



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

### Identification De La Mesophase Nematique D'une Copolyazomethine Par Isomorphisme

C. Noel<sup>a</sup> & J. Billard<sup>b a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physicochimie structurale et macromoléculaire ESPCI - 10, Rue Vauquelin, 75231, Paris, Cedex 05

<sup>b</sup> Laboratoire de physique de la Matière condensée Collège de France, 75231, Paris, Cedex 05

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: C. Noel & J. Billard (1978): Identification De La Mesophase Nematique D'une Copolyazomethine Par Isomorphisme, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 41:10, 269-274

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947808070314>

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.

IDENTIFICATION DE LA MESOPHASE NEMATIQUE D'UNE  
COPOLYAZOMETHINE PAR ISOMORPHISME.

C. NOEL\* et J. BILLARD

\*Laboratoire de Physicochimie structurale et macromoléculaire ESPCI - 10, Rue Vauquelin 75231 Paris Cedex 05

Laboratoire de physique de la Matière condensée  
Collège de France - 75231 Paris Cedex 05

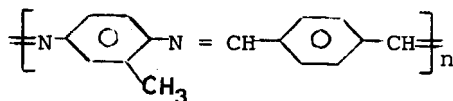
(Accepted for publication May 12, 1978)

**Abstract :** A copolyazomethine exhibiting a mesophasic behavior is studied by differential scanning calorimetry. The nature of the mesophase is determined by observations of contact samples in a polarizing microscope. The copolymer mesophase is isomorphic with the nematic phases of reference compounds.

De nouveaux polymères synthétiques (polyesters aromatiques et polyazométhines) ont été fabriqués récemment (1-6). Ils possèdent une haute résistance mécanique et ont la propriété de former par chauffage, à une température généralement supérieure à 200°C, une masse fondue anisotrope à partir de laquelle des filaments orientés de grande ténacité peuvent être obtenus par filage. Si les procédés de synthèse et les techniques expérimentales permettant de définir le domaine de stabilité de ces phases anisotropes sont décrits de façon détaillée dans la littérature, par contre il n'existe que peu d'études (2,7) sur l'organisation des chaînes et la nature des mésophases. D'une façon générale, l'identification des mésophases des polymères à mésogènes thermotropes n'est pas sûre.

Les mésophases des corps de masses molaires inférieures au kilodalton sont identifiées par détermination de leur isomorphisme (8) avec une mésophase de référence c'est-à-dire en montrant qu'il existe, dans un diagramme de phase isobare des mélanges des deux composés, une suite continue d'états monophasés entre la phase à identifier et la référence. Récemment, Cser et ses collaborateurs (9) ont étudié le diagramme de phase du système binaire constitué par le méthyl-4 acryloyloxy - 4' azoxybenzène et le polymère correspondant.

La méthode de l'isomorphisme est appliquée au poly(nitrilo-2 méthyl-1,4 phénylène nitrilométhylidène- 1,4 phénylène méthylidène) (A) de formule :



Ce polymère nous a été fourni par Mr B. Fayolle du Centre de Recherches des Carrières de la Société Rhône-Poulenc. Il a été préparé suivant le procédé décrit (6). La viscosité inhérente de ce polymère, déterminée à 25°C pour une solution à 0,5g/100 ml dans l'acide méthane sulfonique, est de 0,37 dl g<sup>-1</sup>. Cette valeur permet d'estimer que le nombre n de motifs de répétition est compris entre 13 et 28.

Par analyse thermique différentielle (DSC 990) quatre pics endothermiques sont mis en évidence dans le domaine de fusion de ce polymère Fig.1. Des phénomènes semblables de fusion complexe ont été signalés pour d'autres polymères à mésogènes thermotropes (1,10).

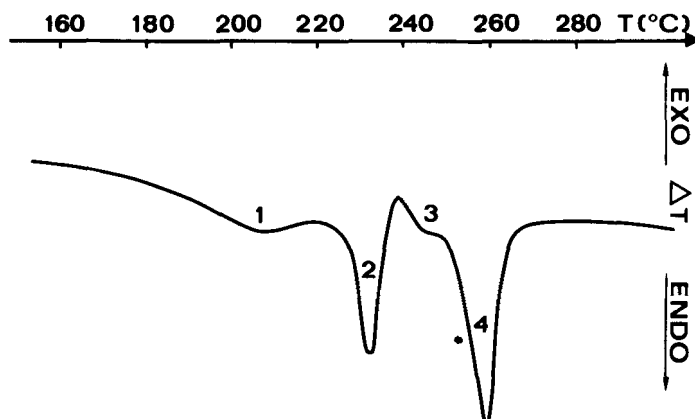


Fig.1 : Thermogramme du poly(nitrilo-2 méthyl-1,4 phénylène nitrilométhylidène -1,4 phénylène méthylidène) tracé avec une vitesse de chauffage de 20°C/mn après refroidissement (20°C/mn) du polymère préalablement porté à 290°C.

Les thermogrammes obtenus par refroidissement du polymère fondu présentent deux pics exothermiques situés vers 155-165 et 175-185°C. Les pics 2 et 4 correspondent à la fusion des parties de polymère ayant cristallisé spontanément à ces températures. Si le polymère est cristallisé après avoir été chauffé à une température supérieure à 340-350°C, la surface de l'endotherme 2 est nettement plus

grande que celle de l'endotherme 4. Par contre, si la cristallisation a été réalisée par refroidissement à partir de températures comprises entre 260 et 340°C, la surface de ces pics est sensiblement la même. Elle correspond, pour le pic 4, à un enthalpie de fusion de 0,48 kcal par motif de répétition soit, environ, 9,6 kcal/mole. Quelle que soit l'histoire thermique de l'échantillon les pics 2 et 4 apparaissent toujours à température constante soit, respectivement, 230 et 258°C. Au contraire, une augmentation de la température de recuit des échantillons de 195 à 229°C se traduit par un déplacement du pic 1 vers les températures élevées et par un accroissement de sa surface par rapport à celle du pic 2. De même, quand la température de recuit passe de 230 à 255°C, le pic 3 se déplace vers les hautes températures et sa surface augmente relativement à celle du pic 4. Les endothermes 1 et 3 semblent donc liés au phénomène de cristallisation primaire.

La décomposition thermique du polymère intervient avant que ne se produise le passage de l'état organisé à l'état isotrope.

L'observation au microscope polarisant à platine chauffante (Leitz, Panphot) d'une couche mince de polymère permet de mettre en évidence à 258°C l'apparition d'une phase anisotrope et fluide. Elle présente une texture à fils et à larges zones biréfringentes et dichroïques. Quand la température augmente le nombre de fils diminue mais beaucoup subsistent encore à 340°C. Par chauffage prolongé à cette température, certaines zones anisotropes deviennent isotropes vraisemblablement par suite de la dégradation thermique du polymère. Enfin, par refroidissement cette texture à fils se conserve en surfusion bien au delà de la température de transition. Cet effet est également observé par analyse thermique différentielle.

Les allures des diagrammes de phase isobares des mélanges binaires du polymère et de corps de référence sont déterminées par la méthode de contact (11). Les substances de référence utilisées sont : le N,N'-bis (pentyloxy-4 benzylidène)-p-phénylène diamine (B) (12), le chloro-2 N,N' bis (méthoxy-4 benzylidène)-p-phénylène diamine (C) (12) et le bis (p-méthylaniline) téréphtal (D) (14). Les deux premiers sont commercialisés par Aldrich Chemical Co.

Les températures et les enthalpies de transition des corps purs sont consignées dans le tableau I.

TABLEAU I

Températures et enthalpies des transitions des substances utilisées

Echantillon	Cristal-Nématique		Nématique-isotrope	
	T(°C)	$\Delta H$ (kcal/mole)	T(°C)	$\Delta H$ (kcal/mole)
A	258	~9,6	>341	
B	172	6,6	264	0,49
C	134	6,7	276	0,45
D(13)	188	6,28	283	0,13

Les diagrammes de phase isobares sont représentés sur la figure 2. Ils montrent qu'il est possible d'identifier par isomorphie la mésophase du polymère considéré : elle est nématique.

Les diagrammes de phase des mélanges binaires de substances présentant des mésophases de même nature peuvent être calculés (15) à partir des données thermodynamiques relatives aux corps purs avec les hypothèses suivantes :

- les constituants ne réagissent pas entre eux,
- les composants ne forment pas de solutions solides entre eux,
- les solutions sont parfaites,
- les différences de chaleurs spécifiques à pression constante des diverses phases d'une même substance sont négligées.

Les températures d'entexie calculées ne diffèrent jamais de plus de 4°C des valeurs observées.

Le polymère étudié est totalement miscible à l'état nématique avec d'autres nématogènes. La méthode de contact permet donc d'identifier, par isomorphie, des mésophases de polymères.

Remerciements : Nous tenons à remercier MM. L. Liebert et B. Fayolle qui nous ont confié les produits qu'ils ont synthétisés.

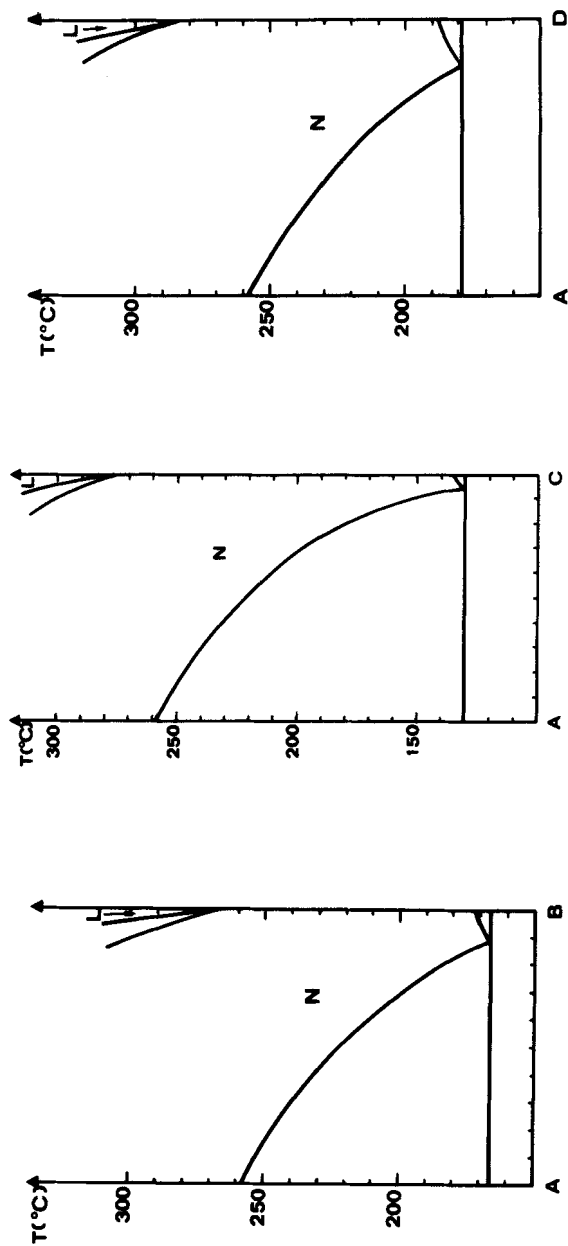


Figure 2 - Diagrammes de phase isobares des mélanges de poly(nitrilo-2 méthyl-1,4 phénylène nitrilo méthylidène - 1,4 phénylène méthylidène) (à gauche) et des corps de référence.

Références

1. A. Roviello, A. Sirigu - Polym. Lett. Ed. 13, 455 (1975)
2. A. Roviello, A. Sirigu - Mol. Cryst. Liq. Cryst. 35, 155 (1976)
3. W. J. Jackson, H. K. Kuhfuss - J. P. S, Polym. Chem. Ed., 14, 2043 (1976)
4. H. K. Kuhfuss, W. J. Jackson (Eastman Kodak) - B. F. 2, 201, 317  
U. S. Pat. 3, 778, 410 (1973)  
U. S. Pat. 3, 804, 805 (1974)
5. J. J. Kleinschuter, T. C. Pletcher, J. R. Shaefgen (Du Pont de Nemours) -  
B. Belg. 828 935 (1975) pris U. S. 10.5.1974  
B. Belg. 828 936 (1975) pris U. S. 10.5.1974
6. P. W. Morgan (Du Pont de Nemours) - B. F. 2, 310, 426 (1976)
7. F. E. Mc Farlane, V. A. Nicely, T. G. Davis - Contemporary Topics in Polymer Science Vol. 2 (1977) 109
8. J. Billard - Bull. Soc. Fr. Minér. 95, 206 (1972)
9. F. Cser, K. Nyitrai, E. Seyfried, GY. Hardy - Europ. Polym. J. 13, 679 (1977)
10. B. A. Newman, V. Frosini, P. L. Magagnini - Am. Chem. Soc. Polymer Preprints 18, n° 2 (1977), 9
11. L. Kofler, A. Kofler - "Thermomikromethoden" Verlag Chemie, Weinheim 1954.
12. K. L. Vasanth, J. Billard - A paraître.
13. G. W. Gray, J. A. Nash - Mol. Cryst. Liq. Cryst. 25, 299 (1974)
14. Préparé par M. L. Liebert du Laboratoire, associé au C.N.R.S., de Physique des Solides, Université Paris Sud.
15. J. Malthete, M. Leclercq, M. Dvolaitzky, J. Gabard, J. Billard, V. Pontikis, J. Jacques - Mol. Cryst. Liq. Cryst. 23, 233 (1973)