

LES ÉLASTOMÈRES CRISTAUX LIQUIDES: COMPORTEMENT ÉLASTIQUE

Bispo, Miguel; Donnio, Bertrand and Guillon, Daniel

CNRS-ULP (UMR 7504), Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg,
23, rue du Loess, BP 43 F-67037 Strasbourg Cedex 2, France

ABSTRACT: Liquid Crystal Elastomers (LCE) are materials that present unique elastic properties: not only their elastic behavior changes as a function of the phase and most abruptly near the phase transitions, but also due to the possibility of spontaneous elongation. In this paper we introduce the main properties of the LCE, and we discuss the elasticity of these materials based on the thermodynamical stability of their networks. The possibility of spontaneous elongation is interpreted theoretically according to the formulation proposed by P.-G. de Gennes, by adapting the expressions of Landau, an approach known as the Landau-de Gennes theory.

Keywords: Liquid Crystals, Elastomers, Artificial Muscles.

RESUMO: Os Elastómeros Cristais Líquidos (LCE) são materiais que apresentam propriedades elásticas únicas: não somente o seu comportamento elástico varia em função da fase em que se encontram, com variações abruptas próximo das transições de fase, como apresentam ainda a possibilidade de extensão espontânea. Neste artigo, apresentamos as principais propriedades dos LCE, e discutimos o seu comportamento elástico com base na estabilidade termodinâmica da rede polimérica. A possibilidade de extensão espontânea é interpretada teoricamente de acordo com a formulação proposta por P.-G. de Gennes, adaptando as expressões de Landau, uma aproximação conhecida como a teoria de Landau-de Gennes.

Palavras chave: Cristais Líquidos, Elastómeros, Músculos Artificiais.

1. INTRODUCTION

L'originalité des élastomères cristaux liquides par rapport aux polymères et élastomères conventionnels est le changement de forme du matériau grâce à l'alignement des monomères mésogènes. Ce sont des matériaux qui combinent les propriétés élastiques des élastomères avec les propriétés anisotropes des cristaux liquides.

Même si les polymères et les cristaux liquides sont étudiés depuis longtemps, ce n'est que récemment que les premiers polymères cristaux liquides ont été synthétisés.

Ces remarquables propriétés élastiques font de ces matériaux les plus adaptés à la préparation de muscles artificiels, capables d'exercer des forces de traction et qui présente des élongations arrivant jusqu'à 400%! Dans cet article, on interprète le singulier comportement élastique des LCE en se basant sur la thermodynamique statistique et sur la théorie de Landau - de Gennes.

2. ÉLASTICITÉ CAOUTCHOUTEUSE ET THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

Le comportement élastique des élastomères classiques peut être expliqué par la thermodynamique statistique, si on assume des chaînes infiniment longues.

Les matériaux caoutchouteux présentent un comportement élastique différent de la plupart des solides [1]. Au contraire des métaux, qui résistent à la flexion et à l'étirement par une augmentation de l'énergie interne, due à la variation de position des atomes vis à vis de leur position d'équilibre

dans le réseau [2], l'élasticité caoutchouteuse est accompagnée de la diminution de l'entropie au moment de l'étirement du matériau, due à la diminution du nombre de conformations possibles de la chaîne polymère. Il faut prendre en compte que les extensions obtenues pour les matériaux caoutchouteux (jusqu'à 500 – 1000 %) [3] sont considérablement supérieures à celles obtenues pour les métaux. Lors des élongations élevées, il existe une variation considérable de l'entropie du système. Il y a une seule conformation possible pour une chaîne complètement étirée. Mais il y a des millions d'états intermédiaires (conformations) possibles, équivalentes en énergie, pour une chaîne non étirée ou soumise à des petites élongations. Boltzmann a établi la relation entre l'entropie, S , et le nombre d'états possibles, suivant l'expression:

$$S = k \ln \Omega \quad (1)$$

où Ω est le nombre d'états possibles et k est la constante de Boltzmann. Si on maximise Ω , en maintenant constant le nombre de particules, l'énergie totale du système et le volume, on obtient l'état d'entropie maximale, qui est l'état d'équilibre du système [4]. Ceci dit, il est clair que la contraction spontanée d'un matériau caoutchouteux après un étirement est privilégiée statistiquement; en effet, plus il est étiré, plus le nombre de conformations possibles est réduit, et moins probable sera la possibilité pour le matériau de se maintenir dans cet état. Ce comportement est contraire à celui présenté par un gaz mais peut être expliqué sur la base du même phénomène: la variation significative de

l'entropie [5]. La dilatation d'un matériau caoutchouteux est faite à volume constant, car la variation de longueur est compensée par la variation de l'aire de la section [6].

Cette analogie entre le comportement du gaz et d'un matériau caoutchouteux a inspiré les théoriciens pour la description des phénomènes d'élasticité caoutchouteuse en se basant sur la thermodynamique statistique.

On peut définir l'équation d'état pour une seule chaîne, en partant de l'équation pour l'énergie libre de Helmholtz, F :

$$F = U - TS \quad (2)$$

Par substitution de l'équation (1) dans l'équation précédente, on obtient:

$$F = U - kT \ln(\Omega(r, T)) \quad (3)$$

Dans ce cas, $\Omega(r, T)$ représente le nombre de conformations possibles pour une chaîne avec r la distance entre les deux bouts de chaîne, à la température T . La dérivée de cette expression par rapport à la distance r donne la force élastique [7]:

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial r} \right)_{T,V} = -kT \left(\frac{\partial \ln \Omega(r, T)}{\partial r} \right)_{T,V} \quad (4)$$

Si on considère une distribution gaussienne pour la probabilité de trouver une distance entre les bouts de chaîne entre r et $r + dr$, on obtient:

$$f = \frac{3kTr}{\bar{r}_0^2} \quad (5)$$

où \bar{r}_0^2 représente le carré moyen de la distance entre les bouts de chaîne. Cette expression est relative à la force de contraction d'une seule chaîne.

Dans l'hypothèse d'une déformation affine d'un élastomère, le carré moyen de la longueur d'une chaîne (c'est-à-dire entre deux points de réticulation) sous tension est donné par:

$$\bar{r}^2 = \frac{1}{3} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) \bar{r}_0^2 \quad (6)$$

où λ est le rapport dû à l'étirement dans une certaine direction de l'espace, traduit par $\lambda = L/L_0$, où L représente la longueur finale après l'étirement et L_0 la longueur au repos. Si les chaînes sont étirées dans la direction z , avec conservation du volume, on a les relations:

$$\lambda_z = \lambda \text{ et } \lambda_x = \lambda_y = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (7)$$

et la condition pour l'incompressibilité:

$$\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1 \quad (8)$$

L'intégration de la force élastique relative à n chaînes étirées dans la direction z , permet d'obtenir une expression pour la variation de l'énergie libre:

$$\Delta F_{el} = \frac{nRT}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (9)$$

où R est la constante pour les gaz parfaits. n peut être substitué par ρ/M_c , où ρ est la densité et M_c est la masse molaire moyenne des chaînes entre les points de réticulation. La dérivée de l'expression ci-dessus (9) donne l'expression pour la contrainte associée à l'étirement (stress):

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = nRT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (10)$$

Le module de Young, E , peut être calculé à partir de la variation de la tension en fonction de la déformation:

$$E = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = nRT \left(1 + \frac{2}{\lambda^3} \right) \quad (11)$$

Pour les petites elongations (quand $\lambda \cong 1$), le module de Young, E , est approximativement égal à $3nRT$.

Le module de cisaillement, G , peut être défini par rapport à E par l'expression suivante [1,7]:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (12)$$

où ν est le coefficient de Poisson, qui est $\approx 0,5$ pour un élastomère caoutchouteux classique, sans modification de volume. D'où la relation:

$$G \cong nRT \quad (13)$$

ou, d'une autre manière:

$$\sigma \cong G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (14)$$

3. LES PHASES MÉSOMORPHES DANS UN ÉLASTOMÈRE ET LEUR RELATION AVEC LES PROPRIÉTÉS DU MATÉRIAU

Les propriétés optiques et mécaniques d'un élastomère peuvent changer significativement en fonction des phases mésomorphes. Pour un élastomère purement nématique, la réticulation dans l'état orienté permet d'obtenir un monodomaine stable, c'est à dire un matériau transparent dans lequel tous les groupes mésogènes sont orientés dans la même direction. Au contraire, pour un matériau polydomaine réticulé dans un état non ordonné, l'alignement des mésogènes dans la phase nématique ne pourra plus se produire au niveau macroscopique. Comme il n'y a pas un ordre global dans le matériau, il sera opaque, même dans la

phase nématique, et son étirement sera inférieur à ce qu'on peut obtenir avec un élastomère monodomaine nématique. Dans le cas des monodomaines, les mésogènes perdent leur orientation à l'état isotrope, avec une désorientation concomitante des chaînes (accroissement de l'entropie et diminution du rapport λ/λ_0). Le matériau devient opaque, par suite de la diffusion de la lumière dans toutes les directions. Ce comportement est représenté dans la Fig. 1.

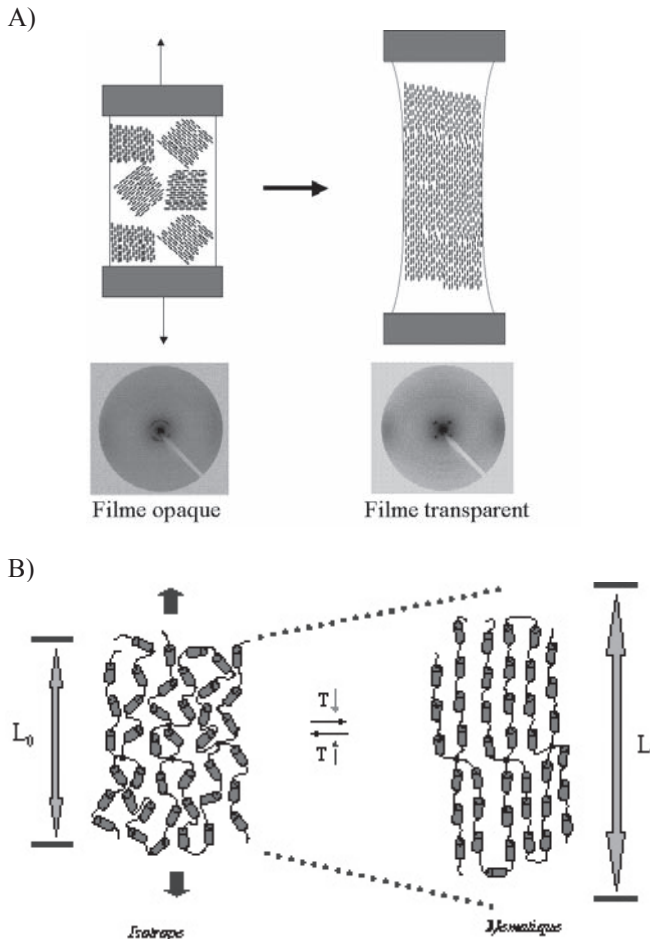


Fig. 1 – A) Transformation d'un polydomaine nématique en un monodomaine nématique par élévation de l'élastomère; représentation de l'arrangement moléculaire et clichés de diffraction X correspondants. **B)** Transition de l'état isotrope vers l'état nématique (par réduction de la température) avec alignement des chaînes de polymère dû au couplage entre la chaîne et les mésogènes.

Un comportement élastique anisotrope des élastomères est observé dans la phase smectique. En effet, l'étirement du matériau dans une direction parallèle aux couches smectiques permet des elongations significatives, sans destruction de la structure lamellaire. Par contre, l'étirement du matériau dans la direction perpendiculaire aux couches est contrarié par une rigidité très élevée, et la structure lamellaire est fortement perturbée, avec l'apparition d'une texture ondulée (structure en chevron) [8,9].

4. LA THÉORIE DE LANDAU – DE GENNES

Au delà du traitement utilisant la thermodynamique statistique, le comportement élastique des matériaux

caoutchouteux peut être étudié par l'intermédiaire d'un modèle de comportement mécanique, comme celui utilisé pour l'élasticité dans d'autres matériaux tels les métaux par exemple. Cela implique l'utilisation du calcul tensoriel, comme présenté, par exemple, par Landau et Lifchitz [10]. Landau a étudié les transitions de phase, et développé des modèles pour expliquer ces transitions [11]. De Gennes a développé ces modèles, pour expliquer le comportement des LCEs pendant la transition nématique-isotrope [12]. Pour étudier celle-ci, il faut définir un paramètre d'ordre qui soit égal à zéro dans la phase désordonnée (dans ce cas, la phase isotrope), et supérieur à zéro dans la phase ordonnée (dans ce cas, la phase nématique). Pour cette transition, le paramètre utilisé est le paramètre d'ordre orientationnel, S . Dans les cristaux liquides, le degré d'ordre du système est généralement défini par rapport à la direction moyenne d'alignement des grands axes moléculaires, en d'autres termes par rapport au directeur, \vec{n} .

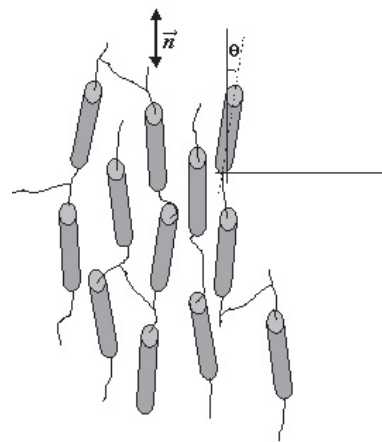


Fig. 2 – Définition du directeur \vec{n} et variation de l'angle de l'orientation des mésogènes par rapport à celui-ci.

La valeur moyenne associée à l'angle que fait chaque molécule avec \vec{n} , définit le paramètre d'ordre orientationnel du système, S :

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (15)$$

Ce paramètre peut être déterminé, entre autres, par diffraction des rayons X sur un échantillon orienté.

Si on considère une région de température proche de la température de transition nématique-isotrope (T_{NI}), on peut faire l'hypothèse que la valeur de S est petite, et décrire l'énergie libre en fonction de S comme une expansion en série de puissances de S :

$$F(S, T) = F_0(T) + \frac{1}{2} AS^2 + \frac{1}{3} BS^3 + \frac{1}{4} CS^4 + \dots \quad (16)$$

où $F_0(T)$ représente l'énergie libre dans la phase isotrope. L'annulation du terme A définit en général la température où la transition de phase nématique/isotrope intervient. Ce terme se met sous la forme d'une relation linéaire en température de la forme

$$A(T) = A_0(T - T^*) \quad (17)$$

où A_0 et T^* sont des constantes. T^* (température virtuelle de transition N/I) est une température légèrement inférieure à la température de la transition, T_{NI} .

On peut dériver F par rapport à S pour déterminer les valeurs de S qui minimisent F :

$$\frac{\partial F}{\partial S} = A_0(T - T^*)S + BS^2 + CS^3 = 0 \quad (18)$$

Cette équation donne comme solution $S = 0$ et deux autres solutions différentes de zéro, qui représentent un maximum et un minimum locaux. $S = 0$ est la valeur de S pour la phase isotrope, pour laquelle l'énergie libre est F_0 . Considérons alors la température à laquelle les énergies libres par unité de volume des phases nématique et isotrope sont les mêmes. Pour cette valeur de la température, les solutions $S = 0$ et $S > 0$ doivent avoir des minimums locaux avec la même valeur de l'énergie libre. En dérivant (18):

$$\frac{\partial^2 F}{\partial S^2} = A_0(T - T^*) + 2BS + 3CS^2 = 0 \quad (19)$$

on obtient ainsi:

$$S(T_C) = -\frac{2B}{3C} \quad (20)$$

$$A_0(T - T^*) = \frac{2B^2}{9C} \quad (21)$$

On peut alors établir la relation:

$$T_{NI} = T^* + \frac{2B^2}{9CA_0} \quad (22)$$

La transition isotrope-nématique est du premier ordre et se traduit par une variation discontinue de S par rapport à la température. Cependant, à proximité de la transition, il existe un comportement critique, caractéristique d'une transition du second ordre à une température T^* légèrement inférieure à T_{NI} . T^* est en fait la température où la phase isotrope devient thermodynamiquement instable et peut être considérée comme la température limite inférieure à laquelle le liquide isotrope peut être refroidi. Parallèlement, on peut aussi définir une température limite (T_u) à laquelle la phase nématique peut être chauffée:

$$T_u = T^* + \frac{B^2}{4CA_0} \quad (23)$$

L'existence de ces deux températures est en accord avec la présence d'hystérésis, comme cela a été constaté expérimentalement.

Pour appliquer les relations thermodynamiques générales lors de l'analyse d'une déformation d'un matériau et plus particulièrement dans le cas d'un élastomère qui nous intéresse dans le présent travail, il faut avoir l'expression de l'énergie libre du corps en fonction du tenseur de déformation [10]. Landau propose le développement de l'énergie libre en série de puissances, pour des petites déformations. En se limitant au second ordre, et en considérant le volume constant, on arrive à:

$$F = F_0 + \mu e^2 \quad (24)$$

où μ est le second coefficient de Lamé et e est le tenseur de déformation.

De Gennes propose d'ajouter un terme de couplage, U , entre les groupes mésogènes et le réseau et le module élastique, E . Il propose donc l'expression suivante pour l'énergie libre correspondant à une déformation sans changement de volume:

$$F(S, p, T) = F_0(p, T) + \frac{1}{2}AS^2 + \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 + \dots - U \cdot S \cdot e + \frac{1}{2}\mu e^2 - \sigma e \quad (25)$$

Le terme μ est le module élastique E [13]. Ainsi, l'équation antérieure peut être écrite sous la forme:

$$F(S, p, T) = F_0(p, T) + \frac{1}{2}A_0(T - T^*)S^2 + \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 + \dots - U \cdot S \cdot e + \frac{1}{2}Ee^2 - \sigma e \quad (26)$$

Sans même l'application d'un champ mécanique ($\sigma = 0$), une déformation spontanée du réseau élastomère se produit dans la phase nématique, puisque la minimisation de F par rapport à e conduit à:

$$e_{\min} = \frac{US}{E} \quad (27)$$

Si maintenant un champ mécanique est appliqué ($\sigma \neq 0$), une déformation supplémentaire se produit en plus de la déformation spontanée. En minimisant F par rapport à e , on obtient la valeur d'équilibre:

$$e_{\min} = \frac{\sigma + US}{E} \quad (28)$$

En négligeant les termes en σ^2 pour les petites valeurs de σ on obtient:

$$F(S, p, T) = F_0(p, T) + \frac{1}{2}A_0(T - T^*)S^2 + \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 - \frac{U^2}{2E}S^2 - \frac{\sigma U}{E}S \quad (29)$$

où le terme additionnel en S^2 induit une variation de T_{NI} . Avec l'équation (29), on peut calculer un paramètre d'ordre en fonction de la température et du champ de contrainte appliqué. De plus, on peut montrer qu'un point critique mécanique (cp) existe avec les expressions suivantes:

$$S_{cp} = -\frac{B}{3C} \quad (30) \quad \text{et} \quad (T_{cp} - T_{NI}) = \frac{B^2}{9CA_0} \quad (31)$$

Ce formalisme est très semblable à celui de l'influence d'un champ électrique ou magnétique sur le paramètre d'ordre. Toutefois, pour le champ électrique ou magnétique, la vérification expérimentale de la théorie est limitée dû au faible couplage entre le champ extérieur et le paramètre d'ordre. Par exemple, dans le cas d'un champ magnétique, on peut estimer que T_{NI} est déplacée de quelques milikelvins seulement. Les résultats expérimentaux sur les élastomères montrent au contraire que le champ mécanique influence très fortement l'ordre et que la transition nématique-liquide isotrope peut être déplacée significativement comme le prédit la théorie [14].

5. CARACTÉRISATION DU COMPORTEMENT ÉLASTIQUE DES ÉLASTOMÈRES CRISTAUX LIQUIDES

La variation de l'étirement (λ) en fonction d'une charge appliquée dans la direction d'étirement (qui est la direction selon laquelle l'élastomère a été aligné), permet d'évaluer la résistance mécanique du matériau à l'application d'une force, et donc de préciser son domaine d'utilisation potentielle.

On peut avoir contraction / élongation d'un élastomère sans variation de l'énergie élastique. Ce comportement est rendu possible par le fait que l'étirement du matériau n'induit pas seulement une variation du directeur mais aussi une variation de la géométrie du dit matériau, ce qui permet d'accommoder la variation du directeur sans variation de l'entropie du système ($\Delta S = 0$) [15,16]. En fait il existerait un couplage entre les tensions dans le réseau et la rotation du directeur, et cela signifie qu'il est possible d'avoir des élongations spontanées si on change l'orientation du directeur, sans avoir besoin d'appliquer une charge [17]. Ce phénomène est appelé "soft elasticity" [15,18], et est prévu par le modèle de Landau-de Gennes (voir aussi équation 27). Des élongations avec un besoin énergétique réduit sont interprétées dans un cadre théorique appelé "semi-soft elasticity" [19]. On peut envisager une expérience dans laquelle on impose une élongation dans une direction perpendiculaire au directeur. Dans ce cas, le matériau répond avec une rotation du directeur, correspondant à une situation de cisaillement.

On peut prévoir que le comportement de stress-strain d'un élastomère mésomorphe soit différent du comportement d'un élastomère classique par suite de la tendance à l'alignement des mésogènes. Cette différence n'est pas significative dans l'état isotrope, mais devient plus importante proche de T_{NI} . En effet, la tendance des mésogènes à s'aligner dans la mésophase favorise l'alignement des chaînes, ce qui permet des étirements significatifs par application d'une force de faible intensité. Au niveau expérimental, on peut déterminer la réponse mécanique d'un matériau caoutchouteux de deux manières: soit en imposant une élongation, et en déterminant la tension de réponse du matériau, soit en appliquant une force de tension et en déterminant l'élongation résultante. Une telle étude est représentée dans la figure suivante représentant la

variation de la force appliquée sur un LCE en fonction de l'étirement obtenu (Fig. 3b), qui permet de constater l'existence d'un plateau appelé "soft plateau". Ce dernier peut permettre de déterminer l'élongation spontanée associée à l'alignement des chaînes. Pour les petites extensions, il y a un rapport linéaire entre σ et λ . Après le plateau, on retrouve aussi le rapport linéaire.

La représentation graphique de la variation linéaire de σ en fonction de λ permet de calculer le module de Young, E , par l'intermédiaire de la relation présentée en (11):

$$\sigma_i(\lambda) = \underbrace{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right)}_E \lambda_i + k \quad (32)$$

où k est une constante $\cong 0$.

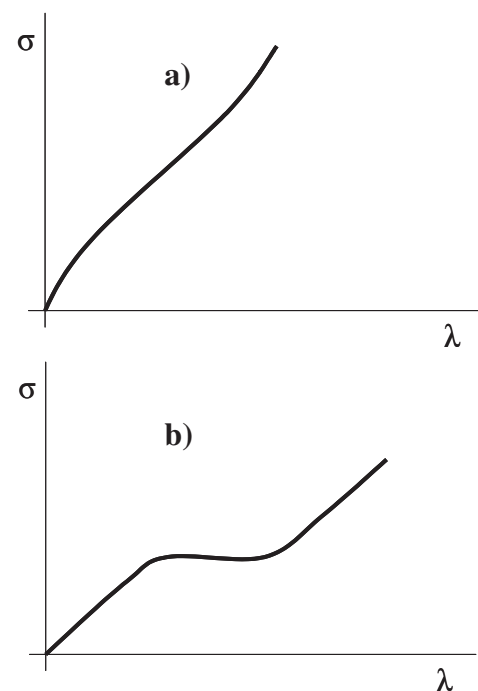


Fig. 3 – Représentation graphique du rapport entre l'allongement d'un élastomère mésomorphe et la tension appliquée au matériau. a) phase isotrope; b) phase nématique.

On peut aussi évaluer la variation spontanée de la longueur d'un élastomère mésomorphe en fonction de la température (dans la direction de l'alignement = la direction du directeur). Dans le cas d'un élastomère nématique, la transition nématique-isotrope est accompagnée d'une variation abrupte de l'ordre du système. Cette variation d'ordre, associée à la perte d'orientation préférentielle des mésogènes, implique une variation brutale de la longueur de l'échantillon (Fig. 4).

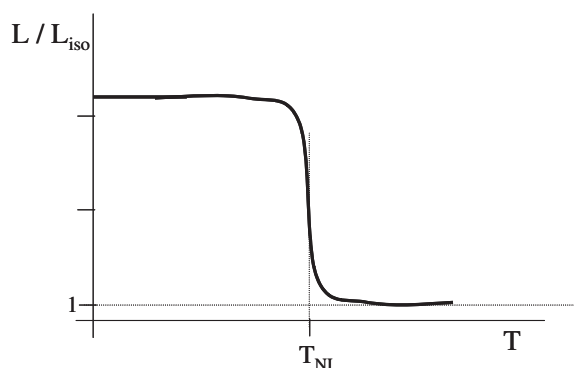


Fig. 4 – Représentation graphique de la variation de longueur d'un élastomère mésomorphe en fonction de la température. La longueur (L) est normalisée à 1 dans l'état isotrope (L_{iso}).

Le rapport entre la longueur de l'échantillon dans l'état nématique (L_0) et isotrope (L_{iso}) permet obtenir la valeur de λ pour une élongation spontanée:

$$\lambda = \frac{L_0}{L_{iso}} \quad (33)$$

Cette valeur de λ , qui représente la valeur de l'élongation spontanée associée à un certain élastomère, permet d'évaluer la qualité d'un monodomaine et son degré de réticulation. En effet, un des objectifs associés à la préparation des LCEs est d'obtenir le maximum d'élongation possible. A cette fin, il faut terminer la réticulation du matériau quand il est parfaitement aligné. Plus cette réticulation sera efficace, plus facile sera l'alignement des chaînes et, par conséquent plus important sera son étirement. La qualité d'un monodomaine peut aussi être évaluée par la réversibilité et la reproductibilité des courbes obtenues dans ces études thermo-élastiques.

Les LCEs sont des matériaux anisotropes. Alors, il faut bien avoir présent à l'esprit que le comportement élastique dans la direction du directeur est probablement différent de celui dans la direction perpendiculaire. Ces propriétés d'anisotropie élastique peuvent être évaluées, par exemple, par des études sur la variation du module de cisaillement en fonction de la direction de l'action, parallèle ($G_{//}$) ou perpendiculaire (G_{\perp}) au directeur [20].

On peut aussi étudier le comportement dynamique des LCEs. Cette étude permet d'étudier le comportement du matériau lors de sa relaxation, après l'avoir stimulé. Effectivement, son comportement élastique non conventionnel laisse présager un comportement dynamique non conventionnel. Le matériau peut être stimulé de deux façons différentes: d'une manière linéaire, par étapes, ou par l'action d'un stimulus oscillatoire, par variation de fréquences dans un domaine de Fourier [15]. Les études dynamiques sont un sujet très actuel, décrit dans la littérature, par exemple par les travaux de Martinoty *et al.* [21-25] et de Ortiz *et al.* [26]. Une revue récente sur l'ensemble de ces études conclut qu'il n'est pas utile d'invoquer le concept de "soft elasticity" pour rendre compte des observations expérimentales reportées jusqu'à ce jour, mais qu'il est préférable de s'appuyer sur la dynamique

macroscopique dans les régimes linéaire et non linéaire [27].

6. GONFLEMENT ET ANISOTROPIE DE GONFLEMENT

L'élastomère peut gonfler quand il est immergé dans un solvant. Les molécules du solvant vont occuper l'espace entre les chaînes polymères du matériau, ce qui se traduit macroscopiquement par un accroissement du volume du matériau. Le matériau devient, ainsi, plus flexible et fragile. Il existe aussi la possibilité d'une contraction, dans le cas où l'affinité des chaînes pour le solvant est supérieure à celle solvant-solvant ou chaîne-chaîne [28].

Le matériau gonfle à mesure qu'il absorbe du solvant, et les chaînes polymères commencent à s'étirer. Cela génère une tension élastique, qui va s'opposer au processus de gonflement, jusqu'à l'obtention d'un équilibre. Ainsi, on peut définir la variation de l'énergie libre associée au mélange d'un solvant pur avec un élastomère non-étiré dans l'état isotrope comme la somme de l'énergie libre de mélange (ΔF_m) avec l'énergie libre élastique (ΔF_{el}):

$$\Delta F = \Delta F_m + \Delta F_{el} \quad (34)$$

On peut définir un facteur de gonflement pour chaque direction, α_x , α_y et α_z . Ce facteur, α , peut être calculé à partir du rapport entre la dimension dans une certaine direction du matériau gonflé (L_g) et non gonflé (L_{ng}):

$$\alpha = \frac{L_g}{L_{ng}} \quad (35)$$

L'obtention d'une valeur de α dans les trois directions permet le calcul du degré de gonflement, q , qui traduit la variation de volume de l'élastomère due à l'absorption de solvant [29,30]:

$$q = \alpha_x \alpha_y \alpha_z \quad (36)$$

Si le gonflement est homogène (matériau isotrope), le gonflement doit être similaire dans les trois directions de l'espace (α_g), et:

$$\alpha_g = \alpha_x = \alpha_y = \alpha_z \quad (37)$$

Ainsi, on peut dire que:

$$\alpha_g^3 = \frac{V_g}{V_{ng}} = q \quad (38)$$

où V_g représente le volume du matériau gonflé et V_{ng} représente le volume du matériau non gonflé. Le degré de gonflement atteint la valeur maximale à l'équilibre, q_m , et permet de calculer la masse molaire des chaînes entre les points de réticulation (M_c) à partir de l'équation suivante (d'après Flory [31]):

$$q_m^{5/3} \cong \left(\frac{V_{ng}}{v_e} \right) \left(\frac{0,5 - \chi}{V_1} \right) = \left(\frac{M_c}{\rho} \right) \left(\frac{0,5 - \chi}{V_1} \right) \quad (39)$$

où v_e est le nombre effectif de chaînes dans le réseau (en mol), ρ est la densité du matériau, χ est le paramètre d'interaction polymère-solvant et V_1 le volume molaire du solvant.

Le degré de gonflement permet d'évaluer le degré de réticulation d'un échantillon. Un échantillon plus réticulé aura moins de liberté pour étirer ses chaînes et, ainsi, gonflera moins.

Dans le cas d'un élastomère orienté, l'étirement privilégié des chaînes dans une direction de l'espace implique la non homogénéité du gonflement du matériau. Dans ce cas, le gonflement doit être similaire pour deux directions de l'espace et différent pour la troisième. Ainsi, on définit α_{\perp} correspondant aux directions perpendiculaires à l'étirement et α_{\parallel} , correspondant à la direction parallèle à l'étirement. Le calcul de ces deux facteurs permet de calculer l'anisotropie de gonflement, Δq [32]:

$$\Delta q = \frac{\alpha_{\perp}}{\alpha_{\parallel}} - 1 \quad (40)$$

La valeur de l'anisotropie de gonflement permet de comparer différents échantillons orientés pour évaluer l'efficacité de l'alignement. Meilleure sera l'orientation, plus élevée sera l'anisotropie de gonflement.

7. CONCLUSION

Les élastomères cristaux liquides présentent des propriétés hors du commun, offrant la possibilité de variations considérables de la longueur (pour une tension constante) ou de la tension (pour une longueur constante), quand soumises à un léger stimulus [33]. Les propriétés les plus intéressantes sont obtenues quand on utilise des stimuli optiques ou thermiques.

Ce comportement élastique, en particulier la déformation spontanée du réseau élastomère, peut être interprété par la théorie de Landau-de Gennes.

Les propriétés élastiques peuvent être caractérisées à travers des études thermo-élastiques ou opto-élastiques, complétées par des tests de gonflement.

8. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Treloar, L.R.G., *The physics of rubber elasticity*, Oxford Clarendon Press, 2005.
- [2] Gerthsen, C.; Kneser; Vogel, H., *Física (2ª edição)*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1998.
- [3] Ward, I. M., *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*, John Wiley & Sons, 1993.
- [4] Alberty, R.; Silbey, R., *Physical chemistry (2nd edition)*, John Wiley & Sons, 1997.
- [5] *Initiation à la chimie et physico-chimie des macromolécules, volume 1*, Groupe français d'études et d'applications des polymères.
- [6] Gordon, M., *High Polymers, Structure and Physical Properties*, Ilife Books, London, 1968.
- [7] Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science (2nd edition)*, John Wiley & Sons, 1992.
- [8] Terentjev, E., *J. Phys.: Condens. Matter* (1999), **11**, 239-257.
- [9] Read, D.; Duckett, R.; Sweeney, J.; McLeish, T., *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1999), **32**, 2087-2099.
- [10] Landau, L.; Lifchitz, E., *Théorie de l'élasticité*, Editions MIR, Moscou, 1967.
- [11] Landau, L.; *Collected Papers of L. D. Landau*, Pergamon Press, 1965.
- [12] De Gennes, P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1971), **12**, 193-214.
- [13] Samulski, E., *The Mesomorphic State*, dans *Physical Properties of Polymers (2nd edition)*, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington, 1993.
- [14] Finkelmann, H., in *Liquid Crystallinity in Polymers*, ED A. Ciferri, 1991, VCH Publishers, pp.315-340.
- [15] Warner, M.; Terentjev, E., *Liquid Crystal Elastomers*, International Series of Monographs on Physics, n^{br} 120, Oxford University Press, 2003.
- [16] Terentjev, E., *Cur. Op. Coll. Interface Sci.* (1999), **4**, 101-107.
- [17] Tajbakhsh, A.; Terentjev, E., *Eur. Phys. J. E* (2001), **6**, 181-188.
- [18] Warner, M.; Bladon, P.; Terentjev, E., *J. de Phys. II* (1994), **4**, 93.
- [19] Warner, M.; Terentjev, E.M., *Prog. Polym. Sci.* (1996) **21**, 853-891.
- [20] Finkelmann, H.; Greve, A.; Warner, M., *Eur. J. Phys. E* (2001), **5**, 281-293.
- [21] Gallani, J.L.; Hilliou, L.; Martinoty, P.; Doublet, F.; Mauzac, M., *J. de Phys. II* (1996), **6**, 443-452.
- [22] Formaux-Demange, V.; Brulet, A.; Cotton, J.; Hilliou, L.; Martinoty, P.; Keller, P.; Boue, F., *Macromolecules* (1998), **31**, 7445-7452.
- [23] Weillep, J.; Stein, P; Assfalg, N.; Finkelmann, H.; Martinoty, P.; Brand, H., *Europhys. Lett.* (1999), **47** (4), 508-514.

- [24] Stein, P.; Assfalg, N.; Finkelmann, H.; Marinoty, P., *Eur. Phys. J. E* (2001), **4**, 255-262.
- [25] Zanna, J.; Stein, P.; Marty, J.; Mauzac, M.; Martinoty, P., *Macromolecules* (2002), **35**, 5459-5465.
- [26] Ortiz, C.; Ober, C.; Kramer, E., *Polymer* (1998), **39** (16), 3713-3718.
- [27] Brand, H.R.; Pleiner, H.; Martinoty, P., *Soft Matter* (2006) **2**, 182-189.
- [28] Walton, D.; Lorimer, P., *Polymers*, Oxford Chemistry Primers, Oxford Science Publications, 2000.
- [29] Wermter, H., thèse *Flüssigkristalline Co-Elastomere: Synthese, Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften, Direktororientierung und thermoelastisches Verhalten*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. B., 2001.
- [30] Brandt, H., thèse *Statisch- und dynamisch-mechanische Untersuchungen an neuen flüssigkristallinen Hauptketten-Netzwerken*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. B., 2004.
- [31] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [32] Wermter, H.; Finkelmann, H., *e-polymers* (2001), n^{br} 13.
- [33] Bispo, M.; Donnio, B.; Guillon, D., *Ciência e Tecnologia dos Materiais* (2007), **19**(1), 34-40.