

ETABLISSEMENT DE DIAGRAMMES DE PHASES POLYESTERS-SOLVANTS ORGANIQUES PAR ANALYSE THERMIQUE

I – ETUDE COMPARATIVE DE L'EUTEXIE

II – EXAMEN DES PHENOMENES DE DEVITRIFICATION ET DE
CRISTALLISATION

C. PONGE, J. C. ROSSO et L. CARBONNEL

*Laboratoire de chimie physique minérale et macromoléculaire. U. E. R de Luminy,
70 Route Léon Lachamp. 13288 Marseille Cedex 2, France*

(Reçu le 16 Novembre 1977)

The phase diagrams of mixtures of polyesters and organic solvents were established by direct and differential thermal analysis: with increasing temperature method. Polyesters (ethylene glycol, hexanediol, decanediol and dodecanediol polyadipates and ethylene glycol polysuccinate) were synthesized. Solvents (toluene, methyldioxane, dichloroethane, 1,4-dioxane, paradichlorobenzene and naphthalene) were selected according to their melting points (T_s). Eleven diagrams were studied for two purposes: determination of stable invariants and crystallization of glasses obtained by quenching the mixtures.

1. Comparative examination of eutexia: the eutectic composition $E\%$ and the lowering of the melting point of the solvent ΔT_E were plotted versus $(T_p - T_s)$. Both decrease with $(T_p - T_s)$.

2. Devitrification and crystallization. Taking into account the tendencies of vitrification or crystallization of the polyester or solvent, the systems are classified into five groups. These new diagrams confirm previous results.

Dans le but de mieux connaître le comportement des polyesters en solution, nous avons entrepris, depuis plusieurs années, l'étude de systèmes binaires: polyesters-solvants organiques [1–8]. Les diagrammes de phases établis par analyse thermique ont été essentiellement exploités dans deux voies différentes.

1) Celle des invariants stables: Influence des points de fusion ou de transformation des constituants purs sur la température des invariants et sur les compositions des 3 phases à l'équilibre isobare.

2) Celle des phénomènes métastables de vitrification et de cristallisation qui se produisent lorsqu'un mélange en cours d'étude est soumis à une trempe brutale suivie d'une analyse thermique à l'échauffement.

Nous présentons une nouvelle série mettant en jeu des polyesters préparés au laboratoire et des solvants organiques.

Les polyesters

Leur mode de préparation, par polycondensation de molécules bifonctionnelles: dialcools et di-acides, déjà décrit [1, 2] dans nos publications antérieures, conduit

au polyester de degré de polycondensation ($D_{p\bar{n}}$) maximum. 5 polyesters interviennent dans les systèmes examinés dans ce travail. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1

Polyester	Abrev.	T_f , °C	T_t	Comportement au refroidissement
Polyadipate d'éthylène glycol	AE	42.3	18	<i>v</i>
Polyadipate d'hexanediol	AH	65.0		<i>c</i>
Polyadipate de décanediol	AD ₁	70.0		<i>c</i>
Polyadipate de dodécane diol	AD ₂	73.0		<i>c</i>
Polysuccinate d'éthylène glycol	S ₁ E	87.0	53	<i>v</i>

T_f , C: fusion T_t : transformation *v*: vitrifie *c*: cristallise

Les solvants

Ils sont de provenance commerciale et sont conservés anhydres sur tamis moléculaires. Ils sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2

Solvant	Abrev.	F, °S	Comportement au refroidissement	Provenance
Toluène	T	-95.0	<i>v</i>	Prolabo RP
Méthyl dioxanne	MD	-52.0	<i>v</i>	K et K
Dichloro éthane	DCE	-35.0	<i>c</i>	Prolabo RP
Dioxanne 1.4	D ₁₋₄ *	11.8	<i>c</i>	Fluka (puriss)
Para dichlorobenzène	DCB	53	<i>c</i>	Merck
Naphtalène	N	80	<i>c</i>	Knock Light

* dimorphe · $T_t = 0.8^\circ\text{C}$

Dispositif expérimental

L'appareil construit au laboratoire [1, 11] utilise les analyses thermiques directe et différentielle à l'échauffement. Les deux mesures se font simultanément en enregistrant en fonction du temps, la température du mélange étudié T et la différence de température ΔT entre celui-ci et un corps témoin ne subissant aucune transformation dans l'intervalle considéré [9, 10]. Le tube laboratoire et le tube témoin en "pyrex" ont 14 mm de diamètre et 140 mm de hauteur. Ils contiennent une double spirale de platine assurant l'homogénéité de la température et de la composition. On introduit dans le tube laboratoire 1.3 g du mélange à étudier et

dans le tube témoin, une masse identique de maléate de 1,4 butanediol. Les mesures de T et de ΔT se font au moyen de couples thermoélectriques cuivre constantan disposés nus dans l'axe de la double spirale. Les fils des couples sont reliés aux bornes d'un enregistreur "MECI" à deux voies. Les tubes sont placés dans les cavités d'un bloc de cuivre de 6 cm de diamètre et de 8 cm de hauteur. L'ensemble est d'abord trempé rapidement dans l'azote liquide où il séjourne quelques minutes puis transporté dans un four électrique réglé pour un échauffement linéaire de 2° par minute.

Exploitation des courbes d'analyse thermique

Lorsque le refroidissement est brutal il peut y avoir vitrification du système. La courbe d'analyse thermique peut alors prendre l'allure reproduite sur la figure 1. La courbe directe (T) se prête mal à l'examen d'une transformation vitreuse Tg (accident peu visible), par contre sur la différentielle (ΔT), l'accident Tg se manifeste par sa forme particulière: la ligne de base subit un déplacement dû au changement de capacité calorifique qui accompagne le passage de l'état vitreux à celui de liquide visqueux. En général les transformations observées s'étalent sur 4 ou 5° ; nous appelons Tg la température marquant la fin du phénomène. Après disparition du verre, le mélange est devenu un liquide sous-refroidi au sein duquel des agrégats pseudo-cristallins jouent le rôle de germes. La cristallisation se déclenche alors à une température Tc , plus basse que celle observée pour une cristallisation spontanée au refroidissement. Ce phénomène exothermique se manifeste sur la courbe directe par une brusque augmentation de la température

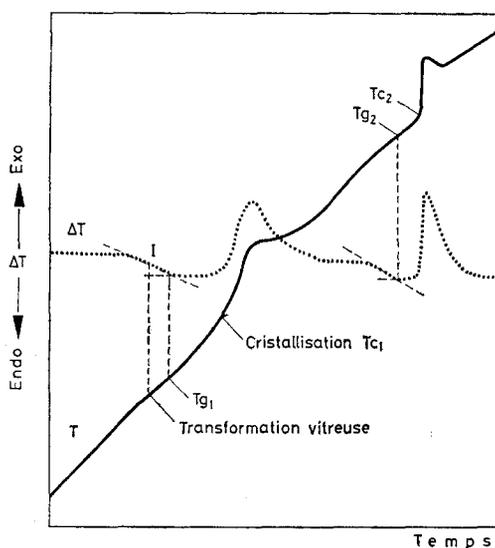


Fig. 1. Exemple de courbe d'analyse thermique directe (T), différentielle (ΔT)

et sur la courbe différentielle par un pic ΔT positif. La courbe reproduite sur la figure 1 correspond à un mélange subissant deux dévitrifications Tg_1 et Tg_2 , suivies à une trentaine de degrés par deux cristallisations Tc_1 et Tc_2 . La suite de l'échauffement, que nous n'avons pas reproduit, révèle les phénomènes endothermiques classiques traduisant les changements de variance du système stable.

Construction des diagrammes de phases

La composition pondérale des systèmes est portée en abscisses. En ordonnées sont repérées, d'une part, les températures en degrés Celsius et d'autre part la mesure calorimétrique d'un invariant (longueur des paliers ou surface des pics) permettant la construction des graphiques de Tammann.

Les signes utilisés sont les suivants.

Température de dévitrification	Tg	□
cristallisation	Tc	△
d'eutectoïdie	Te	∇
d'eutexie	TE	+
métatexie	TM	⊙
transformation monotropique	Ta	×
fin de fusion	Tf	○
une valeur de calorimétrie invariante		∇ $\text{cm} \cdot \text{g}^{-1}$ ou en $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Au cours des travaux précédents l'examen de 28 diagrammes mettant en oeuvre 10 polyesters et 16 solvants, nous avait permis de dégager les règles suivantes.

1) Un polyester de degré de polycondensation ($Dp\bar{n}$) déterminé se comporte comme un constituant indépendant malgré la dispersion certaine des masses molaires.

2) Aucune phase intermédiaire ne s'est jamais manifestée entre les constituants.

3) Le polyester est totalement insoluble dans le solvant à l'état solide.

4) Par contre il y a formation d'une solution solide, plus ou moins étendue, du solvant dans le polyester dû au gonflement extraréticulaire de la macromolécule.

5) La température de l'eutexie et la composition des phases qui y participent dépendent de l'intervalle qui sépare les températures de fusion des constituants.

1ère remarque: certains changements de variance ne sont pas décalables par analyse thermique; pour respecter la loi des phases nous avons tracé en pointillé les frontières entre domaines monophasés et biphasés lorsqu'elles n'ont pas été renseignées expérimentalement.

2ème remarque: lorsque la trempe brutale des mélanges entraîne la formation d'un verre, la figure correspondante doit être regardée comme la superposition de 2 diagrammes. Les phénomènes enregistrés à basse température traduisent la transformation du verre (Tg) suivie de la cristallisation spontanée, ou après recui

des phases (T_c); après cristallisation, les mélanges, si nécessaire soumis à un nouveau refroidissement, donnent à l'analyse thermique les accidents relatifs aux équilibres entre phases stables.

Les nouveaux diagrammes que nous présentons dans ce mémoire confirment nos résultats antérieurs tant du point de vue des invariants stables que nous examinerons en premier que de celui de la cristallisation des verres que nous étudierons ensuite.

I - Etude des diagrammes de phases stables

1) Système polyadipate de décanediol (AD_1)-dichlorobenzène (fig. 2)

Eutexie (graphique de Tammann sous l'invariant).

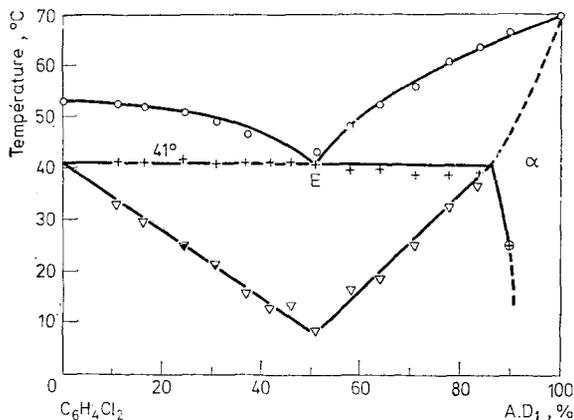
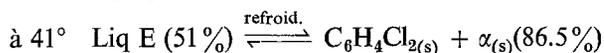


Fig. 2. Système polyadipate de décanediol (AD_1) - dichlorobenzène

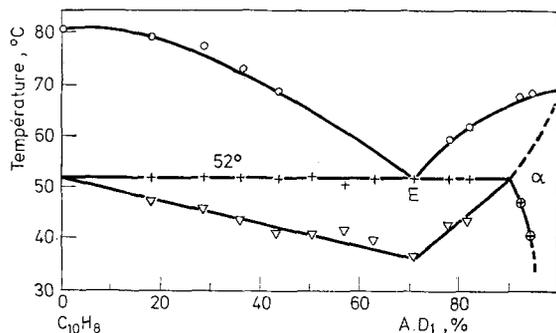
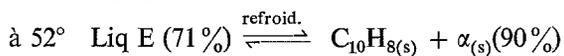


Fig. 3. Système polyadipate de décanediol (AD_1) - naphthalène

2) *Système polyadipate de décanediol (AD₁)-naphtalène* (fig. 3)

Eutexie (graphique de Tammann sous l'invariant)



3) *Système polyadipate de dodécenediol (AD₂)-dichlorobenzène* (fig. 4)

Eutexie (graphique de Tammann sous l'invariant).

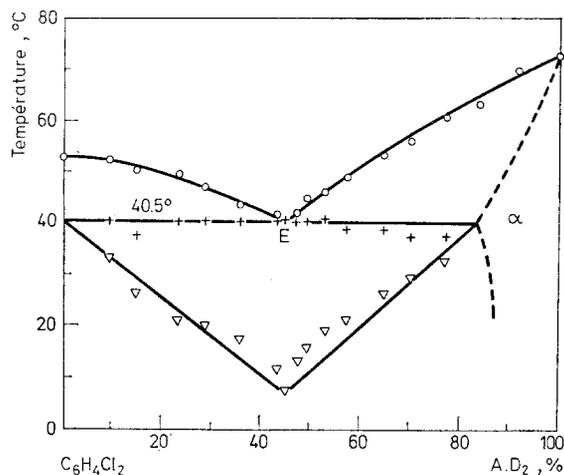
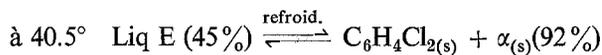


Fig. 4. Système polyadipate de dodécenediol (AD₂) – dichlorobenzène

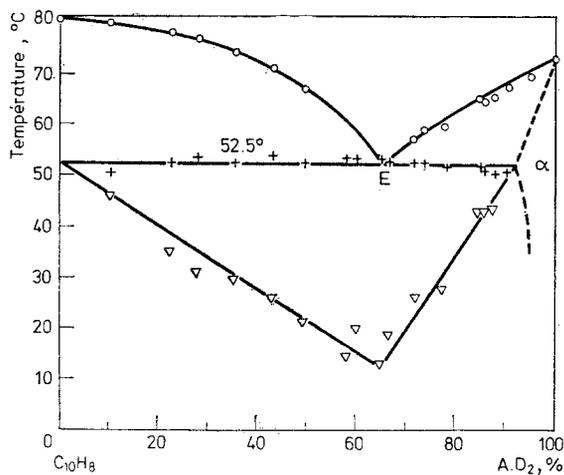
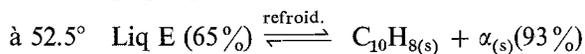


Fig. 5. Système polyadipate de dodécenediol (AD₂) – naphtalène

4) *Système polyadipate de dodécanediol (AD₂)-naphtalène (fig. 5)*

Eutexie (graphique de Tammann sous l'invariant).



Le liquidus, pour ces quatre diagrammes, comporte 2 branches le long desquelles, une solution saturée est en équilibre, soit avec le solvant solide pour les mélanges hypoeutectiques, soit avec une solution solide α pour les hypereutectiques.

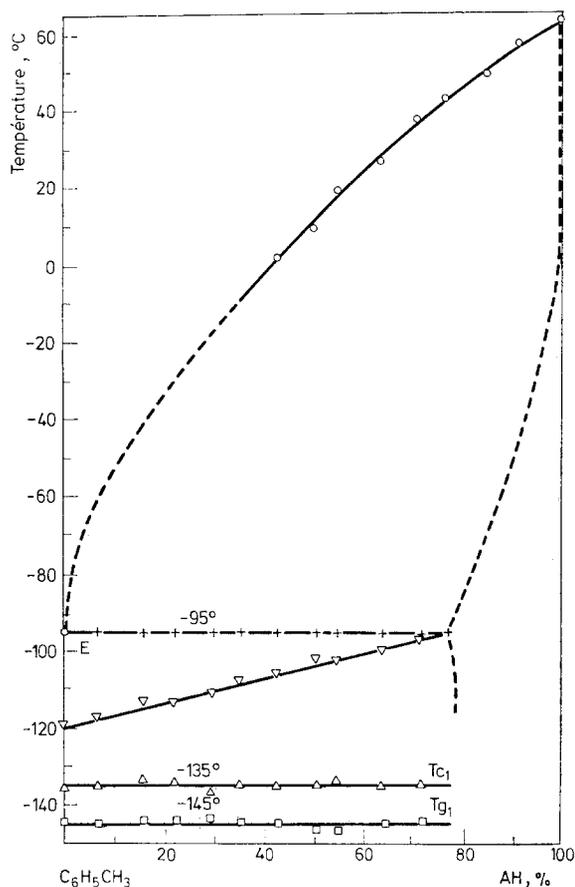
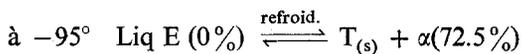


Fig. 6. Système polyadipate d'hexanediol (AH) — Toluène

5) *Système polyadipate d'hexanediol (AH)-toluène (fig. 6)*

Eutexie (graphique de Tammann sous l'invariant).



Une seule branche de liquidus lieu des solutions saturées en solution solide α descendant de la température de fusion de AH (65) à celle du toluène (-95).

6) *Système polyadipate d'éthylène glycol (AE)-dichloroéthane (fig. 7)*

Le polyester AE est dimorphe [2] il se transforme à 18° et fond à 43.8° . Cette monotropie entraîne la présence de 2 invariants; d'autre part le point de fusion du solvant situé beaucoup plus bas (-35°) explique la nature des 2 équilibres à 3 phases.

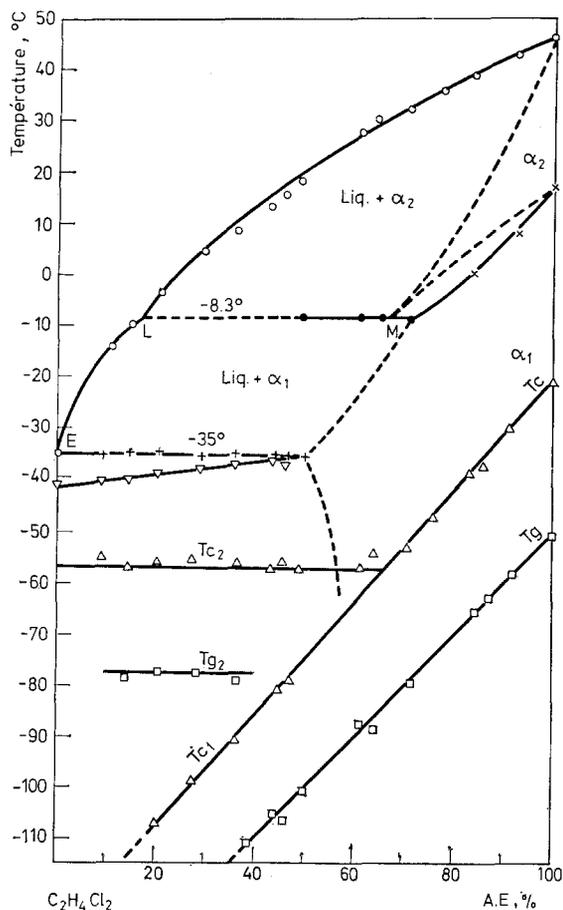


Fig. 7. Système polyadipate d'éthylène glycol (AE) — dichloroéthane

A -35° se produit une eutexie. Le liquide eutectique est constitué pratiquement par du solvant pur comme le montrent le triangle de Tammann sous l'horizontale d'invariance et la température de l'accident.



Au-dessus de l'eutexie s'étend le domaine biphasé liq + α_1 . A -8.3° se produit une métatexie mettant en présence un liquide L et les solutions solides des deux variétés d'adipate α_1 et α_2 .

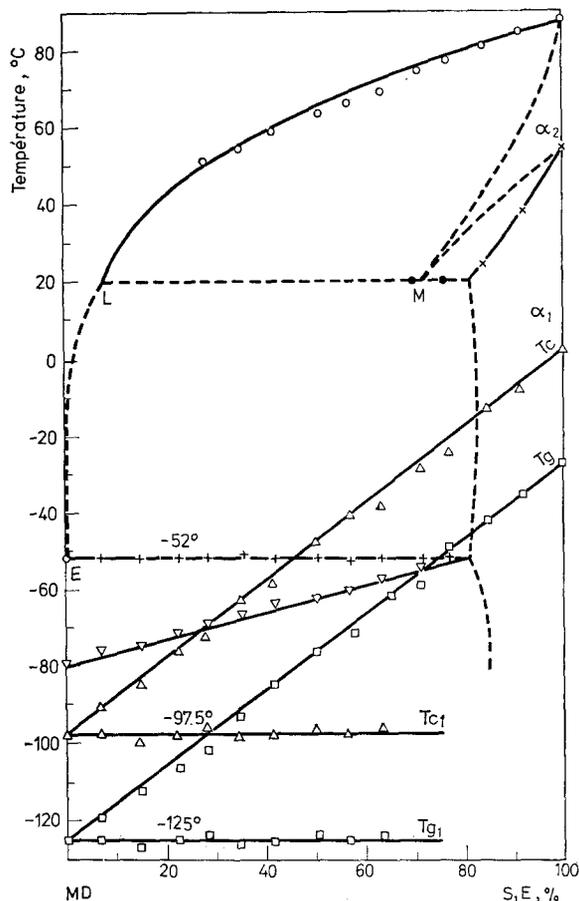
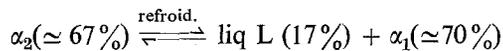


Fig. 8. Système polysuccinate d'éthylène glycol (S_1E) — méthyl dioxanne

Au-dessus de cet invariant existent deux domaines biphasés (Liq + α_2) et ($\alpha_1 + \alpha_2$) et le domaine monophasé α_2 .

Le liquidus, bien renseigné par les fins de fusion, comprend deux branches le long desquelles les solutions saturées sont en équilibre avec α_1 ou α_2 .

7) *Système polysuccinate d'éthylène glycol (S_1E)-méthyldioxanne (fig. 8)*

Le polyester S_1E est également dimorphe. La première variété se transformant à 53° en la seconde qui fond à 87° . Le méthyldioxanne fond à -52° . On peut

prévoir que le diagramme des phases stables présentera beaucoup de similitudes avec le précédent.

En faisant abstraction des T_g et T_c analysés dans la 2ème partie, on note, à -52° , une eutexie dont le graphique de Tammann et la température montrent que le point figuratif du liquide eutectique se confond avec celui du solvant pur.

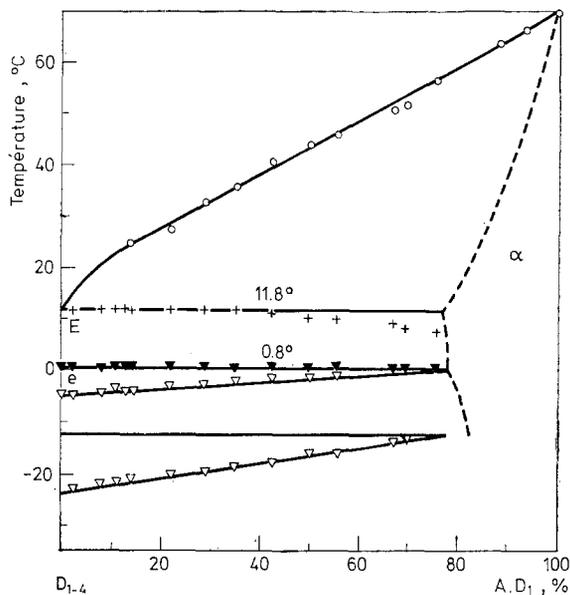
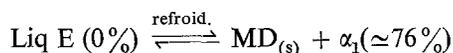
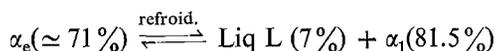


Fig. 9. Système polyadipate de décanediol (AD_1) - dioxanne 1-4



et à 15° une métatexie



Nous donnons en outre quatre diagrammes étudiés antérieurement (5 et 6) dont nous rappelons uniquement les caractéristiques eutectiques.

8) *Système polyadipate décanediol (AD_1)-dioxanne 1-4* (fig. 9)

Eutexie (graphique de Tammann reproduit au bas de la figure)



9) *Système polyadipate de dodécanediol (AD_2)-dioxanne 1-4* (fig. 10)

Eutexie (graphique de Tammann porté au bas de la figure)



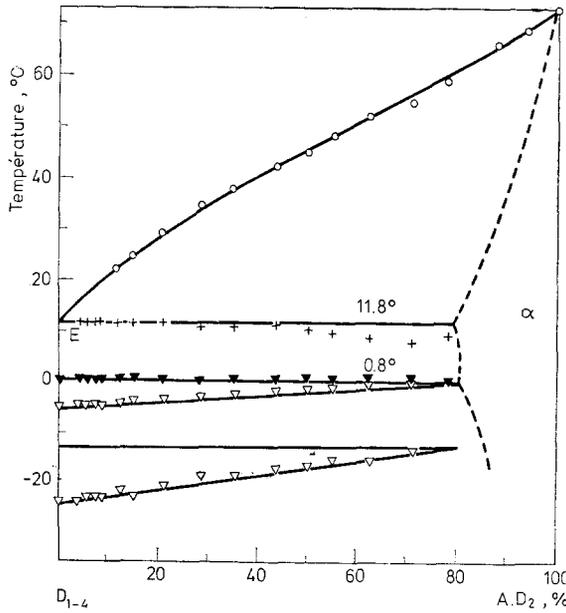


Fig. 10. Système polyadipate de dodécane diol (AD_2) – dioxane 1–4

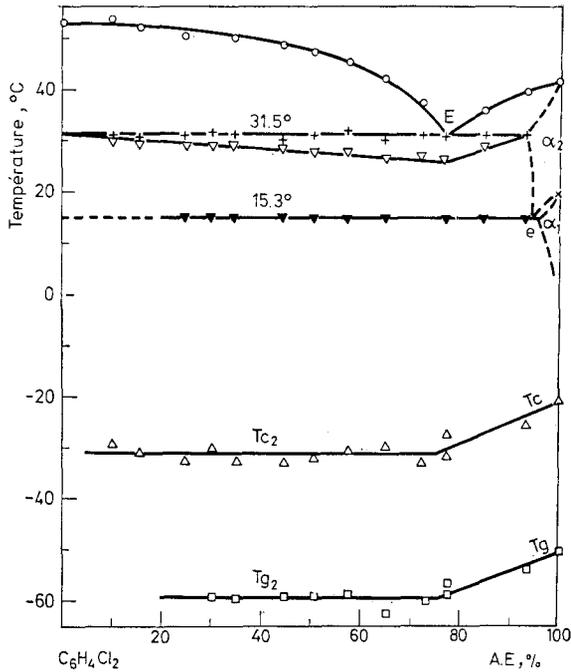


Fig. 11. Système polyadipate d'éthylène glycol (AE) – dichlorobenzène

10) *Système polyadipate d'éthylène glycol (AE)-dichlorobenzène (fig. 11)*

Eutexie (graphique de Tammann sous l'invariant)

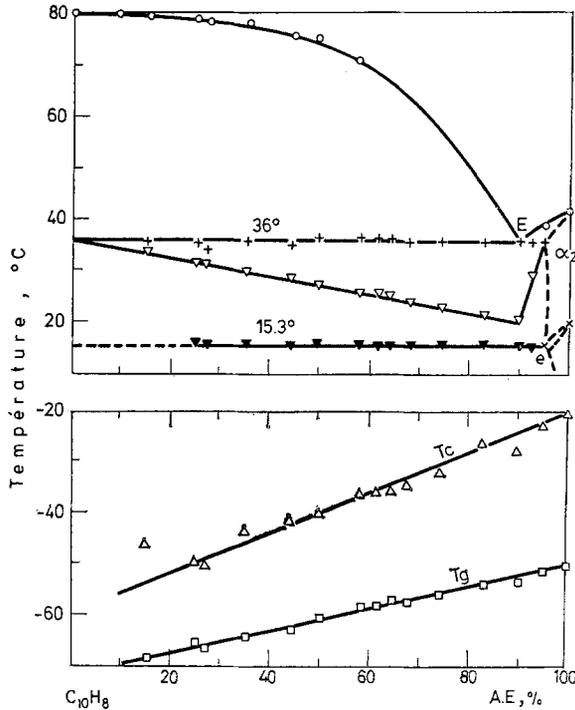


Fig. 12. Système polyadipate d'éthylène glycol (AE) - naphthalène

11) *Système polyadipate d'éthylène glycol (AE)-naphtalène (fig. 12)*

Eutexie (graphique de Tammann sous l'invariant)



Examen comparatif de l'eutexie

¶ Nous avons noté dans nos études antérieures, lorsque le point de fusion du polyester T_p est très supérieur à celui du solvant T_s que la composition du liquide eutectique se confond avec le point de fusion pur. C'est le cas des systèmes groupés dans le tableau 3.

Lorsque $T_p - T_s$ diminue, la composition du liquide eutectique croit ainsi que l'abaissement du point de fusion du solvant. C'est ce que l'on peut voir dans le

Tableau 3

Polyester	T_p	Solvant	T_s	$T_p - T_s$	Liq E%	α %
AD ₁	70	D ₁₋₄	11,8	58,2	0%	77
AD ₂	73	D ₁₋₄	11,8	61,2	0%	80
AE	43,8	DCE	-35	78,8	0%	50
S ₁ E	83,5	MD	-52	135,5	0%	76
AH	65	T	-95	160	0%	72,5

Tableau 4

Polyester	T_p , °C	Solvant	T_s , °C	$T_p - T_s$	Eutexie			
					T_E	E%	α %	ΔT_s
AE	42,3	N	80	-37,7	36	90	95	44
AD ₁	70	N	80	-10	52	71	91	28
AD ₂	73	N	80	-7	52,5	65	91	27,5
AE	42,3	DCB	53	-10,2	31,5	77,3	93,5	21,5
AD ₁	70	DCB	53	17	41	51	86,5	12,0
AD ₂	73	DCB	53	20	40,5	45	85	12,5
AD ₁	70	D ₁₋₄	11,8	58,2	11,8	0	77	0
AD ₁	70	DCB	53	17	41	51	86,5	12,0
AD ₁	70	N	80	-10	52	71	91	28
AD ₂	73	D ₁₋₄	11,8	61,2	11,8	0	80	0
AD ₂	73	DCB	53	20	40,5	45	85	12,5
AD ₂	73	N	80	-7	52,5	65	91	27,5

tableau 4 concernant un polyester opposé à différents solvants ou un solvant à différents polyesters.

En rapprochant ces résultats de ceux qu'avaient donné l'étude similaire d'une série de polyadipates de diols dans le dioxanne 1-4 [5] et du polyadipate d'éthylène glycol dans différents solvants [6] (Tableau 5) nous avons construit la figure 13, en portant sur le même graphique: en abscisses, d'une part, l'abaissement du point de fusion du solvant à l'eutexie ΔT_E , d'autre part la composition du liquide eutectique E% et en ordonnée l'écart entre les points de fusion ($T_p - T_s$).

Ce graphique est établi à partir de 14 diagrammes, cinq polyadipates de diols et 7 solvants y participent. Il faut d'abord noter la diversité fonctionnelle des solvants: carbures aromatiques, dérivés halogénés, éthers, sulfoxydes. Cependant, seul le diméthylsulfoxyde donne un point E% qui s'éloigne nettement de la courbe.

Il faut remarquer ensuite que les compositions E% ne peuvent être exprimées en fractions molaires à cause de la masse molaire élevée et "incertaine" de ces "petites" macromolécules [8]. Compte tenu de ces deux remarques les points E% et ΔT_E se placent sur deux courbes intéressantes chacune comprend deux

Tableau 5

Polyester	T_p , °C	Solvant	T_s , °C	$T_p - T_s$	Eutexie			
					T_E	$E\%$	$\alpha\%$	ΔT_s
AE	42.3	D ₁₋₄	11.8	30.5	4.5	37.5	69	7.3
AB	58	D ₁₋₄	11.8	46.2	5.5	36	70	6.3
AH	65	D ₁₋₄	11.8	53.2	7.5	24	75	4.3
AD ₁	70	D ₁₋₄	11.8	58.2	11.8	0	77	0
AE	42.3	DMSO	18.5	23.8	13.5	28.8	43.5	4.7
AE	42.3	CEG	37.5	4.8	26.7	59	81.5	10.9
AE	42.3	N	80	-37.7	36	90	95	44
AE	42.3	P	101	-58.7	36.7	93.1	100	63.3
AE	42.3	TBB	121.5	-79.2	40.5	94.9	100	81

tronçons grossièrement linéaires pour lesquels ΔT_E et $E\%$ croissent quand $(T_p - T_s)$ diminue.

Courbe $\Delta T = f(T_p - T_s)$

Elle croît d'abord lentement jusqu'à $T_p = T_s$ $\left(\frac{\Delta T}{T_p - T_s} \simeq 0.17\right)$ puis beaucoup plus rapidement pour les valeurs négatives de la différence $\left(\frac{\Delta T}{T_p - T_s} \simeq 1\right)$

Courbe $E\% = f(T_p - T_s)$

Au contraire ici la croissance est d'abord rapide $\frac{E\%}{T_p - T_s} \simeq 0.6$ puis lente $\frac{E\%}{T_p - T_s} \simeq 0.12$. On note que les droites se rencontrent aux valeurs $E\% = 100$ pour $T_p - T_s$ voisin de -100° . A la lumière de ces résultats nous avons l'intention d'étendre cette étude à d'autres solvants et d'autres polyadipates pour essayer d'atteindre cette valeur extrême, mais nous ne pourrions pas monter trop haut en température à cause des risques de dégradation des polyesters.

II – Etude comparative des phénomènes de dévitrification et de cristallisation

Pour interpréter les phénomènes de dévitrification et de cristallisation des phases nous avons distingué 5 groupes suivant l'aptitude des constituants et de leurs mélanges à vitrifier (V) ou à cristalliser (C)

Le classement des systèmes dans les groupes résulte de l'examen des accidents de dévitrification T_g et de cristallisation T_c .

Groupe	Solvant pur	Solvant non associé dans le mélange	Polyester
0	C	C	C
1	V	V	C
2	C	C	V
3	C	V	V
4	V	V	V

Tg_1 et Tc_1 sont relatifs au solvant non associé.

Tg_2 Tc_2 sont relatifs au polyester solvato

Tg Tc sont relatifs à l'ensemble du mélange.

Parmi les nouveaux diagrammes présentés dans ce mémoire nous en avons classé 4 dans le groupe 0 (figures 2, 3, 4, 5) et un dans chacun des autres groupes. Nous allons examiner ces quatre derniers.

Groupe I: Système Toluène-Polyadipate d'hexanediol (AH) (fig. 6)

Le solvant ne cristallise pour aucune concentration, tandis que le polyester cristallise spontanément. L'analyse thermique qui suit la trempe brutale permet de noter pour tous les mélanges de concentration inférieure à 75% un accident Tg_1 à -145° (température de dévitrification du toluène pur) et Tc_1 à -135° (température de cristallisation du toluène pur). Ces deux accidents ne se manifestent plus au-delà de 75% lorsque les points figuratifs des mélanges se trouvent dans le domaine de la solution solide α .

Groupe II: Système dichlorobenzène-polyadipate d'éthylène-glycol (fig. 11)

Le solvant cristallise spontanément tandis que le polyester vitrifie. Tg_1 et Tc_1 n'existent donc pas. Pour les concentrations inférieures à 75% Tg_2 et Tc_2 sont pratiquement constants. Ce que nous interprétons comme la formation d'un verre résiduel Vr contenant 75% de polyester solvato à -59° en équilibre avec le DCB cristallisé. Après disparition du verre (Tg_2) la solution solide α cristallise de Tc_2 et expulse du DCB. Pour les concentrations supérieures à 75%, le solvant est totalement engagé dans la solution solide α , la vitrification est totale; on voit alors Tg et Tc croître avec la composition jusqu'aux températures Tg_0 et Tc_0 du polyester pur.

Groupe III: Système dichloroéthane-polyadipate d'éthylène-glycol (fig. 7)

Pour les faibles concentrations (inférieures à 20%) le solvant non associé est en quantité suffisante pour cristalliser spontanément. La dévitrification et la cristallisation du polyester solvato se déroule comme indiqué au groupe II. Pour

les concentrations comprises entre 20 et 65%, le solvant non associé ne cristallise plus spontanément. La totalité du mélange donne un verre qui se dévittrifie à température croissante Tg . Le solvant non associé cristallise de plus en plus difficilement à température croissante Tc_1 . Il laisse un verre de composition constante qui dévittrifie en Tg_2 et cristallise en Tc_2 . Pour les concentrations supérieures à 65%, comme on l'avait noté au groupe II, le verre de composition variable dévittrifie à Tg et cristallise à Tc croissant avec la composition des mélanges.

Groupe IV: Système binaire méthylldioxanne polysébaçate d'éthylène-glycol (fig. 8)

Il correspond au type parfait du groupe 4. La figure doit être considérée, comme la superposition de 2 diagrammes. En effet la trempe brutale provoque la formation d'un verre total et homogène. Au 1er échauffement (1er diagramme) on relève sur les courbes d'analyse thermique les accidents Tg (dévitrification du verre total) et Tc cristallisation de ce verre avec expulsion du solvant liquide. On note que Tg et Tc croissent linéairement avec la composition. Pour chaque mélange, dès que Tc s'est manifesté, on interrompt le chauffage et on trempe le dispositif expérimental. Les nouveaux phénomènes enregistrés au 2ème chauffage, permettent de construire le 2ème diagramme. Le solvant expulsé précédemment se dévittrifie en Tg_1 constant et cristallise en Tc_1 constant.

On remarque l'absence d'accident Tg_1 et Tc_1 sur les courbes des mélanges de concentration supérieure à 65% car le solvant s'est entièrement engagé dans la solution solide α lors de sa cristallisation en Tc . On remarque encore que les droites Tc et Tg coupent Tc_1 et Tg_1 à l'origine.

Nous avons défini précédemment [7] la notion de verre résiduel Vr pour les systèmes des groupes I et II: c'est la solution sous refroidie de concentration maximum, dont la composition se déduit de l'intersection des droites Tc et Tc_2 .

A partir de cette donnée nous avons calculé le nombre de molécules de solvant n présentes dans le verre limite par motif monomère de polyester.

m étant la masse du motif monomère et M la masse molaire du solvant. On calcule

$$n = \frac{m(100 - Vr)}{M \cdot Vr}$$

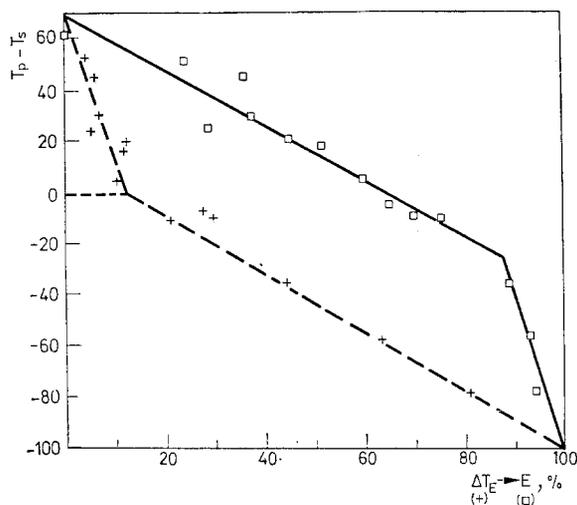
Le polyadipate d'éthylène-glycol ($m = 172$) a déjà participé à 8 systèmes appartenant au groupe III, nous résumons leurs caractéristiques dans le tableau 6 en y ajoutant le système AE - DCE (fig. 7)

On remarque que Vr et Tc_2 croissent avec le point de fusion du solvant (F°, C) tandis que n diminue légèrement.

Il semble que la cristallisation du verre de polyester se déclenche à température d'autant plus basse que la quantité de solvant cristallisé qu'il renferme est grande. On peut noter que n est voisin de 1 sauf dans le cas du THF dont nous n'expliquons pas le comportement.

Tableau 6

Polyadipate d'éthylène-glycol $m = 172$									
	THF	DCB	D ₁₋₃	DCE	S	NB	D ₁₋₄	DMSO	CEG
M	72	112.5	88	99	104	123	88	78	88
F°, C	-108	-45	-42	-35	-33	5.7	11.8	18.5	37.5
V_r	37	58	58	66	62	62	79	73	70
T_{c_2}	-120	-55	-66	-52	-45.5	-39	-52	-43	-33
n	4.10	1.10	1.43	0.91	1.01	0.86	0.88	0.82	0.84


 Fig. 13. Variation de $T_p - T_s$ en fonction de $\Delta T_E(+)$ et de $E\%$ (\square)

Tant du point de vue des invariants stables que de celui des phénomènes de vitrification et de cristallisation, les nouveaux systèmes étudiés confirment les conclusions antérieures et nous engageant à approfondir la connaissance des systèmes polyesters-solvants organiques.

Bibliographie

1. R. GUIEU, Thèse de spécialité Marseille, 19 Décembre 1969.
2. J. C. ROSSO, R. GUIEU et L. CARBONNEL, Bull. Soc. Chim., (1970) 2848.
3. L. CARBONNEL, R. GUIEU et J. C. ROSSO, Bull. Soc. Chim., (1970) 2855.
4. J. C. ROSSO, R. GUIEU et L. CARBONNEL, Bull. Soc. Chim., (1972) 934.
5. L. CARBONNEL, J. C. ROSSO et C. PONGE, Bull. Soc. Chim., (1972) 941.
6. R. GUIEU, C. PONGE, J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, Bull. Soc. Chim., (1973) 2776.
7. J. C. ROSSO, R. GUIEU, C. PONGE et L. CARBONNEL, Bull. Soc. Chim., (1973) 2780.
8. L. CARBONNEL, R. GUIEU, C. PONGE et J. C. ROSSO, J. Chim. Phys., (1973) 1400.

9. A. P. ROLLET, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 250 (1955) 2417.
 10. A. P. ROLLET et G. VUILLARD, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 243 (1956) 1474.
 11. A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ, *L'analyse thermique*, 1, Gauthiers-Villars (1972)

RÉSUMÉ — On établit par analyse thermique directe et différentielle à l'échauffement des diagrammes de phases polyesters-solvants organiques. Les polyesters (polyadipates d'éthylène glycol, d'hexanediol, de décanediol, de dodécanediol, polysuccinate d'éthylène glycol) sont synthétisés au laboratoire. Le choix des solvants (toluène, méthyldioxanne, dichloroéthane-dioxanne 1-4, paradichlorobenzène, naphthalène) est fonction de leurs points de fusion (T_s).

Onze diagrammes sont examinés de deux points de vue différents: celui des invariants stables et celui de la cristallisation des verres qui se forment parfois par la trempe brutale des mélanges.

1. Examen comparatif de l'eutexie. En fonction de la différence ($T_p - T_s$), on constate que le liquide eutectique ($E\%$) s'enrichit en polyester lorsque ($T_p - T_s$) diminue et que l'abaissement du point de fusion du solvant à l'eutexie ΔT_s fait de même.

2. L'étude des phénomènes de vitrification et de cristallisation amène à classer les systèmes en cinq groupes selon l'aptitude des constituants ou de leurs mélanges à vitrifier ou à cristalliser. Les nouveaux diagrammes confirment les résultats antérieurs.

ZUSAMMENFASSUNG — Durch direkte und Differentialthermoanalyse mit Aufheizung wurden Phasendiagramme organischer Lösungsmittel und Polyester aufgenommen. Die Polyester (Äthylenglykol-, Hexandiol-, Dekandiol- und Dodekandiol-Polyadipate sowie Äthylenglykolsukzinat) wurden synthetisiert. Die Lösungsmittel (Toluol, Methyldioxan, Dichloräthandioxan 1-4', Paradichlorbenzol, Naphthalin) wurden entsprechend ihren Schmelzpunkten (T_s) ausgewählt.

Elf Diagramme wurden aus zwei verschiedenen Aspekten untersucht: hinsichtlich der stabilen Invariablen und hinsichtlich der Kristallisation der Glasstrukturen, welche manchmal durch rasches Abschrecken der Gemische entstehen.

1. Vergleichende Untersuchung der Eutektika. In Abhängigkeit von der Differenz ($T_p - T_s$) wurde festgestellt, daß bei Abnahme von ($T_p - T_s$) die eutektische Flüssigkeit ($E\%$) an Polyester angereichert wird und daß die Herabsetzung des Schmelzpunktes des Lösungsmittels im eutektischen Punkt ΔT_s denselben Effekt hat.

2. Anhand des Studiums der Glasbildungseigenschaften und der Kristallisation können die Systeme je nach der Fähigkeit der Komponenten oder ihrer Gemische zur Glasbildung oder Kristallisation in 5 Gruppen unterteilt werden. Die neuen Diagramme bestätigen die früheren Ergebnisse.

Резюме — Используя прямой и дифференциальный термический анализ (метод с увеличением температуры), были определены фазовые диаграммы систем полиэфиры-органические растворители. Синтезированы полиэфиры: полиадипинаты этиленгликоля, гександиола, декандиола и додекандиола, а также полисукцинат этиленгликоля. Растворители-толуол, метилдioxан, дихлорэтан, 1,4-диоксан, п-дихлорбензол и нафталин — были выбраны согласно их точек плавления (T_c). Одинадцать диаграмм были изучены с целью определения стабильных инвариантных систем и кристаллизации стекол, полученных резким охлаждением смесей. 1) Сравнительное исследование эвтексии: эвтектический состав $E\%$ и понижение точки плавления растворителя ΔT_E нанесены на график против ($T_n - T_c$). Оба уменьшаются с ($T_n - T_c$). 2) Расстекловывание и кристаллизация. Принимая во внимание тенденции перехода в стекловидное состояние или кристаллизацию полиэфира или же растворителя, системы классифицированы на пять групп. Эти новые диаграммы подтверждают ранее установленные результаты.