



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Mesophases Smectiques Thermotropes de Polybases de Schiff

D. Guillon^a & A. Skoulios^a

^a 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: D. Guillon & A. Skoulios (1978): Mesophases Smectiques Thermotropes de Polybases de Schiff, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 49:4, 119-123

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947808070339>

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.

MESOPHASES SMECTIQUES THERMOTROPES DE POLYBASES DE SCHIFF

D. GUILLON et A. SKOULIOS

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

(Submitted for Publication October 20, 1978)

Abstract : A poly-Schiff base has been synthesized by condensation of benzidine with 4,4'-diformyl- α,ω -diphenoxydodecane. This polymer has been proved by X-Ray diffraction to yield at high temperature a thermotropic smectic B mesophase.

Une des activités de notre laboratoire porte sur l'étude des polymères à l'état mésomorphe. C'est ainsi qu'il a été démontré que les copolymères séquencés (block copolymers) sont capables de fournir des phases spontanément biréfringentes et organisées, présentant des structures en tout point similaires à celles des cristaux liquides lyotropes (amphiphiles) (1). C'est ainsi également qu'ont été étudiées les solutions aqueuses concentrées de polysavon qui s'organisent en phases mésomorphes (2). A la suite de l'intérêt porté à la fabrication de fibres à haut module de traction, ont enfin été étudiées les phases nématiques lyotropes et thermotropes fournies par les polymères à chaînes relativement rigides (3).

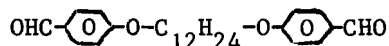
Ayant étudié les phases smectiques thermotropes données par la série homologue des 4,4'-di(p,n-alcoxybenzylidèneamino)biphényles (4), nous avons pensé qu'il serait intéressant de mettre à profit les connaissances acquises dans ce domaine pour fabriquer des polymères capables de s'organiser à température élevée en phases mésomorphes smectiques. L'idée directrice a été de synthétiser par polycondensation des macromolécules dont la chaîne est constituée par une succession alternée de tronçons aromatiques "rigides" de type dibenzylidène aminobiphényle



et de chaînes paraffiniques d'une longueur suffisante pour être douées d'une certaine souplesse. La désorganisation à température élevée des chaînes paraffiniques doit à notre avis, contribuer à supprimer la cohérence cristallographique entre les couches aromatiques du polymère cristallin et entraîner en conséquence la formation de structures de type

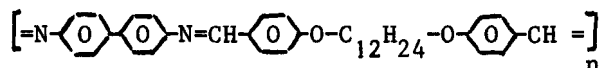
smectique. Dans la présente lettre, nous décrivons sommairement quelques résultats que nous avons obtenus dans cette voie.

La synthèse du polymère que nous avons étudié a été réalisée par polycondensation du dialdéhyde de formule développée :



avec la benzidine. Le dialdéhyde a été obtenu selon la méthode décrite par H.B. Donahoe et al. (5) ; la polycondensation avec la benzidine a été effectuée en solution dans l'alcool absolu selon la méthode préconisée par d'Alelio et al. (6).

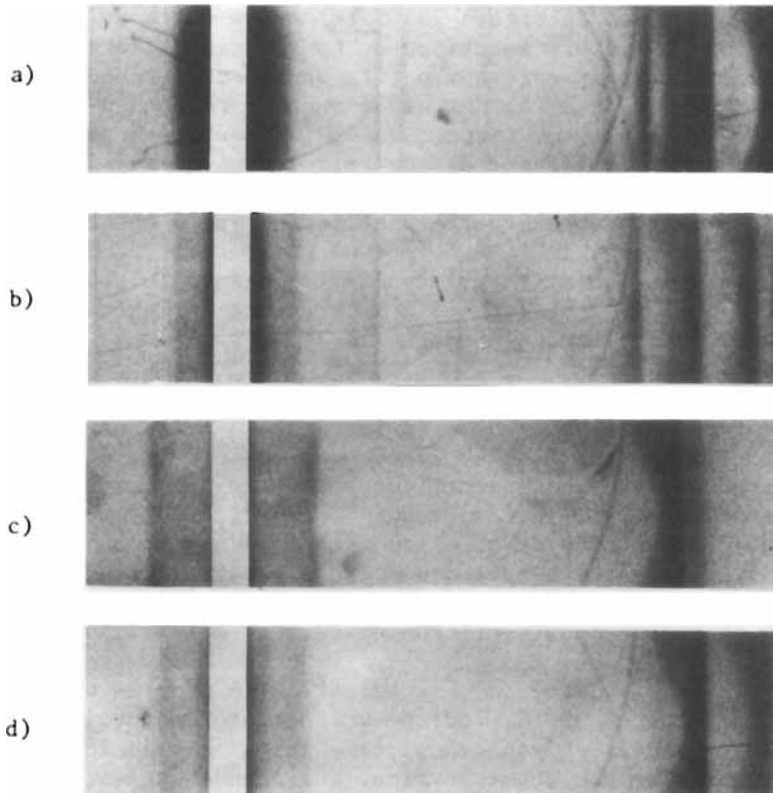
Le polymère obtenu de formule développée :



se présente sous la forme d'une poudre fine jaunâtre, insoluble dans la plupart des solvants usuels et apparemment infusible sans décomposition chimique. Ces propriétés sont d'ailleurs les propriétés habituelles des polymères de cette nature, telles qu'elles ont pu être rapportées, par exemple par d'Alelio et al. (6). Par suite de l'insolubilité du polymère, nous n'avons pas été capables jusqu'ici de caractériser sa masse moléculaire et son degré de condensation. Par analogie cependant, avec ce que l'on sait des polymères analogues à ceux de d'Alelio, et par comparaison avec les 4,4'di(p,n-alcoxybenzylidèneamino)biphényles étudiés précédemment (4), nous pouvons admettre que, sans être très élevé, le degré de condensation doit bien dépasser quelques unités.

Dans une première tentative, nous avons essayé d'analyser le comportement thermotrope de ce polymère au moyen de la microscopie en lumière polarisée. A température ordinaire la texture que nous avons observée est une texture microcristalline. Par élévation de la température jusqu'à 300°C, nous n'avons pas pu déceler de changements de textures significatifs. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes alors adressés directement à la technique de diffraction des rayons X, pour mettre en évidence l'apparition de structures et le changement de phases mésomorphes. La technique que nous avons utilisée est celle à focalisation que nous avons déjà eu l'occasion d'utiliser par le passé (4).

La figure ci-après représente quelques clichés typiques que nous avons enregistrés en fonction de la température.



Les deux premiers (a,b), enregistrés à 25°C et à 164°C respectivement, comportent dans la région des grands angles de Bragg une multitude de raies fines, indice d'une organisation bien développée à courte échelle. Dans la région des petits angles de Bragg, on observe une raie très floue pour le premier et une raie relativement plus fine pour le second, correspondant respectivement à des espacements de 40Å et 32.5Å, compatibles avec la longueur d'un motif monomère. Ces raies sont l'indice d'une organisation lamellaire : les macromolécules, engagées dans un édifice cristallin tridimensionnel, traversent des lamelles, en faisant un certain angle avec la normale aux

feuillet. La raie floue observée à 25°C indique que l'organisation lamellaire dans ce cas est très mal développée, et cela est sans doute lié à la mobilité très faible des chaînes macromoléculaires, qui empêche l'établissement rapide de l'édifice cristallin.

Le cliché enregistré à 295°C (c) est à notre avis typique d'une structure smectique B. La stratification est caractérisée par la raie aux petits angles correspondant à un espacement de 25 Å. Cet espacement correspond à celui (29 Å) de la phase smectique B du 4,4'-di(hexyloxybenzylidèneamino)biphényle (7) qui est en fait l'équivalent micro-moléculaire du motif de répétition dans la chaîne du polymère. L'organisation à courte échelle de type B est caractérisée par la raie à 4,47 Å (l'espacement correspondant dans le cas du 4,4'-di-(hexyloxybenzylidèneamino)biphényle est de 4.5 Å) (7) qui est lié à l'organisation latérale hexagonale des tronçons aromatiques.

Il est intéressant de noter que la phase smectique est ici de type B incliné, comme en témoigne la présence d'une raie satellite très faible, située aux environs de 4.28 Å. L'existence d'une phase smectique B pour ce produit ne surprend guère, car la température à laquelle elle a été observée est voisine de celle où existe la structure B du 4,4' di(p-n-hexyloxybenzylidèneamino)biphényle (226°C - 255°C). Dans ce domaine de température, les chaînes aliphatiques ne doivent pas avoir conservé leur cristallinité.

Le dernier cliché (d), enregistré à 25°C après un séjour prolongé à 300°C, indique une structure nouvelle. Aux petits angles, l'espacement lamellaire est de 28.5 Å et est caractérisé par une raie fine. Aux grands angles, la structure est caractérisée par deux raies intenses, situées à 4.23 Å et 3.97 Å qui rappellent celles d'un smectique de type E (7). Il est bien difficile d'affirmer à l'aide de cette seule donnée, que la phase observée est monotrope, ou une phase maintenue en surfusion pendant l'observation.

Le travail préliminaire que nous venons de présenter est certes imparfait ; il permet néanmoins de penser que les polymères de la nature chimique de celui que nous avons considéré sont susceptibles de fournir des phases smectiques dans des conditions de température appropriées. Il nécessite de ce fait d'être poursuivi systématiquement. Pour favoriser la mobilité des chaînes et l'établissement de l'équilibre, il conviendrait à notre avis de synthétiser des polymères dans lesquels les bretelles paraffiniques seraient beaucoup

plus longues ; de cette manière, on pourrait obtenir des polymères solubles plus faciles à caractériser par les méthodes de la physicochimie macromoléculaire, et peut être même fusibles en vue d'une étude dilatométrique. La masse moléculaire dans ce type de polymère risque de ne jamais être bien importante ; mais cela n'enlève rien aux propriétés particulières des phases smectiques que l'on obtiendrait. Ces propriétés seraient liées au glissement facile mais limité dans l'espace des couches smectiques les unes sur les autres, cet effet étant déjà obtenu avec un trimère, voir un dimère qui participerait à plus d'une strate contigüe.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Skoulios "Advances in Liquid Crystals", vol.1, p.169, (Ed. G.H. Brown), Acad.Press., New York, 1975
2. A. Mathis, A. Skoulios, R. Varoqui, A. Schmitt, Europ. Polym.J., 1974, 10, 1011
3. M. Arpin, C. Strazielle, A. Skoulios, J.Phys., 1976, 38, 307
A. Thierry, A. Skoulios, G. Lang, S. Forestier, Mol. Cryst.Liq.Cryst. Letters, 1978, 41, 125
B. Millaud, A. Thierry, A. Skoulios, J.Phys.(Octobre 1978)
4. D. Guillon, Thèse Strasbourg, 1976
5. H.B. Donahoe, L.E. Benjamin, L.V. Fennoy, D. Greiff, J.Org.Chem., 1961, 26, 474
6. G.F. D'Alelio, J.V. Grivello, R.K. Schoenig, T.F.Huemmer J.Macromol.Sci.Chem., A1(7), 1161, (1967)
7. D. Guillon, A. Skoulios, Mol.Cryst.&Liq.Cryst., 1977, 39, 183