

Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Mesophases Thermotropes de Poly(azomethInes) A Chaines "Souples"

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

^a Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault,
67000, Strasbourg, France

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: B. Millaud , A. Thierry , C. Strazielle & A. Skoulios (1979): Mesophases Thermotropes de Poly(azomethInes) A Chaines "Souples", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 49:10, 299-306

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947908070467>

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.

Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 49 (Letters), pp. 299-306
 0140-6566/79/4910-0299\$04.50/0
 © 1979, Gordon and Breach, Science Publishers, Inc.
 Printed in the United States of America

MESOPHASES THERMOTROPES DE POLY(AZOMETHINES)
 A CHAINES "SOUPLES".

B. MILLAUD, A. THIERRY, C. STRAZIELLE,
 A. SKOULIOS
 Centre de Recherches sur les Macromolécules,
 6, rue Boussingault, 67000 Strasbourg,
 France.

(Submitted for publication May 11, 1979)
 The thermotropic polymorphism of poly(azomethine) of general formula :

$\{ \text{O} - \text{N} = \text{CH} - \text{O} - \text{CH} = \text{N} - \text{O} - \text{O} - (\text{CH}_2)_{2p} - \text{O} \}_n$
 $p = 1, 3, 6$, has been studied.
 The combined use of gel permeation chromatography, light scattering and viscosimetry enable the determination of the molecular weight of the samples and of the coefficients K and α of the Mark-Houwink viscosity law. We showed that, in dilute solution, the chains can be considered as flexible chains with excluded volume effect. By polarized light microscopy, the existence of thermotropic liquid-crystalline phases has been shown. The temperature of transition between the phases depends on the length of the aliphatic part. For example, for $p = 6$, after the crystalline phase, a smectic phase appears at 240°C and a nematic phase at 290°C . The nematic phase was proved by observing the threaded texture.

Nous avons récemment abordé l'étude des phases nématisques thermotropes de polyazométhines aromatiques à chaînes "rigides" (1). Nous avons montré que, pour une structure chimique donnée, les températures de transition cristal-nématische, augmentent rapidement avec la longueur des molécules. Ainsi des oligomères d'une longueur d'environ 30 \AA comportant seulement 5 noyaux aromatiques ne parviennent pas à fondre avant décomposition.

Quand on essaie de comprendre la stabilité des phases nématisques obtenues à partir de poly-

mères à chaînes linéaires, en l'absence de solvant et en fonction de la température, on s'aperçoit qu'elle est limitée par la facilité avec laquelle le polymère fond, pour donner une phase isotrope. Dans cette phase, il n'y a pas de corrélations d'orientation, soit que les macromolécules adoptent une conformation statistique en chaînes souples, soit qu'elles s'orientent au hasard, si elles conservent une géométrie de bâtonnets. Dans ces conditions, il est bien évident que l'apparition de la phase isotrope sera d'autant plus facile que les molécules sont flexibles. Voilà pourquoi les polymères usuels, dont les chaînes sont généralement très flexibles, ne fournissent pas de phase nématique.

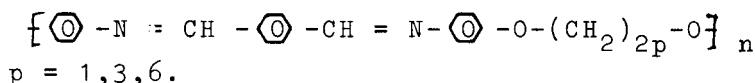
En ce qui concerne l'apparition elle-même de la phase nématique, on conçoit qu'elle ne puisse se réaliser qu'avec des chaînes macromoléculaires présentant une certaine "régularité". Il faut que d'un point de vue géométrique, les chaînes soient capables de s'assembler latéralement les unes parallèles aux autres, c'est-à-dire, qu'il faut que leur conformation stéréochimique n'interdise pas l'orientation nématique du directeur des molécules.

La formation de phases nématiques dépend, enfin, de la tendance des polymères à cristalliser. Il est un fait que les polymères avec lesquels on est tenté de rechercher des phases nématiques, sont souvent des polymères cristallins qui se révèlent infusibles. Si donc il est si rare d'obtenir des phases nématiques thermotropes avec des polymères à chaînes linéaires, rigides, ce n'est pas tant parce qu'ils sont incapables d'adopter l'organisation nématique, mais bien parce que la stabilité thermique de leur cristal est plus grande que celle de la phase nématique.

Pour révéler la phase nématique à partir de macromolécules rigides, il faut donc avoir recours à certains artifices entraînant la déstabilisation du cristal. En introduisant dans la molécule des groupements latéraux statistiquement répartis le long de la chaîne, on abaisse la stabilité du cristal et l'on favorise l'apparition de la phase nématique. C'est notamment le cas des dérivés

méthylé ou chloré des polyazométhines (Me-PNPM et Cl-PNPM) (2). On aboutit au même résultat en utilisant des groupements latéraux longs et flexibles, c'est le cas du poly(L-glutamate de n-dodécycle) (3). Mais on peut également envisager d'insérer des chaînes flexibles paraffiniques dans le squelette même du polymère, en formant une sorte de "copolymer" alterné segment flexible et rigide. Cette dernière solution a été mentionnée dans la littérature (2),(4) et il nous a semblé intéressant de l'étudier en détail.

Fixer des groupements d'atomes latéraux sur la chaîne macromoléculaire n'affecte pas beaucoup la rigidité, et partant la stabilité des phases nématiques. Il en va tout autrement quand on insère dans la macromolécule des segments souples de longueur croissante. On peut alors craindre qu'en même temps qu'on favorise l'apparition de la phase nématische en déstabilisant le cristal, on favorise sa disparition par fusion en liquide isotrope. Pour évaluer l'importance de cet effet, nous avons préparé une série de polymères à séquences paraffiniques flexibles comportant de 2 à 12 atomes de carbones alternant avec des tronçons rigides polyazométhine comprenant trois noyaux aromatiques :



Nous nous sommes attachés tout particulièrement à rechercher et à identifier les mésophases thermotropes existantes et à caractériser la longueur et la souplesse des chaînes par des études physicochimiques en solution diluée.

Les polymères ont été synthétisés par polycondensation de Schiff (5) à 25°C et en solution dans un mélange équivolumique d'hexaméthylphosphotriamide/N-méthyl pyrrolidone additionné de 4 % en poids de chlorure de lithium. La concentration de la diamine correspondante et de l'aldéhyde téraphthalique était de 0,37 mole/l. Le polymère formé précipite au cours de la réaction. Il est recueilli, lavé deux fois à l'eau puis trois fois à l'éthanol. Il se présente, après séchage, sous forme d'une fine poudre jaune, polycristalline,

caractéristique des polybases de Schiff (6).

Nous avons ensuite déterminé les caractéristiques physicochimiques des échantillons, en nous servant conjointement de la chromatographie par perméation de gel, de la diffusion de la lumière et de la viscosimétrie. Les expériences de chromatographie ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type Waters simplifié, monté au laboratoire (7) et opérant sous pression d'azote. Le solvant utilisé était l'acide méthanesulfonique. La concentration de polymère dans les fractions éluées était déterminée par spectroscopie d'absorption du rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 470$ nm. La masse moléculaire et la viscosité intrinsèque ont été déterminées pour chaque fraction à l'aide, respectivement, de la diffusion de la lumière ($\lambda = 632,8$ nm) et de la viscosimétrie. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 1 et résumés dans le tableau ci-dessous.

Caractéristiques des polymères étudiés

Polymère	p	M_w	$ \eta $ (ml/g)	K	α
Me-PNPM*	0	3500	-	0,0019	1,20
C_2 -PNPM	1	4300	40	0,063	0,80
C_6 -PNPM	3	5200	26	0,102	0,68
C_{12} -PNPM	6	6250	22,5	0,152	0,60

M_w et $|\eta|$ sont la masse moléculaire en poids et la viscosité intrinsèque des polymères non fractionnés K et α sont les coefficients de la loi de viscosité ($|\eta| = KM^\alpha$)

* : Ce polymère a été caractérisé par ailleurs (8) en solution dans l'acide sulfurique 96 %.

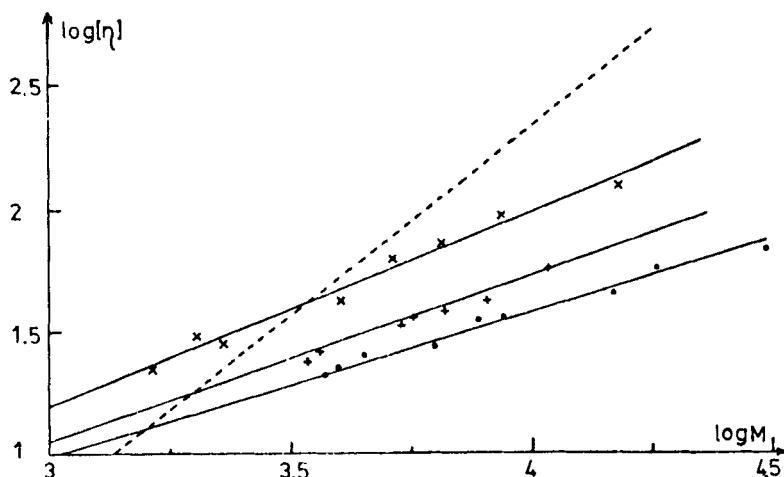


FIGURE 1. Loi de viscosité des polyazométhines :

x : C₂-PNPM dans CH₃ SO₃ H
 + : C₆-PNPM dans CH₃ SO₃ H
 • : C₁₂-PNPM dans CH₃ SO₃ H
 --- : Me-PNPM dans H₂ SO₄

L'analyse détaillée des données physicochimiques permet de voir très clairement que l'insertion dans le squelette macromoléculaire de segments aliphatiques souples a pour effet immédiat d'abaisser sensiblement la valeur de l'exposant $\alpha = 1,2$ pour le Me-PNPM, qui ne comprend pas de groupe méthylène dans sa chaîne, à $\alpha = 0,80$ pour le C₂-PNPM qui comprend des segments souples de deux atomes de carbone seulement, puis à $\alpha = 0,60$ pour des segments à 12 atomes de carbone. Cette diminution de l'exposant α indique que, partant d'une conformation de molécules semi-rigides on tend vers des conformations de chaînes flexibles à volume exclu, la flexibilité de ces chaînes augmentant d'une manière significative avec la longueur des segments aliphatiques insérés.

Dans une deuxième partie, enfin, nous avons utilisé la microscopie en lumière polarisée pour étudier le polymorphisme thermotrope de ces polymères. Avec le C₁₂-PNPM nous avons pu, sans aucune difficulté, observer une phase nématische au-delà de 290°C, caractérisée par une texture à fils fins, bien développée (Fig. 2).

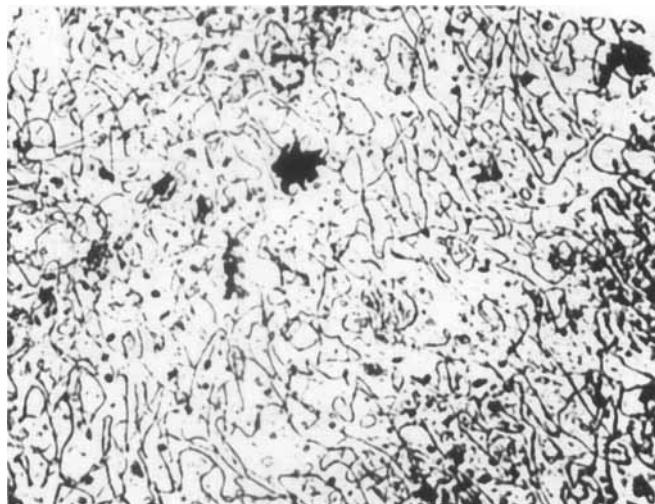


FIGURE 2. Phase nématische de C₁₂-PNPM : texture à fils fins ; grossissement : x 300.

Par contre, avec le C₆-PNPM et le C₂-PNPM, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence de textures caractéristiques d'une phase nématische, jusqu'à la température limite de 350°C que nous permettait d'atteindre notre appareillage. Encouragés, toutefois, par la présence d'une phase nématische dans le C₁₂-PNPM, dont les chaînes sont pourtant très souples, nous avons essayé de porter les échantillons de C₂-PNPM et C₆-PNPM à température plus élevée encore. En opérant avec une plaque métallique chauffante, nous sommes parvenus, dans le cas du C₆-PNPM soumis à de

légères contraintes mécaniques répétées, à observer aux environs de 370°C un effet optique de "scintillement Brownien"⁹ indiquant l'état nématique. Quant au C₂-PNPM, il demeurait solide jusqu'à la température de décomposition.

Ces quelques observations appellent les remarques suivantes. La première concerne la température d'apparition de la phase nématique. Comme on pouvait l'espérer, celle-ci se trouve abaissée par l'insertion de chaînes aliphatiques dans la polybase de Schiff ; son abaissement est d'autant plus prononcé que la longueur des chaînes aliphatiques, et partant la souplesse des macromolécules, est grande. La deuxième remarque concerne la possibilité même d'obtenir une mésophase nématique avec des polymères dont la chaîne est flexible. Cette possibilité laisse supposer que la flexibilité locale des chaînes n'est pas aussi grande qu'on aurait pu le penser a priori : les tronçons aromatiques "rigides" ont une longueur suffisante par rapport à la longueur correspondante des segments aliphatiques pour que, par simple recouvrement, ils parviennent vraisemblablement à consolider l'ensemble de l'édifice. La troisième remarque concerne la texture à fils fins observée et aboutit à la même conclusion sur la flexibilité locale des chaînes. En tous points comparables à celle déjà décrite pour les phases nématiques lyotropes de polyamides aromatiques, la finesse des fils suggère que la constante élastique locale de flexion du milieu est relativement élevée.

Les observations que nous avons faites au microscope polarisant avec le C₁₂-PNPM nous ont permis de repérer à 240°C et avant l'apparition de la phase nématique, une transition polymorphe supplémentaire. La texture de la phase nouvelle présente des zones biréfringentes à reflets bleutés, mais elle n'est pas suffisamment nette pour permettre à elle seule, l'identification de la structure de la phase. Quelques expériences préliminaires de diffraction de rayons X apportent à cet égard des renseignements utiles ; elles tendraient à indiquer que cette phase serait une mésophase smectique de type B. Toutefois seule une étude systématique de cette phase nouvelle permettra d'identifier définitivement sa structure.

Nous voulons remercier ici M. Bernard FAYOLLE pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ainsi que pour la synthèse des monomères nécessaires à la polycondensation. Ce travail a été réalisé avec l'aide financière de la Société RHONE-POULENC que nous voudrions également remercier.

REFERENCES

1. B. Millaud, A. Thierry, A. Skoulios, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.), 41, 263-268 (1978)
2. Brevets du Pont de Nemours, EI, BF n° 2, 310-426 (1976)
3. A. Thierry, A. Skoulios, G. Lang, S. Fores-tier, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.), 41, 125 (1978)
4. A. Roviello, A. Sirigu, J. Pol. Sci. (Pol. Letters), 13, 455 (1975)
A. Roviello, A. Sirigu, Europ. Pol. J., 15, 61 (1979)
5. G. de Gaudemaris, B. Sillion, Rev. Inst. Franc. Pétrole, Ann. Combust. Liquides, 20, 690 (1965)
6. G.F. d'Allelio, J.V. Crivello, R.K. Schoenig et T.F. Huemer, J. Macromol. Sci. Chem., A1, (7) 1161 (1967)
7. Arpin, Thèse Strasbourg (1976)
8. B. Millaud, C. Strazielle, Polymer., sous presse.
9. G. Friedel, "Ann. Phys." (Leipzig) (7) 18 273 (1922)
