. Domaines et applications de la photopolymérisation.*

Les matériaux de polymère ne sont presque jamais employés dans leur forme pure et sont d'habitude remplis d'additifs qui améliorent leur processus et leurs propriétés, incluant et créant ainsi de nouveaux matériaux.

La conception de matériaux composites nécessite une étude fondamentale et appliquée pour la compréhension des propriétés physico-chimiques tels que : la structure chimique et les phénomènes interactionnels existant entre les différents constituants du matériau composite.

A titre d'exemple on peut citer le matériau composite dénommé PDLC (de l'anglais Polymer Dispersed Liquid Crystals) qui a été élaboré pour la première fois en 1985. Ce matériau provient de l'association du caractère mésomorphe d'un cristal liquide et le caractère amorphe du polymère.

Les composites de polymères/cristaux liquides en font parties, ils sont mêmes les précurseurs donnant naissances par la suite à d'autres matériaux à grandes valeurs ajoutés. On peut citer comme exemples, les systèmes holographiques H-PDLC qui sont des composites polymères/cristaux liquides avec une structure « en frange », ils ont un grand potentiel dans l'industrie du stockage de données numériques

Ces matériaux « PDLC » trouvent des applications potentielles notamment dans les vitrages à opacité contrôlable électriquement, les télécommunications et Les composites polymère-cristaux liquides ont suscité ces dix dernières années beaucoup d'intérêt, tant pour leurs potentialités d'application au niveau de la visualisation (affichage, valves optiques, fenêtres optiques électro-commandables,...) que pour leur richesse au plan fondamental (comportement du cristal liquide en confinement géométrique) [2]. Ces matériaux composites consistent en un mélange d'un cristal liquide à bas poids moléculaire et d'un polymère.

D'autre part, le diagramme de phases des mélanges de polymères et de mésogènes est un domaine de recherche en pleine expansion pour plusieurs raisons. D'un point de vue fondamentale, cela pose la question de miscibilité dans les mélanges constitués de plusieurs composés possédant des propriétés très différentes de stabilité et d'en saisir leurs domaines d'application. Les modèles décrivant les diagrammes de phases les plus connus reposent, entre autre, sur les paramètres d'interaction polymère – cristaux liquides, sur le paramètre d'ordre du mésogène, sur la mobilité moléculaire.

Le sujet de cette mémoire concerne donc la caractérisation d'un composite cristal liquide /polymère et l'étude de leurs structures en fonction de deux variables : la composition et la température.

Ce mémoire est alors articulé en trois chapitres :

❖ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique ; en premier lieu, nous présentons en particulier, les cristaux liquides leurs différents types d'ordre. En second lieu, nous entamerons les caractéristiques principales des composites polymères /cristaux liquides, les méthodes d'élaborations.

❖ Le deuxième chapitre est consacré à l'étude théorique des mélanges de polymères et de cristaux liquides pour lesquels les diagrammes de phases hypothétiques sont élaborés. en se basant sur la théorie de Flory-Huggins dans le cas des polymères linéaires et celle de Maier-Saupe pour les différents architectures de polymères, elle décrit l'ordre nématique de cristal liquide.

❖ Dans le troisième chapitre, on présente avec détails une partie des techniques et les méthodes de caractérisation expérimentale utilisée pour la caractérisation les matériaux employés dans cette étude (cristal liquide, polymères, monomère) et nous allons discuter les résultats expérimentaux réalisé par Dr. Yazid. Le principal objectif de cette troisième partie sera consacré à l'établissement du diagramme de phases. on réalise des diagrammes de phases théoriques montrés dans le chapitre précédent et on essaye ainsi, de modéliser un diagramme de phases expérimental par microscopie MOP et DSC. Par la suite, il sera décrit la morphologie des composites en fonction de la température. Les diagrammes de phases expérimentaux ont été confrontés à la théorie par un ajustement théorique des paramètres influant sur ces diagrammes de phases.

Ce travail s'achève naturellement par la présentation d'une conclusion générale qui récapitule succinctement notre étude entreprise dans ce mémoire. Elle met en valeur les principaux résultats obtenus.

# CHAPITRE I

## Notions générales

Dans ce premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique du cristal liquide et les composites polymère/cristal liquide

## **I. L'état de cristal liquide :**

### **I. 1. Historique :**

L'originalité des cristaux liquides tient au fait qu'il est très facile d'agir sur leur structure, par des agents physiques extérieurs. Les cristaux liquides ont présenté il y a plus d'un siècle un intérêt purement académique, mais à la suite de longs travaux et de la mise en évidence de nouveaux effets d'une importance technologique considérable, l'étude de ces corps connaît, depuis les années soixante dix, un développement rapide.

-Au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle, Virchow, Mettenheimer et Valentin [3] ont remarqué que la fibre nerveuse qu'ils étudiaient formait une substance fluide qui montrait un état étrange lorsqu'on l'observait sous lumière polarisée. Ils n'ont pas réalisé que c'était une phase inconnue mais la première observation des cristaux liquides leur est tout de même attribuée.

-En 1877, Otto Lehmann [4, 5] utilisa un microscope à lumière polarisée avec un système à température échelonnée pour observer les phases de transition de certaines substances et trouva que l'une d'elles passait par une phase liquide trouble pendant la transition liquide/solide. Il remarque aussi que cette phase trouble était optiquement anisotrope et qu'elle possédait simultanément des propriétés d'un liquide (fluidité, formation de gouttelettes, coalescence des gouttes par contact, etc.) et des propriétés d'un cristal solide. Mais Lehmann pensa que ceci était une simple phase d'imperfection.

-En 1888, les botanistes autrichiens F.Reinitzer et R. Virchow [6] menèrent les mêmes expériences et furent les premiers à suggérer que cette phase trouble était une nouvelle phase. Ils furent les premiers à mettre en évidence l'état cristal liquide et déposèrent un brevet de découverte.

-Le premier cristal liquide synthétique, le p-azoxyanisole, a été produit par Gatterman et Ritschke, à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle [7]. Depuis, de nombreuses substances peuvent être synthétisées et il est possible de produire des cristaux liquides avec certaines propriétés définies.

- P.Chatelain a développé une méthode permettant d'aligner les molécules dans une direction par rapport aux parois qui entourent le cristal liquide [8].

- En 1922, G. Friedel [9] définit clairement les trois grandes catégories de cristaux liquides et expliqua l'effet du champ électrique sur l'orientation des molécules.

-Entre les deux guerres, Oseen et Zöcher [10] développèrent les bases mathématiques pour l'étude des cristaux liquides.

-Dans les années cinquante, l'américain Brown, le russe Chistiakoff et les britanniques Gray et Frank participèrent au regain d'intérêt pour les cristaux liquides. Maier et Saupe formulèrent une théorie microscopique; Frank, Leslie et Ericksen des théories sur les systèmes statiques et dynamiques [11, 12].

- En 1963, Williams découvrit que la lumière ne passait pas de la même manière à travers un cristal liquide lorsqu'il était stimulé par une charge électrique [13].

- En 1968, Heilmeyer, [14, 15] un scientifique du R.C.A. conçut un système utilisant ce concept. Le succès du prototype marqua le début de la technologie des LCD (liquid crystals display). Mais un matériau stable était nécessaire pour la commercialisation des premiers LCDs.

## **I. 2. Organisation structurelle :**

Les matériaux communément appelés "Cristaux liquides" sont des arrangements cristallins possédant donc les propriétés spécifiques du cristal mais aussi d'autres caractéristiques propres à la phase cristal liquide qui n'existe que dans certains cristaux.

Un cristal liquide est caractérisé par un ordre tridimensionnel d'orientation et de position alors qu'il y a à la fois désordre d'orientation et de position dans un liquide.

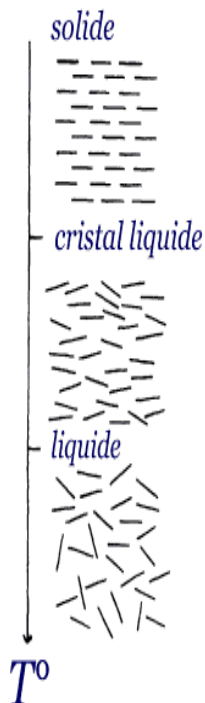
Dans cette phase intermédiaire appelée mésophase les molécules de cristal liquide possèdent la capacité de couler comme un liquide ordinaire, mais peuvent aussi s'organiser en domaine mono-cristallin comme dans les solides [16].

### I. 2. 1. La notion d'ordre au sein du cristal:

Une phase cristal liquide est caractérisée par un certain ordre d'orientation des molécules et un désordre de position au moins partiel (Figure I. 1).

- ✓ Dans un solide, les molécules sont contraintes à occuper seulement certaines positions: c'est **l'ordre positionnel**.
- ✓ Ces positions spécifiques contraignent les molécules de s'orienter en fonction des autres: c'est **l'ordre orientationnel**.

Prenons l'exemple du matériau utilisé par Reinitzer [6] lors de ses expériences en 1888:

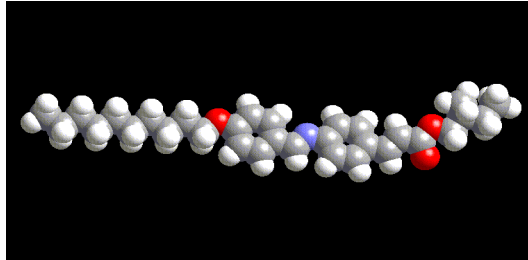


- A  $20^\circ\text{C}$  on est en phase solide, les molécules du cristal sont rangées avec un ordre de position et d'orientation.
- A  $71^\circ\text{C}$ , le solide fond, mais le "liquide" résultant est trouble. L'ordre positionnel a disparu mais toutes les molécules ont plus ou moins gardé leur orientation d'origine.
- Si on continue à augmenter la température, on remarque un autre changement à  $85^\circ\text{C}$ . Le liquide trouble devient clair. On a obtenu une phase liquide classique où ne subsiste aucun ordre.

**Figure I. 1:** Le cristal liquide est une phase intermédiaire entre la phase solide et la phase liquide.



L'élongation permet de fortes forces d'attraction lorsque les molécules sont alignées parallèlement. De plus, les molécules se rencontrent moins lorsque celles-ci tendent toutes vers la même direction. Cela permet de stabiliser les phases alignées. L'extrémité flexible semble donner plus de liberté à la molécule afin qu'elle puisse se positionner plus facilement entre les autres molécules.



**Figure I. 2 :** Les caractéristiques des molécules constituant les cristaux liquides.

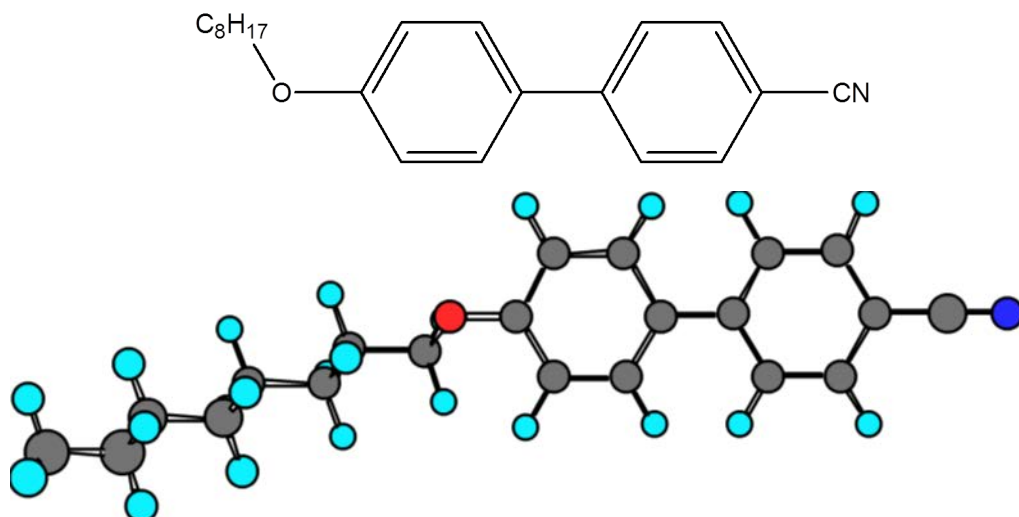
-La molécule doit être de forme allongée. Elle doit être plus longue que large, de façon significative.

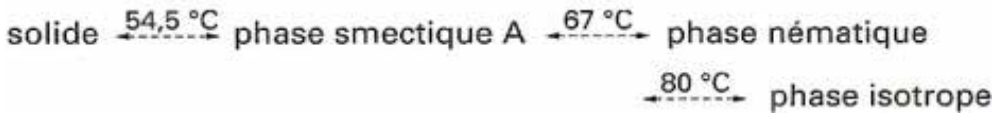
On a coutume de distinguer les cristaux liquides thermotropes, pour lesquels les transitions de phases sont induites par des variations de températures, des cristaux liquides lyotropes [17] dont les changements d'état sont contrôlés par la dilution par un solvant.

**I. 2. 1. a. Les cristaux liquides thermotropes**, sont constitués de molécules organiques dont la géométrie conditionne fortement les structures mésomorphes. Un cœur rigide formé de cycles aromatiques donne la forme générale du motif mésogène. Les molécules allongées (dites calamitiques), en forme de bâtonnets produisent généralement des phases nématique et smectique.

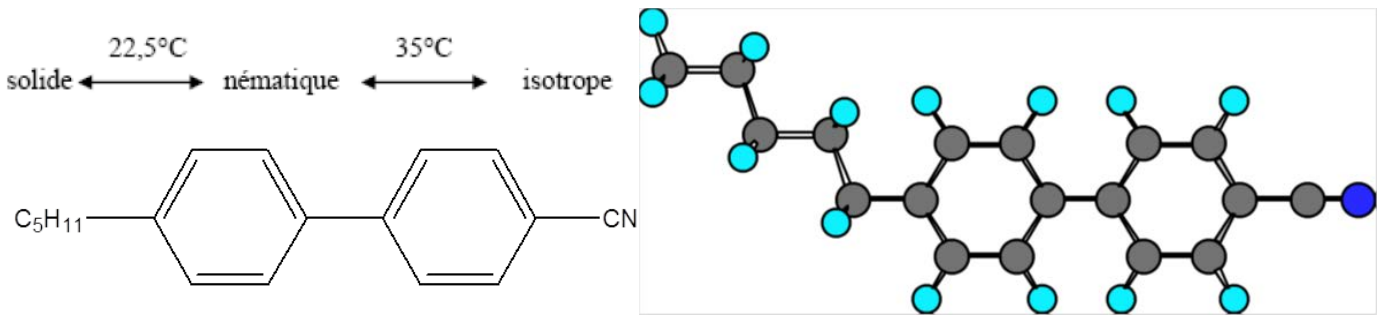
Exemples :

- p-n-octyloxy-p'-cyanobiphényle (8OCB)





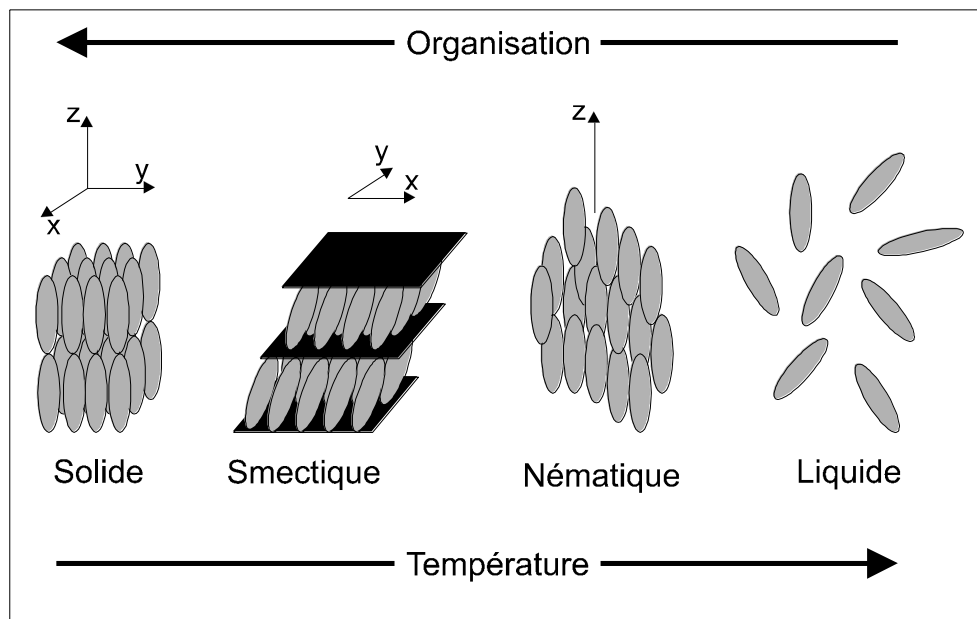
■ 4'-n-Pentyl-4-cyanobiphényle (5CB)



Les molécules en formes de disques (discoïdes) génèrent plutôt des phases nématiques et colonnaires.

**I. 2. 1. b. Les cristaux liquides lyotropes**, sont obtenus par mise en solution de molécules de tensioactifs (savon) dans un ou plusieurs solvants. Le motif mésogène est un assemblage supramoléculaire : les molécules amphiphiles de tensioactifs s'organisent en film ou membrane séparant les parties aqueuses et hydrophobe. Selon leur topologie, ces films forment des micelles, des lamelles ou des cylindres qui peuvent s'ordonner en phase nématique, smectique ou colonnaire.

**I. 2. 2. Les différents types d'ordre d'un cristal liquide thermotrope :**

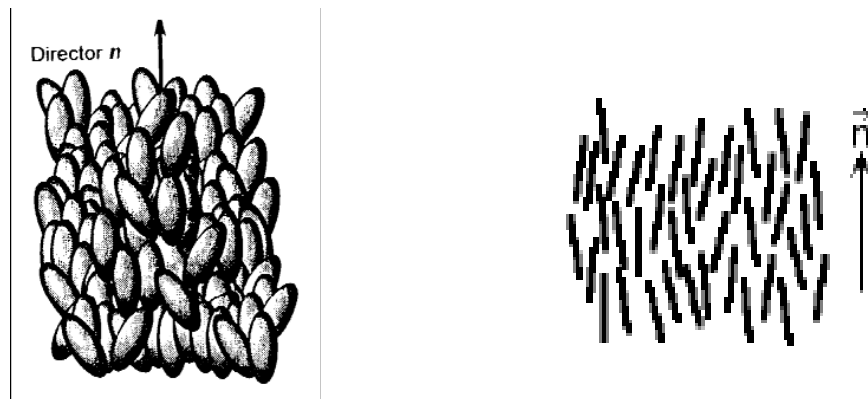


**Figure I.3 :** Organisation des cristaux liquide dans les principales mésophases : cristal (solide), smectique, nématique et liquide (isotrope).

Pour la structure de type bâtonnets on passe progressivement par augmentation de température d'une phase solide à des phases smectique, nématique puis isotrope, comme l'illustre la figure I. 3. Les différentes phases liquides cristallines se caractérisent par le degré d'organisation des molécules en fonction de la température. Les caractéristiques des principales mésogènes sont les suivantes : [18]

### I. 2. 2. 1. La phase nématique ( $N$ ) :

Les molécules qui possèdent des forces intermoléculaires et restent parallèles par rapport aux autres, forment le cristal nématique. La phase nématique est fluide, mais les molécules s'alignent parallèlement, même si elles se déplacent aléatoirement. On a donc un ordre orientationnel, mais pas d'ordre positionnel. La direction moyenne locale des axes moléculaires est alors repérée par un vecteur  $n$  unitaire, le directeur de la phase nématique. En représentant schématiquement les molécules nématogènes (c'est-à-dire pouvant donner une phase nématique) par des formes elliptiques allongées, une "image microscopique" d'une phase nématique parallèle donnerait le schéma de la figure I.4. Cette phase est la plus connue, la plus simple et aussi celle que l'on retrouve le plus souvent dans les cristaux liquides.

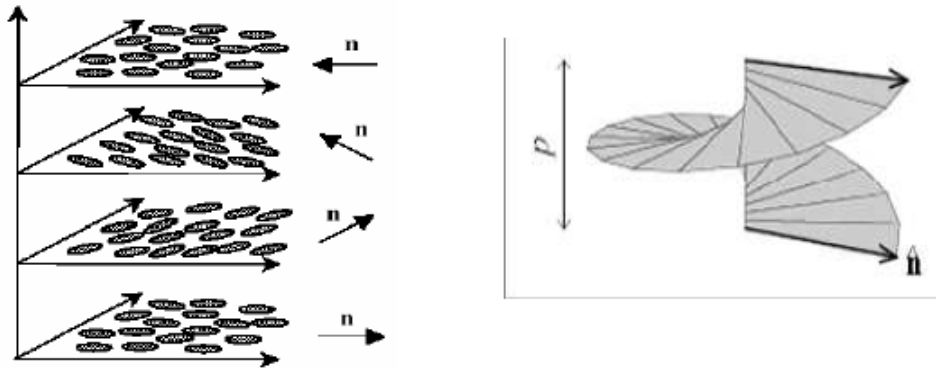


**Figure I.4 :** Alignement global des molécules suivant le directeur nématique moyen dans une phase nématique.

### I. 2. 2. 2. La phase cholestérique ( $N^*$ ) :

La phase cristal cholestérique ou encore cristal chiral nématique (la molécule est chirale) est une phase différente: les molécules possèdent des forces

intermoléculaires qui favorisent l'alignement, avec un léger angle. Dans cette phase, la direction n'est pas fixée dans l'espace comme dans une phase nématique. La direction pivote progressivement à travers l'échantillon.



*Figure I. 5 : La structure de la phase cholestérique et l'orientation du directeur dans une phase cholestérique en fonction du pas d'hélice.*

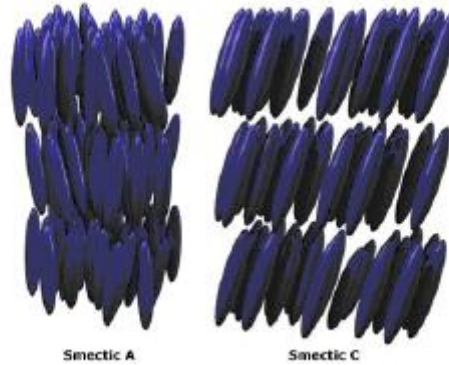
Ceci mène à la création d'une structure hélicoïdale : l'axe directeur tourne progressivement le long d'un axe perpendiculaire que l'on appelle l'axe hélicoïdal. Le pas de l'hélice, est d'un ordre de grandeur bien supérieur aux dimensions moléculaires (~3000 Angström). Cet effet de rotation présent dans les cristaux cholestériques produit des propriétés optiques intéressantes.

### **I. 2. 2. 3. La phase smectique (S) :**

Une substance peut posséder l'une ou l'autre phase mais pas les deux. La troisième phase est la phase smectique, (du grec savon). Dans les smectiques, les molécules sont davantage ordonnées (la plus proche du solide) : leurs centres dans des plans parallèles les uns aux autres. Il existe un grand nombre de phases smectiques bien que deux sous classes aient été plus largement étudiées :

- *les smectiques A* dans lesquels les molécules ont leur grand axe perpendiculaire aux plans.

- *les smectiques C* dans lesquels le grand axe est incliné par rapport aux plans, de telle sorte que les molécules peuvent tourner sur un cône d'axe perpendiculaire aux plans.



*Figure I. 6: Structures des smectiques A et C.*

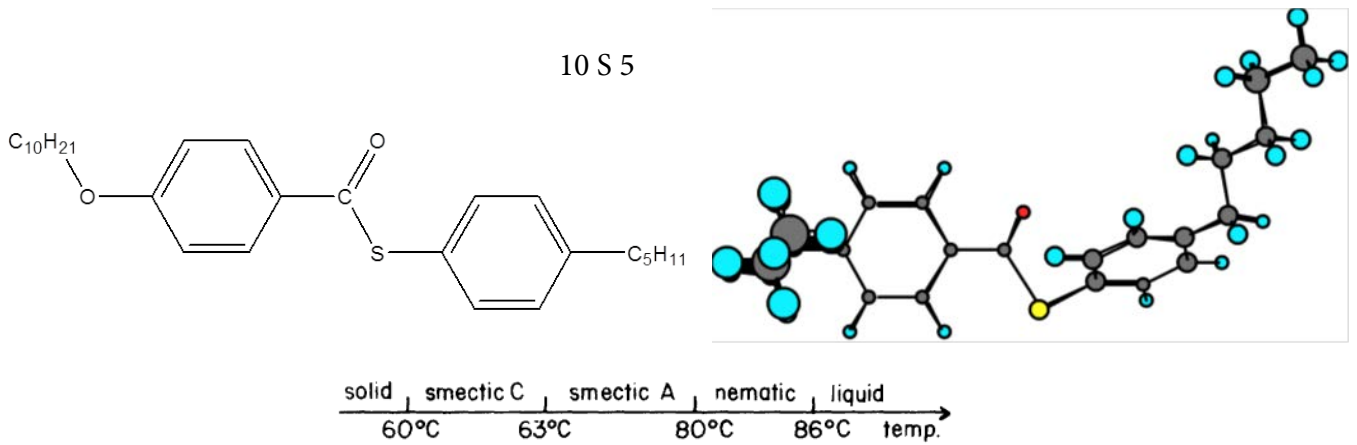
Les premiers chercheurs remarquèrent que ces phases de cristal liquide possédaient des propriétés mécaniques évoquant celles du savon.

En plus de l'ordre orientationnel présent, on a aussi un ordre positionnel: les molécules tendent vers la même direction et s'arrangent en couches. Pour être plus précis, les molécules tendent à se placer en plans espacés avec peu de molécules entre ces couches. L'épaisseur entre ces couches est de l'ordre de 20 à 30 Angström (soit la dimension d'une molécule). Mais à l'intérieur des plans, il n'existe pas d'ordre positionnel, donc en un sens, l'ordre positionnel est unidimensionnel.

Bien que beaucoup de matériaux ne possèdent qu'une phase cristal liquide, il n'est pas rare qu'une substance unique soit pourvue de plus d'une de ces phases.

Voici un exemple d'une molécule possédant les phases smectiques C, smectique A, et nématique:

En fait, il vient que, lors d'une élévation progressive de la température, le cristal liquide dans sa forme solide va passer dans deux états différents avant de devenir liquide. Et ceci dépend de la nature de la molécule qui compose le cristal.



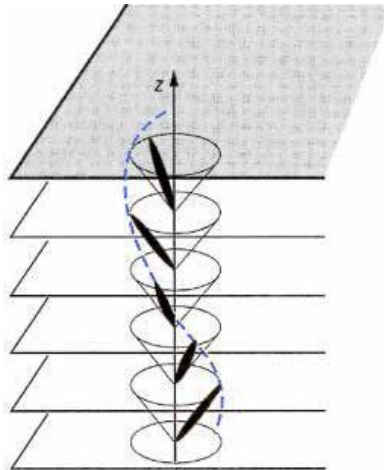
- Si la molécule est non chirale, le solide passe par la phase smectique, puis nématique.

- Si la molécule est chirale, le solide passe par la phase smectique, puis cholestérique.

#### I. 2. 2. 4. La phase smectique C chirale $S_C^*$ :

En présence de chiralité, un smectique C ( $S_C^*$ ) développe une torsion du directeur  $n$  le long de la normale aux couches (axe  $z$ , figure I. 7).

L'hélicité de la phase smectique C chirale apparaît donc comme un compromis qui abaisse l'énergie de torsion (par rapport à la phase smectique C à torsion nulle) au prix une certaine énergie de courbure. Le pas des phases smectiques C chirales est fréquemment de l'ordre du micromètre et donne lieu à des réflexions sélectives de la lumière.



**Figure I. 7 :** Mésophase smectique C chirale ( $S_C^*$ )

La rotation du directeur sur un cône rend impossible l'alignement sans défaut d'une phases smectique C chirale par ancrage planaire sauf pour de très faibles épaisseurs

(inférieures au pas) .Dans ce cas, la structure en hélice est déroulée à celle d'une phase smectique C non chirale.

## **II. Les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLCs):**

Les cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (PDLCs) sont une classe relativement nouvelle des matériaux hétérogènes constitués d'une dispersion de microgouttelettes de cristal liquide dans une matrice de polymère solide et plus ou moins flexible [19]. Ces matériaux présentent un intérêt considérable grâce à leurs propriétés électrooptiques. Ils peuvent en effet commuter entre un état opaque fortement diffusif (état off) et un état transparent (état on) après application d'un champ électrique.

Les systèmes PDLC qui sont toujours étudiés pour maintes applications (valves optiques, affichage, fenêtres commutables, polariseurs, filtres optiques, holographie...) comportent plusieurs avantages tels la facilité de fabrication, la facilité d'utilisation à grande échelle, la stabilité, la vitesse de leur temps de réponse et le fait de ne pas nécessiter l'emploi de polariseurs qui absorbent près de la moitié de la lumière incidente.

Différentes mésophases peuvent être utilisées pour élaborer ces matériaux : la phase nématique, la phase cholestérique ainsi que les phases smectiques A et C\* .

### **II. 1. Elaboration:**

Des cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère ont été préparés de plusieurs manières différentes comprenant : encapsulation (émulsification) et la séparation de phase. Actuellement le dernier processus est devenu la méthode privilégiée de la préparation des films PDLCs.

Chaque méthode conduit à des PDLCs avec différentes propriétés et caractéristiques.

# CHAPITRE II

Approche théorique  
des mélanges de polymères  
et de cristaux liquides



Dans ce chapitre, nous élaborons des diagrammes de phases hypothétiques des mélanges polymère/CL. Le choix des valeurs pour la simulation n'est pas forcément propre à un comportement thermodynamique réel des films PDLC mais plutôt pour étudier l'effet de ces paramètres sur les propriétés thermodynamiques. L'essentiel de ce travail est de faire le bon choix de ces paramètres pour interpréter les résultats expérimentaux. Nous avons étudié le cas des mélanges de polymères linéaires et de cristal liquide nématique E7 produit par Merck [20]. Nous avons examiné les effets de la température, composition, l'interaction isotrope et l'ordre nématique sur les propriétés thermodynamiques du mélange polymère/CL.

### **I. Mélange de polymère linéaire/cristal liquide:**

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

Kronberg et Pattersons [21, 22] développent une théorie simple pour décrire l'équilibre nématique-isotrope dans la région où la concentration de CL est élevée. Cette théorie a été testée dans le cas du mélange de l'EBBA (CL) (p-ethoxybenzylidène-p-n-butyl aniline) avec polystyrène et le poly-(oxyde-éthylène). Ballauff et Orendi [23] ont utilisé la théorie de réseau étendu de Flory pour décrire le comportement de phases des mélanges polymères/CL, où une séparation de phases liquide-liquide est obtenue dans la phase isotrope.

Kelkar et Manohar [24] et Shen et Kyu [25] ont étendus la théorie de Flory-Hyggins (FH), [26, 27] des solutions régulières pour décrire les mélanges des cristaux liquides nématiques avec les solutés polymériques. La phase nématique est décrite en terme d'approximation de Maier Saupe (MS) [28]. La combinaison des théories FH/MS décrit un diagramme de phases des mélange de polymères linéaires/CL.

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

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

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

$k_B$  : est la constante de Boltzmann ;

$T$  : est la température du système.

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

### **I.1. Modèle de Maier Saupe :**

La théorie de Maier-Saupe [28] considère un ensemble de molécules mésogènes en forme de bâtonnet dont les axes forment des angles  $\theta$  avec un axe de référence Oz. Après un calcul statistique en fonction de l'angle  $\theta$ , le comportement thermodynamique des molécules dans l'état nématique ou isotrope est décrit par la densité d'énergie libre :

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

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

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

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

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

La constante 4.54 est caractéristique au cristal liquide E7 qui est un mélange de 4CLs [28].

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

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

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

La fonction de distribution d'équilibre est donnée par :

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

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

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

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

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

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

Dans l'équation,  $m$  représente l'amplitude du potentiel d'interaction nématique qui à partir de la théorie du champ moyen de Gennes-Brochard [29], est exprimé en fonction de  $v$ ,  $\varphi_1$  et  $S$  après minimisation de l'énergie libre nématique par rapport à  $S$ .

$$m = v\varphi_1 S \quad (\text{II-7})$$

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

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

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

$$T \leq T_{NI} \quad \text{et} \quad \varphi_1 \leq \varphi_{NI} \quad (\text{II-9})$$

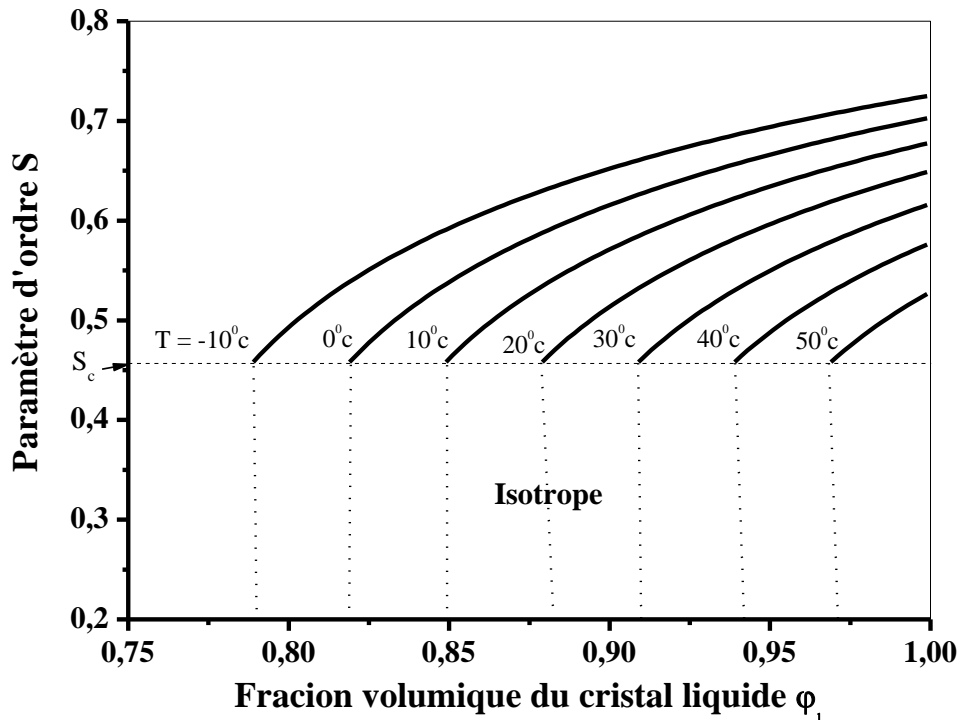
La composition seuil  $\varphi_{NI}$  est directement proportionnelle à la température :

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

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

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

La figure II. 1 représente la variation du paramètre d'ordre  $S$  en fonction de  $\varphi_1$  pour



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

quelques températures. De gauche à droite les valeurs de  $T$  sont :  $-10$ ,  $0$ ,  $10$ ,  $20$ ,  $30$ ,  $40$  et  $50$  °C, respectivement. Pour une température donnée,  $S$  augmente avec  $\varphi_1$  de  $S_c$  aux valeurs prises dans le CL pur. Cependant, pour une fraction volumique donnée, le paramètre d'ordre augmente quand la température diminue.

## I. 2. Modèle de Flory-Huggins :

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

Considérons un mélange binaire de deux systèmes A et B, de nature chimique différente. Afin d'assurer une bonne miscibilité entre les deux systèmes, nous supposons que le mélange est porté à haute température. Désignons par  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  les fractions volumique respectifs des systèmes A et B, Ces fractions sont définies par :

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

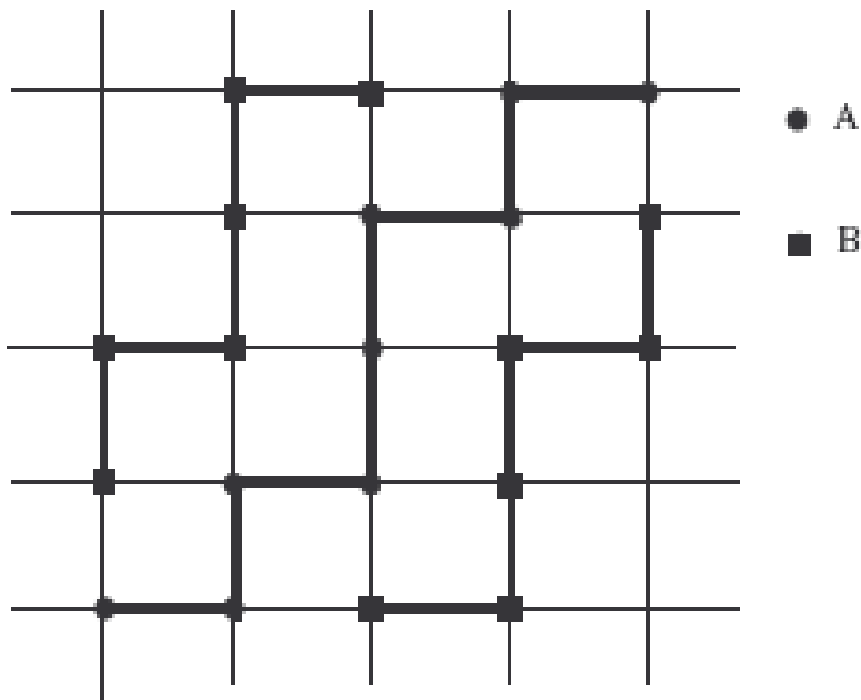
où  $n_0 = n_1 N_1 + n_2 N_2$ .

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

$n_1$  : est le nombre de molécules de solvant ;

$n_2$  : est le nombre de molécules de soluté.

Pour étudier les états d'équilibre du mélange, nous aurons besoin de l'expression de l'énergie libre, qui est naturellement fonction des deux variables ( $\varphi$ ,  $T$ ). Cette énergie libre a été calculée dans le cadre de la théorie de Flory-Huggins, qui consiste à représenter les chaînes de polymères par des chemins aléatoires sur un réseau régulier tridimensionnel, tel que chaque site est occupé soit par un système A ou B [16] (figure II. 1).



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

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

Par ailleurs, l'entropie du mélange a été calculée approximativement, en assimilant l'ensemble des monomères à un gaz parfait. L'entropie par site est alors [16] :

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

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

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

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

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

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

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

Notons que  $A$  et  $B$  sont des constantes indépendante de la température et de la composition dans notre étude, mais peuvent dépendre également de la composition dans d'autres cas [30].

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

Mais un des inconvénients majeurs de la théorie de Flory-Huggins est l'expression du paramètre d'interaction qui en réalité n'est pas toujours aussi simple. D'autres équations [31] ont été proposées à partir de résultats expérimentaux :

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

et

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

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

D'autre part Benoit et al [32] ont proposé une relation du paramètre d'interaction avec la concentration en polymère adoptant les modèles des chaînes aux ordres croissants. Leur argument qualitatif a été censé pour relier les paramètres d'interaction par la dispersion de la lumière à ceux obtenus par d'autres techniques telles que l'osmomètre. Plus récemment Moerkerke et al [33] ont considéré les équilibres de phase de poly (N-isoprpylacryl-amide) dans l'eau considérant des solutions avec les polymères réticulés ou linéaires supposant que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins change avec la concentration en polymère selon l'équation :



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

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

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

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

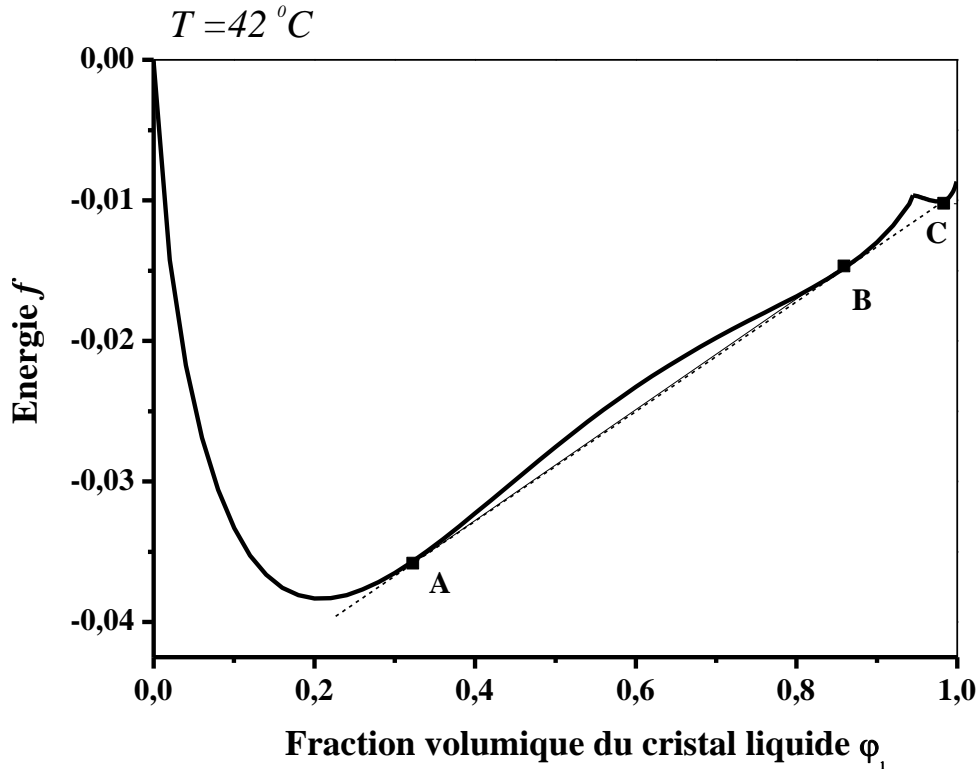
En considérant l'incompressibilité du mélange, nous avons :  $\varphi_1 = 1 - \varphi_2$

Les figures II. 3, II. 4 et II. 5 représentent respectivement la variation de l'énergie libre avec la fraction volumique  $\varphi_1$  pour trois températures  $T = 42^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $52^\circ\text{C}$ , en considérant les paramètres de Kyu et al [34]:  $N_1 = 4$ ,  $N_2 = 10$ ,

$$T_M = 60^\circ\text{C} \text{ et } \chi = -0.34 + \frac{225}{T}.$$

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

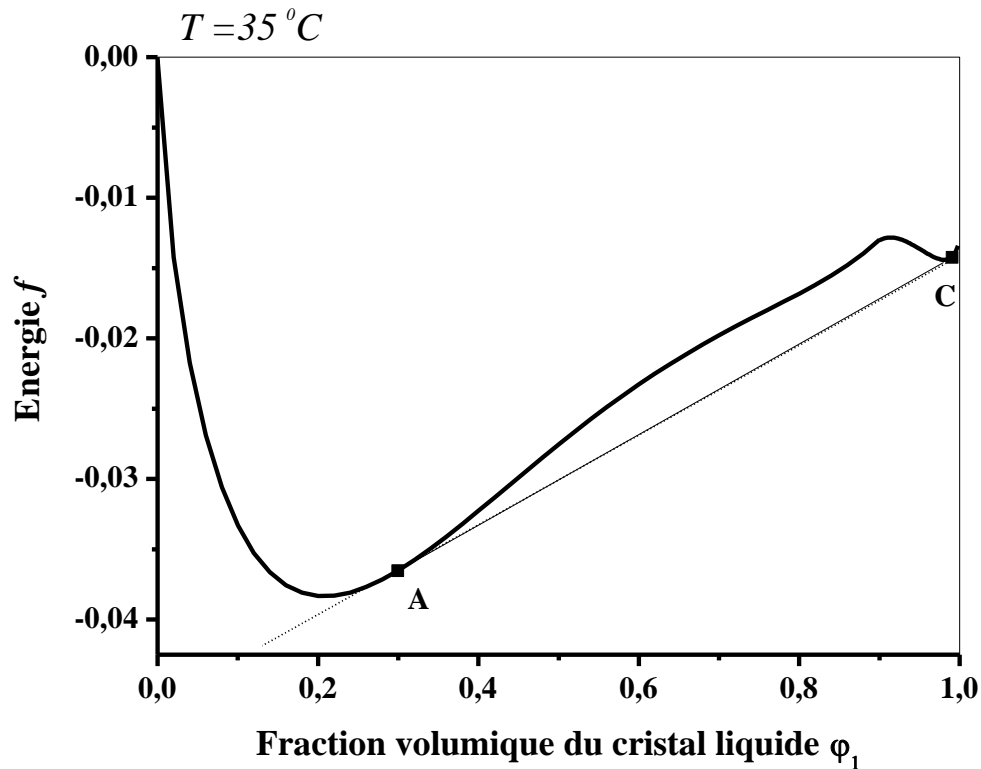
La figure II. 3 montre une triple tangente aux points A, B et C. Au dessous de la fraction volumique du point A, existe une seule phase isotrope qui indique que le polymère et le CL se sont mélangés complètement. Le CL se comporte comme un bon solvant pour la matrice polymère. Entre A et B, deux phases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



**Figure II. 3 :** Variation de l'énergie libre pour le mélange polymère /CL en fonction de la fraction volumique du cristal liquide  $\phi_1$ , avec :  $N_1 = 4$ ,  $N_2 = 10$ ,  $T_{NI} = 60^{\circ}C$  et  $\chi = -0.34 + 225/T$  et  $T = 42^{\circ}C$ .

Au point *B*, trois phases coexistent, deux isotropiques et une nématique. Ainsi, *B* est un point eutectique. Dans l'intervalle de  $\phi_1$  entre *B* et *C*, deux phases coexistent, une isotrope et l'autre nématique. Pour des fractions volumiques supérieures au point *C*, une seule phase nématique domine.

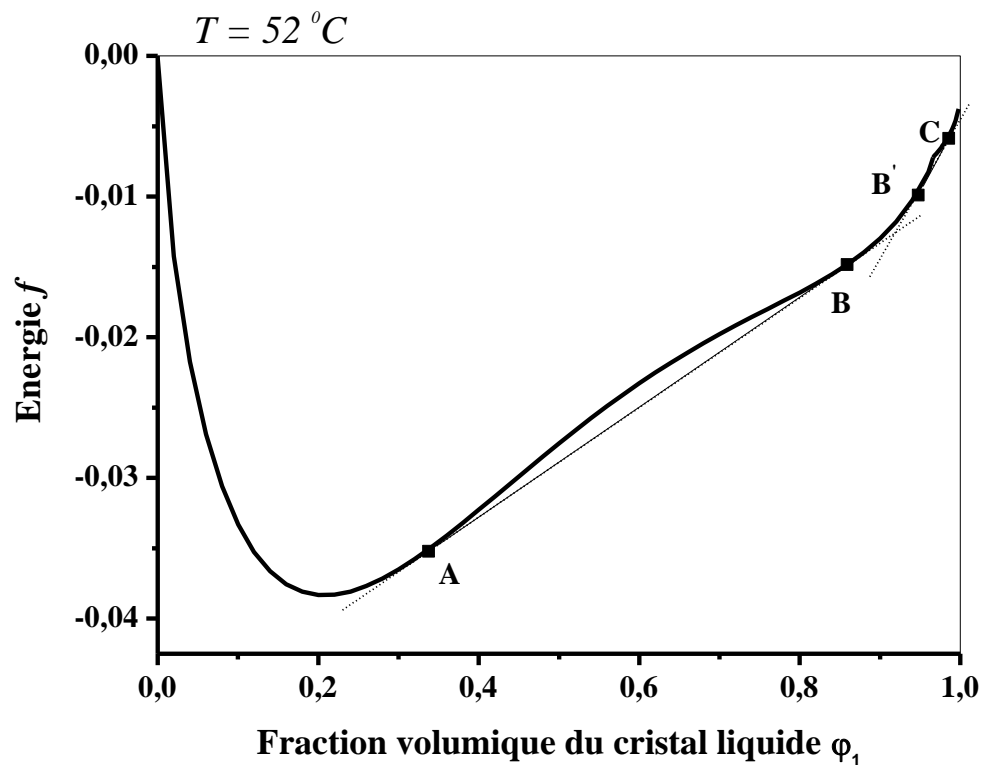
La figure II. 4 donne une représentation similaire de l'énergie libre à une température de  $35^{\circ}C$  où nous observons une tangente commune aux points *A* et *C*. Il y'a une phase isotrope à gauche du point *A* similaire à la température précédente mais la région où les deux phases coexistent disparaît.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



**Figure II. 4 :** Variation de l'énergie libre pour le mélange polymère /CL en fonction de la fraction volumique du cristal liquide  $\phi_1$ , avec :  $N_1 = 4$ ,  $N_2 = 10$ ,  $T_{NI} = 60^\circ \text{C}$  et  $\chi = -0.34 + 225/T$  et  $T = 35^\circ \text{C}$ .

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

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



**Figure II. 5 :** Variation de l'énergie libre pour le mélange polymère /CL en fonction de la fraction volumique du cristal liquide  $\phi_1$ , avec :  $N_1 = 4$ ,  $N_2 = 10$ ,  $T_{NI} = 60^\circ\text{C}$  et  $\chi = -0.34 + 225/T$  et  $T = 52^\circ\text{C}$ .

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

### I. 3. Etablissement du diagramme de phases:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Par conséquent ;

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

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

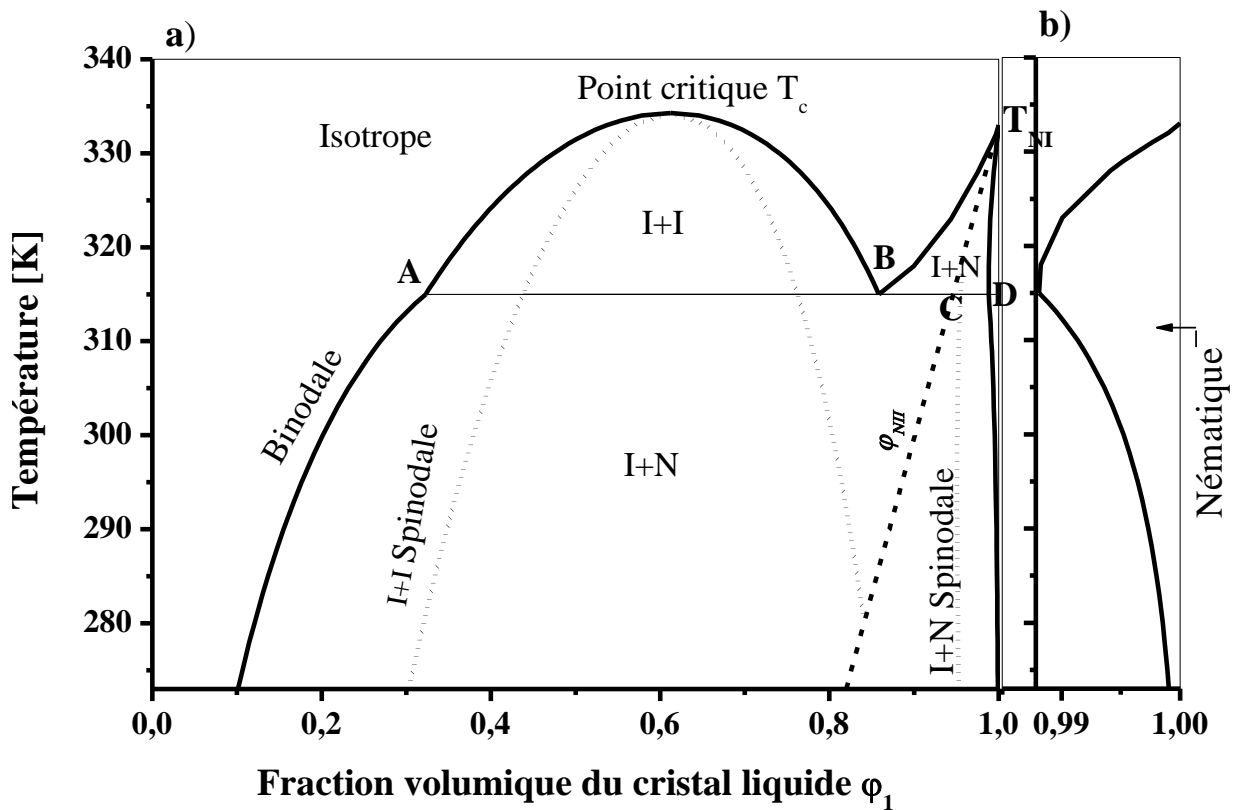


Figure II. 6 : a) Diagramme de phases des mélanges polymères /CL. La ligne en trait est la binodale et la ligne en pointillé est la spinodale.

b) Agrandissement de la partie nématique.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

# CHAPITRE 3

## Résultats et discussion

On s'intéresse dans ce chapitre, Dans la première partie, à l'étude des propriétés physico-chimiques et structurales des matériaux initiaux utilisés à savoir les monomères (TPDA, PPGDA540 et PPGDA900), le cristal liquide E7 et les mélanges monomère/CL avant polymérisation. Des analyses de GPC et de spectroscopie infrarouge (IRTF) des monomères ont été effectués dans le but de confirmer leurs propriétés proposées par le fournisseur. Une étude d'analyse de CL E7 ainsi effectuée pour caractériser le cristal liquide utilisé et les techniques de mesure sont : ATG, DSC. Les résultats obtenus pour les différents monomères et le cristal liquide sont discutés.

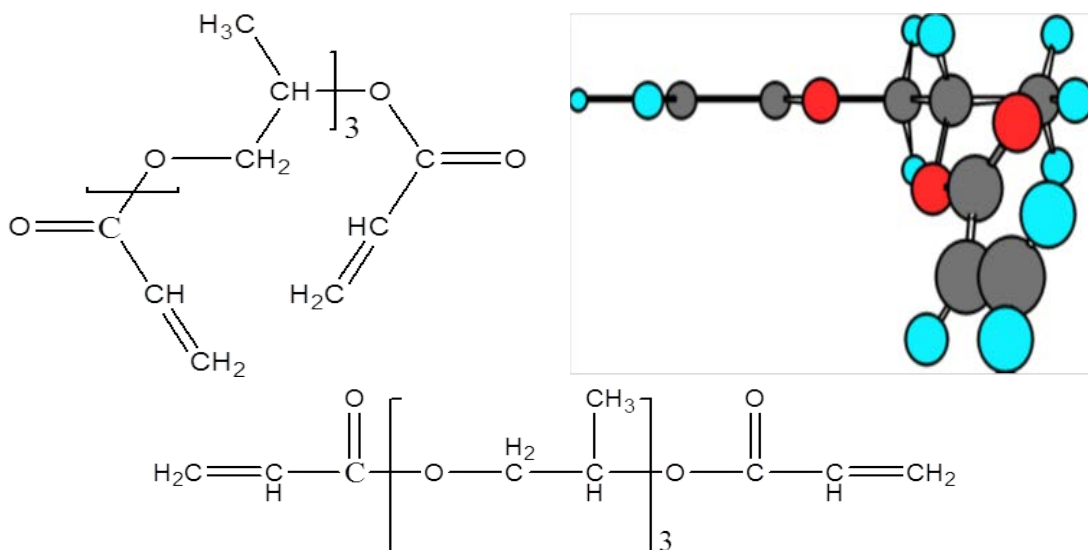
Dans la deuxième partie, nous étudierons les diagrammes de phases des différents systèmes "polymère /CL" à partir de comparaison du diagramme de phases expérimentale et un diagramme de phase calculé théoriquement pour chaque monomère. Les calculs sont faits en utilisant le formalisme précédent avec un choix judicieux des paramètres.

## I. Matériaux utilisés :

### I.1. les monomères :

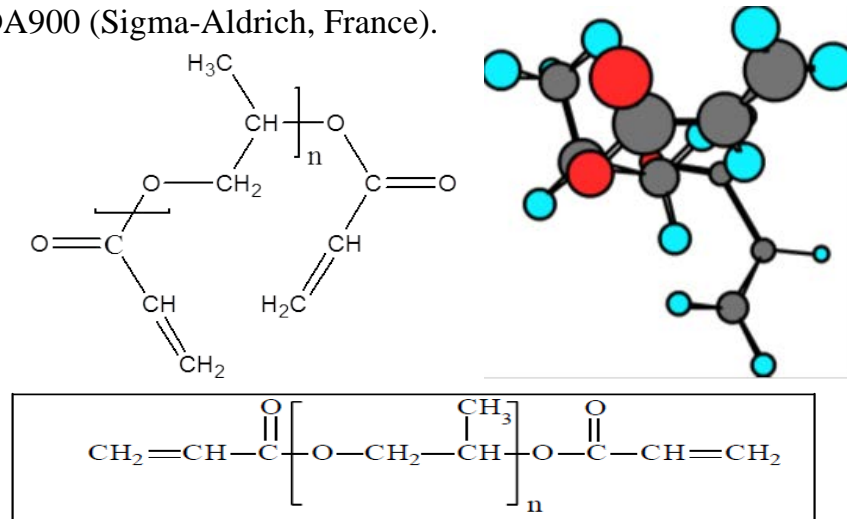
En particulier nous avons utilisé :

- i- Le monomère difonctionnel TriPropylène Glycol Diacrylate (TPGDA) (Cray Valley, France).



**Figure III.1** : Structure chimique du Tripropylène glycol- diacrylate TPGDA

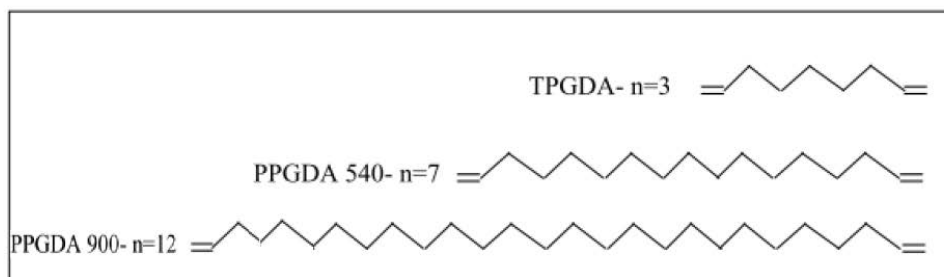
- ii- Les deux autres monomères utilisés sont des oligomères, le PPGDA540 et PPGDA900 (Sigma-Aldrich, France).



**Figure III.2** : Structure chimique du Propylène-Glycol-DiAcrylate (PPGDA)

Les monomères PPGDA sont des monomères acryliques de fonctionnalités différentes par la taille de leur motif de répétition et plus précisément par la distance des points de réticulation des polymères formés. Cette distance conditionne la structure du réseau polymère formé. Pour le monomère TPGDA, et comme son abréviation indique, le nombre de répétition « n » est égal à « 3 ». Une étude qui, a été faite sur les monomères acryliques PPGDA par la spectroscopie RMN-1H (Résonance Magnétique nucléaire du proton), montre que le nombre de répétition « n » pour le monomère PGDA540 est égal à « 7 » et pour le PPGDA900 à « 12 » [35].

On a essayé de schématiser les chaînes monomériques des différents monomères PPGDA à différents nombres de répétition sur la figure III.3.



**Figure III.3** : Schéma représentant la taille du monomère PPGDA à différents nombres de répétition

Sur le tableau III.1 on a un résumé des caractéristiques physico-chimiques des différents monomères utilisés :

<i>Monomère</i>	<i>TPGDA</i>	<i>PPGDA540</i>	<i>PPGDA900</i>
<i>Densité</i>	1.03(g/ml)	1.02(g/ml)	1.01(g/ml)
<i>Masse molaire moyenne en nombre <math>M_n</math></i>	300	630	850
<i>Masse molaire moyenne en poids <math>M_w</math></i>	460(g/mol)	760(g/mol)	1120(g/mol)
<i>Polydispersité (<math>M_w/M_n</math>)</i>	1.16	1.21	1.31

**Tableau III.1** : Paramètres caractéristiques des trois monomères acryliques

## I.2) Caractérisation des monomères :

Dans cette partie, les caractéristiques des trois monomères sont étudiées par différentes méthodes d'analyse à savoir GPC, IRFT, ATG et DSC. L'intérêt de cette étude est d'abord d'apporter des éléments afin de connaître la structure chimique de ces monomères par les analyses notamment spectroscopiques.

### I.2.1) Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) :

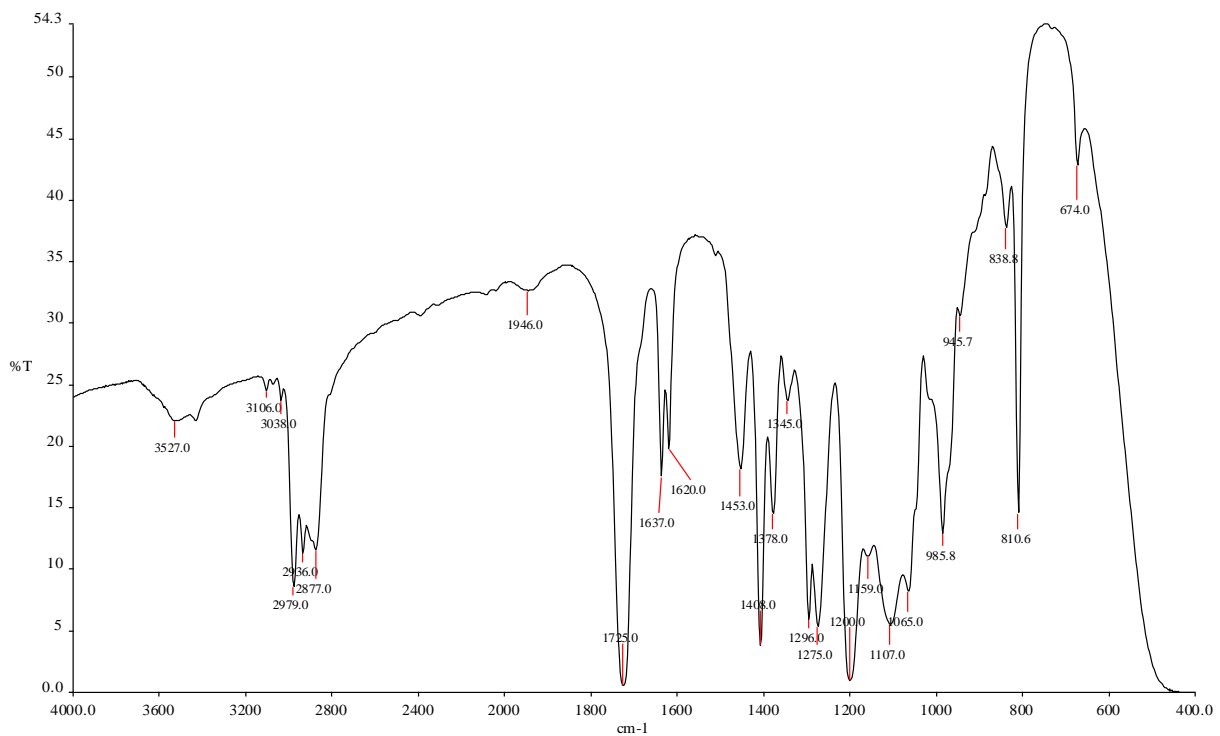
#### 1- Introduction :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des polymères. Elle permet notamment de mesurer le degré d'avancement d'une polymérisation ou encore les modifications chimiques des systèmes polymères. C'est une méthode qui permet de suivre les changements chimiques dans les films PDLC. Cette méthode, qui permet de suivre les modifications chimiques dans les films PDLC, est rapide, pratique et non destructrice.

#### 2- Préparation des cellules :

Les cellules à analyser sont préparées, suivant l'état physique du matériau à analyser, à température ambiante. Pour les matériaux liquides à température ambiante, on utilise souvent deux faces NaCl transparentes en infrarouge. Le matériau est alors mis en sandwich entre les deux faces.

Les spectres IRTF des monomères ont été enregistrés pour attribuer à chaque de ces monomères ses bandes propres d'absorbance (ou transmittance). Les mesures sont faites par une cellule constituée de deux faces NaCl où le monomère est confiné en sandwich entre ces deux faces. Sur la figure III.4 est représenté le spectre de transmission en (%) IRTF du TPGDA étalant sur une gamme entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Sur cet enregistrement les pics caractéristiques de TPGDA sont indiqués.



**Figure III.4 :** Spectre IRTF du monomère TPGDA  
réalisé par Mr. Yazid à l' UMET Université Lille1 France

Sur le tableau ci-dessous on présente l'attribution des bandes principales de vibration pour chaque type de liaison dans la molécule de TPGDA.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Nom	Description des vibrations
2960	$\nu_{\text{asym}} \text{CH}_3$	Elongation asymétrique du C-CH <sub>3</sub>
2937	$\nu_{\text{asym}} \text{CH}_2$	Elongation asymétrique du C-CH <sub>2</sub>
2875	$\nu_{\text{sym}} \text{CH}_2$	Elongation symétrique du C-CH <sub>2</sub>
1731	$\nu \text{C}=\text{O}$	Elongation du C=O
1466	$\delta_{\text{asym}} \text{CH}_3$	Déformation asymétrique du C-CH <sub>3</sub>
1387	$\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$	Déformation symétrique du C-CH <sub>3</sub>
1272	$\nu_{\text{asym}} \text{CCO}$ et $\nu \text{CO}$	Elongation du CO et asymétrique du CCO
1177	$\nu \text{C}-\text{C}$	Elongation du squelette C-C, torsion du CH <sub>2</sub> , déformation du CH et balancement du CH <sub>2</sub>
1637;810	$\nu \text{C}=\text{C}$	Elongation de l'acrylate

**Tableau III.2:** L'attribution des bandes de vibration observées pour le TPGDA

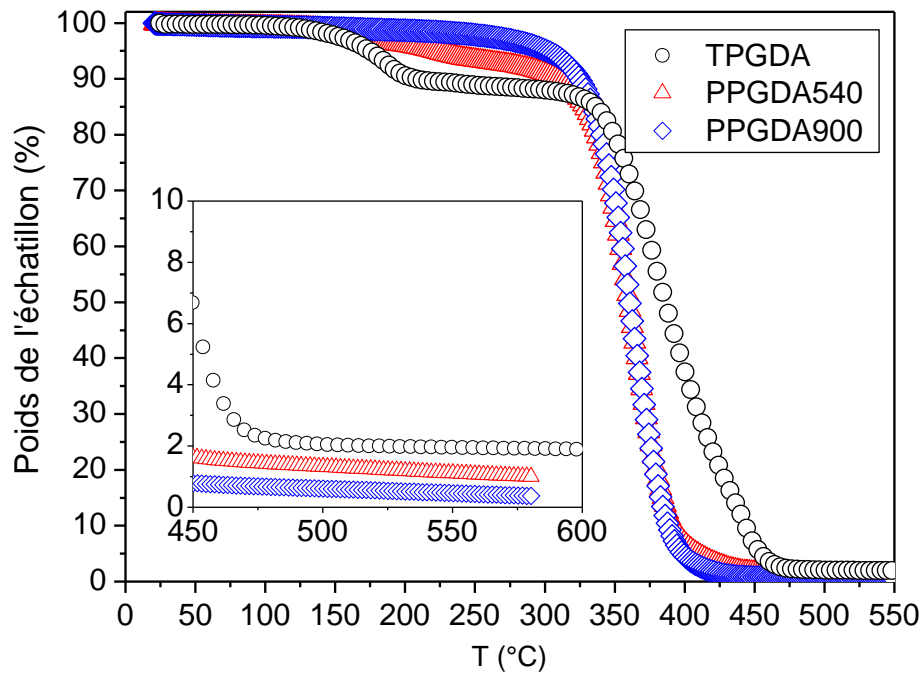
### I.2.2) Etude par analyse thermogravimétrique (ATG) :

La figure III.5, illustre les résultats de l'analyse ATG sous azote (N<sub>2</sub>) pour les trois monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900. Sur cette figure on peut remarquer que :

- le monomère TPGDA se dégrade plus rapidement que les autres monomères. Il reste stable jusqu'à 140°C, puis se dégrade et il atteint 90% de son poids initial entre 195°C et 325°C, et ensuite le monomère subit une deuxième dégradation. Lorsque la température atteint 465°C le TPGDA est dégradé complètement (2% de sa masse initiale). Le reste du matériau sont des impuretés inorganiques. La première dégradation peut être due aux chaînes du monomère de masse molaire plus faible.
- le monomère PPGDA540 se dégrade plus lentement par rapport au TPGDA. Il reste stable jusqu'à une température de 152°C, puis il subit une perte du poids avec une pente décroissante. Il perd 12% de son poids initial à 313°C. Ensuite il subit une deuxième dégradation très rapide. La dégradation totale du monomère PPGDA540 est atteinte à 327°C. Aussi les impuretés restantes pour ce matériau sont inorganiques, mais elles sont moins en concentration par rapport au TPGDA.

- le monomère PPGDA900 est le plus stable entre les trois monomères, il ne subit aucune chute brusque, seulement on constate une pente de décroissance faible par rapport au deux autres monomères. La dégradation de ce monomère débute à 221°C, et la dégradation totale a eu lieu à 443°C.

Cette analyse nous a permis de donner des informations sur la gamme de travail en température pour les autres analyses. Durant toutes nos études en température pour les monomères, la température maximale ne dépasse pas 100°C. Sur le zoom (450°C-600°C) de figure III.5, On a constaté d'après cette analyse que les impuretés inorganiques varient dans un sens opposé en fonction de la masse moléculaire des monomères.



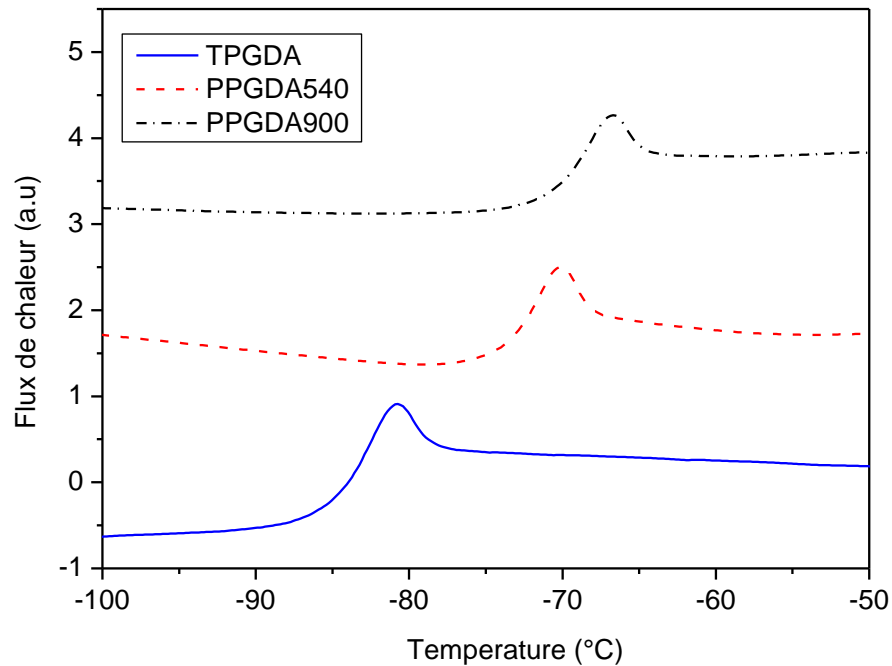
**Figure III.5 :** Perte de masse en fonction de la température des monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900 avec une vitesse de chauffage de 10°C/min réalisé par Mr. Yazid à l' UMET Université Lille1 France

### I.2.3) Etude thermophysique par Calorimétrie différentielle à balayage :

Pour analyser les propriétés thermodynamiques et physiques et pour déterminer les températures vitreuses  $T_g$  des trois monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900, des mesures de DSC ont été effectuées en utilisant une Pyris Diamond DSC couplée à un système de refroidissement à l'azote liquide. L'étalonnage de la température et le flux de chaleur ont été effectués à l'aide d'un standard (Indium). Les thermogrammes sont



obtenus par trois cycles de chauffage et de refroidissement. L'échantillon est chauffé avec une vitesse de 10°C/min et le maintenir à 100°C pendant deux minutes de manière à atteindre la stabilité thermique. Le cycle de refroidissement est effectué avec la même vitesse de 10°C/min jusqu'à -150°C. Sur la figure III.6 sont présentés les thermogrammes des trois monomères.



**Figure III.6 :** Thermogrammes des monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900 réalisé par Mr. Yazid à L'Institut Max-Planck de recherche sur les polymères à Mayence, en Allemagne.

Sur la figure III.6 les monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900 présentent qu'une seule transition vitreuse T<sub>g</sub> et on observe différentes valeurs de T<sub>g</sub> pour les trois monomères. Les températures vitreuses des monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900 sont respectivement égales à -85°C, -74°C et -70°C. L'augmentation de T<sub>g</sub> avec l'augmentation de la longueur de la chaîne de monomère est en accord avec le comportement classique de polymères de faible masse moléculaire. La relation entre T<sub>g</sub> et MW peut être décrite par l'équation connue de Fox et Flory [36].

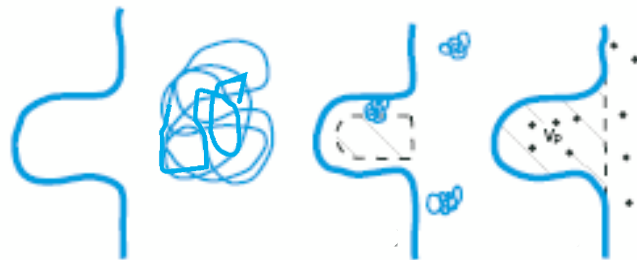
#### I.2.4) Analyse par Chromatographie GPC :

L'analyse par chromatographie GPC permet la détermination de la masse molaire M<sub>w</sub> et le degré de polydispersité M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>. Cette technique est aussi utilisée pour caractériser les polymères à faible masse moléculaire [37].

**Principe :**

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

Les plus grosses molécules, qui occupent le plus grand volume, ne peuvent pénétrer que dans les pores de grande taille. Au contraire, les molécules de plus petites tailles peuvent aisément pénétrer à l'intérieur d'une plus large gamme de pore en taille et parcourent ainsi un chemin beaucoup plus long. Ce qui entraîne qu'en sortit, les grosses molécules sont éluées en premier puis les moyennes molécules et enfin les oligomères.



**Figure III.7 :** Représentation de l'exclusion stérique d'une macromolécule dans une colonne de GPC.

A la sorti de la colonne, les constituants sont analysés par un détecteur qui est un réfractomètre différentiel : il mesure la différence d'indice de réfraction entre une référence qui dans notre cas est le THF et l'échantillon, puis il produira un signal proportionnel à la concentration du polymère.

La réponse en masse moléculaire est la fonction principale d'une colonne GPC. Cette propriété est représentée par une courbe d'étalonnage, où le volume

d'élution est approximativement une fonction linéaire du logarithme de la masse moléculaire. Évidemment, cette fonction dépend principalement de la distribution des pores du gel qui est généralement inconnue. En conséquence, la courbe d'étalonnage doit être déterminée expérimentalement. La méthode utilisée consiste à injecter une série de standards de masses moléculaires variées et bien connues pour déterminer précisément leurs volumes d'élution et construire la courbe d'étalonnage. Cette courbe est ensuite ajustée avec une équation polynomiale pour en déterminer les caractéristiques de l'étalonnage.

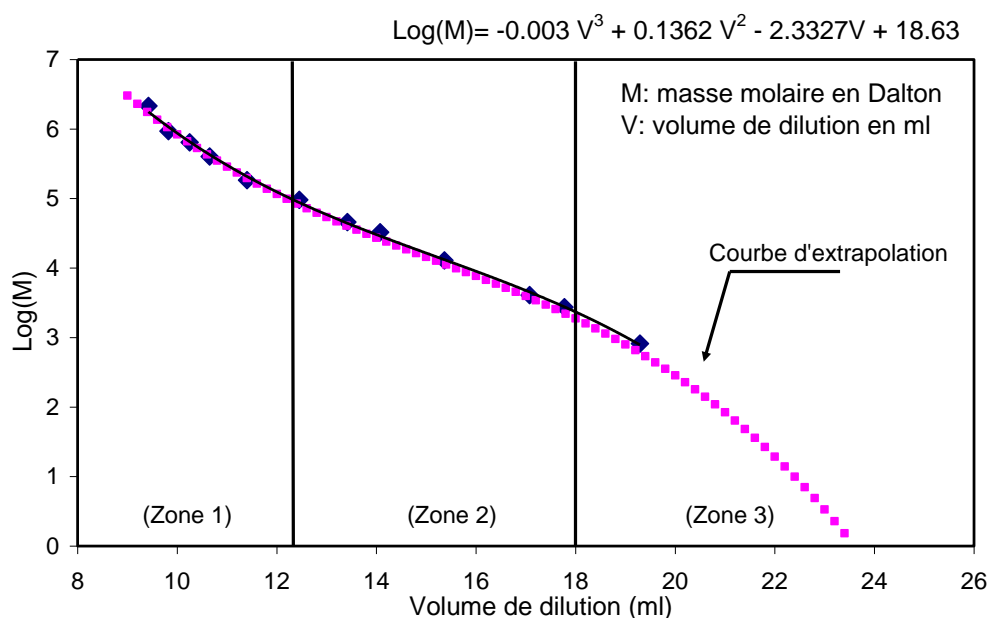
Pour récapituler, la GPC est une technique sensible à la taille hydrodynamique des polymères et génère un signal proportionnel à la quantité de molécules. Elle permet donc de déterminer la masse molaire des polymères à partir d'étalons, et donne accès au taux de conversion des monomères en macromolécules sur le chromatogramme<sup>76</sup>.

Pour relier le volume d'élution au poids molaire (Figure III.10), il est nécessaire de calibrer l'instrument GPC (Gel Permeation Chromatography) avec des étalons (standards) de poids moléculaire connu. Dans cette analyse nous avons utilisé une série de polystyrènes linéaires comme standards de différentes masses moléculaires connues. Sur le tableau III.3, on donne à chaque masse molaire du standard son volume de dilution (ml) caractéristique lui correspondant.

Volume de dilution (ml)	Masse molaire absolue des standards en polystyrène (Daltons)
9.422	2146000
9.823	931780
10.25	641340
10.653	401340
11.402	184200
12.452	95800
13.419	45730
14.075	32660
15.367	12860
17.076	4075
17.776	2727
19.292	820

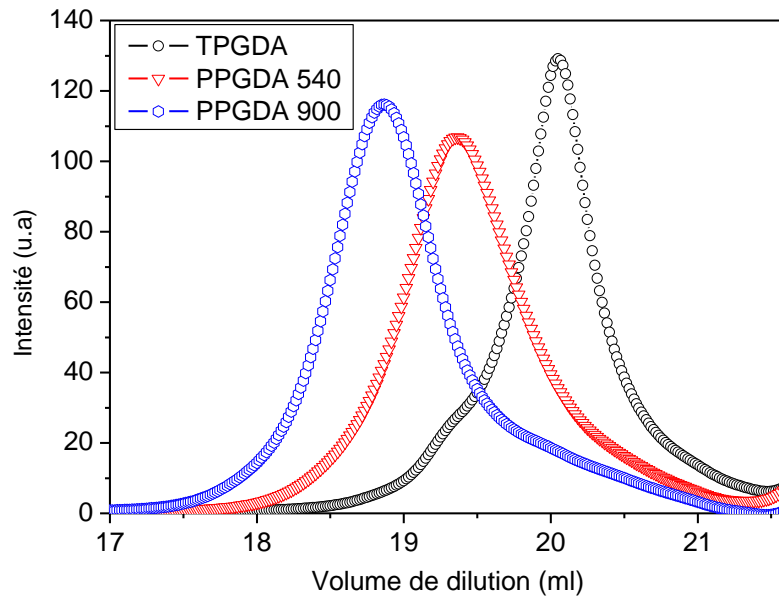
**Tableau n° III.3:** Masse molaire absolue et volume de dilution des standards

La figure III. 8 représente la courbe de calibration obtenue par les standards de polystyrène. Cette courbe contient trois zones. La première zone où la courbure est vers le haut pour les grandes masses molaires, une zone de milieu qui présente une droite pour les masses molaires intermédiaires et une zone où l'allure de la courbe à tendance de décroître vers le bas est utilisée pour calculer les faibles masses molaires. On remarque sur le tableau III.3 que la masse du dernier standard est de 820 Dalton, c'est-à-dire que les monomères PPGDA540 et TPGDA qui ont des faibles masses molaires ne rentrent pas dans courbe de calibration. Pour cela la courbe de calibration a été approximée par un polynôme de degré trois.



**Figure III.8 :** Courbe de calibration de la GPC  
réalisé par Mr. Yazid à l' UMET Université Lille1 France

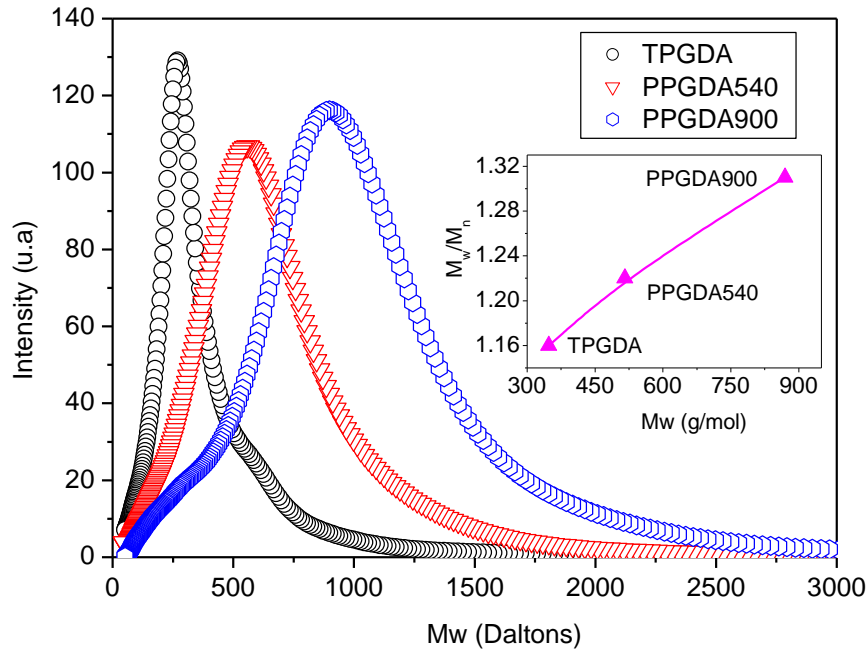
La courbe (Figure III.9) illustre l'évolution de l'intensité du signal en fonction du volume d'éluion des monomères obtenue par la GPC. Les échantillons ont été préparés en dissolvant 25 mg du monomère dans 10 ml de THF (HPLC). Sur cette courbe on observe que les intensités maximales des pics sont variables suivant le type du monomère et que ces pics apparaissent dans des endroits différents. Le pic du monomère PPGDA900 qui possède la plus grande chaîne apparaît au premier lieu à 20.04 ml, puis le PPGDA540 apparaît à 19.35 ml et enfin le TPGDA qui a la plus petite chaîne molaire apparaît à 18.86 ml.



**Figure III.9 :** Evolution de l'intensité du signal en fonction du volume d'élution des trois monomères

réalisé par Mr. Yazid à l'UMET Université Lille1 France

Pour faire une étude plus judicieuse on a utilisé la courbe de calibration extrapolée pour tracer la même courbe précédente mais cette fois on l'illustre en fonction de la masse molaire des monomères (Figure III.10). On observe sur cette figure que le sens d'apparition des monomères est inversé et que la polydispersité (indice de polymolécularité)  $M_w/M_n$  augmente avec la masse molaire. Le chevauchement des courbes implique qu'il y a des chaînes monomériques de même longueur qui appartient aux trois monomères TPGDA, PPGDA540 et PPGDA900.



**Figure III.10 :** Evolution de l'intensité du signal en fonction de la masse molaire des trois monomères

réalisé par Mr. Yazid à l' UMET Université Lille1 France

Dans le tableau III.4 sont reportés les valeurs obtenues de la masse molaire en nombre  $M_n$ , masse molaire en masse  $M_w$ , la polydispersité  $M_w/M_n$  et le volume d'élution des maxima des intensités du signal pour chaque type de monomère.

Type de monomère	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	Polydispersité ( $M_w/M_n$ )	Volume d'élution du pic
TPGDA	400	460	1.16	20.05
PPGDA540	630	760	1.21	19.36
PPGDA900	850	1120	1.31	18.86

**Tableau n° III.4:** Résultats des échantillons après analyse GPC

## II) Etude du cristal liquide nématique E7 :

### II.1. Les Cristaux liquides E7 :

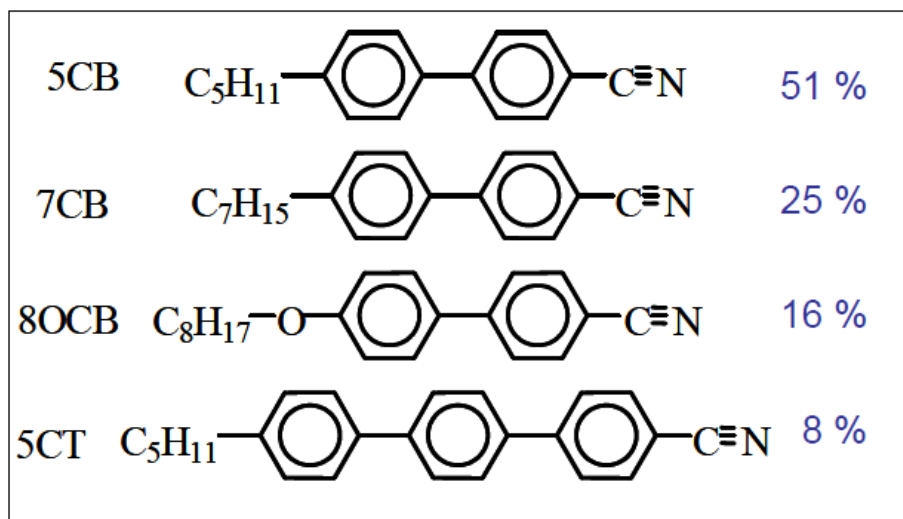
Au cours de cette étude, nous avons utilisé Le cristal liquide commercial E7 fourni par Merck KG Darmstadt (Allemagne) [38], qui a fait l'objet de nombreuses études sur des composites PDLC. Il est caractérisé par une biréfringence élevée ( $\Delta n=0.22$ ), un indice de réfraction ordinaire  $n_o=1,5216$  et un indice de réfraction extraordinaire  $n_e=1,7378$ . Il reste dans une phase nématique entre  $-62^\circ\text{C}$  et  $+60^\circ\text{C}$ , ce qui lui confère une large gamme d'utilisation en température. Au dessus de  $61^\circ\text{C}$ , il est isotrope. Sa transition vitreuse, déterminée par AED dans les conditions normales ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $10\text{mg}$ ), est  $-61^\circ\text{C}$ . Ce mélange est stable thermiquement et photo-chimiquement, et présente une anisotropie diélectrique positive, cette dernière étant dû essentiellement au groupement polaire  $\text{C}\equiv\text{N}$  (cyano) ( $\mu = 4$  Debyes). Le cristal liquide E7 [39] est une matière dont les molécules sont allongées et parallèles entre elles. Il est constitué de molécules élémentaires présentant une partie souple et une partie rigide [40]. C'est un mélange eutectique a été préparé en mélangeant de trois molécules cyanobiphényles (CB) :

- le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle (K15, 5CB)
- le 4-cyano-4'-n-heptyl-biphényle (K21, 7CB)
- le 4-cyano-4'-n-octyloxy-biphényle (M24, 8OCB)

et une molécule cyanoterphényle (CT) :

- 4-cyano-4'-n-pentyl-p-terphényle (T15, 5CT).

dont la structure chimique, et la composition massique, sont représentées sur la figure III.11.



**Figure III.11:** Structures chimiques des différents constituants du mélange nématique E7.

Sur le tableau III.5 on résumé quelques caractéristiques du cristal liquide E7 utilisés.

Cristal liquide	E7
$T_{NI}$	+61°C
$T_g$	-62°C
$\Delta n (33^\circ C)$	0.22

**Tableau III.5 :** Les paramètres caractéristiques du cristal liquide commercial E7

Le cristal liquide nématique E7 a été soumis à des analyses infrarouges et DSC.

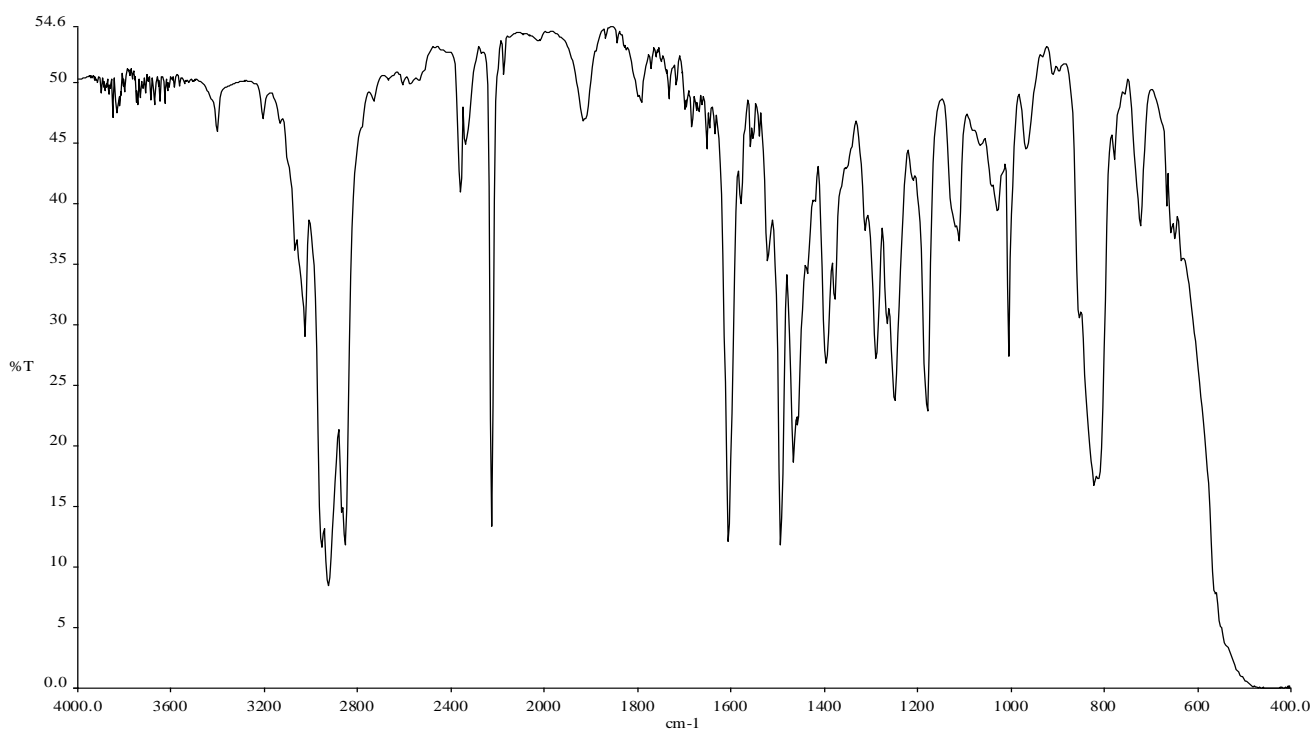
## II.2) Analyse par infrarouge :

Sur la figure III.12 est exposé le spectre de transmission (en %) du CL E7 qui montre une bande caractéristique du groupement cyanure ( $C\equiv N$ ) à  $2227\text{cm}^{-1}$ . Le CL E7 étant un mélange eutectique de 4 molécules de cristal liquide, comme il est difficile d'attribuer les bandes de l'ensemble des groupements. Il est plus simple de détailler le spectre du cristal liquide pur 5CB parce qu'il représente un des constituants majeurs du E7. Sur le tableau III.6 on a regroupé toutes les bandes d'absorption correspondantes.



Nom	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Description des vibrations
$\nu_{\text{C-H}}$	3072,3053, 3041,et 3029	Elongation du C-H aromatique
$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	2226	Elongation de cyanure
	1941	Bandes de combinaison
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	1607, 1495	Bandes d'élongation du phényle
$\nu_{\text{C}=\text{C}}, \delta_{\text{s}}\text{CH}_2$ et $\delta_{\text{asym}}\text{CH}_3$	1468, 1458	Elongation du phényle, déformation symétrique du $\text{CH}_2$ et déformation asymétrique du $\text{CH}_3$
$\delta_{\text{C-H}}$	1399	Déformation CH de la chaîne latérale
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1380	Déformation symétrique du $\text{CH}_3$
$\nu_{\text{C-C}}$	1291	Elongation de C-C du bi-phényle
$\delta_{\text{C-H}}$	1181, 1007	Déformation dans le plan du CH aromatique
$\rho_{\text{CH}_3}$	968	Balancement du $\text{CH}_3$ terminal

**Tableau III.6 :** L'attribution des bandes IR observées pour le 5CB



**Figure III. 12 :** Spectre FTIR du cristal liquide E7  
réalisé par Mr. Yazid à l' UMET Université Lille1 France

## II.3) Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) :

### 1- Introduction :

L'Analyse Enthalpique Différentielle (AED ou DSC en anglais : Differential Scanning Calorimetry) est utilisée pour l'étude des composites polymères cristaux/liquides et de détecter les transitions de phases pour les molécules de bas masse molaire comme le cristal liquide nématique E7.

La DSC traduit le changement de capacité thermique d'un échantillon en fonction de la température, par mesure du flux de la chaleur qui est nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre un matériau de référence inerte et l'échantillon.

Selon sa morphologie, un polymère peut présenter une ou deux transitions thermiques. Les polymères semi cristallins possèdent à la fois une température de fusion (température de fusion des domaines cristallins de l'échantillon du polymère) et une température de transition vitreuse. Contrairement aux polymères amorphes, ils ne présentent qu'une transition vitreuse (transition de la phase amorphe correspondant au passage de l'état solide vitreux à basse température à l'état solide non rigide ou caoutchoutique à température élevée). On peut déterminer les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères amorphes ou partiellement cristallisés à partir du diagramme du flux de chaleur en fonction de la température (thermogramme).

Pour un cristal liquide, cette technique détermine des températures de transition de phases (exemple passage de l'état nématique à l'état isotrope TNI). L'enthalpie de changement d'état ( $H_{NI}$ ) doit être suffisamment élevée pour être décelée en DSC. Elle se traduit dans le thermogramme par un pic endothermique ou exothermique selon le cycle de chauffage ou de refroidissement dont l'aire correspond à l'énergie de la transition de phases. La transition vitreuse se traduit par un décrochement de la ligne de base correspondant à un saut de la capacité calorifique du matériau. Comme ce saut est en général assez faible, il convient d'utiliser une masse d'échantillon relativement importante (une dizaine de mg).

### 2- Principe de la DSC :

Le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps de référence inerte appelé témoin, en imposant un

programme de température contrôlée. Cette technique est particulièrement utilisée pour les polymères puisque tout changement de phase se traduit par des changements énergétiques. Un calorimètre classique est constitué d'un four à l'intérieur duquel se trouvent deux cellules qui transmettent et mesurent le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Il est en général piloté par un ordinateur et équipé d'un système de refroidissement à l'azote gazeux.

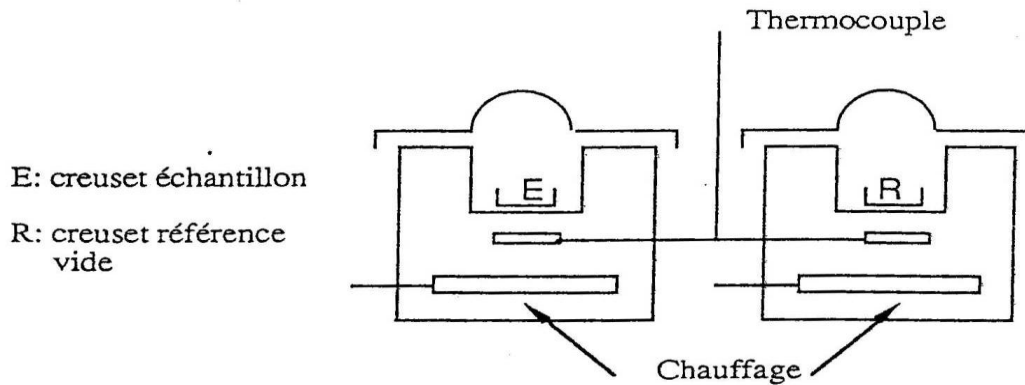


Figure III-13 : dispositif DSC

### 3- Cycle de température appliqué en DSC :

Des rampes de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le chauffage et le refroidissement ont été utilisées sur la plage de température de  $-72^{\circ}\text{C}$  à  $120^{\circ}\text{C}$ . Le programme débute par un refroidissement de l'échantillon de la température ambiante à  $-72^{\circ}\text{C}$  suivi par trois cycles de chauffage et de refroidissement identiques (Figure III-14). La caractérisation des transitions observées a été réalisée à partir des données enregistrées lors du 1<sup>er</sup> chauffage.

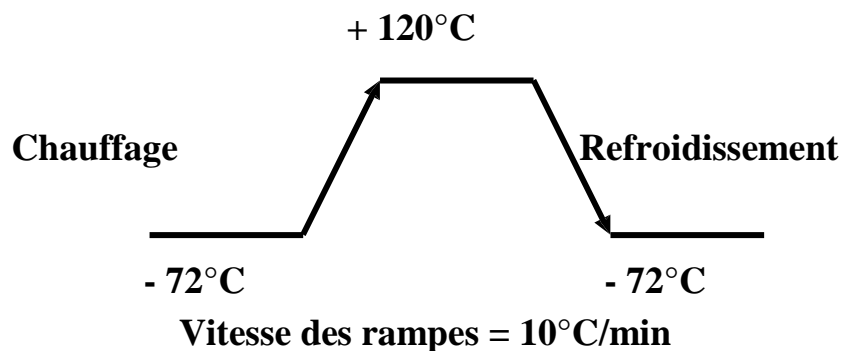


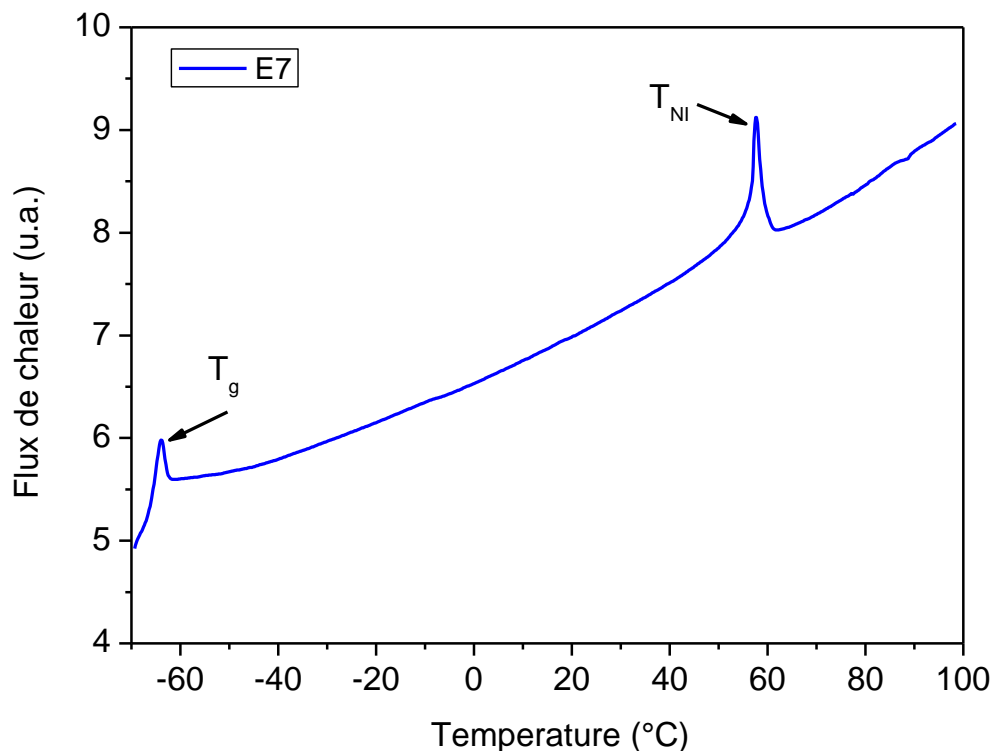
Figure III-14: cycle de température appliqué en DSC

#### 4- Thermogramme :

L'aire des pics qui caractérisent certaines transitions, peut donner les caractéristiques des produits à analyser telle que les valeurs de la capacité calorifique, d'enthalpie de fusion.

La figure III. 15, représente le thermogramme du CL E7, Sur ce thermogramme, on observe deux phénomènes, une transition vitreuse  $T_g$  au voisinage de ( $-62^{\circ}\text{C}$ ) et également un autre événement au voisinage de ( $60^{\circ}\text{C}$ ) correspondant à la transition nématique-isotrope TNI du cristal liquide.

Après exploitation des thermogrammes de la DSC pour le CL E7, on a remarqué que les températures de transition du cristal liquide E7 déduites sur ces thermogrammes sont légèrement différentes à celles données par la littérature ou/et par les fabricants [41] qui indiquent  $T_{NI}=61^{\circ}\text{C}$  et  $T_g(\text{E7})=-62^{\circ}\text{C}$ . Une des raisons est que la température à laquelle s'effectue cette transition dépend de la vitesse d'analyse choisie [42]. Dans nos expériences on a appliqué une rampe de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (cas standard utilisé dans la littérature) pour l'ensemble des échantillons analysés. Dans le tableau III.7, sont résumées les valeurs de la  $T_g$  et de la TNI obtenues pour différent échantillons (E7).



**Figure III.15:** Thermogramme du cristal liquide E7 ( $m\sim 8\text{mg}$ )

réalisé par Mr. Yazid à L'Institut Max-Planck de recherche sur les polymères à Mayence, en Allemagne.

	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>NI</sub> (°C)
Ech1	-65.99	58.05
Ech2	-65.46	57.21
Ech3	-66.21	57.89
Ech4	-65.92	58.22
Moyenne	-65.90	57.84

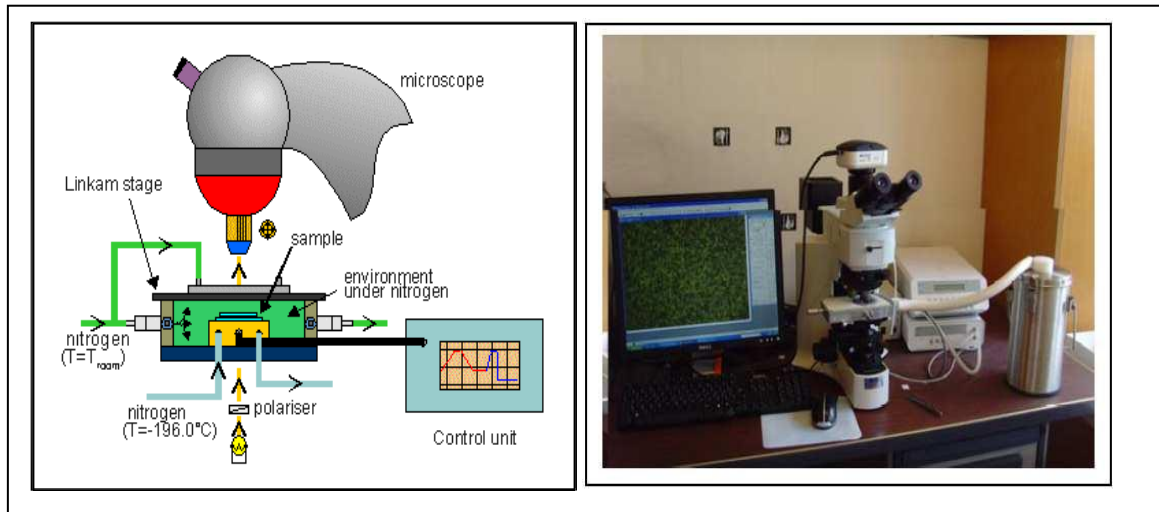
*Tableau III.7: Résultats des mesures DSC pour le CL E7*

### **III- La construction du diagramme de phases :**

#### **III.1- Caractérisation par microscopie optique :**

##### **1- Introduction :**

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



*Figure III.16 : Dispositif de mesure pour analyse thermo-microscopique.*

## 2- Conditions d'observation au MOP :

L'appareil utilisé relié à une caméra numérique et à un ordinateur qui permettent d'enregistrer des photos avec une grande résolution.

Afin d'obtenir des résultats reproductibles et comparables, on a tout d'abord cherché les conditions d'observation optimales qui conviennent à l'ensemble des échantillons, puis on les a fixées. Toutes les photos que l'on a alors enregistrées ont été prises dans les mêmes conditions à savoir.

Les meilleures observations ont été obtenues en travaillant en transmission et sous lumière polarisée. La mise au point est d'abord effectuée quand l'analyseur et le polariseur sont croisés car l'image est plus nette.

Un cliché est alors enregistré, puis un second cliché est enregistré quand le polariseur et l'analyseur sont parallèles.

### III.2) Diagramme de phases des systèmes monomères/E7 :

La construction du diagramme de phases à partir des observations MOP sur la rampe de chauffage et de refroidissement a été faite pour les trois mélanges monomère/CL E7. Les résultats de cette analyse sont illustrés sur les figures III.18-19-20. Les concentrations en CL E7 analysées sont entre 50% à 100%, car pour les concentrations inférieures à 50% il est très difficile de décerner les domaines de CL (gouttelettes) dans le monomère (limitation de l'analyse pour le MOP). Néanmoins, ces températures de transition pour les mélanges étudiés sont déterminées avec une bonne précision. On observe sur les graphes obtenus une bonne reproductibilité des résultats en descente et en montée de température. De plus, cette transition semble ne pas être sensible au type variation de température (chauffage ou refroidissement) puisque dans les deux cas, il y a très peu d'écart dans l'ordre des observations par MOP. Le choix de la vitesse (rampe) de chauffage et de refroidissement semble satisfaisant. Un bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus par MOP en chauffage et refroidissement a été observé.

Ces graphes (Figures III. 18-19-20) montrent que la température de transition de phases (N+I) à la phase (I) augmente avec la concentration du CL E7 pour les trois compositions monomère/CL E7, et augmente aussi avec la masse molaire du monomère pour la même composition en CL E7. Selon ces résultats obtenus on remarque qu'on a une bonne miscibilité en le monomère et le CL E7 au voisinage de 70% du CL E7 à la température ambiante. Ce résultat sera comme critère du choix de compositions à analyser par les mesures électro-optiques.

Pour la bonne compréhension de ces phénomènes de séparation de phases, une étude basée sur la modélisation de Flory et Huggins (F-H, 1940) et Maier-Saupe est nécessaire. Ce modèle définit les principes de base du comportement des polymères en présence de molécules de solvant. Les résultats de leurs travaux ont permis d'étendre les notions de séparation de phases aux mélanges de macromolécules [43].

La modélisation des diagrammes de phases obtenus révèle une bonne concordance de la théorie et les mesures expérimentaux. Les paramètres trouvés (paramètre d'interaction  $\chi$ , N1 et N2) en utilisant les deux théories de Flory-Huggins et celle de Maier-Saupe sont indiqués à l'intérieur des graphes pour chaque mélange monomérique avec CL.

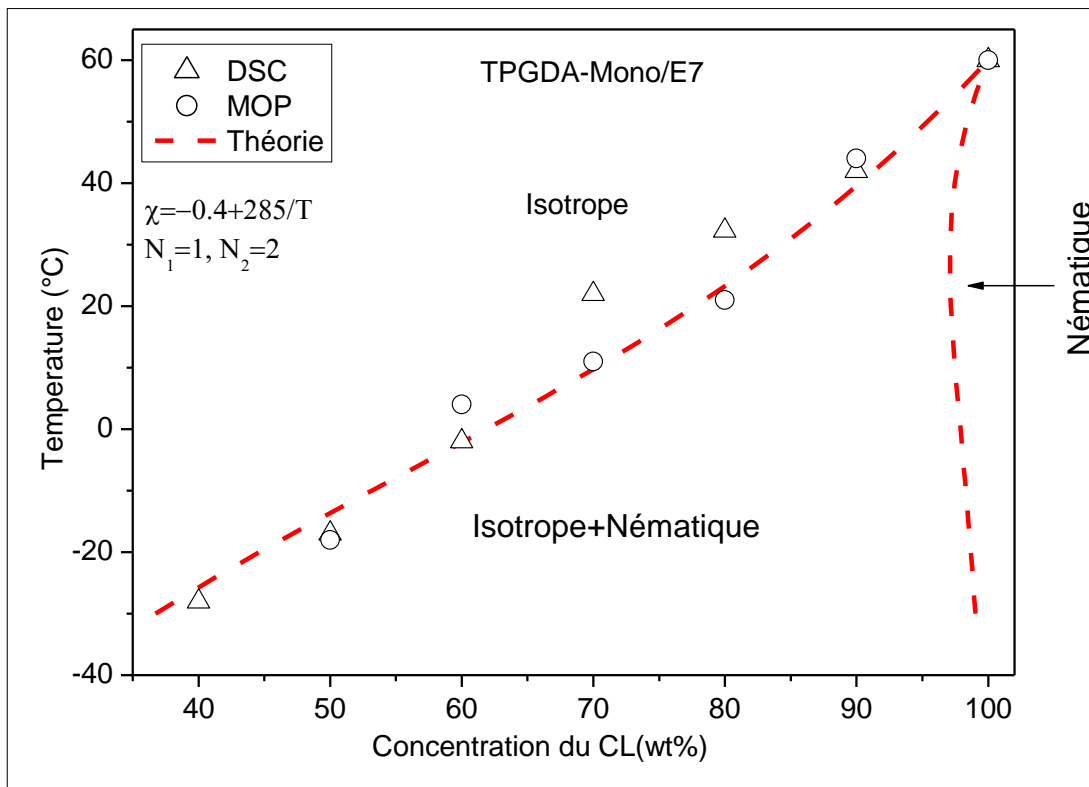


Figure III.18 : Diagramme de phases du système TPGDA/E7

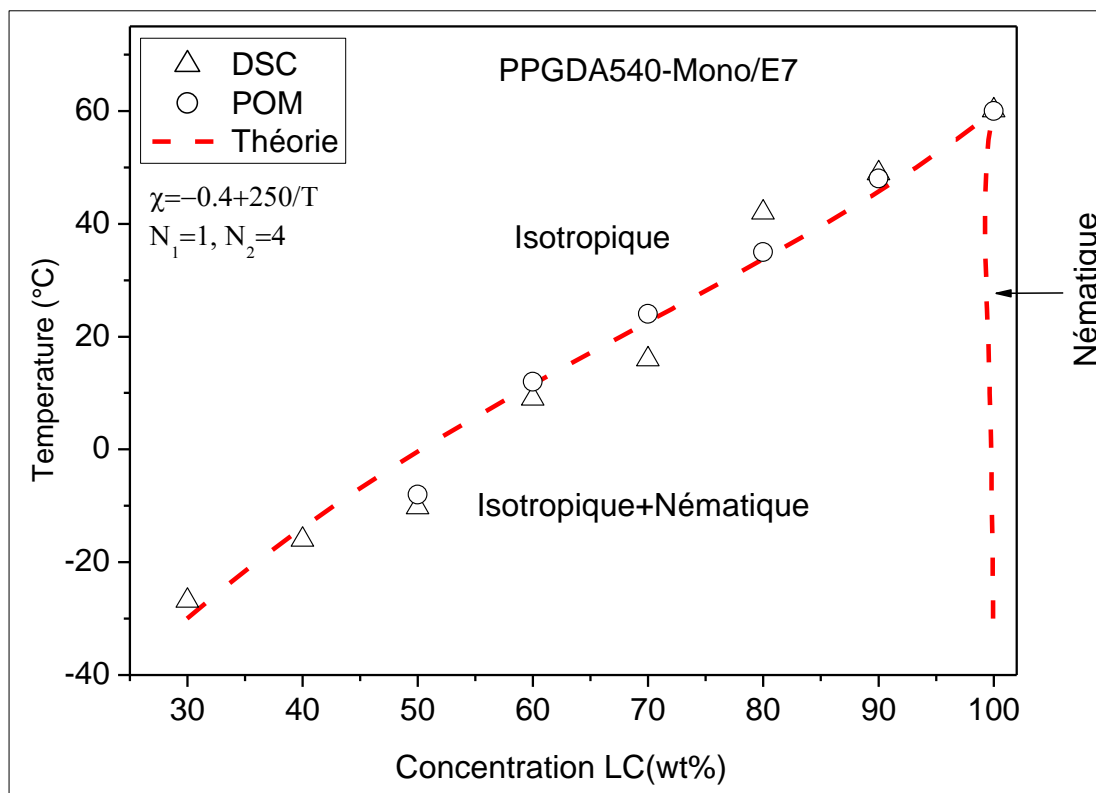


Figure III.19 : Diagramme de phases du système PPGDA540/E7



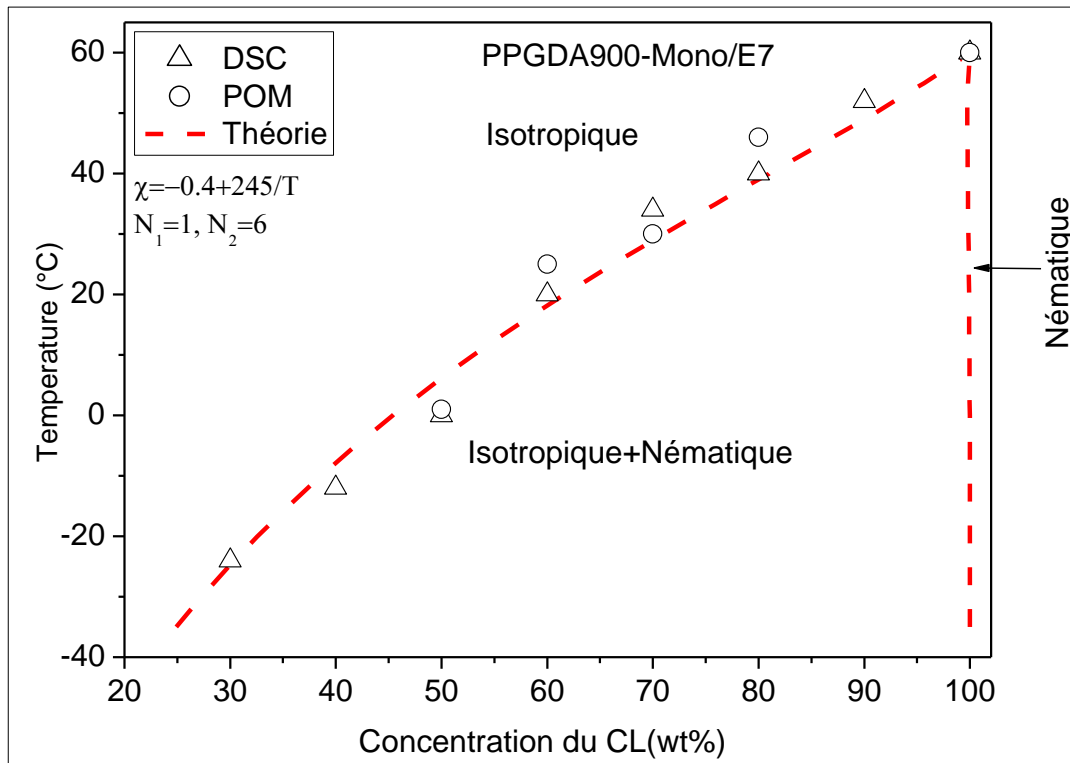


Figure III.20 : Diagrammes de phases de système PPGDA900/E7

DSC: réalisé par Mr. Yazid à L'Institut Max-Planck de recherche sur les polymères à Mayence, en Allemagne.

MOP: réalisé par Mr. Yazid à l' UMET Université Lille1 France

Deux régions peuvent être distinguées. Il ya une région, dans laquelle figurent une seule phase isotrope dans la partie supérieure du diagramme. Cette région couvre un domaine important dans le diagramme de phases (température/composition) et exprime la miscibilité élevée des monomères et E7. La phase nématique + isotrope (N+I) où la miscibilité diminue se trouve à des températures inférieures, dont le monomère est dans une phase isotrope coexiste avec une phase nématique pratiquement pure du CL E7. La température de transition (N+I) diminue rapidement par addition des monomères à la phase pure de CL E7. Par exemple, pour une concentration massique de 90% de CL E7 pour le système TPGDA/E7 la température de transition (N+I)/I est pratiquement à  $T = 43^\circ\text{C}$ , ce qui signifie qu'il ya une chute de  $18^\circ\text{C}$  en dessous de température de transition de phases N/I pour le E7 pur. Une diminution similaire de la température de transition est observée pour les systèmes avec des polymères linéaires avec une baisse plus prononcée pour les polymères de faible masse molaires [44]. La limite de solubilité de CL E7 dans le monomère à  $T=25^\circ\text{C}$  diminue avec la masse molaire de ce dernier.

### III.3) Réalisation d'un diagramme de phases

Dans le chapitre précédent, un travail exhaustif a été montré quand à l'établissement des diagrammes de phases théorique des systèmes Polymère/CL en considérant différents paramètres.

Dans cette partie, nous donnons une illustration pour la procédure appliquée dans la réalisation d'un diagramme de phase.

Les diagrammes de phases pour les trois cas sont déterminées en variant le point critique ( $T_C$ ) de l'équilibre relatif aux températures de transition nématique-isotrope des constituants.

Pour la compréhension de la détermination des diagrammes de phases de ces mélanges Polymère /CL, il est recommandé tout d'abord de tracer les courbes des énergies libres à chaque température.

Les calculs des énergies libres pour chaque température se fait à l'aide d'un logiciel de calcul par utilisation les équations cité dans le chapitre II. Exemple, une partie des calculs :

**Calcul de l' énergie libre d' un système mélange isotrope**

$$T = 5 + 273$$

$$TNI = 273.15 + 60$$

$$\frac{T}{TNI}$$

Calcul de énergie isotrope libre mélange système un d' l'

$$278$$

$$333.15$$

$$0.834459$$

$$G_i = \frac{\phi}{1} \text{Log}[\phi] + \frac{(1-\phi)}{2} \text{Log}[1-\phi] + \chi \phi (1-\phi)$$

$$A = -0.4$$

$$B = 357$$

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

$$P1 = \text{Plot}[G_i, \{\phi, 0.01, 0.8344589524238332\}]$$

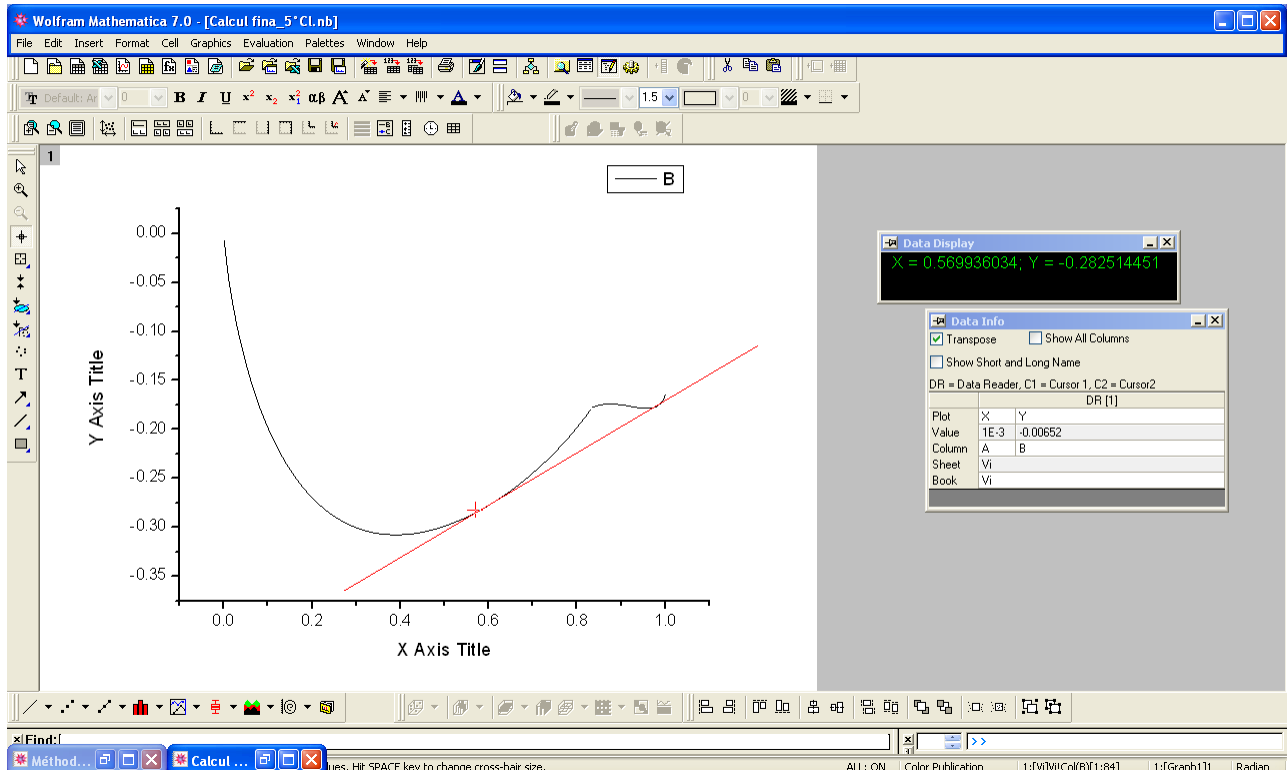
$$(1-\phi) \phi \chi + \frac{1}{2} (1-\phi) \text{Log}[1-\phi] + \phi \text{Log}[\phi]$$

$$-0.4$$

$$357$$

$$0.884173$$

Après les calculs on trace les courbes des énergies libres à chaque température. A l'aide d'un autre logiciel mathématique :



*Figures III.21 : représente l'énergie libre en fonction de la fraction volumiques pour température ( $T=5^{\circ}\text{C}$ ).*

Pour cela on a considéré les paramètres suivants :  $T_{NI}$ ,  $N$ ,  $c$  et  $\chi$  A  $T=5^{\circ}\text{C}$ , on remarque une tangente commune aux deux points, il y a une seule phase nématique pure du Polymère à gauche du 1<sup>ère</sup> point et une autre phase nématique pure du CL à droite du 2<sup>ème</sup> point. Une zone qui correspond à un état d'équilibre entre les deux phases existe entre les deux points.

A partir de ces courbes des énergies libres, la construction du diagramme de phases est faite après les calculs par utilisation les paramètres comme suit :

$$\begin{aligned}
(\mu^{\beta})_1 &= \text{Log}[\phi_b] + \left(1 - \frac{N1}{N2}\right) * (1 - \phi_b) + \chi * N1 * (1 - \phi_b)^2 - \text{Log}[ZB] + \frac{\nu * \phi_b^2 * SB^2}{2} \\
&\text{Log}[\phi_b] - \text{Log}\left[\frac{0.350105 e^{5.42331 \phi_b (-603.668 \phi_b + 2573.84 \phi_b^2 - 4114.92 \phi_b^3 + 2926.44 \phi_b^4 - 781.006 \phi_b^5)}}{\sqrt{\phi_b (-603.668 \phi_b + 2573.84 \phi_b^2 - 4114.92 \phi_b^3 + 2926.44 \phi_b^4 - 781.006 \phi_b^5)}} \text{DawsonF}\left[2.85629 \sqrt{\phi_b (-603.668 \phi_b + 2573.84 \phi_b^2 - 4114.92 \phi_b^3 + 2926.44 \phi_b^4 - 781.006 \phi_b^5)}\right]\right] + \\
&\frac{1}{2} (1 - \phi_b) + 0.88348 (1 - \phi_b)^2 + 2.71946 \phi_b^2 (-603.668 \phi_b + 2573.84 \phi_b^2 - 4114.92 \phi_b^3 + 2926.44 \phi_b^4 - 781.006 \phi_b^5)^2 \\
(\mu^{\beta})_2 &= \text{Log}[1 - \phi_a] + \left(1 - \frac{N2}{N1}\right) * \phi_a + \chi * N2 * \phi_a^2 \\
&\text{Log}[1 - \phi_a] - \phi_a + 1.76696 \phi_a^2 \\
(\mu^{\beta})_2 &= \text{Log}[1 - \phi_b] + \left(1 - \frac{N2}{N1}\right) * \phi_b + \chi * N2 * \phi_b^2 + \frac{1}{2} * \frac{N2}{N1} * \nu * \phi_b^2 * SB^2 \\
&\text{Log}[1 - \phi_b] - \phi_b + 1.76696 \phi_b^2 + 5.43891 \phi_b^2 (-603.668 \phi_b + 2573.84 \phi_b^2 - 4114.92 \phi_b^3 + 2926.44 \phi_b^4 - 781.006 \phi_b^5)^2 \\
&\text{FindRoot}[\{(\mu^{\beta})_1 == (\mu^{\beta})_2, (\mu^{\beta})_1 == (\mu^{\beta})_2\}, \{\phi_a, 0.59808\}, \{\phi_b, 0.981023\}] \\
&\{\phi_a \rightarrow 0.99733, \phi_b \rightarrow 0.981546\}
\end{aligned}$$

La binodale du mélange d'un polymère linéaire et d'un cristal liquide nématique est obtenue en égalisant les potentiels chimiques de chacun des constituants dans les deux phases coexistantes.

Les contributions isotropes sont déduites du modèle de Flory-Huggins, alors que les contributions nématiques sont données par les équations de Maier-Saupe.

Combinaison de ces résultats fournit un ensemble de deux équations à deux inconnues, ses solutions donnent ainsi la binodale le diagramme de phase.

Les figures III.18 , III.19 et III.20 montrent les diagrammes de phases expérimentaux et théoriques de trois systèmes étudiés.

#### IV) Conclusion :

Les diagrammes de phases expérimentaux présentent des résultats obtenus par MOP et DSC, Les observations par MOP ont été effectuées en faisant varier la concentration du cristal liquide E7. Le diagramme de phases est construit en identifiant les structures des domaines de cristal liquide.

Les digrammes de phases expérimentaux correspondants aux systèmes (TPGDA)/ E7, (PPGDA 900)/E7 et (PPGDA 540)/E7 ont été modélisés à la base de la théorie de Flory-Huggins est combinée à celle de Maier-Saupe pour décrire la partie nématique du CL.

A partir de toutes ces considérations, le diagramme de phases est construit en analysant pour chaque composition, les composites subissant une diminution constante de la température, c'est-à-dire les données concernent la rampe de refroidissement.

Une bonne corrélation entre la théorie et l'expérience est signalée où les points obtenus théoriquement sont presque superposés aux point expérimentaux et ceci dans les trois cas considérés. Ceci est peut être dû à la nature des constituants du E7.

En effet, le cristal liquide E7 est un mélange de quatre CL différents (5CB, 7CB, 8OCB et 5CT), par conséquent il est très probable que chacun de ces quatre composés possède une miscibilité différente avec le réseau interpénétré de polymères. Ainsi, la composition du E7 dans les trois zones du diagramme de phases peut varier. On parle alors de solubilité préférentielle d'un de CL dans le réseau de polymère

La miscibilité entre un CL est le monomère est un critère particulièrement important pour réaliser les films PDLC. En effet pour des conditions données de concentration et de température, la réaction de photo-polymérisation qui aboutit à la formation du réseau doit avoir lieu dans une phase thermodynamiquement stable et homogène, ayant les propriétés mésomorphes souhaitées.

Pour cela avant l'élaboration des films PDLC, nous devons procéder à l'étude des diagrammes de phases entre le CL et le monomère.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## CONCLUSION GENERALE

L'ensemble de cette mémoire a permis de mener à bien le projet qui consistait à mieux comprendre les propriétés et les structures des polymères/cristal liquide afin de mieux définir le diagramme de phases.

Les matériaux composites trouvent un intérêt croissant d'un point de vue fondamental et application industrielle. La combinaison des propriétés des constituants aboutit à de nouvelles propriétés pour d'éventuelles applications spécifiques. La connaissance et la maîtrise des phénomènes influant sur la formation d'un matériau permet de prédire ces propriétés finales lors de l'élaboration. La méthode de synthèse d'un matériau ainsi que le choix des composés de départ, dépend énormément du domaine d'application.

Les objectifs principaux de ce travail sont construction et l'étude du comportement thermodynamique des diagrammes de phases des composites polymères /cristaux liquides. Ces matériaux présentent un intérêt très vaste grâce à leurs importantes et nombreuses applications.

Dans le premier chapitre, nous avons réalisé une étude bibliographique sur le thème des cristaux liquides et des composites polymères/cristaux liquides.

Les études théoriques sont présentées au deuxième chapitre, elles ont montré les propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères et des cristaux liquides. Le formalisme suivi se base sur les théories de Flory-Huggins et Maier-Saupe, permettant de tracer une large variété de diagrammes de phases des mélanges de polymères/cristaux liquides.

Le cristal liquide choisi pour cette étude est le nématique E7, qui est couramment utilisé pour des études théoriques. Les matrices sont utilisées (TPGDA)/ E7, (PPGDA 900)/E7 et (PPGDA 540)/E7.

L'analyse caractéristique des matériaux de départ permet également de déduire des paramètres importants tels que GPC et de spectroscopie infrarouge (IRTF) des monomères ont été effectués dans le but de confirmer leurs propriétés proposées par le fournisseur, des analyses des ATG, DSC pour le cristal liquide. L'élaboration des diagrammes de phases expérimentaux a été réalisée en utilisant au moins deux techniques d'analyse complémentaires : analyse enthalpique différentielle DSC et la microscopie à lumière polarisée MOP. Un bon accord est obtenu entre les résultats théoriques et expérimentaux.

La motivation fondamentale de ce travail vise dans un sens à étudier et à établir les diagrammes de phases théoriques des mélanges de polymères / cristaux liquides nématiques (P/CL). Donc on verra de façon systématique et détaillée la théorie générale et les différents paramètres nous permettant de tracer les diagrammes de phases théoriques.

Les diagrammes de phases fournissent des informations sur la stabilité thermodynamique des phases de coexistence en fonction de la température et de la composition. L'établissement des diagrammes de phase est ainsi le point de départ dans n'importe quelle recherche sur des mélanges de CLs et de polymères. Les paramètres thermophysiques des constituants dans les mélanges ont également été obtenus.

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 : mettre en évidence les différentes phases que l'on peut observer pour ce type de mélange en fonction de la température. En particulier, on s'intéressera à comprendre le rôle de la température sur l'auto-organisation de CL de bas poids molaires à l'intérieur et à l'extérieur de matrices modèles de polymères cristaux liquides. Les modèles décrivant les diagrammes de phases les plus connus reposent sur des différents paramètres comme le paramètre d'interaction, les paramètres d'ordres des mésogènes et même sur la température et la composition.



Le diagramme des phases présente trois phases en coexistence : phase Isotrope (I), phase nématique (N), et la phase isotrope + nématique (I+N).

Les résultats expérimentaux, reportés dans le chapitre précédent, ont été exploités avec un modèle théorique. Il y'a une bonne corrélation entre la théorie et l'expérience est signalée où les points obtenus théoriquement sont presque superposés aux point expérimentaux et ceci dans les trois cas considérés.

Les résultats obtenus sont encourageants et permettent de prévoir en perspectives des investigations plus poussées pour comprendre les propriétés et les structures des polymères/cristal liquide.

RÉFÉRENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES

## *Références bibliographiques*

- [1] Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L., Eds., *Macromolecular engineering: from precise macromolecular synthesis to macroscopic materials properties and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, 1-4, 643.
- [2] M. Petit, A. Daoudi, M. Ismaili, J. M. Buisine, '*Distortion and unwinding of the helical structure in polymer-stabilized short-pitch ferroelectric liquid crystal*', *The European Physical Journal E*, Vol. 20, N°3, pp. 327 – 333, 2006.
- [3] J. Mater, *Chem*, DOI : **2006**; 10, 1039/b510579j, 16, 1305-1314.
- [4] Collings, P. J. *Liquid Crystals: Nature'S delicate phase of matter*. Ch. 2; **1990**. Princeton University Press.
- [5] Lehmann O., *Krist Z.*, **1890**; 18, 464.
- [6] Reinitzer F., *Montash Chem*, **1888**; 9, 421.
- [7] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARTINGA:«[www.Pfi. Uem.br/mfi/disserta\\_teses/teses\\_pdf/breno\\_ferraz\\_de\\_oliveria\\_2006](http://www.Pfi.Uem.br/mfi/disserta_teses/teses_pdf/breno_ferraz_de_oliveria_2006)».
- [8] Kelker H., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1563-5287, Volume 21, Pages 1 – 481563-5287, Volume 21, Pages 1 – 483.
- [9] Friedel G., *Annales de physique*, **1922** ; 18, 273.
- [10] Zanoni L. A., Barton L. A., "*Dynamic Scattering: A New Electrooptic Effect in Certain Classes of Nematic Liquid Crystals*", *Proceedings of the IEEE*. **1968**; 56,1162.
- [11] Bernai J.D., Fankuchen I., "*X-ray and crystallographic studies of plant virus preparation*". *J. Gen. Physiol.*, **1941** ; 25, 111-165.
- [12] Robinson C., Ward J.C., Beevers R.B., "*Liquidcrystalline structure in polypeptide solutions*". *Part 2. Trans. Faraday Soc.*, **1958** ; 54, 29-42.
- [13] *Les cristaux liquides* : «[www.usherbooke.ca/carre four/crsng/resultas2006/glosselin\\_cristaux\\_liquides/1888.htm](http://www.usherbooke.ca/carre%20four/crsng/resultas2006/glosselin_cristaux_liquides/1888.htm)».
- [14] Ronald Driggers G., "*Encyclope dia of Optical Engineering*", **2003** (Volume), New York.
- [15] Meyer R.B., "*Piezoelectric effects in liquid crystals*". *Phys. Rev. Lett.*, **1969** ; 22,918-921.
- [16] De Gennes P. G., "*The Physic of liquid crystal*", **1979**. Clarendon press, Oxford.
- [17] De Gennes P.G., Prost J., "*The physics of liquid cristals*". **1993**; 2e Éd. Clarendon Press, Oxford.
- [18] Fergason, J.L., "*Liquid crystals*". *Scientific*. **1964**; Am 211 pp 76-85.
- [19] WEST J.L., "*Technological Applications of Dispersions*", (Series: Surfactant)
- [20] *Merck Liquid Crystals*, **1994** Licrilite Brochure.
- [21] Kronberg B, Patterson DJ. "*Application of the Flory-Huggins theory to nematic- isotropic phase*

- equilibria*". *Chem Soc Faraday Trans*; **1976**; 72: 1686-94.
- [22] Kronberg B, Bassignana I, Patterson DJ. "Phase diagrams of liquid crystals + polymer systems". *Phys Chem*; **1978**; 82: 1714-22.
- [23] Orendi H, Ballauff M., "Complete phase diagrams of mixtures of a nematic liquid crystal with n-alkanes". *Liq Cryst*; **1989**, 6, 497-500.
- [24] Kelkar VK, Manohar C., *Mol Cryst Liq Cryst Lett*; **1986**; 133, 267-71.
- [25] Shen C, Kyu TJ., "Spinodals in a polymer dispersed liquid crystal". *Chen Phys*:**1995**,102,556-9.
- [26] Huggins ML. *Theory of solutions of high polymers*. *J Am Chem Soc*, **1942**; 64:1712-9.
- [27] Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*. **1965**; Cornell University Press, Ithaca, New York.
- [28] Maier W. Saupe A. *Eine einfache molecular-statistische theorie der nematischen kristallinflussgen phase, Teil I*. *Z Naturforsch*, **1959**; 14a: 882.
- [29] Brochard F., Hebd C. R., *Seances Acad. Sci*. **1979**; 289B, 229.
- [30] Des Cloizeaux J., Jamnink G., "Les polymères en solution : Leur Modélisation et Leur Structure". Les éditions de Physique, **1987** Paris.
- [31] Kumar S., "Liquid Crystals in the nineties and beyond". **1995** Word Scientific, Singapore.
- [32] Benoit, Strazielle H. C, Benmouna M., *Acta Polym*. **1988**; 39, 75.
- [33] Moerkerke R., Meeussen F., Koningsveld R., Berghmans H. Mondelaers W., Schacht E., Dusek K., Solc K., *Macromolecules*, **1998**; 31, 2223.
- [34] Chiu H. W., Kyu T., *J. Chem. Phys*. **1995**; 103, 7471.
- [35] Y. Derouiche, Thèse de doctorat, Université USTHB, Algérie, (2010).
- [36] L.H. Tagle, F.R. Diaz and R.J. Vega, *Polymer Bulletin*, Vol. 11, pp. 523-524, (1984).
- [37] S. Chakraborty, S. Bandyopadhyay, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, A.S. Deuri, *Polymer Testing*, Vol. 25, pp. 12–15, (2006). [127] Dusek K., Prins W., *Adv. Polym. Sci*. **1967**, 6.
- [38] Value given by Merck Ltd, Merck House, Poole, Great Britain.
- [39] Value given by Merck KGa, Darmstadt, Germany.
- [40] S. Kara Slimane, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2003).
- [41] N. A. Vaz, G. W. Smith, U.S. Patent 4, 971, 719, Nov. 20, (1990).
- [42] F. ABDOUNE, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, (2006).
- [43] D. Lippens, Thèse de doctorat 3ème cycle, Université de Lille, (1978).
- [44] Ulrich Maschke, Farida Benmouna, Frédéric Roussel, Abdelylah Daoudi, Frédéric Gyselinck, Jean-Marc Buisine, Xavier Coqueret, Mustapha Benmouna, *Polymer Bulletin* 44, 577–584, (2000).

### **Résumé:**

*L'étude approfondie du comportement thermodynamique des mélanges polymère/cristal liquide a été effectuée pour trois polymères ayant une architecture linéaire. L'équilibre des diagrammes de phases et des propriétés thermophysique des mélanges polymère avec E7 a été étudiée. Les diagrammes de phases expérimentaux sont établis par l'utilisation de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et de la microscopie à lumière polarisée (MOP) et les résultats ont été analysés avec les études des théories de Flory-Huggins pour le mélange isotrope et de la théorie de Maier-Saupe d'ordre nématique. Les diagrammes de phase ont été discutés en fonction de la température.*

**Mots clés :** Diagramme de phases, cristal liquide, la théorie de Flory-Huggins, Maier-Saupe.

### **Summary :**

*The comprehensive study of the thermodynamic behavior of polymer blends/liquid crystal was performed for tree polymers with linear architecture. Equilibrium phase diagrams and thermophysical properties of mixtures of polymer with E7 are investigated. The experimental phase diagrams are established using differential scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscopy (POM), and the results were analyzed with the predictions of the Flory-Huggins theory of isotropic mixing and the Maier- Saupe theory of nematic order. Phase diagrams were discussed as a function of temperature.*

**Keywords:** Phase diagrams, Liquid crystal, Flory-Huggins Theory, Maier-Saupe.

### **المخلص:**

في دراسة شاملة للسلوك الحراري الذي يمزج بين المبلمرات/ البلورات السائلة، وقد أجريت لثلاثة من البوليميرات ذات بنية خطية. التوازن في المنططات البيانية للمرحلة التجريبية باستخدام (POM) و (DSC)، ويتم التحليل و المقارنة بين النتائج التجريبية والدراسات النظرية باستخدام نظريات فلوري هيجنز، للخليط الموحد الخواص و نظرية ماير صوبج التي تشمل رتبة smectic ، وتمت مناقشة المنططات وفقاً لتغير درجة الحرارة

الكلمات الرئيسية: منطط الطور، بلور سائل، نظرية فلوري هيجنز، نظرية ماير صوبج.