



HAL
open science

Les cristaux liquides polymères et leur rhéologie

Patrick Navard

► **To cite this version:**

Patrick Navard. Les cristaux liquides polymères et leur rhéologie. *Rhéologie*, 2014, 26, pp.1-8. hal-01410135

HAL Id: hal-01410135

<https://minesparis-psl.hal.science/hal-01410135v1>

Submitted on 6 Dec 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les cristaux liquides polymères et leur rhéologie

P. Navard

MINES ParisTech, PSL Research University, CEMEF - Centre de mise en forme des matériaux, CNRS UMR 7635, CS 10207, 06904 Sophia Antipolis Cedex

Résumé : les cristaux liquides polymères forment une classe de matériaux dont la structure moléculaire et l'organisation à grande échelle sont très variées. La rhéologie des cristaux liquides nématiques offre un comportement très riche de ses composantes de viscosité et d'élasticité entropique provenant du polymère et de viscosités anisotropes et d'élasticité de distorsion du directeur provenant de son orientation intrinsèque, caractéristique de l'ordre nématique. Une revue des résultats de recherche montre que la compréhension des différents couplages entre écoulement, orientation du directeur et paramètre d'ordre n'est pas bien connue.

Mots-clefs : Cristal liquide, Polymères, Mésomorphe, Thermotrope, Rhéologie

1. Introduction

Le terme cristal liquide ou mésomorphe (ces deux termes seront utilisés dans ce texte avec le même sens) recouvre plusieurs classes de matériaux qui possèdent une propriété commune. Ces matériaux sont fluides (d'où le terme « liquide ») tout en ayant une structure qui est anisotrope à l'équilibre thermodynamique. Ils forment des cristaux liquides, ou mésophases. C'est un exemple emblématique des matériaux microstructurés. La notion d'équilibre thermodynamique est un point fondamental. La caractéristique de la plupart des cristaux liquides polymères est leur biréfringence, un aspect très facile à repérer avec un microscope optique. Or, les polymères en solution concentrée et fondus sont très visqueux et il est possible de les orienter par un écoulement (qui peut être simplement la mise en place entre deux lames de verre) et que cette orientation persiste. Cette orientation d'un polymère ou d'une solution initialement isotrope au repos peut être aisément confondue avec celle due à un état liquide cristallin. Les différents états mésomorphes sont des phases qui ont des transitions du premier ordre avec les phases liquides et cristallines, voire entre elles (transition smectique-nématique, par exemple). C'est cet aspect qui est la marque d'un état mésomorphe.

Les cristaux liquides ont été découverts par deux chercheurs vers les années 1888-1890, le physicien allemand Otto Lehmann et le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer. Ceux-ci réalisent que des substances peuvent présenter à la fois une biréfringence, ce qui les classe à l'époque comme cristallines, et avoir aussi une grande fluidité comme un liquide. Ces découvertes suscitèrent de l'intérêt pendant quelques temps, associé à des polémiques pour savoir si cette biréfringence n'était pas due en fait à des impuretés, puis l'attention se relâcha vu le

peu d'intérêt pratique de ce nouvel état de la matière. C'est un chercheur français, Georges Friedel qui, dans les années 1910-1920, prouva de façon certaine que ces phases de la matière nouvelles existent et qu'il les décrira. Ce ne sera que cinquante ans plus tard, dans les années 1970, que les cristaux liquides seront exploités grâce à la préparation de molécules stables ayant des phases nématiques à température ambiante, tels les cyanobiphényles synthétisés par le chercheur anglais George Gray en 1973 [1].

La caractéristique des cristaux liquides est donc la présence d'un ordre d'orientation d'entités moléculaires de forme non sphérique et non de position en trois dimensions de tous les atomes de cette entité, comme pour les cristaux. Les ouvrages de Chandrasekhar [2], de Gennes et Prost [3] et Oswald et Pieranski [4] décrivent les cristaux liquides.

1.1. Classes de cristaux liquides et formation

Il existe deux grandes classes de cristaux liquides, les nématiques et les smectiques.

L'état nématique se caractérise par un ordre d'orientation uniaxial. Il nécessite des molécules ayant un rapport de forme tel qu'il soit possible d'identifier un grand axe, qui s'orientera dans une direction donnée, commune à toutes les molécules, appelée directeur (Fig. 1a). Les molécules ayant la capacité de se mouvoir par la simple agitation thermique, les molécules peuvent changer de place, tout en gardant en moyenne leur grand axe dans la direction du directeur. L'ordre de position vis-à-vis du directeur n'est pas parfait et il est nécessaire de définir un paramètre d'ordre S , le plus souvent sous la forme :

$$S = \langle (3 \cos^2 \theta - 1) / 2 \rangle \quad (1)$$

où θ est l'angle entre l'axe moléculaire de chaque molécule et le directeur.

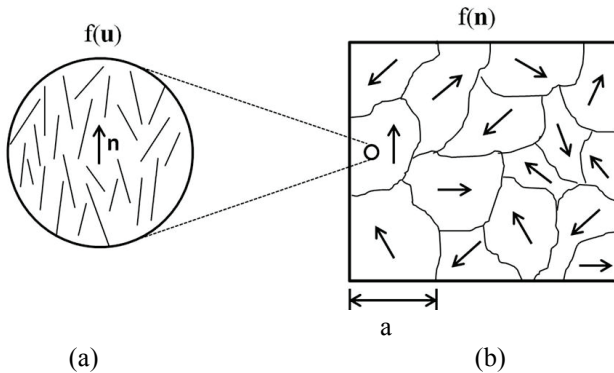


Figure 1. Cristaux liquides nématiques. (a) : les molécules allongées sont orientées autour d'une direction commune appelée directeur. (b) : texture en polydomaine : le directeur varie dans l'espace.

L'état nématique est intermédiaire entre l'état liquide et l'état cristallin. Il y a donc une transition du premier ordre associée à une enthalpie de transition, à la fois avec l'état liquide (appelée « clearing temperature » dans beaucoup d'articles) et avec l'état cristallin. Si les molécules sont chirales, une légère désorientation se produit entre chaque molécule, conduisant à une torsion en hélice du nématique le long d'un axe perpendiculaire au directeur (Fig. 2).

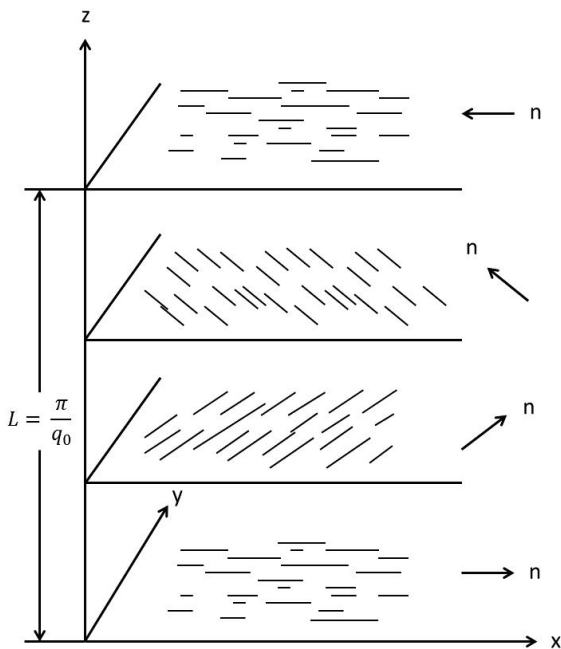


Figure 2. Structure cholestérique. Le directeur varie sous forme d'une hélice de pas $2L$ selon un axe perpendiculaire aux directeurs.

Cette phase est appelée nématique torsadé (twisted nematic) ou plus couramment cholestérique. C'est une phase nématique et il n'existe donc pas de

transition nématique-cholestérique du premier ordre. Le pas de l'hélice de torsion est très variable. Si le pas a a une dimension comprise entre 500 et 900 μm , la lumière naturelle diffractera, tout comme des rayons X diffractent sur des plans cristallins, et le cholestérique prendra un aspect iridescent [5, 6]. De même, ce pas peut s'observer en microscopie optique sous la forme de lignes noires régulières.

L'état *smectique* recouvre en fait plusieurs classes thermodynamiquement stables qui se caractérisent par une organisation en couches régulières, les couches pouvant glisser les unes par rapport aux autres. En plus d'un ordre d'orientation, il existe donc aussi un ordre de position lié à l'existence des couches (par exemple les smectiques A et C selon que les molécules sont perpendiculaire ou penchées par rapport aux couches, Figure 3). Il peut y avoir en outre divers types d'organisation dans les couches, ce qui donne un grand nombre de mésophases smectiques.

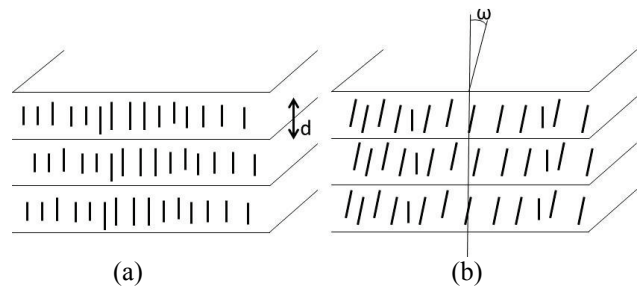


Figure 3. Organisation des molécules dans des cristaux liquides smectiques. (a) : smectique A (les molécules sont perpendiculaires à l'axe des couches). (b) : smectique C (les molécules sont positionnées avec un angle différent de 90° par rapport aux couches)

Deux phénomènes principaux peuvent conduire à ce qu'un fluide se structure et forme une phase nématique. Une première raison est liée à l'existence d'interactions intermoléculaires anisotropes. Une approche théorique par Maier et Saupe [7-9] à la fin des années 1960 considère les forces attractives d'orientation, telles que les forces dipolaires induites par les molécules entourant une molécule test. Ces interactions induisent un alignement parallèle stable des molécules. Cette théorie de champ moyen, calculant le potentiel chimique en fonction de l'angle entre une molécule et le directeur, permet de prédire de façon correcte la transition isotrope-nématique pour les cristaux liquides composés de petites molécules, tels que ceux utilisés dans les afficheurs. Bien que de telles interactions « moléculaires » puissent aussi contribuer à la formation de phases mésomorphes dans les cristaux liquides polymères, c'est un second effet qui est prépondérant. Cet effet est de nature stérique. Il est en effet

facile à comprendre que si les molécules sont rigides et possèdent un rapport de forme élevé, il sera difficile de les positionner de façon désordonnée dans l'espace au-delà d'une certaine concentration. Onsager [10] proposa une approche de mécanique statistique capable d'estimer la fonction de distribution d'orientation de bâtonnets. Cette théorie est basée sur la compétition entre la contribution entropique d'orientation et le potentiel de volume exclu qui donne lieu à une transition isotrope – nématique en augmentant la concentration. En 1956, Flory [11] traita le problème de la formation d'une phase nématique dans une suspension de bâtonnets rigides en utilisant une théorie de réseau qui prend en compte les interactions de volume exclu par un effet d'encombrement stérique. Cette théorie prédit bien les diagrammes de phase des solutions de polymères rigides. Les prédictions de la concentration critique où toute la suspension est nématique sont de 11,6 d/L pour Flory et 4,2 d/L pour Onsager, d et L étant le diamètre et la longueur des bâtonnets.

Les raisons thermodynamiques conduisant à des organisations plus complexes (smectiques, colonnaires ...) font intervenir des considérations d'interactions complexes intermoléculaires et entropiques.

1.2. Texture

La description ci-dessus des phases nématiques et smectiques considère que celles-ci forment un mono-domaine et que l'organisation moléculaire est la même dans tout l'échantillon. Nous prendrons l'exemple de l'état nématique, le plus simple à traiter. La direction que le directeur (orientation du nématique) prend dans l'espace ne procède pas d'une considération énergétique. Toutes les directions ont la même probabilité d'exister. Ces matériaux étant fluides, il y aura donc des orientations différentes dans le matériau selon la façon dont il aura été préparé. Nous aurons donc, sans précaution particulière pour orienter le directeur dans une seule direction, par exemple avec un champ magnétique ou électrique, un polydomaine (Fig. 1b) organisé à une échelle supramoléculaire de l'ordre du micron au millimètre dans la plupart des cas. Cette structure supramoléculaire, ou texture, peut facilement s'auto-organiser dans le cas de nématiques de petites molécules car leur viscosité est faible. Dans le cas des polymères, cette texturation va persister. D'un point de vue énergétique, les endroits où les directeurs de directions différentes se rencontrent à un coût d'énergie libre prohibitif. Les molécules vont donc s'organiser pour diminuer cette énergie libre et ceci donne naissance à des défauts de position, ou désinclinations, qui s'observent très bien par micro-

scopie optique. C'est l'existence de tels défauts dans la phase nématique, où ils apparaissent comme des lignes noires ou des « fils » (en grec *nema*) mobiles, qui donnera le nom « nématique ».

Ces défauts de position sont bien identifiés et la typologie de quelques-uns d'entre eux dans la phase nématique est montrée sur la Figure 4.

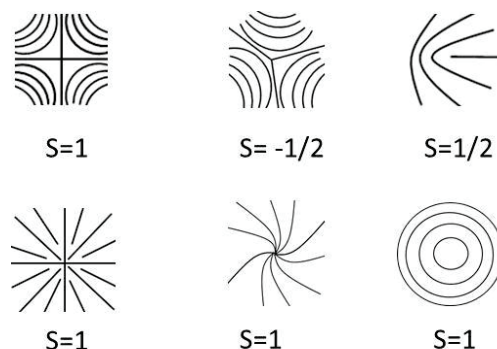


Figure 4. Configuration du directeur autour de quelques défauts d'orientation.

Dans le cas simple où deux directeurs sont perpendiculaires, ceux-ci s'organisent en leur lieu de rencontre selon les organisations d'orientation montrées sur les défauts notés $S = -1/2$ et $S = 1/2$ (Fig. 4). Vus entre deux polariseurs croisés, ces défauts ont des images très caractéristiques. La rotation des polariseurs permet d'identifier le type du défaut. L'existence de ces défauts est un moyen simple de prouver l'existence d'un ordre mésomorphe (l'orientation induite par un écoulement évoquée plus haut ne génère pas de telles textures) et d'identifier la phase, chaque phase ayant des défauts bien spécifiques. Comme nous le verrons, ces défauts d'ordre d'orientation ont une grande importance pour la rhéologie des polymères cristaux liquides, puisque la faible mobilité moléculaire ne permet pas de les annihiler facilement.

2. Cristaux liquides polymères

Il existe de nombreuses façons d'obtenir une phase nématique ou smectique avec un polymère ou une macromolécule. Nous pouvons identifier deux premières classes de produits selon que le polymère est en solution ou à l'état fondu. Dans le premier cas, le polymère dont la chaîne est assez rigide s'organise sous forme nématique (ou cholestérique s'il possède une chiralité) au-delà d'une certaine concentration critique. La solution est alors dans un état biphasique, avec des zones ordonnées et des zones désordonnées. Au-delà d'une seconde concentration critique, la solution est entièrement nématique. Cette classe de solutions de polymères est appelée « lyotrope ». C'est le cas de l'hydroxy-

propylcellulose dans l'eau ou du poly(phenylène de téréphthalamide) en solution dans un acide concentré. A une échelle plus grande, c'est aussi le cas des whiskers de cellulose en suspension dans l'eau.

Les cristaux liquides polymères peuvent exister à l'état fondu. Les polymères très rigides ont des interactions inter-chaînes qui interdisent de les obtenir à l'état fondu, leur dégradation intervenant avant la fusion. Néanmoins, au milieu des années 1970, les chimistes ont commencé à synthétiser des polymères semi-rigides, ayant la capacité à s'orienter. Afin d'empêcher leur cristallisation et donc de remplacer la phase cristalline par une phase liquide cristalline, une des méthodes est d'intercaler dans la chaîne des irrégularités comme dans le cas de copolymères à blocs, positionnées de façon aléatoire, ou des maillons souples de longueurs différentes qui interdisent une structuration cristalline. Les premiers chercheurs ayant réussi à préparer un polymère fondu nématique sont Roviero et Sirigu [12]. Ceci a ouvert la voie à la préparation d'une quantité phénoménale de cristaux liquides polymères fondus, appelés « *thermotropes* ». Ceux-ci étaient principalement nématiques. La raison première de cet engouement était liée à leurs excellentes propriétés mécaniques, dues à leur très grande orientation moléculaire dans la phase solide. Une autre façon de distinguer les polymères cristaux liquides est de séparer ceux dont la chaîne principale va s'orienter (main chain liquid crystalline polymers) de ceux où ce sont des petites chaînes greffées qui s'orientent (side-chain liquid crystalline polymers). Dans le premier cas, les structures obtenues seront essentiellement nématiques alors qu'elles seront plutôt smectiques dans le second cas (Fig. 5).

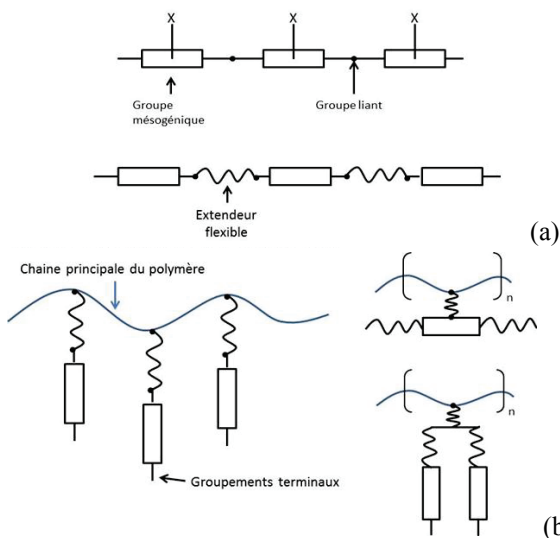


Figure 5. Organisation au niveau moléculaire des cristaux liquides thermotropes à chaîne principale (a) et à chaîne latérale (b).

Une revue des structures et propriétés cristaux liquides polymères est donnée par Noël et Navard [13].

3. Rhéologie des cristaux liquides à chaîne principale

La rhéologie des cristaux liquides composés de petites molécules est bien décrite par la théorie de Leslie et Ericksen [14-16]. Les deux aspects importants de cette théorie sont la prise en compte d'une part de l'anisotropie, la viscosité le long du directeur étant par exemple différente de celle perpendiculaire à celui-ci. Cette influence de l'orientation conduit à avoir un jeu de six coefficients de viscosité (un fluide newtonien n'en a qu'un). D'autre part, cette théorie tient compte d'une élasticité liée à la distorsion du directeur. Cette élasticité, appelée élasticité de Frank, est associée aux déformations du fluide orienté. Il existe trois déformations de base du directeur, chacune ayant une constante élastique propre K (Fig. 6).

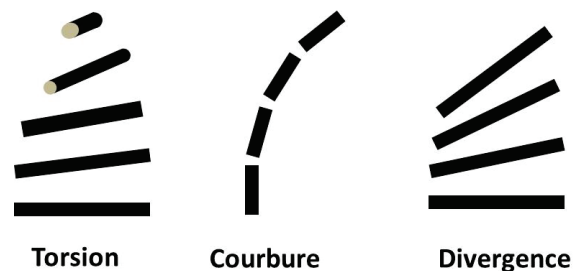


Figure 6. Déformations de base du directeur d'un nématique

L'énergie libre F_d associée à ces déformations, si elles sont petites, s'écrit :

$$F = \frac{1}{2} K_1 (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\mathbf{n} \cdot \text{curl } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n})^2 \quad (2)$$

où K_1 , K_2 et K_3 sont les constantes élastiques des déformations en divergence (éventail), en torsion et en courbure, \mathbf{n} est le directeur et curl est l'opérateur rotationnel.

Les cristaux liquides polymères présentent toutes les caractéristiques habituelles des polymères, ceux-ci étant aussi composés de longues chaînes qui conduisent à un comportement viscoélastique complexe. Mais leur orientation intrinsèque leur fait aussi obéir à des considérations d'orientation du directeur et d'élasticité liée à sa distorsion. Afin d'illustrer l'influence relative des diverses manifestations d'élasticité, nous pouvons comparer deux solutions d'hydroxypropylcellulose dans l'eau, dont la concentration est située de part et d'autre de la transition isotrope-nématique (cholestérique au repos).

L'élasticité entropique de la solution isotrope conduit à une recouvrance élastique de moins de 30% alors que la recouvrance élastique de la solution nématique est, dans des conditions identiques d'histoire mécanique, de l'ordre de 300%, montrant la grande prédominance des aspects élastiques de distorsion du directeur. Ceci conduit à des comportements rhéologiques particuliers que nous allons illustrer de deux façons différentes, d'une part en mesurant la viscosité et la première différence de contraintes normales d'un polymère nématique en fonction du taux de cisaillement, et d'autre part en visualisant les textures transitoires qui apparaissent après l'arrêt d'un cisaillement.

La Figure 7 montre une courbe classiquement observée lors de la mesure de la viscosité d'une solution nématique de polymères. Trois régions, notées I, II et III, sont quasiment toujours présentes.

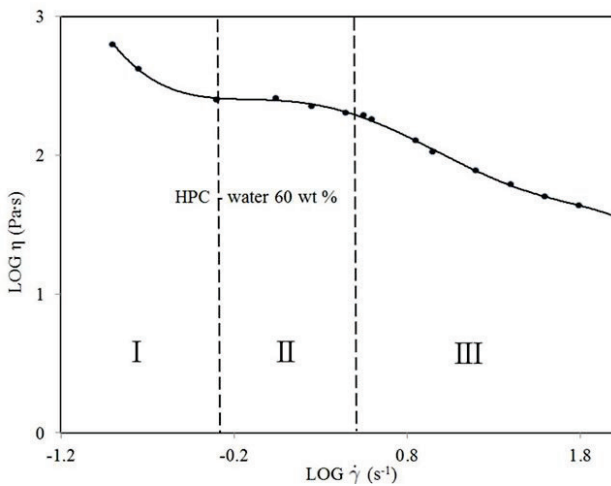


Figure 7. Courbe classique de la viscosité d'une solution nématique de polymère en fonction du taux de cisaillement (ici une solution d'hydroxypropylcellulose dans l'eau).

La première région, où la viscosité augmente en diminuant le taux de cisaillement, est celle où la texture telle que dessinée sur la Figure 1b est prédominante vis à vis du comportement rhéologique. La région III est caractérisée par un monodomaine et la région II est une zone de transition. La mesure de la première différence de contrainte normale montre un comportement tout à fait singulier (Fig. 8). Dans une certaine zone de taux de cisaillement, la contrainte normale devient négative [17]. Dans ces fluides, le comportement est contrôlé par les différentes directions que peut prendre le directeur, mais aussi par le fait que le paramètre d'ordre (Eq. (1)) peut varier. Marrucci et ses collègues [18-20] ont montré qu'une résolution correcte des équations de Doi [21] permet de définir trois régimes d'écoulement. A faible taux de cisail-

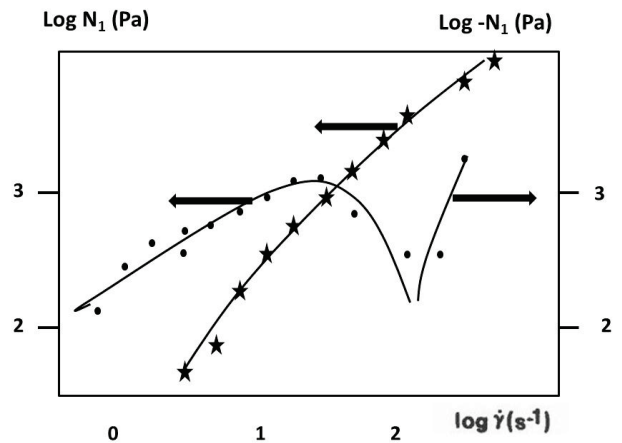


Figure 8. Première différence de contrainte normale N_1 en fonction du taux de cisaillement pour une solution d'hydroxypropylcellulose dans l'eau, isotrope (★) et mésomorphe (●). Adapté de [17].

lement, le directeur subit une rotation parallèle à l'axe de vorticité. A très forts taux de cisaillement, le directeur est aligné dans la direction de cisaillement. Ceci correspond à l'explication donnée pour expliquer la Figure 7. La transition rotation-alignement du directeur s'effectue dans un régime où le directeur hésite et oscille avec un petit angle (régime appelé *wagging*). Ce type d'écoulement diminue l'orientation moyenne des molécules le long du directeur, conduisant à générer une contrainte normale négative. Un tel régime ne peut pas exister pour des fluides standards qui sont désordonnés au repos et qui donc ne peuvent pas diminuer leur ordre. Cet ensemble de théorie permet une bonne prédiction qualitative du comportement en cisaillement en fonction du taux de cisaillement, tel qu'illustré sur les Figures 7 et 8.

Un second exemple de comportement rhéologique particulier est illustré sur la Figure 9. Comme indiqué plus haut, la recouvrance élastique après un écoulement stationnaire est très grande, atteignant plusieurs centaines de pourcents. Ce phénomène est dû aux réarrangements du directeur afin de retrouver une distribution homogène d'orientation minimisant l'énergie libre de distorsion. Un effet montré sur la Figure 9 est que cette relaxation s'effectue via la formation d'une texture particulière, appelée texture de bande, dont l'organisation est illustrée sur la Figure 10. Cette texture s'observe avec tous les types de polymères nématiques après l'arrêt d'un écoulement de cisaillement ou d'élongation. Elle est transitoire. La figure 9 montre que lorsque la texture de bande est présente, la relaxation élastique s'arrête, pour reprendre lorsque la texture disparaît. Cette texture s'observe très bien par microscopie optique ou par diffusion de lumière. La Figure 11

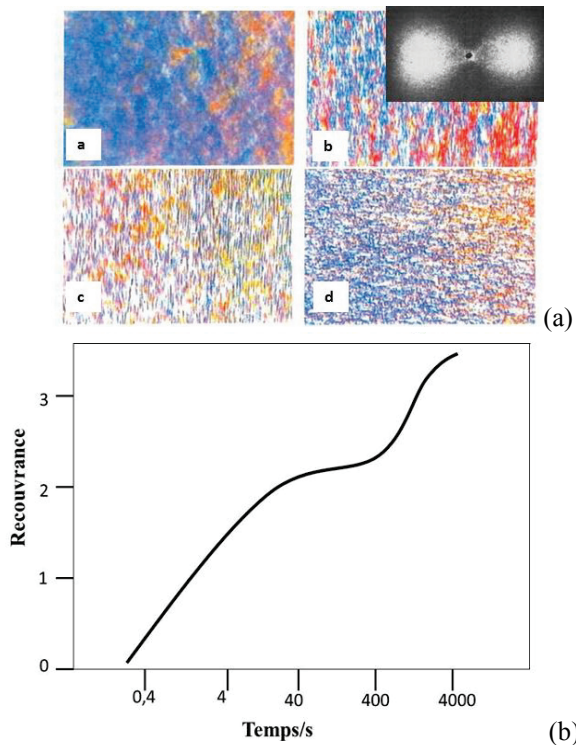


Figure 9. (a) Observation en microscopie optique de la recouvrance d'une solution anisotrope d'hydroxypropylcellulose dans l'eau, observée en polariseurs croisés dans la direction des bandes, après un cisaillement de 500 Pa de contrainte imposée. a) pendant l'écoulement ; b) à un temps $t = 4$ s ; c) à un temps correspondant à $t = 100$ s ; d) à un temps très long. Les bandes noires sont espacées d'environ $10 \mu\text{m}$. La direction de l'écoulement initial est horizontale. L'insert sur la photo b est un cliché de diffusion de la lumière aux petits angles pris lors de la recouvrance. On observe bien la diffraction due à l'arrangement périodique du directeur. (b) Recouvrance élastique de cette même solution. Adapté de [22].

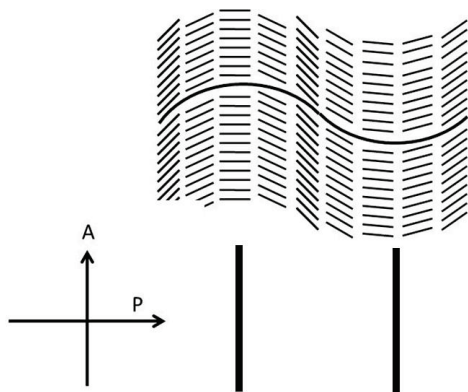


Figure 10. Orientation du directeur pendant la présence de la texture de bande. Celle-ci se présente sous la forme de lignes noires entre analyseur et polariseur croisés (voir Figures 9 et 11). La position des lignes noires dépend de l'orientation des polariseurs croisés.

illustre son apparition dans un filament qui a été soumis à une elongation. Bien que l'apparition de cette texture ait fait l'objet de nombreux travaux,

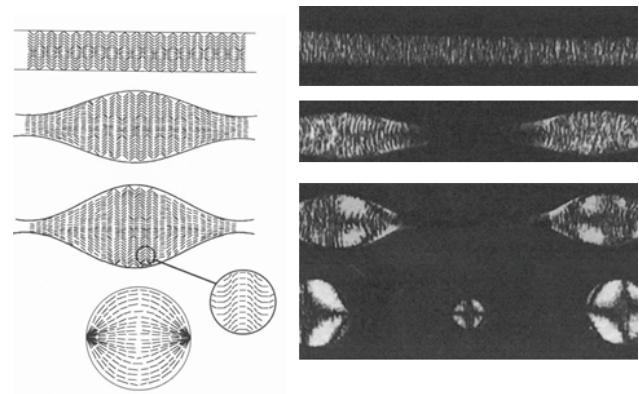


Figure 11. Observation par rhéo-optique de la rupture d'un filament d'une solution anisotrope d'hydroxypropylcellulose /eau dans une matrice de polysiloxane. Le diamètre du filament initial est de $50 \mu\text{m}$. On observe clairement la formation de la texture de bande. Adapté de [23].

aucune explication plausible n'a pu être proposée pour expliquer son apparition et sa disparition.

L'ouvrage le plus récent décrivant la rhéologie des cristaux liquides nématiques est celui de Larson [24].

4. Injection des polymères thermotropes

L'étude des polymères thermotropes à chaîne principale (celle-ci s'oriente sous forme nématique) est une aventure intéressante des années 1975-1995 où, pendant près de vingt ans, tous les laboratoires de recherche sur les polymères ont cherché à synthétiser de nouvelles molécules et à trouver des moyens de les mettre en forme, soient directement en les formulant, soit en les utilisant comme renfort dans des composites. Ces travaux ont généré de grandes quantités de brevets, toutes les entreprises chimiques ayant compris le potentiel de ces nouveaux matériaux. Il n'y avait alors dans les communautés scientifiques aucun doute sur l'avenir de ces produits, décrit bien entendu comme brillant. Tous les colloques avaient des sessions sur ces thèmes et les agences de financement ouvraient des appels à proposition de projets.

Une difficulté mal appréhendée au départ de ces études est le fait que, par nature, ces polymères ont leurs chaînes principales qui sont fortement orientées. Si ceci est un avantage pour préparer des produits uniaxiaux comme des fils, cette orientation s'est avérée être un problème majeur, impossible à résoudre dans le cas de l'injection, qui a conduit à l'abandon de la production industrielle massive de cristaux liquides polymères thermotropes. Nous pouvons prendre comme exemple la création d'une ligne de ressoudure de flux, créée lors de l'injection

d'une pièce comprenant un insert servant à créer un espace vide dans le produit final. Le flux enroulant cet insert lors de l'avancée du front de matière va créer un écoulement élongationnel qui oriente les molécules dans le sens de progression du front de matière. Les deux flux de matière passant autour de l'insert vont se rejoindre, créant ce qui est appelé une ligne de ressoudure de flux. Dans le cas des polymères thermoplastiques, cette zone très orientée pose parfois des problèmes car les molécules n'ont pas toujours le temps de diffuser d'une branche de la ligne à l'autre, ce qui induit une diminution des propriétés mécaniques à cet endroit. Diverses stratégies peuvent être mises en œuvre pour limiter l'influence de cette difficulté, comme jouer sur les températures et temps de maintien ou positionner les zones plus faibles dans des endroits moins sollicités mécaniquement. Dans le cas des cristaux liquides polymères thermotropes, l'orientation des chaînes est inhérente au matériau. Ceci signifie que toute orientation acquise par un écoulement est conservée. Nous avons approché la simulation de l'injection des polymères nématiques thermotropes en traitant une version simplifiée des équations de Leslie-Ericksen en géométrie complexe et en comparant les résultats avec des observations effectuées dans des moules transparents. En situation statique hors champs magnétiques, une mésophase va orienter ses directeurs de manière à minimiser son énergie libre F , donnée par l'expression suivante :

$$F = \int_{\Omega} (F_d + F_0) d\Omega \quad (3)$$

où Ω est le volume, F_0 est l'énergie libre interne et F_d est la densité d'énergie libre, définie par l'équation (2).

La distorsion dans le nématique donne naissance à un potentiel dont découle un champ de contraintes. Lorsque le fluide initialement orienté est soumis à un déplacement, on définit un second champ de contraintes d'origine hydrodynamique :

$$\sigma_{ij}'' = \alpha_1 n_i n_j n_k n_l A_{kl} + \alpha_2 n_i N_j + \alpha_3 n_j N_i + \alpha_4 A_{ij} + \alpha_5 n_i n_k A_{kj} + \alpha_6 n_j n_k A_{ki} \quad (4)$$

où $\alpha_1, \dots, \alpha_6$ sont les viscosités de Leslie, A_{ij} est le tenseur des vitesses de déformation et N est le vecteur vitesse angulaire du directeur par rapport à la vitesse du fluide. Le système est décrit par un ensemble de douze coefficients viscoélastiques, dont certains sont liés. Il faut donc résoudre un système linéaire de 18 équations à 18 inconnues, ce qui a été effectué sur des géométries complexes en allégeant le contenu du modèle. Le détail de cette résolution est donné dans la référence [25]. Un exemple de

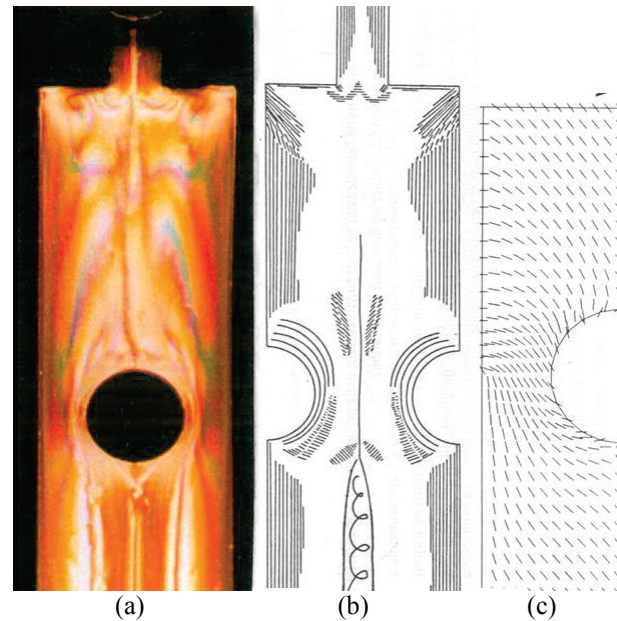


Figure 12. (a) Visualisation entre polariseurs croisés de l'écoulement d'une solution nématique d'hydroxypropylcellulose dans l'eau. (b) Déduction de l'orientation du directeur à partir des expériences. (c) Simulation numérique. Adapté de [25] et [26].

comparaison simulation-expérience est montré sur la Figure 12. Il est évident que les simplifications du modèle, lui-même pas adapté au cas des polymères viscoélastiques, ainsi que l'absence de capacité à prendre en compte les phénomènes complexes tels que ceux décrits plus haut (par exemple, l'oscillation du directeur, l'état polydomanial ou les textures de bandes) ne permet pas de simuler correctement l'orientation finale d'un polymère thermotrope en écoulement complexe, tel que celui rencontré dans un moule d'injection [26, 27].

5. Conclusions

Les cristaux liquides polymères nématiques et a fortiori smectiques [28] ont un comportement complexe et riche, empruntant les caractéristiques de viscosité et d'élasticité entropique des polymères et d'anisotropie de viscosité et d'élasticité de distorsion du directeur des cristaux liquides. Bien que les efforts de recherche se soient beaucoup relâchés depuis une dizaine d'année, de nouveaux sujets plus passionnants ayant fait leur apparition en physique des polymères, il est évident que la description de leur comportement rhéologique est très loin d'être comprise. Les cycles réguliers d'intérêt scientifique feront probablement que ce thème redeviendra à la mode dans un futur peut-être pas si lointain.

Remerciements

Les résultats obtenus au CEMEF proviennent des travaux de thèse de Benoît Ernst, Edith Peuvrel-

Disdier, Jean-Noël Baléo, Jean-Bernard Riti, Vassilios Tsakalos et Thierry De'Nève, ainsi que des projets de recherche de nombreux stagiaires, étudiant post-doctoraux et visiteurs qui se sont succédés pendant près de 15 ans, entre 1985 et 2000. Edith Peuvrel-Disdier et Michel Vincent ont contribué à ces travaux qui ont conduit à la publication de plus de soixante articles traitant des cristaux liquides polymères.

6. Références

- [1] Gray G.W., *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press (1962).
- [2] Chandrasekhar S., *Liquid Crystals*, Cambridge University Press (2^{ème} édition), Cambridge (1992).
- [3] de Gennes P.G., Prost J., *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Oxford (1993).
- [4] Oswald P., Pieranski P., *Les cristaux liquides, Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences*, Gordon and Breach, Newark (2000).
- [5] Meeten G.H., Navard P., Refractometry of cellulose triacetate solutions. *Polymer*, 23, 483-484 (1982).
- [6] Meeten G.H., Navard P., The cholesteric nature of cellulose solutions. *Polymer*, 23, 1727-1731 (1982).
- [7] Maier W., Saupe A., Eine einfache Molekularstatistische Theorie der nematischen Kristallinflussigen Zustandes, *Z. Naturforsch. A*, 13, 564 (1958).
- [8] Maier W., Saupe A., Eine einfache Molekularstatistische Theorie der nematischen Kristallinflussigen Phase. 1, *Z. Naturforsch. A*, 14, 882 (1959).
- [9] Maier W., Saupe A., Eine einfache Molekularstatistische Theorie der nematischen Kristallinflussigen Phase. 2, *Z. Naturforsch. A*, 15, 287 (1960).
- [10] Onsager L., The effects of shapes on the interaction of colloidal particles. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 51, 627-659 (1949).
- [11] Flory P.J., Phase equilibria in solutions of rod-like particles. *Proc. R. Soc. London A*, 234, 73-89 (1956).
- [12] Roviero A., Sirigu A., Mesomorphic structures in polymers. A preliminary account on the mesophases of some poly-alkanoates of p,p'-dihydroxy- α,α' -di-methyl benzalazine. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 13, 455-463 (1975).
- [13] Noël C., Navard P., Liquid crystal polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 16, 55-110 (1991).
- [14] Leslie F.M., Some constitutive equations for anisotropic fluids. *Mech. Appl. Math.*, 19, 357-70 (1966).
- [15] Leslie F.M., Some constitutive equations for liquid crystals. *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 28, 265-283 (1968).
- [16] Ericksen J.L., Transversely isotropic fluids. *Koll. Zeit.*, 173, 117-122 (1960).
- [17] Navard P., Formation of band textures in hydroxyl-propylcellulose liquid crystals. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 24, 435-442 (1986).
- [18] Marrucci G., Maffetone P.L., Description of the liquid crystalline phase of a rodlike polymer at high shear rates. *Macromol.*, 22, 4076-4082 (1989).
- [19] Marrucci G., Rheology of rodlike polymers in the nematic phase with tumbling or shear orientation. *Rheol. Acta*, 29, 523-528 (1990).
- [20] Cocchini F.C., Aratariu F.C., Marrucci G., Tumbling of rodlike polymers in the liquid crystalline phase under shear flow. *Macromol.*, 23, 4446-4451 (1990).
- [21] Doi M. Molecular dynamics and rheological properties of concentrated solutions of rod-like polymers in isotropic and liquid crystalline phases. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 19, 229-243 (1981).
- [22] Riti J.B., Navard P., Textures during recoil of anisotropic hydroxypropylcellulose solutions. *J. Rheol.*, 42, 225-237 (1998).
- [23] Tsakalos V.T., Navard P., Peuvrel-Disdier E., Observations of the break-up of liquid crystalline polymer threads imbedded in an isotropic matrix. *Liquid Crystals*, 21, 663-667 (1996).
- [24] Larson R.G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, Oxford (1999).
- [25] Baleo J.N., Vincent M., Navard P., Demay Y., Finite element simulation of flow and director orientation of viscous anisotropic fluids in complex 2-D geometries. *J. Rheol.*, 36, 663-701 (1992).
- [26] Baleo J.N., Navard P., Rheo-optics of liquid crystalline polymers in complex geometries. *J. Rheol.*, 38, 1641-1655 (1994).
- [27] Haw M.D., Navard P., Channel flow of a liquid crystal polymer around an obstacle: weld line structure and strain field. *Rheol. Acta*, 39, 271-279 (2000).
- [28] Haw M.D., Navard P., Divergent channel flow of a liquid crystalline polymer solution. *Rheol. Acta*, 39, 280-293 (2000).
- [29] James S.G., Navard P., Noël C., The viscosity of a smectic main-chain polymer. *Rheol. Acta*, 29, 366-368 (1990).