

ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASES DU STEARATE DE LITHIUM: INFLUENCE DE L'HISTOIRE THERMIQUE

P. Montmitonnet, B. Monasse, J. M. Haudin et F. Delamare

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS, CENTRE DE MISE EN FORME DES MATERIAUX (CEMEF), EQUIPE DE RECHERCHE ASSOCIEE AU CNRS N°837, SOPHIA ANTIPOLIS, 06565 VALBONNE CEDEX, FRANCE

(Reçu le 30 Septembre, 1982)

The phase transitions of lithium stearate have been studied by differential scanning calorimetry and the observation of thin foils under polarized light. A new phase has been demonstrated. The phase transition temperatures and enthalpies have been measured and the dependence of some of them on the earlier cycle characteristics (number, maximum temperature and temperature rate) is demonstrated.

Il est bien connu que les sels métalliques d'acides gras, ou savons, subissent d'assez nombreuses transitions de phases lorsque la température varie. Or certaines de ces transitions jouent un rôle capital dans la rhéologie de ces corps [1]. Notre intérêt pour ce dernier domaine [2, 3] nous impose, compte tenu de certaines divergences dans les données publiées, d'essayer de préciser les domaines d'existence des différentes phases, et d'évaluer l'influence de divers paramètres sur les températures de transitions de phases. C'est la raison pour laquelle nous présentons ici une étude concernant le stéarate de lithium $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOLi}$.

Ce savon a fait l'objet d'un nombre relativement important de publications, études structurales (Vold [4], mais surtout Gallot [5, 6]) ou études des transitions de phases (Vold [7], Skoda [8], Uzu [9] et Franzosini [10]).

L'étude structurale de Gallot [5, 6] présente un intérêt tout particulier: elle nous servira de référence lors de la discussion de nos résultats. Rappelons brièvement que d'après elle, lors du premier chauffage, lorsque la température croît, se succèdent d'abord deux phases "lamellaires cristallines" (LC) dans lesquelles les molécules polaires sont rangées en feuillets équidistants de d , les molécules faisant un angle α avec le plan des feuillets. Viennent ensuite deux phases mésomorphes dites "structures à rubans" (BR) provenant de la séparation des feuillets en rubans dont la largeur L diminue de façon discrète lorsque la température croît. Ces rubans forment une sur-structure à maille rectangulaire centrée de paramètres a et b . Ils contiennent les têtes polaires des molécules, tandis que les chaînes paraffiniques seraient désordonnées dans toutes les directions. Skoda [8] pense, lui, que seules les zones centrales des molécules seraient désordonnées, les deux extrémités (polaire et groupe méthyle) présentant un haut degré d'organisation. Cette organisation partielle se maintiendrait dans le liquide au dessus de la température de fusion. L'ensemble de ces résultats est regroupé dans le

tableau 1. L'analyse des phases par rayons X a été réalisée en statique lors du premier chauffage uniquement.

L'analyse des transitions de phase en dynamique a été réalisée par Vold *et al.* [4, 7] par analyse thermique différentielle (ATD) et par Uzu [9] et Franzosini *et al.* [10]

Tableau 1 Caractéristiques structurales des différentes phases observées par Gallot [5] au cours d'un chauffage très lent

Domaines d'existence et nomenclature des phases		Paramètres structuraux			Densité
		d(Å)	$\alpha(^{\circ})$		
Lamellaires cristallines	LC1	42.0	57.9		1.04 à 25°C
	122°C				
	LC2	45.0	69.2		0.960 à 150°C
	190°C				
Mésomorphes à rubans	BR 1	90.5	39.8	36	0.870 à 200°C
	215°C				
	BR 2	82.0	39.1	31	0.840 à 220°C
	229°C				
Liquide	F		—	—	

par analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance (DSC). Ces études ont mis en évidence les mêmes types de transitions thermodynamiques lors du chauffage et du refroidissement. S'ils semblent s'accorder sur l'attribution des pics, leurs valeurs des températures de transition divergent et plus encore les valeurs des enthalpies de transition, lorsque celles-ci ont été déterminées. Les différences observées proviennent de la technique expérimentale (DSC, RX, ATD) ainsi que de la pureté des savons. Uzu [9] a signalé qu'un pic observé lors du chauffage ($H_2 \cong 190^{\circ}$) dépendait de la vitesse de chauffage.

Nous reprendrons l'étude du stéarate de lithium, chimiquement caractérisé, par calorimétrie (DSC) et nous tenterons de déterminer précisément les températures et enthalpies de transitions lors du chauffage et du refroidissement, et leur dépendance vis à vis de la vitesse de programmation en température.

Conditions expérimentales

Le "stéarate de lithium" utilisé nous a été fourni par la Sté Condat. Il est préparé à partir d'un acide gras contenant 96.3% d'acide stéarique. Son analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que les principales impuretés sont: acide arachidique (C₂₀ saturé) 1.4%; acide oléique (C₁₈ insaturé) 0.15%; acide palmitique (C₁₆ saturé) 1.5%; chaînes saturées plus courtes: traces. La saponification est faite par addition de lithine (LiOH). Le savon se présente sous forme pulvérulente; il est desséché sous vide à 120°, à une température inférieure à la première transition, pendant 24 heures. Il ne passe donc jamais en phase mésomorphe avant l'étude proprement dite (Tableau 1).

L'observation du savon au microscope optique entre polariseurs croisés se fait entre lames minces placées sur une platine chauffante Mettler FP52 (précision de lecture des températures $\pm 1^\circ$).

Le comportement thermique du savon est suivi par analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance. Le calorimètre (Perkin-Elmer DSC 2B a été étalonné en température grâce aux pics de fusion du bichromate de potassium ($t_f = 670^\circ$) et de l'indium ($t_f = 156.62^\circ$). Les échantillons (4 à 5 mg) sont pesés à 5 μ g près. L'analyse est effectuée en capsules ouvertes pour permettre un éventuel départ d'eau, et sous atmosphère d'azote desséché. L'étalement en température de certains pics nous a conduit à choisir comme températures de transition les températures correspondant aux sommets des pics, corrigées du gradient thermique existant entre le thermocouple et l'échantillon. Les énergies associées aux transitions du premier ordre ont été étalonnées avec un échantillon d'indium de grande pureté (enthalpie de fusion $\Delta H = 28.4$ J/g). Pour la détermination des chaleurs massiques, l'étalonnage en puissance de l'appareil a été réalisé avec un étalon en saphir.

Étude du cycle - 30/+ 240°C

L'étude a d'abord été menée avec une vitesse de programmation en température \dot{T}_p de 10°/mn. La figure 1 montre qu'au premier chauffage, trois transitions de phases (C1, C2 et C3) sont mises en évidence. Au refroidissement (figure 2), ce sont quatre pics qui apparaissent (R1, R2, R3 et R4). Les températures et les enthalpies correspondantes font l'objet du tableau 2.

La répétition des mêmes cycles de chauffage et de refroidissement sur le même échantillon laisse la courbe de refroidissement inchangée (figure 2). En revanche, dès le second chauffage, le pic C1 change radicalement de forme (figure 3) et est peu modifié dans les cycles thermiques suivants. Le premier chauffage joue un rôle essentiel dans la modification observée. Au nouveau pic C1² correspondent une température et une enthalpie plus faibles. L'enthalpie est d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement antérieure a été plus importante. Le tableau 3 donne les valeurs des températures et enthalpies de transition dans le cas où le refroidissement et le second chauffage sont réalisés à 10°/mn. On note un accident sur la courbe du

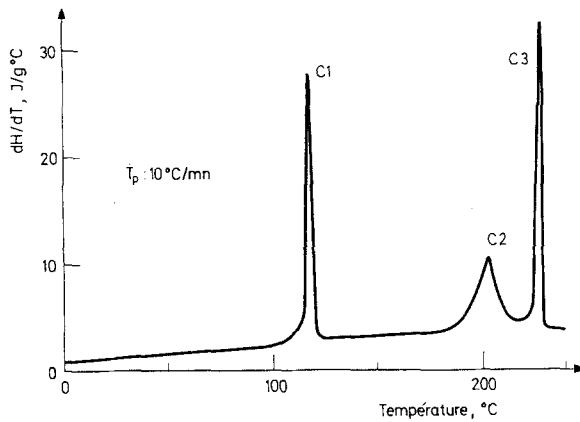


Fig. 1 Thermogramme typique correspondant à un premier chauffage 0–240°C

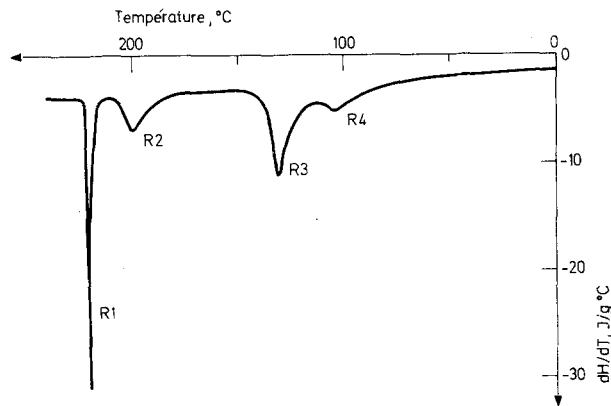


Fig. 2 Thermogramme obtenu lors d'un refroidissement, à $\dot{T}_p = 10^\circ/\text{mn}$, à partir de 240°C

2ème chauffage, visible uniquement à forte sensibilité (figures 3 et 4). La nécessaire correspondance entre les enthalpies des transitions observées lors du chauffage et du refroidissement dans un même cycle thermique nous ont fait assimiler cet accident à une transition du 2ème ordre. Nous avons alors pu définir la courbe $C_p(T)$ sous le pic C1². Simultanément le pic C2² s'élargit, sa température et son enthalpie décroissent (tableau 3). Le pic C3 reste inchangé. Dans l'ensemble, on constate une diminution de 35% du total des enthalpies enregistrées lors du second chauffage par rapport à celles observées lors du premier.

La figure 4 représente l'évolution de la chaleur massique à pression constante ($C_p(T)$) du stéarate de lithium lors des deux premiers chauffages, entre 0 et 250°. Elle varie surtout dans les phases cristallines (LC). Sa valeur à 25° (1.9 J/g°C) est très

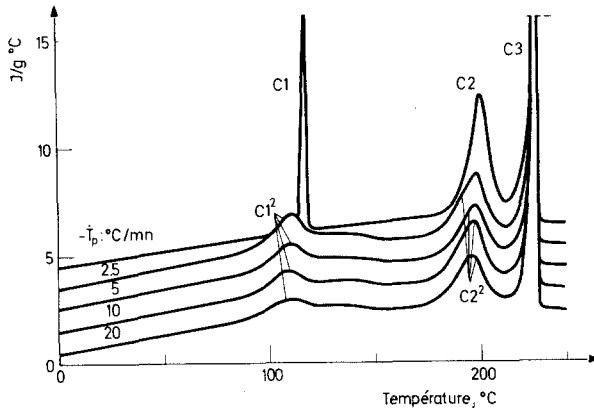


Fig. 3 Thermogrammes obtenus lors de chauffages successifs du même échantillon à $\dot{T}_p = 10^\circ/\text{mn}$, après des refroidissements successifs à vitesse $(-\dot{T}_p)$ variable. Les courbes sont paramétrées avec la vitesse de refroidissement $(-T_p)$

Tableau 2 Caractéristiques des transitions de phases observées au cours du premier cycle ($\dot{T}_p: +10^\circ/\text{mn}$)

	Nomenclature du pic	Température du sommet du pic, °C	Largeur du pic à mi-hauteur, °C	Enthalpie, J/g	Biréfringence
Chauffage	C1	117	1,5	49±1	oui
	C2	203	9	75±5	200°C
	C3	229	1,5	65±2	non
	Total			189±8	
Refroidissement	R1	222	1,5	-31±1	non
	R2	202	10	-35±1	
	R3	133	10	-75±5	136°C
	R4	102	non mesurable	-35±5	oui
	Total			-176±12	

Tableau 3 Températures et enthalpies des transitions de phases au chauffage du 2ème cycle ($\dot{T}_p = 10^\circ/\text{mn}$) après un refroidissement à $10^\circ/\text{mn}$

Nomenclature du pic	Température du sommet du pic, °C	Largeur du pic à mi-hauteur, °C	Enthalpie, J/g
C1 ²	111	16	17±3
C2 ²	199	14	47±2
C3	229	1,5	65±2
Total			129±8

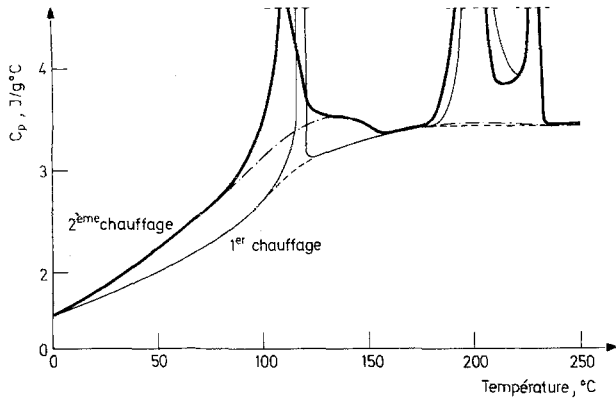


Fig. 4 Evolution de la chaleur massique en fonction de la température pour deux chauffages successifs



Fig. 5 Structure sphérolitique obtenue après refroidissement, $-\dot{T}_p = 10^\circ/\text{mn}$, à partir de 240°

proche de celle d'autres savons métalliques (stéarate de sodium: $1.8 \text{ J/g}^\circ\text{C}$, [12]) et un peu inférieure à celle des polymères (2 à $2.5 \text{ J/g}^\circ\text{C}$, [13]). L'évolution de la chaleur massique avec la température est analogue à celle des autres savons étudiés [12].

Le premier cycle de chauffage a également été effectué sur la platine chauffante. L'observation du savon en microscopie optique entre polariseurs croisés montre que

le stéarate de lithium est biréfringent à basse température. Cette biréfringence disparaît progressivement entre 180 et 200°. Elle réapparaît au refroidissement, rapidement, entre 135 et 130°, ce qui prouve la correspondance des pics C2 et R3: lors du refroidissement cette transition présente une surfusion de 65° environ. La figure 5 montre une des zones à structure sphérolitique se formant dans la phase existant à basse température lors du refroidissement. Cette structure se rapproche beaucoup plus en fait d'une structure du type axialite déjà observée dans le polyéthylène cristallisé au dessus de 127° [13]. La structure évolue donc au cours du premier cycle thermique. Le passage d'une morphologie en paillettes à celle en sphérolites s'accompagne d'un élargissement du pic de transition; ce phénomène, vraisemblablement dû à une augmentation de la répartition des tailles des entités cristallines, a déjà été observé avec la N-méthyl morpholine N-oxyde [14].

Étude des cycles partiels

Pour préciser les causes de la transformation du pic C1 en C1², nous avons effectué des cycles autour de C1, puis autour de l'ensemble C1 + C2 à la vitesse de programmation constante de 10°/mn.

Le cycle 0–130° (figure 6a) est parfaitement répétitif. Au pic C1 déjà répertorié (117°, $\Delta H(C1) = 49 \pm 1$ J/g) correspond un pic R4 (114°, $\Delta H(R4) = -49 \pm 1$ J/g) qui n'a pas été observé lors des cycles thermiques – 30°/240°.

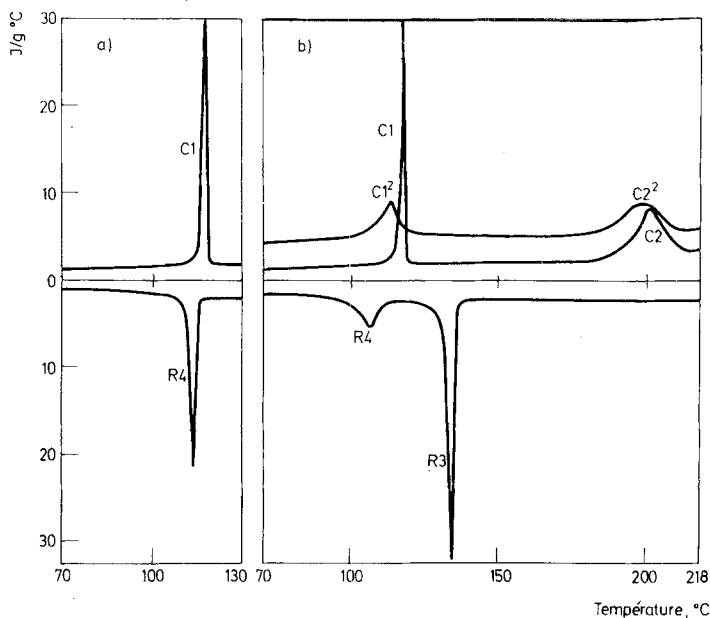


Fig. 6 Thermogrammes des cycles partiels contenant une (figure 6a) ou deux (figure 6b) transition de phases

Tableau 4 Caractéristiques des transitions de phases pour 4 cycles chauffage-refroidissement consécutifs ($\dot{T}_p = \pm 10^\circ/\text{mn}$)

Nomenclature des pics	Température de sommet des pics, °C	Enthalpies, J/g
C1	117	49±1
C1 ²	113	32±2
C1 ³	113	32±2
C1 ⁴	113	32±2
C2	203	75±5
C2 ²	199	75±5
C2 ³	dédoublement 195–202	75±5
C2 ⁴	dédoublement 195–202	75±5
R3	136	– 75±5
R3 ²	136	– 75±5
R3 ³	136	– 75±5
R3 ⁴	136	– 75±5
R4	108	– 35±5
R4 ²	108	– 35±5
R4 ³	108	– 35±5
R4 ⁴	108	– 35±5

On constate en revanche sur les cycles 0–218°, que le fait de dépasser C2 une seule fois suffit à transformer C1 en C1²; le pic C1 est déplacé, il s'élargit, son enthalpie diminue; il reste stable aux cycles suivants (figure 6b). Le pic C2 s'aplatit et se dédouble. R4 ne varie pas. R3 devient plus élancé, mais son enthalpie ne varie pas. Ces résultats sont regroupés dans le tableau 4.

Si à la suite de ces cycles partiels, un cycle global – 30/240° est réalisé sur le même produit, on retrouve les courbes du 2^e cycle global (figure 2 et 3).

Influence de la vitesse de programmation en température

Elle a été étudiée en faisant varier \dot{T}_p de 0.31 à 80°/mn. Les températures ont été à chaque fois corrigées du gradient thermique échantillon-thermocouple. Chaque expérience réalisée à une vitesse de programmation donnée a utilisé un échantillon différent. L'essai type consistait à effectuer deux cycles 0–240° consécutifs.

Influence sur les températures de transition

On constate qu'à deux exceptions près, les températures de transition sont indépendantes de \dot{T}_p . Ces deux exceptions sont C2 et R2.

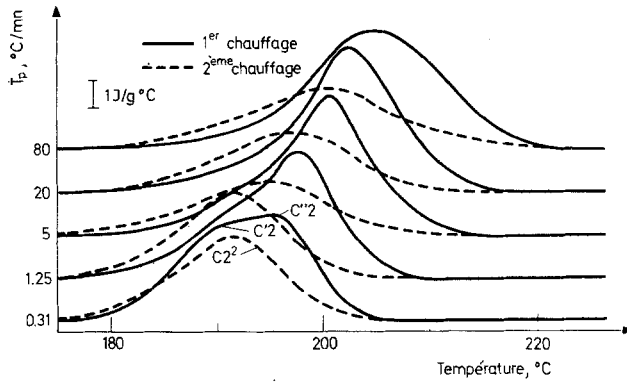


Fig. 7 Evolution des pics C2 et C2'2 en fonction de la vitesse de chauffage (\dot{T}_p)

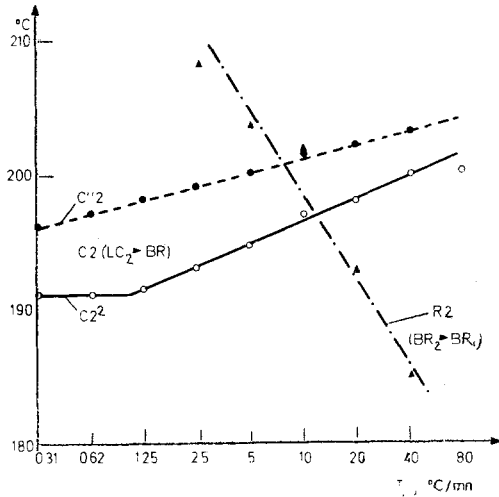


Fig. 8 Evolution des températures de transition C2 et R2 en fonction de la vitesse de programmation en température \dot{T}_p

La figure 7 montre l'évolution des pics C2 et C2'2 en fonction de \dot{T}_p ; la température du sommet du pic croît linéairement avec \dot{T}_p (figure 8). De plus, pour les basses vitesses de programmation, le pic C2 se dédouble en deux pics C2' et C2''. La température du sommet du pic C2'2 croît également avec \dot{T}_p (figure 8) et est toujours plus basse que celle de C2''. Elle semble être la même que celle de C2'.

La figure 9 montre l'évolution de R2 avec \dot{T}_p . Ici le second cycle se confond avec le premier. On voit que lorsque \dot{T}_p croît, la température du pic diminue, et le pic devient de plus en plus étalé. La figure 8 résume également ces résultats.

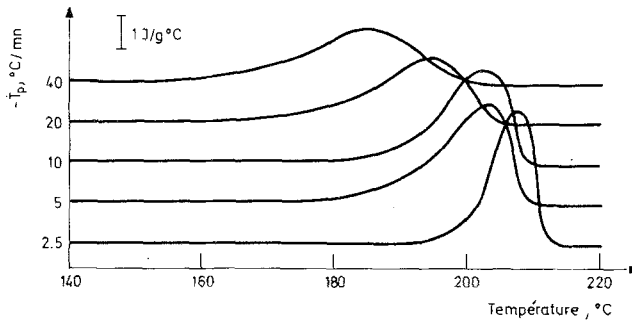


Fig. 9 Evolution du pic R2 en fonction de la vitesse de refroidissement ($-\dot{T}_p$)

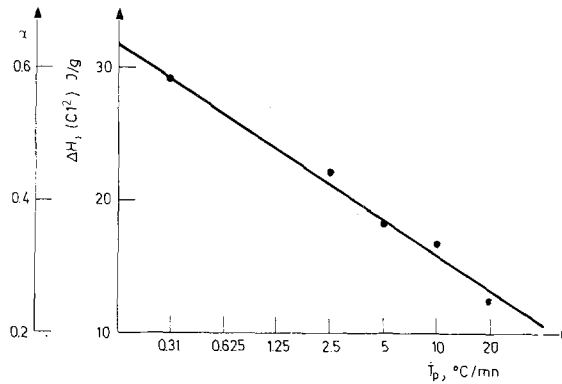


Fig. 10 Evolution de l'enthalpie du pic C1² en fonction de la vitesse de refroidissement, lors du cycle précédent vitesse de chauffage = 10°/mn. α = rapport des enthalpies du pic C1ⁿ($-\dot{T}_p$) et du pic C1 (10°/min)

Influence de \dot{T}_p sur les enthalpies

Que ce soit au premier ou n^e cycle, les enthalpies des pics C2 et R2 sont indépendantes de la vitesse de programmation. En revanche, quel que soit le cycle considéré, l'enthalpie du pic C1² diminue lorsque croît la vitesse de refroidissement du cycle précédent (figure 10). Ce point a déjà été signalé au paragraphe 3. La constance du pic R3 prouve l'indépendance du taux de cristallinité de la phase LC₂, et la forte dépendance du taux de cristallinité de la phase LC₁ vis-à-vis de la vitesse de refroidissement \dot{T}_p . Ce résultat a déjà été très couramment observé dans les polymères.

Discussion

Les tableaux 5 et 6 résument les transitions de phase mises en évidence au cours de cette étude.

Tableau 5 Transitions de phases mises en évidence au chauffage

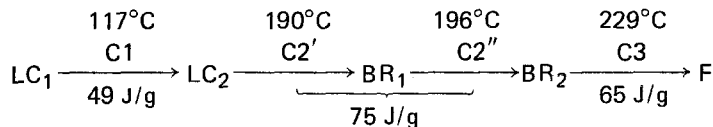
Gallot			Ce travail							
Phases	$\dot{T}_p, ^\circ/\text{mn} \cdot 10^{-3}$		0.31 $^\circ/\text{mn}$		10 $^\circ/\text{mn}$		80 $^\circ/\text{mn}$			
	T, $^\circ\text{C}$	Pics	T, $^\circ\text{C}$	$\Delta\text{H}, \text{J/g}$	Pics	T, $^\circ\text{C}$	$\Delta\text{H}, \text{J/g}$	Pics	T, $^\circ\text{C}$	$\Delta\text{H}, \text{J/g}$
LC ₁	122	C1	117	49	C1	117	49	C1	117	49
LC ₂	190	C2	190	75						
BR ₁	215	C2	196	75	C2	203	75	C2	209	75
BR ₂	229	C3	229	65	C3	229	65	C3	229	65
F			F		F			F		

Tableau 6 Transitions de phases mises en évidence au refroidissement

- T _p	2.5 $^\circ/\text{mn}$			10 $^\circ/\text{mn}$			80 $^\circ/\text{mn}$		
	Pics	T, $^\circ\text{C}$	$\Delta\text{H}, \text{J/g}$	Pics	T, $^\circ\text{C}$	$\Delta\text{H}, \text{J/g}$	Pics	T, $^\circ\text{C}$	$\Delta\text{H}, \text{J/g}$
-R1	X	222	-31	X	222	-31	X	222	-31
-R2		208	-35		202	-35		184	-35
-R3		136	-75		136	-75		136	-75
-R4		108	-35		108	-35		108	-35

Identification des phases

Nous obtenons une bonne concordance entre les températures de transition que nous avons mesurées lors du premier chauffage et celles déterminées par Gallot à l'aide des rayons X. Ces dernières ont été mesurées dans des conditions quasi-statiques. Nous pouvons donc proposer pour les transformations au chauffage le schéma suivant:



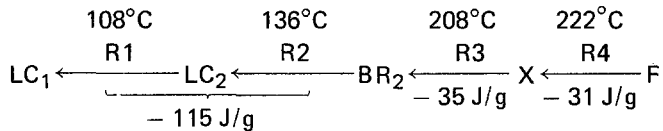
qui donne la correspondance entre les pics que nous avons observés et la nomenclature de Gallot. Il n'y a donc pas, au chauffage, de difficulté d'identification des pics. Il faut cependant remarquer que la phase BR_1 n'est observée que pour des vitesses de programmation suffisamment faibles.

L'identification des pics observés au refroidissement est plus délicate. Pour caractériser les différentes transitions de phase observées, nous avons utilisé à la fois les observations de microscopie optique et la constance des enthalpies de chaque transition au cours des cycles successifs. La clé de notre interprétation est la correspondance entre le pic C2 au chauffage et le pic R3 au refroidissement. Ces pics correspondent à la transition $LC_2 \rightleftharpoons BR_2$, comme nous l'avons vu par l'observation de l'apparition de la biréfringence à la température de R3 au refroidissement, et de sa disparition à la température de C2 au chauffage. D'autre part ces deux pics ont la même enthalpie (75 J/g), constante au cours des cycles successifs (cf. tableau 4).

La valeur de l'enthalpie associée à R1 ($\Delta H(R1) = -31$ J/g) nous conduit à supposer l'existence d'une phase nouvelle X, qui pourrait être une phase à rubans plus étroits que ceux formant la phase BR_2 . Les enthalpies des transitions vérifient d'autre part:

$$\Delta H(R1) + \Delta H(R2) = -\Delta H(C3)$$

la transition R2 aboutit donc à la phase BR_2 . La somme des enthalpies de R3 et R4 est égale à celle de C1 et C2, R4 conduit donc à LC_1 . Le schéma suivant décrit la succession des phases



La transition $BR_2 \rightleftharpoons LC_2$ subit donc une surfusion importante, qui passe de 70 à 76° lorsque la vitesse de refroidissement croît de 10 à 80°/mn.

Réversibilité des transitions

La transition $LC_2 \rightleftharpoons LC_1$ pose un problème intéressant. Il semble que l'enthalpie $\Delta H(R3)$ soit quasi-constante; on peut donc supposer que l'état cristallin LC_2 est à peu près constant. Or la dépendance de $\Delta H(C1)$ de \dot{T}_p (cf. figure 10) suggère, elle, une forte dépendance de la cristallinité de LC_1 avec la vitesse de refroidissement; c'est donc la phase LC_1 qui est sensible à l'histoire thermique du savon. En effet, lors du chauffage, la succession des diverses phases correspond en fait à une diminution des tailles de domaines organisés (LC, BR).

Au refroidissement ce sont les domaines les plus grands (LC_1) qui sont les plus difficiles à reconstituer, d'où la dépendance du taux de cristallinité de LC_1 vis à vis de \dot{T}_p . D'autre part, on constate que quand le nombre de transitions franchies augmente, la réversibilité $LC_2 \rightleftharpoons LC_1$ diminue. Ainsi si la transition C2 n'est pas atteinte, l'enthalpie de la transition $LC_2 \rightarrow LC_1$ est conservée; si la transition C2 est

atteinte, $\Delta H(LC_1)$ diminue de 20%; et si la transition C3 est dépassée, $\Delta H(LC_1)$ diminue de 75%. Ceci est vraisemblablement lié à une évolution de la structure de la phase LC_1 . Rappelons que, constituée au départ de cristaux isolés, on y constate l'apparition de sphérolites après un cycle complet.

Conclusions

Dans cette étude du stéarate de lithium, trois points nous paraissent spécialement dignes d'intérêt.

Nous avons essayé d'obtenir les meilleures déterminations des températures de transition de phase et des enthalpies associées. En ce qui concerne le premier cycle de chauffage, nos résultats sont en très bon accord avec ceux de Franzosini [10]. L'utilisation du même appareillage pour l'étude de stéarates de lithium de puretés différentes (99% chez Franzosini et 96.3% dans la présente étude) permet de conclure que cette différence de pureté joue ici un rôle négligeable. Nous avons cependant mis en évidence une phase nouvelle, et déterminé des enthalpies jusqu'ici non chiffrées.

L'emploi de cycles successifs, totaux ou partiels, nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'histoire thermique sur les températures et enthalpies de transition de phases précédemment déterminées.

Enfin, nous avons pu souligner l'importance de l'aspect "cinétique" de certaines des réactions, en travaillant à vitesse de chauffage variable.

Il ne fait nul doute que de nouvelles études structurales apporteraient un utile complément à la connaissance du comportement thermique de ce savon.

Les auteurs remercient la Sté Condat qui a fourni le stéarate de lithium, ainsi que la DDSTI et le CNRS (Greco "Mécanique de Contact") pour leur financement.

Référence

- 1 P. Montmitonnet and F. Delamare, *J. Mat. Sci.*, 17 (1982) 121.
- 2 P. Montmitonnet, M. Brisson and F. Delamare, *Wear*, 77 (1982) 315.
- 3 P. Montmitonnet and F. Delamare, *Tribology Int.*, 15, 3 (1982) 133.
- 4 R. D. Vold and G. S. Hattiangdi, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 10 (1949) 2311.
- 5 B. Gallot, Etude comparative de la structure des savons des métaux alcalins en fonction de la nature et de l'état des groupes polaires, Thèse, Strasbourg, 1965.
- 6 B. Gallot and A. Skoulios, *Kolloid-Z. Polymere*, 209 (1966) 164.
- 7 G. S. Hattiangdi, M. J. Vold and R. D. Vold, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 10 (1949) 2320.
- 8 W. Skoda, *Kolloid-Z. Polymere*, 234 (1969) 1128.
- 9 Y. Uzu, *Yukagaku*, 24, 4 (1975) 261.
- 10 P. Franzosini, M. Sanesi, A. Cingolani and P. Ferloni, *Z. Naturforsch.*, 35a (1980) 98.
- 11 C. R. C. Handbook of Chemistry and Physics, 52e Edition, Weast, Ed., 1971.
- 12 P. Montmitonnet et F. Delamare, Travail accepté pour publication dans *Materials Letters*.
- 13 J. D. Hoffman, L. J. Frolen, G. S. Ross and J. J. Lauritzen, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 79A, 6 (1975) 671.
- 14 P. Navard, Thèse de Docteur-Ingénieur "Contribution à l'étude des solutions de cellulose dans la N-méthyl morpholine N-oxyde", Ecole des Mines de Paris, 1982.

Zusammenfassung – Die Phasenübergänge von Lithiumstearat wurden mittels DSC und Beobachtung dünner Folien im polarisierten Licht untersucht. Eine neue Phase konnte nachgewiesen werden. Die Phasenübergangstemperaturen und die meisten der entsprechenden Enthalpien wurden bestimmt. Die Abhängigkeit einiger dieser Werte von charakteristischen Daten vorangegangener Zyklen (Zahl, maximale Temperatur, Geschwindigkeit der Temperaturänderung) ist dargestellt.

Резюме – С помощью ДСК и наблюдений тонких пленок в поляризованном свете, были изучены фазовые переходы стеарата лития. Установлена новая фаза. Измерены температуры и значения энтальпии фазовых переходов и показана зависимость некоторых из них от циклических характеристик первой (число, горячая температура и скорость температуры).