

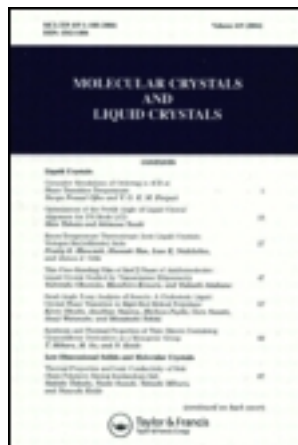
This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 05:32

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Polymorphisme Smectique: I Etude Dilatométrique de la Série des 4,4'-di (p, n-Alcoxybenzylidèneamino) Biphényles

Daniel Guillon^a & Antoine Skoulios^a

^a C.N.R.S. Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67083, Strasbourg-Cedex, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: Daniel Guillon & Antoine Skoulios (1977): Polymorphisme Smectique: I Etude Dilatométrique de la Série des 4,4'-di (p, n-Alcoxybenzylidèneamino) Biphényles, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 39:1-2, 139-157

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407708083916>

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.

Polymorphisme Smectique

I Etude Dilatométrique de la Série des 4,4'-di(*p,n*-Alcoxybenzylidèneamino) Biphényles

DANIEL GUILLON et ANTOINE SKOULIOS

*C.N.R.S. Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault,
67083—Strasbourg—Cedex, France*

(Received September 7, 1976)

Dans cet article, nous décrivons la technique dilatométrique que nous avons utilisée pour étudier le polymorphisme smectique de tous les termes pairs ($4 \leq n \leq 18$) de la série homologue des 4,4'-di(*p,n*-alcoxybenzylidèneamino) biphényles.

Les transitions polymorphiques sont caractérisées par une augmentation rapide du volume dans un intervalle étroit de température. Pour chaque terme de la série, trois phases smectiques sont observées par élévation de température. Les températures de transition entre ces phases sont déterminées. Toutes les transitions entre phases mésomorphes sont réversibles. Seule la transition entre le cristal et la première phase smectique ne l'est pas; à température décroissante, cette transition présente une forte hystérésis, indiquant la cristallisation des queues paraffiniques des molécules; la cinétique de cette cristallisation est aussi décrite.

Les valeurs des volumes molaires sont rapportées en fonction de la température. La précision de celles-ci est estimée de l'ordre de 0.1 %.

In this paper, we describe the dilatometric technique that we have used to study the smectic polymorphism of all the even terms from $n = 4$ to $n = 18$ of the homologous series of 4,4'-di(*p,n*-alcoxybenzylideneamino) biphenyls.

The polymorphic transitions are characterized by a rapid increase of the volume within a narrow temperature range. Apart from the crystal, the isotropic phase, and eventually the nematic one, all the terms of the series show on heating three smectic phases. The transition temperatures between these phases are determined. The only transition that has been found not to be reversible, is the transition between the crystal and the first smectic phase; on cooling, this transition exhibits a strong hysteresis indicative of the crystallization of the paraffin tails of the molecules; the kinetics of this crystallization is described.

The values of the molar volumes are reported as a function of temperature. The accuracy of these determinations is believed not to exceed 0.1 %.

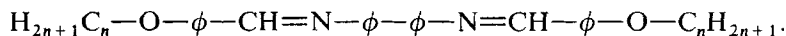
I GÉNÉRALITÉS

1 Introduction

Dans un article précédent,¹ nous avons étudié la variation thermique du volume spécifique du 4,4'-di(*p,n*-octadécyloxybenzylidèneamino) biphenyle. Nous avons montré que la transition entre la phase cristalline et la première phase smectique s'accompagne d'un changement de volume très important, et nous avons suggéré que l'apparition des phases mésomorphes est liée à la fusion des chaînes aliphatiques. Ces résultats sont en accord avec les conclusions d'une étude par résonance paramagnétique électronique² réalisée sur un autre corps smectogène, qui avait aussi montré que les chaînes aliphatiques se trouvent à l'état désorganisé dans les phases smectiques.

Dans une note plus récente,³ en combinant les mesures de volume que nous venions d'effectuer avec celles de l'épaisseur des couches smectiques par la diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg, nous avons montré le rôle prédominant des chaînes paraffiniques fondues dans l'apparition et le développement du polymorphisme smectique.

Afin de préciser le comportement des parties polaire et paraffinique, qui sont en général les parties constituantes des molécules de cristaux liquides smectiques thermotropes, nous avons réalisé une étude complète à la fois par dilatométrie et par diffraction des rayons X sur l'ensemble des termes pairs $4 \leq n \leq 18$ de la série homologue des 4,4'-di(*p,n*-alcoxybenzylidène-amino) biphenyles :



Les différents éléments de cette série comportent, d'une part, une importante partie polaire, formée de quatre noyaux benzéniques liés entre eux par deux groupes azométhine $-\text{HC}=\text{N}-$, et, d'autre part, deux chaînes aliphatiques de longueur variable.

Dans cet article, nous décrirons simplement les résultats expérimentaux obtenus par l'étude dilatométrique. Ceux obtenus par diffraction des rayons X aux petits et aux grands angles de Bragg, ainsi que leur analyse seront publiés ultérieurement.^{4,5}

2 Produits

Gray et Coll.⁶ avaient synthétisé les premiers l'ensemble des termes de la série. Nous avons suivi la même méthode de préparation. Trois recristallisations dans l'éthylbenzène successives se sont avérées suffisantes pour l'obtention de corps dont les températures de transition sont bien définies.

Les résultats de l'analyse élémentaire des différents produits sont rassemblés dans le Tableau I; les valeurs expérimentales trouvées sont comparées à celles théoriques escomptées. Plusieurs fabrications d'un même élément ont parfois été nécessaires, mais chaque fois, les analyses élémentaires ont donné des résultats identiques.

Les températures de transition déterminées au microscope polarisant pour l'ensemble des termes de la série homologue que nous avons considérée sont consignées dans le Tableau II. Pour simplifier la nomenclature,

TABLEAU I
Composition chimique, mesurée et calculée, des échantillons.

<i>n</i>	%C		%H		%N	
	Obs.	th.	Obs.	th.	Obs.	th.
4	80.92	81.00	7.19	7.31	5.55	5.55
6	81.41	81.39	8.03	7.91	5.06	4.99
8	81.75	81.77	8.63	8.50	4.90	4.54
10	81.97	82.10	9.02	8.99	4.01	4.16
12	82.31	82.30	9.41	9.40	3.89	3.84
14	82.67	82.60	9.73	9.76	3.68	3.57
16	82.83	82.80	10.09	10.06	3.45	3.33
18	82.88	82.98	10.38	10.33	3.12	2.95

TABLEAU II
Températures de transition relevées par microscopie (entre parenthèses sont indiquées les valeurs rapportées par Gray)

<i>n</i>	C → S1	S1 → S2	S2 → S3	S3 → N	$\left. \begin{matrix} N \\ S3 \end{matrix} \right\} \rightarrow I$
4	214	235	252 (264)	267 (280)	—
6	166	215 (221)	250	303 (308)	366
8	145	204 (202)	243	316 (314)	346 (353)
10	142	192 (202)	233	307 (311)	320 (324)
12	137	187 (187)	225	290 (301)	291 (302)
14	138	178	216		287
16	139	177 (177)	211		270 (280)
18	138	172 (175)	205		261 (271)

nous avons désigné les diverses phases rencontrées par les sigles suivants: C pour le cristal, N et I pour les phases nématiques et le liquide isotrope, S1, S2 et S3 pour les phases smectiques classées dans l'ordre des températures croissantes.

L'analyse de ces résultats suscite les commentaires suivants. Gray, qui avait le premier examiné cette série de corps smectogènes, n'avait identifié qu'une seule phase smectique⁶; pour notre part, nous en avons identifiées trois. Pour l'apparition de la phase nématique et du liquide isotrope, Gray a en outre trouvé des températures (voir les valeurs indiquées entre parenthèses dans le Tableau II) qui dépassent légèrement celles que nous avons déterminées nous-mêmes. Ajoutons enfin que les températures de transition ainsi déterminées varient d'une manière régulière et parfaitement cohérente avec la longueur de la chaîne aliphatique.

3 Choix de la méthode dilatométrique

Un certain nombre de méthodes ont été utilisées ces dernières années pour la détermination de la densité des cristaux liquides.

La plus ancienne avait été décrite par Sackmann et Sauerwald⁷ et a servi récemment⁸ à la mesure de densité de phases mésomorphes. Elle consiste à introduire le produit dans un capillaire calibré et à mesurer directement la longueur qu'il y occupe. Cette méthode est très délicate à employer, car d'une part, la substance n'est pas protégée (par du mercure par exemple) contre les risques de sublimation, et d'autre part, de l'avis même des auteurs, il est difficile d'éviter qu'elle n'adhère à la paroi du verre, ce qui rend extrêmement délicate la définition du ménisque.

Deux autres techniques ont été aussi utilisées. Elles sont surtout adaptées pour la mesure de densité des phases nématiques. Elles sont peu adaptées dans le cas des phases smectiques, en général très visqueuses. La première consiste à immerger un petit cylindre de plomb dans le corps mésomorphe et à mesurer à l'aide d'une électrobalance sa variation de poids⁹. La seconde fait appel à un densimètre commercial¹⁰, appareil dont le principe est basé sur la variation de la fréquence d'un oscillateur rempli de l'échantillon. L'emploi de cette méthode ne peut être généralisé car l'appareil n'est pas utilisable pour les hautes températures (150°C à 300°C); il doit d'autre part être étalonné par rapport à des produits organiques dont il faut connaître avec une très grande précision le volume spécifique.

Il reste la méthode dilatométrique, déjà utilisée par Price et Wendorff¹¹, et plus récemment par Cladis et Torza d'une part et Bahadur d'autre part¹². C'est cette méthode que nous avons nous mêmes utilisée dans ce travail.

Ses avantages sont multiples. Introduit sous vide dans le bulbe du dilatomètre, et recouvert de mercure, l'échantillon est protégé contre les risques

de sublimation et contre toute dégradation due à l'oxydation, ou à l'humidité ambiante. Le mercure d'autre part, emplit efficacement, du moins en principe, tous les interstices et crevasses laissés vacants au sein de l'échantillon, ou entre lui et la paroi du dilatomètre. En assurant ensuite une stabilité suffisante de la température, et en choisissant convenablement le diamètre du capillaire, on peut aisément mesurer le volume de l'échantillon, et surtout sa dilatation thermique, avec une très bonne précision. Enfin, le dilatomètre étant clos, on peut réaliser des cycles de chauffage et de refroidissement pour contrôler la reproductibilité des mesures et pour étudier l'évolution du volume lors des transitions; on peut en outre réaliser des mesures de cinétique de changement de phase dans de bonnes conditions.

II TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

1 Appareillage

La technique dilatométrique mise au point par Kovacs¹³ utilise un dilatomètre de type Bekkedahl¹⁴. Celui-ci est constitué d'un long tube capillaire de section calibrée, d'environ 0.4 mm², et d'un bulbe cylindrique d'une contenance de quelques millilitres.

Comme dans notre travail nous nous sommes intéressés essentiellement aux phases smectiques, c'est-à-dire à des phases existant à des températures comprises entre 100°C et 300°C, nous n'avons pas utilisé comme d'habitude des thermostats à bain liquide, mais un four électrique à bain métallique (Figure 1).

Ce four est constitué d'une enceinte chauffante (a) à l'intérieur de laquelle le dilatomètre (b) est plongé dans un bain de grenaille de zinc (c). La température est lue à l'aide d'un thermocouple (d) branché sur le bulbe même du dilatomètre, à l'endroit où se trouve le corps smectique. Une sonde à platine (e) permet de réguler la température, dont la montée constante en fonction du temps est obtenue avec un programmeur.

2 Dégazage de l'échantillon

Nos substances se présentant généralement sous forme de fines paillettes, il a été nécessaire de les introduire dans le bulbe du dilatomètre sous forme compacte afin d'éviter de souiller le capillaire. Pour cela, nous frittions 0.5 à 1 g d'échantillon, par compression à température ordinaire, dans un cylindre creux de diamètre interne légèrement inférieur à celui du bulbe. Le dilatomètre contenant le produit seul est alors scellé et placé sous vide poussé.

Le dégazage est réalisé par chauffages et refroidissements successifs; en fondant et recristallisant alternativement, l'échantillon est ainsi progressivement débarrassé de l'air occlus et dissous. Lors de cette opération, nous

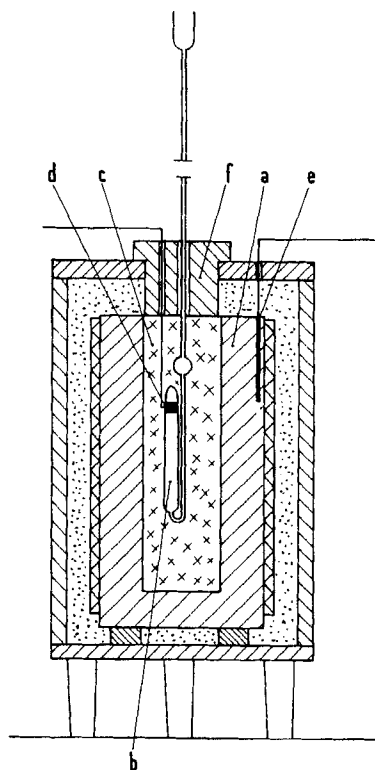


FIGURE 1 Four du dilatomètre

avons pris soin de ne pas dépasser la température de fusion complète de l'échantillon, et en tout cas quelques 300°C , afin d'éviter la dégradation du produit. Pour les cristaux liquides thermotropes, le dégazage est une opération délicate. En effet, la densité apparente de l'éprouvette frittée est relativement faible; lors donc du premier passage à l'état fluide, l'échantillon a tendance, non pas à se tasser au fond du bulbe comme on pouvait s'y attendre, mais à se propager en moussant tout le long du réservoir pour l'envahir et aller même obstruer le capillaire. Immédiatement après le dégazage, le dilatomètre est rempli de mercure fraîchement distillé (20 à 30 g), toujours sous vide poussé.

3 Protocole expérimental

Au lieu de fixer la température du dilatomètre à une série de valeurs discrètes bien définies, d'attendre l'établissement de l'équilibre et de relever le

niveau du mercure dans le capillaire—ce qui constitue la procédure habituelle employée pour la mesure de la densité au moyen de la dilatométrie—nous avons préféré opérer de manière dynamique. La raison en est que la méthode d'équilibre aurait été prohibitivement longue et fastidieuse. Nous avons donc choisi d'élever ou d'abaisser linéairement la température du milieu en fonction du temps. Pour nous assurer que nos mesures restaient significatives, nous avons pris soin d'utiliser une vitesse de changement de température très faible ($0.5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$), et de contrôler que les valeurs observées pour une même température lue étaient identiques par chauffage ou refroidissement.

Compte tenu du fait que notre intention était de comparer entre eux les volumes molaires de nos substances en fonction de la longueur de la chaîne paraffinique, nous avons besoin de nous assurer de la reproductibilité de nos mesures et d'estimer la précision de celles-ci. A cette fin, pour chaque dilatomètre, nous faisons plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement, et pour quelques échantillons, nous avons utilisé deux dilatomètres différents. Nous pensons que l'incertitude qui affecte la mesure de la valeur absolue du volume molaire d'un échantillon donné n'excède pas de beaucoup 0.1 %, et celle qui affecte la valeur relative, pour un échantillon donné en fonction de température, 0.01 %.

La section des capillaires choisis étant suffisamment faible pour pe mettre une bonne précision, et l'étendue de la gamme de températures que nous devons explorer étant grande (de 25°C à 300°C environ), nous avons été amenés à modifier en cours d'expérimentation le volume du mercure dans le dilatomètre. Cette opération a fait également l'objet de contrôles systématiques.

Pour la mesure du volume molaire des échantillons en valeur absolue, nous avons naturellement été obligés d'étalonner le volume du bulbe. Sans e desceller et après l'avoir vidé de son contenu, nous remplissons notre dilatomètre d'une quantité connue de mercure, dont nous mesurons le niveau dans le capillaire pour toute la gamme de températures explorée. De cette manière, nous pouvions, d'une part contrôler la réversibilité thermique du volume du bulbe (le verre ne recuit pas), et d'autre part, calculer avec précision sa valeur à partir des valeurs connues du volume du mercure avec la température¹⁵.

4 Calcul

Un raisonnement simple conduit à la relation suivante pour la détermination du volume molaire V :

$$V = \frac{M}{m} \{B - (D - [h - h_0]s)(1 + \alpha(T - 25) + \beta(T - 25)^2)\}$$

où :

m : masse de l'échantillon, corrigée de la poussée d'Archimède.

M : masse moléculaire du produit

B : volume du bulbe à la température T

D : volume du mercure dans le dilatomètre à 25°C

h : hauteur de mercure lue

h_0 : hauteur d'immersion du capillaire dans le bain thermostaté

α et β : coefficients de dilatation du mercure

s : section du capillaire

T : température

De cette relation, nous voyons qu'en dehors de la mesure du niveau de mercure, deux paramètres importants sont à connaître avec précision: d'une part, le volume du bulbe pour toute température, d'autre part le niveau d'immersion h_0 du capillaire.

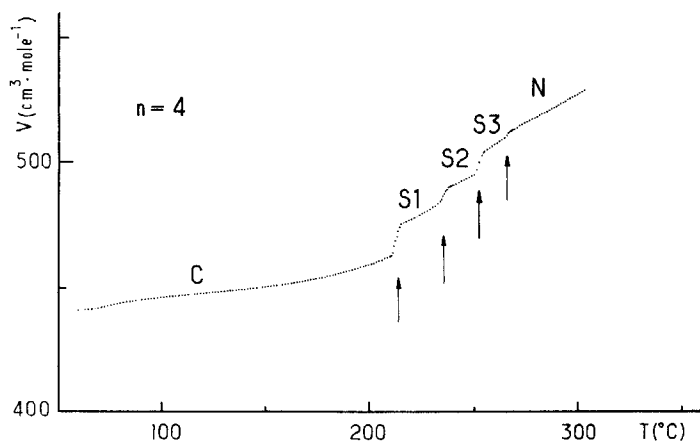
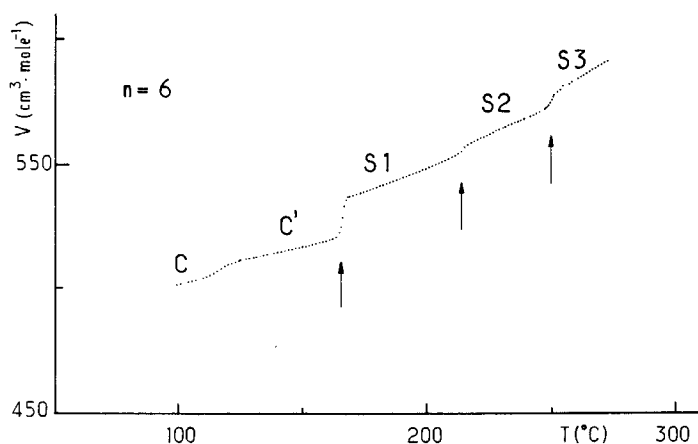
La détermination de h_0 est délicate par suite du gradient de température qui existe au niveau du manchon (f) du four (voir Figure 1), et par suite du tassement de la grenaille de zinc dans le four à température élevée. Plusieurs précautions sont alors à prendre pour réduire au minimum l'erreur qui en découle. Avant de commencer toute mesure, il faut prendre bien soin de tasser la grenaille de zinc en portant le four à une température suffisamment élevée; il faut ensuite noter pour chaque lecture du niveau de mercure dans le dilatomètre, la hauteur h_0 correspondante; il faut enfin loger le dilatomètre dans le four de telle manière que h_0 soit aussi stable que possible.

III RÉSULTATS ET DISCUSSION

1 Remarques préliminaires

Nous avons porté dans les Figures 2 à 9 les variations du volume molaire en fonction de la température pour chacun de nos échantillons. Pour certains termes de la série, il manque soit une partie de l'évolution de la phase cristalline, soit la fin de la courbe pour les plus hautes températures. En ce qui concerne la partie cristalline, ceci est dû au fait que la mesure du volume dans cet état est extrêmement délicate. Par suite de l'adhérence du produit aux parois de verre et de la contraction importante du produit consécutive à la cristallisation, il est en effet très difficile d'éviter la formation dans le dilatomètre de crevasses et d'interstices non remplis de mercure. Par ailleurs, nous avons remarqué que l'équilibre est très difficile à atteindre par suite de l'existence de plus d'une forme polymorphique de l'état cristallin.

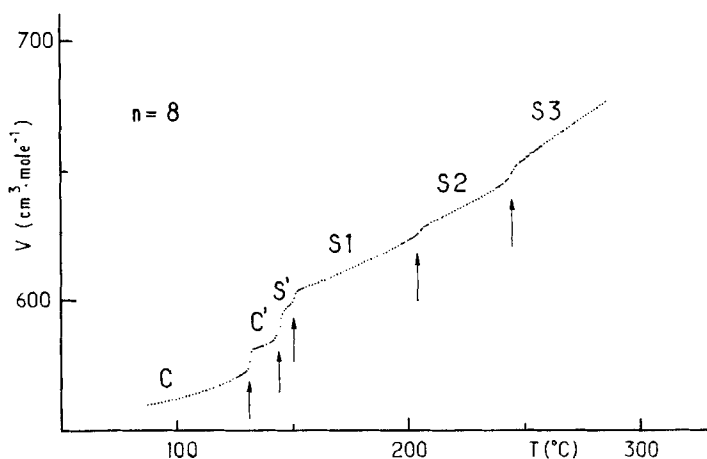
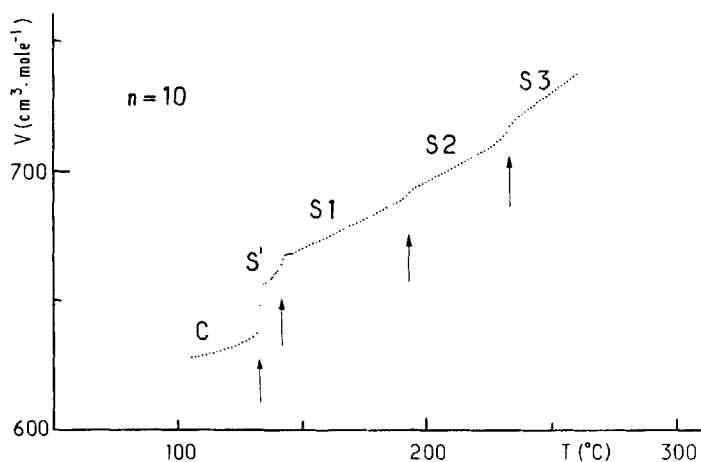
En ce qui concerne les températures les plus élevées, malgré tous les soins que l'on peut prendre, il est parfois difficile d'éviter une légère dégradation

FIGURE 2 Evolution thermique du volume molaire du terme $n = 4$ FIGURE 3 Evolution thermique du volume molaire du terme $n = 6$

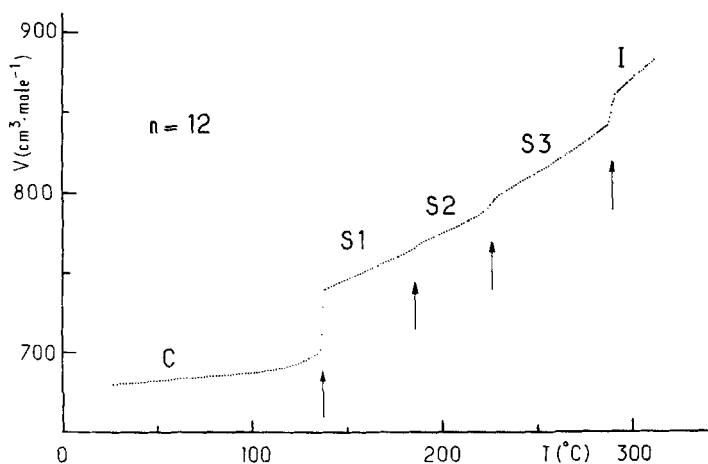
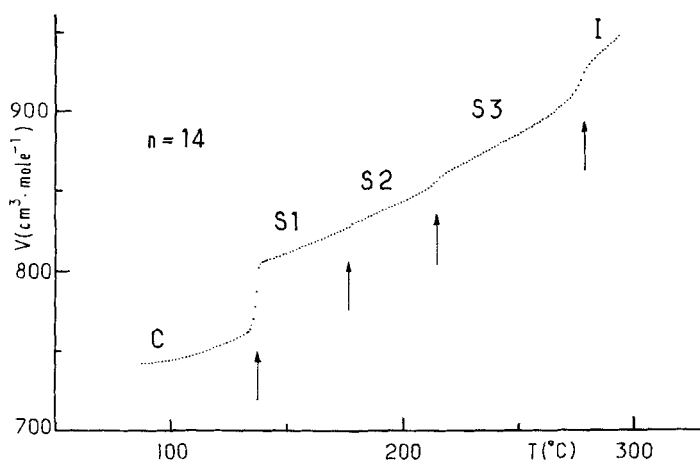
du produit, qui se manifeste, soit de manière spectaculaire par la formation de bulles de gaz, soit de manière plus discrète par la non reproductibilité des résultats.

2 Températures de transition

L'analyse des figures précédentes permet la détermination des températures de transition polymorphiques. Ces dernières se manifestent par une augmentation rapide du volume dans un intervalle limité de température. L'amplitude de cette augmentation peut, suivant les cas, être très importante, ou au

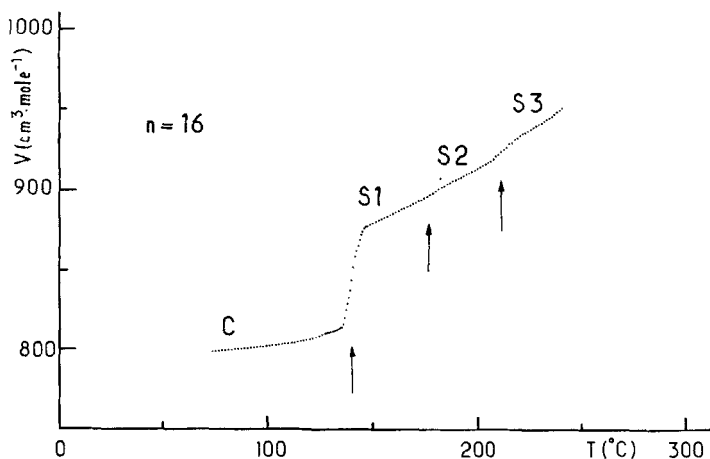
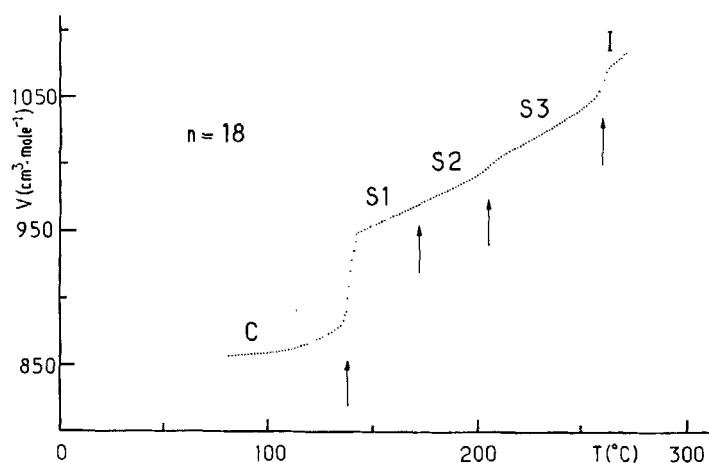
FIGURE 4 Evolution thermique du volume molaire du terme $n = 8$ FIGURE 5 Evolution thermique du volume molaire du terme $n = 10$

contraire très faible. Nous avons convenu de considérer comme températures de transitions celles qui correspondent aux points d'inflexion des courbes $V(T)$. L'ensemble des valeurs ainsi déterminées par la technique dilatométrique est rassemblé dans le Tableau III. Pour les termes $n = 8$ et $n = 10$, la transition du cristal aux phases mésomorphes, entre 130°C et 150°C , est complexe. La dilatométrie révèle que la transition s'effectue en plus d'une étape, alors que la microscopie optique ne permet de relever avec certitude qu'une seule d'entre elles. Il est difficile de préciser avec les seules

FIGURE 6 Evolution thermique du volume molaire du terme $n = 12$ FIGURE 7 Evolution thermique du volume molaire du terme $n = 14$

données que nous avons pu recueillir dans le présent travail, la nature exacte des phases impliquées.

Pour faciliter l'analyse globale des températures de transition relevées, et pour contrôler la cohérence des résultats obtenus, nous avons consigné dans la Figure 10 l'évolution de ces températures en fonction du nombre n d'atomes de carbone dans la chaîne aliphatique. La continuité des courbes représentatives est un indice très fort de l'identité de nature des phases S1, S2 et S3 pour tous les termes de la série homologue.

FIGURE 8 Evolution thermique du volume molaire du terme $n = 16$ FIGURE 9 Evolution thermique du volume molaire du terme $n = 18$

3 Transitions

La variation de volume associée à la transition faisant passer la substance de l'état cristallin à l'état mésomorphe est nettement plus importante que les variations observées pour les transitions entre phases smectiques. Ceci nous avait déjà amenés¹ à suggérer que l'apparition des phases mésomorphes s'accompagne de la fusion des chaînes aliphatiques.

Juste avant la transition cristal \rightarrow smectique, la courbe $V(T)$ s'incurve sensiblement vers le haut (voir Figure 2 à 9), et ce d'autant plus que n est

TABLEAU III
Températures de transition (en °C) déterminées par dilatométrie.

n	$C \rightarrow C'$	$C \rightarrow S1$	$S1 \rightarrow S2$	$S2 \rightarrow S3$	$S3 \rightarrow \begin{cases} I \\ N \end{cases}$
4		213.0	235.5	253.0	266.0
6	116.0	166.0	214.0	249.5	
8	131.5	144–150.5	204.0	244.0	
10		133–142.0	193.0	233.0	
12		137.5	186.0	226.0	290.0
14		137.5	177.0	215.0	279.0
16		140.0	176.5	211.0	
18		138.0	172.0	205.0	260.0

grand. Comme l'avait déjà observé Price dans son étude de l'acétate de cholestérol,¹¹ nous pensons que ceci est dû à une lente désorganisation des molécules précédant la fusion des chaînes aliphatiques. Pour les autres transitions qui se produisent entre phases smectiques, le volume évolue de manière sigmoïdale. Nous y reviendrons dans le paragraphe suivant.

Pour chaque transition $S1 \rightarrow S2$ et $S2 \rightarrow S3$, nous avons relevé sur les courbes $V(T)$ les différents sauts (ΔV) de volume molaire au moment des

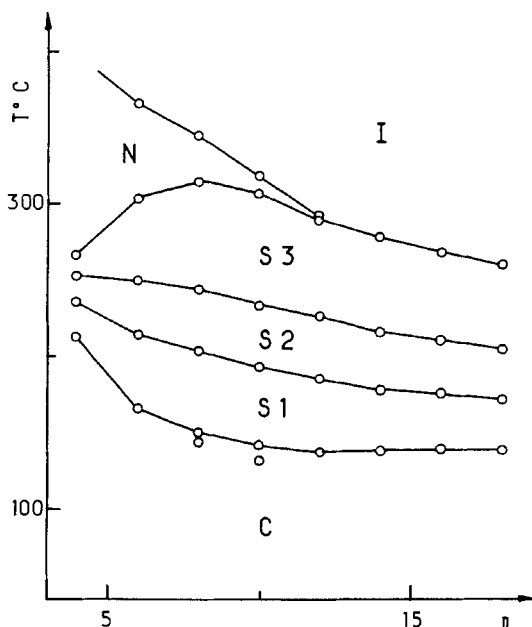


FIGURE 10 Evolution avec n des températures de transitions (C = cristal; S1, S2 et S3 = phases smectiques; N = phase nématique; I = phase isotrope).

TABLEAU IV

ΔV molaire ($\text{cm}^3 \text{ mole}^{-1}$) déterminés pour les transitions $T_{S1 \rightarrow S2}$ et $T_{S2 \rightarrow S3}$ (en $^{\circ}\text{C}$).

n	$T_{S1 \rightarrow S2}$	$V_{S1 \rightarrow S2}$	$T_{S2 \rightarrow S3}$	$V_{S2 \rightarrow S3}$
4	235.5	6.1	253.0	7.2
6	214.0	3.3	249.5	4.7
8	204.0	2.7	244.0	5.6
10	193.0	2.5	233.0	5.8
12	186.0	1.9	226.0	5.0
14	177.0	1.7	215.0	5.5
16	176.5	1.9	211.0	4.6
18	172.0	1.1	205.0	5.5

transitions. L'amplitude de ces sauts (cf. Tableau IV, Réf. 16) a été analysée récemment. En ce qui concerne la transition $S2 \rightarrow S3$, la constante du saut du volume molaire a été interprétée comme l'indice de la désorganisation des seuls tronçons aromatiques des molécules. Quant à la transition $S1 \rightarrow S2$, la décroissance de l'incrément de volume enregistré avec l'allongement des chaînes aliphatiques a été considérée comme l'indice d'un désordre d'autant plus grand des tronçons aromatiques dans la phase $S1$ que les chaînes aliphatiques sont volumineuses.

4 Réversibilité

En effectuant des cycles de croissance et de décroissance de la température, nous avons étudié la réversibilité de l'ensemble des transitions. En ce qui concerne celles qui interviennent entre phases mésomorphes, c'est-à-dire entre les phases $S1$ et $S2$, $S2$ et $S3$, $S3$ et N (lorsqu'il existe une phase nématique), nous observons une réversibilité parfaite, quel que soit l'élément considéré de la série homologue. Il est difficile de donner des conclusions quant à la nature de ces transitions, à savoir si elles sont du premier ou du second ordre. Toutefois, comme nous venons de le signaler, le volume varie avec la température de manière sigmoïdale dans un intervalle de température de 1 à 3°C . Si les transitions étaient purement du second ordre, l'évolution du volume devrait s'opérer simplement par changement de pente à une température bien définie. Si elles étaient au contraire du premier ordre, le volume devrait changer de valeur de manière discontinue. Dans le cas présent, le phénomène est intermédiaire. Vraisemblablement, dans le voisinage de la température de transition, les fluctuations de densité doivent revêtir une importance considérable et la transition a lieu de manière progressive.

Portons à présent notre attention sur la transition cristal \rightarrow mésophase. Nous observons pour tous les termes de la série homologue une hystérésis

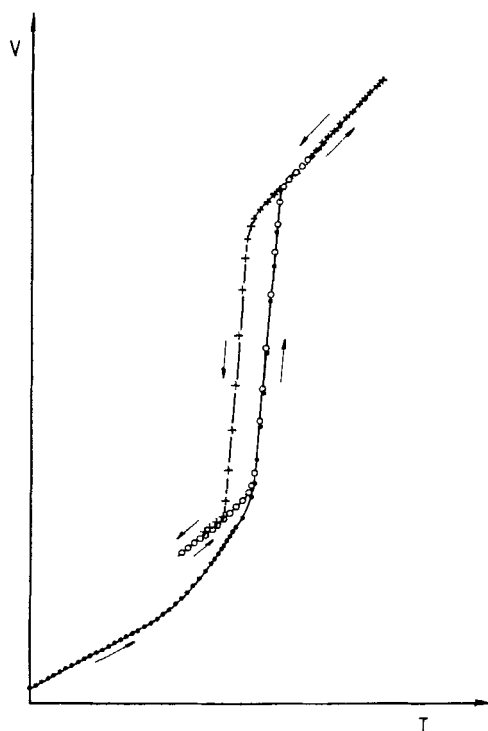


FIGURE 11 Hystérésis dans l'évolution thermique du volume du terme $n = 18$ ($0.5^\circ\text{C}/\text{mm}$).

notable. Dans le cas où $n = 18$, l'hystérésis (voir Figure 11) est semblable en tous points à celles observées pour les processus de fusion—solidification. Dans le cas où $n = 14$, elle est un peu plus complexe (voir Figure 12), car elle présente un croisement des branches ascendante et descendante des courbes $V(T)$; mais ceci est lié à des phénomènes cinétiques.

5 Cinétiques de cristallisation de la transition $S1 \rightarrow C$

Afin d'étudier plus dans le détail la transition cristal \rightarrow mésophase, nous avons analysé les cinétiques de la transition inverse $S1 \rightarrow C$ dans le cas particulier de l'élément $n = 18$. Pour cela nous avons procédé de la manière classique. Un bac thermostaté à 150°C est employé comme bac de fusion. Un autre thermostaté à une température inférieure à la température de transition (ici 138°C) sert de bac de cristallisation. La manipulation consiste à plonger le dilatomètre dans le bac à 150°C (pendant un temps déterminé: 15 mn), puis à tremper le plus vite possible dans le bac de cristallisation. Le niveau du mercure est alors enregistré à des intervalles de temps bien précis.

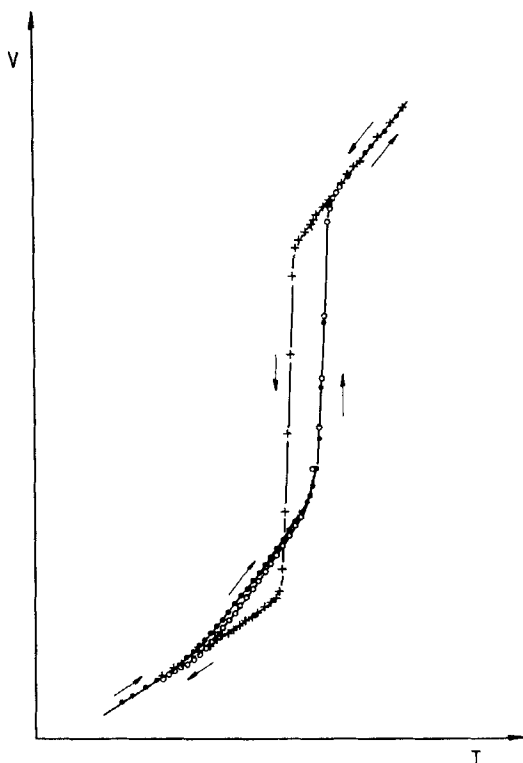


FIGURE 12 Hystérésis dans l'évolution thermique du volume du terme $n = 14$ ($0.5^\circ\text{C}/\text{mn}$).

Nous avons répété ces mesures pour toute une série de températures de cristallisation. La Figure 13 illustre les diverses courbes obtenues.

De plus, nous avons réalisé toute une série de mesures isochrones du volume à diverses températures. Nous avons choisi de noter le niveau du mercure dans le dilatomètre au bout de 3, 9, 30 et 60 minutes de trempe (Figure 14). Il est intéressant de noter pour les trempes les plus longues un léger affaissement du volume dans le voisinage de la température de transition; ceci provient du fait que par refroidissement de la mésophase, où nous le verrons plus loin les chaînes aliphatiques sont fondues, celles-ci cristallisent très vite; les molécules se réarrangent par la suite pour atteindre un état d'équilibre nouveau, correspondant à un volume plus fort.

6 Remarques

Dans cet article, nous venons de montrer qu'il est possible d'utiliser la technique dilatométrique dans l'étude du polymorphisme smectique. La

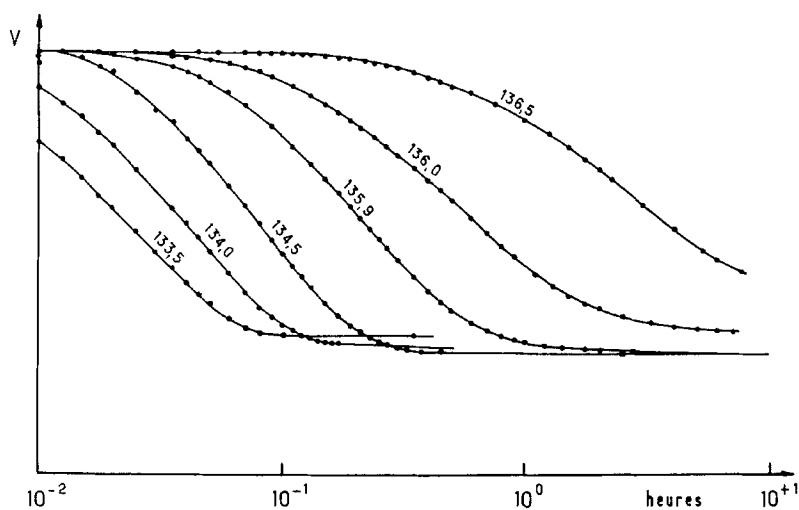


FIGURE 13 Cinétiques de cristallisation du terme $n = 18$ (S1 \rightarrow C).

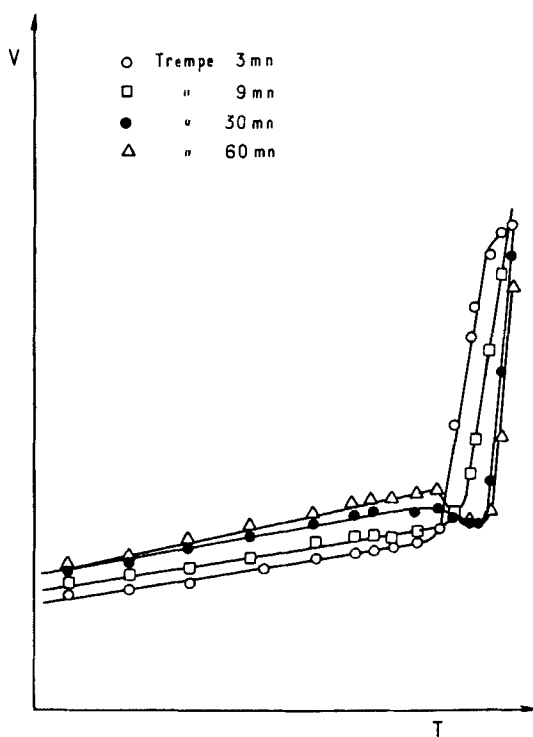


FIGURE 14 Evolution isochrone du volume du terme $n = 18$.

variation thermique du volume permet de déceler les transitions polymorphiques, de déterminer les températures où celles-ci se produisent et d'analyser leur nature. Déceler les transitions par cette méthode peut présenter un intérêt, notamment lorsque des paramorphoses de la texture rendent délicates la détermination des transitions au moyen d'observations au microscope polarisant; à ce titre la dilatométrie constitue un complément de l'analyse thermique différentielle. Analyser la manière dont varie le volume lors des transitions¹² peut d'autre part fournir des renseignements précieux sur la nature exacte des transitions.

Jusqu'ici toutefois, la principale contribution de la technique dilatométrique reste la possibilité qu'elle offre de mesurer avec précision le volume de l'échantillon à différentes températures. La connaissance de ce paramètre, jointe à celle de l'épaisseur des couches smectiques, permet de calculer sans hypothèse l'aire moléculaire,^{3,5} qui est un paramètre géométrique très utile dans la description de la disposition des molécules dans les lamelles. Ce paramètre rend souvent possible¹⁷ l'évaluation de l'angle d'inclinaison des molécules par rapport à la normale aux feuillettes. D'autre part, la connaissance précise du volume molaire pour différentes températures et différents termes d'une série homologue de smectogènes, permet de calculer, avec comme seule hypothèse celle de l'additivité des volumes molaires partiels, les volumes dans chaque molécule du tronçon aromatique et des chaînes aliphatiques.¹⁶ L'évolution thermique de ces volumes est de nature à révéler les processus de désorganisation des parties constituantes des molécules, et notamment la fusion des chaînes aliphatiques lors de l'apparition des phases smectiques à partir du cristal.

Remerciements

Nous tenons à remercier Mademoiselle Maryse Monget pour son assistance technique au cours de ce travail.

Bibliographie

1. D. Guillon et A. Skoulios, *C. R. Acad. Sci. Paris, C*, **278**, (1974), 389.
2. M. Dvolaitzky, F. Poldy, et C. Taupin, *Phys. Lett.*, **45A**, 454, (1973).
3. D. Guillon, A. Mathis et A. Skoulios, *J. de Phys.*, **36**, 695, (1975).
4. D. Guillon et A. Skoulios, à paraître.
5. D. Guillon et A. Skoulios, à paraître.
6. G. W. Gray, J. B. Hartley, A. Ibbotson, et Brynmor Jones, *J. Chem. Soc.*, (1955), 4359.
7. H. Sackmann et F. Sauerwald, *Z. Phys. Chemie*, **195**, 295, (1950).
8. D. Demus et R. Rurainski, *Z. Phys. Chemie*, **253**, 53 (1973).
9. M. J. Press et A. S. Arrott, *Phys. Rev.*, **A8**, 1459, (1973).
10. F. Gulari et B. Chu., *J. Chem. Phys.*, **62**, (3), 795, (1975).
11. F. P. Price et J. H. Wendorff, *J. Phys. Chem.*, **75**, (18), 2839, (1971).
12. S. Torza et P. E. Cladis, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, (5), 1406, (1974); B. Bahadur, *J. Chim. Phys.*, **73**, (3), 255, (1976).

13. A. J. Kovacs, Thèse Université Paris (1954); A. J. Kovacs, *Ric. Sci. Suppl.*, **25**, 668 (1955).
14. N. Bekkedahl, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **42**, 145, (1949).
15. *Handbook of Chemistry and Physics*, 56^e édition, CRS Press, Cleveland 1975.
16. D. Guillon et A. Skoulios, *J. Phys.* **37**, (6), 797 (1967).
17. D. Guillon et A. Skoulios, soumis à *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*