

Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Role De La Masse Moleculaire Dans L'apparition Des Phases Nematiques Thermotropes

B. Millaud ^a, A. Thierry ^a & A. Skoulios ^a

^a CNRS, Centre de Recherches sur les Macromolécules 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg-Cedex, France

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: B. Millaud , A. Thierry & A. Skoulios (1978): Role De La Masse Moleculaire Dans L'apparition Des Phases Nematiques Thermotropes, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 41:10, 263-268

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947808070313>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ROLE DE LA MASSE MOLECULAIRE DANS L'APPARITION DES PHASES NEMATIQUES THERMOTROPES

B. MILLAUD, A. THIERRY et A. SKOULIOS

CNRS, Centre de Recherches sur les Macromolécules
6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg-Cedex, France

(Submitted for publication May 17, 1978)

The thermotropic nematic phases of pure aromatic oligo and polyazomethines and their binary mixtures in a nematic solvent of the same chemical nature have been studied by optical microscopy. The transition temperatures of the pure compounds increase very rapidly with molecular weight ; the polymeric materials decompose before melting. When a methyle group is randomly fixed on the phenylene diamine rings, the melting temperature of the crystal is depressed ; this is a good way of helping the formation of thermotropic nematic phases with rigid polymers. Apart from the solution of the 3 ring compound in the nematic solvent, the mixtures we have considered are not ideal.

On a récemment étudié la phase nématique trouvée dans les solutions concentrées de polyamides aromatiques dans l'acide sulfurique pur (1). Il nous a paru intéressant d'étendre nos expériences au cas des phases thermotropes que peuvent donner, en l'absence de solvant et à température élevée, certains polymères à chaînes rigides comme les polyazométhines aromatiques décrits par du Pont de Nemours (2).

Si l'on parcourt la littérature (9), on s'aperçoit que les études des températures de transition concernent essentiellement le rôle de la longueur des chaînes paraffiniques terminales dans une même série homologue de substances, ou alors le rôle de la nature chimique précise de la partie centrale aromatique. A notre connaissance, aucune étude systématique n'a été réalisée à ce jour permettant de démontrer expérimentalement ce que l'on pense intuitivement, à savoir que pour une même nature chimique les températures de transition doivent être d'autant plus élevées que la partie centrale aromatique est plus longue. Cet effet devrait se trouver accentué avec les polymères. C'est pourquoi nous avons entrepris le présent travail sur les azométhines aromatiques, dans lequel nous avons considéré à la fois les oligomères qui ne comportent que quelques noyaux benzéniques

S	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$	*
2φ	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$	
3φ	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$	*
5φ	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$	
PNPM	$\left\{ \text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3 \right\}_n$	$n \approx 25$
Me-PNPM	$\left\{ \text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3-\text{N} \right\}_n$	$n \approx 25$ **

Tableau I : Solvant nématicque S et polyazométhines

* Les corps S, et 3φ ont déjà été synthétisés (4)

** Le Me-PNPM nous a été fourni par la Société Rhône-Poulenc

	T _{CN}	ΔH _{CN}	T _{NI}	ΔH _{NI}	T _{CI}	ΔH _{CI}
S	214	10,00	318	0,50	-	-
2φ	-	-	-	-	94	4,49
3φ	192	7,90	268	1,10	-	-

Tableau II : Enthalpies (Kcal/mole) et températures (°C) de transition : CN, NI, CI indiquent respectivement les transitions cristal-nématische, nématische-isotrope, cristal-isotrope

et les polymères qui en comportent un grand nombre.

Par condensation entre amines et aldéhydes aromatiques (3), nous avons synthétisé les produits figurant dans le tableau (I) : deux de ces produits, de masse 2500, sont déjà macromoléculaires (PNPM et Me-PNPM). Les groupes phényle diamine du Me-PNPM sont mono-méthylés au hasard en position 2,3,5 ou 6. La pureté de S, 2 ϕ , 3 ϕ , et 5 ϕ a été contrôlée par analyse élémentaire. Les enthalpies de fusion ont été déterminées par analyse enthalpimétrique différentielle (tableau II).

Pour étudier le comportement nématogène des azométhines aromatiques, nous avons choisi la méthode des mélanges (5,6); nous avons considéré les mélanges binaires, S étant pris comme solvant. Ceux-ci sont homogénéisés par chauffage à 300°C. L'identification des phases et la détermination des températures de transition ont été réalisées par microscopie optique en lumière polarisée. Dans cette étude, nous n'avons pas dépassé 350°C pour éviter la dégradation chimique des produits. Les résultats sont illustrés dans les figures 1,2,3,4 ; les concentrations sont exprimées en pourcentage en poids.

L'analyse de ce type de diagrammes est souvent faite dans l'hypothèse de l'idéalité des mélanges. Les équations de Schröeder - Van Laar (7) permettent alors à partir des enthalpies et températures absolues de transition des corps purs de calculer les températures de transition pour un mélange de composition donnée.

Cette hypothèse d'idéalité est vérifiée pour le mélange 3 ϕ /S (voir diagrammes). Par contre, elle ne l'est pas pour les autres mélanges. Selon nous, l'écart à l'idéalité n'est pas d'origine enthalpique ; les mélanges sont en effet idéaux en dépit de leurs structures dipolaires différentes. Elle est plutôt d'origine entropique ; les molécules de longueurs différentes ne sont pas géométriquement interchangeables.

Les mélanges n'étant pas idéaux, nous ne pouvons pas calculer les températures et enthalpies de transition virtuelles. Nous pouvons cependant tirer quelques conclusions qualitatives découlant de l'aspect général des diagrammes obtenus.

1) Nous pouvons noter que le composé 5 ϕ présente déjà le comportement d'un polymère tant du point de vue de l'infusibilité que de la non miscibilité en toutes proportions

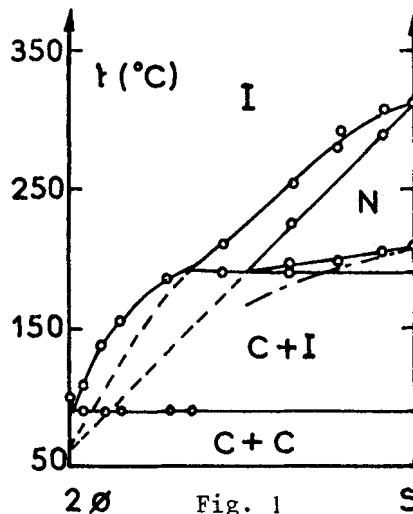


Fig. 1

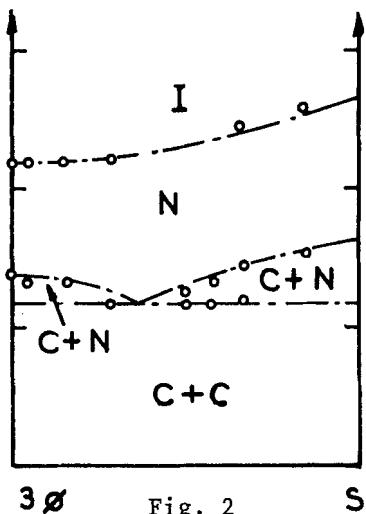


Fig. 2

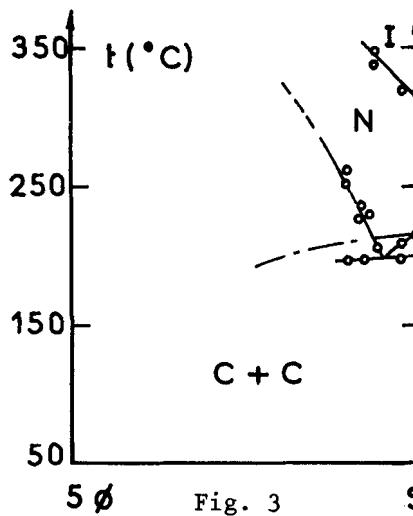


Fig. 3

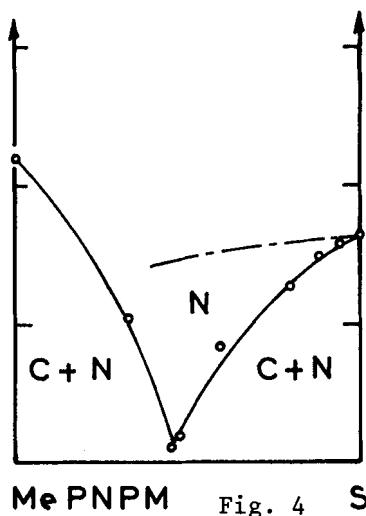


Fig. 4

- : courbe expérimentale
- - - : courbe théorique
- - - - : courbe virtuelle
- : points expérimentaux

dans S. De même, le PNPM de masse 2500 est infusible et apparemment insoluble dans S.

2) Si nous considérons les températures de transition des corps purs, nous constatons qu'elles augmentent très rapidement avec la longueur de la chaîne. Pour obtenir une phase nématique avec un polymère pur il est donc nécessaire de déstabiliser le cristal, afin de provoquer l'abaissement de sa température de fusion. C'est le cas du Me-PNPM pour lequel le méthyle latéral introduit suffisamment de désordre ; c'est d'ailleurs toujours le cas des polymères mentionnés jusqu'ici dans la littérature comme étant thermotropes (2). C'est également, le cas du polyglutamate de n-dodécyle (8) ; ici, le désordre est introduit par la fusion des groupes dodécyliques latéraux.

Il est intéressant de noter dans ce contexte que la présence de substituants latéraux dans les molécules des cristaux liquides classiques entraîne généralement l'abaissement des températures de transition (9).

3) Ces diagrammes montrent enfin que le domaine d'existence de la phase nématique est très étendu, dans le seul cas, où les températures de transition des solutés et du solvant nématique sont proches. Lorsque ces températures sont très différentes, la zone d'existence de la phase nématique est limitée, soit par la phase isotrope (cas du diagramme 2 ϕ /S), soit par la phase cristalline (cas du diagramme 5 ϕ /S).

Ce travail a été réalisé avec l'aide financière de la Société Rhône-Poulenc.

REFERENCES

1. M. Arpin, C. Strazielle, A. Skoulios, J.de Phys., 38, (1977), 307
B. Millaud, A. Thierry, A. Skoulios, soumis au J.de Phys.
2. Brevets du Pont de Nemours, E.I., BF n°2/76 13782 (1976)
3. G.W. Gray, J.B. Hartley, A. Ibbotson, B. Jones, J.Chem. Soc., (1955), 4359
4. D. Demus, H. Demus, H. Zaschke, Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1974)n page 109
5. H. Sackmann, D. Demus, Mol.Cryst.and Liq.Cryst., 2,(1966), 81

6. M. Domon, Thèse de 3e cycle, Université des Sciences et Techniques de Lille, (1975)
- E.C.H. Hsia, J.F. Johnson, Mol.Cryst.and Liq.Cryst., 20, (1973), 177
7. J.J. Van Laar, "Thermodynamik inheitlicher Stoffe und binären Gemische", Groningen, (1936)
8. A. Thierry, A. Skoulios, G. Lang, S. Forestier, Mol.Cryst. and Liq.Cryst.Letters, 41, (1978), 125
9. G.W. Gray, dans Advances in Liq.Crystals (Vol.2), Ed. by G.H. Brown, Academic Press (1976)