



HAL
open science

ÉTUDE DU POLYMORPHISME SMECTIQUE PAR DILATOMÉTRIE ET DIFFRACTOMÉTRIE X

D. Guillon, A. Skoulios

► **To cite this version:**

D. Guillon, A. Skoulios. ÉTUDE DU POLYMORPHISME SMECTIQUE PAR DILATOMÉTRIE ET DIFFRACTOMÉTRIE X. Journal de Physique Colloques, 1976, 37 (C3), pp.C3-83-C3-84. 10.1051/jphyscol:1976314 . jpa-00216497

HAL Id: jpa-00216497

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00216497>

Submitted on 1 Jan 1976

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉTUDE DU POLYMORPHISME SMECTIQUE PAR DILATOMÉTRIE ET DIFFRACTOMÉTRIE X (*)

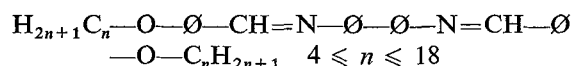
D. GUILLON et A. SKOULIOS

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

Résumé. — Le polymorphisme smectique de la série homologue des 4,4' di(p, n alcoxybenzylidène amino) biphenyle a été étudié par dilatométrie et diffraction des rayons X. Il a été montré que l'apparition des phases mésomorphes est liée à la fusion des chaînes aliphatiques, le polymorphisme smectique reflétant la désorganisation par étapes successives des tronçons aromatiques. Ces derniers s'inclinent alors sur le plan des couches smectiques, par suite de l'encombrement latéral accru des chaînes paraffiniques désordonnées. Le comportement du téréphtal-*bis*-butylaniline a été aussi analysé.

Abstract. — The smectic polymorphism of the homologous 4,4' di(p, n alcoxybenzylideneamino) biphenyl series has been studied by dilatometry and X-ray scattering. The aliphatic chains melt in a single step at the transition from the crystal to the first smectic phase. The smectic polymorphism is related to the degree of disorder in the aromatic layers, which increases stepwise from one polymorphic phase to the next. The aromatic stems tilt as soon as the first transition occurs, owing to the larger lateral packing area of the disorganized paraffin tails. The polymorphism of the terephtal-*bis*-butylaniline has also been considered.

Dans le but d'étudier le polymorphisme des cristaux-liquides smectiques, et plus spécialement le rôle joué par les parties constituantes des molécules (le tronc central aromatique rigide et les chaînes paraffiniques), nous avons fait appel à la technique dilatométrique et à la diffraction des rayons X. Nous avons considéré la série homologue des 4,4'-di-(p,n-alcoxybenzylidèneamino) biphenyles :



qui, dans tous les cas, présentent en fonction de la température trois phases smectiques distinctes.

Dans une première partie, nous avons analysé, grâce à la technique dilatométrique de Bekkedahl [4], le volume des échantillons et son évolution avec la température. En exploitant systématiquement l'ensemble des données fournies par l'expérience, nous avons déterminé, dans chaque phase polymorphique du système, l'évolution thermique, d'une part du volume molaire des groupes méthylène des chaînes aliphatiques et d'autre part, le volume molaire des tronçons aromatiques. Nous avons constaté qu'à la transition cristal → phase mésomorphe, le volume molaire des méthylènes augmente brusquement de quelques 15 %, et son coefficient thermique d'expansion relative passe de 1×10^{-4} à $7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Ceci indique la fusion des chaînes aliphatiques. Les transitions entre phases

smectiques n'entraînent pas d'augmentation supplémentaire du volume, ni de son coefficient de dilatation. Quant aux tronçons aromatiques, nous avons constaté que leur volume subit des changements discontinus de faible amplitude à toutes les transitions, et le coefficient d'expansion thermique du volume augmente de manière discontinue également à mesure que les phases polymorphiques se succèdent. L'apparition des phases smectiques à partir du cristal est donc liée de façon étroite à la fusion des chaînes aliphatiques, le polymorphisme smectique, lui-même, étant dû à la désorganisation par étapes successives des tronçons aromatiques.

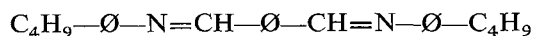
Dans une deuxième partie, nous avons analysé les clichés de diffraction des rayons X aux grands angles concernant l'organisation à l'échelle atomique ; nous avons ainsi apporté la confirmation des conclusions précédentes sur la désorganisation par étapes des tronçons aromatiques. Nous avons ensuite mesuré par diffraction des rayons X aux petits angles, l'épaisseur des couches smectiques et son évolution avec la température. Nous avons constaté que l'apparition des phases smectiques à partir du cristal correspond à une diminution assez forte de l'épaisseur des lamelles, alors que les transitions ultérieures entre phases mésomorphes ne font apparaître que des changements d'épaisseur relativement petits.

En combinant les résultats de la dilatométrie et de la diffraction des rayons X, nous avons pu calculer, d'une part l'aire moléculaire dans le plan des lamelles, et d'autre part l'épaisseur respective dans chaque lamelle de la couche paraffinique et de la couche aromatique.

(*) Le texte de cette communication n'est que le résumé d'une série d'articles [1, 2, 3].

Il nous est ainsi apparu que la formation des phases smectiques coïncide avec l'inclinaison des tronçons aromatiques par rapport à la normale aux feuillets, inclinaison d'autant plus accusée que les chaînes aliphatiques sont longues. Ceci provient du fait qu'en fondant les chaînes aliphatiques ont besoin d'un espace latéral plus important. L'obtention de phases smectiques, dans lesquelles les molécules sont inclinées ou normales aux lamelles, est liée à l'encombrement latéral relatif des parties paraffiniques et aromatiques.

Dans ce contexte, nous avons considéré le polymorphisme smectique du téréphtal-*bis*-butylaniline (TBBA) :



qui présente, entre autres, une phase smectique de type C. Luz et Meiboom [5] ont rapporté récemment, et nous l'avons confirmé nous-mêmes [3], que l'angle φ d'inclinaison des molécules dans cette phase varie en

fonction de la température suivant une loi de puissance : $\varphi \sim (T_c - T)^{1/2}$. Cette valeur de l'exposant n'est pas impossible, car, si le polymorphisme smectique relève des phénomènes critiques, le fait qu'il reflète la succession de désorganisations partielles au sein des couches aromatiques suggère pour le paramètre d'ordre une dimensionnalité élevée. Si, par contre, le polymorphisme relève tout simplement des théories classiques (van der Waals, interactions dipolaires, ...), on peut expliquer le redressement thermique des molécules par des modèles moléculaires élémentaires. L'un de ceux-ci peut faire intervenir l'encombrement latéral des tronçons aromatiques et des chaînes aliphatiques. En effet, pour trouver une valeur de l'exposant égale à $\frac{1}{2}$, il suffit d'admettre que l'aire moléculaire dans le plan des couches smectiques et celle des seuls tronçons aromatiques mesurée dans un plan perpendiculaire à leur direction d'allongement varient linéairement avec la température.

Bibliographie

- [1] GUILLON, D., SKOULIOS, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **278** (1974) 389.
GUILLON, D., MATHIS, A., SKOULIOS, A., *J. Physique* **36** (1975) 695.
- [2] GUILLON, D., SKOULIOS, A., *J. Physique* **37** (1976), 797.
- [3] A paraître.
- [4] BEKKEDAHL, N., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **42** (1949) 145.
- [5] LUZ, Z., MEIBOOM, S., *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 275.