

Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl19>

Classification Des Systemes Aux Cristaux Liquides Nematiques

V. A. Molotchko^a, S. M. Pestov^a & R. A. Lidine^a

^a Acedémie Lomonossov d'Etat de la Technologie Fine Chimique de Moscou;, 117571, Fédération de Russie

Version of record first published: 24 Sep 2006.

To cite this article: V. A. Molotchko , S. M. Pestov & R. A. Lidine (1996): Classification Des Systemes Aux Cristaux Liquides Nematiques, Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 287:1, 47-56

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10587259608038742>

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.

Classification Des Systèmes Aux Cristaux Liquides Nématiques

V. A. MOLOTCHKO, S. M. PESTOV and R. A. LIDINE

Académie Lomonossov d'Etat de la Technologie Fine Chimique de Moscou; 117571,
Fédération de Russie

(Received January 23, 1995)

On a basis of more than 100 complete T-x-diagrams of systems involving nematic liquid crystals (NLC) the dependence for a width of a nematic solution region from the component mesomorphism type was revealed. A classification for T-x-diagrams of binary systems was elaborated using this relationship and the principles known from the geometry of systems with non-mesogen substances. The classification has include the systems of two monotropic NLC, enantiotropic NLC-non-mesogen, monotropic-enantiotropic NLC. 8 types of systems have been predicted and first investigated by the use of the classification.

Keywords: *Nematic liquid crystals, binary systems, phase diagrams, classification, nematic solution.*

RÉSUMÉ

L'examen des systèmes aux cristaux liquides nématiques (CLN) contenant environ 100 diagrammes T-x complets montre le rapport entre la position du domaine à solution nématique et le type de mésomorphisme des constituants. En utilisant ce rapport et les régularités connues des systèmes à substances non mésomorphes on a présenté la classification propre de diagrammes T-x des systèmes doubles CLN énantiotope- non-mésogène, CLN énantiotope-monotrope, deux CLN monotropes ou énantiotropes. On a formulé huit types de systèmes pronostiqués.

Les systèmes aux cristaux liquides nématiques (CLN) sont les plus intéressants et, même temps, les plus compliqués dans l'analyse physico-chimique. De différents types du mésomorphisme de constituants conduisent à l'abondance des réactions de phase, dans un système double le nombre de domaines de phase peut atteindre une vingtaine et bien plus.^{1–3} L'importance des recherches sur des systèmes aux cristaux liquides (CL) est souvent notée.^{4–7} L'étude précise des transitions mésomorphes dans les systèmes aux CL par l'analyse thermique et al calorimétrie fonde le développement de la thermodynamique d'état cristalloliquide.^{5–13} Les résultats de cette étude ont également l'importance appliquée (systèmes CL-solvant dans la technologie de séparation et de purification des CL, systèmes aux CL thermotropes dans l'optimisation de la structure des matériaux cristallo liquides).

L'acroissement du volume d'information sur les systèmes aux CL est malheureusement accompagné de grand nombre de diagrammes T-x douteux. Leur aspect dépasse les bornes de l'équilibre de phase, en commençant par l'absence, sans raisons données, des domaines diphasés dans les équilibres monovariants cristaux (K)-solution nématische (N), N-solution isotrope (I) [plus de 95% des articles] et en finissant par la présence du signe négatif affectant le nombre des degrés de liberté aux points non-variants (jusqu'à 25% d'articles, voir.¹⁴ Il est parfois impossible de juger comment les constituants se réagissent.¹⁵⁻¹⁷ Il faut enfin mettre en ordre les connaissances sur les systèmes aux CL dont l'interprétation obeisse ou n'obeisse pas à la théorie des équilibres de phase.

La classification des systèmes aux CL thermotropes est basée sur les règles bien connues de Sackmann^{1,2,18} appelées règles de miscibilité: 1) mésophases homotropes des constituants subissent la miscibilité parfaite, 2) mésophases hétérotropes subissent la miscibilité partielle. Ces règles sont aussi équitables à l'inverse et permettent d'identifier les types des mésophases en substances nouvellement synthétisées. Cependant l'étude de Sackmann n'a pas traité les fautes des diagrammes T-x douteux puis les transitions K-solution mésomorphe. Notons que l'étude profonde du processus de fusion en systèmes aux CL a seulement réussi après le perfectionnement de méthodes expérimentales.¹⁹⁻²²

Nous présentons ici une nouvelle classification des diagrammes de phase pour les systèmes aux CLN élaborée d'après nos études sur une centaine de diagrammes T-x complets de systèmes doubles.^{19,23-37} Les constituants des systèmes sont CLN à mésomorphisme énantiotope (*a*) ou monotrope (*b*) et des substances non mésomorphes (*c*) [systèmes *a-a*, *a-b*, *b-b*, *a-c*]. On a laissé hors d'étude les systèmes avec des constituants aux groupes nucléophiles ou électrophiles très prononcés parce qu'on peut prédire a priori la formation des phases intermédiaires.

Comme le point de départ nous avons tenu pour évidence que les transformations polymorphes et les transitions *K-N* (fusion) et *N-I* (clarification) sont du type I^{er}. Cela a permis d'utiliser, pour tracer et analyser les diagrammes T-x des systèmes aux CLN, l'ensemble de lois géométriques propres aux systèmes de substances non mésomorphes (règle Gibbs de phase, nomenclature généralement admis pour les réactions de phase, solution cristalloliquide comme la phase ordinaire de constitution variable). On y observe la dépendance de la position du domaine de *N* selon les propriétés mésomorphes de constituants (Fig. 1).

Dans les familles I, II et III on a détaillé le type de la réaction de phase d'après la formation de *N* au cours de chauffe des mélanges puis les complications parues sur les diagrammes T-x (Fig. 2-4).

La *N de limite* se forme dans tel système si deuxième constituant est un non-mésogène. Cela est issu de la *réaction métatectique* (*m*) entre α (solution solide d'un non-mésogène dans un CL) et I



si la température de fusion d'un constituant non mésogénique est plus basse ou légèrement plus haute que celle de CLN, t_{KN} (Fig. 2a, schéma 1^{19,23,34-38}).

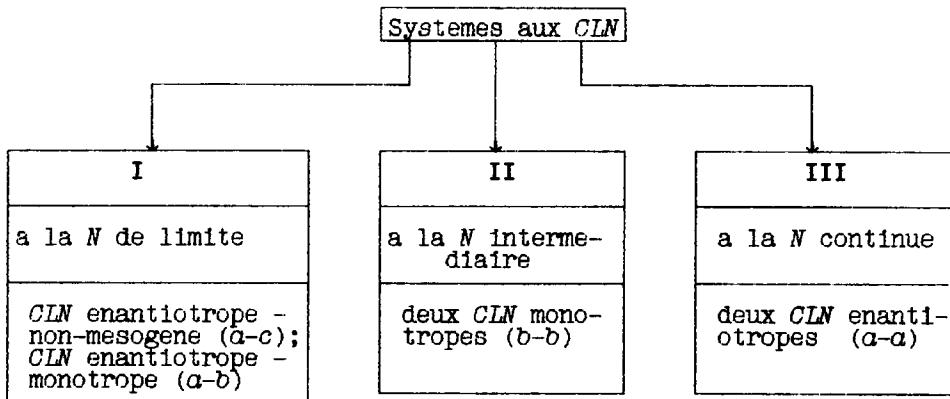
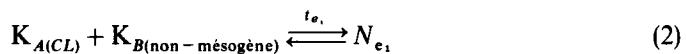


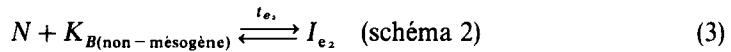
FIGURE 1 Familles des systèmes au CLN.

La N se forme autrement, par la *réaction eutectique* (e)

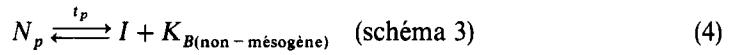


si cette température est tellement plus haute que t_{KN} . La ligne de liquidus (fin de fusion d'un non-mésogène et celles du début et de la fin d'une transition $N-I$ se rencontrent (Fig. 2a, schémas 2^{38,39} ..et.. 3⁴⁰⁻⁴⁵). Dans ce cas l'eutectique est, comme la règle, proche de dégradation.

La dilution de N par un non-mésogène baisse sa stabilité thermique jusqu'à la décomposition



La montée de t_{NI} au cours de l'addition d'un non-mésogène et la *décomposition périeutectique* (p) suivante de N



sont possibles si les molécules des constituants s'associent ou donnent des combinaisons mésogéniques.

Nous avons déterminé, pour la première fois, l'espèce du diagramme T-x complet du type 1¹⁹ qui passe au type la si CL a des transformations polymorphes^{19,23,36} (voir Fig. 2a). Ces dernières s'effectuent par la recristallisation de la I d'après la m ($t_{\alpha\beta}$ est la température d'une transition polymorphe)



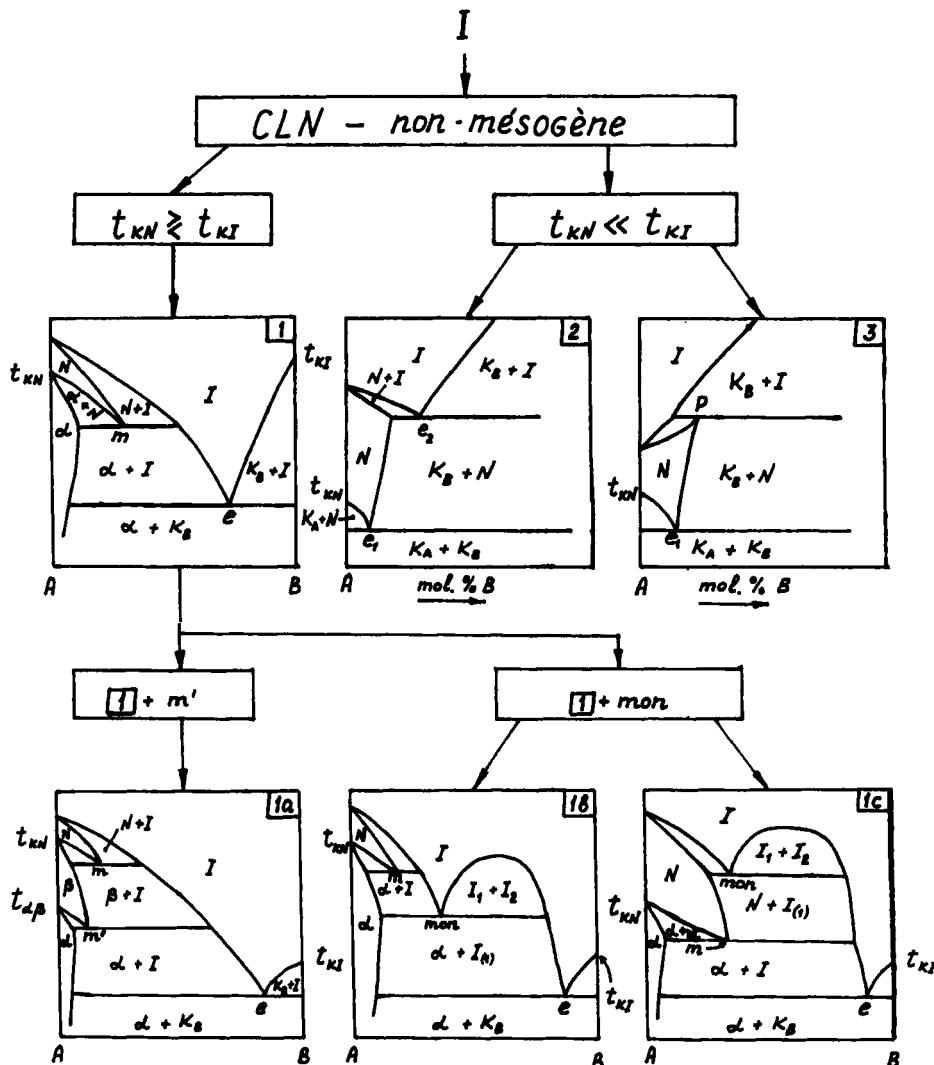
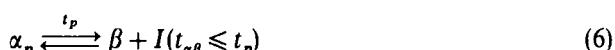


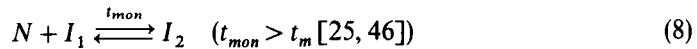
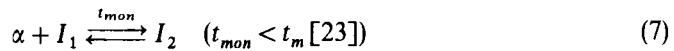
FIGURE 2a Famille des systèmes à solution nématique de limite. Diagrammes T-x des types 1, 1a-1c, 2 et 3. A-CLN énantiotope, B-non-mésogène. Nota. Les diagrammes de types 2 et 3 sont fragmentaires ($x_{CL} > 50$ mol. %) puisque les points non-variants apparaissent toujours comme déplacés vers l'ordonnée de CL. Les lignes de transition IN dans le domaine métastable n'ont pas signalées.

ou d' après la p



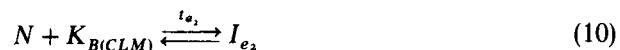
On a révélé que la complication d'un système peut aussi se produire à cause de la démixtion à la fin de fusion et hors domaine de la N (diagramme du type 1b, Fig. 2a) ou

grâce à la *décomposition monotectique (mon)* de la N (diagramme du type 1c, Fig. 2a); les réactions correspondantes:



Les diagrammes T-x à monotectique (types 1b, 1c) sont caractéristiques pour les systèmes CL-alcools ou hydrocarbures.

Quand dans un système le deuxième constituant est un CLN monotrope (CLM), la N de limite s'y forme plus souvent puis s'y décompose d'après les e ($t_{e_1} < t_{e_2}$):



(diagramme T-x du type 2M, Fig. 2b^{28,29}). On détecte la p de la N

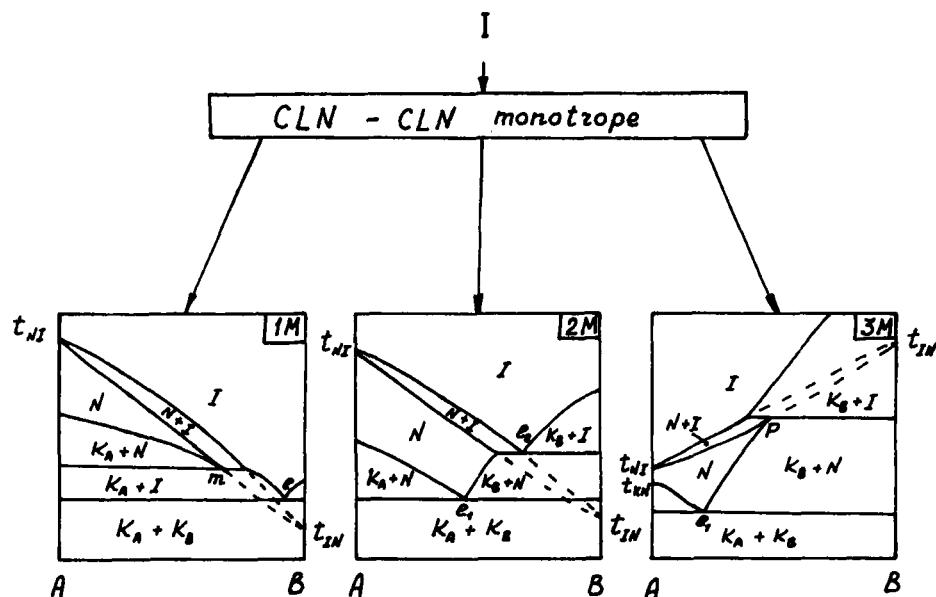
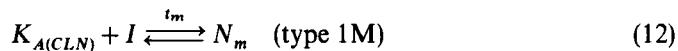


FIGURE 2b Famille des systèmes à solution nématique de limite. Diagrammes T-x des types 1M, 2M et 3M. A-CLN énantiotope, B-CLN monotrope. (- - -)lignes de transition IN dans le domaine métastable.

si t_{IN} dépasse t_{NI} du a (diagramme T-x du type 3M). La formation de N par la m



est possible, également au système $a-c$, si la température de fusion du CLM descend essentiellement plus bas (de 80 à 100 degrés) que t_{KN} du CLM. Il y a un exemple des systèmes aux diagrammes T-x des types 3M et 1M.^{29,47}

En généralisant la description de la famille des systèmes à la N de limite, il est à noter que:

1) la fusion des phases solides va par la e dans tous systèmes connus. On peut prédire l'intersection des lignes du début et de la fin de clarification (($N-I$) avec le liquidus ou, en d'autres termes, la formation de la N de limite par la m ou e si l'enthalpie de clarification de tous CLN est plus petite (minimum de 8 à 10 fois) que celle de fusion,

2) On déduit sans équivoque le type de la réaction si la e , proche à dégradation, se forme pratiquement dans chaque système au cours de sa fusion quand la différence entre la température de fusion et le membre $|T_{KN} - T_{KI}|$ dépasse 80 à 100 degrés. On y presume que dans les systèmes, ayant la N de limite et l'eutectique dégradé, la N se forme par:

a) la m si deuxième constituant (non-mésogène ou CLM) a le point de fusion plus bas (types 1 et 1M, Fig. 2a-2b).

b) la e si deuxième constituant a le point de fusion plus haut (types 2,3 ou 1M,2M,3M),

3) les diagrammes T-x des types 1,2, et 3 pour les systèmes CLN- c topologiquement analogues aux types 1M,2M et 3M pour ceux $a-b$.

La famille des diagrammes T-x pour les systèmes à la N intermédiaire est présentée sur la Fig. 3. En 1908 les auteurs⁴⁸ ont montré que deux constituants monotropes peuvent former des mélanges cristalloliquides énantiotropes. On connaît peu d'exemples de tels systèmes.⁴⁸⁻⁵⁴ La qualité de ces études est dégradée par rapport à leur début (1908) malgré la technique plus perfectionnée. On en déduit que la N continue, qui se forme, est *métastable* mais s'il y a le domaine des pourcentages où la température de la fin de fusion des mélanges est plus basse que leur t_{IN} c'est la N intermédiaire qui se forme.

Pour assembler la famille des systèmes à la N intermédiaire nous avons obtenu les diagrammes T-x complets des systèmes aux CLM [30]. On y voit que la transition $I-N$ a lieu, d'après la règle de Gibbs, dans l'intervalle et non dans un point de températures; la N est du type I selon Roozeboom pour les solutions solides.

Le diagramme T-x du type 4 correspond aux constituants sans les phases solides isostructurales (Fig. 3). Au cours de fusion des mélanges de solutions solides de limite la N intermédiaire se forme d'après la e .



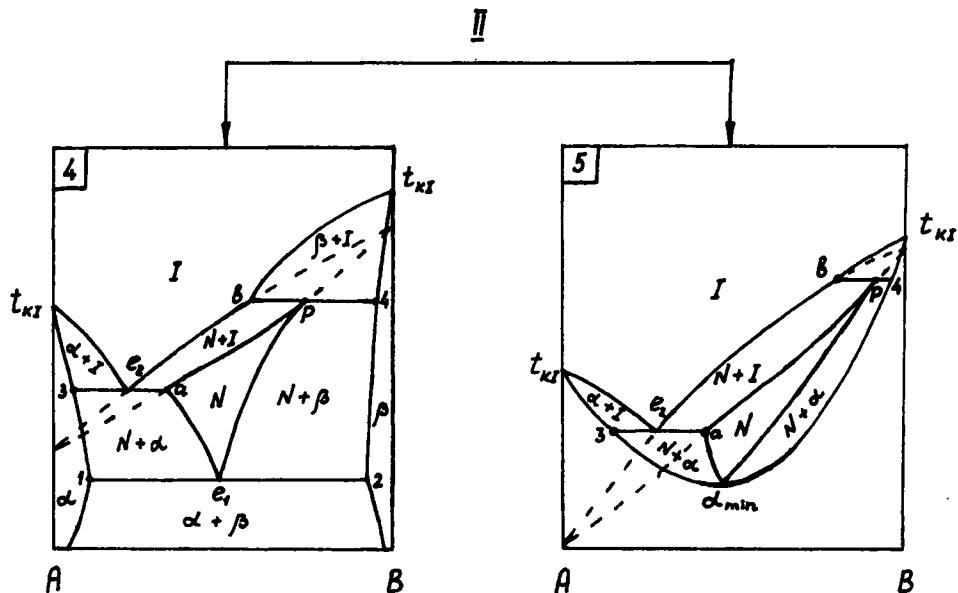
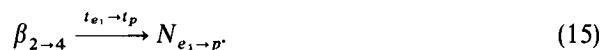
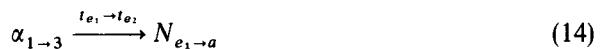


FIGURE 3 Famille des systèmes à solution nématische intermédiaire. A et B-CLN monotropes. (---) - lignes de transition IN dans le domaine métastable.

La chauffe suivante conduit à l'enrichissement de la N par l'un des constituants:

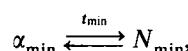


Dans le domaine des compositions de 3 à a (au point t_{e_2}) et de c à 4 (au point t_p) la N se transforme à la I d'après la e ou la p :



Le champ $a-e_2-b-p$, inconnu jusqu'à présent,⁴⁸⁻⁵³ correspond à l'équilibre monovariant $N+I$.

Le diagramme T-x du type 5 est du type III selon Roozeboom pour les solutions solides continues. Le champ de la N est limité ici par les lignes de la fin de fusion des solutions solides (α_{\min} , min-P) et par celle du début de transition $N-I$. La réaction de phase



III

Solution nématische continue des types I-II selon Roozeboom

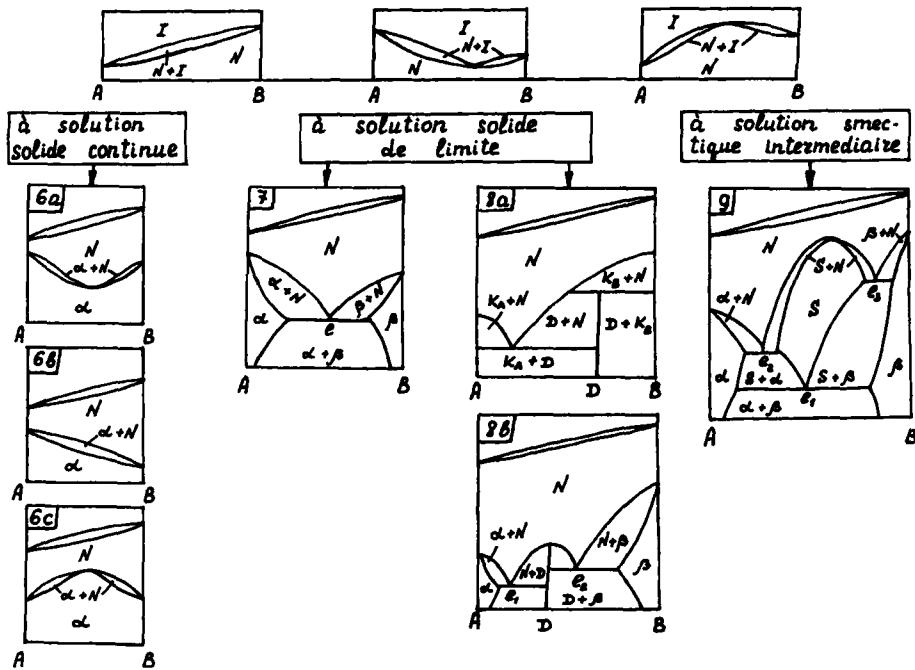


FIGURE 4 Famille des systèmes à solution nématische continue. A et B-CLN énantiotropes, D-combinaison.
Nota. Transition N-I du type I selon Roozeboom est tracée sur les diagrammes des types 6-9.

correspond au début de la formation de la N intermédiaire; le reste est déjà signalé plus haut (voir diagrammes T-x du type 4).

Les CLN énantiotropes forment une famille des systèmes à la N continue (Fig. 4) égaux aux types I-III selon Rooze boom pour les solutions solides continues mais à une différence près. La solution smectique (et non pas solide!) qui est intermédiaire ne se forme pas sur la base d'une combinaison nouvelle (diagramme T-x du type 9). Dans le domaine situant au-dessous de t_{NI} les diagrammes T-x de tels systèmes sont des analogues géométriques de ceux des substances non mésogéniques, d'une part, aux solutions solides continues (types 6a-6c)^{19,24,30,33} ou, d'autre part, aux solutions solides de limite et à l'eutectique (types 7 et 8).^{19,22,24,29,31,36}

Ici, l'interaction des constituants (qui sont de la même classe ou homologues) peut se compliquer par la formation de la combinaison moléculaire congruente ou incongruente (types 8a et 8b).^{19,20,22,24} Les systèmes à solution smectique intermédiaire appartiennent aussi à cette famille (type 9).^{22,24,50-56}

En étudiant les systèmes aux solutions solides continues nous avons expérimentalement établi, pour la première fois, la présence des solutions solides de limite, le cas monophasé des compositions solides (type 6), la formation des combinaisons dans les systèmes aux constituants homologues (ou de la même classe), celle de la solution

smectique intermédiaire dans les systèmes aux constituants de structure moléculaire presque pareille.

Notons, en conclusion, que "l'essayage" de notre classification montre qu'elle "va" à tous les systèmes aux CLN connus jusqu'aujourd'hui. Tous les cas douteux différent de données de Fig. 2-4 ont été liés avec les défauts de la méthode, c'est-à-dire de préparation des échantillons, de réalisation des mesures ou de fautes de l'interprétation des faits. Nous nous carressons l'espoir que le contenu de cet article peut être utile à l'immédiat pour tous les jeunes collègues qui vont commencer les recherches sur les systèmes et les mélanges cristalloliquides.

Acknowledgements

The research described in this publication was made possible in part by Grant No MGR 000 from the International Science Foundation.

References

1. H. Sackmann, *Pur. Appl. Chem.*, **38**, 4, 505 (1974).
2. H. Sackmann, *Wiss. Beitr. M.-Luther-Univ. Halle-Wittenberg*, **17**, 43 (1986).
3. R. K. Bamezai, A. Tiku and N. K. Sharma, *Acta Phys. Pol. A*, **75**, 503 (1989).
4. W. H. de Jeu, Propriétés physiques des substances cristalloliquides. Mir, Moscou, 1982, 152p.
5. D. E. Martire, G. A Oweimreen, G. I. Agren, S. G. Ryan and H. T. Peterson, *J. Chem. Phys.*, **64**(4), 1456 (1976).
6. E. P. Sokolova, *J. Appl. Chem. (URSS)*, **67**(6), 894 (1994).
7. E. P. Sokolova and A. G. Moratchevski, *Chem. a. Therm. Sol. (URSS)*, **4**, 117 (1977).
8. J. D. Margerum, S-M. Wong, A. M. Lackner and J. E. Jensen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **68**, 1105 (1981).
9. R. J. Cox, E. M. Barral, A. Doelman, N. J. Clecak, J. A. Logan, R. D. Diller and A. R. Gregges, *Anal. Calorimetry*, **4**, 37 (1977); **4**, 19 (1977).
10. W. Woycicki and J. Stecki, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **22**(3), 241 (1974).
11. B. Kronberg, D. F. R. Gilson, D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **72**(9), 1673 (1976).
12. G. A Oweimreen and D. E Martire, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2500 (1980).
13. A. G. Moratchevski and E. P. Sokolova, Dans: Chimie Physique. Problèmes contemporains (Red. I. M. Kolotyrkine, Chimie, Moscou, 1984) pp. 77-111.
14. E. C.-H. Hsu and J. F. Johnson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **25**, 145 (1974).
15. R. Albert, E. Haim and D. Yee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **51**, 67 (1979).
16. S. Jgnasjak and J. Rafuse, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **30**, 125 (1975).
17. R. A. Bernheim and T. A. Schuler, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1425 (1972).
18. H. Sackmann, in: 6 Int. Conf. Thermodyn., Merseburg, 1980, S.1, s. a., pp. 137-172.
19. V. A. Molotchkko and G. M. Kourdumov, Dans: Cristaux liquides, (Réd. S. I. Jdanov, Chimie, Moscou, 1979), ch. 5.
20. V. A. Molotchkko, B. M. Bolotine and G. M. Kourdumov, Dans: Cristaux liquides et applications pratiques, IGU (URSS), Ivanovo, 1976, pp. 111-118.
21. Z. A. Tchornaia, V. A. Molotchkko and O. V. Sorokina, *Izv. vuzov. Chem. a. Chem. Techn.* (URSS), **30**(2), 63 (1987).
22. V. A. Molotchkko, in: Summer Europ. Liq. Cryst. Conf., Vilnius, 1991, **F16**.
23. Z. A. Tchornaia, V. A. Molotchkko, E. I. Smarina, R. A. Lidine, *J. Them. Anal.*, **21**, 263 (1981).
24. V. A. Molotchkko, G. I. Karpoushkina, O. I. Agapova, Dans: 5^e Int. Conf. Pays. Soc. Crist. Liq. (Res. Rapp.), Odessa, 1983, 1(1), pp. 8-9.
25. G. I. Karpoushkina, V. A. Molotchkko, M. V. Sobolevski, *J. Appl. Chem. (URSS)*, **62**(2), 42I (1981).
26. Z. A. Tchornaia, V. A. Molotchkko, M. S. Fomitcheva, *Izv. vuzov. Chem. a. Chem. Techn.* (URSS), **29**(8), 80 (1986).
27. V. A. Molotchkko, Z. A. Tchornaia, N. F. Kadymov, *J. Appl. Chem. (URSS)*, **59**(3), 712 (1986).
28. G. I. Karpoushkina, G. M. Kourdumov, V. A. Molotchkko, *Izv. vuzov. Chem. a. Chem. Techn.* (URSS), **21**(6), 804 (1978).
29. O. P. Tchernova, V. A. Molotchkko and G. M. Kourdumov, *J. Appl. Chem. (URSS)*, **55**(3), 517 (1982).

30. G. I. Karpushkina and V. A. Molotchko, *Ibid.*, **6I**, 7, 1630 (1988).
31. V. A. Molotchko, O. P. Tchernova and G. M. Kourdumov, *Ibid.*, **50**, I, 45 (1977).
32. O. P. Tchernova, G. M. Kourdumov, V. A. Molotchko and Z. A. Tchornaia, *Ibid.*, **56**, **10**, 2348 (1983).
33. V. A. Molotchko, O. V. Sorokina and M. B. Shoulgina, *Izv. vuzov. Chem. a. Chem. Techn.* (URSS), **29**, II, 108 (1986).
34. V. A. Molotchko, S. M. Pestov, R. V. Poponova, O. N. Pouchkov and Z. A. Koudryashova, *Subst. ultra-pures* (URSS), **5-6**, 180 (1992).
35. V. A. Molotchko, Z. A. Tchornaia and R. A. Lidine, *Dans: 4^e Int. Conf. Pays. Soc. Crist. Liq.*, Tbilissi, 1981, V. 1, p. 271.
36. O. P. Tchernova, V. A. Molotchko, G. M. Kourdumov, R. A. Lidine, Z. A. Tchornaia and O. V. Aréfieva, *J. Appl. Chem.*, (URSS), **54**(8) 1835 (1981).
37. S. M. Pestov, V. A. Molotchko and Z. A. Tchornaia, *Subst. ultra-pures* (URSS), **3**, 119 (1990).
38. V. A. Trostina and A. I. Pirogov, *J. Phys. Chem.* (URSS), **59**, 1280 (1985).
39. S. Chandrasekhar, B. K. Sadashina, S. Ramesha and B. S. Srikanta, *Pramana. J. Phys.*, **27**(5), 713 (1986).
40. H. Kresse, S. König, D. Demus, *Wiss. Z. M. Z-Lz üther-Univ. Halle-Wittenberg*, **27**(3), 47 (1978).
41. J. W. Park, M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.)*, **34**(6), 147 (1977).
42. J. K. Foitzik, W. Hasse, *Ibid.*, **97**(231) (1983).
43. R. E. Sah, *Ibid.*, **129**, 315 (1985).
44. P. Dilot, J. K. Foitzik, W. Hasse, *Rev. phys. appl.*, **20**(3), 121 (1985).
45. M. Kobayashi, A. Maeda, Y. Tanizaki, J. Okubo and T. Hoshi, *Chem. Lett.*, **4**, 557 (1988).
46. V. A. Molotchko, Z. A. Tchornaia, R. A. Lidine, I. A. Kleinman, *Izv. vuzov. Chem. a. Chem. Techn.* (URSS), **29**, I, 46 (1986).
47. B. Milland, A. Therry, A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.)*, **41**, 263 (1978).
48. A. Bogojawlensky, N. Winogradow, *Z. Phys. Chem.*, **60**, 433 (1907); **64**, 239 (1908).
49. R. Walter, *Ber.*, **58**, 2303 (1925).
50. M. Bock and G. Heppke, in: *Adv. Liquid Cryst. Res. and Applications*, Oxford, Pergamon Press - Budapest, Akadem. Kida, 1980, pp. 131-139.
51. J. C. Dave, and J. M. Lohar, *Chem. and Ind.*, 597 (1959).
52. J. M. Lohar, *J. Phys. (Paris)*, C-1, 36, 393 (1975); *ibid.*, **36**, 399 (1975).
53. R. Steinsträsser, *Z. Naturforsch.*, **27B**, 774 (1972).
54. C. S. Oh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **42**, 1 (1977).
55. P. Adomenas, A. Boij, M. Jakubeniene, P.-A. Kazlanskas, J. Zacharevski, *6-th Liq. Cryst. Conf. Soc. Countr.*, Halle, Martin-Luther. Univ. Halle-Wittenberg, 1985, B55.
56. J. Szabon and S. Diele, *Cryst. Res. and Technol.*, **17**, 1315 (1982).