

MELANGES PENTAGLYCERINE / NEOPENTYLGLYCOL: FORMATION D'UNE SOLUTION SOLIDE

JOAN FONT, JOAQUIM MUNTASELL, JOSÉ NAVARRO et JOSEP LLUIS TAMARIT

*Departament de Física, E.T.S.E.I.B., Universitat Politècnica de Catalunya, Diagonal 647,
08028 Barcelona (Espagne)*

(Reçu le 15 janvier 1988)

ABSTRACT

Calorimetric results confirm the formation of a solid solution in pentaglycerine/neopentylglycol mixtures with mole fractions of 27%, 46% and 67% pentaglycerine. The solid solution appears when the mixtures are prepared by melting or by dissolution in water. However, in mixtures prepared mechanically the solid solution is completely formed after a number of thermal cycles between 263 and 363 K. The number of cycles depends on the concentration of pentaglycerine. Our first results of X-ray diffraction show that the diffractograms of the mixtures prepared by melting, dissolution or mechanical method (after cycling for the last case) are identical. These diffractograms are clearly different from those obtained for mechanical mixtures before thermal cycles.

RESUME

Des résultats calorimétriques confirment la formation d'une solution solide dans les mélanges pentaglycérine/néopentylglycol de fraction molaire 27%, 46% et 67% de pentaglycérine. Cette formation est graduelle pour les mélanges préparés mécaniquement, au fur et à mesure que l'échantillon est cyclé thermiquement entre 263 et 363 K, tandis que, si les mélanges se réalisent par fusion ou par dissolution dans l'eau des deux composants, cette formation est instantanée.

1. INTRODUCTION

Les polyols néopentylglycol (NPG) $(\text{CH}_3)_2\text{-C-(CH}_2\text{OH)}_2$ et pentaglycérine (PG) $(\text{CH}_3)\text{-C-(CH}_2\text{OH)}_3$ se rangent dans le groupe des cristaux plastiques [1–4] appelés aussi “orientationally disordered crystals” (ODIC) [4,5]. Les cristaux plastiques présentent une transition entre la phase solide cristalline et la phase cristal plastique (à température plus haute). Cette transition s'accompagne d'un accroissement du nombre d'orientations distinctes des molécules et a lieu à températures relativement basses avec une forte variation d'enthalpie et d'entropie. A cause de ces processus, les

cristaux plastiques ont beaucoup d'intérêt pour le stockage de l'énergie thermique à basse température. Les valeurs de ΔH correspondant au processus solide cristallin-cristal plastique sont de 14.1 kJ mol^{-1} pour le NPG et de 21.6 kJ mol^{-1} pour le PG. Récemment, nous avons étudié la transition solide-solide dans les mélanges binaires PG/NPG en observant que cette transition reste inchangée, pour toutes les concentrations étudiées, à partir du deuxième cycle thermique entre 253 et 363 K [6], ainsi que leur comportement quand ils sont soumis à différents traitements thermiques [7,8].

Généralement, ces mélanges se réalisent par cristallisation à partir de l'état liquide [9,10]; mais si les composants présentent une pression de vapeur élevée et, partant, une tendance à la sublimation, les concentrations réelles peuvent être très différentes des nominales. Etant donné ce comportement pour les deux polyols, surtout pour le NPG, on a choisi de cristalliser les mélanges à partir de leurs solutions dans l'eau à température ambiante.

Pour analyser l'influence, sur les processus solide-solide des mélanges PG/NPG, de la façon de préparer les mélanges, nous présentons une étude systématique de la transition à l'état solide qui a lieu sur trois mélanges de fraction molaire 27%, 46% et 67% de PG. Ces mélanges ont été réalisés par quatre méthodes différentes:

- A Dissolution dans l'eau et cristallisation à 303 K
- B Dissolution dans l'eau et cristallisation à 323 K
- C Fusion des composants et solidification lente à l'ambiante
- D Mélange mécanique à température ambiante

Les zones de stabilité du PG et du NPG, montrées dans le Tableau 1, peuvent aider à comprendre le choix des quatre méthodes de préparation des mélanges: Dans la méthode A, le NPG cristalliserait dans un réseau monoclinique primitif et le PG en forme tétragonale centrée. Selon B, on obtiendrait NPG dans la structure f.c.c. et PG sous forme tétragonale centrée. Par contre, la méthode C nous donnerait les deux polyols cristallisant dans f.c.c.

Nous analysons l'existence possible de solutions solides pour chacun des cas, au moyen de mesures calorimétriques.

TABLEAU 1

Structures et températures d'équilibre des phases du NPG et du PG

	II $T(K)$,	I $T(K)$,	Liquide	Références
NPG	Monoclinique primitive $\xrightarrow{313-316}$	f.c.c. $\xrightarrow{398-403}$	L	11, 12
PG	Tétragonale centrée $\xrightarrow{354-359}$	f.c.c. $\xrightarrow{468-476}$	L	13, 14

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les mesures ont été réalisées avec un calorimètre à flux mesurant la différence de température ΔT entre l'échantillon et un témoin, comme dans la technique ATD. Ce signal est recueilli par deux modules thermoélectriques de grande sensibilité (Melcor FC06-32-06L), branchés en opposition, qui nous ont permis de travailler sans amplification. La mesure de la température T a été réalisée avec une sonde PT-100 Ω standard. Ces deux signaux (ΔT et T) ont été digitalisés avec deux multimètres HP 3478A qui nous ont permis de faire leur acquisition numérique (via IEEE-488) dans un ordinateur avec une période d'échantillonnage de 7 s. L'étalonnage du système expérimental, par effet Joule, dans l'intervalle de températures de travail (263 et 363 K) nous a donné une évolution de la sensibilité k (mV/W^{-1}) avec la température T (K) qu'on peut exprimer par $k = -0.00787T^2 + 5.46T - 528.00$.

Les vitesses de chauffage/refroidissement ont varié entre 0.3 et 0.5 K min^{-1} . Nous avons utilisé des creusets en aluminium scellés hermétiquement pour éviter toute sublimation. Sur deux échantillons différents correspondant à chaque mélange A, B et C, nous avons réalisé 12 cycles thermiques entre 263 et 363 K. Nous avons mesuré les signaux ΔT et T dans les cycles 1, 2 et 12.

Pour les mélanges D, on a réalisé aussi des cycles thermiques dans les mêmes conditions. On a obtenu les thermogrammes pour les 15 premiers cycles au moins.

Les produits utilisés (PG et NPG) étaient des produits Merck pour analyse. Dans toutes les expériences, la masse de l'échantillon dans le creuset était de 10 à 15 mg. Tous les mélanges, une fois broyés, présentaient une taille des grains inférieure à 200 μm .

Nous avons étudié aussi la diffraction des RX (radiation $k\alpha_1$ du Cu, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) à température ambiante pour chacune des préparations A, B, C et D.

3. RESULTATS

3.1. Mélanges avec 27% de PG

Pour chacune des préparations A, B et C, on obtient uniquement une transition endothermique au chauffage et exothermique au refroidissement. Les valeurs de variation d'enthalpie (ΔH) et de température ne correspondant pas à celles des processus des composants, nous les attribuons à une transition de la solution solide formée. Ce processus indique le passage de la phase solide cristalline au cristal plastique pour cette solution [9,15]. Dans le

TABLEAU 2

Températures initiales T_i , finales T_f et variations d'enthalpie ΔH pour la transition solide-solide (27% PG) des thermogrammes obtenus au 12ème cycle pour les mélanges A, B et C

	Chauffage			Refroidissement		
	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
A	281	312	10.5	275	264	6.6
B	281	310	9.7	277	263	6.1
C	282	309	10.1	270	263	6.2

Tableau 2, nous donnons les résultats calorimétriques correspondant au 12ème cycle.

Pour la méthode D (mélange mécanique), les thermogrammes présentent une évolution manifeste avec les cycles thermiques (voir Fig. 1).

Dans le Tableau 3, nous donnons les valeurs numériques de l'évolution mentionnée auparavant.

On observe dans ce tableau qu'à partir du deuxième cycle thermique apparaît, outre les pics correspondant aux transformations solide-solide du NPG et du PG, un troisième effet endothermique au chauffage, réversible, qui a lieu à températures inférieures au fur et à mesure que l'échantillon est cyclé. De la même façon, l'évolution se manifeste dans la valeur de ΔH : celle-ci augmente progressivement. Si on compare les données du 16ème cycle avec celles du Tableau 2, on peut voir que, thermiquement, cette transition est la même qui a lieu pour les échantillons A, B et C. On observe aussi une diminution graduelle des valeurs de ΔH correspondant aux processus à l'état solide du NPG et du PG jusqu'à leur complète disparition. Dans la Fig. 2, nous avons représenté les valeurs numériques du Tableau 3, qui correspondent au processus solide-solide de la solution solide.

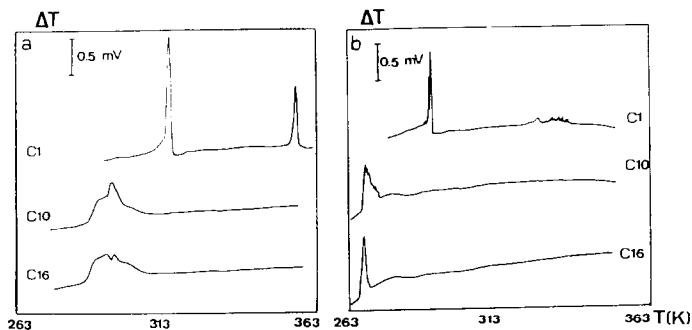


Fig. 1. Thermogrammes correspondant aux cycles 1, 10 et 16 du mélange à 27% de PG, préparé mécaniquement. a, chauffage; b, refroidissement.

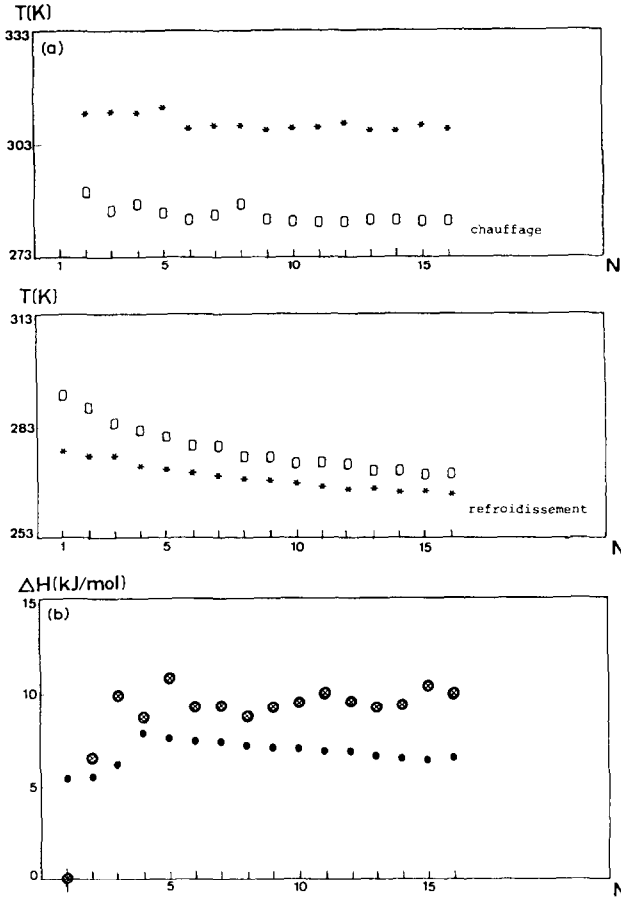


Fig. 2a. Températures initiales (\square) et finales ($*$) du processus à l'état solide de la solution solide pour le mélange mécanique du mélange à 27% de PG, au chauffage et au refroidissement, en fonction du nombre de cycles thermiques (N).

Fig. 2b. Valeurs de ΔH du processus à l'état solide de la solution solide pour le mélange mécanique du mélange à 27% de PG, au chauffage (\otimes) et au refroidissement (\bullet), en fonction du nombre de cycles thermiques (N).

Les diffractogrammes à température ambiante des mélanges A, B, C, avant d'être cyclés et D correspondant à l'échantillon cyclé thermiquement sont identiques. Ces diffractogrammes sont caractéristiques d'une phase désordonnée orientationnellement et montrent une grande intensité pour les raies correspondantes aux réflexions (1,1,1) et (2,0,0). L'indexation des diffractogrammes met en évidence un réseau f.c.c. avec un paramètre cristallin de 8.84 Å compris entre les valeurs 8.82 (phase plastique du NPG) et 8.86 Å (phase plastique de PG). Ces résultats confirment l'existence d'une solution en phase plastique.

TABLEAU 3

Températures initiales, finales et valeurs de ΔH (pour mol de mélange) correspondant à tous les effets thermiques observés et pour tous les cycles réalisés pour l'échantillon avec 27% de PG préparé mécaniquement. C, chauffage; R, refroidissement

Cycle	NPG			Solution solide			PG		
	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
1C	304	317	8.9	-	-	-	353	358	2.6
1R	-	-	-	291	276	5.4	341	320	2.2
2C	312	315	0.3	290	311	6.5	350	358	1.4
2R	-	-	-	288	275	5.5	341	322	1.4
3C	311	315	0.2	285	311	9.9	350	358	1.0
3R	-	-	-	284	275	6.2	341	323	0.9
4C	-	-	-	287	311	8.7	352	357	0.6
4R	-	-	-	282	272	7.8	341	323	1.0
5C	-	-	-	285	313	10.7	352	357	0.4
5R	-	-	-	280	271	7.6	341	323	0.7
6C	-	-	-	283	307	9.2	352	357	0.3
6R	-	-	-	278	271	7.4	341	323	0.6
7C	-	-	-	284	308	9.3	352	357	0.2

7R	-	-	-	278	270	7.4	341	323	0.4
8C	-	-	-	287	308	8.7	352	358	0.1
8R	-	-	-	275	269	7.2	341	323	0.4
9C	-	-	-	283	307	9.2	351	357	0.2
9R	-	-	-	275	269	7.1	341	323	0.4
10C	-	-	-	283	307	9.4	-	-	-
10R	-	-	-	273	268	7.0	341	323	0.3
11C	-	-	-	282	307	9.9	-	-	-
11R	-	-	-	274	267	6.9	-	-	-
12C	-	-	-	282	308	9.5	-	-	-
12R	-	-	-	273	266	6.9	-	-	-
13C	-	-	-	283	307	9.2	-	-	-
13R	-	-	-	271	266	6.6	-	-	-
14C	-	-	-	283	306	9.3	-	-	-
14R	-	-	-	271	265	6.5	-	-	-
15C	-	-	-	283	308	10.3	-	-	-
15R	-	-	-	270	266	6.4	-	-	-
16C	-	-	-	283	307	9.9	-	-	-
16R	-	-	-	270	265	6.5	-	-	-

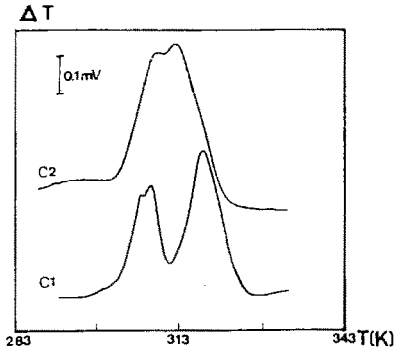


Fig. 3. Thermogrammes correspondant aux 1er (C1) et 2ème (C2) chauffages du mélange à 46% de PG préparé selon la méthode A.

3.2. Mélanges avec 46% de PG

Les mélanges préparés selon la méthode A présentent deux effets endothermiques au premier chauffage, qui ne correspondent pas aux transitions du NPG et du PG. Pour des chauffages successifs il apparaît un effet endothermique, entre les mêmes températures, qui n'évolue pas avec les cycles thermiques. Ce résultat a été indiqué précédemment [6]. Dans la Fig. 3 nous avons représenté les thermogrammes correspondant aux deux premiers chauffages.

Pour les préparations B et C, on obtient toujours un seul pic qui reste insensible aux cycles thermiques. Comme dans le cas précédent (mélange 27% de PG), nous avons attribué cet effet à la transition de la solution solide formée. Dans le Tableau 4, on peut observer les valeurs de température et de ΔH de cette transition pour les cas A, B et C.

Les mélanges préparés mécaniquement à température ambiante (D) évoluent avec les cycles thermiques (voir Fig. 4).

Dans le Tableau 5, on peut observer l'évolution en températures et valeurs de ΔH des différents effets thermiques. Dans la Fig. 5, nous avons représenté les valeurs numériques du Tableau 5, correspondant au processus de la solution solide.

TABLEAU 4

Températures initiales T_i , finales T_f et variations d'enthalpie ΔH de la transition solide-solide (46% de PG) des thermogrammes obtenus au cycle 12 pour les mélanges A, B et C

	Chauffage			Refroidissement		
	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
A	302	324	9.4	293	278	7.5
B	302	328	10.9	296	280	7.6
C	299	320	11.0	286	278	8.4

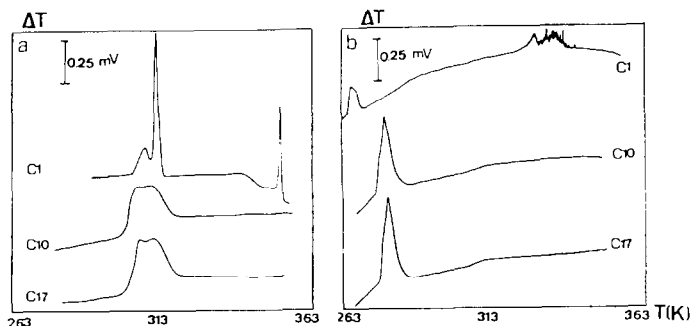


Fig. 4. Thermogrammes correspondant aux cycles 1, 10 et 17 du mélange à 46% de PG préparé mécaniquement. a, chauffage; b, refroidissement.

Contrairement au mélange avec 27% de PG, dans ce cas on observe un déplacement du processus correspondant à la solution solide vers les températures supérieures au fur et à mesure que l'échantillon est cyclé. De la même façon, les valeurs de ΔH augmentent progressivement pour cette transition tandis que celles des transitions du NPG et du PG diminuent jusqu'à leur complète disparition.

Les diffractogrammes des mélanges A, B, C, avant d'être cyclés et D cyclé mettent en évidence un réseau tétragonal centré avec des paramètres cristallins $a = 6.080$ et $b = 8.977$ Å. Les résultats confirment l'existence d'une solution solide en phase solide cristalline à température ambiante.

3.3. Mélanges avec 67% de PG

Dans le Tableau 6 nous présentons les valeurs de températures et de ΔH de la transition obtenue pour les échantillons préparés selon les méthodes A, B et C. Nous n'avons observé aucune évolution avec les cycles thermiques.

Les échantillons préparés selon D présentent toujours une évolution des processus avec les cycles thermiques (voir Fig. 6). Néanmoins cette évolution est plus lente que dans les deux cas précédents (mélanges à 27% et 46% de PG), comme on peut le voir dans le Tableau 7 et dans la Fig. 7. Elle se manifeste encore au cycle 21 et, par conséquent, on est arrivé jusqu'au cycle 30 à partir duquel le processus semble stabilisé. On n'a pas obtenu les thermogrammes correspondant aux cycles 22–29.

Les différences entre les valeurs de ΔH du PG au chauffage et au refroidissement correspondent aux premiers cycles thermiques des mélanges mécaniques (voir Tableau 7), sont dues à la pauvre définition des effets exothermiques qui rendent difficile la détermination de la ligne de base (voir Fig. 6, C1).

La structure obtenue par diffraction des RX, pour les mélanges A, B, C et D (ce dernier étant cyclé), est tétragonale centrée avec des paramètres

TABLEAU 5

Températures initiales T_i , finales T_f et valeurs de variation d'enthalpie ΔH (pour mol de mélange) correspondant à tous les effets thermiques observés et pour tous les cycles réalisés pour l'échantillon avec 46% de PG préparé selon la méthode D. C, chauffage; R, refroidissement

Cycle	NPG			Solution solide			PG		
	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
1C	300	314	6.8	-	-	-	350	354	3.8
1R	-	-	-	267	264	1.1	342	321	3.3
2C	312	316	3.2	294	305	1.6	351	358	2.8
2R	-	-	-	268	265	1.4	343	320	3.0
3C	-	-	-	284	308	5.0	352	358	1.6
3R	-	-	-	272	265	2.4	336	324	1.3
4C	-	-	-	283	314	6.4	348	358	1.6
4R	-	-	-	274	266	3.1	337	323	1.3
5C	-	-	-	288	315	7.0	349	357	0.8
5R	-	-	-	277	268	4.2	342	322	0.7
6C	-	-	-	289	318	7.9	347	357	0.2
6R	-	-	-	277	269	4.3	337	323	0.2
7C	-	-	-	294	317	7.8	-	-	-

7R	279	270	4.8	336	323	0.1
8C	295	318	8.5	--	--	--
8R	280	271	5.4	--	--	--
9C	296	318	9.1	--	--	--
9R	286	272	7.6	--	--	--
10C	296	319	9.6	--	--	--
10R	285	272	7.5	--	--	--
11C	297	319	10.0	--	--	--
11R	285	272	7.7	--	--	--
12C	297	319	9.8	--	--	--
12R	286	273	7.8	--	--	--
13C	297	319	10.4	--	--	--
13R	286	274	7.6	--	--	--
14C	298	321	11.0	--	--	--
14R	286	274	7.7	--	--	--
15C	297	321	11.0	--	--	--
15R	286	274	7.9	--	--	--
16C	298	321	10.8	--	--	--
16R	286	274	8.0	--	--	--
17C	298	321	10.2	--	--	--
17R	286	274	7.8	--	--	--

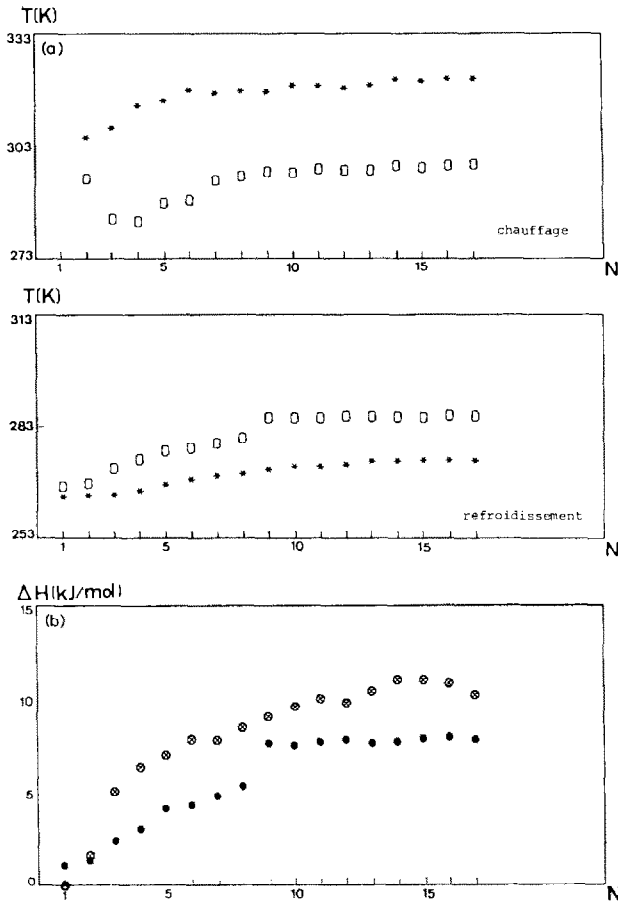


Fig. 5a. Températures initiales (□) et finales (*) du processus à l'état solide de la solution solide pour le mélange mécanique du mélange à 46% de PG, au chauffage et au refroidissement, en fonction du nombre de cycles thermiques (N).

Fig. 5b. Valeurs de ΔH du processus à l'état solide de la solution solide pour le mélange mécanique du mélange à 46% de PG, au chauffage (⊗) et au refroidissement (●), en fonction du nombre de cycles thermiques (N).

TABLEAU 6

Températures initiales T_i , finales T_f et valeurs de ΔH pour la transition à l'état solide (70% de PG) des thermogrammes obtenus au cycle 12 pour les mélanges A, B et C

	Chauffage			Refroidissement		
	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
A	316	339	12.9	311	298	10.4
B	317	346	13.6	313	301	10.6
C	313	336	13.9	305	295	10.7

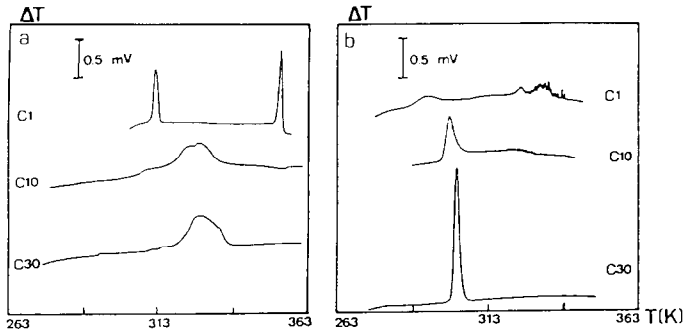


Fig. 6. Thermogrammes correspondant aux cycles 1, 10 et 30 des mélanges à 67% de PG préparés mécaniquement: a, chauffage; b, refroidissement.

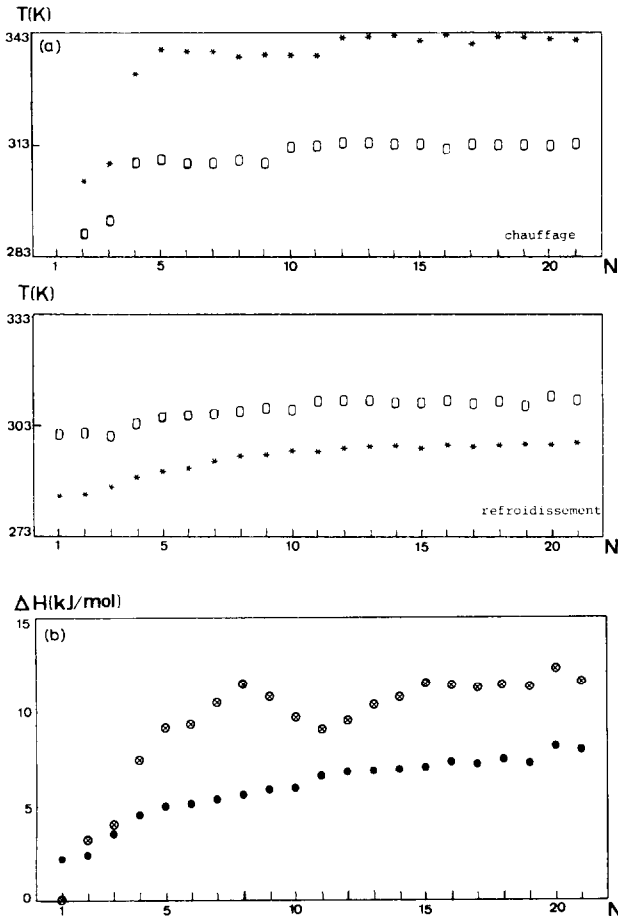


Fig. 7a. Températures initiales (□) et finales (*) du processus à l'état solide de la solution solide pour le mélange mécanique du mélange à 67% de PG, au chauffage et au refroidissement, en fonction du nombre de cycles thermiques (N).

Fig. 7b. Valeurs de ΔH processus à l'état solide de la solution solide pour le mélange mécanique du mélange à 67% de PG, au chauffage (⊗) et au refroidissement (●), en fonction du nombre de cycles thermiques (N).

TABLEAU 7

Températures initiales, finales et valeurs de ΔH (pour mol de mélange) correspondant à tous les effets thermiques et pour tous les cycles mesurés pour l'échantillon avec 67% de PG préparé selon la méthode D. C. chauffage; R. refroidissement

Cycle	NPG			Solution solide			PG		
	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T_i (K)	T_f (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
1C	308	315	2.3	—	—	—	350	355	3.5
1R	—	—	—	301	284	2.2	339	303	7.1
2C	—	—	—	290	303	3.2	350	358	5.0
2R	—	—	—	301	285	2.5	339	305	6.9
3C	—	—	—	293	308	4.0	350	356	3.8
3R	—	—	—	300	287	3.6	338	305	5.6
4C	—	—	—	308	332	7.4	350	356	1.7
4R	—	—	—	303	289	4.5	337	303	5.5
5C	—	—	—	309	339	9.1	348	356	1.2
5R	—	—	—	305	291	5.0	336	305	4.5
6C	—	—	—	308	338	9.3	346	357	0.9
6R	—	—	—	306	292	5.2	334	306	3.9
7C	—	—	—	308	338	10.5	346	356	0.7
7R	—	—	—	306	293	5.4	334	306	3.3
8C	—	—	—	309	337	11.4	—	—	—
8R	—	—	—	307	295	5.6	332	307	2.8
9C	—	—	—	308	337	10.8	—	—	—
9R	—	—	—	308	295	5.9	331	308	2.5

10C	-	-	-	337	9.7	-	-	-	-
10R	-	-	-	296	5.9	331	308	2.0	-
11C	-	-	-	337	9.0	-	-	-	-
11R	-	-	-	296	6.6	330	310	1.7	-
12C	-	-	-	342	9.5	-	-	-	-
12R	-	-	-	297	6.8	330	310	1.6	-
13C	-	-	-	342	10.3	-	-	-	-
13R	-	-	-	297	6.9	330	310	1.3	-
14C	-	-	-	342	10.7	-	-	-	-
14R	-	-	-	298	6.9	328	309	1.1	-
15C	-	-	-	341	11.5	-	-	-	-
15R	-	-	-	297	7.1	326	309	1.0	-
16C	-	-	-	342	11.4	-	-	-	-
16R	-	-	-	298	7.4	325	310	0.8	-
17C	-	-	-	340	11.3	-	-	-	-
17R	-	-	-	297	7.2	324	309	0.8	-
18C	-	-	-	342	11.4	-	-	-	-
18R	-	-	-	298	7.5	325	310	0.5	-
19C	-	-	-	342	11.3	-	-	-	-
19R	-	-	-	298	7.3	323	308	0.5	-
20C	-	-	-	341	12.3	-	-	-	-
20R	-	-	-	298	8.2	323	311	0.2	-
21C	-	-	-	341	11.6	-	-	-	-
21R	-	-	-	298	8.0	-	-	-	-
30C	-	-	-	341	12.8	-	-	-	-
30R	-	-	-	298	11.3	-	-	-	-

$a = 6.048$ et $b = 8.975$ Å. Ces résultats, obtenus à température ambiante, correspondent à la phase solide cristalline de la solution solide formée.

4. DISCUSSION

Les résultats calorimétriques nous montrent que quelle que soit la méthode utilisée pour la préparation des mélanges, l'état final dans chacune des trois concentrations est le même après un certain nombre de cycles thermiques entre 263 et 363 K, variable pour chacun des échantillons préparés mécaniquement. Ce résultat peut-être observé très clairement si on représente l'évolution du degré de conversion α en fonction de la température pour la transition de la solution solide (voir Fig. 8).

Dans les Tableaux 3, 5 et 7 on peut voir que les valeurs de ΔH de la transition de PG dans les mélanges au 1er chauffage (1C) sont inférieures à celle de la transition du PG pur. Ce fait nous montre qu'il existe déjà une interaction entre le NPG en phase plastique et le PG en phase solide cristalline.

L'identité des diffractogrammes RX pour chacun des mélanges A, B et C avant d'être cyclés thermiquement et celui du mélange D correspondant à l'échantillon cyclé confirme que l'état final est indépendant de la méthode de préparation des mélanges.

Les résultats de diffraction de RX mettent en évidence la formation d'une solution solide pour les trois concentrations étudiées.

Par contre, le diffractogramme de l'échantillon préparé mécaniquement sans être cyclé montre clairement les raies correspondant aux composants (NPG et PG).

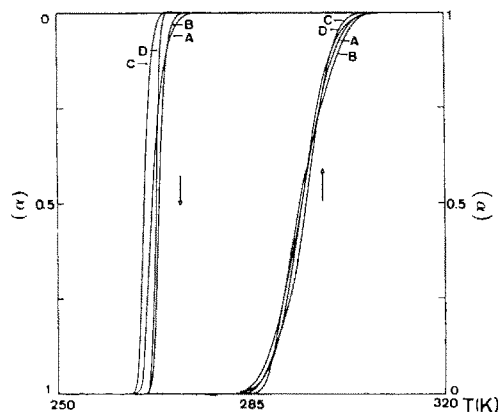


Fig. 8. Evolutions des degrés de conversion α par rapport à la température (chauffage, \uparrow ; et refroidissement, \downarrow) correspondant aux mélanges à 27% de PG préparés par les quatre méthodes (A, B et C 12ème cycle et D 16ème cycle) $\alpha = \int_{T_i}^T \Delta T dt / \int_{T_i}^{T_f} \Delta T dt$.

Des mesures très récentes que nous sommes en train de réaliser montrent l'existence d'un seul pic correspondant au passage à l'état liquide pour tout l'intervalle de concentrations. Ce résultat confirme l'existence d'une solution solide en phase plastique pour ces mélanges.

On peut voir dans les Tableaux 3, 5 et 7 que la formation de la solution solide est plus rapide pour le mélange 46% de PG. Les transitions solide cristallin-cristal plastique correspondant aux composants (NPG et PG) disparaissent avant pour cette concentration que pour les mélanges avec 27% et 67% de PG.

REFERENCES

- 1 J. Timmermans, *J. Chim. Phys.*, 35 (1938) 331.
- 2 J. Timmermans, *J. Phys. Chem. Solids*, 18 (1961) 1.
- 3 L.A.K. Staveley, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 13 (1962) 351.
- 4 J.L. Sauvajol, *J. Chim. Phys.*, 82 (1985) 219.
- 5 D.I. Weinstein and A.J. Leffler, *J. Phys. Chem. Solids*, 47 (1986) 201.
- 6 J. Font, J. Muntasell, J. Navarro, J.Ll. Tamarit and J. Lloveras, *Solar Energy Mat.*, 15 (1987) 299.
- 7 J. Font, J. Muntasell, J. Navarro and J.Ll. Tamarit, *Solar Energy Mat.*, 15 (1987) 403.
- 8 J. Font, J. Muntasell, J. Navarro and J.Ll. Tamarit, *Thermochim. Acta*, 118 (1987) 287.
- 9 D.K. Benson, R.W. Burrows and J.D. Webb, *Solar Energy Mat.*, 13 (1986) 133.
- 10 Y. Haget, J.-R. Housty, A. Maiga, L. Bonpunt, N.-B. Chanh, M. Cuevas and E. Estop, *J. Chim. Phys.*, 81 (1984) 197.
- 11 E. Murrill and L. Breed, *Thermochim. Acta*, 1 (1970) 239.
- 12 E. Nakano, K. Hirotsu and A. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42 (1969) 3367.
- 13 H.P. Frank and K. Krzemicki, *Chem. Z.*, 97 (1973) 206.
- 14 D. Eilerman, R. Lippman and R. Rudman, *Acta Crystallogr.*, B39 (1983) 263.
- 15 D. Mayer, P. Achard and L. Elegant, *Journées Calorimétrie et Analyse Thermique*, Montpellier (JCAT), (1985) 481.