

## Etude du comportement thermique des hexitols. Partie 1. Vitrification et cristallisation de l'iditol, du mannitol, du sorbitol et du dulcitol

M. Siniti, J. Carré, J.M. Létoffé, J.P. Bastide \* et P. Claudy

*U.R.A. – C.N.R.S. 116, Laboratoire de Thermochimie Minérale, Institut National des  
Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue A. Einstein, F-69621 Villeurbanne (France)*

(Reçu le 3 novembre 1992; accepté le 3 février 1993)

### Résumé

Les grandeurs thermodynamiques caractéristiques des phases cristallisées ( $T_{\text{fus}}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H$ ,  $\Delta_{\text{fus}}S$ ) et vitreuses ( $T_g$ ,  $\Delta C_p$ ,  $T_{\text{crist}}$ ,  $\Delta_{\text{crist}}H$ ) de quatre hexitols, l'iditol, le mannitol, le sorbitol et le dulcitol ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle. Les valeurs trouvées permettent de distinguer les deux paires dulcitol/mannitol et iditol/sorbitol. La première paire est caractérisée par des entropies de fusion élevées et une grande facilité de recristallisation des verres à l'inverse de la seconde pour laquelle les entropies de fusion sont faibles, caractérisant des verres très stables et impossibles à faire cristalliser dans les mêmes conditions de traitements thermiques que les précédents.

## The thermal behaviour of hexitols. Part 1. Vitrification and crystallization of iditol, mannitol, sorbitol and dulcitol

### Abstract

Thermodynamic data for four hexitols, iditol, mannitol, sorbitol and dulcitol in the crystalline and glassy states have been obtained by DSC. Based on the values of  $T_{\text{fus}}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H$ ,  $\Delta_{\text{fus}}S$ ,  $T_g$ ,  $\Delta C_p$ ,  $T_{\text{crist}}$  and  $\Delta_{\text{crist}}H$  the dulcitol/mannitol pair appear to be very different from the iditol/sorbitol pair. Both dulcitol and mannitol exhibit high values of heat of melting, and glasses obtained upon quenching of the liquid crystallize easily when heated. In contrast, entropies of melting for iditol and sorbitol are relatively low and their glasses are very stable and do not crystallize on warming.

\* Correspondant.

## INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, l'étude thermodynamique des systèmes hors d'équilibre constitue l'un de nos centres d'intérêt, dont l'objectif est une approche théorique – assortie de l'élaboration de modèles – des phénomènes accompagnant la transition vitreuse et la cristallisation des matériaux vitreux.

Les travaux effectués jusqu'à présent ont essentiellement concerné des systèmes aqueux, parmi lesquels les binaires glycérol–eau et propanediol–eau [1, 2]. L'investigation de ces systèmes s'est avérée complexe à cause du nombre important d'espèces chimiques en présence et des valeurs encadrant le domaine de températures – le plus souvent largement au dessous de la température ambiante – dans lequel les phénomènes intéressants étaient susceptibles d'être rencontrés.

Le présent article est consacré à des systèmes dont on pouvait penser a priori qu'ils posséderaient un comportement plus simple. Tout en poursuivant l'étude des polyols, notre choix s'est alors limité (dans un premier temps) aux seuls termes linéaires anhydres, les alditols, de formule générale  $H-(CHOH)_n-H$ ; parmi ceux-ci, quatre hexitols ( $n = 6$ ) ont été sélectionnés sur les critères suivants:

- (i) aptitude éventuelle à présenter une phase vitreuse;
- (ii) température de fusion et température de transition vitreuse se situant dans un domaine facile à explorer expérimentalement;
- (iii) disponibilité commerciale avec pureté convenable;
- (iv) manipulation sans précautions particulières.

Il s'agit des produits Aldrich: L-identol (99%), D-sorbitol (99%), D-mannitol (99%) et dulcitol (97%) dont la formule développée en représentation de Fischer est rappelée dans le Schéma 1 ( $M = 182,2 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Un contrôle de pureté a été effectué sur les produits commerciaux par analyse calorimétrique différentielle (ACD) selon une technique éprouvée décrite par ailleurs [3]. Les valeurs trouvées pour le mannitol, le dulcitol et l'identol indiquent des puretés supérieures à celles annoncées par le fournisseur, soient respectivement 99,85%, 100,0% et 99,3%; pour le sorbitol, un petit effet thermique (probablement dû au polymorphisme

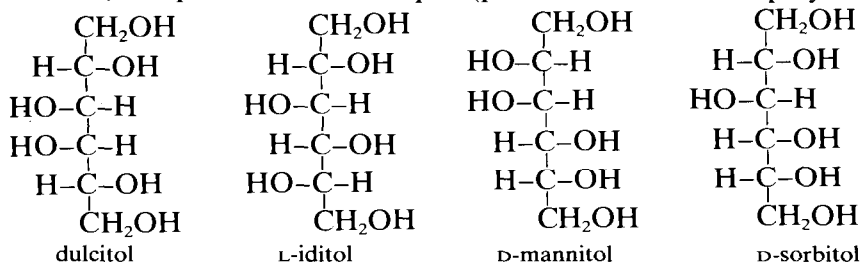


Schéma 1. Les hexitols étudiés en représentation de Fisher.

particulièrement riche de ce polyol) précédant la fusion rend la méthode inopérante. Aucune trace d'eau ou d'autre solvant n'est détectée au cours de ces analyses; ceci est confirmé par le fait qu'un séchage sous un vide de  $10^{-3}$  Pa à une température d'environ  $60^{\circ}\text{C}$  effectué sur les produits commerciaux n'en modifie aucune caractéristique thermodynamique et/ou structurale.

## METHODES ET TECHNIQUES

### *Comportement thermique*

Le repérage des transitions, et la mesure des grandeurs thermodynamiques associées, ont été étudiées par analyse calorimétrique différentielle (ACD) à l'aide d'un microcalorimètre Mettler TA-2000B. Domaine de température, 100–800 K; masse des échantillons, quelques milligrammes; vitesse de chauffage,  $2\text{ K min}^{-1}$ .

Cet appareillage a été préalablement étalonné en température et énergie selon une procédure utilisant la fusion de substances de haute pureté [4].

### *Analyses radiocristallographiques*

Le contrôle des produits de départ et caractérisation des phases après traitements thermiques ont été effectués sur poudres à l'aide d'un ensemble Philips (diffractomètre à axe horizontal équipé d'une platine étanche autorisant des enregistrements de spectre à différentes températures entre 250 et 500 K, chambre de Debye–Scherrer, tube radiogène à anticathode de cuivre  $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$ ).

## FORMES CRISTALLINES DES PRODUITS DE DEPART

La littérature consacrée aux structures cristallines des alditols est particulièrement abondante, compte tenu des différents formes susceptibles de cristalliser selon les conditions opératoires: nature du solvant, température, concentration, traitement thermique sur le solide . . . .

Signalons que parmi les quatre hexitols étudiés, seuls l'iditol et le dulcitol semblent exister sous une seule forme alors que les deux autres présentent un polymorphisme très riche.

Dans le Tableau 1, nous n'avons fait référence qu'aux formes auxquelles nous avons pu comparer les composés étudiés.

L'exploitation des diffractogrammes enregistrés à température ambiante sur les produits commerciaux montre que l'iditol, le mannitol et le dulcitol cristallisent sous des formes décrites sans ambiguïté; par contre pour le sorbitol, le spectre de poudre que nous observons ne permet pas de trancher entre ceux reportés sur les fiches N° 27-1643 et 39-1923, Joint Committee for Powder Diffraction System (JCPDS) File,

TABLEAU 1

Formes cristallines des hexitols étudiés <sup>a</sup>

	Système	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	Z	Réf.
Dulcitol	Monocl.	9,027	11,508	8,460	112,40	4	5
		9,050	11,600	8,610	113,75	4	6
		9,042	11,503	8,446	113,00	4	7
L-Iditol	Monocl.	8,124	8,386	5,870	93,80	2	8
D-Mannitol	Orthorh.	8,650	16,900	5,560		4	6
		8,672	16,875	5,560		4	9
		8,674	16,897	5,549		4	10
D-Sorbitol <sup>b</sup>							

<sup>a</sup> *a*, *b*, *c* en Å;  $\beta$  en degrés.<sup>b</sup> Spectres de poudre non indexés. Système et paramètres inconnus [11, 12].

proposés respectivement pour une forme "alpha" par Park et al. [11] et pour une forme "gamma" par Quinquenet et al. [12]. Malgré leur différence mais compte tenu de la relative imprécision des clichés de poudre, nous pensons que ces spectres sont caractéristiques sinon d'une seule forme tout au moins de formes très proches du point de vue structural dans lesquelles les conformations et interactions moléculaires seraient quasi-identiques.

## COMPORTEMENT THERMIQUE

### *Phases cristallisées*

Les courbes ACD relèvent uniquement la fusion des quatre hexitols. Leur exploitation permet d'atteindre non seulement le point de fusion mais également les grandeurs thermodynamiques associées. Leurs valeurs sont rassemblées dans le Tableau 2, dans lequel figurent à titre de comparaison des valeurs de la littérature (dans ce tableau, nous avons volontairement omis d'indiquer les résultats des auteurs ayant simplement mesuré une ou des températures de fusion sans grandeurs thermodynamiques [7-9, 13, 14]).

### *Phases vitreuses*

Les quatre hexitols étudiés possèdent la propriété de former une phase vitreuse lorsqu'ils sont trempés à partir de l'état fondu.

L'exploitation des thermogrammes permet d'atteindre la température de transition vitreuse  $T_g$ , la variation de chaleur spécifique concomitante et les caractéristiques de recristallisation le cas échéant. Les valeurs associées sont reportées dans le Tableau 3.

Les courbes ACD pour le dulcitol et le mannitol sont représentées à la Fig. 1.

TABLEAU 2

Caractéristiques thermiques ( $T_{\text{fus}}$  en K,  $\Delta_{\text{fus}}H$  en kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta_{\text{fus}}S$  en J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) des hexitols étudiés

	Réf.	$T_{\text{fus}}$	$\Delta_{\text{fus}}H$	$\Delta_{\text{fus}}S$
Dulcitol	<sup>a</sup>	461,5	68,0	147,3
	15	463	60,1	129,8
	16	460,3	65,1	141,4
Mannitol	<sup>a</sup>	442,2	59,3	134,1
	15	443	52,8	119,2
	16	439,1	56,1	127,8
Sorbitol	<sup>a</sup>	374,8	31,6 <sub>5</sub>	84,4
	12 <sup>b,*</sup>	371,7	34,3	92,3
	12 <sup>b,**</sup>	367,3	31,5	85,8
	12 <sup>b,***</sup>	361,1	34,3	95
	17 <sup>c,+</sup>	359	30,2 <sub>5</sub>	84,3
	17 <sup>c,++</sup>	370	28,6	77,3
	15	368	27,3	74,2
16	366,5	30,2	82,4	
Iditol	<sup>a</sup>	352,8	30,9	87,6

<sup>a</sup> Ce travail.<sup>b</sup> Formes de Quinquenet: \*, "gamma"; \*\*, "B"; \*\*\*, "A".<sup>c</sup> Formes de Sztatiz: +, "A"; ++, "B".

## DISCUSSION

L'étude du comportement thermique des phases cristallisées et vitreuses révèle des différences importantes entre les grandeurs thermodynamiques. On s'aperçoit alors qu'il est possible de regrouper par paires les hexitols étudiés, à savoir d'une part le mannitol et le dulcitol et d'autre part l'iditol et le sorbitol.

A l'état cristallisé, il est connu que le dulcitol et le mannitol présentent

TABLEAU 3

Caractéristiques thermiques ( $T_g$  et  $T_{\text{crist}}$  en K,  $\Delta C_p$  en J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,  $\Delta_{\text{crist}}H$  en J mol<sup>-1</sup>) des hexitols étudiés après trempé à 77 K des produits fondus

	$T_g$	$\Delta C_p$	$T_{\text{crist}}$	$\Delta_{\text{crist}}H$
Dulcitol	288,3	224,6	293,2 <sup>a</sup>	-34635
Mannitol	287,7	223,7	295,4	-7395
			329,9 <sup>b</sup>	-17255
Sorbitol	271,8	226,3	Pas de cristallisation	
Iditol	271,8	227,9	Pas de cristallisation	

<sup>a</sup> Une étape étalée. <sup>b</sup> Deux étapes distinctes.

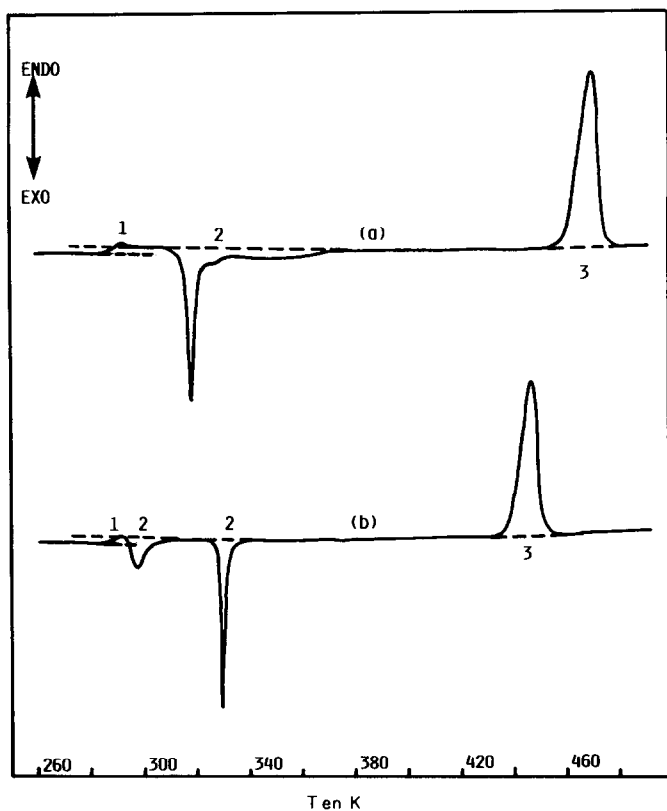


Fig. 1. Comportement thermique (ACD) ( $T$  en K) des verres de dulcitol (a) et de mannitol (b): 1, transition vitreuse; 2, cristallisation; 3, fusion.

des analogies structurales, provenant de relations géométriques simples entre les paramètres et de similitudes de conformation moléculaire [6].

Ici, nous constatons que leur grandeurs de fusion sont beaucoup plus élevées que celles correspondantes de l'iditol et du sorbitol (voir Tableau 2); en particulier, les enthalpies de fusion du dulcitol et du mannitol ont des valeurs doubles de celles de l'iditol et du sorbitol. Ceci peut s'expliquer par la déformation des molécules de ces deux derniers lors de leur implantation dans le cristal au cours de la solidification des produits fondus [18]. Les tensions ainsi créées fragilisent le cristal et il n'est pas étonnant de voir alors s'abaisser températures et enthalpies de fusion. Dans le même ordre d'idées, on peut ajouter que ces contraintes "mécaniques" – auxquelles semblent être très sensibles les molécules dont il est question ici – ne sont pas forcément identiques lorsque les produits sont recristallisés à partir de solutions, ce qui pourrait expliquer les différences observées assez souvent entre les formes cristallines issues des deux processus.

En ce qui concerne les phases vitreuses, les quatre hexitols présentent une transitions vitreuse de même amplitude ( $\Delta C_p$ ). Par contre, le dulcitol

et le mannitol possèdent des  $T_g$  semblables et supérieures de plus de 15 degrés à celles de l'iditol et du sorbitol; et, à l'inverse de ces derniers, ils recristallisent au chauffage, le phénomène se produisant à des températures également très proches (tout au moins pour la cristallisation commençante). Le fait que l'iditol et le sorbitol ne recristallisent pas dans les mêmes conditions de traitements thermiques est sans aucun doute une conséquence de la relative faible valeur de leurs entropies de fusion (voir Tableau 2) témoignant d'une excellente aptitude à obtenir un matériau vitreux particulièrement stable.

#### *Remarques concernant la recristallisation du dulcitol et du mannitol vitreux*

L'effet thermique accompagnant la cristallisation du dulcitol vitreux est beaucoup plus étalé que celui propre au mannitol; l'allure de ce dernier (voir Fig. 1(b)) révèle l'existence de deux étapes, successives et distinctes, et qui peuvent s'expliquer par la richesse du polymorphisme [9, 10, 18, 19].

Les valeurs des enthalpies de cristallisation sont plus faibles que celles des enthalpies de fusion. Deux hypothèses possibles pour tenter d'expliquer cela: ou bien la phase qui se transforme n'est pas totalement vitreuse à l'instant de la recristallisation ou bien la forme cristalline qui apparaît est différente de la forme initiale. Nous aurons quelques éclaircissements sur ce point dans la deuxième partie de ce mémoire consacré au cas particulier du dulcitol.

A ce stade de notre travail, il apparaît, en effet, que les caractéristiques de cet hexitol:  $T_g$  suffisamment élevée, recristallisation facile de la forme vitreuse, sont susceptibles d'en faire un matériau d'étude adéquat pour une investigation théorique du phénomène de vitrification. Toutefois, des anomalies observées au cours de différents traitements thermiques nous ont incité auparavant à examiner son comportement de façon plus détaillée.

#### REFERENCES

- 1 P. Claudy, J.M. Létouffé, J.C. Commerçon et M. Champenois, Comptes-Rendus des XVèmes Journées d'Etude des Equilibres entre Phases, JEEP, Grenoble, France, 23–24 mars 1989, pp. 157–158.
- 2 P. Claudy, J.C. Commerçon, J.M. Létouffé, J.R. Huck, N. Nouridine et A. Nakheli, 1st Liquid Matter Conference, Lyon, France, 7–11 July 1990, Abstr. A31.
- 3 H. Staub et W. Perron, Anal. Chem., 46 (1974) 128–130.
- 4 P. Claudy, G. Chahine, B. Bonnetot et J.M. Létouffé, Thermochim. Acta, 38 (1980) 75–88.
- 5 Fiche N° 30-1712, Joint Committee for Powder Diffraction System (JCPDS) File.
- 6 T.C. Marwick, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 131 (1931) 621–633.
- 7 H. Berman et R.D. Rosenstein, Acta Crystallogr., Sect. B, 24 (1968) 435–441.
- 8 N. Azarnia, G. Jeffrey et H.S. Shen, Acta Crystallogr., Sect. B, 28 (1972) 1007–1013.
- 9 H.M. Berman, G.A. Jeffrey et R.D. Rosenstein, Acta Crystallogr., Sect. B, 24 (1968) 442–449.

- 10 L. Walter-Levy, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 267 (1968) 1779–1782.
- 11 Y.J. Park, G.A. Jeffrey et W.C. Hamilton, Acta Crystallogr., Sect. B, 27 (1971) 2393–2401.
- 12 S. Quinquenet, M. Ollivon, C. Grabielle-Madelmont et M. Serpelloni, Thermochim. Acta, 125 (1988) 125–140.
- 13 J.W. du Ross, Brevet U.S.A. (I.C.I.), 4 252 794, 1981.
- 14 E.M. Schwarz, V.V. Grundstein et A.F. Ievin, J. Thermal Anal., 4 (1972) 331–337.
- 15 A. Raemy et T.F. Schweizer, J. Thermal Anal., 28 (1983) 95–108.
- 16 G. Barone, G.D. Gatta, D. Ferro et V. Piacente, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 86 (1990) 75–79.
- 17 J. Sztatiz, S. Gal, L. Fodor et E. Pungor, J. Thermal Anal., 12 (1977) 351–360.
- 18 G.A. Jeffrey et H.S. Kim, Carbohydrate Res., 14 (1970) 207–216.
- 19 H.S. Kim, G.A. Jeffrey et R.D. Rosenstein, Acta Crystallogr., Sect. B, 24 (1968) 1449–1455.