

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR - INGENIEUR**

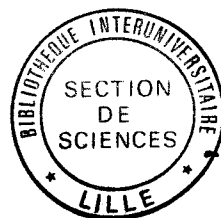
Spécialité : Electronique

Mention : Electromagnétisme et dispositifs microondes

par

**Romain NJEUMO**

Ingénieur I.P.B. - Master of Science



## **CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE DANS LES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES PAR RELAXATION DIELECTRIQUE A LARGE BANDE DE FREQUENCES**

Soutenue le 29 Octobre 1986 devant le Commission d'Examen

M.	G.	SALMER	Président
M.	J.P.	PARNEIX	Rapporteur
Mme	C.	NOEL	Examinatrice
M.	P.	LE BARNY	Examineur
M.	A.	CHAPOTON	Examineur
M.	N.	ISAERT	Examineur

*A TOUS LES MIENS*

*A G. SOLUCH...*

" CONTRARIA CONTRARIIS CURANTUR " \*

" SIMILIA SIMILIBUS CURANTUR " \*\*

(quel rapport avec l'électronique ? )

"les contraires se guérissent par les contraires" \*  
"les semblables se guérissent par les semblables" \*\*

*Ce travail a été effectué au Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois.*

*J'y ai été accueilli par Monsieur le Professeur CONSTANT à qui j'exprime ma profonde gratitude.*

*Je suis extrêmement reconnaissant envers Monsieur le Professeur SALMER, Directeur du Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs, d'avoir accepté de présider la commission d'examen et de juger ce travail.*

*Le sujet de ce travail m'a été proposé par Monsieur J.P. PARNEIX qui en a assuré la direction ; je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'aide efficace et permanente qu'il m'a apportée au cours de cette étude, pour l'ensemble des connaissances dont je lui suis redevable ainsi que pour sa générosité.*

*Monsieur A. CHAPOTON, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois me fait un grand honneur en jugeant ce travail, ce dont je lui suis reconnaissant. Sa légendaire rigueur scientifique et ses conseils avisés ont été pour beaucoup dans l'aboutissement de cette étude.*

*Je tiens à remercier Madame C. NOEL du laboratoire de Physico-chimie Structurale et Macromoléculaire, de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris pour l'honneur qu'elle me fait de participer à ce jury. Ses travaux dans le domaine des cristaux liquides polymères m'ont été d'une aide précieuse pour l'avancement de mes recherches.*

*L'étude expérimentale a été réalisée à l'aide de substances mises à notre disposition par Madame M. MAUZAC du Centre de Recherches PAUL PASCAL de Bordeaux et surtout par Monsieur P. LE BARNY du Laboratoire Central de Recherches THOMSON-CSF de Corbeville, qui de plus me fait le plaisir et l'honneur de siéger à ce jury. Je les en remercie sincèrement.*

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur N. ISAERT responsable de l'équipe de Physique des Stases Anisotropes du Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, qui a accepté de participer à ce jury.*

*Ce travail n'aurait pas été mené à bien sans le soutien constant et l'amicale collaboration de C. LEGRAND qui n'a jamais hésité à créer un nouveau programme de calcul des moments dipolaires de structures tordues au maximum ou à modifier une cellule de mesure.*

Je dois également remercier Messieurs les Professeurs ZAPATRIN et TCHERVINSKI de l'Institut Polytechnique de Biélorussie ainsi que Messieurs GOSSE et DENAT du CNRS de Grenoble pour la part de science qu'ils m'ont enseignée à un moment de ma vie de chercheur et pour leurs encouragements constants.

Je ne saurais oublier d'adresser mes remerciements à Monsieur PLAYEZ et à Madame DELOS de la Centrale de Caractérisation pour leur amicale collaboration pendant l'étude expérimentale.

Messieurs D. LIPPENS, C. DRUON, M. EL KADIRI, J.M. WACRENIER, A. CAPPY et Mademoiselle M.R. FRISCOURT m'ont, à des moments divers, expliqué certains phénomènes physiques relatifs à l'arrangement moléculaire et témoigné beaucoup de sympathie. Je les en remercie vivement.

Que tous mes camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour les années passées ensemble à se "supporter".

Une grande partie de mes expérimentations n'aurait pu être menée à bien sans le concours efficace de Messieurs MICHON, JENNEQUIN et ANDRIES de l'atelier de mécanique, ainsi que de Monsieur VANDERMOERE qui s'est chargé de la dorure de certaines parties de mes cellules de mesure.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à Madame CHARVET qui a dactylographié ce mémoire, ainsi qu'à Monsieur DEHORTER qui en assuré la polycopie.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	1
--------------------	---

PREMIERE PARTIE : LES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES  
GENERALITES, STRUCTURES ET  
CARACTERISATION DIELECTRIQUE

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES

I.1. Définitions.....	6
I.2. Les différentes familles et séries de polymères cristaux liquides .....	6
I.3. Polymorphisme des substances mésomorphes .....	8
I.4. Applications des polymères cristaux liquides .....	14

CHAPITRE II : LA SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE DES POLYMERES  
CRISTAUX LIQUIDES

II.1. Préambule.....	17
II.2. Généralités sur la méthode diélectrique .....	20
II.3. Etude diélectrique et dynamique moléculaire .....	22
II.4. Expressions de la fonction de corrélation du moment dipolaire et représentations graphiques...	25

II.5. Modèles théoriques permettant le calcul de la fonction de corrélation du moment dipolaire	
II.5.1. Cas des petites molécules .....	30
II.5.2. Cas des macromolécules .....	40
II.6. Méthodologie d'étude de la relaxation diélectrique dans les polymères cristaux liquides .....	41

**DEUXIEME PARTIE : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

**ET LES SUBSTANCES ETUDIEES**

**CHAPITRE III : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

Généralités .....	48
III.1. Les analyseurs d'impédances Le HP 4192 (5HZ-13MHz) et le HP4191 (1MHz-1GHz)...	48
III.2. Les cellules de mesure à constantes localisées ...	50
III.3. Les dispositifs annexes .....	55

**CHAPITRE IV : LES SUBSTANCES ETUDIEES**

IV.1. Choix des échantillons .....	63
IV.2. Paramètres mesures et présentation des résultats...	64
IV.3. Dénomination, formule structurale et températures de transition des diverses mésophases .....	65



TROISIEME PARTIE : RESULTATS EXPERIMENTAUX

ET INTERPRETATION

CHAPITRE V : ETUDE DU COMPORTEMENT DIELECTRIQUE  
EN FONCTION DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE

V.1. Influence de la longueur de l'espaceur (n).....	74
V.2. Influence du groupement intermédiaire (O ou COO).....	82
V.3. Influence du groupement central interphényl (COO).....	87
V.4. Influence du groupement terminal (CN, OCH <sub>3</sub> , - CH <sub>3</sub> ).....	90
V.5. Influence du groupement terminal latéral (F)...	99
V.6. Etude de la phase vitreuse .....	107
CONCLUSION GENERALE .....	114
BIBLIOGRAPHIE .....	117

# INTRODUCTION

Les polymères cristaux liquides (PCL) sont des matériaux qui associent les propriétés des polymères solides avec celles des cristaux liquides de faible poids moléculaire (CL). Les différentes phases organisées auxquelles ils conduisent, soit par variation de la température (PCL thermotropes), soit par dissolution dans des conditions de solvant et de température appropriées (PCL lyotropes), jouent un rôle primordial dans les applications qui en découlent.

Les PCL thermotropes peuvent être constitués à partir de groupements dont les structures moléculaires sont comparables à celles des cristaux liquides traditionnels (groupements mésogènes). Ces groupements peuvent être associés les uns aux autres par des liens (ou "espaceurs") assurant un découplage plus ou moins important. La structure obtenue peut être linéaire (PCL linéaires), ou constituée d'une chaîne principale à laquelle sont accrochés les groupements mésogènes soit directement, soit par l'intermédiaire de l'espaceur qui assure cette fois le découplage entre la chaîne latérale et la chaîne principale (PCL à chaînes latérales ou "en peigne").

Les polymères cristaux liquides "en peigne" occupent une position particulière, compte tenu notamment des perspectives très prometteuses d'utilisation en optoélectronique et justifient bien l'effort important de recherche qui leur a été consacré ces dernières années. Notre étude portera plus particulièrement sur cette classe de matériaux.

Dans la première partie de ce travail, nous donnons quelques généralités sur les polymères cristaux liquides et rappelons brièvement les diverses méthodes permettant d'obtenir des informations sur la structure, la dynamique moléculaire et les propriétés physico-chimiques de ces matériaux. Nous décrivons en particulier la méthode diélectrique dont la caractéristique essentielle est d'opérer

sur une très large bande de fréquences, ce qui permet d'étudier les divers mécanismes moléculaires participant à la polarisation dynamique.

Dans la deuxième partie, nous décrivons brièvement l'ensemble des dispositifs expérimentaux qui permettent à la fois de relever les composantes du tenseur permittivité pour les deux principales orientations de l'axe optique de l'échantillon et d'évaluer les temps caractéristiques de la dynamique moléculaire. Nous décrivons également un système de mise en température des échantillons qui présente l'avantage d'être entièrement automatique et pilotable par le calculateur qui commande l'ensemble des dispositifs expérimentaux. Nous présentons ensuite toutes les substances étudiées, appartenant à deux grandes séries de polymères mésomorphes à chaînes latérales : les polyacrylates et les polysiloxanes.

Enfin, dans une troisième partie, nous discutons les résultats expérimentaux qui, pour des raisons de commodité d'analyse, sont donnés sous forme de fiches. Ces fiches, regroupées sur un document attaché au mémoire, donnent toutes les caractéristiques statiques et dynamiques des échantillons les plus représentatifs de chaque série de polymères mésomorphes. La discussion des résultats expérimentaux met essentiellement en évidence les influences des divers paramètres moléculaires : l'espaceur, les groupements centraux et terminaux, la chaîne principale. Cette variation des paramètres moléculaires permet de définir les mécanismes de relaxation observés en phase isotrope et vitreuse ainsi que dans les phases mésomorphes pour les deux principales orientations du directeur.

# PREMIERE PARTIE:

*LES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES*

GENERALITES, STRUCTURES ET  
CARACTERISATION DIELECTRIQUE

Dans cette première partie, nous définissons l'état mésomorphe et rappelons les diverses familles et séries de polymères cristaux liquides. Parmi les méthodes spectroscopiques de caractérisation de ces substances, nous avons choisi de décrire plus en détail la méthode diélectrique que nous utiliserons dans la suite de ce travail.

# CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES  
POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES

### **I.1. DEFINITIONS**

Les polymères cristaux liquides (PCL) sont des matériaux qui combinent les propriétés des polymères solides [1-4] avec celles des cristaux liquides de faible poids moléculaire (CL) [5,6]. Ce sont des substances mésomorphes car elles présentent une ou plusieurs phases intermédiaires (ou mésophases) entre la phase liquide ou isotrope et la phase solide ou vitreuse.

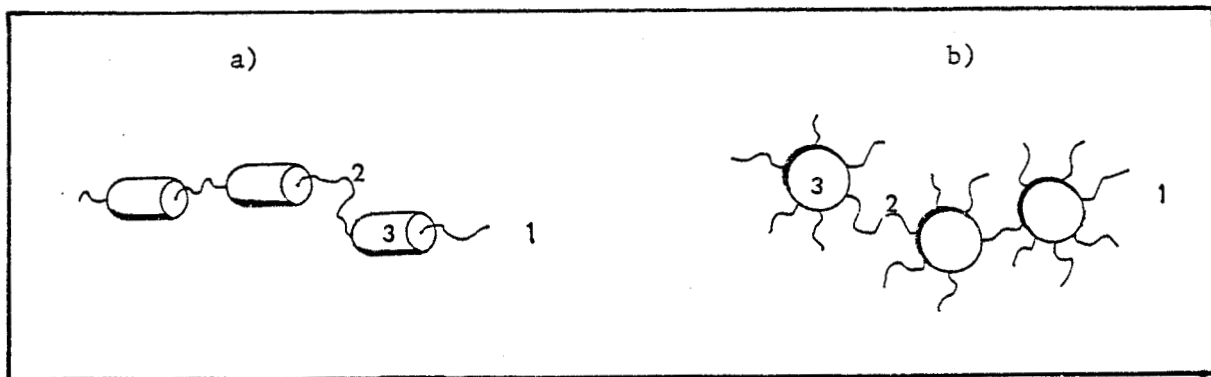
Ces matériaux peuvent s'orienter sous champ électrique ou magnétique et l'existence de la phase vitreuse (glassy state "G") leur confère une propriété particulière : la possibilité de "geler" l'état anisotrope.

### **I.2. LES DIFFERENTES FAMILLES ET SERIES DE POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES**

Les différentes mésophases des polymères cristaux liquides peuvent apparaître soit par variation de la température, soit par variation de la concentration d'un solvant. On en déduit respectivement deux grandes familles de polymères mésomorphes : les PCL thermotropes et les PCL lyotropes.

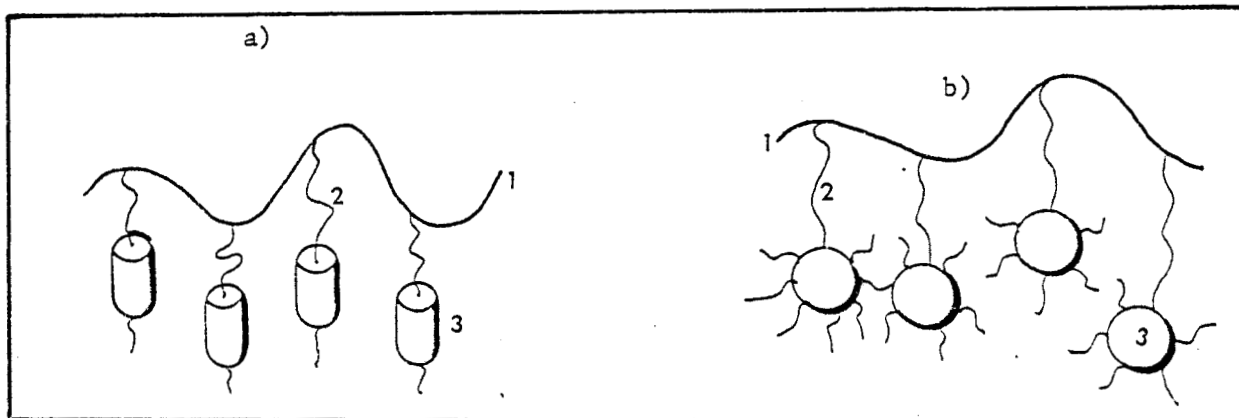
Les polymères cristaux liquides thermotropes qui nous intéressent dans ce travail peuvent se subdiviser en trois catégories (voir figures I-1 à I-3) : PCL linéaires, PCL à chaînes latérales ou PCL à structure combinée. Dans chaque cas, les groupes mésogènes qui constituent la chaîne polymère peuvent être soit allongés, en forme de bâtonnet (ou calamitiques) soit plats, en forme de disque (ou disco-tiques). Ces groupes peuvent être reliés les uns aux autres ou à la





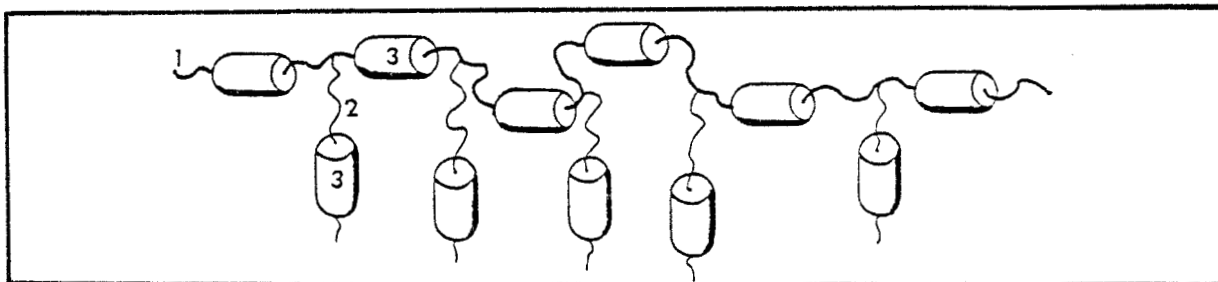
**FIGURE I.1** : Polymères linéaires à motifs

- a) calamitiques
- b) discotiques
- 1 : chaîne principale
- 2 : espaceur
- 3 : groupement mésogène



**FIGURE I.2** : Polymères à chaînes latérales à motifs

- a) calamitiques
- b) discotiques
- 1 : chaîne principale
- 2 : espaceur
- 3 : groupement mésogène

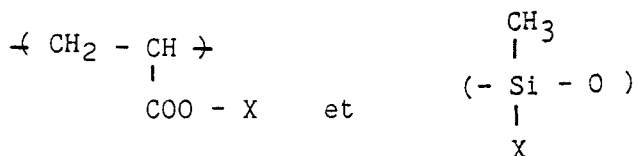


**FIGURE I.3** : Exemple de PCL ayant des groupements mésogènes à la fois dans la chaîne principale et les chaînes latérales

- 1 : chaîne principale
- 2 : espaceur
- 3 : groupement mésogène

chaîne principale par l'intermédiaire d'une chaîne flexible constituée généralement d'une chaîne Alkyl  $C_nH_{2n+1}$  ; n est le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne et représente donc la longueur de l'espaceur. Nous étudierons dans ce travail les PCL ayant des motifs mésogènes de forme allongée dans la chaîne latérale (figure I-2a).

En fonction de la nature de la chaîne principale, on distingue différentes séries de PCL à chaînes latérales. Notre étude portera plus particulièrement sur deux séries : les polyacrylates et les polysiloxanes dont les chaînes principales comportent respectivement les groupes :



où x est la chaîne latérale généralement constituée d'un groupement terminal polaire situé à l'extrémité du groupement mésogène latéral. L'ensemble est relié à la chaîne principale par l'intermédiaire de l'espaceur.

### I.3. POLYMORPHISME DES SUBSTANCES MESOMORPHES

#### a) Cristaux liquides de faible poids moléculaire

Les cristaux liquides de faible poids moléculaire (CL)

présentent un polymorphisme très riche et souvent très complexe [5,6]. L'état mésomorphe de ces substances est dit "fluide" ou localement désordonné et sans ordre tridimensionnel de position à longue distance. On distingue généralement les phases nématique, cholestérique et smectiques.

Examinons le cas des molécules calamitiques qui nous intéresse plus particulièrement ici et dont la structure moléculaire a généralement la forme schématisée sur la figure I.4 : la chaîne aliphatique est suivie d'un noyau central où vient se greffer une tête polaire.

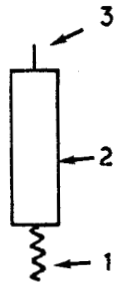
Dans la phase nématique, les centres de gravité des molécules sont distribués de façon aléatoire (voir figure I-5). A cause de l'agitation thermique, l'axe des molécules fluctue autour d'une direction préférentielle, le directeur  $n$ , qui coïncide avec l'axe optique de l'échantillon. Les états moléculaires  $+n$  et  $-n$  sont équivalents. Le degré d'ordre de ces états peut être caractérisé en introduisant le paramètre d'ordre  $S$  [6] :

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

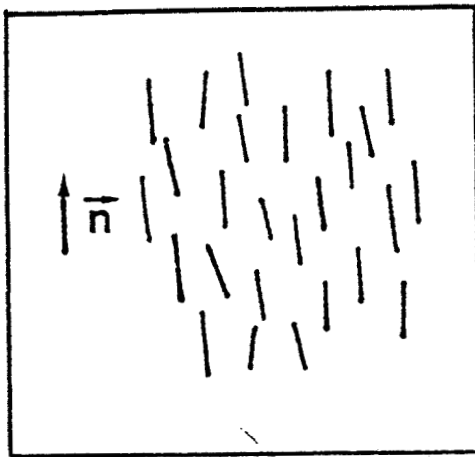
où  $\theta$  désigne l'angle entre l'axe moléculaire et  $n$  ; le symbole  $\langle \rangle$  représente la moyenne prise sur un ensemble de molécules.

Une représentation schématique de la phase cholestérique est donnée sur la figure I-6. C'est une phase nématique particulière où le directeur tourne de façon à donner une structure en hélice (il existe dans la molécule un centre chiral ( $C^*$ )).

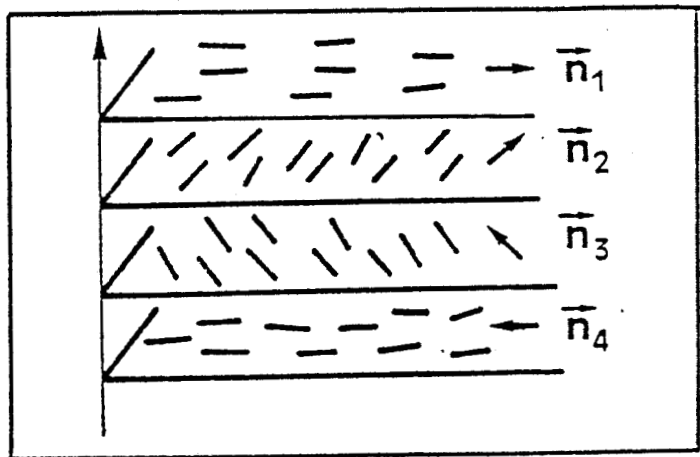
Les phases smectiques présentent en plus de l'ordre orientationnel précédemment décrit, un ordre translationnel, qui donne au matériau une structure en couches. Le degré d'ordre de cet arrangement, l'angle d'inclinaison des molécules par rapport à un plan



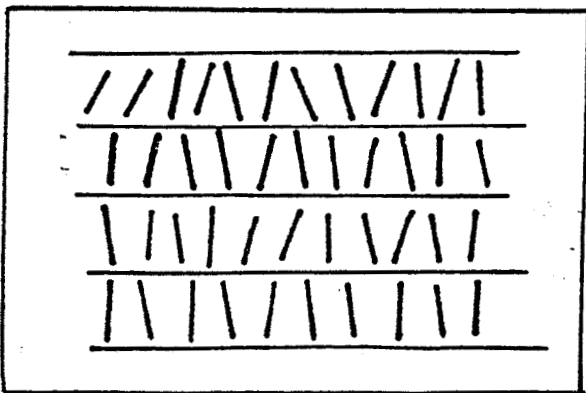
**FIGURE I.4** : Schéma d'une molécule de cristal liquide  
1 : chaîne aliphatique  
2 : noyau central  
3 : groupement polaire



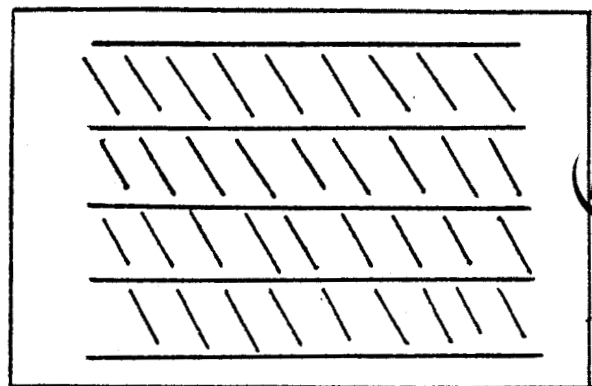
**FIGURE I.5** : Phase nématique d'un CL



**FIGURE I.6** : Phase cholestérique d'un CL



**FIGURE I.7** : Phase smectique A d'un CL



**FIGURE I.8** : Phase smectique C d'un CL



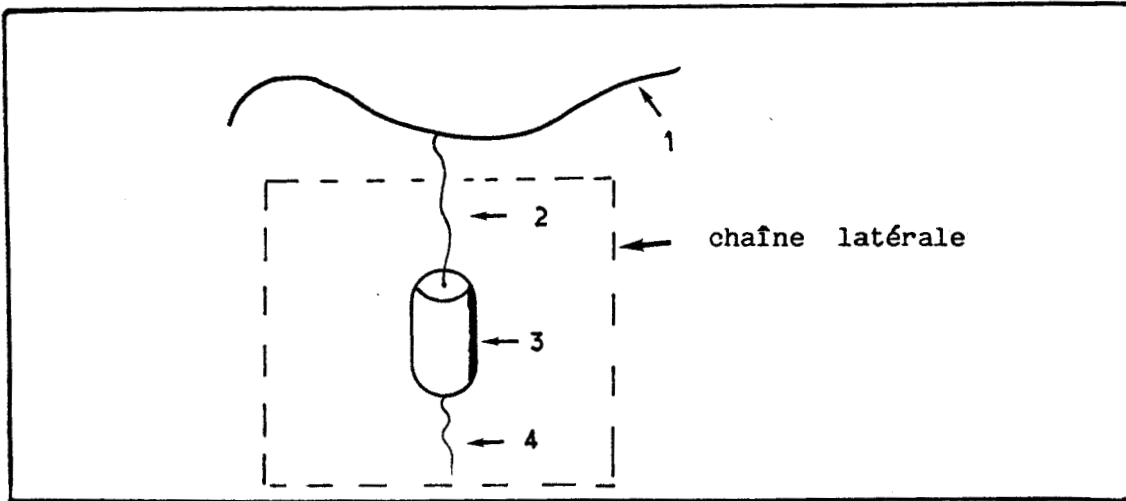
perpendiculaire aux couches ainsi que le nombre de molécules par couches définissent les différentes sortes de phases smectiques. Généralement, le degré d'arrangement croît quand la température diminue. Nous donnons sur les figures I-7 et I-8 une représentation schématique de deux variétés de phases smectiques : la phase smectique A où l'axe optique est perpendiculaire aux couches et la phase smectique C où l'axe optique est incliné par rapport aux couches.

#### b) Polymères cristaux liquides

Dans le cas des polymères cristaux liquides qui nous intéressent dans ce travail et qui sont constitués d'un groupement mésogène latéral, d'un groupement polaire terminal et d'une chaîne aliphatique flexible jouant un rôle de découplage plus ou moins important avec la chaîne principale (voir figure I-9), nous allons retrouver les mêmes types d'arrangement de la chaîne latérale, la chaîne principale restant désordonnée. Les figures I-10 et I-11 donnent une représentation schématique de cet arrangement respectivement en phases nématique et smectique. La nature de la mésophase est liée à la longueur de l'espaceur  $n$  comme illustré sur la figure I-12 [9]. L'intérêt de l'étude des mésophases des PCL est très postérieur à celui de l'étude de celles des CL ; c'est pourquoi aujourd'hui encore, il convient de comparer le comportement des PCL à celui des CL, afin d'utiliser pleinement la grande quantité de résultats expérimentaux et la solide base théorique existant pour ces derniers.

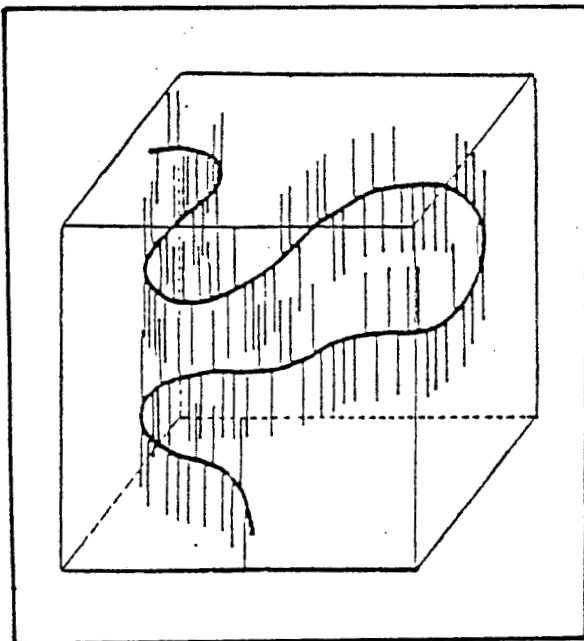
#### REMARQUE :

Dans le cas des petites molécules (CL) la formation de phases rentrantes (mésophases particulières apparaissant après une

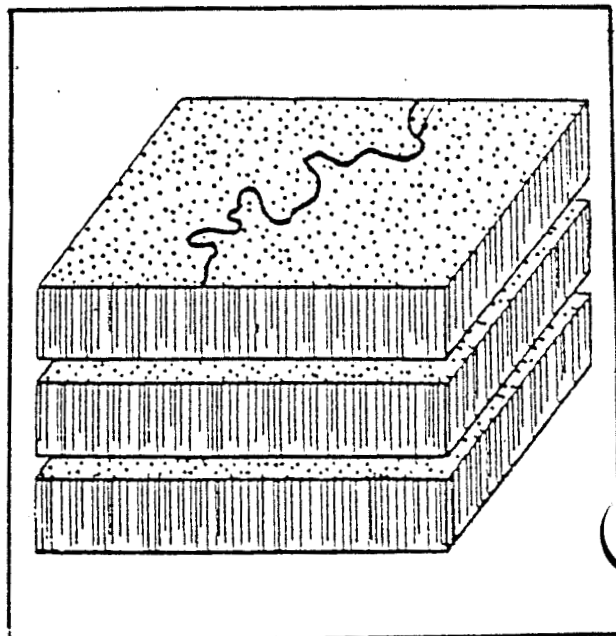


**FIGURE I.9** : Schéma d'un PCL à chaînes latérales

- 1 : chaîne principale
- 2 : espaceur (ou "spacer")  
(chaîne aliphatique du groupement mésogène)
- 3 : noyau central du groupement mésogène
- 4 : groupement polaire



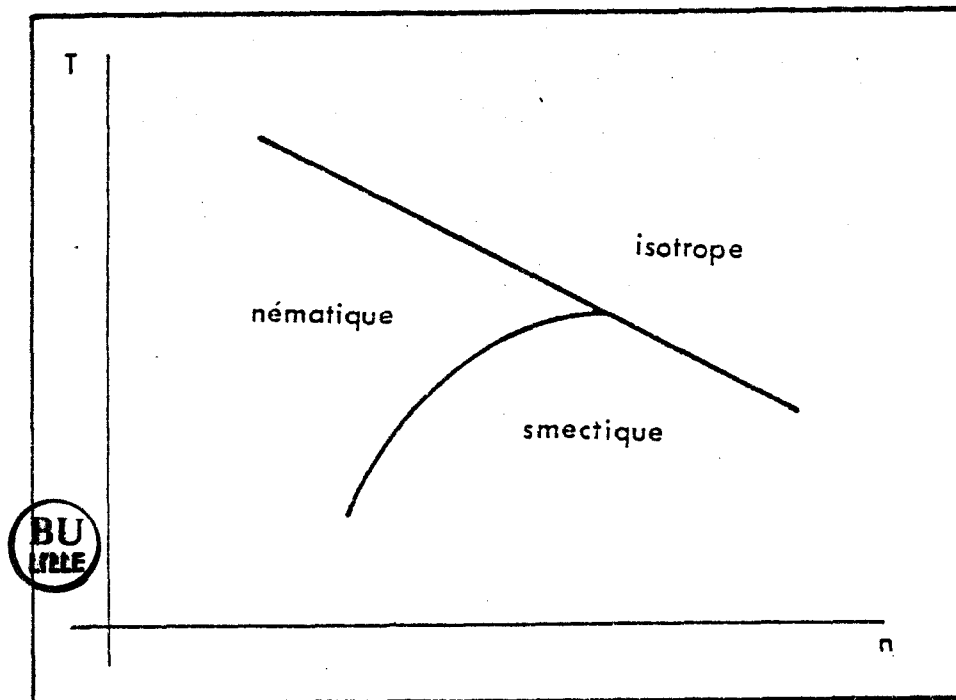
**FIGURE I.10** : Phase nématique d'un PCL



**FIGURE I.11** : Phase smectique d'un PCL



phase plus ordonnée quand la température décroît) ainsi que les diverses phases smectiques dépend très étroitement de la structure moléculaire de l'échantillon [7]. Récemment une phase nématique rentrante a été mise en évidence pour la première fois sur un PCL [8,10].



**FIGURE I.12** : Exemple de polymorphisme d'un PCL à chaînes latérales en fonction de la température et de la longueur de l'espaceur n.

#### I.4. APPLICATIONS DES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES

Les applications pratiques et potentielles des PCL dépendent des propriétés de ces matériaux qui elles-mêmes sont étroitement liées à la structure moléculaire. Le champ de ces applications est très vaste [11,12]. Nous nous limiterons ici à rappeler les domaines des plus intéressantes réalisations industrielles ainsi que les perspectives d'utilisation les plus prometteuses des PCL thermotropes et lyotropes.

Ces domaines comprennent par exemple :

- a) les dispositifs d'affichage thermoélectro-optiques [13-15].
- b) l'élaboration de fibres ultrasolides [16,17].
- c) la fabrication des dispositifs d'affichage passifs (polariseurs, filtres électromagnétiques, réflecteurs sélectifs [12,18]).
- d) la génération de seconde harmonique (SHG) [19].
- e) l'élaboration de films anisotropes pour les effets de stockage d'informations [20].
- f) l'élaboration de cristaux liquides photoconducteurs [21].
- g) les capteurs de pression et de température, les applications biologiques, la séparation de composés par chromatographie en phase gazeuse du biphényle ou du diphénylméthane, etc...



Il convient de noter que, jusqu'à présent, seule l'étude des PCL lyotropes et les PCL thermotropes linéaires a débouché sur des applications pratiques. Les perspectives pratiques d'utilisation des PCL à chaînes latérales sont très prometteuses et justifient l'effort considérable de recherche qui leur est consacré depuis une dizaine d'années.

Parmi les méthodes d'investigation de la structure et des propriétés physiques des PCL, nous utiliserons la méthode diélectrique qui présente une particularité vis-à-vis des autres méthodes spectroscopiques, car elle opère sur une très large bande de fréquences.

## CHAPITRE II

*LA SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE  
DES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES*

## II.1. PREAMBULE

La méthode diélectrique complète les informations obtenues par d'autres techniques d'investigation. Dans ce paragraphe, nous allons brièvement rappeler celles qui permettent de déterminer les températures de transition et la structure des mésophases. Nous rappellerons également certaines méthodes spectroscopiques permettant d'obtenir des informations sur le paramètre d'ordre et la dynamique moléculaire, et dont les données peuvent être comparées à celles obtenues par la méthode diélectrique.

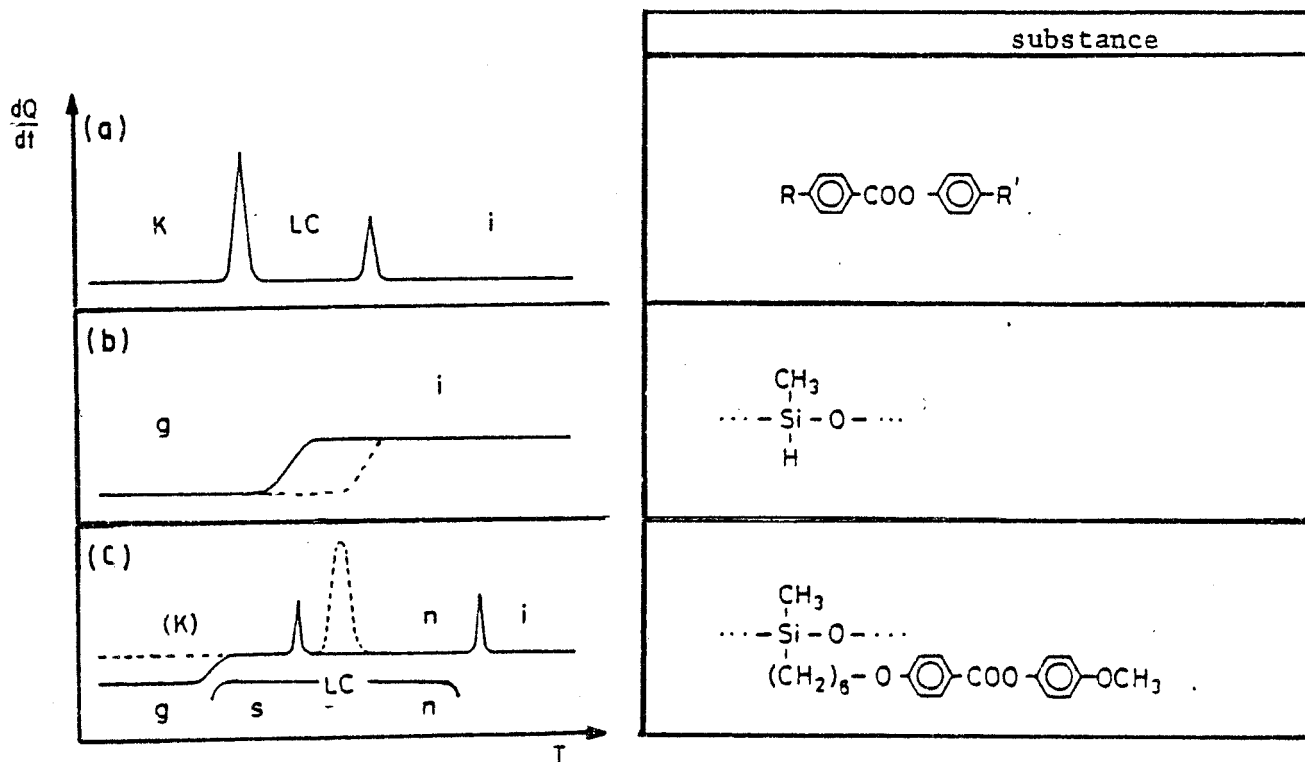
### a) L'analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle (AED) permet de déterminer les températures et les enthalpies de transition ainsi que le nombre des mésophases d'un échantillon de PCL [1]. Les courbes caractérisant l'AED de matériaux mésomorphes sont indiquées sur la figure II-1. On y distingue une transition vitreuse caractérisant la chaîne principale du PCL, ainsi qu'une transition du premier ordre entre les phases ordonnées et la phase isotrope [2].

### REMARQUE :

La transition vitreuse (glass transition "Tg") est fortement dépendante de la cinétique de refroidissement ou de chauffage de l'échantillon.

L'analyse enthalpique différentielle peut être complétée par les méthodes optiques qui permettent d'obtenir une information sur la texture de la mésophase et qui sont particulièrement adaptées, dans le



**FIGURE II.1** : Comportement thermique des échantillons  
 a) cristaux liquides de faible poids moléculaire  
 b) polymère  
 c) polymères cristaux liquides

- Nature des phases :  
 i : phase isotrope  
 LC : phase cristal liquide  
     n : nématique  
     s : smectique  
 g : phase vitreuse  
 K : phase cristalline

cas de cristaux liquides de petites molécules, à l'étude des diagrammes de phases [3,4].

REMARQUE :

L'obtention des diagrammes de phases et des textures est beaucoup plus difficile dans le cas des polymères mésomorphes et la nature de la mésophase ne peut être établie qu'en combinant les observations optiques et les données de diffraction des rayons X [1].

b) La méthode de diffraction des rayons X

La méthode de diffraction des rayons X permet, à partir de l'étude directe du cliché, d'obtenir des informations sur la nature et la structure de la mésophase [1,5]. Elle permet de déterminer les phases nématiques ainsi que les différentes modifications des phases smectiques, et peut parfois être associée à d'autres méthodes d'investigation pour affiner la détermination de la mésophase [1].

c) Les méthodes de résonance

Parmi les méthodes spectroscopiques permettant de déterminer les paramètres d'ordre et les temps caractéristiques de la dynamique moléculaire, nous allons en rappeler deux : la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la résonance paramagnétique électronique (RPE). Ces méthodes sont largement décrites dans la littérature [6 ] et ont été appliquées dans de nombreux cas à l'étude de la dynamique moléculaire dans les PCL [ 7 ]. Dans le cadre de ce travail, nous nous limiterons à rappeler que les fréquences mises en jeu sont généralement incluses dans la bande de fréquences sur lesquelles opère la méthode diélectrique et ceci doit nous permettre de compléter les résultats de ces techniques en vue d'identifier de façon plus précise les mécanismes de relaxation mis en jeu.

## II.2. GENERALITES SUR LA METHODE DIELECTRIQUE

On regroupe sous le terme "méthodes diélectriques", l'ensemble des techniques de caractérisation électrique des matériaux, basées sur le "principe de la relaxation diélectrique" ; ce principe concerne la réponse d'un échantillon à des champs électriques de fréquence variant de zéro à  $10^{11}$  Hz, c'est à dire couvrant la bande comprise entre les très grandes longueurs d'ondes et les ondes millimétriques [8]. Cette réponse résulte de l'orientation des dipôles moléculaires qui est un mécanisme relativement lent en comparaison avec les transitions électroniques ou les vibrations moléculaires survenant généralement au-dessus de  $10^{12}$  Hz [9]. Cette orientation est un léger ajustement des orientations moyennes des molécules soumises à une agitation thermique continue.

### Polarisation statique et dynamique

La polarisation est généralement définie comme la conséquence d'un déplacement fini de charges dans un champ électrique non interrompu [10]. Ce déplacement étant la réponse de l'échantillon au "stress" induit par le champ, l'orientation des dipôles sera fonction de la durée et de l'intensité de ce "stress".

Après un délai suffisant, l'orientation atteint une position d'équilibre correspondant au maximum de la constante diélectrique du matériau : le matériau est polarisé. Quand la polarisation est mesurée immédiatement après l'application du champ électrique, l'orientation dipolaire n'a pas lieu et dans ce cas, la constante diélectrique instantanée observée, notée  $\epsilon_{\infty}$ , sera faible et uniquement due aux effets de déformation [9]. Lorsque le temps d'application du champ est assez long, on observe une constante diélectrique, notée  $\epsilon_s$ , qui

est la permittivité diélectrique statique. En conséquence, entre ces deux temps extrêmes, on doit trouver une dispersion de la permittivité.

Le vecteur polarisation, noté P, est lié au champ électrique appliqué par la relation :

$$P = \epsilon_0 (\epsilon - 1) E \quad (1)$$

où  $\epsilon_0$  et  $\epsilon$  sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité de l'échantillon.

On constate qu'aux très basses fréquences, P et E restent en phase et la polarisation statique est assurée. Lorsque la fréquence F du champ électrique appliqué au matériau est de l'ordre de grandeur de la fréquence caractéristique Fc du mécanisme moléculaire le plus lent, il y a absorption d'énergie et les vecteurs P et E sont déphasés. Ceci conduit à une permittivité complexe ( $\epsilon^*$ ) :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2)$$

où les composantes réelles  $\epsilon'$  et imaginaire  $\epsilon''$  caractérisent respectivement les phénomènes de dispersion et d'absorption.

Ces deux grandeurs sont liées par la relation :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3)$$

où  $\delta$  est l'angle de pertes diélectriques.

Lorsque F est très supérieure à Fc, certains mécanismes ne participent plus à la polarisation dynamique. On peut ainsi étudier séparément les contributions des différents mécanismes, d'où l'intérêt de l'étude diélectrique à très large bande de fréquences [11].

### II.3. ETUDE DIELECTRIQUE ET DYNAMIQUE MOLECULAIRE

De nombreux travaux ont cherché à relier la mesure de la permittivité complexe d'un matériau (qui traduit un comportement macroscopique de celui-ci et est directement accessible à l'expérience) à la dynamique moléculaire. C'est GLARUM [12] et COLE [13] qui ont apporté la première contribution significative en appliquant la théorie de KUBO [14] aux matériaux diélectriques isotropes. Leurs travaux ont été controversés par FATUZZO et MAZON [15] qui ont proposé une autre formulation limitée aux dipôles non polarisables. Cette formulation a été généralisée par KLUG et coauteurs [16] et RIVAIL [17] et confirmée par TITULAER et DEUTCH [18] moyennant une approche différente basée sur le théorème des fluctuations-dissipations.

Nous rappelons dans ce qui suit les principaux résultats de la démarche de FATUZZO et MASON et de sa généralisation.

En considérant une région sphérique suffisamment petite pour être considérée comme microscopique par rapport à l'échantillon et suffisamment grande pour que les théories électromagnétiques macroscopiques puissent lui être appliquées, FATUZZO et MASON ont calculé la fonction de corrélation en fonction de la permittivité du matériau, dans le cas de molécules non polarisables. Ils ont obtenu :

$$\frac{\epsilon_S [\epsilon^*(\omega) - 1] [2 \epsilon^*(\omega) + 1]}{\epsilon^*(\omega) [\epsilon_S - 1] (2 \epsilon_S + 1)} = F \left( - \frac{d\phi}{dt} \right) \quad (4)$$

où F désigne la transformée de Fourier

$$\text{et } \phi(t) = \frac{\langle \mu(0) m(t) \rangle}{\langle \mu(0) m(0) \rangle}$$



avec  $m(t)$  moment dipolaire instantané de la sphère considérée et  $\mu$  moment permanent d'un dipole représentatif placé au centre de la sphère.

Dans la relation (4) le signe  $\langle \rangle$  représente la moyenne dans l'espace des phases lorsque le système est à l'équilibre (champ extérieur nul).

Lorsque les molécules sont polarisables, on peut obtenir la fonction de corrélation orientationnelle en considérant que la polarisation induite sous l'action d'un champ extérieur atteint sa valeur d'équilibre instantanément. La relation (4) s'écrit alors :

$$\frac{\epsilon_S [\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty] [2 \epsilon^*(\omega) + 1]}{\epsilon^*(\omega) (\epsilon_S - \epsilon_\infty) (2 \epsilon_S + 1)} = F \left( - \frac{d\phi_{\text{orient}}}{dt} \right) \quad (5)$$

où  $\phi_{\text{orient}}$  est la fonction de corrélation orientationnelle du moment dipolaire et  $\epsilon_\infty$  la permittivité du matériau à des fréquences infinies (de l'ordre de  $10^{11}$  Hz).

Pour accéder à la fonction d'autocorrélation microscopique définie par :

$$\psi(t) = \frac{\langle \mu(0) \mu(t) \rangle}{\langle \mu(0) \mu(0) \rangle}$$

KLUG et coauteurs [16] et RIVAIL [17] ont considéré le cas d'une sphère microscopique réduite à une seule molécule dont ils estiment le moment dipolaire comme la somme géométrique du moment permanent  $\mu(t)$  et d'un vecteur tenant compte de la polarisabilité et du champ de réaction agissant sur la molécule. Ils obtiennent ainsi la relation :

$$\frac{\epsilon_S [\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty] [2\epsilon^*(\omega) + \epsilon_\infty]}{\epsilon^*(\omega) (\epsilon_S - \epsilon_\infty) (2 \epsilon_S + \epsilon_\infty)} = F \left[ - \frac{d\psi_{\text{orient}}}{dt} \right] \quad (6)$$

Ce résultat a été retrouvé par d'autres auteurs dans le cas où la sphère contient N molécules à condition de négliger les termes d'intercorrélations [19].

En fait dans de nombreux cas pratiques les résultats donnés par la relation (5) et la relation de COLE [13] sont identiques. De plus les relations peuvent être simplifiées lorsque le terme correctif est voisin de l'unité :

$$\frac{\epsilon_S (2\epsilon^* (\omega) + \epsilon_\infty)}{\epsilon^* (2\epsilon_S + \epsilon_\infty)} \approx 1$$

La relation (5) s'écrit alors :

$$\frac{\epsilon^* (\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = F \left( - \frac{d\phi_{\text{orient}}}{dt} \right) \quad (7)$$

En faisant abstraction du facteur de champ interne, on définit la fonction de corrélation normalisée du moment dipolaire contenue dans l'expression suivante [21] :

$$\frac{\epsilon^* (\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \int_0^\infty - \frac{d\phi_{\text{orient}}}{dt} \exp(-j\omega t) dt \quad (8)$$

Cette relation simplifiée relie donc la permittivité complexe ( $\epsilon^*$ ) du matériau accessible à la mesure, à la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire  $\phi(t)$  caractéristique de la dynamique moléculaire de ce matériau.

Les modèles théoriques vont donc viser à déterminer une expression théorique de cette fonction  $\phi(t)$ , la relation (8) nous permettant de les confronter à l'expérience.

#### II.4. EXPRESSIONS DE LA FONCTION DE CORRELATION DU MOMENT DIPOLAIRE ET REPRESENTATIONS GRAPHIQUES

a)  $\Phi(t)$  a la forme  $\lambda \exp(-t/\tau)$   
avec  $\lambda$  réel.

Nous obtenons les équations de DEBYE [20] :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon'_{\infty} + ((\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}) / (1 + j\omega\tau)) \quad (9)$$

où  $\omega = 2\pi F$  ; en séparant les parties réelles et imaginaires on trouve

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon'_{\infty} + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (10)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{[\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}] \omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Un mécanisme est de type DEBYE quand le domaine d'absorption qui lui est associé est non distribué et unique, de temps caractéristique  $\tau = 1/2 \pi F_c$  ( $\tau$  est le temps de relaxation du dipôle considéré). La quantité  $\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}$  est l'amplitude du domaine de relaxation.

#### Courbes caractéristiques de l'absorption DEBYE

Les représentations graphiques des variations  $\epsilon'$  et de  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence sont indiquées sur la figure II-2-a. Le tracé du diagramme de Cole et cole, obtenu en éliminant le paramètre  $\omega\tau$  des équations (10), est un demi-cercle de centre  $(\epsilon'_s + \epsilon'_{\infty} / 2, 0)$  et de rayon  $(\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty})/2$  (figure II-2-b).

Ces courbes servent à déterminer si un système réel vérifie le modèle proposé par DEBYE, c'est à dire si on est en présence d'un seul mécanisme de relaxation.

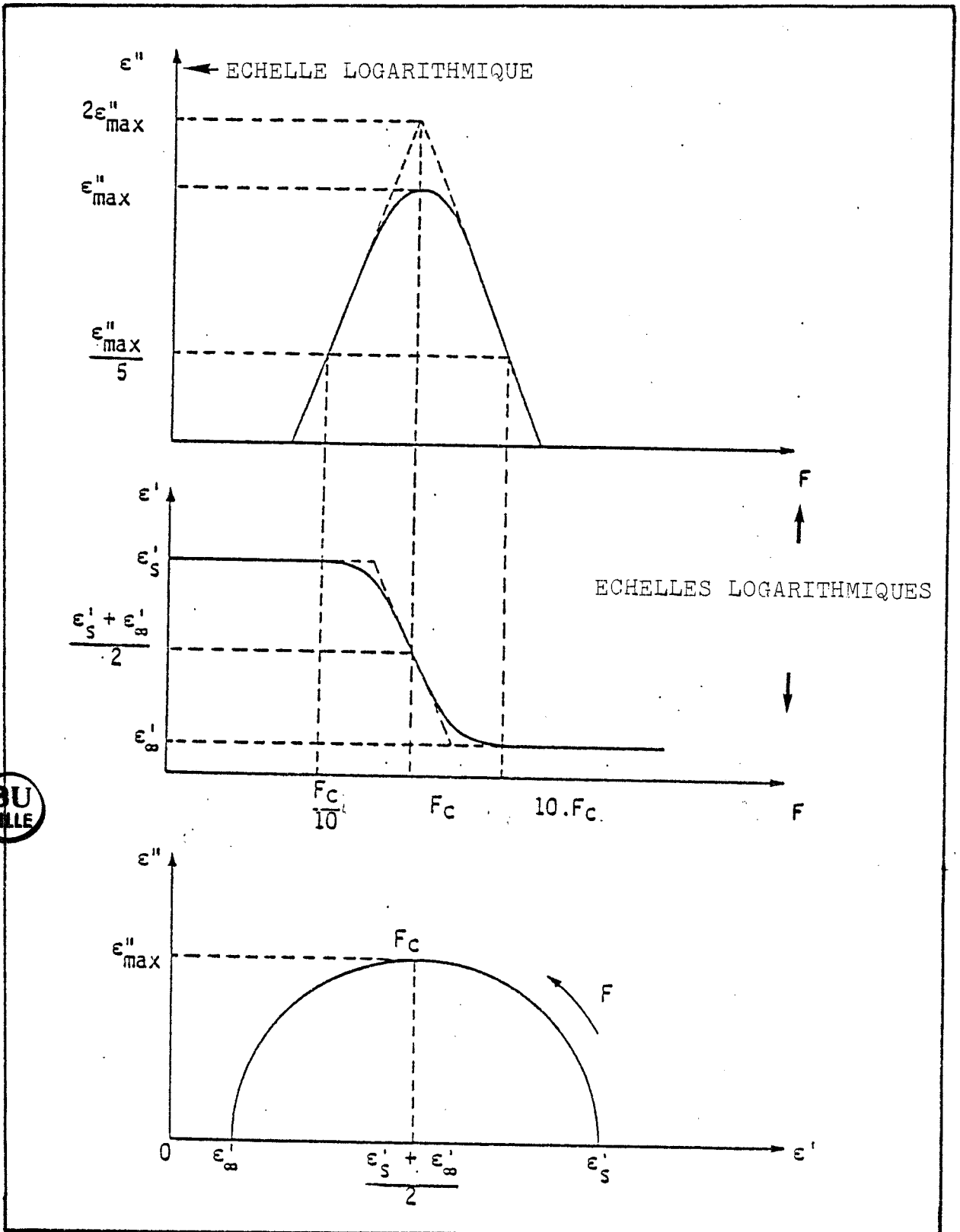


FIGURE II-2 :

- évolution de  $\epsilon''$  et  $\epsilon'$  en fonction de la fréquence pour un domaine de type DEBYE.
- diagramme de COLE et COLE pour un domaine de type DEBYE (échelles linéaires identiques en abscisses et en ordonnées).

b) Décomposition en domaines élémentaires

On suppose que la totalité de l'absorption relevée résulte de la contribution d'un nombre fini de mécanismes (distribution discrète).

$\Phi(t)$  a la forme  $\sum \lambda_i \exp(-t/\tau_i)$   
avec  $i$  entier et  $\lambda_i$  réels

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \sum \frac{\Delta_i}{1 + j\omega\tau_i} \quad (11)$$

où  $\Delta_i$  et  $\tau_i = 1/2\pi F_i$  sont des paramètres caractérisant l'amplitude et le temps caractéristique de chacun des  $N$  domaines associés aux différents mécanismes. La figure II.3 donne les courbes caractérisant une telle distribution.

Sous certaines conditions, les deux paramètres  $\Delta_i$  et  $\tau_i$  peuvent être déterminés numériquement par un processus d'itérations donnant la meilleure approche du spectre expérimental. Une telle méthode existe depuis plusieurs années au Laboratoire [13].

Lorsque les mécanismes de relaxation sont bien séparés, on peut obtenir trois informations fondamentales à partir des spectres expérimentaux :

- la fréquence critique correspondant aux pertes maximales.
- l'amplitude de la distribution ( $\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$ )
- la forme des courbes  $\epsilon'(F)$  et  $\epsilon''(F)$

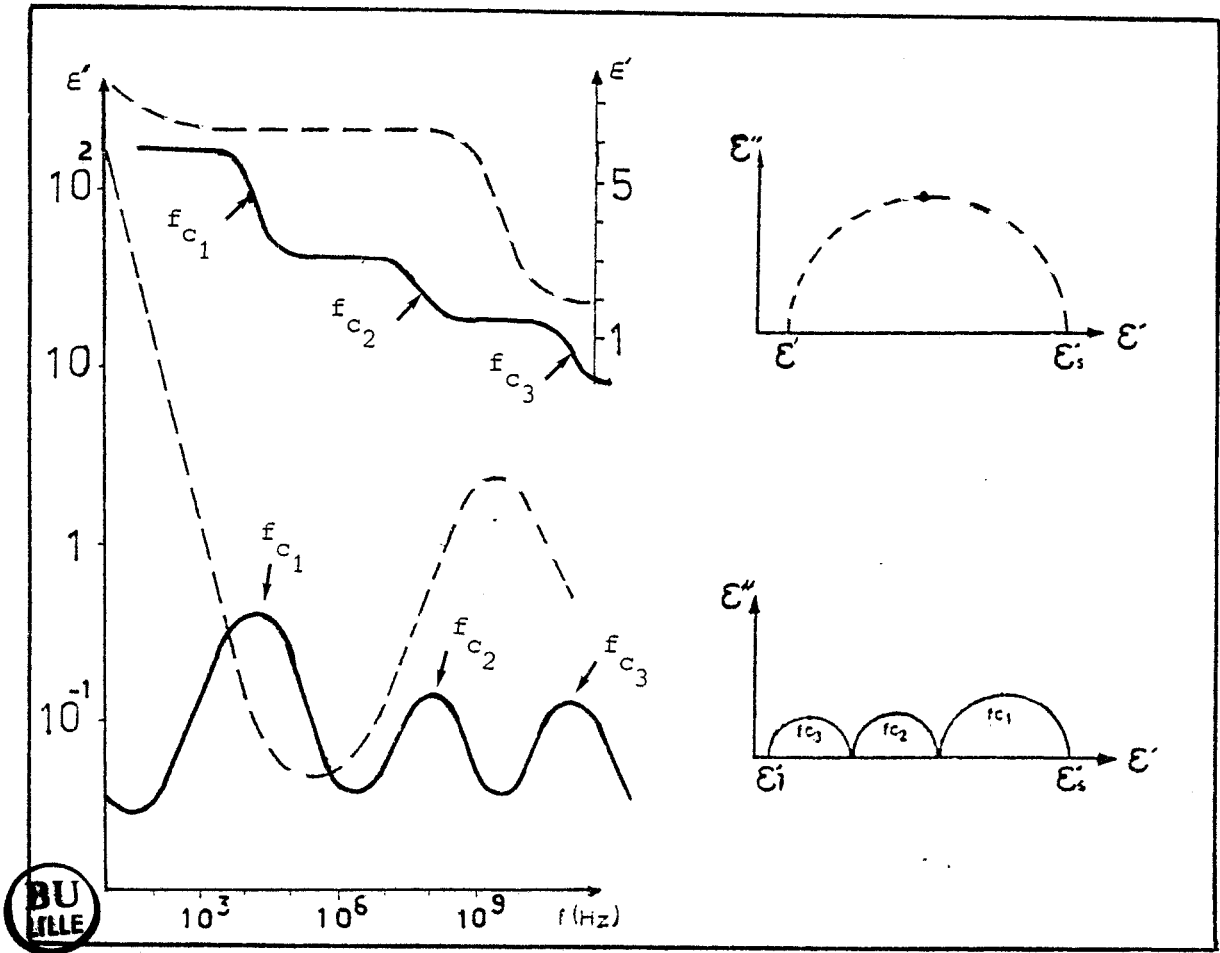


FIGURE II.3 : Courbes caractéristiques d'une distribution discrète de domaines d'absorption d'énergie

c) Dans le cas d'une distribution continue,  $\phi(t)$  prend la forme  $\int f(t) \exp(-t/\tau_i) dt$

Les formes des domaines de relaxation sont alors aplaties et peuvent être asymétriques. Il existe des expressions empiriques permettant de décrire l'évolution de la permittivité mesurée [8].

La relation de COLE et COLE

$$\epsilon^* = \epsilon'_{\infty} + \frac{\epsilon'_S - \epsilon'_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{\alpha}} \quad (12)$$

$\alpha$  est un paramètre caractérisant la distribution du domaine en arc de cercle  $\epsilon''$  ( $\epsilon'$ ) ;  $0 < \alpha \leq 1$ . Le centre de ce demi cercle est situé en dessous de l'axe des abscisses. Ceci correspond à la superposition de plusieurs mécanismes de type Debye dont les temps de relaxation sont symétriquement distribués par rapport à  $\tau$ .

Dans le cas de diagrammes asymétriques, on utilise la relation de DAVIDSON et COLE

$$\epsilon^* = \epsilon'_{\infty} + \frac{\epsilon'_S - \epsilon'_{\infty}}{1 + j\omega\tau)^{\beta}} \quad (13)$$

où  $\beta$  est un paramètre compris entre 0 et 1.

Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  n'ont pas de fondements théoriques, mais conviennent parfaitement à l'appréciation de la distribution du domaine.

## II.5. MODELES THEORIQUES PERMETTANT LE CALCUL DE LA FONCTION DE CORRELATION DU MOMENT DIPOLAIRE

### II.5.1. Cas des petites molécules Modèle de NORDIO-RIGATTI-SEGRE (NRS) [22]

Ce modèle qui permet d'obtenir les fonctions de corrélation dipolaires dans les deux principales directions de mesure ( $E//n$  et  $E\perp n$ ), a été utilisé au Laboratoire lors de l'étude des phases nématiques et smectiques des cristaux liquides de faible poids moléculaire [21, 23, 24].

Nous résumons dans ce qui suit l'essentiel de cette théorie et les principaux résultats obtenus.

Le modèle de NRS est un modèle de champ moyen. Le potentiel nématique est développé en polynômes de Legendre. En se limitant à deux termes, son expression est la suivante :

$$U_N(\theta) = -U_2 \langle P_2(\theta) \rangle P_2(\theta) - U_4 \langle P_4(\theta) \rangle P_4(\theta) \quad (14)$$

où  $\theta$  est l'angle que fait l'axe de la molécule avec l'axe optique ( $n$ ) et  $P_2(\theta)$ ,  $P_4(\theta)$  sont les polynômes de Legendre d'ordre 2 et 4 :

$$P_2(\theta) = 1/2 (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$P_4(\theta) = 1/8 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \quad (15)$$

Les moyennes  $\langle P_2(\theta) \rangle$  et  $\langle P_4(\theta) \rangle$  sont effectuées sur toutes les valeurs possibles de  $\theta$ . Lorsque  $U_4 = 0$ , l'évolution de  $S$  en fonction de  $T/T_{NI}$  ( $T_{NI}$  température de transition nématique-isotrope) est la courbe universelle de Maier et Saupe, identique pour tous les nématiques [23].



La résolution de l'équation de diffusion s'appliquant aux cristaux liquides :

$$D_{\perp}^{-1} \frac{\partial f}{\partial t} = \nabla \left( \nabla + \frac{U_N}{kT} \right) f \quad (16)$$

où  $D_{\perp}$  est un coefficient de diffusion et  $f$  la fonction de distribution permet d'obtenir les fonctions de corrélation du moment dipolaire dans les deux directions principales :

$$\begin{aligned} \langle \mu_{//}(o) \mu_{//}(t) \rangle &= \langle D_{oo}^1(o) D_{oo}^{1*}(t) \rangle \mu_l^2 + \langle D_{o1}^1(o) D_{o1}^{1*}(t) \rangle \mu_t^2 \\ \langle \mu_{\perp}(o) \mu_{\perp}(t) \rangle &= \langle D_{1o}^1(o) D_{1o}^{1*}(t) \rangle \mu_l^2 + \langle D_{11}^1(o) D_{11}^{1*}(t) \rangle \mu_t^2 \end{aligned} \quad (17)$$

$\mu_l$  et  $\mu_t$  représentent les composantes longitudinales et transversales du moment dipolaire (voir figure II.4) et  $\langle D_{lm}^1(o) D_{lm}^{1*}(t) \rangle$  les fonctions de corrélation des éléments de matrices de Wigner.

En faisant intervenir les composantes du moment dipolaire effectif [24 a] les relations deviennent :

$$\Phi_{//}(t) = \frac{\langle D_{oo}^1(o) D_{oo}^{1*}(t) \rangle}{\langle \mu d(o) \mu d(o) \rangle_{//}} \mu^2 d_l + \frac{\langle D_{o1}^1(o) D_{o1}^{1*}(t) \rangle}{\langle \mu d(o) \mu d(o) \rangle_{//}} \mu^2 d_t \quad (18)$$

$$\Phi_{\perp}(t) = \frac{\langle D_{1o}^1(o) D_{1o}^{1*}(t) \rangle}{\langle \mu d(o) \mu d(t) \rangle_{\perp}} \mu^2 d_l + \frac{\langle D_{11}^1(o) D_{11}^{1*}(t) \rangle}{\langle \mu d(o) \mu d(o) \rangle_{\perp}} \mu^2 d_t$$

$$\begin{aligned} \mu_{di} &= \mu_i k_i \\ K_i &= (1 - 4\pi N_i \Omega_i)^{-1} ; i = l, t \end{aligned}$$

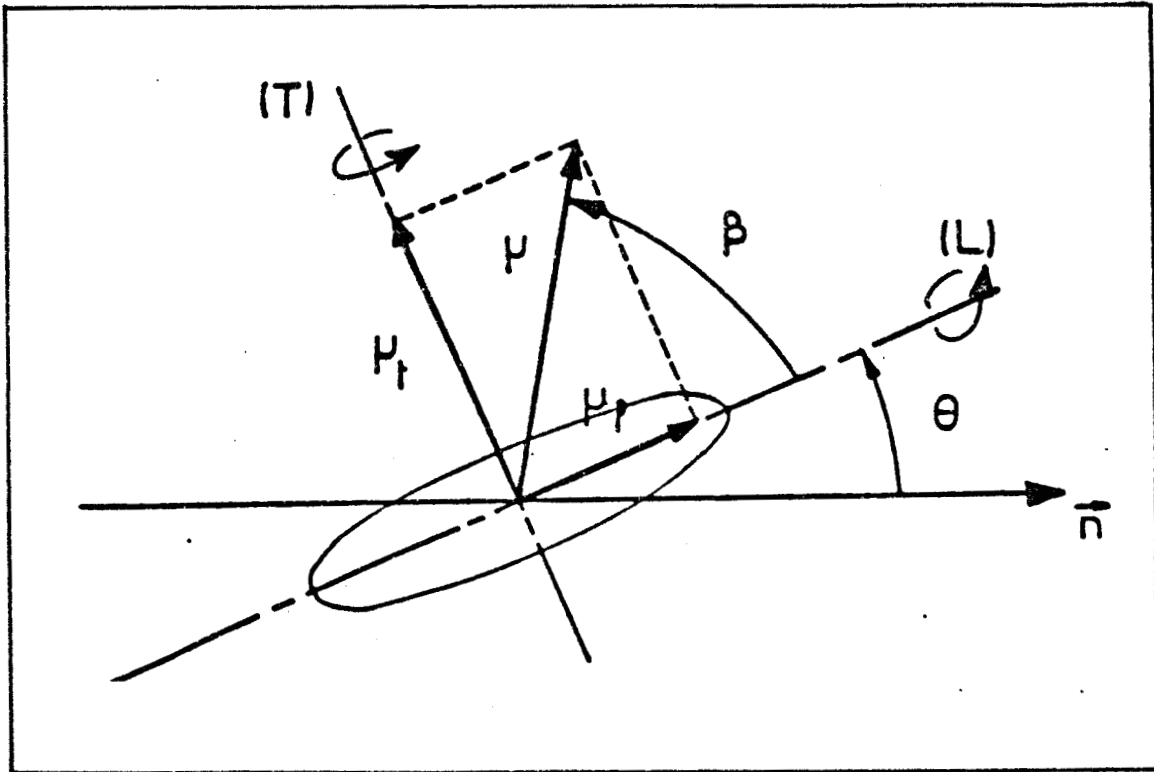


FIGURE II.4 : Moments dipolaires et mouvements moléculaires.

$\mu_l$  et  $\mu_t$  : composantes longitudinale et transversale du moment dipolaire  $\mu$ .

$K_i$  est un facteur de champ interne,  $\alpha_i$  la polarisabilité de la molécule et  $\Omega_i$  un facteur de forme [21].

On montre que les fonctions de corrélation peuvent être considérées comme la superposition de différents mécanismes :

$$\langle D_{lm}^1(0) D_{lm}^{1*}(t) \rangle = \sum_k A_{lm}^k \exp\left(-\frac{t}{\tau_{lm}^k}\right) \quad (19)$$

où  $A_{lm}^k$  représente les amplitudes et  $\tau_{lm}^k$  les temps de relaxation de chacun des mécanismes. En général, seul le terme  $k = 1$  intervient dans le développement, les autres restant négligeables.

La résolution numérique de ce système d'équations permet d'obtenir l'évolution des  $A_{lm}^k$  et des  $\alpha_{lm}^k$  tels que :

$\tau_{lm}^k = d(D_{lm}^k)^{-1}$ . Les courbes correspondantes sont données respectivement sur les figures II.5 et II.6.

mouvements moléculaires :

Lorsque E est parallèle à l'axe optique n : (Figure II.7)

- un mécanisme ( $\alpha_{00}^1, A_{00}^1$ ) basse fréquence d'amplitude importante liée à  $\mu_l$  qui peut être attribué au basculement des molécules autour d'un axe transversal.

- un mécanisme ( $\alpha_{01}^1, A_{01}^1$ ) d'amplitude faible lié à  $\mu_t$ , de fréquence de relaxation élevée qui correspond à un mouvement de rotation autour de l'axe longitudinal.

Lorsque E est perpendiculaire à l'axe optique n : (Figure II.8)

- un mécanisme ( $\alpha_{11}^1, A_{11}^1$ ) moyenne fréquence d'amplitude liée à  $\mu_t$  interprété comme un mouvement de rotation autour de l'axe longitudinal.

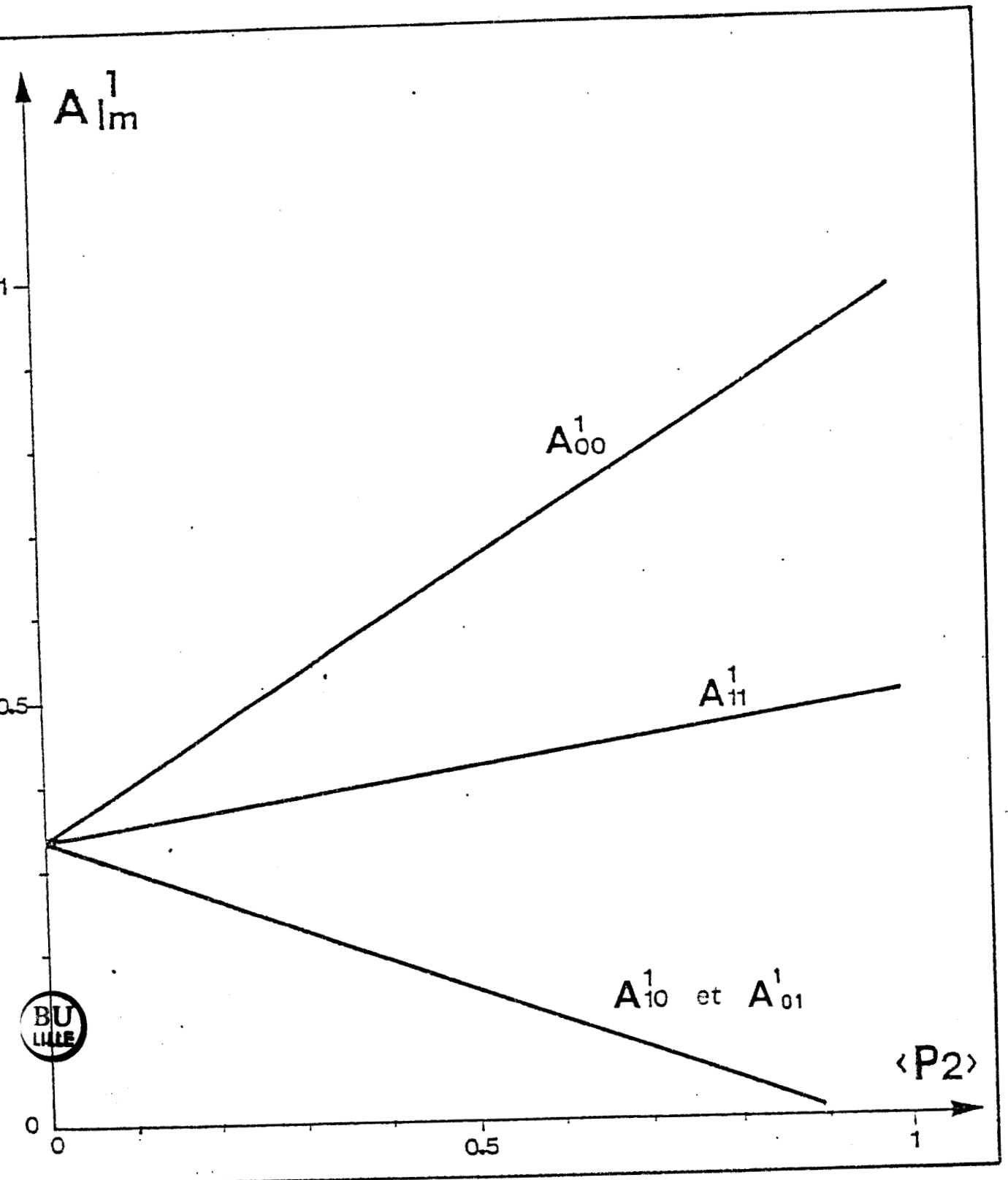


FIGURE II.5 : Evolution des  $A_{1m}^1$  en fonction du paramètre d'ordre  
(peu dépendant de  $V_4/V_2$ )

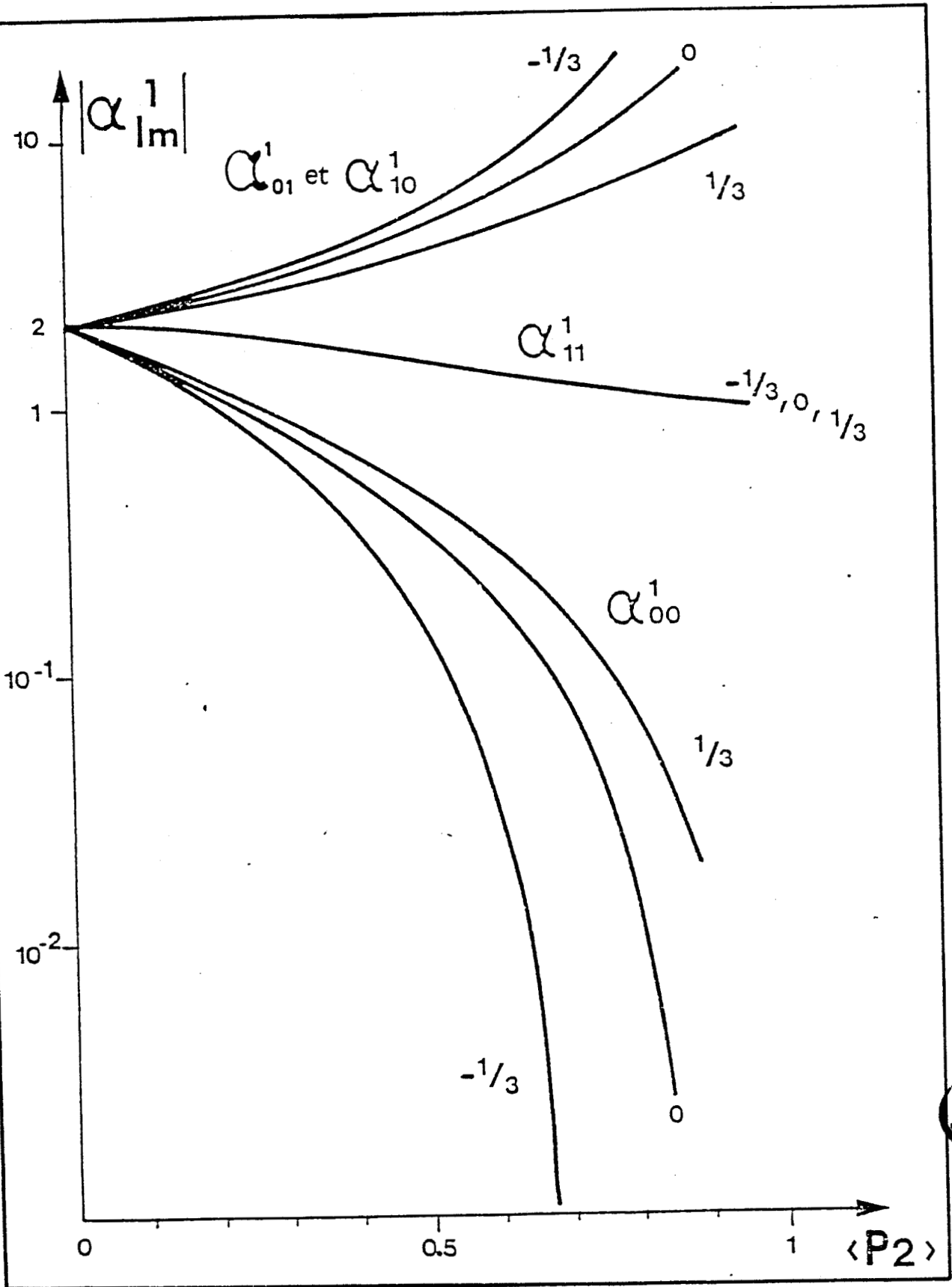
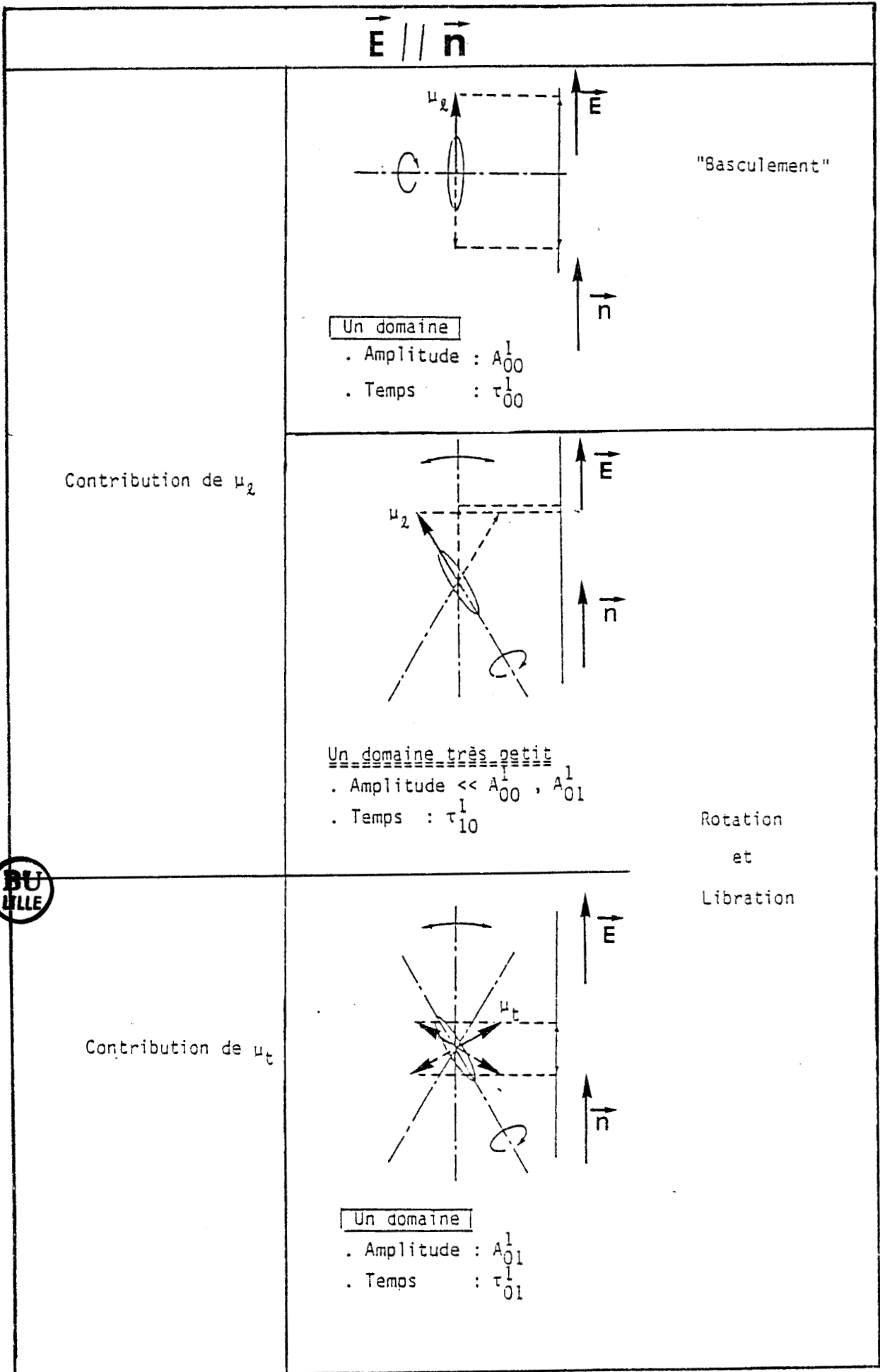


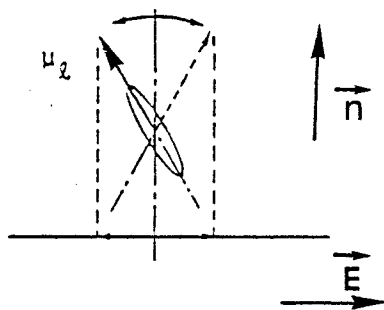
FIGURE II.6 : Evolution des  $|\alpha_{lm}^1|$  en fonction du paramètre d'ordre pour différentes valeurs du rapport  $V_4/V_2$  : + 1/3, 0, - 1/3



**FIGURE II.7** : Domaines de relaxation observés pour la direction parallèle de mesure.

$$\vec{E} \perp \vec{n}$$

Contribution de  $\mu_z$

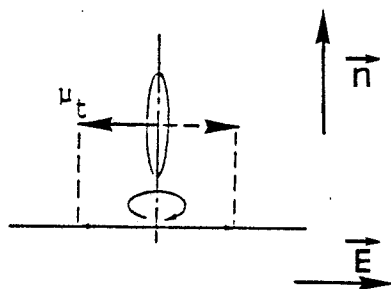


Libration

Un domaine

- . Amplitude :  $A_{10}^1$
- . Temps :  $\tau_{10}^1$

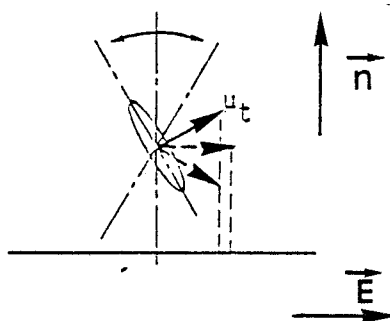
Contribution de  $\mu_t$



Rotation

Un domaine

- . Amplitude :  $A_{11}^1$
- . Temps :  $\tau_{11}^1$



Libration

Un domaine très petit

- . Amplitude  $\ll A_{11}^1, A_{10}^1$
- . Temps :  $\tau_{10}^1$



**FIGURE II.8** : Domaines de relaxation observés pour la direction perpendiculaire de mesure.

- un mécanisme ( $\alpha_{10}^1, A_{10}^1$ ) lié à  $\mu_1$  dû aux mouvements de libration.

Remarque :

Dans le cas de molécules sphériques ( $D_{//}/D_{\perp} = 1$ ) nous avons :  $\alpha_{01}^1 = \alpha_{10}^1, A_{01}^1 = A_{10}^1$ . L'influence sur ces paramètres de l'anisotropie des coefficients de diffusion a fait l'objet d'une étude théorique au laboratoire [24 a].

#### Influence de la température. Energie d'activation

L'étude de l'évolution du temps caractéristique d'un domaine d'absorption d'énergie en fonction de la température peut être menée en se basant sur le modèle théorique du saut au-dessus d'une barrière de potentiel énergétique de hauteur  $W$ . C'est le cas en particulier du mouvement de basculement ( $A_{00}^1, \tau_{00}^1$ ), qui dépend très fortement du potentiel nématique (Figure II.6).

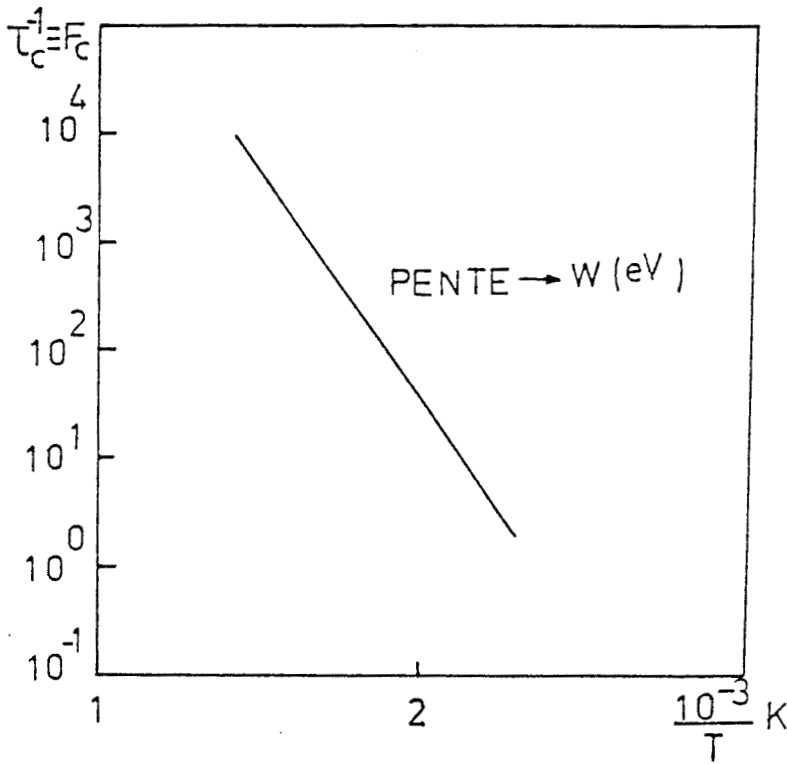
Lorsque le dipôle bascule d'une position d'équilibre à l'autre sous l'effet de forces extérieures, il absorbe une quantité d'énergie dite "énergie d'activation", égale à la hauteur de la barrière de potentiel. La fréquence critique du domaine d'absorption observé varie avec la température suivant la loi d'Arrhénius :

$$F_c = F_0 \exp(-W/kT) \quad (20)$$

où  $k$  est la constante de BOLTZMANN.

L'énergie d'activation du mécanisme de réorientation dipolaire ( $W$ ) est déduite de la pente de la droite obtenue, comme indiqué sur la figure II.9.





**FIGURE II.9** : Energie d'activation du mouvement de "basculement"  
(Loi d'Arrhénius)

### II.5.2. Cas des macromolécules (polymères)

Les spectres relevés dans le cas des polymères sont généralement distribués. En effet, aux mécanismes du type que nous venons de décrire s'ajoute le mécanisme lié à la transition vitreuse. Dans le modèle théorique élaboré par WILLIAMS [25], la fonction de corrélation dipolaire prend la forme :

$$\phi(t) = \frac{\langle \mu_i(0) \mu_i(t) \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \mu_i(0) \mu_j(t) \rangle}{\mu_i^2(0) + \sum_{i \neq j} \langle \mu_i(0) \mu_j(0) \rangle} \quad (21)$$

où  $\mu_i$  est le moment dipolaire de la  $i$ ème molécule dans la sphère macroscopique précédemment définie, et  $\mu_j$  le moment dipolaire d'une molécule voisine  $j$  différente de  $i$ .

Les résultats essentiels de cette théorie [25,26] découlent de la présence de deux termes distincts dans l'expression (21) :

Le terme  $\langle \mu_i(0) \mu_i(t) \rangle / \mu_i^2$   
 et le terme  $\langle \mu_i(0) \mu_j(t) \rangle / \mu_i^2$  qui représentent respectivement la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire  $\mu_i$  et la fonction de corrélation en croix entre les moments dipolaires  $\mu_i$  et  $\mu_j$  des molécules  $i$  et  $j$  ( $i \neq j$ ).

Selon WILLIAMS, il existe (dans le cas du polyméthylméthacrylate (PMMA) [25] par exemple) :

- un mécanisme dû à la transition vitreuse et qui est la conséquence d'un mouvement coopératif. Ce mécanisme est appelé relaxation  $\alpha$ .
- un mécanisme dû au groupement latéral du polymère. Ce mécanisme est appelé relaxation  $\beta$ .

La figure II.10 donne une représentation schématique de l'évolution des temps caractéristiques de ces mécanismes en fonction de l'inverse de la température dans le cas du PMMA [25].

Nous constatons que pour l'un des mécanismes (relaxation  $\alpha$ ), l'énergie d'activation augmente quand la température diminue (loi non linéaire), ce qui plaide en faveur d'un mouvement de type coopératif. Sur la base de l'équation de DOOLITTLE liant la viscosité et la fréquence [27,28], WILLIAMS, LANDEL et FERRY (WLF) ont développé une théorie qui décrit la variation avec la température, des divers temps de relaxation de la plupart des substances ayant une phase vitreuse. L'équation de WLF a la forme :

$$\ln a_T = \ln \frac{\tau_T}{\tau_{Tg}} = \frac{-C_1 (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (22)$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes universelles [27] que l'on peut déduire des résultats expérimentaux du régime dynamique.

Remarque : Les deux mécanismes  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent se superposer à haute température. Dans ce cas la relaxation observée est notée  $\alpha\beta$  (voir figure II.10).

## II.6. METHODOLOGIE D'ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES

Dans le cas des polymères cristaux liquides, on doit s'attendre à rencontrer des mécanismes de relaxation dipolaires complexes comprenant ceux des polymères solides et ceux des cristaux liquides de faible poids moléculaire. Ces mécanismes pouvant se chevaucher (coïncider en fréquence) on doit s'attendre à observer des spectres très distribués. Ceci rend difficile l'identification des

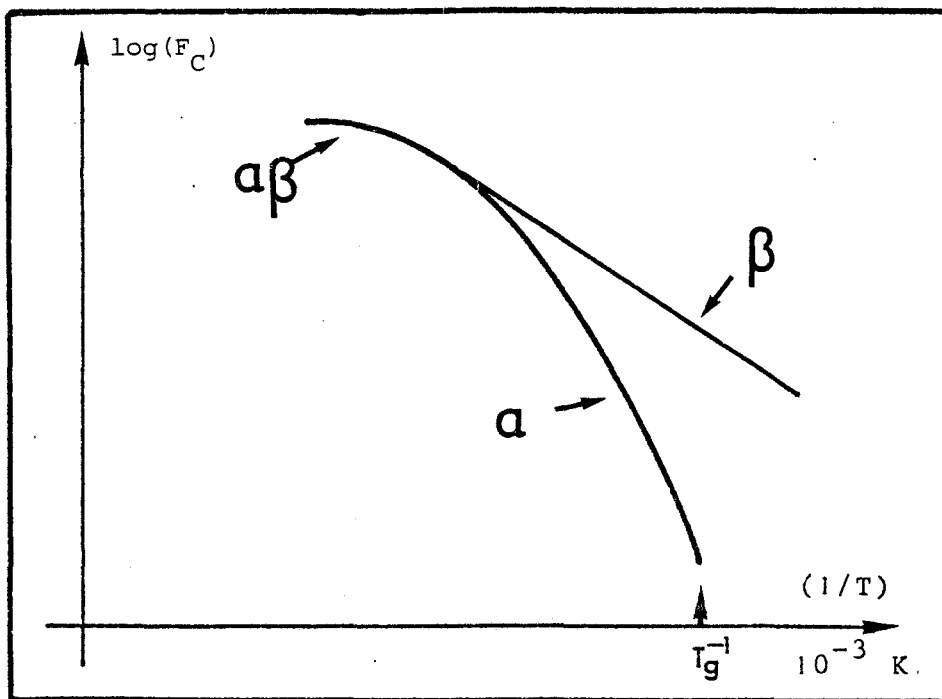


FIGURE II.10 : Evolution de  $F_c = f(1/T)$  dans le cas des polymères

groupements dipolaires qui participent à la relaxation diélectrique. Nous avons essayé de lever cette difficulté en adoptant la méthodologie suivante :

1) Faire varier la température de l'échantillon de façon à séparer les mécanismes de relaxation.

2) Travailler sur une large bande de fréquences, pour suivre chaque mécanisme le plus longtemps possible dans sa variation avec la température.

3) Travailler sur des substances orientées en phase mésomorphe (quand cela est possible), pour privilégier certains mécanismes de relaxation (comme pour les petites molécules).

4) Changer la nature et la position des groupements dipolaires à l'intérieur de la structure moléculaire afin de se servir du dipôle comme "sonde".

Sur la figure II.11 nous donnons une représentation schématique du type de courbe  $\epsilon'' = f(F)$  pour les PCL. On y distingue plusieurs domaines d'absorption d'énergie notés  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ .

a) la relaxation liée à la transition vitreuse est notée  $\alpha$ .

b) les relaxations intramoléculaires sont notées  $\beta$  et  $\gamma$  et dépendent de la nature du groupement dipolaire concerné et de sa position. Ces relaxations peuvent être liées à des mécanismes tels que la rotation d'un groupement latéral, le mouvement local d'un segment de la chaîne principale, la rotation et la libration d'un groupement terminal, etc...

c) la relaxation (généralement de grande amplitude quand le groupement terminal est fortement polaire) observable en phase isotrope et en phase mésomorphe dans la direction parallèle de mesure est notée  $\delta$ .

Nous reviendrons sur ces questions lors de l'interprétation des spectres expérimentaux (Chapitre V).

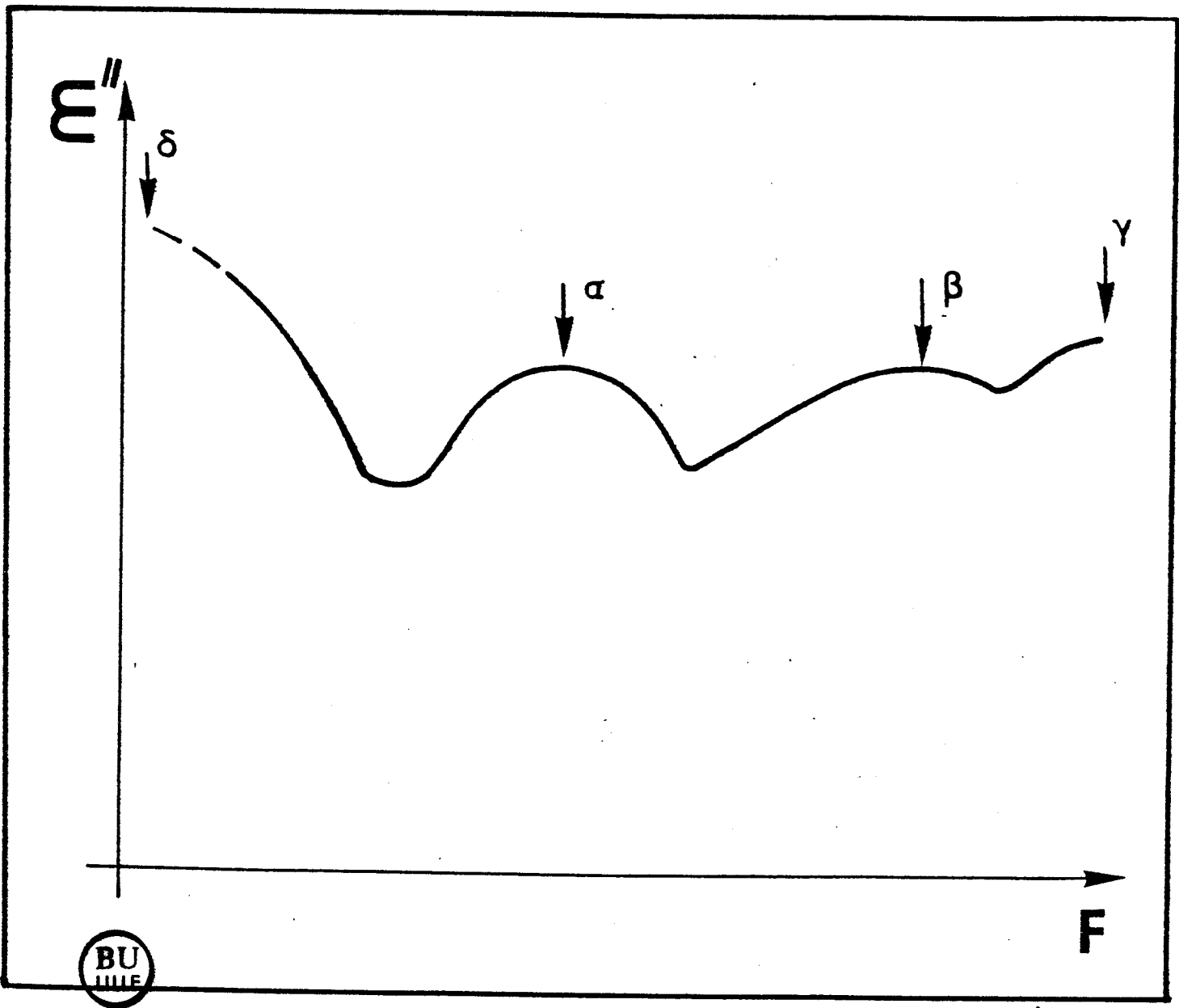


FIGURE II-11 : Représentation schématique des spectres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$

## DEUXIEME PARTIE:

*LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET  
LES SUBSTANCES ETUDIEES*

Dans cette deuxième partie, nous présentons l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés pour relever les composantes du tenseur permittivité complexe ( $\epsilon^*$ ). Un intérêt particulier est porté sur les dispositifs annexes que nous décrivons plus en détail à l'aide de schémas appropriés. Nous donnons également le code, la formule structurale et les températures de transition de phases de toutes les substances étudiées dans ce travail.



## CHAPITRE III

### *LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES*

## GENERALITES

Les techniques expérimentales varient avec la bande de fréquences considérée. La méthode diélectrique présente une particularité vis-à-vis des autres techniques spectroscopiques (comme la RMN, par exemple), car elle couvre une très large bande de fréquences, de quelques fractions de hertz à 100 gigahertz environ. On trouve dans le commerce des ponts de mesures automatiques permettant de travailler de 5 Hz à 13 MHz (le HP 4192 A), de 1 MHz à 1 GHz ( le HP 4191 A) et des analyseurs de réseaux qui permettent d'effectuer la mesure des quatre paramètres S d'un quadripôle au-delà du gigahertz [ le HP 8410 B (100 MHz - 18 GHz) ou le HP 8510 B (45 MHz - 26 GHz), par exemple ].

Dans la gamme de température concernée par notre étude (-170°C, + 230 °C), la plupart des mécanismes de relaxation dipolaires sont observables dans la bande 5 Hz - 1 GHz (c'est à dire celle correspondant aux deux analyseurs d'impédances, le HP 4192 A et le HP 4191 A. Dans cette bande, on utilise des structures porte échantillons (les cellules de mesure) dites "à constantes localisées". Le schéma du dispositif permettant de relever les spectres diélectriques des matériaux étudiés est indiqué sur la figure III-1. Le calculateur HP 87 pilote l'ensemble des appareils utilisés [1], y compris le régulateur de température sur lequel nous reviendrons par la suite.

### III.1. LES ANALYSEURS D'IMPEDANCES : LE HP 4192 A (5 Hz - 13 MHz) ET LE HP 4191 A (1 MHz - 1 GHz)

#### a) Le HP 4192 A

Le HP 4192 A permet de mesurer l'impédance placée entre ses

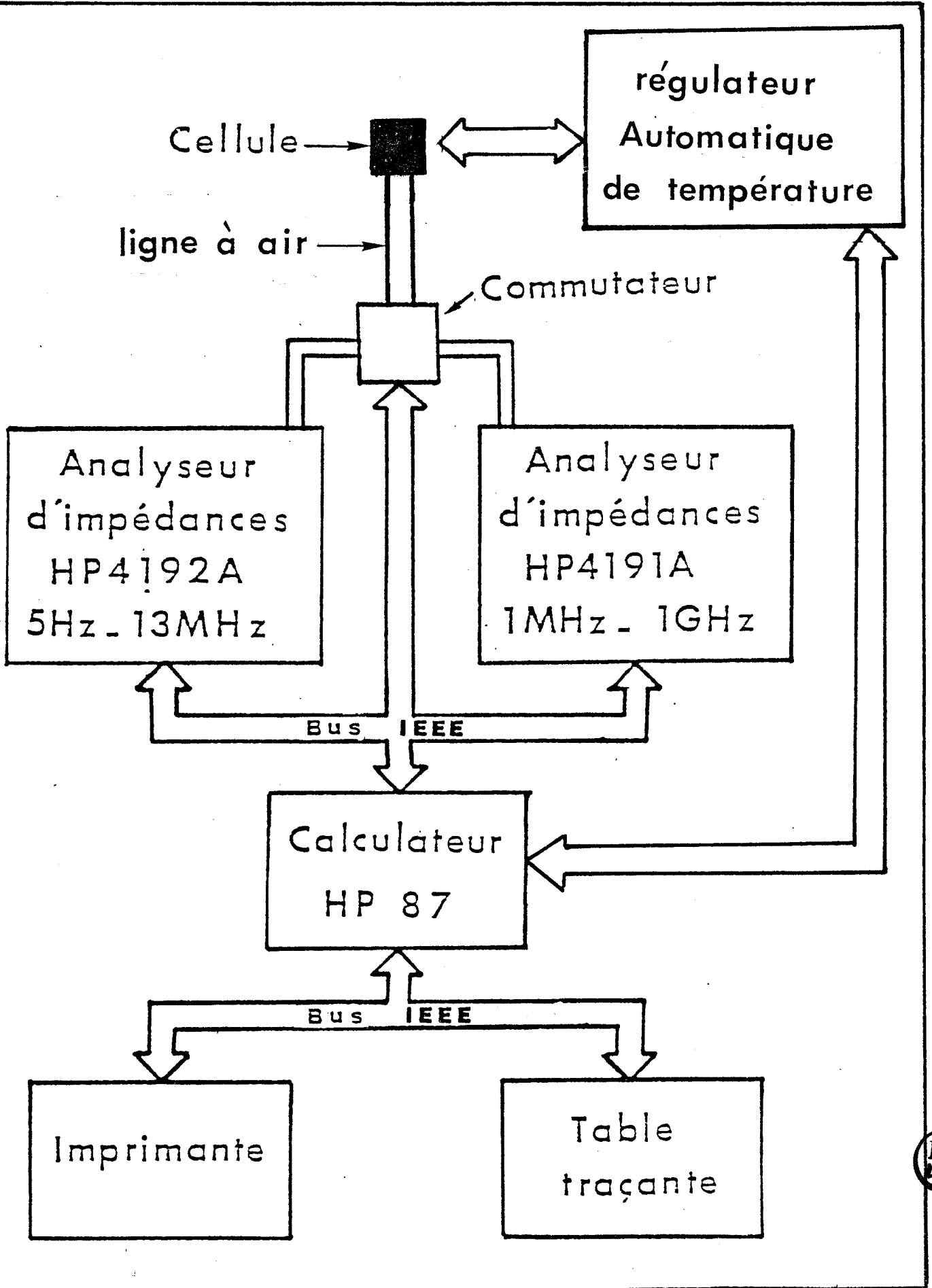


FIGURE III-1 : Schéma du dispositif automatique 5HZ-1GHz

bornes d'entrée en effectuant une mesure de tension et de courant complexes. Le microprocesseur interne est programmé pour en faire le rapport qui définit l'impédance complexe. Il peut fonctionner en mode réflexion ou transmission et un étalonnage préalable (à l'aide d'un circuit ouvert, d'un court-circuit et d'une charge adaptée dans le plan de mesure est nécessaire pour tenir compte des diverses connexions [1]). Pour la caractérisation diélectrique de nos échantillons, le mode réflexion a été utilisé et un logiciel adapté nous a permis de relever les composantes réelle et imaginaire de la permittivité complexe (100 points de mesure avec un balayage logarithmique en fréquences).

b) Le HP 4191 A

Le HP 4191 A qui ne fonctionne qu'en mode réflexion permet de mesurer le coefficient de réflexion dans un plan de référence préalablement défini. La calibration nécessaire dans ce plan est stockée dans la mémoire interne de l'appareil qui donne une mesure par rapport à ces références (50 points de mesure avec un balayage logarithmique en fréquences). Comme dans le cas du HP 4192 A le calculateur pilote le dispositif par l'intermédiaire du bus IEEE et effectue le calcul de la permittivité complexe [1].

### III.2. LES CELLULES DE MESURE A CONSTANTES LOCALISEES

Les cellules utilisées dans ce travail sont de deux types :

- les cellules "cristaux liquides"
- les cellules "pastilles"

Ces cellules sont constituées d'une partie active où est placé l'échantillon et d'une ligne de transmission servant de transition entre le plan d'entrée de la cellule et sa partie active. Elles sont dites "à constantes localisées" car leur conception est telle que dans la gamme de fréquences correspondant aux deux analyseurs d'impédances utilisés (5 GHz  $\div$  1 GHz), le schéma électrique correspondant à la partie active est indépendant de la fréquence de mesure.

a) LES CELLULES "CRISTAUX LIQUIDES"

Ces cellules ont été conçues à l'origine pour caractériser les matériaux anisotropes [2]. Les coupes transversale et latérale de ce type de cellules sont représentées sur la figure III-2. Elles répondent à un cahier des charges qui tient compte des points suivants:

- 1) champ électrique E uniforme au sein de l'échantillon
- 2) mesure diélectrique dans les deux directions de l'axe optique n,  $E//n$  et  $E \perp n$ , n étant fixé par un champ magnétique de 1,2 T. Les dimensions extérieures de la cellule doivent par conséquent permettre leur insertion dans l'entrefer de 3 cm de l'électroaimant.
- 3) température pouvant varier de - 170°C à + 230°C.
- 4) faible volume utile, certains échantillons étant disponibles en très faibles quantités.

Chaque cellule est formée de deux condensateurs plans de faibles épaisseurs placés à l'extrémité d'une ligne coaxiale en standard APC7. Le corps de la cellule, où sont intégrées des résistances chauffantes planes et des sondes de contrôle et de régulation de la température (de type SDL 100  $\Omega$ ), est séparé du connecteur APC7 par une transition thermique constituée d'une ligne coaxiale en acier inoxydable. La distance interélectrodes des condensateurs plans est d'environ 100  $\mu$ . L'échantillon est introduit dans la cellule par

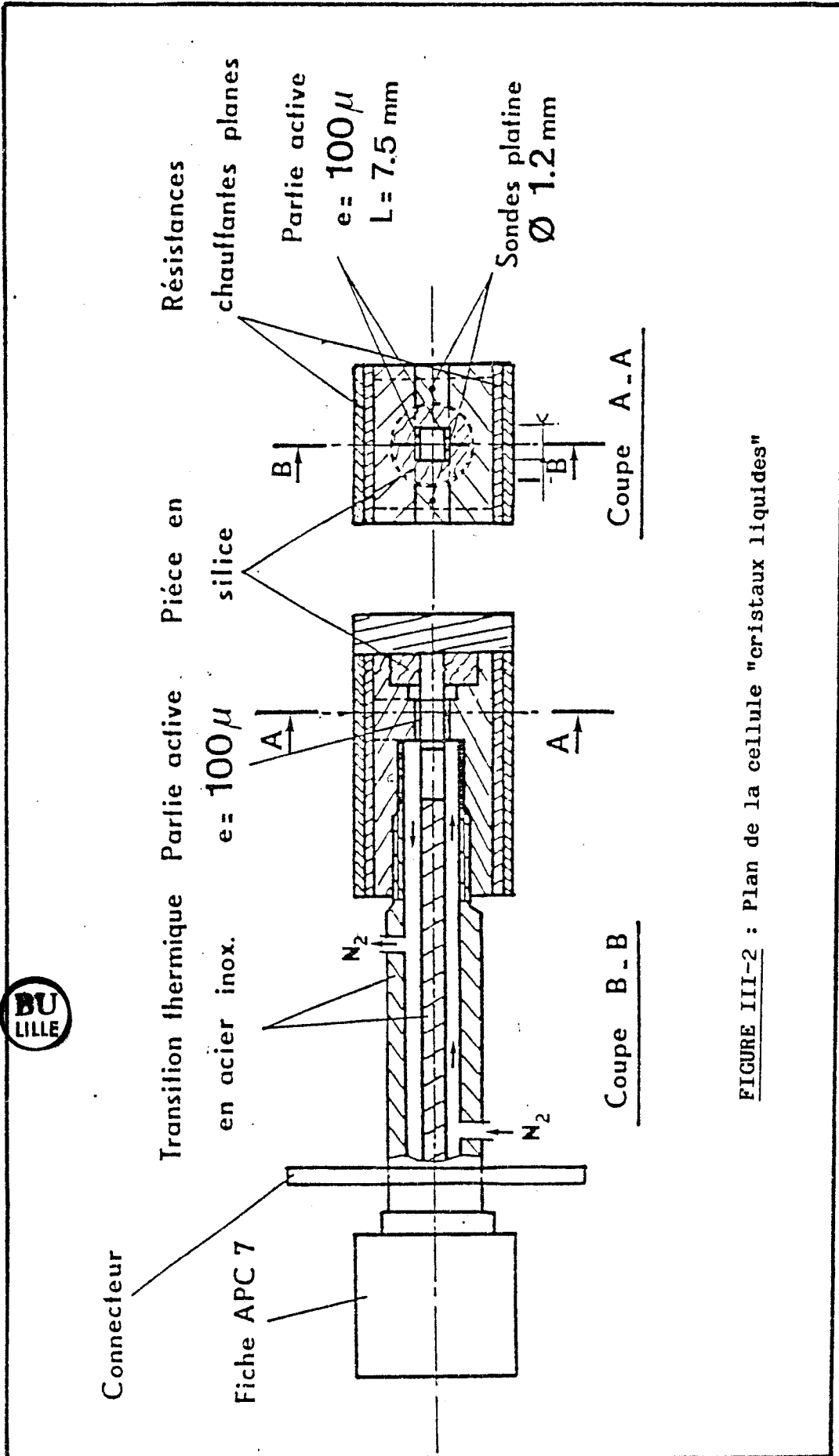


FIGURE III-2 : Plan de la cellule "cristaux liquides"

capillarité, à une température au-dessus du point de transparence (où l'échantillon est assez "fluide").

#### b) LES CELLULES "PASTILLES"

Ces cellules ont été conçues pour caractériser les matériaux solides disponibles sous forme de films ou de pastilles, tels que les polymères électroactifs ou les roches [3,4]. La figure III-3 donne le schéma de principe de ce type de cellules : le standard généralement utilisé est le standard APC7 ( $\phi_{int} = 3,04$  mm ;  $\phi_{ext} = 7$  mm). L'échantillon est placé en "sandwich" entre l'extrémité du conducteur central de la ligne coaxiale et un court-circuit placé au bout de cette ligne. Ce court-circuit est appliqué contre l'échantillon à l'aide d'un ressort, ce qui permet l'utilisation de la même cellule pour différentes épaisseurs d'échantillons. Le plan de l'échantillon est séparé du plan d'entrée de la cellule (plan de mesure) par une longueur de ligne en standard APC7 servant de transition thermique et permettant la circulation d'azote pour que l'échantillon demeure en atmosphère contrôlée, si cela est nécessaire.

Pour des épaisseurs ( $e$ ) inférieures à 250  $\mu$ , la capacité active de la cellule est égale à la capacité géométrique  $(\epsilon_0.S)/e$ , où  $S$  est la surface de l'extrémité du conducteur central (qui varie avec le conducteur utilisé). La cellule est alors localisée jusqu'à 3 GHz pour des permittivités inférieures à 5.

Pour des épaisseurs ( $e$ ) supérieures à 1 mm, la capacité active de la cellule "pastille" APC7 devient trop petite ( $< 0,1$  pF pour un diamètre de l'extrémité du conducteur central de 4 mm). De façon à augmenter cette capacité, on peut soit faire un épaulement sur le conducteur central, soit utiliser un coaxial de dimensions plus

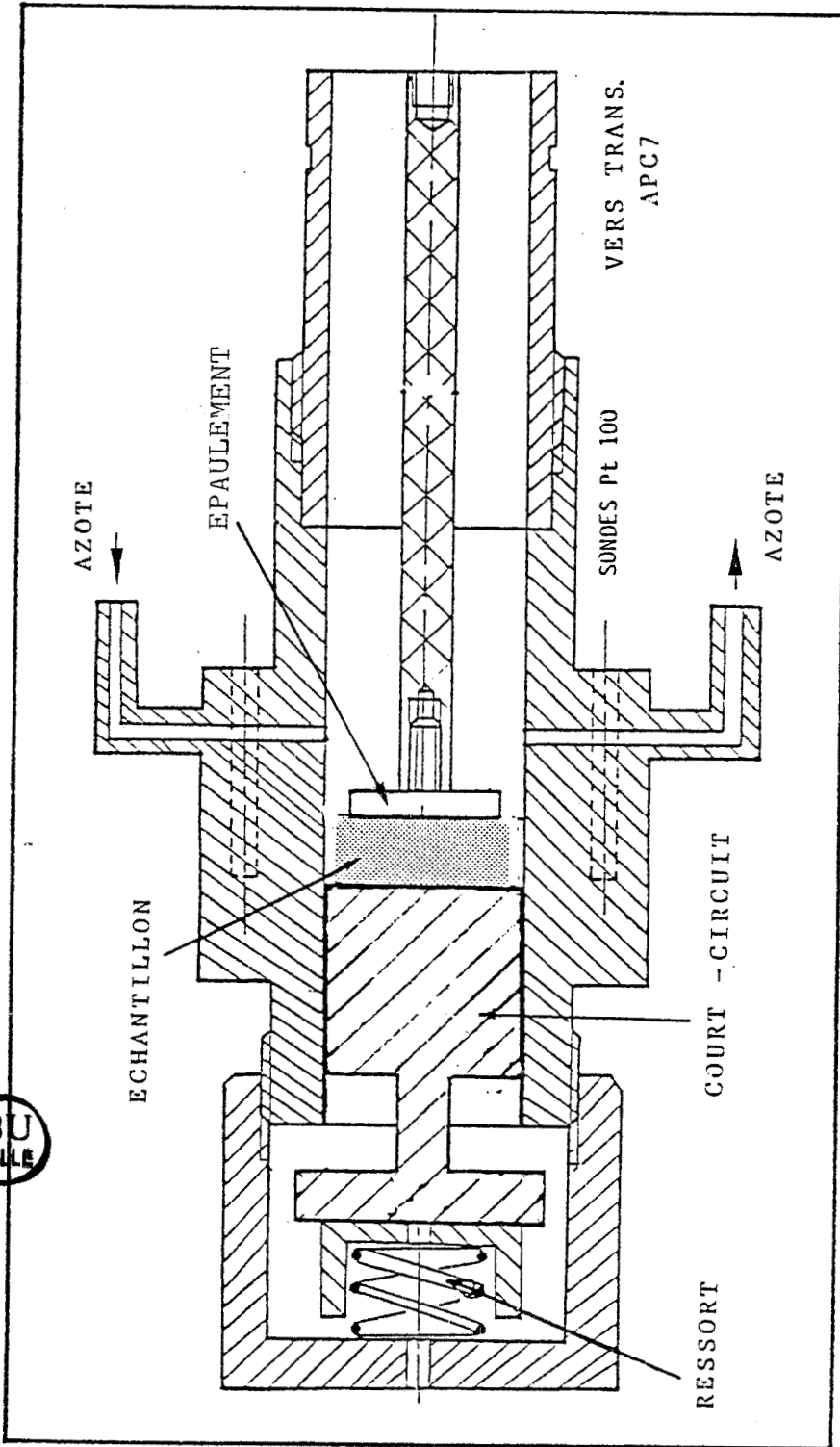


FIGURE III-3 : Plan de la cellule "Pastilles"



élevées (par exemple, le Standard General Radio :  $\phi_{\text{int}} = 6,29$  ;  $\phi_{\text{ext}} = 14,28$ . Dans ce dernier cas la capacité active est différente de la capacité géométrique. Elle est déterminée par un étalonnage en utilisant des solides connus [3,4]. Le dépouillement des mesures s'effectue de la même manière pour les cellules à "constantes localisées" [1,3].

### III.3. LES DISPOSITIFS ANNEXES

L'ensemble des dispositifs annexes peut être divisé en trois parties :

- les dispositifs de mise en température
- les dispositifs permettant une orientation en champ magnétique
- les dispositifs permettant de travailler sous atmosphère contrôlée.

#### a) Les dispositifs de conditionnement thermique des échantillons

##### a.1) De l'ambiante à 230°C

Le chauffage de la cellule "cristaux liquides" est réalisé par des "thermofoils" (origine MAIR) qui sont des résistances chauffantes planes, collées sur les deux côtés de la cellule. La colle utilisé est du type "MINCO 6". Elle demeure stable et conductrice

thermiquement au-delà de 230°C. Des sondes de platine (Pt 100) placées très près de l'échantillon servent à la régulation et à la lecture de la température. Le contrôle de la température s'effectue à l'aide d'un appareil entièrement géré par microprocesseur. Cet appareil (EUROTHERM 822) est programmable soit localement (face avant), soit par le calculateur HP 87 (à travers un interface RS 232) et utilise un PID numérique dont les paramètres sont fixés en fonction de la masse thermique et de la constante de temps de la cellule. Couplé à un amplificateur de puissance, il permet une stabilisation rapide autour du point de consigne programmé, avec une précision de l'ordre 0,1°C.

a.2) De l'ambiante à - 170°C

Le schéma de principe de fonctionnement du dispositif permettant de travailler en-dessous de l'ambiante est représenté sur la figure III-4.

Les cellules sont logées dans un socle en laiton servant de grande masse thermique. Ce socle est placé au-dessus d'un vase Dewar contenant de l'azote liquide où plonge une résistance chauffante. Le passage d'un courant dans la résistance fait évaporer l'azote et fournit ainsi les frigories nécessaires au refroidissement de la masse thermique. Pour stabiliser la température à une consigne préalablement choisie, un équilibre est établi, à l'aide d'un système de régulation, entre frigories et calories. Ces dernières sont fournies par des résistances chauffantes intégrées dans le socle en laiton. Ce dispositif permet d'atteindre des températures proches de celle de l'azote liquide. La précision de la détermination de la température est de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Remarque : La cellule "cristaux liquides" est en position verticale en phase vitreuse alors qu'elle était à l'horizontale dans les phases mésomorphes et en phase isotrope. Ceci est dû à une plus grande

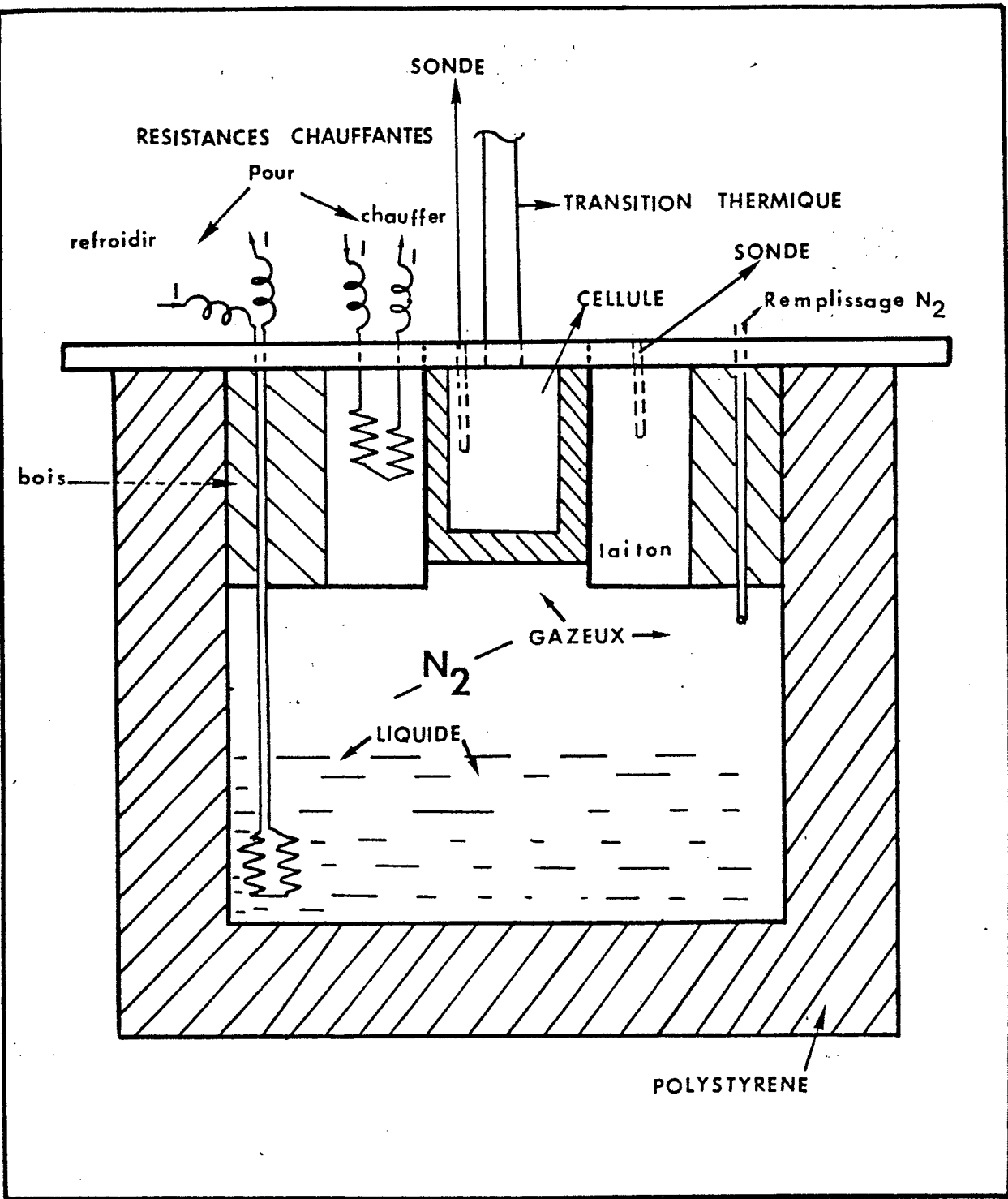


FIGURE III-4: Dispositif de refroidissement de l'échantillon

commodité d'utilisation de ce système de refroidissement. Les mesures ne sont pas affectées par ce changement de position puisque d'une part, l'échantillon est solide à la température considérée et les références des analyseurs d'impédances se font au nouveau plan de mesure (au bout du câble coaxial semi-rigide), d'autre part.

b) Alignement des molécules sous champ magnétique

Le diamagnétisme des molécules de polymères mésomorphes peut être utilisé pour orienter des échantillons à l'aide d'un champ magnétique [5]. La figure III-5 montre les deux principales orientations de l'axe optique de l'échantillon dans le cas des polymères mésomorphes à chaînes latérales mésogènes qui nous intéressent dans ce travail. Dans ce cas le champ magnétique oriente le groupement mésogène qui définit cet axe optique (le directeur  $n$ ). Nous avons utilisé un champ magnétique d'intensité maximale 1,2 T. Un tel champ est généralement suffisant pour l'obtention d'un alignement correct dans la phase nématique dans l'une ou l'autre direction ( $E//n$  ou  $E \perp n$ ) sur des épaisseurs interélectrodes de 100  $\mu$  [5c]. Pour l'orientation en phase smectique, deux cas peuvent se présenter.

a) Il existe aussi une phase nématique. Dans ce cas l'échantillon est orienté dans cette phase juste au-dessus de la transition smectique-nématique ; la température est ensuite abaissée très lentement (éventuellement pendant plusieurs heures, l'échantillon demeurant sous champ magnétique). On obtient ainsi un alignement correct en phase smectique.

b) Il n'existe pas de phase nématique. L'orientation n'est généralement que partielle. Celle-ci peut être améliorée par traitement des parois [6].

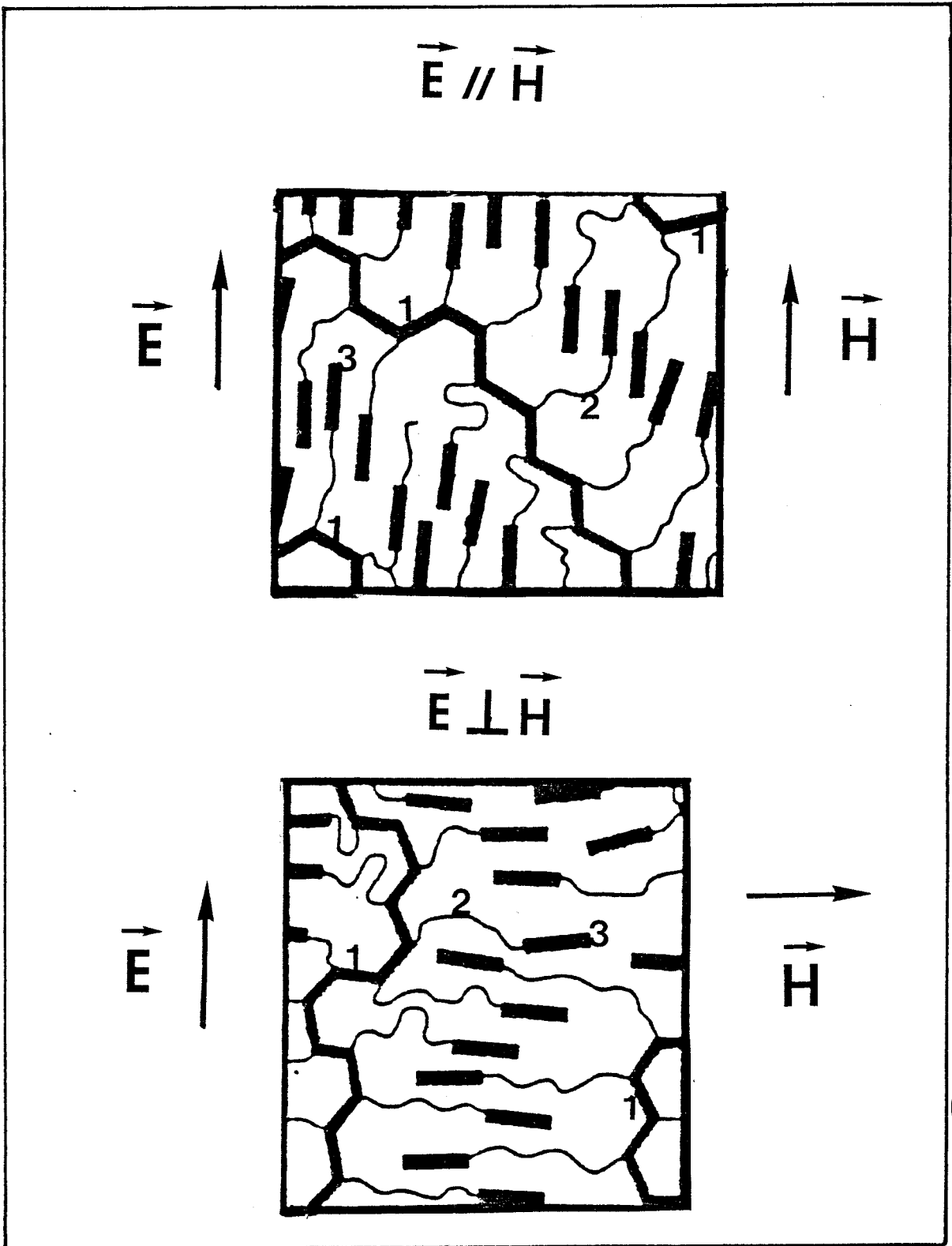


FIGURE III-5 : Schéma de principe de l'orientation du directeur n en phase nématique par un champ magnétique dans le cas d'un polymère à chaînes latérales mésogènes.

- 1 - chaîne principale du polymère
- 2 - espaceur flexible
- 3 - groupement mésogène latéral

c) Les dispositifs permettant de travailler sous atmosphère contrôlée

Nous avons constaté une légère dégradation de certains échantillons quand ceux-ci étaient maintenus à plus de 200°C pendant plusieurs minutes, lors du relevé des spectres diélectriques en phase isotrope. Pour remédier à ceci, nous avons conçu le système de la figure III-6, permettant une circulation permanente d'azote autour de l'échantillon. Ceci empêche toute intrusion de l'eau, de l'oxygène et d'autres substances et permet par conséquent de travailler sous atmosphère inerte : la pression de l'azote ( $N_2$ ) contenu dans le réservoir B est régulée par le passage à travers le détendeur D et la vanne millimétrée. Le gaz atteint ensuite la partie active A de la cellule, où il peut se dégager par les fenêtres F (quand celles-ci sont ouvertes) ou par le bulleur (bulle à bulles) Z. Les pinces 1 et 2 servent à arrêter éventuellement la circulation du gaz par simple pression sur les tuyaux de plastique véhiculant l'azote.

Ce système nous a permis d'étudier certains cristaux liquides dont les températures de transition de phases nématique-isotrope étaient particulièrement élevées [7] et s'est avéré également utile par la suite, puisque certains polymères mésomorphes nécessitent des temps d'attente atteignant parfois plusieurs heures (autour de la transition nématique-isotrope) sous un champ magnétique de 1,2 T pour obtenir une bonne orientation du directeur  $n$ .

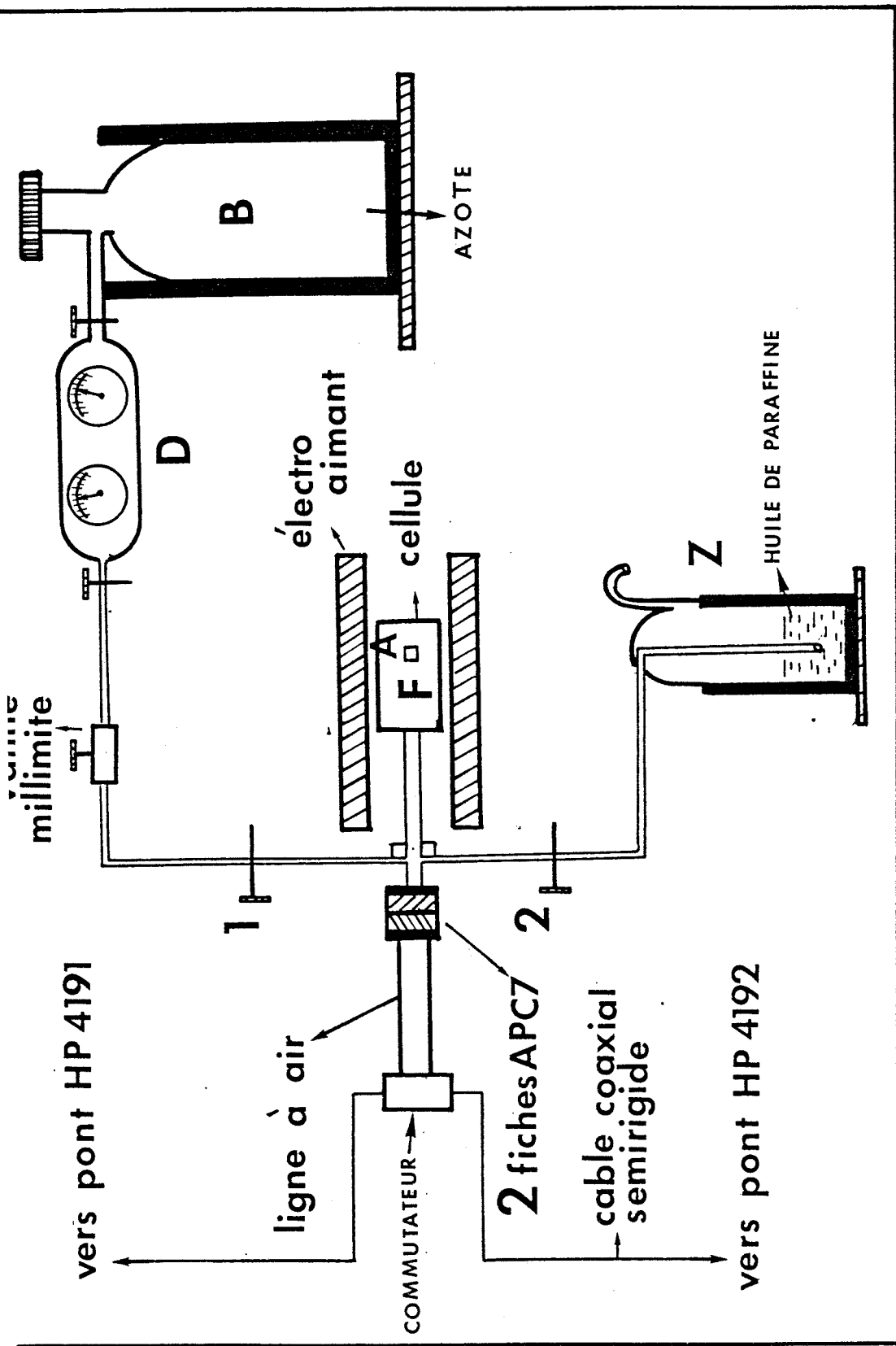


FIGURE III-6: Schéma de principe de fonctionnement de l'atmosphère inerte



## CHAPITRE IV

*LES SUBSTANCES ETUDIEES*



#### IV.1. CHOIX DES ECHANTILLONS

Le but de notre travail étant de mettre en évidence les informations qu'apporte la méthode diélectrique sur la dynamique moléculaire dans les polymères cristaux liquides, il était important non seulement de considérer plusieurs séries de polymères mésomorphes mais encore de faire varier la structure moléculaire de chaque série pour en étudier l'influence sur le comportement diélectrique. Dans le choix des échantillons quand cela était possible, nous avons également tenu compte des paramètres suivants :

1) Gamme de température inférieure à 230°C pour que l'étude soit possible avec les cellules à constantes localisées.

2) Echantillons dont la transition isotrope-mésomorphe soit au moins au-dessus de l'ambiante afin d'utiliser plus facilement le dispositif de refroidissement.

3) Echantillons suffisamment fins afin d'obtenir des pastilles de 600  $\mu$  d'épaisseur maximum pour la cellule pastille.

4) Echantillons présentant un polymorphisme assez riche afin d'étudier le comportement diélectrique lors des différents changements de phase.

5) Pour l'étude comparative des cristaux liquides de faible poids moléculaire et des polymères cristaux liquides, nous avons été amenés à choisir des cristaux liquides ayant la même structure que la chaîne latérale mésogène du polymère mésomorphe.

6) Pour l'étude comparative des polymères solides et des polymères cristaux liquides, nous avons choisi un polymère, le PMMA, dont la structure de la chaîne principale se rapproche de celle de l'une des séries étudiées.

Tous les échantillons étudiés sont regroupés sur les tableaux IV.1 à IV.3. Sur ces tableaux chaque échantillon est repéré par un numéro d'ordre suivi d'une formule structurale avec les températures de transition des diverses mésophases, et d'un code.

REMARQUES :

- Tous les polymères mésomorphes que nous présentons dans ce travail ont été synthétisés, soit au Laboratoire Central de Recherches THOMSON CSF Corbeville [1], soit au Centre de Recherches Paul Pascal de Bordeaux [2].
- Le PMEA étudié est un polymère bien connu, qui a déjà fait l'objet de nombreuses investigations dont on pourra trouver les références dans la littérature [3,4].

IV.2. PARAMETRES MESURES ET PRESENTATION DES RESULTATS

Pour chaque substance étudiée, nous relevons la permittivité en régime statique ainsi que l'évolution de cette permittivité en fonction de la fréquence, définie comme le régime dynamique.

Régime statique

L'étude est effectuée à fréquence fixe et température variable. Chaque fois que cela a été possible (échantillons peu visqueux, températures de transition inférieures à 230°C), la permittivité a été relevée dans toutes les phases et pour les deux orientations principales du directeur  $E//n$  et  $E \perp n$ . La fréquence statique  $F_s$  est choisie de la manière suivante :

1)  $F_s$  doit être très inférieure à la plus basse des fréquences caractéristiques des différents mécanismes de relaxation.

2)  $F_s$  doit être suffisamment élevée pour éviter l'influence de la conductivité de l'échantillon ; à cette fréquence, les pertes mesurées sont minimales et la précision obtenue sur la permittivité diélectrique statique est la meilleure. Dans nos mesures  $F_s$  est de l'ordre de 1 KHz.

#### Régime dynamique

L'étude est faite à température fixe et fréquence variable. Le relevé de la permittivité complexe  $\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$  est effectué dans une bande contenant les fréquences caractéristiques des différents mouvements moléculaires pour les deux directions de mesure.

### IV.3. DENOMINATION, FORMULE STRUCTURALE ET TEMPERATURES DE TRANSITION DES DIVERSES MESOPHASES

Pour une plus grande commodité d'analyse, nous avons regroupé dans un fichier séparé joint au mémoire les résultats expérimentaux relatifs aux substances les plus représentatives (celles précédées d'un astérisque dans les tableaux IV-1, 2 et 3) de chaque série de polyacrylates et de polysiloxanes. Pour chacune de ces substances nous précisons :

- 1) la formule structurale étendue et le code
- 2) l'origine de synthèse
- 3) la liste des résultats expérimentaux présentés (régimes statique et dynamique).

n° substance Code Origine	Dénomination, formule structurale et températures de transition des diverses mésophases (°C)	Remarques
1 PMEA POLYSCIENCES	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \sim \text{C} - \text{C} \sim \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C} \\ \quad \quad   \\ \quad \quad \text{O} \quad \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3 \end{array} \right]_x$ <p style="text-align: right;">G- 20 - I</p>	Pas mésomorphe Fiche N°1 ★
<b>POLYACRYLATES</b>		
2 SSP2F1 Thomson CSF	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2 - \text{CH)}_x \\   \\ \text{COO} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \end{array}$ <p style="text-align: right;">G - 84 - ordre N - 113.5 - I</p>	Substance très visqueuse Non orienté
3 PLBP24 Thomson CSF	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2 - \text{CH)}_x \\   \\ \text{COO} - (\text{CH}_2)_3 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \end{array}$ <p style="text-align: right;">G - 54 - ? 60 - SA<sub>d</sub> - 82 - I</p>	Non orienté
4 PLBP25 Thomson CSF	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2 - \text{CH)}_x \\   \\ \text{COO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \end{array}$ <p style="text-align: right;">G - 42 N - 110 - I</p>	
5 PLBP14 Thomson CSF	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2 - \text{CH)}_x \\   \\ \text{COO} - (\text{CH}_2)_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \end{array}$ <p style="text-align: right;">G - 44.7N - 87.4 - 124.3 I G - 35 - ? 75.3 - SA<sub>d</sub> - 120 - N - 124.4 - I</p>	
6 PLBP12 Thomson CSF	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2 - \text{CH)}_x \\   \\ \text{COO} - (\text{CH}_2)_6 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \end{array}$ <p style="text-align: right;">G - 32 N<sub>re</sub> - 80 SA<sub>d</sub> - 124.5 N - 132-I</p>	Fiche N°2 ★



TABLEAU IV-1 : Polymère solide et série de Polyacrylates [1]

n° substance Code Origine	Dénomination, formule structurale et températures de transition des diverses mésophases (°C)	Remarques
7 PLBP10 Thomson CSF	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2 - \text{CH})_x \\   \\ \text{COO} - (\text{CH}_2)_5 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \end{array}$ <p>G - 30 - N 115 - I</p>	Fiche N°3 ★
8 PLBP27 Thomson CSF	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2 - \text{CH})_x \\   \\ \text{COO} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \end{array}$ <p>G - 66 - N - 101 - I</p>	Substance très visqueuse Non orienté
9 PLBP28 Thomson CSF	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2 - \text{CH})_x \\   \\ \text{COO} - (\text{CH}_2)_6 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{F}) - \text{CN} \end{array}$ <p>G - 17 - N - 69.5 - I</p>	Fiche N°4 ★
10 PLBP29 Thomson CSF	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2 - \text{CH})_x \\   \\ \text{COO} - (\text{CH}_2)_6 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \end{array}$ <p>G - 22.5 - N - 106 - I</p>	Fiche N°5 ★
11 PLBP30 Thomson CSF	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2 - \text{CH})_x \\   \\ \text{COO} - (\text{CH}_2)_6 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3 \end{array}$ <p>G - 17.5 - S<sub>A</sub> - 82 - N - 100 - I</p>	Fiche N°6 ★



TABLEAU IV-1 (suite)

n° substance Code Origine	Dénomination, formule structurale et températures de transition des diverses mésophases	Remarques
<u>COPOLYMERES</u>		
12 RGP4 Thomson CSF	$\begin{matrix} \text{-(CH}_2\text{ - CH)}_{0.4}\text{-} & \text{-(CH}_2\text{ - CH)}_{0.6} \\ \text{X - CN} & \text{X - OCH}_3 \end{matrix}$ $\text{X = COO - (CH}_2\text{)}_6\text{ - O - } \langle \text{O} \rangle \text{ - COO}$ <p>G - 18.6 - N - 104 - I</p>	
13 PLBP16 Thomson CSF	$\begin{matrix} \text{-(CH}_2\text{ - CH)}_{0.99}\text{-} & \text{-(CH}_2\text{ - CH)}_{0.01} \\ \text{X - CN} & \text{Y - NO}_2 \end{matrix}$ $\text{X = COO - (CH}_2\text{)}_5\text{ - O - } \langle \text{O} \rangle \text{ - } \langle \text{O} \rangle \text{ -}$ $\text{Y = COO - (CH}_2\text{)}_2\text{ - N - } \langle \text{O} \rangle \text{ - CH = CH - } \langle \text{O} \rangle \text{-}$ $\begin{matrix}   \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ <p>G - 47.6 - M<sub>1</sub> - 83.5 - M<sub>2</sub> - 94 - I</p>	Non orienté
14 PLBP26 Thomson CSF	$\begin{matrix} \text{-(CH}_2\text{ - CH)} & \text{-(CH}_2\text{ - CH)} \\   &   \\ \text{X 0.576} & \text{Y 0.424} \end{matrix}$ $\text{X = COO - (CH}_2\text{)}_6\text{ - O - } \langle \text{O} \rangle \text{ - COO - } \langle \text{O} \rangle \text{ - CN}$ $\text{Y = COO - (CH}_2\text{)}_6\text{ - O - } \langle \text{O} \rangle \text{ - N = N - } \langle \text{O} \rangle \text{ - CN}$ <p>G - 33 - N - 127 - I</p>	



TABLEAU IV.2 : Etude de copolymères

n° substance Code Origine	Dénomination, formule structurale et températures de transition des diverses mésophases	Remarques
<u>POLYSILOXANES</u>		
15 PLBP20 Thomson CSF	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} \\   \\ (\text{CH}_2)_2 - \text{COO} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \end{array} \right)_x$ <p style="text-align: center;">G - 75.6 - M - 98.5 - I</p>	Non orienté
16 PLBP23 Thomson CSF	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} \\   \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \end{array} \right)_x$ <p style="text-align: center;">G - 17.5 - M - 87.5 - I</p>	Non orienté
17 P4,1 CRPP	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} \\   \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3 \end{array} \right)_x$ <p style="text-align: center;">G - 7 - S<sub>A</sub> - 74 - N - 104 - I</p>	Fiche N°7 ★
18 P4, Méthyl CRPP	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} \\   \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3 \end{array} \right)_x$ <p style="text-align: center;">G - N - 59.5 - I</p>	Fiche N°8 ★
19 P4,8 CRPP	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} \\   \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_8\text{H}_{17} \end{array} \right)_x$ <p style="text-align: center;">G - S<sub>B</sub> - 55 - S<sub>A</sub> - 133 - I</p>	Orientation partielle à 70%

TABLEAU IV-3 : Polysiloxanes [2]



n° substance Code Origine	Dénomination, formule structurale et températures de transition des diverses mésophases (°C)	Remarques
20 P4,3 CRPP	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(Si-O)}_x \\   \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array}$ <p>G - 60 - S<sub>A</sub> - 115 - N - 122 - I</p>	
21 P4,CN CRPP	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(Si-O)}_x \\   \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \end{array}$ <p>G - 72 - S<sub>A</sub> - 166 - I</p>	Très peu de substance  Non orienté
22 P4,NO <sub>2</sub> CRPP	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(Si-O)}_x \\   \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2 \end{array}$ <p>G - ? - S<sub>A</sub> - 165 - I</p>	★  Non orienté  Fiche N°9

Légende :

- I = isotrope
- N = nématique
- N<sub>re</sub> = nématique rentrant
- S<sub>A</sub> = smectique A
- S<sub>B</sub> = smectique B
- G = état vitreux (Glassy State)
- M = mésomorphe
- ★ = fiches développées



TABLEAU IV-3 : Série de polysiloxanes (suite) et légende



## TROISIEME PARTIE:

*RESULTATS EXPERIMENTAUX ET  
INTERPRETATION*

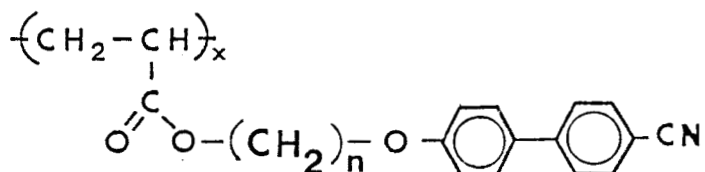
Dans cette dernière partie, nous présentons et discutons les résultats obtenus par l'étude diélectrique à large bande de fréquences sur les séries d'échantillons que nous venons de présenter.

Compte tenu de la double appartenance des polymères cristaux liquides, les modèles théoriques relatifs à la dynamique moléculaire dans les polymères solides et dans les cristaux liquides de faible poids moléculaire sont pris en compte. L'identification expérimentale des mécanismes de relaxation mis en jeu est faite par l'analyse des influences des divers paramètres moléculaires tels que l'espaceur, les groupements centraux et terminaux, sur les temps caractéristiques de la dynamique moléculaire. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans un fichier joint à ce mémoire (Figures F-1 à F-49).



## CHAPITRE V

ETUDE DU COMPORTEMENT DIELECTRIQUE  
EN FONCTION DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE

V.1. INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE L'ESPACEUR (n = 2 à 6)

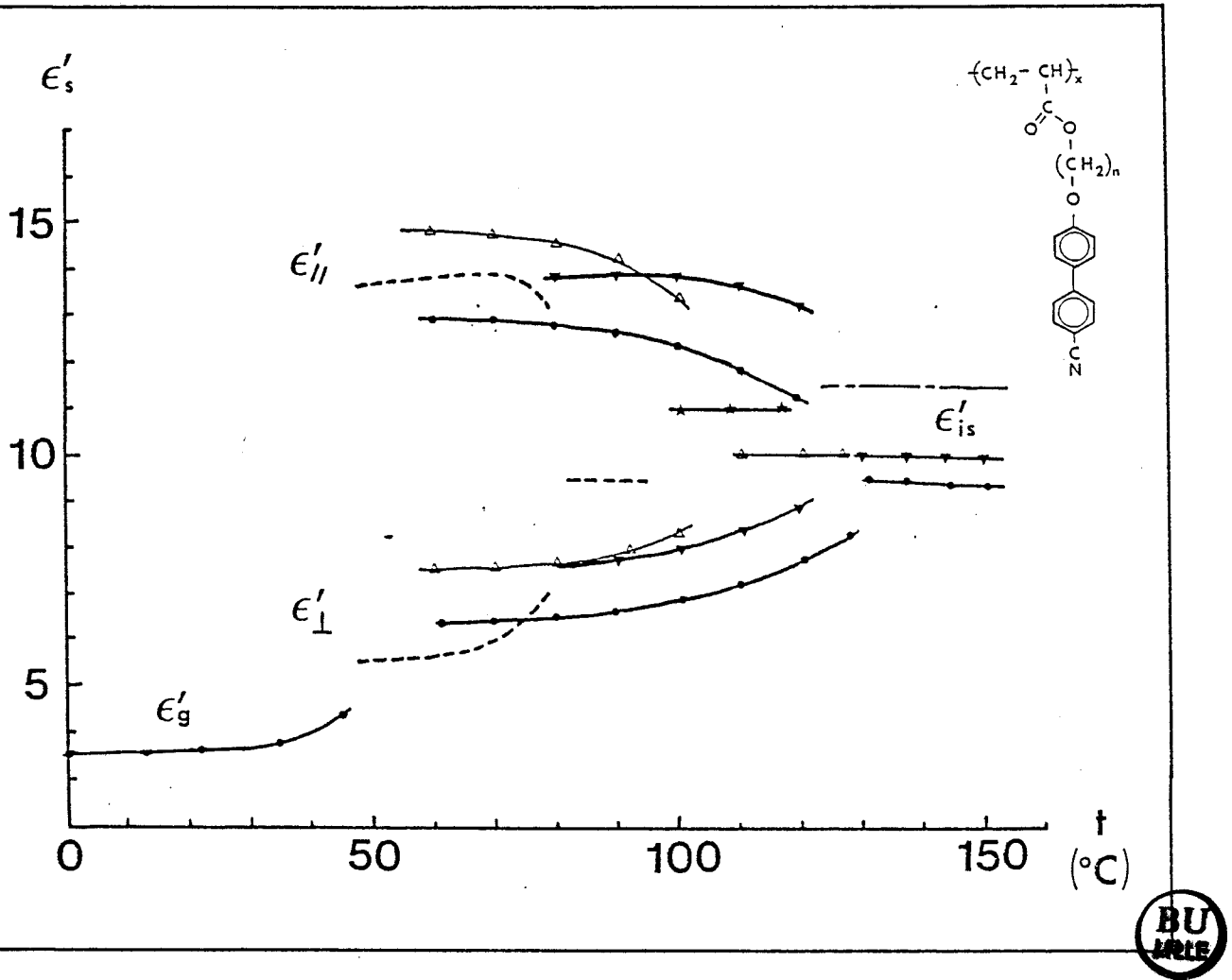


STATIQUE

Les variations des permittivités statiques en fonction de la température pour la série de polyacrylates où la longueur de l'espaceur varie de n = 2 à n = 6 (échantillons n° 2 à 6) sont indiquées sur la figure V-1. [1-3]. Il convient de rappeler que les données en phases mésomorphes ne sont reportées que pour n ≥ 4, car pour des espaceurs plus courts, les échantillons sont extrêmement visqueux, et par conséquent, très difficiles à orienter. Sur cette même figure, nous reportons en traits discontinus les variations du cristal liquide de faible poids moléculaire ayant la même structure que la chaîne mésogène pendante du polymère (c'est à dire C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O  -  -CN).

Pour toutes ces substances, l'anisotropie statique est fortement positive ( $\Delta\epsilon' = \epsilon'_{//} - \epsilon'_{\perp} \sim 7$ ). Ceci est lié à la présence du groupement terminal fortement polaire CN. Le moment dipolaire apparent de la molécule est très inférieur au moment dipolaire effectif de la molécule isolée et par conséquent le facteur de corrélation de KIRKWOOD-FROHLICH g [4] est très petit devant 1. Ceci peut être expliqué par une orientation anti-parallèle des chaînes pendantes voisines. Ce comportement, également observé dans le cas des CL [5], conduit à une augmentation de la permittivité  $\epsilon'_{\perp}$  ( $\epsilon'_{\perp}(n)$ ) quand la température augmente. Ce résultat a été confirmé par une étude aux rayons X [6].

A la transition vitreuse les permittivités statiques chutent brutalement et vers  $-170^{\circ}\text{C}$  elles ne varient presque plus avec la fréquence, ce qui laisse supposer que tous les mouvements sont pratiquement bloqués dans cette bande de fréquences. Dans ce cas nous trouvons des permittivités égales à 2,8 (à  $-170^{\circ}\text{C}$ ).



**FIGURE V-1 : Série de polyacrylates**  
 $n = 2$  (—·—) ;  $n = 3$  (★) ;  $n = 4$  (△)  
 $n = 5$  (▲) ;  $n = 6$  (•) ; CL (---)

DYNAMIQUE

Phase isotrope

Les spectres diélectriques dans cette phase ont pu être relevés pour tous les échantillons de la série. Les figures V-2 donnent les principales courbes caractéristiques  $\epsilon'(F)$ ,  $\epsilon''(F)$  et  $\epsilon''(\epsilon')$  pour le PLBP12 ( $n = 6$ ). Comme prévu par le modèle de NRS (Cf. Chapitre II), on y observe un mécanisme pratiquement de type DEBYE à basses fréquences qui devient distribué à hautes fréquences. Les fréquences critiques ( $F_c$ ) liés à ce domaine correspondent au passage de  $\epsilon''$  par un maximum, et l'énergie d'activation du mécanisme de réorientation dipolaire ( $W$ ) est déterminée à partir des variations de  $\text{Log}(F_c)$  en fonction de l'inverse de la température absolue ( $T^{-1}$ ), en supposant une loi de type Arrhenius :

$$F_c = F_0 \exp(-W/kT) \quad (1)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann.

Sur les figures V-3 et V-4 sont indiquées les variations de  $F_c$  ( $T/T_{NI} = 1,1$ ) ainsi que celles de  $W$  en fonction de la longueur de l'espaceur ( $n$ ). On peut remarquer que  $F_c$  croît et  $W$  décroît quand  $n$  augmente, ce qui est en bon accord avec une plus grande mobilité de la chaîne latérale.

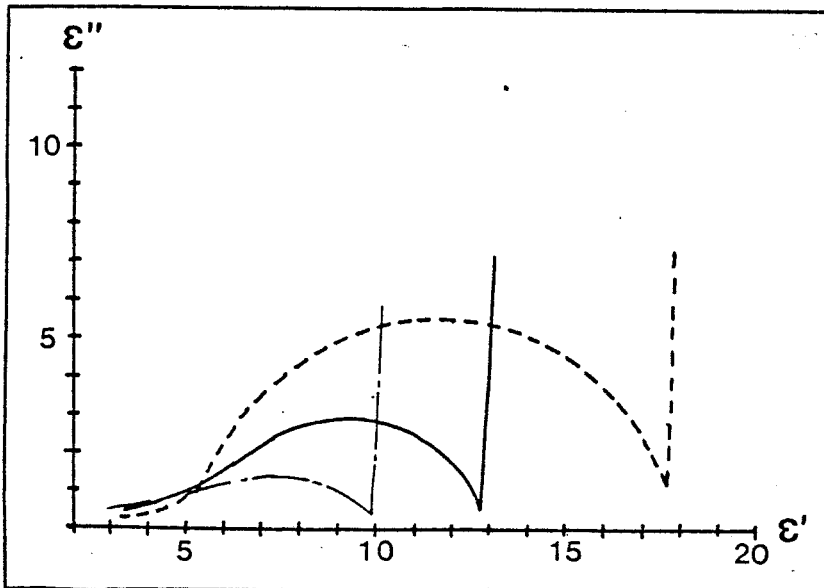
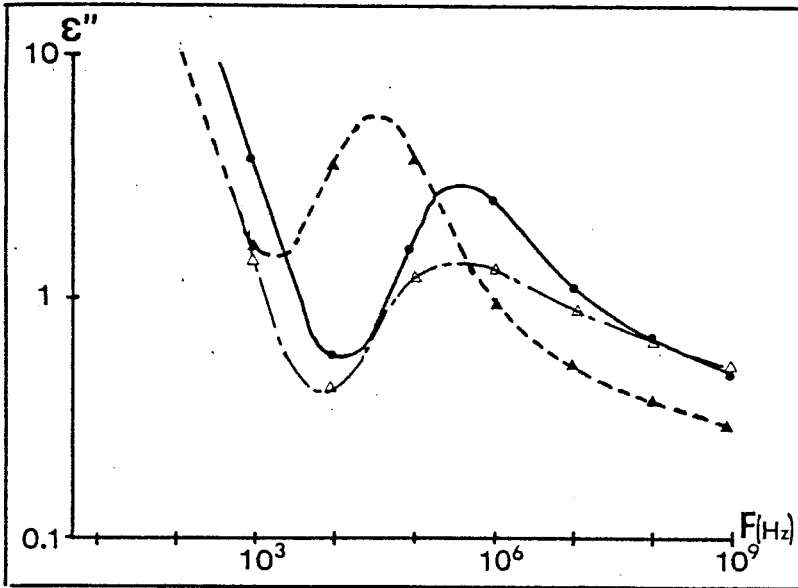
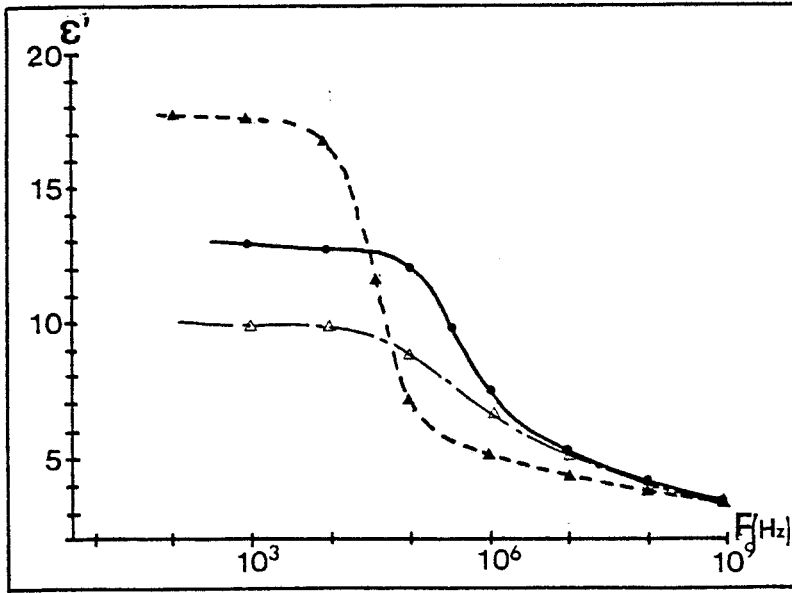


FIGURE V.2 : PLBP12  
phase isotrope 135°C (•)  
phase smectique  $A_d$ ,  $E//n$ , 120°C (▲)  
phase smectique  $A_d$ ,  $E \perp n$ , 120°C (△)

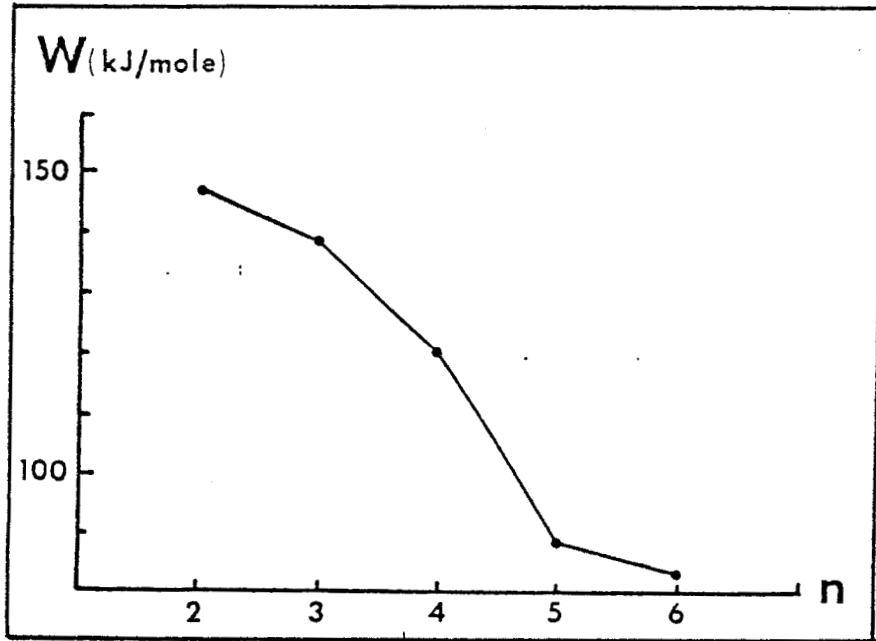


FIGURE V-3 : Série de polyacrylates ; phase isotrope ;  
 $T/T_{NI} = 1,1$  ; courbe  $W = f(n)$

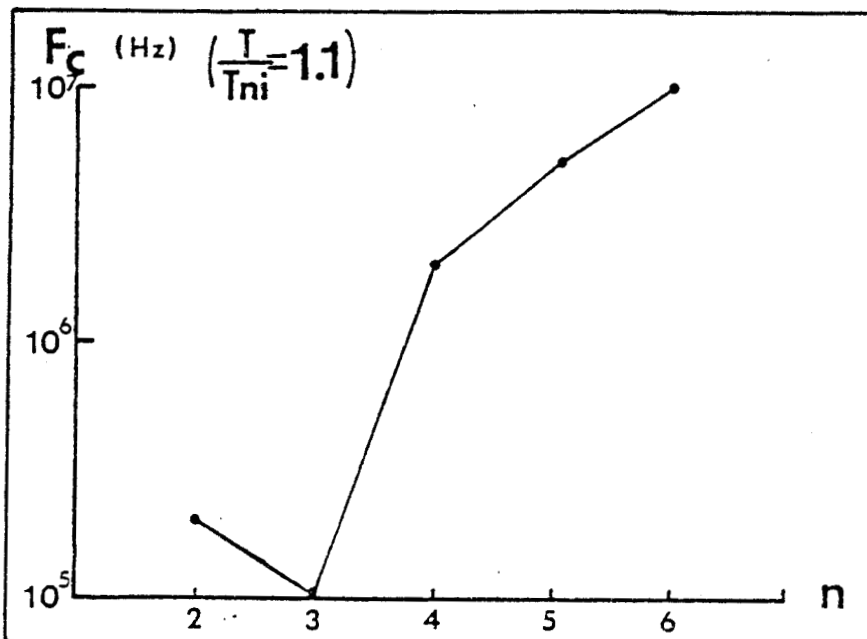


FIGURE V-4 : Série de polyacrylates ; phase isotrope ;  
 $T/T_{NI} = 1,1$  ; Courbe  $F_c = f(n)$



Phases mésomorphes

Direction E//n

Quand le champ électrique est parallèle au directeur, les diagrammes de Cole et Cole montrent des domaines de type Debye, très légèrement distribués en hautes fréquences (voir figure V-2). Un tel comportement est généralement observé dans le cas des CL [5,7,8], caractérisant un mouvement moléculaire unique qui peut être attribué au mécanisme de réorientation de la molécule autour de son axe transversal. Dans le cas des polymères mésomorphes à chaînes latérales un tel mouvement est inconcevable à cause de l'existence de l'espaceur. Ici le mécanisme de relaxation est attribué à la rotation (ou au repliement) du groupement latéral autour de la chaîne principale [3,9,11].

Remarque :

Une phase nématique rentrante (Nre) a été récemment mise en évidence dans le PLBP12 [6], ce qui nous a conduit à effectuer des mesures tous les 0,5°C autour de la transition N-S<sub>A</sub> et à étudier les mécanismes de relaxation présents dans la phase Nre. Les données de la figure V-5 nous permettent de calculer les énergies d'activation (voir table V-1). On peut en déduire les relations suivantes :

$$F_c (\text{PCL}) \sim \frac{1}{10^3} F_c (\text{CL})$$

$$W (\text{PCL}) \sim 2 W (\text{CL})$$

$$W_{\text{Nre}} > W_{\text{N}} > W_{\text{Sad}}$$

Ces dernières inégalités ont déjà été obtenues pour des cristaux liquides de faible poids moléculaire [12].

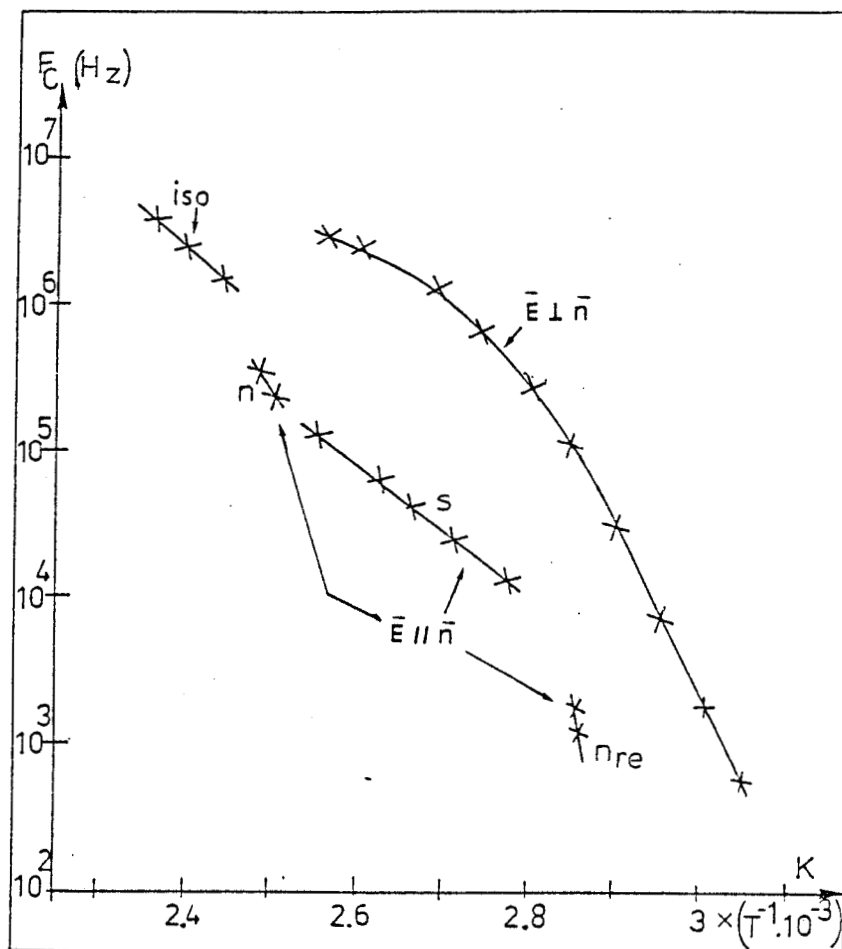


FIGURE V.5. : Courbe  $F_c = f(1/T)$  pour le PLBP12



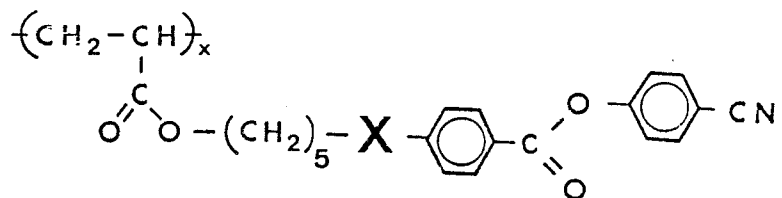
SEQUENCE DE PHASE		Nre	SAd	N	I
CODE DE LA SUBSTANCE	ESPACEUR n	ENERGIES (KJ/mol)			
SSP2F1	2	-	-	-	147
PLBP24	3	-	-	-	137
PLBP25	4	-	-	177	120
PLBP14	5	-	-	131	88
PLBP12	6	241	125	192	82
CL	-	-	48	73	-

TABLEAU V.1 : Energies d'activation des divers mécanismes de relaxation

Direction E  $\perp$  n

Quand le champ électrique est perpendiculaire au directeur, on observe un domaine fortement distribué (voir figure V-2) qu'on peut attribuer à l'existence de plusieurs mécanismes de relaxation [8], tels que la libration des groupements CN et les rotations intramoléculaires. En effet, les diagrammes de Cole et Cole rappellent ceux qu'on observe pour les CL correspondants, où les fréquences critiques sont trois ordres de grandeur plus élevées. En fait, cette relaxation peut être expliquée différemment. Les variations de  $F_c$  du domaine distribué en fonction de  $T^{-1}$  ne vérifient pas la loi d'Arrhénius (voir figure V-5). Le prolongement de cette courbe vers les basses fréquences coupe l'axe des abscisses à  $T_g^{-1}$ . Il a été montré [10] que la transition vitreuse est fortement affectée par les interactions entre les groupements mésogènes et que ce type de courbe non Arrhénien caractérise le mécanisme dynamique vitreux représenté par la relaxation  $\alpha$ . Le moment dipolaire attaché à la chaîne principale est la cause de cette relaxation [10]. L'amplitude de ce mécanisme est relativement faible ( $\epsilon''_{\max} = 0,8$ ) en comparaison avec celui de la relaxation  $\delta$  ( $\epsilon''_{\max} = 4$ ). C'est la raison pour laquelle le mécanisme  $\alpha$  est mieux observé dans cette direction (E  $\perp$  n), où le mécanisme  $\delta$  n'existe pas [3,11].

V.2. INFLUENCE DU GROUPEMENT INTERMEDIAIRE (O ou COO)



Pour étudier l'influence du groupement intermédiaire (X), le groupement O (du PLBP14) est remplacé par un groupement COO. La longueur de l'espaceur est maintenant n = 5. On obtient ainsi le polymère PLBP10 (voir fiche n°3).

STATIQUE

La figure V-6 montre les variations simultanées des permittivités statiques en fonction de la température, pour ces deux échantillons, ainsi que celles du CL correspondant (de formule structurale  $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN}$  [8]). On constate que l'anisotropie diélectrique statique est fortement positive ( $\Delta\epsilon' = \epsilon'_{//} - \epsilon'_{\perp} \sim 7$ ) et qu'il n'y a pas de variation brusque de  $\epsilon'_{//}$  ou de  $\epsilon'_{\perp}$  dans toute la gamme de températures considérée. Nous avons calculé les moments dipolaires des groupements alkyl-ester et alkyl-oxygène à partir de [13] et leurs composants dans un système d'axes parallèle et perpendiculaire à la ligne joignant le C (aromatique) et l'oxygène sont respectivement ( $\mu_l = 0,89 \text{ D}$  ;  $\mu_t = 1,68 \text{ D}$ ) et ( $\mu_l = 0,39 \text{ D}$  ;  $\mu_t = 1,22 \text{ D}$ ). On peut en conclure que le moment dipolaire induit par la présence du groupement COO ne joue pas un rôle appréciable. Le comportement diélectrique de toute la chaîne latérale est encore gouverné par le groupement terminal fortement polaire CN ( $\mu_l = 4,05 \text{ D}$ ) commun à tous les échantillons.

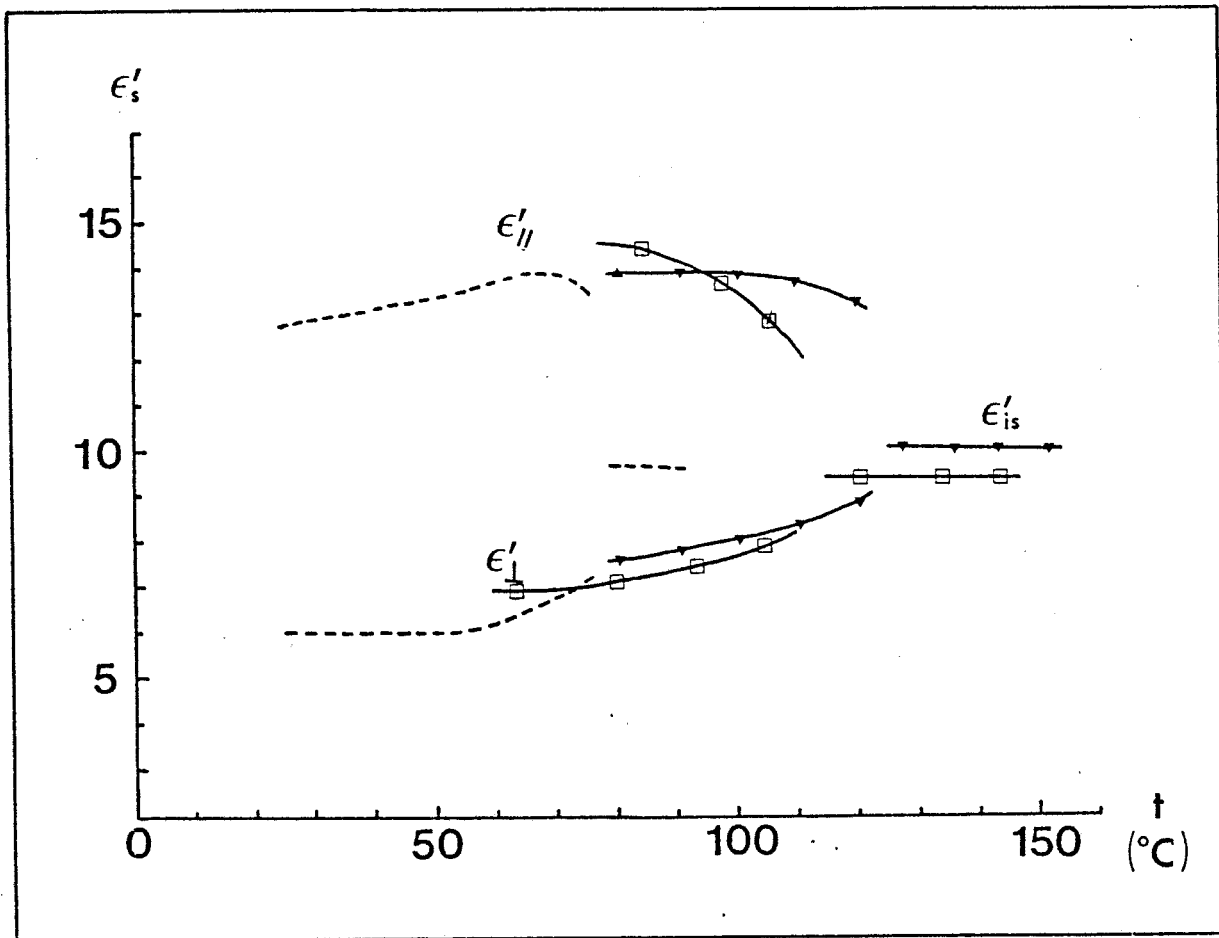


FIGURE V-6 : Régimes statiques comparés du PLBP14 (  $\blacktriangle$  ) ;  
du PLBP10 (  $\square$  ) et du CL associé ( - - - )



## DYNAMIQUE

Les courbes  $\epsilon'$  (F),  $\epsilon''$  (F) et  $\epsilon''$  ( $\epsilon'$ ) pour le PLBP10 sont indiquées sur les figures V-7. Comme dans le cas du PLBP12 et des substances de cette série, on obtient des mécanismes de relaxation de type quasi-Debye en phase isotrope.

### Direction E//n :

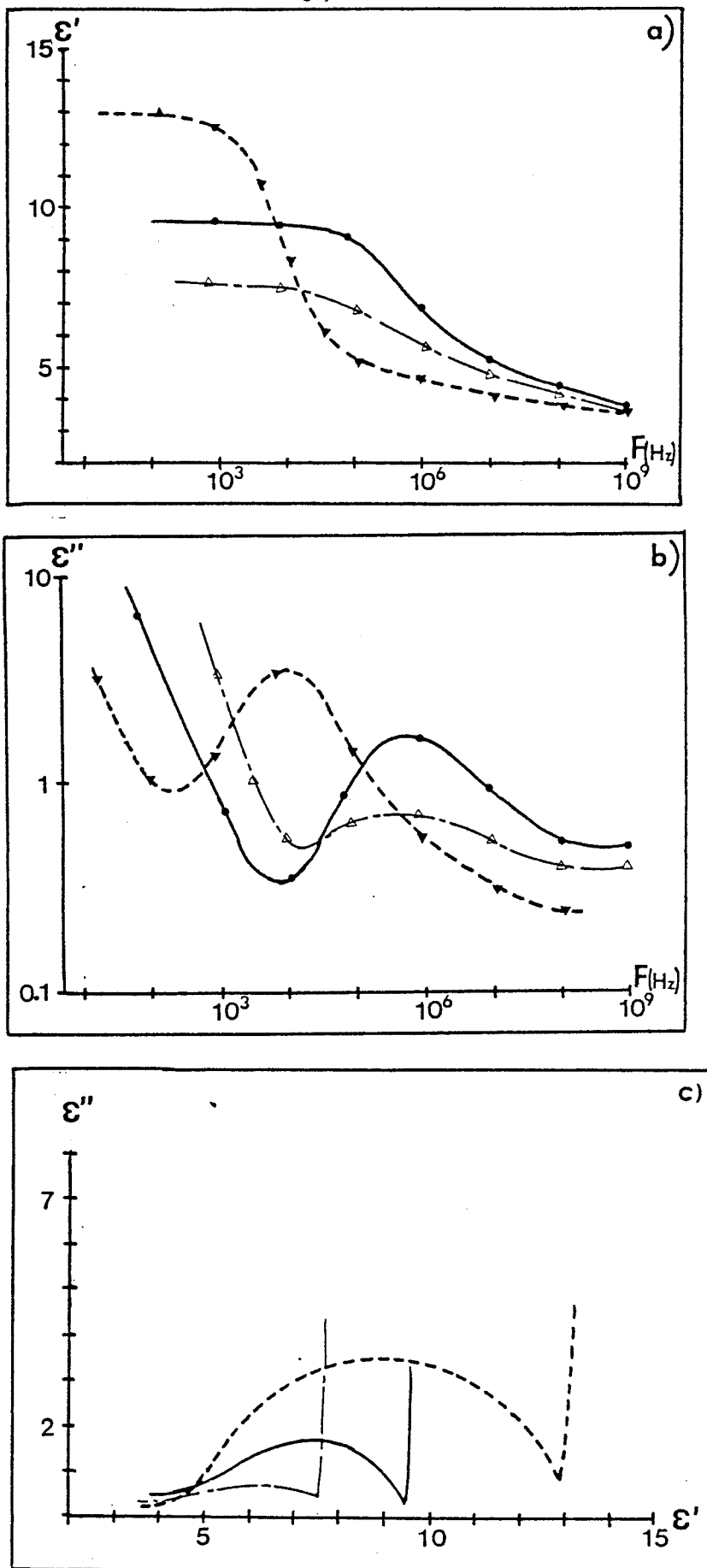
Les résultats sont semblables à ceux de la série à espaceur variable ( $n = 5$ ).

Remarque : un mécanisme de relaxation probablement lié à la relaxation  $\alpha$  devient actif à environ 40°C au-dessus de Tg. Ceci a été également observé dans la série à espaceur variable, mais avec une amplitude légèrement plus faible. Notons également qu'à cette température le mécanisme  $\delta$  n'apparaît pas sur les spectres car il est "noyé" dans la conductivité à basse fréquence.

### Direction E⊥n :

Quand le champ électrique est perpendiculaire au directeur, le mécanisme  $\alpha$  est observé (voir figure V-8). Il n'existe cependant pas de différence notable avec le polymère ( $n = 5$ ) de la série précédente.

Les énergies d'activation des divers mécanismes de relaxation présents sont respectivement 60 kJ/mole et 143 kJ/mole en phases isotrope et nématique (E//n). Celles du cristal liquide associé sont respectivement 70 kJ/mole et 46 kJ/mole en phases nématique et smectique Ad (E//n).



**FIGURE V.7** : PLBP10  
phase isotrope 129°C (●)  
phase nématique E//n, 105°C (▲)  
phase nématique E⊥n, 105°C (△)

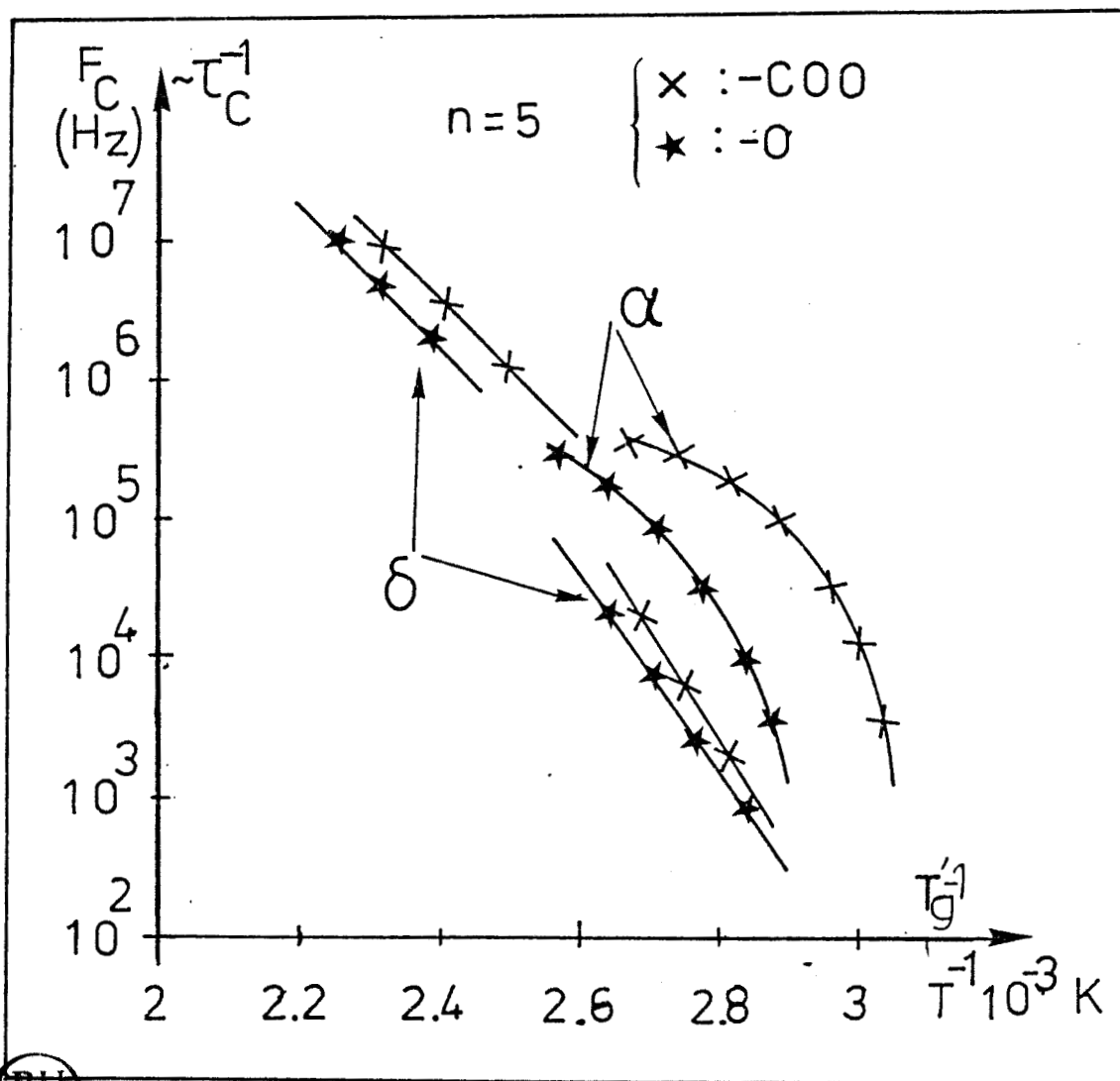
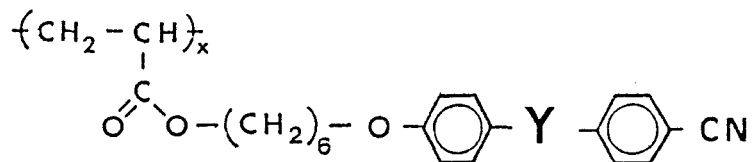


FIGURE V-8 : Courbe  $F_C = f(1/T)$  pour le PLBP10 ( X )  
et le PLBP14 ( \* )



V.3. INFLUENCE DU GROUPEMENT CENTRAL INTERPHENYL (COO)



Nous allons maintenant considérer le cas où un groupement (Y = COO) est introduit entre les deux noyaux phényl du PLBP12. On obtient ainsi le PLBP29 de la fiche n°5.

STATIQUE

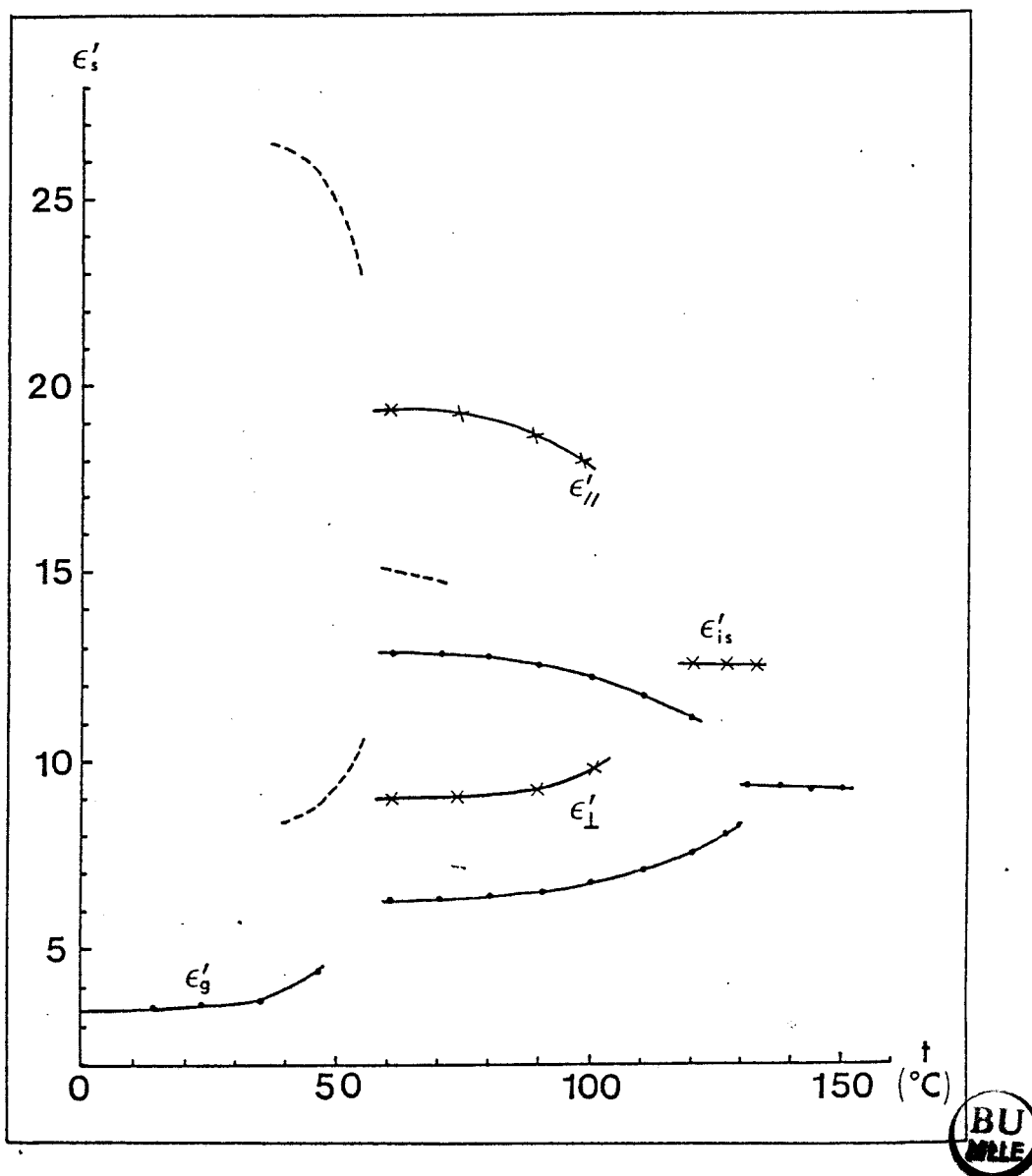
Les variations des permittivités statiques dans les deux directions de mesure, en fonction de la température sont indiquées sur la figure V-9, pour le PLBP29 et le PLBP12. L'influence du groupement COO interphényl est notoire et ne peut pas uniquement s'expliquer par l'augmentation du moment dipolaire résultant, dû à l'introduction du COO. En effet, les permittivités statiques en phase isotrope ( $\epsilon'_{is}$ ) et en phase mésomorphe ( $\epsilon'_{//}$  et  $\epsilon'_{\perp}$ ) varient assez fortement d'un polymère à l'autre. En particulier, la différence est plus nette pour les valeurs de  $\epsilon'_{//}$  [3] :

$$\epsilon'_{//} \text{ (PLBP12)} \sim 12 \quad ; \quad \epsilon'_{//} \text{ (PLBP29)} \sim 19 \quad .$$

Les valeurs des anisotropies statiques sont les suivantes :

$$\Delta\epsilon' = (\epsilon'_{//} - \epsilon'_{\perp}) \sim 7 \text{ (PLBP12)} \quad ; \quad \Delta\epsilon' = (\epsilon'_{//} - \epsilon'_{\perp}) \sim 11 \text{ (PLBP29)}$$

Les changements remarquables de  $\epsilon'_{//}$  et de  $\Delta\epsilon'$  peuvent être la conséquence d'une décorrélation anti-férrélectrique induite par le groupement ester. Ce comportement statique peut être comparé à celui des CL de même structure ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN}$  [12]) que la chaîne pendante mésogène où  $\Delta\epsilon'$  (CL) = 16. L'effet de décorrélation est dans ce cas encore plus important.



**FIGURE V-9** : Régimes statiques comparés du PLBP12 (•) ;  
du PLBP29 (X) et du CL associé (---)

DYNAMIQUE

Les courbes  $\epsilon'(F)$ ,  $\epsilon''(F)$  et  $\epsilon''(\epsilon')$  en phase isotrope et mésomorphe pour le PLBP29 sont indiquées sur les figures V-10. Ces courbes sont légèrement moins distribuées que dans le cas du PLBP12. Les valeurs des énergies d'activation sont 110 kJ/mol et 149 kJ/mol respectivement en phases isotrope et nématique ( $E//n$ ) [respectivement 46 kJ/mol et 84 kJ/mol pour le CL associé]. Les formes des domaines de dispersion rappellent celles décrites dans les cas précédents.

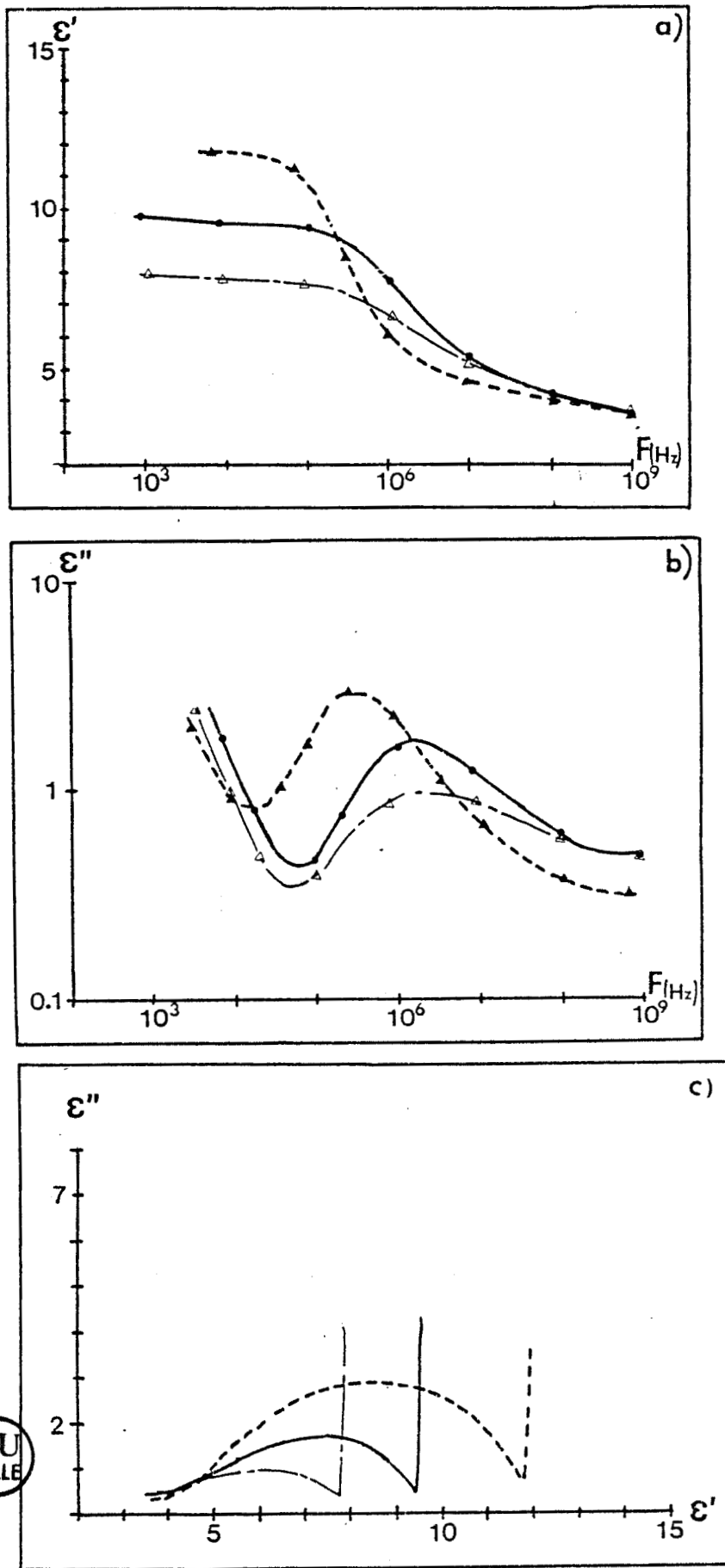
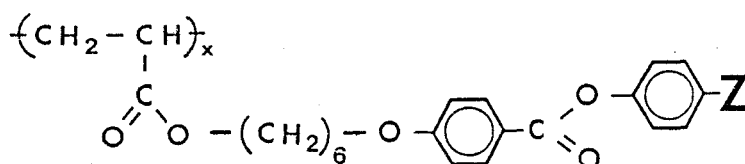


FIGURE V.10 : PLBP29

phase isotrope 115°C ( • )  
phase nématique 100°C ( ▲ )  
phase nématique 100°C ( △ )

V.4. INFLUENCE DU GROUPEMENT TERMINAL (CN (ou NO<sub>2</sub>), OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>)



Pour étudier l'influence du groupement terminal nous considérerons la série polyacrylate lorsque l'on remplace le groupement terminal CN (PLBP29) par le groupement méthoxy OCH<sub>3</sub> (PLBP30).

STATIQUE

L'influence du groupement terminal sur l'anisotropie statique est très importante [14]. Pour les substances considérées, la composante longitudinale du moment dipolaire porté par le groupement OCH<sub>3</sub> (PLBP 30) est beaucoup plus petite que celle portée par le groupement CN (PLBP29) (0,32 D au lieu de 4,05 D), alors que la composante transverse est beaucoup plus grande dans le premier cas (1,22 D au lieu de 0 D). Il en résulte une anisotropie statique négative  $\Delta\epsilon' = \epsilon'_{//} - \epsilon'_{\perp} \approx -2$  (voir figure V.11).

Remarque :

Ce résultat est également vérifié dans le cas des polysiloxanes comme le montre la figure V.12, où l'anisotropie diélectrique est sensiblement la même que celle du PLBP30. Lorsqu'un groupement méthyl très faiblement polaire est substitué au groupement CN (P<sub>4</sub>, méthyl, fiche n°8), l'anisotropie reste négative mais d'amplitude beaucoup plus faible ( $\Delta\epsilon' \sim 0,2$ ).

Il est donc évident que les valeurs de  $\Delta\epsilon'$  sont directement liées aux valeurs des composantes dipolaires des groupements terminaux.

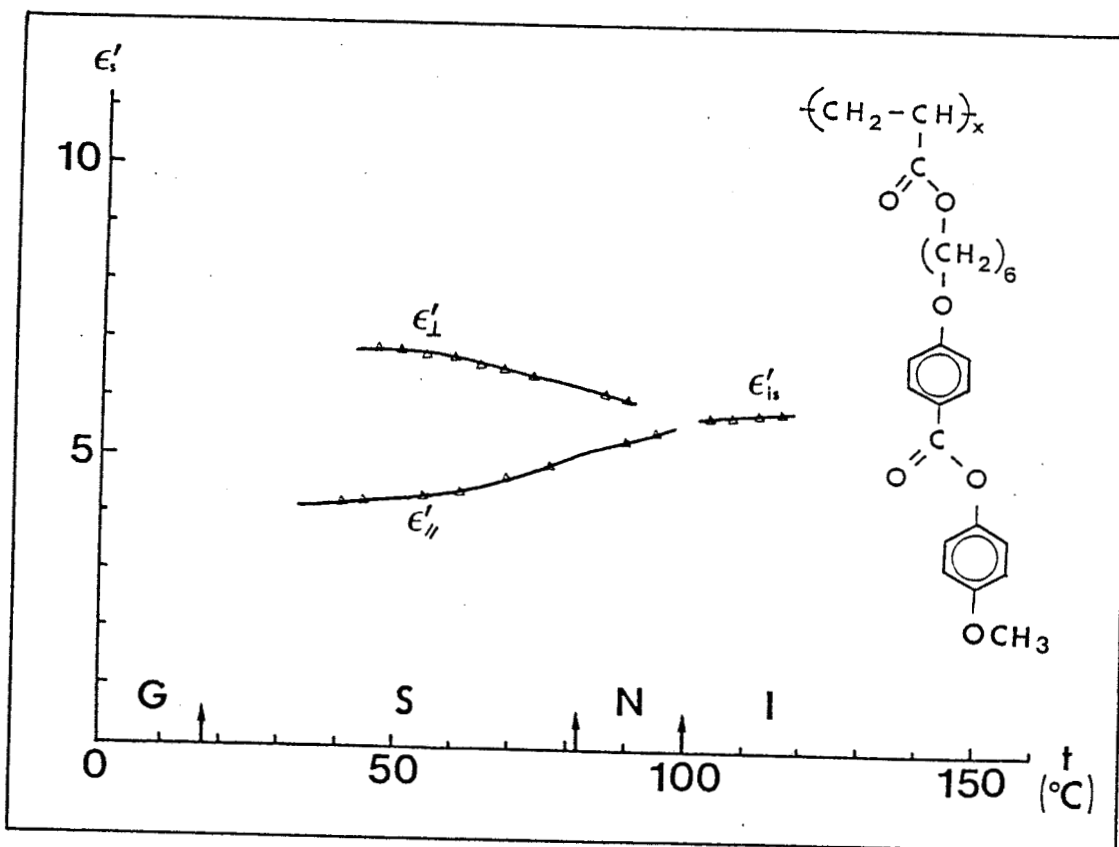


FIGURE V-11 : Régime statique du PLBP30

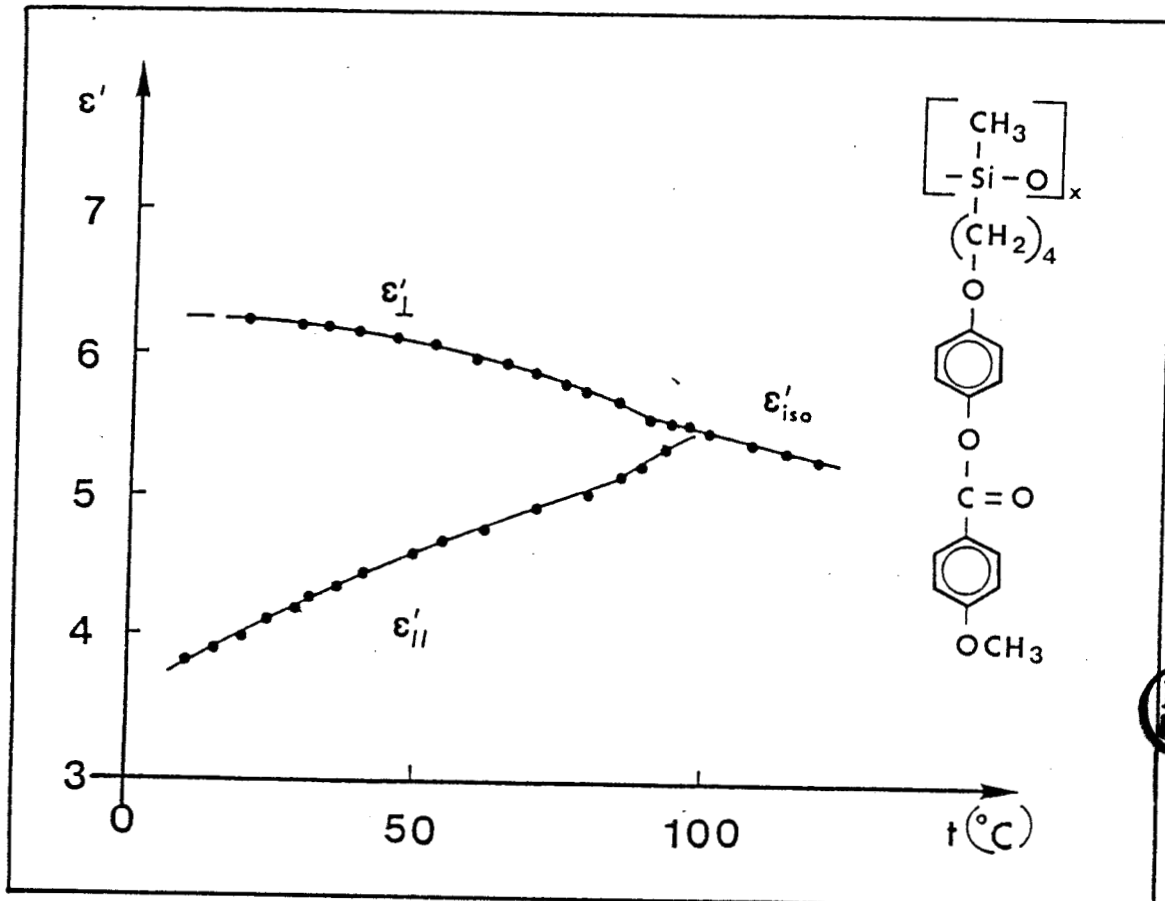


FIGURE V-12 : Régime statique du P4,1



## DYNAMIQUE

### Phase isotrope

Le régime dynamique fait apparaître une différence très nette sur le comportement diélectrique des PCL ci-dessus, dès la phase isotrope. En effet, quand le groupement terminal est fortement polaire (CN ou NO<sub>2</sub> par exemple), il existe un seul mécanisme de relaxation de type quasi-Debye en phase isotrope (voir figure V.13).

Dans le cas d'un groupement dont la composante longitudinale du moment dipolaire est faible (OCH<sub>3</sub> par exemple), on observe deux mécanismes de relaxation dipolaires très distincts, le premier centré sur le mégahertz et le second centré sur le gigahertz (voir figure V.13). Ce résultat est identique à celui obtenu avec les petites molécules [7]. Le mécanisme de relaxation haute fréquence est lié à  $\mu$  du groupement terminal OCH<sub>3</sub>, puisque la rotation est plus aisée autour de la liaison C - C (aromatique).

### Phase mésomorphe (E//n)

Quand le champ électrique est parallèle au directeur, nous observons le même mécanisme basse fréquence, qui disparaît à environ 40°C au-dessus de la transition vitreuse (voir figure V.14). Ce mécanisme est lié à la relaxation  $\delta$  identique à celle décrite précédemment. Son énergie d'activation obéit à la loi d'Arrhénius. Lors de la disparition de  $\delta$ , un nouveau mécanisme apparaît dans la zone du kilohertz. Il est lié à la transition vitreuse et la courbe  $\log(F_c) : f(1/T)$  est non Arrhénienne. C'est la relaxation  $\alpha$  précédemment décrite.

Le domaine de dispersion correspondant au mécanisme haute fréquence observé ci-dessus est fortement distribué. Il est probablement dû à différentes contributions des composantes transversales des moments dipolaires des groupements COO, OCH<sub>3</sub>, etc...

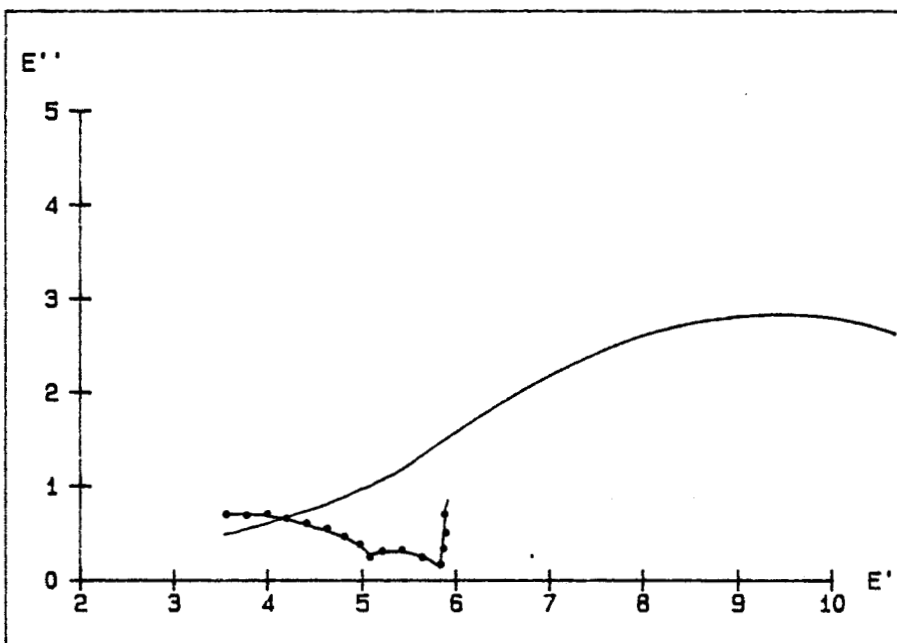
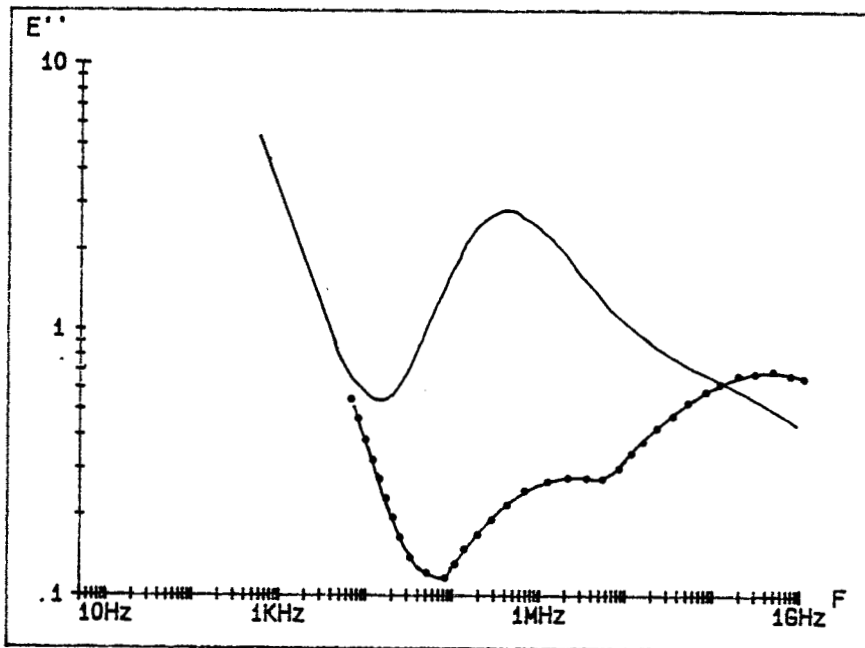
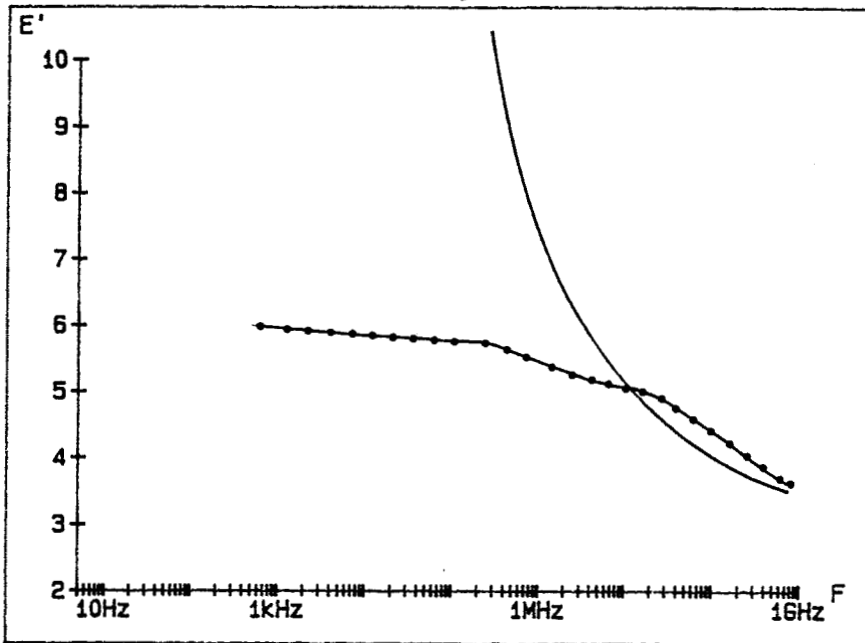


FIGURE V.13 : Phase isotrope du PLBP30 112°C (●) et du PLBP29 115°C (—)





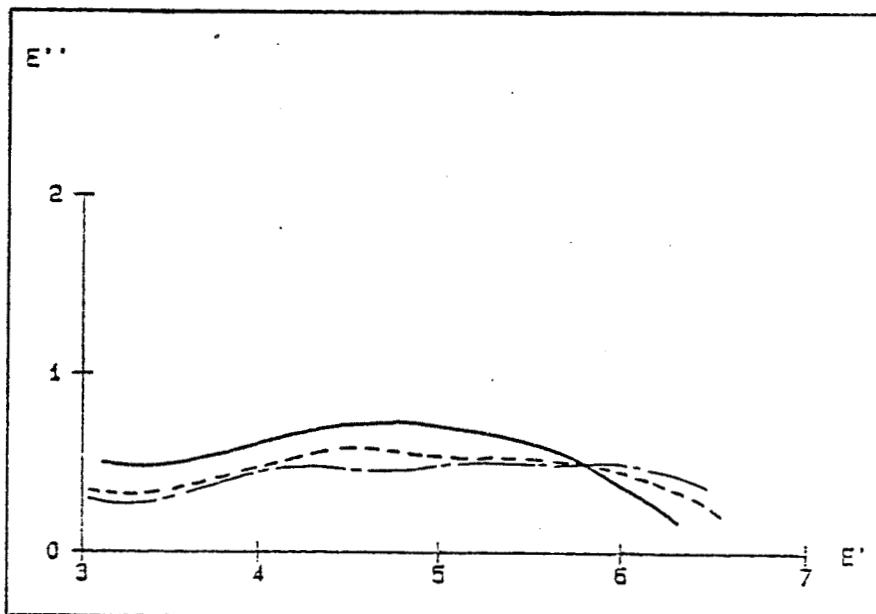
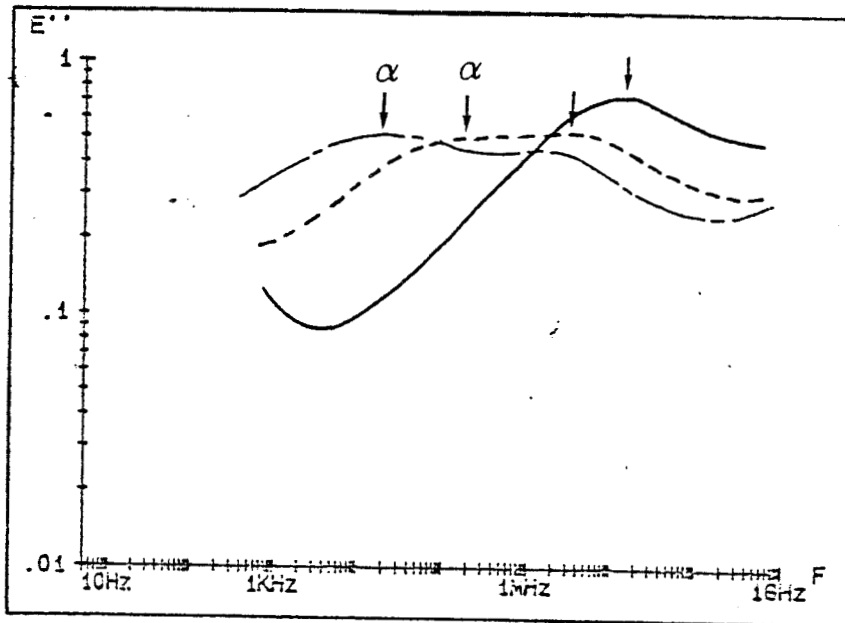
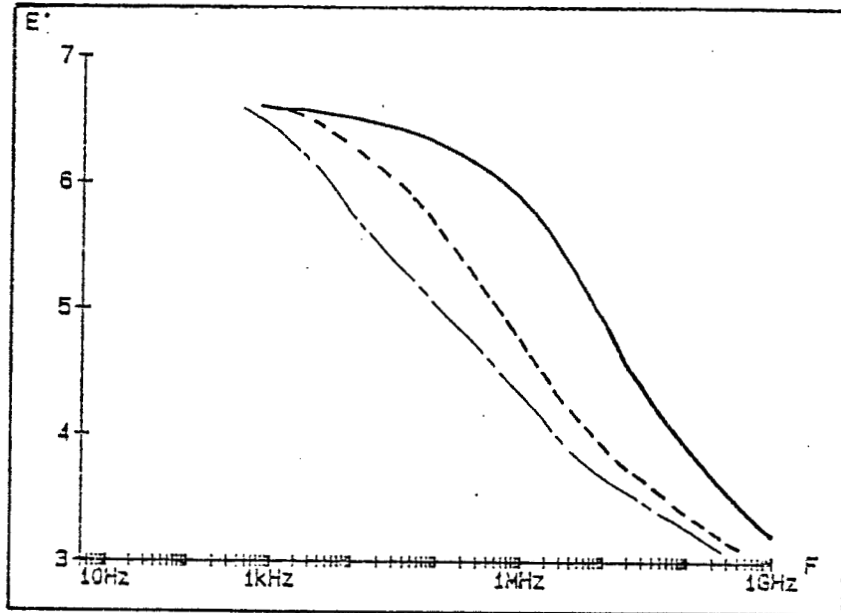
### Phase mésomorphe ( $E \perp n$ )

Quand le champ électrique est perpendiculaire au directeur, on observe un large domaine d'absorption qui se sépare en deux domaines distincts quand la température décroît (voir figure V.15). Le domaine de dispersion de plus basse fréquence est centré sur le kilohertz et coïncide en fréquences avec le domaine observé dans la direction parallèle de mesure, mais avec une amplitude plus importante. C'est sans équivoque possible la relaxation  $\alpha$ , ce qui est évident si l'on observe l'évolution de la fréquence critique de ce mécanisme en fonction de l'inverse de la température, comme indiqué sur la figure V.16.

Le domaine de dispersion de plus haute fréquence coïncide également en fréquence avec celui observé dans la direction parallèle de mesure (voir figure V.16). Or quand  $E \perp n$ , le mécanisme de plus haute fréquence met en contribution la composante  $\mu_t$  du moment dipolaire. La forme distribuée de ce domaine laisse supposer que plusieurs mécanismes sont mis en jeu (relaxations du groupement COO interphényl (relaxation  $\beta_2$  [10] et du groupement terminal OCH<sub>3</sub> (relaxation  $\beta_3$ )).

### ENERGIES D'ACTIVATION

Les énergies d'activation des divers mécanismes observés sont données dans le tableau V.2. Dans ce tableau nous donnons également les résultats obtenus avec les polysiloxanes P4,1 ; P4, CN ; et P4, méthyl qui ont des groupements terminaux respectifs OCH<sub>3</sub>, CN et CH<sub>3</sub>.



**FIGURE V.15** : PLBP30  
phase smectique ( $E \perp n$ )  
69°C (—), 47°C (---); 40°C (-.-)

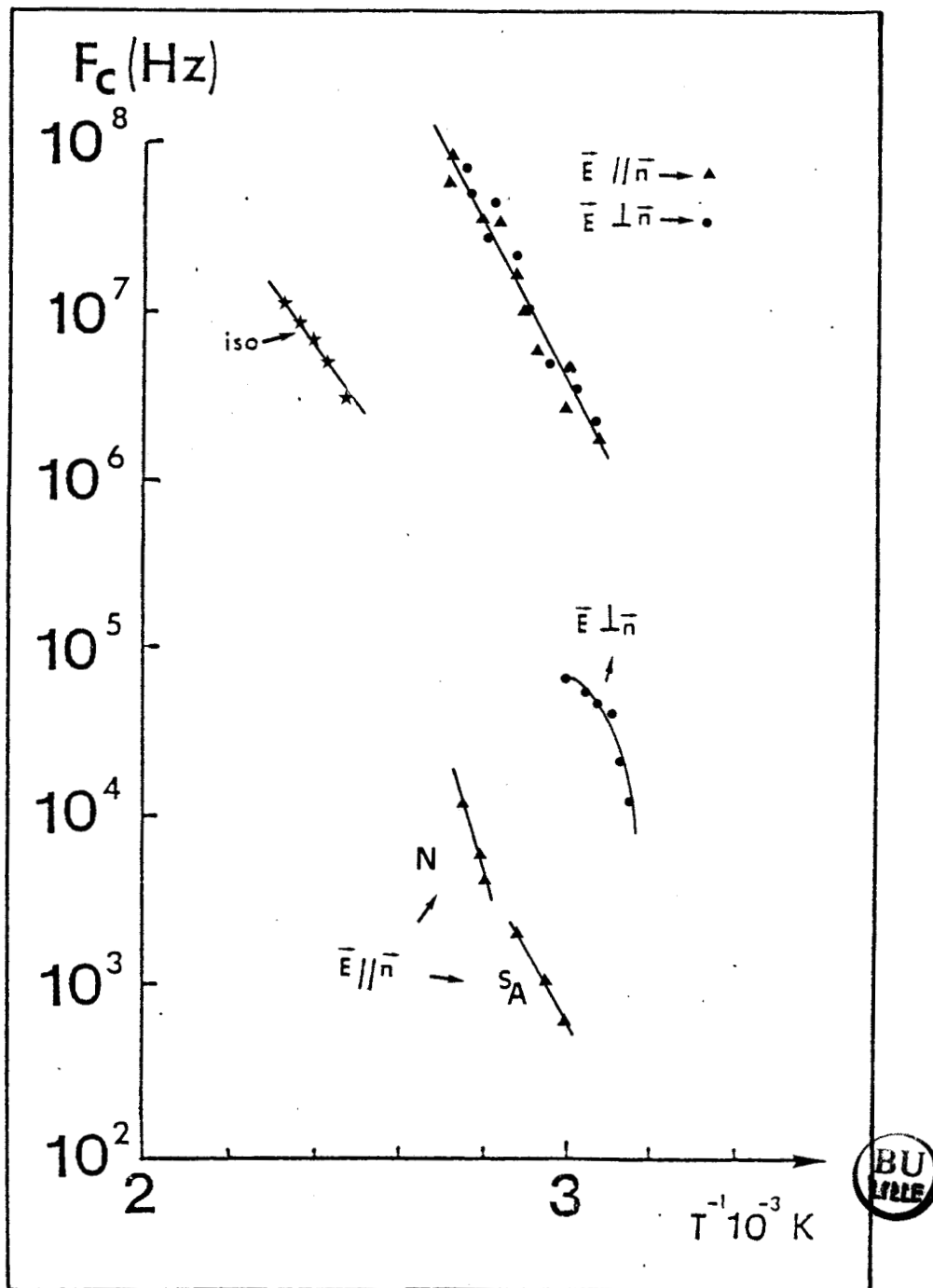


FIGURE V-16 : Courbes  $F_c = f(1/T)$  pour le PLBP30

Séquence de phases		Vitreuse	S <sub>B</sub>	S <sub>A</sub>	N	I
Code Substance	Espaceur n	Energies d'activation (KJ/mol)				
PLBP30	6			82	163	88
P4,1	4	18 8		169	110 86	47
P4,METHYL	4				50	161
P4,CN	4			127		89
M4,1					174 7	56
Remarques		BF HF			BF HF	



**TABLEAU V.2** : Energies d'activation des divers mécanismes de relaxation

Nous pouvons conclure ce paragraphe en rappelant les points suivants :

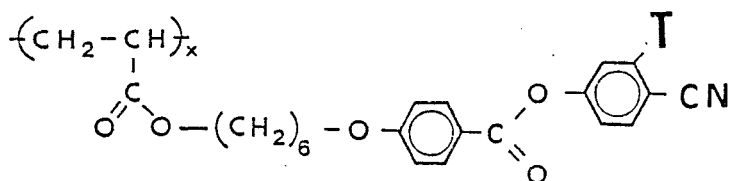
1) l'anisotropie diélectrique statique dépend très fortement de la nature du groupement terminal.

2) la relaxation  $\delta$  a une amplitude beaucoup plus faible pour un PCL possédant un groupement terminal alkoxy (OCH<sub>3</sub>) en comparaison avec un PLC ayant un groupement terminal cyano (CN), à cause de la faible valeur de  $\mu$  dans le premier cas.

3) la relaxation  $\alpha$  est mise en évidence dans les deux principales directions de mesure mais demeure néanmoins plus marquée quand le champ électrique est perpendiculaire au directeur, le mécanisme  $\delta$  n'existant plus.



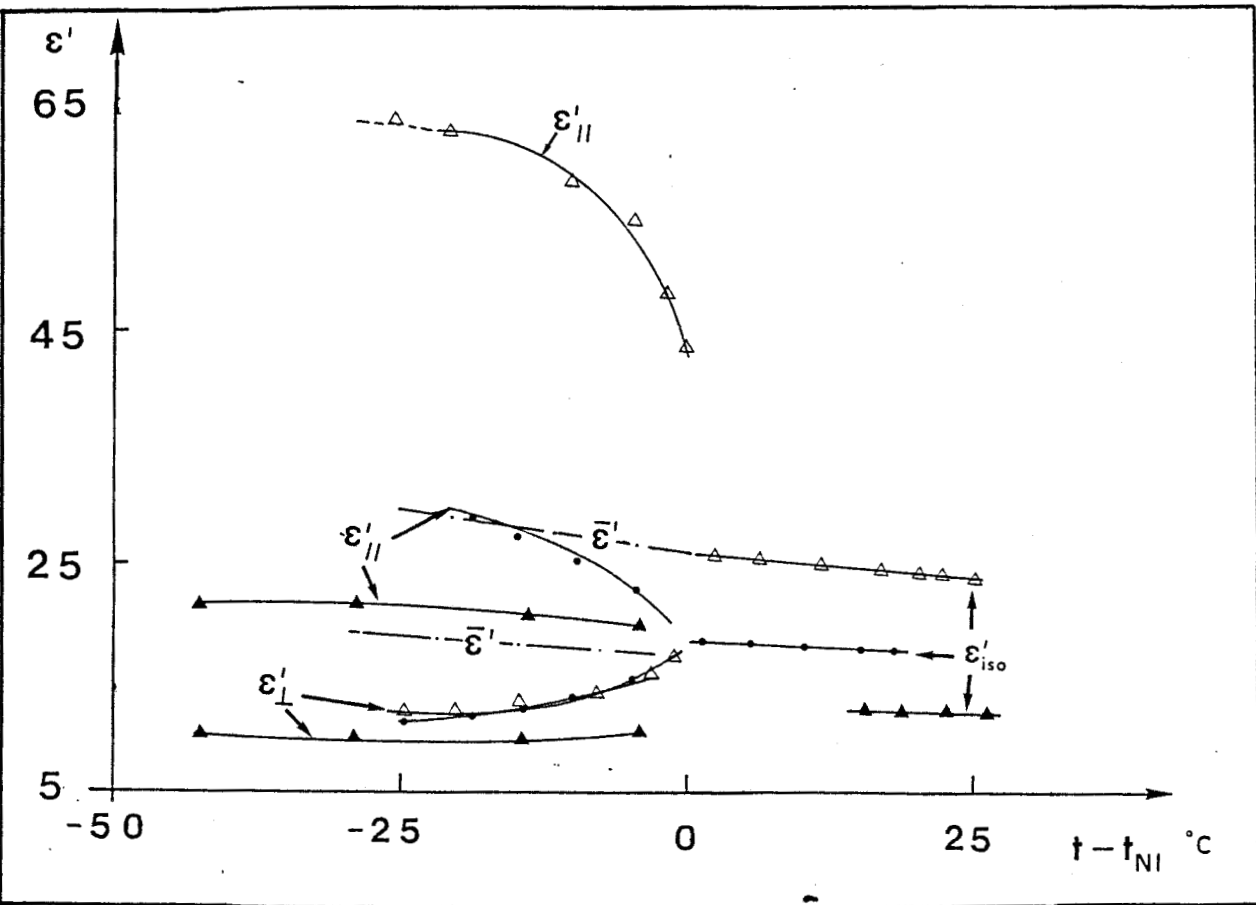
V.5. INFLUENCE DU GROUPEMENT TERMINAL LATERAL FLUORE (F)



Nous mettons ici en évidence l'effet de la substitution d'un atome H par un atome F en position méta du cycle aromatique le plus éloigné de la chaîne principale. On passe alors de l'échantillon PLBP29 à l'échantillon PLBP28. Une comparaison est également effectuée avec le cristal liquide de petites molécules associé (fiche n°4).

STATIQUE

Comme nous pouvons l'observer sur la figure V.17, la présence de l'atome de fluor accroît la décorrélation des chaînes latérales, entraînant une augmentation de l'anisotropie statique. la valeur est la plus grande que nous ayons obtenue pour un polymère cristal liquide. Néanmoins cette anisotropie est toujours plus petite que celle du CL, indiquant une décorrélation encore incomplète.



**FIGURE V.17** : Régimes statiques comparés du PLBP28 (●), du PLBP29 (▲) et du CL associé au PLBP28 [M 28 (Δ)], à  $T - T_{NI}$   
 PLBP28 :  $T_{NI} = 69,5^{\circ}\text{C}$   
 PLBP29 :  $T_{NI} = 106^{\circ}\text{C}$   
 M 28 :  $T_{NI} = 25^{\circ}\text{C}$



DYNAMIQUE

Phase isotrope

La figure V.18 donne les courbes comparées du régime dynamique, respectivement pour le cristal liquide de faible poids moléculaire et pour le polymère cristal liquide. Le CL présente une relaxation qui est pratiquement de type Debye, alors que dans le cas du PCL, on observe une distribution assez marquée en hautes fréquences suggérant une plus grande contribution de la composante perpendiculaire du moment dipolaire (lié notamment au groupement fluoré). La relaxation supplémentaire très rapide peut être liée à un mouvement à l'intérieur du groupement  $\text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN}$  [3]. Les fréquences de relaxation de ces mouvements de réorientation moléculaire des CL et des PCL en phase isotrope sont liées par la relation :

$$F_{\text{CL}} \sim F_{\text{PCL}} \cdot 10^3$$

Les amplitudes maximales de ces relations sont :

$$\epsilon''_{\text{max}}^{\text{iso}} (\text{CL}) \sim 10$$

et  $\epsilon''_{\text{max}}^{\text{iso}} (\text{PCL}) \sim 5$

Phase mésomorphe

E//n

Quand le champ électrique est parallèle au directeur, les domaines de relaxation observés en phase nématique sont de type Debye pour le cristal liquide (voir figure V.19) et beaucoup plus distribués à haute fréquence dans le cas du polymère.



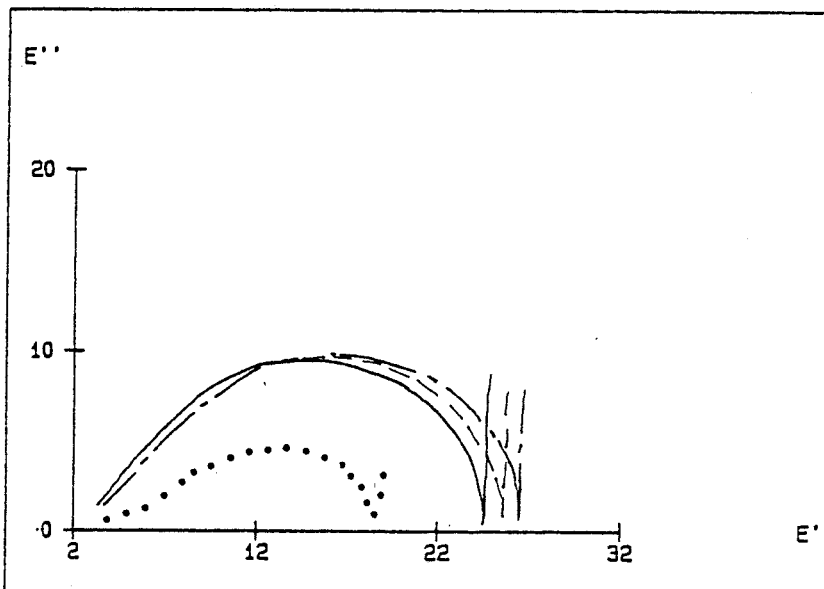
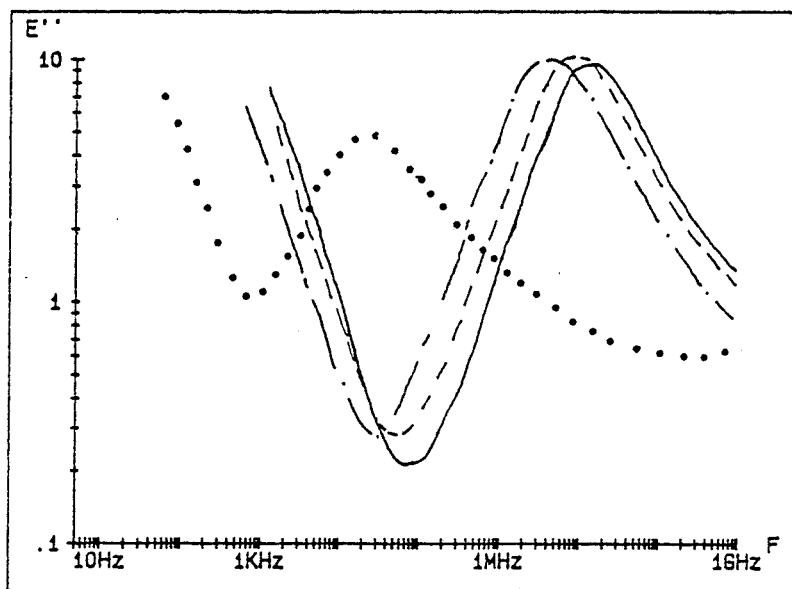
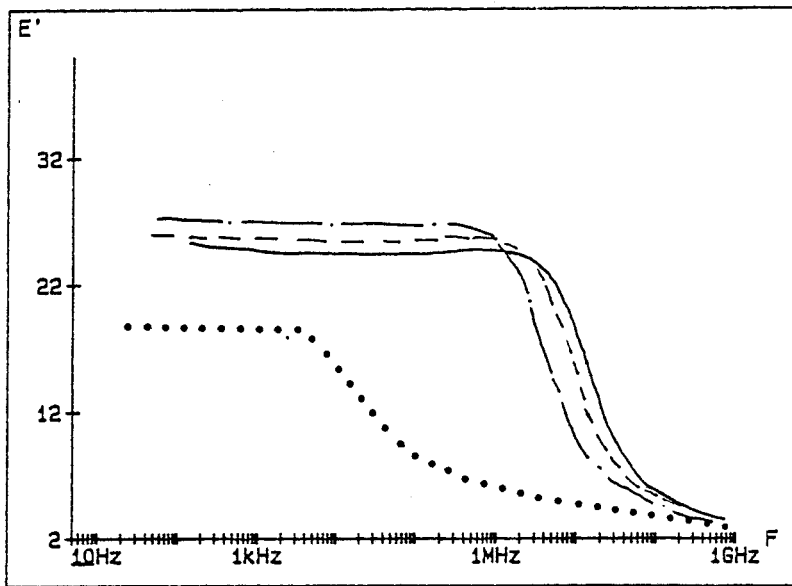


FIGURE V-18 : Régimes dynamiques comparés en phase isotrope du PLBP28 [80°C (•)] et du M28 [50°C (—); 42°C (---); 32°C (—•—)]

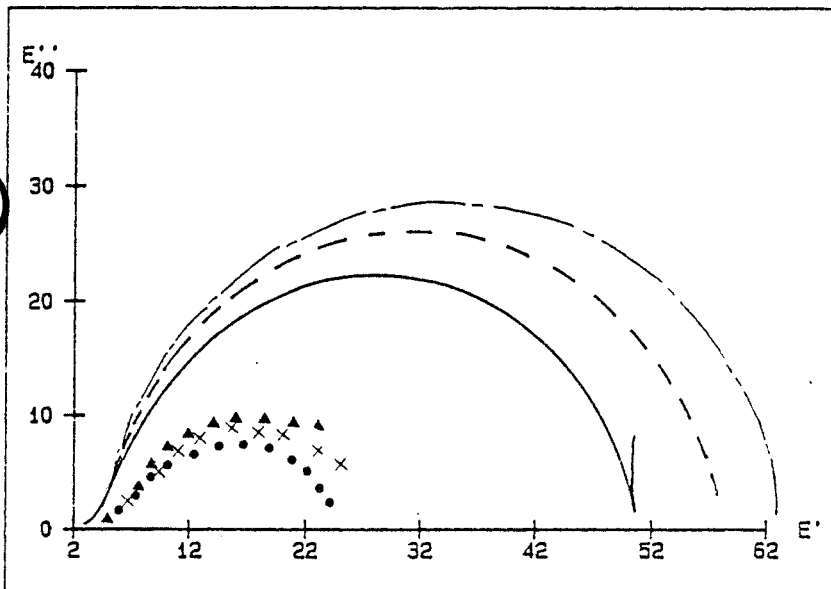
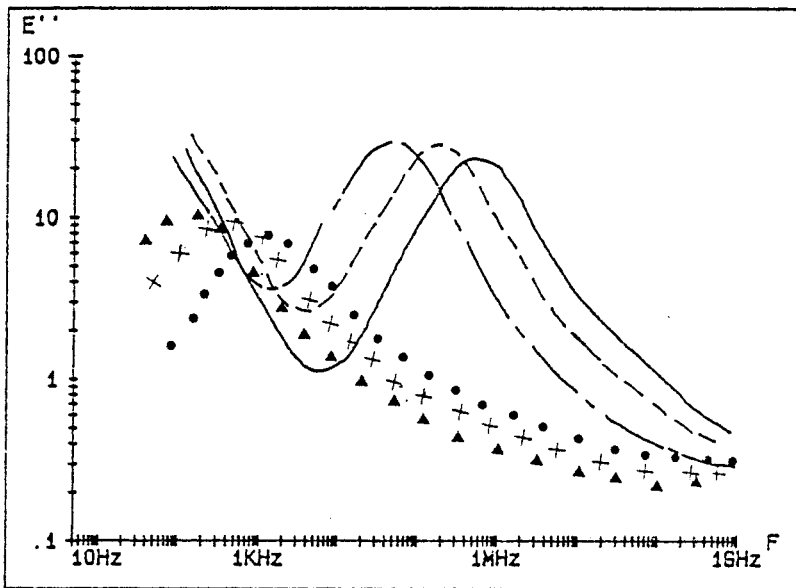
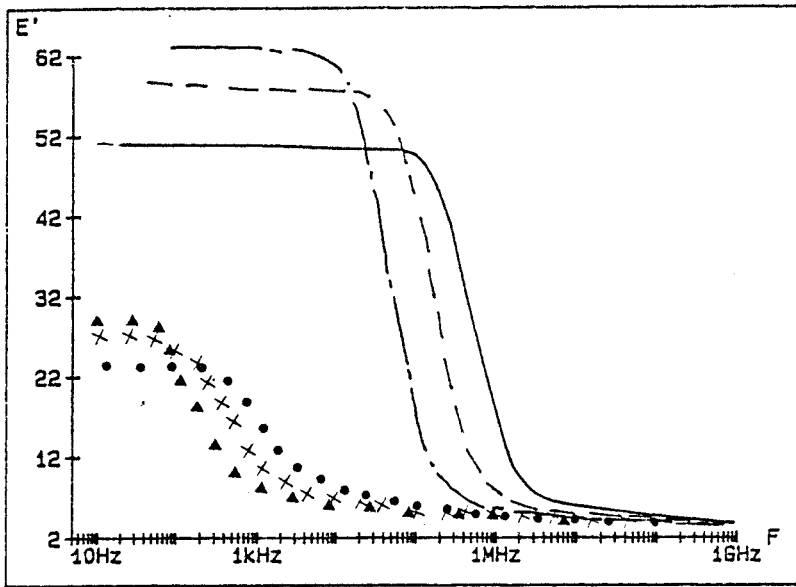


FIGURE V-19 : Régimes dynamiques comparés en phase nématique ( $E/n$ ) du PLBP28 [65°C (•) ; 60°C (X) ; 55°C (▲)] et du M28 [23°C (—) ; 15°C (---) ; 5°C (—·—)]

La relaxation du CL est liée au basculement de la molécule autour d'un axe transversal [8] alors que c'est le mécanisme  $\delta$  des PCL lié à la réorientation de la chaîne pendante autour de la chaîne principale du polymère [10,11].

A des températures réduites fixes, les fréquences de relaxation du CL et du PCL sont ordonnées comme suit en phase nématique :

$$F_{cCL} - F_{cPCL} \quad 103$$

Ce résultat, de même que celui obtenu en phase isotrope a déjà été trouvé par ailleurs sur une série de polyacrylates [2,3]. Les amplitudes maximales de ces relaxations sont respectivement :

$$\epsilon''_{\max}{}^{nem} (CL) - 30 \text{ et}$$

$$\epsilon''_{\max}{}^{nem} (PCL) - 10$$

### E|n

Quand le champ électrique est perpendiculaire au directeur, les courbes sont typiques de celles généralement obtenues pour les CL et les PCL, c'est à dire qu'elles montrent des domaines fortement distribués qu'on peut étudier en supposant qu'un nombre fini de mécanismes élémentaires de type Debye se superposent. Les figures V-20 montrent que :

1) dans le cas du CL les mécanismes se séparent quand la température est abaissée, laissant apparaître deux domaines distincts, le premier en haute fréquence lié à  $\mu t$  et renforcé par la présence de l'atome de fluor est centré sur 30 MHz et le deuxième, plus bas en fréquence, lié à  $\mu l$ , est centré sur 30 KHz.

2) dans le cas du PCL, les mécanismes présents ne se séparent pas dans la gamme de températures considérée.

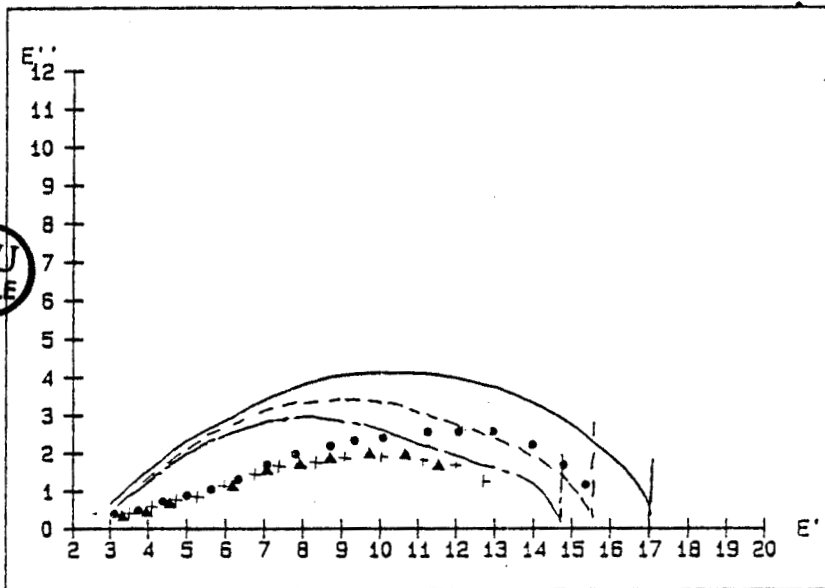
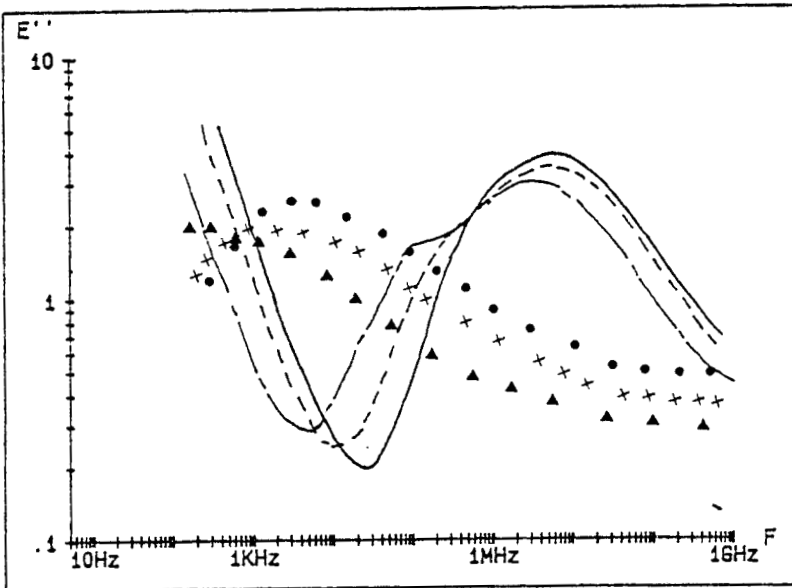
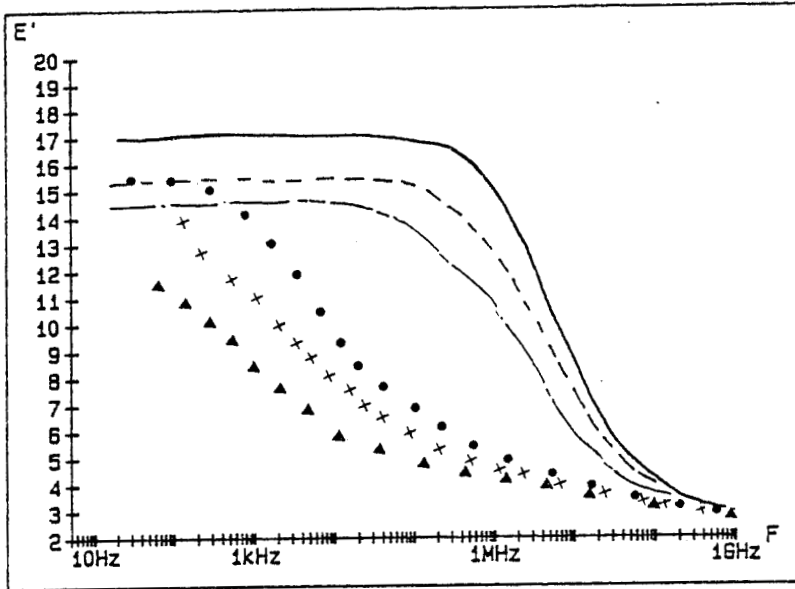
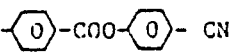
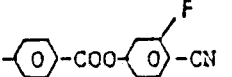


FIGURE V-20 : Régimes dynamiques comparés en phase nématique ( $E'_{|n}$ ) du PLBP28 [ $65^{\circ}\text{C}$  ( $\bullet$ ) ;  $55^{\circ}\text{C}$  ( $\times$ ) ;  $45^{\circ}\text{C}$  ( $\blacktriangle$ )] et de M28 [ $22^{\circ}\text{C}$  (—) ;  $14^{\circ}\text{C}$  (- - -) ;  $5^{\circ}\text{C}$  (- · -)]

Dans le tableau V.3, nous résumons les effets essentiels d'une substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor dans les deux cas, cristal liquide de faible poids moléculaire (7 CE → LF 28) et polymère cristal liquide (PLBP29 → PLBP28). Dans le premier cas l'anisotropie diélectrique  $\Delta\epsilon'$  triple sa valeur alors qu'elle ne fait que doubler dans le deuxième cas. On peut également constater que l'énergie d'activation du mécanisme de relaxation  $\delta$  varie fortement en phase nématique dans le cas des polymères.

	$\Delta\epsilon'_{\max}$ - $\epsilon'_{//} - \epsilon'_{\perp}$	$\epsilon''_{\max}$ nem E//n	$\epsilon''_{\max}$ iso	W KJ/mol Nem E//n	W KJ/mol iso
7CE/C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> 	16	10	5	84	48
LF28/C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> 	50	30	10	80	58
PLBP 29	11,5	7	3	149	110
PLBP 28	20	10	5	222	145



**TABLEAU V.3** : Résumé du comportement diélectrique des PCL, PLBP28, PLBP29 et des CL associés (respectivement LF 28 et 7CE)

## V.6 ETUDE DE LA PHASE VITREUSE \*

La transition vitreuse de la plupart des échantillons étudiés se situe autour de l'ambiante. Le fait de travailler à large bande de fréquences nous permet de suivre certains mécanismes intramoléculaires plusieurs dizaines de degrés au-dessus de  $T_g$ . Dans ces conditions, la descente en dessous de  $T_g$  et dans les températures cryogéniques permet surtout d'éliminer certains mécanismes connus et de suivre une éventuelle apparition de nouveaux mécanismes. Au vu des résultats précédents on peut conclure qu'en phase vitreuse :

1) les mécanismes  $\delta$  et  $\alpha$  n'existent plus

2) tous les mécanismes de grande amplitude sont éliminés, la molécule étant devenue plus rigide

Les figures V-21 et V-22 montrent le type de caractéristiques dynamiques relevées en phase vitreuse.

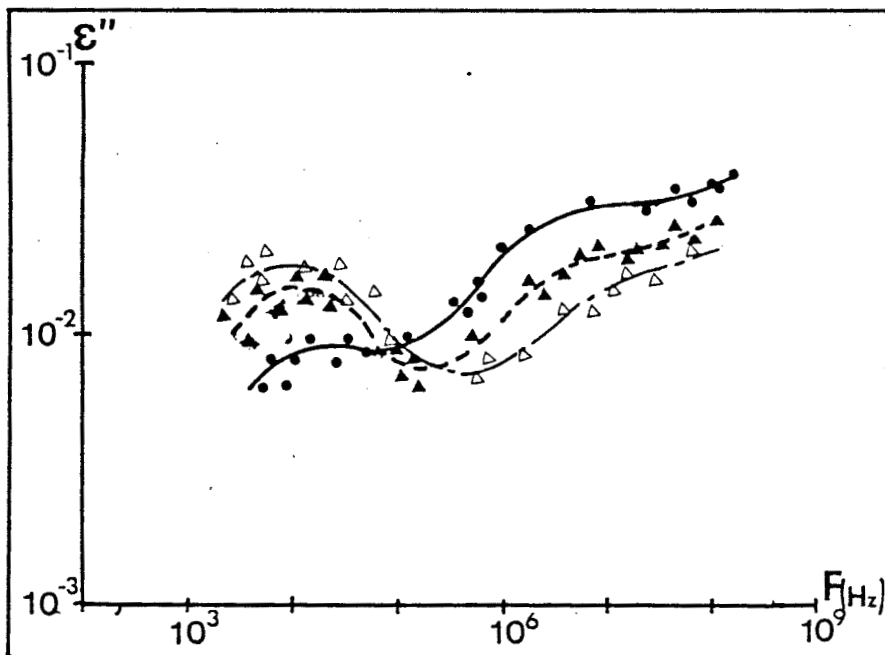
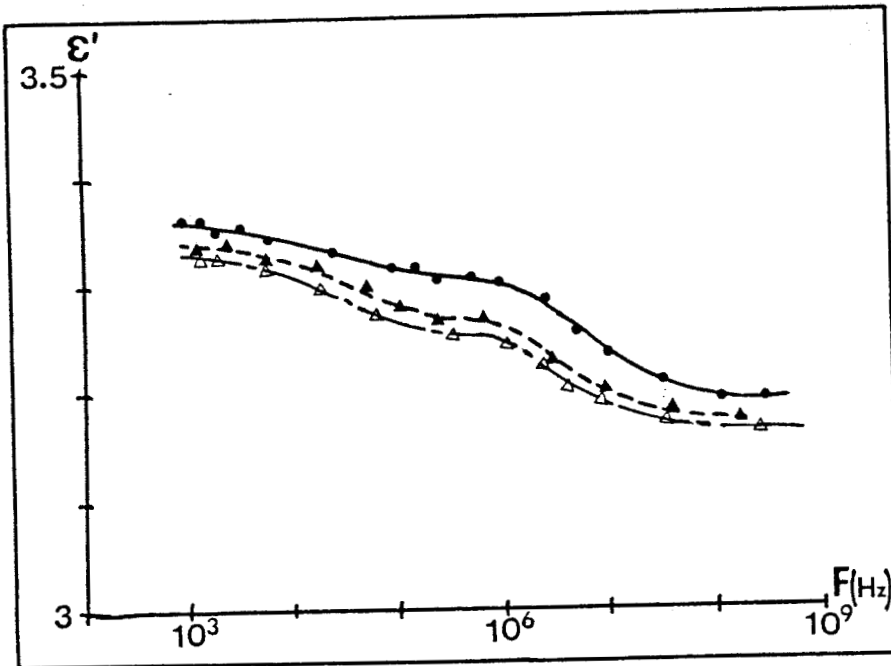
On constate que :

1) le mécanisme  $\alpha$  a disparu à  $T_g$

2) il existe deux mécanismes distincts d'égale amplitude ( $\epsilon''_{\max} = 0,09$ ) décroissant progressivement avec la température jusqu'à  $\epsilon''_{\max} = 0,02$  à  $100^\circ\text{C}$  en-dessous de  $T_g$ .

Toutefois, au vu des amplitudes mesurées, les résultats obtenus en phase vitreuse sont certainement entachés d'une erreur importante.

\* Les très faibles pertes observées sont caractéristiques des mesures en phase vitreuse. Les analyseurs d'impédance utilisés avec nos cellules conviennent pour des mesures au-dessus de  $\epsilon''_{\max} = 10^{-2}$ .



**FIGURE V-21** : Courbes relevées en phase vitreuse pour le PLBP12  
 $-30^\circ$  ( • ) ;  $-52^\circ\text{C}$  ( ▲ ) ;  $-62^\circ\text{C}$  ( △ )

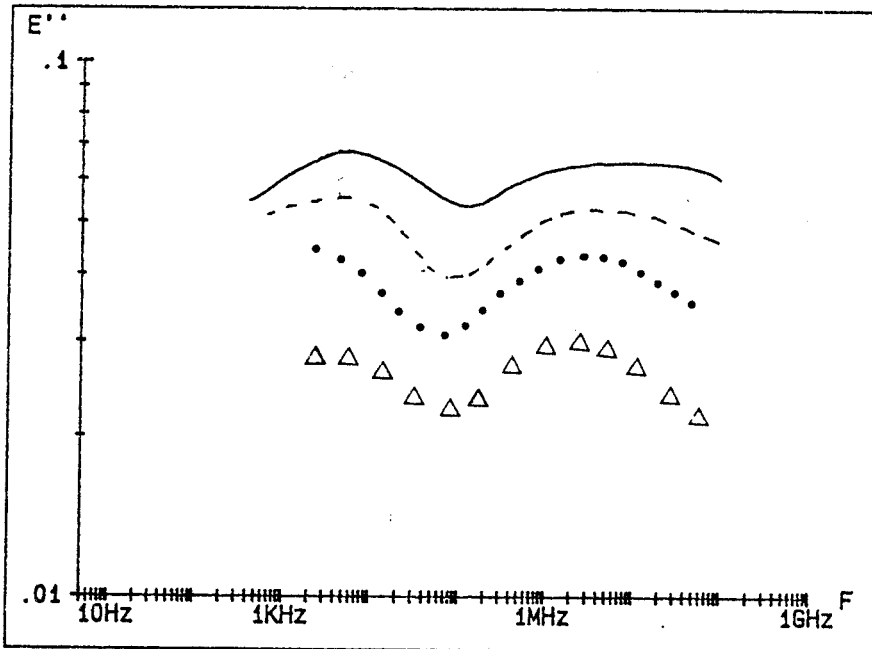
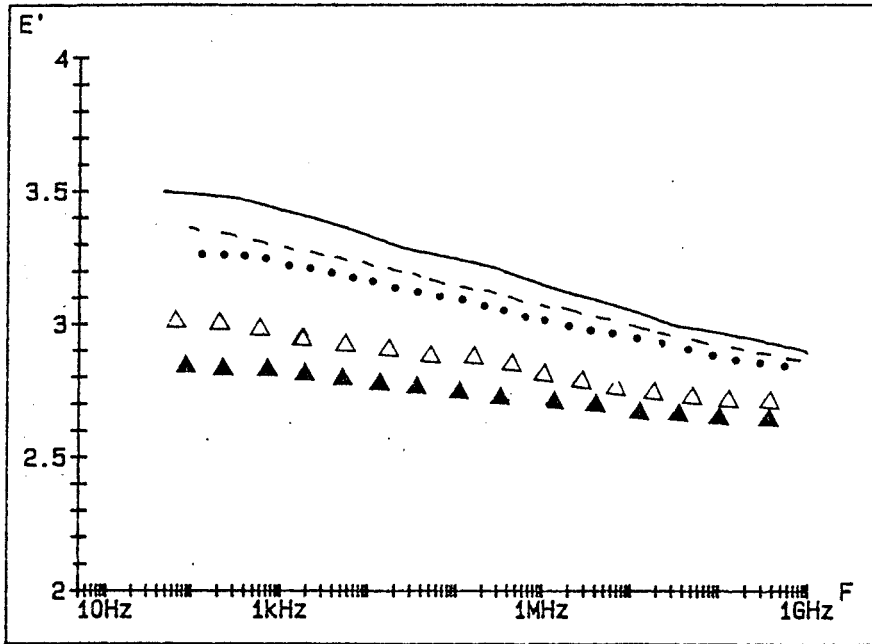


FIGURE V-22 : Courbes relevées en phase vitreuse pour le P4,1  
- 35°C (—) ; - 50°C (- - -) ; - 65°C ( • )  
- 80°C (  $\Delta$  ) ; - 100°C (  $\blacktriangle$  )



Les deux mécanismes de faible amplitude observés en phase vitreuse pour toutes les substances étudiées (voir les courbes d'énergie) pourraient être attribués :

- 1) soit à des mouvements à l'intérieur de l'espaceur
- 2) soit à des mouvements de libration du groupement terminal.

Ces mécanismes sont notés  $\beta_1$  et  $\gamma$ , respectivement.

#### RESUME DU CHAPITRE V

Si l'on envisage le cas où le groupement mésogène est un alkoxybiphényl (voir figure V-24), on peut examiner les régimes statique et dynamique :

##### \* STATIQUE

D'une manière générale, l'anisotropie diélectrique  $\Delta\epsilon' = \epsilon'_{\parallel} - \epsilon'_{\perp}$  est positive et n'est pas très élevée en valeur absolue. Sa valeur est principalement liée au groupement terminal CN et est sensiblement plus faible que l'anisotropie du cristal liquide de petites molécules correspondant à la chaîne latérale.

Ceci suggère une grande décorrelation de type antiferro-électrique entre les chaînes latérales.

##### \* DYNAMIQUE

Nous avons mis en évidence deux mécanismes de relaxation dans les phases isotrope et mésomorphe :

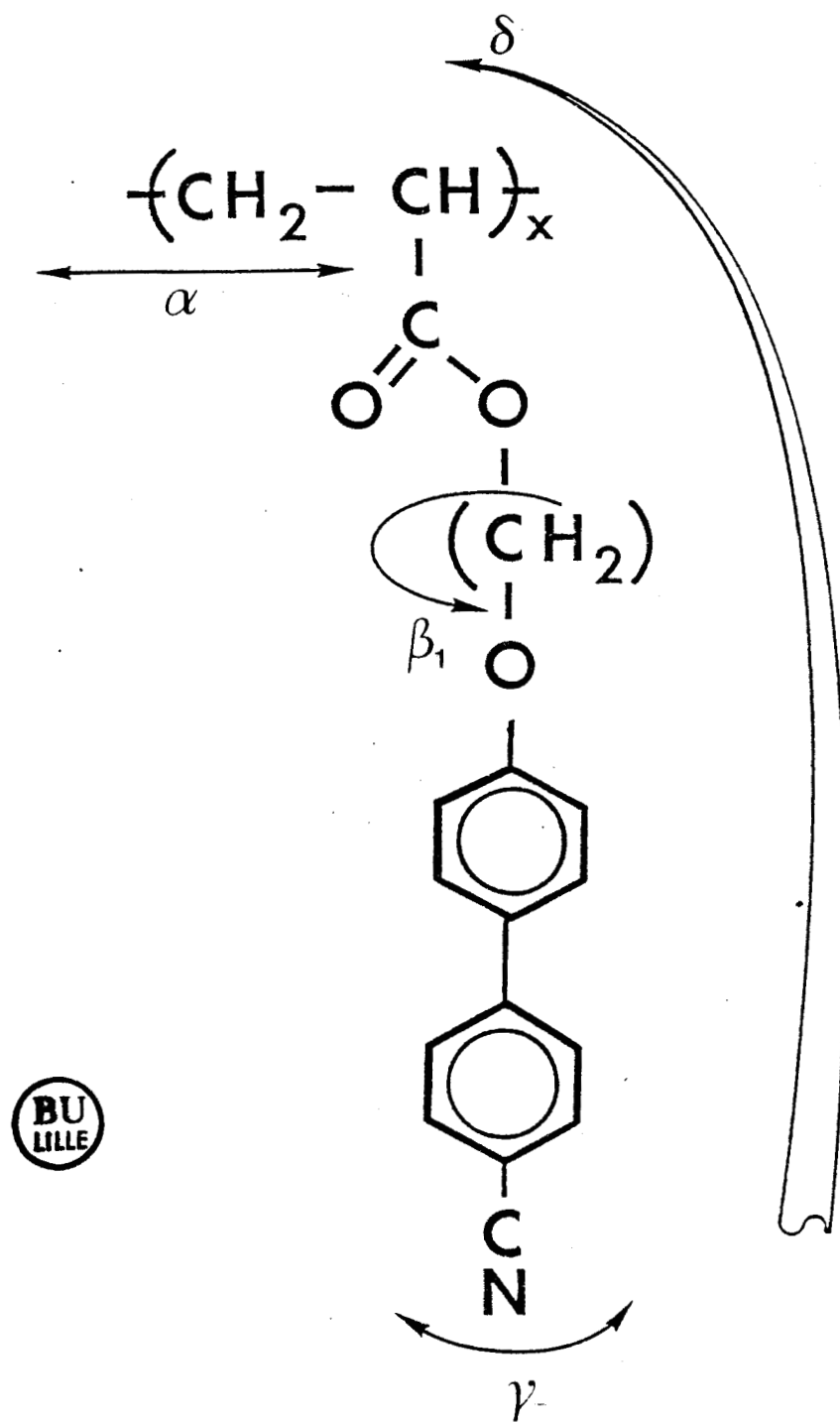


FIGURE V-24 : ILLUSTRATION DES DIFFERENTS MECANISMES DE RELAXATION

1) la relaxation  $\delta$  que l'on peut attribuer à un mouvement de rotation du groupement mésogène autour de la chaîne principale ou encore à son repliement autour de l'espaceur. Hormis le fait que le mouvement s'effectue autour de l'espaceur, dans les deux cas ce mécanisme implique un basculement de la chaîne latérale similaire à celui que l'on peut observer pour les petites molécules. Il suit une loi de type Arrhénius et son énergie d'activation est importante.

2) la relaxation  $\alpha$  qui caractérise un mouvement coopératif de la chaîne principale et qui suit une loi de type Williams-Landel-Ferry.

En phase vitreuse, deux mécanismes intramoléculaires de très faibles amplitudes apparaissent, liées probablement à la libration du groupement CN (relaxation  $\gamma$ ) et à une rotation localisée dans l'espaceur (relaxation  $\beta_1$ ).

Différentes modifications moléculaires peuvent entraîner un changement dans les conclusions précédentes (figure V-25) :

#### \* STATIQUE

a) l'introduction d'un groupement ester entre les deux noyaux phényl a tendance à décorréler les chaînes latérales et donc à augmenter l'anisotropie statique  $\Delta\epsilon'$ . Cet effet est accru en substituant en position méta un atome de fluor à un atome d'hydrogène sur le noyau phényl le plus éloigné de la chaîne principale.

b) la substitution d'un groupement CN ( $\mu_{//}$ ) par un groupement OCH<sub>3</sub> ( $\mu_{\perp}$ ), conduit à une anisotropie  $\Delta\epsilon'$  négative, montrant une fois de plus l'étroite corrélation entre la nature du dipole terminal et la valeur de  $\Delta\epsilon'$ .

#### \* DYNAMIQUE

1) la présence d'une composante perpendiculaire du moment dipolaire conduit à l'existence d'une ou plusieurs relaxations supplémentaires notés  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  sur la figure V-25.

2) au vu des résultats expérimentaux, la nature du groupement polaire directement attaché à la chaîne principale ne semble pas entraîner des résultats différents.

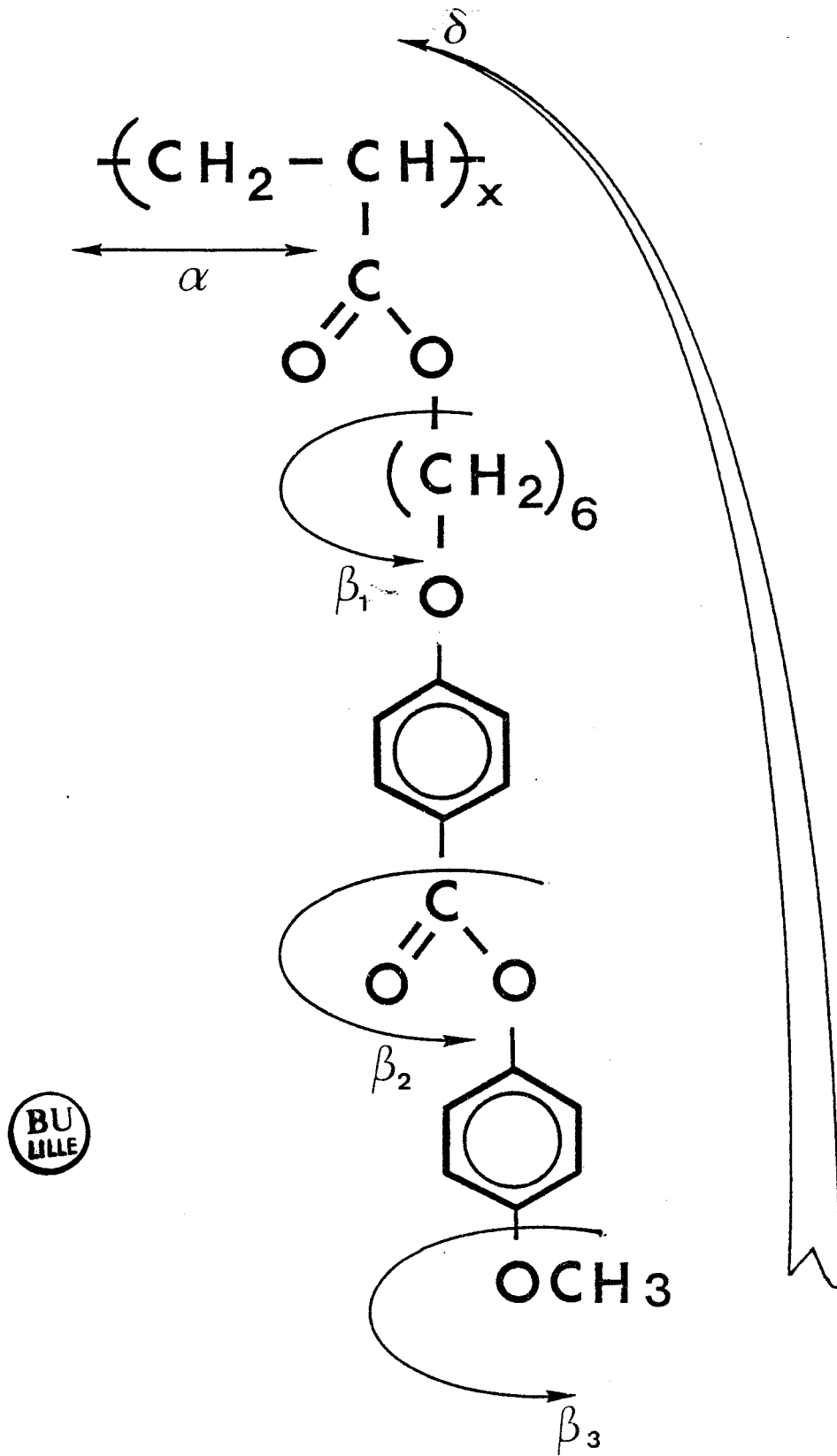


FIGURE V-25 : ILLUSTRATION DES DIFFERENTS MECANISMES DE RELAXATION

### CONCLUSION GENERALE

Le but de notre travail était d'utiliser la méthode diélectrique pour étudier la dynamique moléculaire dans les polymères cristaux liquides à chaînes latérales.

Sur le plan expérimental, nous avons utilisé des méthodes de mesure à large bande de fréquences (5 Hz - 1 GHz), dans une gamme étendue de températures (-170°C à + 230°C). Le très grand nombre de points expérimentaux relevés (20 à 50 points par décade à chaque température) a permis d'obtenir les spectres avec une grande précision.

Nous avons amélioré le dispositif déjà existant en développant un système automatique de conditionnement thermique des échantillons dans la gamme 25°C - 230°C. Nous avons adapté par ailleurs les cellules "cristaux liquides" à l'étude des polymères cristaux liquides, en développant un système de circulation forcée d'azote, permettant ainsi aux substances étudiées de demeurer sous atmosphère contrôlée. Tout ceci nous a permis de couvrir toute la gamme de températures considérée et d'utiliser une très faible quantité d'échantillons ( $\leq 10 \text{ mm}^3$ ).

Nous avons caractérisé une très grande variété de substances appartenant à deux grandes séries de polymères mésomorphes à chaînes latérales : les polyacrylates et les polysiloxanes. L'étude de différentes structures moléculaires nous a permis d'interpréter plus rigoureusement les spectres expérimentaux des régimes statique et dynamique.

Nous avons mis en évidence l'étroite corrélation entre l'anisotropie diélectrique statique et le groupement terminal. En

effet, lorsque celui-ci comporte un moment dipolaire dont la composante longitudinale est importante (type CN ou NO<sub>2</sub>), l'anisotropie diélectrique est positive. La décorrélation des molécules peut être assurée par l'introduction de groupements ayant des composantes longitudinales et transversales du moment dipolaire (COO interphényl, F en position méta du cycle aromatique le plus éloigné de la chaîne principale). Cet effet a pour conséquence d'accroître la valeur de l'anisotropie diélectrique. Cependant, lorsque le groupement terminal comporte un moment dipolaire dont la composante transversale est importante (type OCH<sub>3</sub>) l'anisotropie diélectrique devient négative.

Le régime dynamique nous a permis de déterminer les divers mécanismes observés lors des successives modifications à la structure moléculaire :

La relaxation  $\alpha$  qui est un mécanisme coopératif de la chaîne principale a été observée pour toutes les substances étudiées, indépendamment de la structure moléculaire. Nous avons montré que son amplitude est plus importante dans la direction perpendiculaire de mesure et que son énergie d'activation ne suit pas une loi de type Arrhénius.

Les relaxations intramoléculaires  $\beta_1$  et  $\beta_2$ , observables en phase vitreuse sont attribuées à une rotation à l'intérieur de l'espaceur et à la libration du groupement terminal.

La relaxation  $\beta_2$  apparaît quand le groupement ester est placé entre les deux noyaux phényl et est par conséquent lié à la rotation de ce groupement. La présence d'un groupement terminal fortement polaire "masque" son apparition, rendant son identification plus difficile.

La relaxation  $\beta_3$  est liée au groupement terminal OCH<sub>3</sub> puisque la présence de celui-ci engendre une relaxation supplémentaire par rapport aux cas précédents.

La relaxation  $\delta$  est la mieux définie, puisque le fait de privilégier une orientation de l'axe optique de l'échantillon la rend inexistante dans l'autre direction. Elle est attribuée ( $E/n$ ) soit au mouvement de réorientation de toute la chaîne latérale autour de la chaîne principale, soit au repliement du groupement pendant mésogène autour de l'espaceur. Elle est de grande amplitude quand le groupement terminal est de type cyano et d'amplitude beaucoup plus faible dans le cas d'un alkoxy ou d'un alkyl. Son énergie d'activation est importante et suit une loi de type Arrhénius.

Ce travail peut avoir les prolongements suivants :

Sur le plan de l'expérimentation :

- développer un nouveau type de cellules permettant de mesurer de très faibles pertes de l'ordre de  $\epsilon''$  max -  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$ , en augmentant la capacité active de la cellule pour le même volume d'échantillon. Ceci permettrait d'étudier avec une meilleure précision les mécanismes de relaxation en phase vitreuse.
- étudier un système approprié pour caractériser les polymères mésomorphes linéaires, dont les températures de transition de phases sont en général très élevées.

Sur le plan théorique :

- développer un modèle prenant en compte toutes les relaxations observées. Ceci pourrait confirmer les interprétations qualitatives proposées, notamment par le calcul du dipole de chaque groupement mis en cause dans le mode de relaxation considéré.

Sur le plan des applications :

- pouvoir orienter de nouvelles synthèses en vue d'optimiser les caractéristiques diélectriques du matériau utilisé pour une application donnée.

## BIBLIOGRAPHIE



CHAPITRE I

- [1] D.W. VAN KREVELEN,  
"Properties of Polymers", Elsevier Scientific Publishing  
Company, Amsterdam, (1976)
- [2] A.R. BLYTHE  
"Electrical Properties of Polymers, Cambridge University  
Press, (1979)
- [3] J.D. FERRY,  
"Visco Elastic Properties of Polymers", John Wiley and sons,  
New York, (1970)
- [4] F. BUECHE,  
"Physical properties of Polymers", John Wiley and Sons,  
New York, (1962)
- [5] G.W. GRAY,  
"Molecular structure and properties of liquid crystals",  
Academic Press, London (1962)
- [6] P.G. DE GENNES,  
"The Physics of Liquid Crystals",  
Clarendon Press, Oxford, (1974)

- [7] N.H. TINH,  
Journal de Chimie-Physique, 80, n°1, pp. 83-98, (1983)
- [8] P. LE BARNY, J.C. DUBOIS, C. FRIEDRICH, C. NOEL,  
Polymer Bulletin 15, 341-348, (1986)
- [9] H. FINKELMANN,  
dans "Polymer Liquid Crystals",  
A. CIFFERI, W.R. KRIGBAUM, R.B. MEYER  
Eds., Acad. Press, New York, (1982)
- [10] J.C. DUBOIS, G. DECOBERT, P. LE BARNY,  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 137, pp. 349-364, (1986)
- [11] E.T. SAMULSKI,  
PhysicsToday, pp. 40-46, (1982)
- [12] Compte-rendu de la rencontre sur les polymères Cristaux  
Liquides, Nice, (1985)
- [13] G. BAUR,  
dans "Polymer Liquid Crystals",  
A. CIFFERI, W.R. KRIGBAUM, R.B. MEYER  
Eds., Acad. Press, New York, (1982)
- [14] L.M. BLINOV,  
"Electrooptical and Magneto-Optical Properties of Liquid  
Crystals", John Wiley and Sons Publishers, Chichester, (1983)

- [15] H.J. COLES, R. SIMON,  
dans "Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers"  
Ed. by L.L. CHAPOY, Elsevier Applied Science Publishers,  
New York, (1985)
- [16] D.C. PREVORSEK,  
dans "Polymer Liquid Crystals", Acad. Press, New York (1982)
- [17] M.G. NORTHOLT,  
dans "Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers",  
Ed. by L.L. CHAPOY, Elsevier Applied Science Publishers,  
New York (1985)
- [18] E. CHELLINI, G. GALLI,  
dans "Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers",  
Ed. by L.L. CHAPOY, Elsevier Applied Science Publishers,  
London, (1985)
- [19] G.R. MEREDITH, J.G. VAN DUSEN, D.J. WILLIAMS,  
Macromolécules 15, 1385 (1982)
- [20] V.P. SHIBAEV, S.G. KOSTROMIN, N.A. PLATE, S.A. IVANOV,  
V. YU. VETROV, I.A. YAKOVLEV,  
Polymer Communications, Vol. 24, pp. 364-365 (1983)
- [21] L.L. CHAPOY, D.K. MUNCK, K.H. RASMUSSEN, E.J. DIEKMANN,  
R.K. SETHI, D. BIDDLE,  
dans "Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers",  
Ed. by L.L. CHAPOY, Elsevier Science Publishers,  
New York, (1985)

CHAPITRE II

- [1] C. NOEL,  
dans "Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers",  
ed. by L.L. CHAPOY, Elsevier Applied Science Publishers,  
London, (1985)
- [2] H. FINKELMANN,  
dans "Polymer Liquid Crystals", ed. by A. CIFERRI,  
W.R. KRIGBAUM, R.B. MEYER,  
Acad. Press, pp. 35-62, New York (1982)
- [3] D. DEMUS, L. RICHTER,  
"Textures of Liquid Crystals",  
Verlag Chemie, Weinheim, (1978)
- [4] H. KELKER, R. HATZ,  
"Handbook of Liquid Crystals", Verlag Chemie,  
Weinheim (1980)
- [5] HIROYUKI TADOKORO,  
"Structure of Crystalline Polymers", John Wiley and Sons,  
New York, (1979)
- [6] a) W. KLOPFER,  
"Introduction to Polymer Spectroscopy", Springer-Verlag,  
Berlin Heidelberg, (1984)

- b) SLONIM I. YA., LIUBIMOV A.N.,  
"The NMR of Polymers",  
Plenum Press, New York (1970)
- c) BECKER E.E., "High resolution NMR, theory and chemical  
applications", Academic Press, New York (1980)
- [7] a) P. SERGOT, F. LAUPRETRE, C. LOUIS,  
J. VIRLET, Polymer, Vol. 22, 9 (1981)
- b) P. MEURISSE, C. FRIEDRICH, M. DVOLAITZKY,  
F. LAUPRETRE, C. NOEL, L. MONNERIE,  
Macromolécules, 17, 72 (1984)
- c) F. LAUPRETRE, C. NOEL, W.N. SENKINS, G. WILLIAMS,  
Faraday discussion of the Chemical Society,  
Polymer Liq. Cryst., 78, (1985)
- d) L. MONNERIE,  
"Pure and applied Chem., 57, 11, 1563 (1985)
- [8] H.E. HILL, W.E. VAUGHAN, A.H. PRICE, M. DAVIES,  
"Dielectric properties and molecular behaviour",  
Van Nostrand Company, London (1969)
- [9] C.F.J. BOTTCHEER, P. BORDEWIJK,  
"Theory of electric polarisation",  
Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1978)
- [10] A.K. JONSHER,  
"Dielectric relaxation in solids",  
Chelsea Dielectric Press limited, London (1983)

- [11] A. CHAPOTON,  
Thèse d'Etat, Lille (1973)
  
- [12] S.H. GLARUM,  
J. Chem. Phys. 42,2, 637 (1960)
  
- [13] R.H. COLE,  
J. Chem. Phys. 42, 2, 637 (1965)
  
- [14] R. KUBO,  
J. Phys. Soc. Japan, 12, 570 (1957)
  
- [15] E. FATUZZO, P.R. MASSON,  
Proc. Phys. Soc., 90, 741 (1967)
  
- [16] D.D. KLUG, E. KRANBUEHL, W.E. VAUGHAN,  
J. Chem. Phys., 50, 9, 3904 (1969)
  
- [17] J.L. RIVAIL,  
J. Chem. Phys. 66, 5, 981 (1969)
  
- [18] U.M. TITULAER, J.M. DEUTCH,  
J. Chem. Phys., 60, 4, 1502 (1974)
  
- [19] G. WILLIAMS,  
Chem. Rev., 72, 1, 55 (1972)

- [20] P. DEBYE,  
"Polar molecules", Dover Publications, New York (1945)
- [21] J.P. PARNEIX,  
Thèse d'Etat, Lille (1982)
- [22] P.L. NORDIO, G. RIGATTI, V. SEGRE,  
Mol. Phys. 25, 129 (1973)
- [23] a) W. MAIER, A. SAUPE,  
Z. NATURFORSCH, 13 a, 564 (1958), 14 a, 882 (1959)  
15a (1960) 287
- b) A.J. MARTIN, G. MEIER, A. SAUPE,  
Symp. Farad. Soc., 5, 119 (1971)
- [24] a) C. DRUON,  
Thèse d'Etat, Lille (1984)
- b) D. LIPPENS,  
Thèse de 3ème cycle, Lille (1978)
- [25] a) G. WILLIAMS,  
"Dielectric and related molecular processes",  
Ed. M. Davies, Spec. period. rep., The Chem. Soc.,  
2, 159, London (1975)
- b) G. WILLIAMS,  
"Molecular aspects of multiple dielectric relaxation  
processes in solid polymers",  
Adv. in Polymer Science, 33, Springer Verlag, Berlin (1979)

c) G. WILLIAMS,  
"Dielectric relaxation of solid polymers",  
R.A. PETHRICK, R.W. RICHARDS (eds), static and dynamic  
properties of the polymeric solid state, 213-239,  
D. RRIDEL Publishing Company (1982)

[26] D. HEDVIG,  
"Dielectric Spectroscopy of Polymers",  
Adam Hilger, Bristol (1977)

[27] A.R. BLYTHE,  
"Electrical properties of Polymers",  
Cambridge University Press (1979)

[28] A. BONDY,  
"Physical properties of molecular crystals, liquid  
and glasses", John Wiley and Sons Inc, New York (1968)



CHAPITRE III

- [1] C. LEGRAND, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Lille, (1984)
- [2] J.P. PARNEIX, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Lille, (1975)
- [3] M. EL KADIRI, Thèse d'Etat, Lille, (1986)
- [4] A. M'KADMI, DEA, Lille, (1985)
- [5] a) C. NOEL, L. MONNERIE, M.F. ACHARD, F. HARDOUIN,  
G. SIGAUD, H. GASPAROUX,  
Polymer Communications, Vol. 22, pp. 578-580 (1981)
- b) C. CASAGRANDE, M. VEYSSIE, C. WEILL, H. FINKELMANN,  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 92, 49, (1983)
- c) C. NOEL in  
"Recent advances in Liquid Crystalline Polymers",  
ed. by L.L. CHAPOY, Elsevier Applied Science Publishers,  
London, (1985)
- [6] P.G. DE GENNES,  
"The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press,  
Oxford, 1974.
- [7] R. NJEUMO, J.P. PARNEIX, C. LEGRAND, N.H. TINH, C. DESTRADE,  
J. Physique 47, n° 5, pp. 903-908, (1986)

CHAPITRE IV

THOMSON CSF, LCR, Domaine de Corbeville, B.P. 10  
91401 ORSAY CEDEX

- [1] P. LE BARNY, J.C. DUBOIS, C. FRIEDRICH, C. NOEL,  
Polymer Bulletin 15, 341-348, (1986)

CENTRE DE RECHERCHES Paul PASCAL, UNIVERSITE DE BORDEAUX 1,  
33405 TALENCE CEDEX

- [2] M. MAUZAC, F. HARDOUIN, H. RICHARD, M.F. ACHARD,  
G. SIGAUD, H. GASPAROUX,  
Eur. Polym. J. Vol. 22, n°2, pp. 137-142, (1986)

- [3] P. HEDVIG,  
"Dielectric spectroscopy of polymers", Adam Hilger,  
Bristol, (1977)

- [4] N.E. HILL, W.E. VAUGHAN, H.H. PRICE, M. DAVIES,  
"Dielectric properties and molecular behaviour"  
Van Nostrand Reinhold Company, London, 1969

- [5] V.I. MINKIN, O.A. OSIPOV, YU A. ZHDANOV,  
"Dipole moments in organic chemistry",  
Plenum Press, New York, 1970.

CHAPITRE V

- [1] J.P. PARNEIX, R. NJEUMO, C. LEGRAND, P. LE BARNY, J.C. DUBOIS,  
IUPAC, Int. Symp. on non crystalline order in Polymers,  
Napoli, Mai (1985)
- [2] R. NJEUMO, J.P. PARNEIX, C. LEGRAND, A. CHAPOTON,  
8ème Colloque OHD, Grenoble, Sept. (1985)
- [3] J.P. PARNEIX, R. NJEUMO, C. LEGRAND, P. LE BARNY, J.C. DUBOIS,  
à paraître dans "Liquid Crystals" , (1986)
- [4] D. LIPPENS,  
Thèse de 3è cycle, Lille, (1978)
- [5] D. LIPPENS, J.P. PARNEIX, A. CHAPOTON,  
J. Physique, T 38, pp. 1465-1471, (1977)
- [6] P. LE BARNY, J.C. DUBOIS, C. FRIEDRICH, C. NOEL,  
Polymer Bulletin, 15, 341-348, (1986)
- [7] J.P. PARNEIX,  
Thèse Doctorat d'Etat, Lille, (1982)
- [8] C. DRUON,  
Thèse Doctorat d'Etat, Lille, (1984)

- [9] H. KRESSE, J. KOSTROMIN, V.P. SHIBAEV,  
Macromol. Chem., Rapid. Commun. 2, 369, (1981)
- [10] R. ZENTEL, G.R. STROOL, H. RINGSDORF,  
Macromolécules, Vol. 18, n°5, 960-965, (1985)
- [11] a) G.S. ATTARD, G. WILLIAMS,  
Polymer Communications, vol. 27, 1, pp. 2,5 (1986)
- b) G. S. ATTARD, G. WILLIAMS, G.W. GRAY, D. LACEY, P.A. GEMMEL  
Polymer, Vol. 27, 2, 185-189, (1986)
- [12] C. LEGRAND, J.P. PARNEIX, A. CHAPOTON, N.H. TINH, C. DESTRADE,  
J. Physique Lett. 45, pp. 283-288, (1984)
- [13] V.I. MINKIN, V.A. OSIPOV, Y.A. ZHDANOV,  
"Dipole moments in organic chemistry", Plenum Press,  
New York, (1970)
- [14] J.P. PARNEIX, R. NJEUMO, C. LEGRAND, M. MAUZAC,  
à paraître dans Mol. Cryst. Liq. Cryst. (1987)
- [15] P. LE BARNY, G. RAVAUX, J.C. DUBOIS, J.P. PARNEIX, R. NJEUMO,  
C. LEGRAND, A.M. LEVELUT,  
SPIE's Int. Symposium, San Diego, U.S.A., Août (1986)
- [16] J.P. PARNEIX, R. NJEUMO, C. LEGRAND, P. LEBARNY, J.C. DUBOIS,  
A.M. LEVELUT,  
à paraître dans "Polymer", (1987)

- [17] HP. SCHAD. S.M. KELLY  
J. Chem. Phys., 81 (3), (1984)
- [18] H. FINKELMANN, H. BENTHACK, G. REHAGE,  
Journal de Chimie Physique, 80, n°1, (1983)



Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude à large bande de fréquences et de températures (de 5 Hz à 1 GHz et de - 170°C à + 230°C, respectivement) des propriétés diélectriques des polymères cristaux liquides à chaînes latérales en phases isotrope, mésomorphe ou vitreuse.

Une description non exhaustive de la physique et des moyens d'investigation de ces matériaux est tout d'abord effectuée. Différents dispositifs expérimentaux permettant d'obtenir automatiquement 20 à 50 points de mesure par décade sur des échantillons thermiquement conditionnés et orientés sous champ magnétique, sont ensuite décrits dans la méthode diélectrique.

Les résultats expérimentaux relatifs aux substances les plus représentatives de chaque série de polyacrylates et de polysiloxanes sont regroupés sous forme de fiches et reliés séparément sur un document attaché à ce mémoire.

Les influences des divers paramètres moléculaires (la chaîne principale, l'espaceur, les groupements centraux et terminaux) sur le comportement diélectrique des vingt-et-un mésogènes étudiés, sont mises en évidence.

Ces résultats originaux sont discutés en termes d'ordre local des structures et de dynamique moléculaire en utilisant les formalismes théoriques existant pour les cristaux liquides de faible poids moléculaire d'une part, et pour les macromolécules, d'autre part.

