

PROPRIÉTÉS THERMIQUES DE QUELQUES POLYESTERS ET DE LEURS COMPOSÉS D'INCLUSION DANS L'URÉE*

PAUL SCHUSTER

*Laboratoire de Physique Expérimentale Moléculaire, Faculté des Sciences de Paris, Tour 32, 9,
Quai St-Bernard, Paris-5^e (France)*

(Reçu le 18 octobre 1971)

SUMMARY

An examination of linear polyesters such as the poly(ethylene adipate) and the poly(ethylene succinate), by a microscope using polarised light, shows two structural types dependant on the crystallizing temperature. The interpretation of differential thermal analysis (DTA) curves makes it possible to study *polymorphic transformations* by evaluating endo and exothermic peaks; this also shows evidence of *surfusion* of the polyesters by rapid cooling of the liquid state.

The urea complexes with these polyesters have a different behaviour to that of classical urea channel adducts for which decomposition always takes place at a close temperature but slightly lower to that of the melting point of urea. The study of the DTA curves shows: (a) for poly (ethylene adipate) complex, a decomposition at a higher temperature; and (b) for poly (ethylene succinate) complex, a behaviour resembling that of a component with a congruent fusion.

RÉSUMÉ

L'examen au microscope en lumière polarisée de polyesters linéaires, tels que le polyadipate et le polysuccinate d'éthylène glycol, montre deux types de structure selon la température de cristallisation. L'interprétation des courbes d'analyse thermique différentielle permet l'étude des *transformations polymorphiques* par l'attribution des pics endo et exothermiques; d'autre part, elle met en évidence un phénomène de *surfusion* de ces polyesters par trempe de l'état liquide.

Les composés d'inclusion de ces polyesters dans l'urée ont un comportement différent de celui des composés « classiques » pour lesquels la décomposition a toujours lieu à une température voisine mais inférieure à celle de fusion de l'urée. L'étude des courbes d'analyse thermique différentielle montre : (a) pour l'urée polyadipate d'éthylène glycol, une décomposition à une température supérieure; et (b) pour l'urée polysuccinate d'éthylène glycol un comportement ressemblant à celui d'un composé à fusion congruente.

*Cette étude rentre dans le cadre d'un travail plus vaste qui a fait l'objet d'une thèse de doctorat de 3^e cycle soutenue à la Faculté des Sciences de Paris le 26 Mars 1971.

INTRODUCTION

Nous allons étudier par analyse thermique différentielle des macromolécules simples du type polyester successivement : en phase condensée; et « diluées » dans l'urée sous la forme de composés d'inclusion.

Les courbes d'ATD vont nous permettre de préciser la *surfusion* et le *polymorphisme* des polyesters « seuls » (partie I) et d'étudier le problème particulier de la *stabilité* des composés d'inclusion qu'ils forment avec l'urée (partie II). La complexité des problèmes que présente l'étude des polyesters en phase condensée nous avait en effet amené à essayer de les simplifier en diluant ces macromolécules dans un « solvant approprié ». La formation de composés d'inclusion de ces polyesters avec l'urée nous semblait favorable *a priori*; en effet, dans ces composés d'inclusion les molécules incluses sont isolées latéralement les uns des autres, seules subsistent les interactions en bout de chaîne.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Le microanalyseur thermique différentiel utilisé au cours de ce travail est celui du Bureau de Liaison (type M.1) fabriqué sous licence C. N. R. S.

La sonde est constituée par trois microcreusets en platine formant thermocouples par soudure directe sur les fils de platine + et -. Chacun des creusets reçoit une éprouvette amovible de platine, de contenance maxima 6 μ l, coiffée d'un couvercle sertissable de même métal. Les trois thermocouples sont logés dans une enceinte de platine reposant sur un tube support en alumine frittée, le tout est protégé par une gaine en alumine ou en cuivre. Ce montage permet de travailler soit en atmosphère contrôlée, soit avec un flux gazeux.

Nous avons effectué : (a) des manipulations « basse température » de -196°C à l'ambiante. (b) des manipulations « haute température » de l'ambiante à $+150^{\circ}\text{C}$.

(a) Les manipulations « basse température » sont effectuées avec les accessoires « basse température » quelque peu modifiés, équipant l'appareil du Bureau de Liaison. Ils comportent une gaine protectrice verre-métal remplaçant la gaine protectrice d'alumine. Un Dewar annulaire s'emboîte sur cette nouvelle gaine. L'introduction d'azote liquide dans le Dewar, associée à une circulation d'hélium gazeux dans la gaine, permet d'atteindre -132°C .

Afin d'améliorer ce minimum, la gaine protectrice verre-métal a été remplacée par une gaine de cuivre. Le problème d'étanchéité, au niveau de l'embase résine-fibre de verre, a été résolu par un jeu de joints toriques. Pour faciliter la conduction calorifique, la sonde est coiffée d'une masse de cuivre rouge. Un élément chauffant, coiffant le sommet de la gaine protectrice permet d'accélérer la montée en température; la programmation de ce chauffage a été modifiée afin d'avoir une vitesse de chauffe comprise entre 4 et $10^3/\text{min}$.

Ce matériel ne nous permettait pas de descendre lentement en température, l'introduction, même lente, d'azote liquide dans le Dewar provoque un refroidisse-

ment trop rapide. Certaines manipulations nécessitant un refroidissement lent, nous avons entouré la gaine métallique d'un serpentín de cuivre traversé par un courant d'azote liquide (ou gazeux); les vitesses de refroidissement obtenues sont de l'ordre de -3 à $-0.5^\circ/\text{min.}$ (Fig. 1)

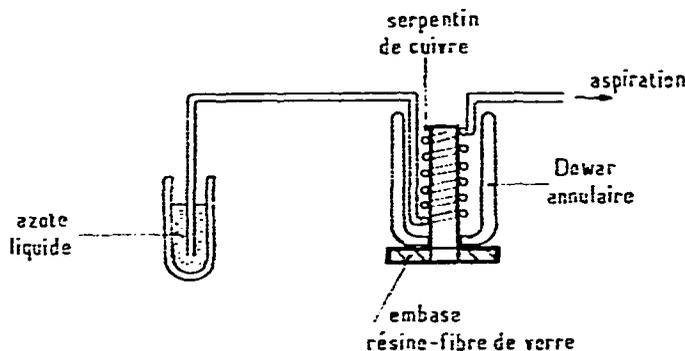


Fig. 1. Dispositif « basse température » permettant un refroidissement lent (-3 à $-0.5^\circ/\text{min.}$)

Remarque. La sensibilité des thermocouples en platine diminue notablement aux basses températures (à partir de -120°C). Les mesures de températures au-dessous de -120°C seront donc moins précises. La courbe d'étalonnage du thermocouple à basse température a été obtenue par interpolation, elle passe par la valeur -4 mV (valeur expérimentale) à la température de l'azote liquide.

(b) Pour les manipulations « haute température » l'emploi du matériel précédent, gaine verre – métal ou gaine métallique, associé à l'utilisation de l'élément chauffant permet d'atteindre $+150^\circ\text{C}$.

Le même montage permet ainsi de parcourir le domaine de température -196°C à $+150^\circ\text{C}$.

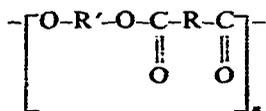
La circulation gazeuse à l'intérieur de la sonde est contrôlée à l'aide d'un rotamètre Brooks à bille de Pyrex.

L'enregistreur. L'enregistrement de la courbe d'analyse thermique se fait à l'aide d'un appareil Kipp et Zonen (Micrograph type BD1) par le tracé continu de ΔT et intermittent de T en fonction du temps. La vitesse de déroulement du papier donnant une bonne lecture est de 360 mm/h.

Les sensibilités les plus couramment utilisées sont les suivantes : 0.02, 0.05, 0.1, 0.25 mV pour ΔT ; et 10 mV pour T ; sur toute l'échelle (soit 21 cm).

I. LES POLYESTERS

Les polyesters linéaires résultent de la polycondensation d'un dialcool et d'un diacide, ce qui conduit à un enchaînement de motifs monomères :



n étant le degré de polymérisation; $R' = -(\text{CH}_2)_2-$; $R = -(\text{CH}_2)_4-$ pour le polyadipate d'éthylène glycol; $R = -(\text{CH}_2)_2-$ pour le polysuccinate d'éthylène glycol.

Les polyesters étudiés dans ce travail ont été soit préparés par polycondensation entre dialcools et anhydrides d'acides (Réf. 1) soit, achetés dans le commerce (produit Schuchardt).

L'examen au microscope polarisant de fines lames de polyesters, recristallisés à la température ambiante à partir de l'état fondu, montre une structure sphérolitique. Les échantillons obtenus par cristallisation à une température inférieure à la température ambiante, présentent au microscope polarisant des sphérolites radiaux correspondants à la forme β du polyester; par cristallisation à une température plus élevée, nous avons des sphérolites à aiguilles (forme α); à une température intermédiaire, nous avons des sphérolites annulaires, les deux formes α et β coexistant.

L'analyse thermique différentielle va nous permettre de préciser le polymorphisme mis en évidence par l'observation au microscope polarisant. Les différents domaines de stabilité ainsi que la température de transition vitreuse T_g seront définis. Nous étudierons l'évolution des températures limites de ces domaines et de T_g en fonction du degré de polymérisation pour un polyester donné.

Mode opératoire

Nous allons parcourir le cycle suivant : polyester solide à la température ambiante — polyester fondu — trempe à la température de l'azote liquide — retour à la température ambiante.

Pour cela, le polyester est introduit à l'état solide dans le creuset échantillon (le creuset référence contenant de l'alumine calcinée) puis chauffé à une température de 20 à 30° au-dessus du point de fusion du polyester. Le chauffage est arrêté, le Dewar annulaire est alors rempli d'azote liquide, en moins de 5 min, on passe de +60°C à une température voisine de celle de l'azote liquide. Puis par un réchauffement « naturel » ou à l'aide du petit four, on revient à l'état liquide et ainsi de suite.

Polyadipate d'éthylène glycol

Après la fusion du polyester ($T_c = 32^\circ\text{C}$) la trempe par l'azote liquide provoque une dérive très importante due à un déséquilibre entre les deux creusets échantillon et référence.

Une fois la température de l'azote liquide atteinte, la dérive cesse jusqu'au début de la chauffe (la référence utilisée ici est le polyphthalate d'éthylène glycol, polyester ne présentant aucune transformation dans le domaine de température étudié).

La courbe de réchauffement (Fig. 2, première chauffe) présente à -54°C une rupture de pente caractéristique d'une transition vitreuse (T_g).

Étude de la transition vitreuse

(a) *Valeur vraie de T_g* . — Nos mesures montrent que la température de transition vitreuse est indépendante de la vitesse de chauffe au erreurs d'expérience près (Fig. 3).

La taille de nos échantillons étant très petite et les vitesses de chauffe relative-

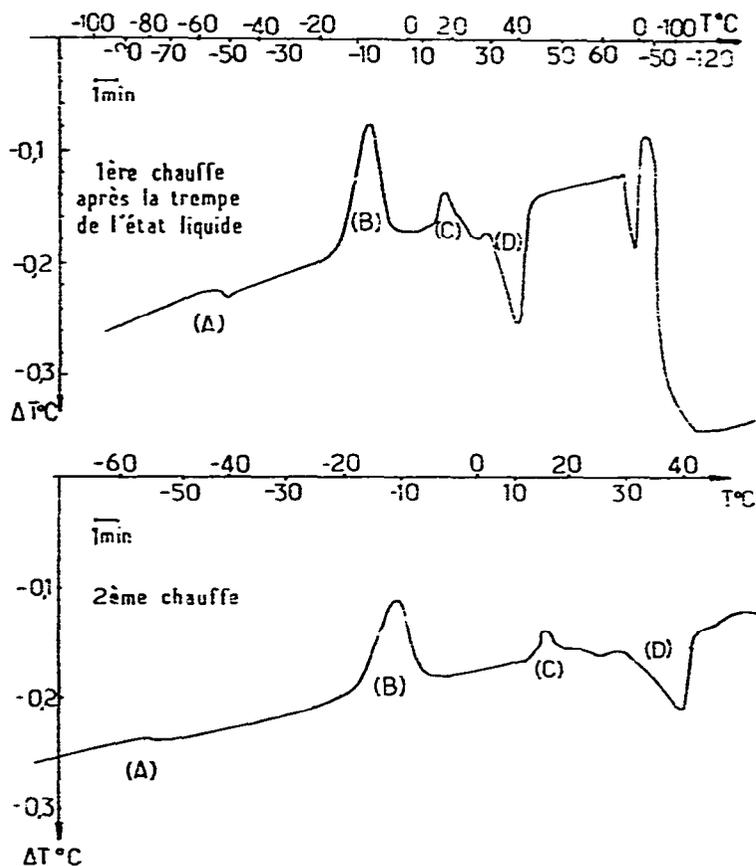


Fig. 2. Courbe d'analyse thermique différentielle d'un échantillon de polyadipate d'éthylène glycol au cours de deux chauffes successives du cycle : polyester fondu - trempe à l'azote liquide - retour à l'état liquide.

ment faibles, nous pouvons admettre que les retards de transformation sont négligeables. Ce résultat est en accord avec les études entreprises, dans des conditions très voisines, par Keavney et Eberlin² sur le polyméthacrylate de méthyle.

(b) *Variation de la température de transition vitreuse en fonction du degré de polymérisation.* — Des échantillons de degré de polymérisation différent ont été étudiés dans les mêmes conditions. Ils présentent tous le phénomène de surfusion et la

TABLEAU I

VARIATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE T_g EN FONCTION DU DEGRÉ DE POLYMÉRISATION MOYEN EN NOMBRE \overline{DP}_n

\overline{DP}_n	T_g (°C)
4.65	-55.5 ± 1.5
3.60	-59.0 ± 1.5
3.12	-61.0 ± 1.5
2.57	-65.5 ± 1.5

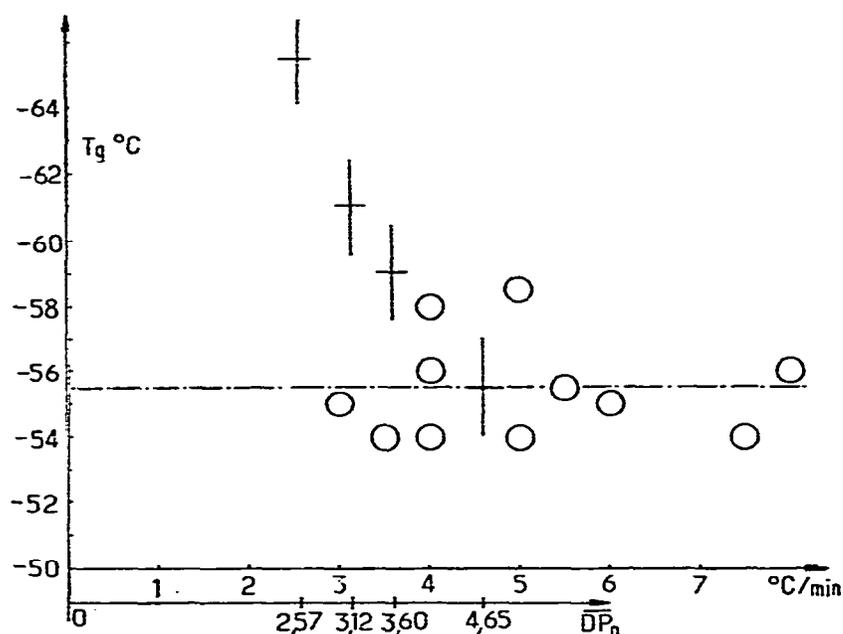


Fig. 3. Variation de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la vitesse de chauffe (cercles) et en fonction du degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n (croix).

température de transition vitreuse (T_g) diminue avec le degré de polymérisation (Tableau I).

Il semble (Fig. 3) que l'on ait une loi de variation de T_g en fonction du degré de polymérisation moyen en nombre (\overline{DP}_n) mais l'erreur sur T_g ne nous permet pas de la déterminer avec précision.

Étude du polymorphisme

La courbe d'ATD (Fig. 2) présente après la transformation du second ordre (A), deux pics exothermiques (B) et (C) et un pic endothermique (D) aux températures suivantes :

$$\text{B; } T_a = -20^\circ\text{C}, T_b = -15^\circ\text{C}, T_c = -5^\circ\text{C}$$

$$\text{C; } T_a = +13^\circ\text{C}, T_b = +13^\circ\text{C}, T_c = +17^\circ\text{C}$$

$$\text{D; } T_a = +30^\circ\text{C}, T_b = +30^\circ\text{C}, T_c = +39^\circ\text{C}$$

T_a = température au début du pic, T_b = température à l'intersection de la ligne de base et de la tangente au pic, T_c = température au sommet du pic; vitesse de chauffe, $7.5^\circ/\text{min}$.

Reprenons l'histoire thermique de notre échantillon. Le polyadipate d'éthylène glycol à l'état liquide subit une trempe à l'azote liquide.

Au réchauffement, la transformation du second ordre (A) correspond donc au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Le premier pic exothermique (B) est la cristallisation du polyester sous la forme stable à basse température : les observations au microscope polarisant montrent qu'il s'agit de la forme β correspondant à

des sphérolites radiaux. Nous avons également observé au microscope en lumière polarisée, sur des échantillons recristallisés à la température ambiante, c'est-à-dire entre les transformations (C) et (D), des sphérolites annulaires correspondant à l'existence simultanée des deux formes α et β . Le second pic exothermique (C) est donc la cristallisation d'une partie du polyester étant demeuré à l'état caoutchoutique sous une forme α , sans que la forme β , déjà formée, ne disparaisse.

Le pic endothermique (D) de fusion est précédé d'un autre pic endothermique de disparition de la forme β , puisque l'existence de sphérolites de type aiguille (forme α) a été observée. L'observation de ce phénomène sur la courbe d'ATD est difficile en raison de sa trop grande proximité avec la fusion; mais nous observons néanmoins un faible pic endothermique attribuable à la disparition de la forme β .

Variation des températures de transformation en fonction du degré de polymérisation

Le tableau II résume les valeurs observées.

TABLEAU II

TEMPÉRATURE DES TRANSFORMATIONS D'ÉCHANTILLONS DE DEGRÉ DE POLYMERISATION DÉCROISSANT

\overline{DP}_n	Température de transformation ($^{\circ}\text{C}$)				
	A	B(T_b)	C(T_b)	D(T_b)	
4.65	-55.5	-23.5	11.25	23.0	28.5
3.60	-59.0	-25.3	7.0	16.5	25.0
3.12	-61.0	-22.0		23.5	23.5
2.57	-65.5	-28.0			23.0

Le premier pic exothermique (B) est toujours observable. Par contre, le second (C) n'est plus décelable pour les échantillons de degré de polymérisation inférieure à 3.12.

Ces résultats sont en bon accord avec les observations faites au microscope polarisant : (i) le polyester de degré de polymérisation le plus faible, recristallisé à la température ambiante présente des sphérolites radiaux (forme β); (ii) tous les autres échantillons donnent des sphérolites annulaires (coexistence des deux formes α et β).

Comme la température de transition vitreuse, la température de fusion du polyester diminue avec le degré de polymérisation. Ceci peut s'expliquer par la plus grande liberté de mouvement des petites molécules.

Polysuccinate d'éthylène glycol

La courbe d'ATD obtenue dans les mêmes conditions présente : une transition vitreuse à -14°C , (A); un premier pic exothermique à 6°C , (B); un second pic à 68°C , (C); et un pic endothermique large à 85°C , (D).

Le polymorphisme observé est en accord avec la structure sphérolitique radiale (forme β) observée au microscope polarisant pour un échantillon recristallisé à la température ambiante.

Conclusion

Des échantillons de degré de polymérisation différent de polydipate d'éthylène glycol et de polysuccinate d'éthylène glycol présentent des courbes d'analyse thermique semblables : (i) ces polyesters donnent lieu à la *surfusion*; (ii) l'attribution des pics exo et endothermiques met en évidence le *polymorphisme* de ces composés. Ce polymorphisme peut être attribué à l'existence de deux formes isomères de la partie glycolique de la macromolécule (isomérisation de rotation; forme *trans* et *gauche*)^{3,4}.

Un comportement analogue avait été observé par Ke⁵ pour le polytéraphthalate d'éthylène glycol. Ke avait attribué : (i) à la transformation du second ordre, la transition vitreuse; (ii) au 1^{er} pic exothermique, la « cristallisation à froid »; (iii) au 2^e pic, la « cristallisation après préfusion »; (iv) au pic endothermique, la fusion, sans tenir compte de la rupture de ligne de base entre la « cristallisation après préfusion » et la fusion.

II. COMPOSÉS D'INCLUSION URÉE-POLYESTERS

Les composés d'inclusion

Ce sont des composés (AB) non-stoechiométriques dans lesquels l'un des constituants (A) cristallise dans une structure assez lâche capable d'accueillir l'autre composant (B). (A) présente « une structure d'accueil » ayant la forme soit de canaux (pour l'urée, la thiourée par exemple), soit de cages (pour l'hydroquinone par exemple).

Les molécules d'urée forment par des liaisons hydrogènes de grandes spirales hélicoïdales. Trois de ces spirales s'interpénètrent pour former les parois de canaux hexagonaux. Par la grandeur du volume libre, les canaux d'urée ne peuvent accueillir que des molécules à longue chaîne non ramifiées.

La structure hexagonale de l'urée n'existe qu'en présence des molécules incluses, l'urée seule cristallisant dans le réseau tétragonal, réseau cristallin moins ouvert.

Préparation et contrôle des composés : urée-polyesters

Nous avons préparé ces composés en milieu homogène par évaporation lente d'une solution alcoolique d'urée et du polyester.

Le solide pulvérulent blanc obtenu est examiné par diffraction aux rayons X et par spectroscopie infrarouge.

Ces deux méthodes nous indiquent que l'urée se trouve bien sous la forme hexagonale et confirment ainsi la nature de composés d'inclusion des produits préparés⁶⁻¹⁰.

Stabilité thermique des composés

Comportement des composés d'inclusion « classiques »

Nous avons étudié la décomposition des composés d'inclusion urée-molécule à longue chaîne : urée-hexadécane, urée-hexadécanol-1, urée-hexadécane-diol-1,16 (Réf. 11).

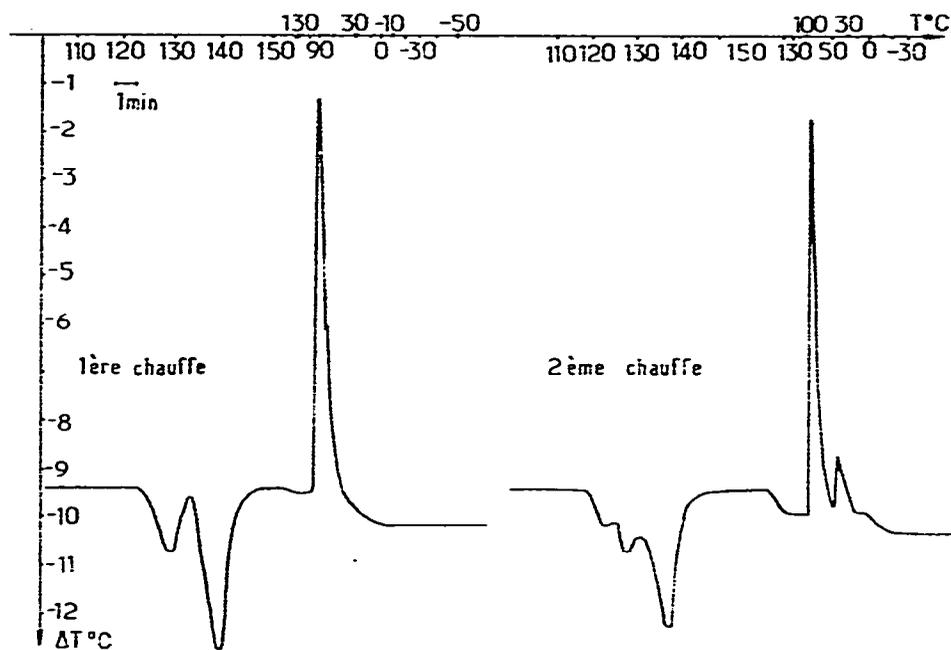


Fig. 4. Courbe d'analyse thermique différentielle de l'urée-hexadécanol-1 au cours de deux chauffes successives.

La décomposition du composé d'inclusion a lieu avant la fusion de l'urée. Au cours de la première chauffe (Fig. 4) nous observons, pour l'urée-hexadécanol-1, deux pics endothermiques. Le premier correspondant à la décomposition du composé d'inclusion, c'est-à-dire au passage de l'urée du système hexagonal au système tétragonal selon le schéma :

composé d'inclusion
(urée hexagonale) → molécules incluses + urée (tétragonale)

le second étant la fusion de l'urée :

urée (tétragonale) → urée liquide

La seconde chauffe montre la reformation partielle du composé d'inclusion par la présence à nouveau, d'un pic endothermique avant celui de fusion de l'urée.

Ce comportement est celui que l'on rencontre pour les composés : urée-molécule à longue chaîne¹²⁻¹⁴. La décomposition a toujours lieu avant le pic de fusion de l'urée bien qu'elle s'en rapproche; pour les composés de stabilité croissante voir Tableau III.

Composés d'inclusion : urée-polyesters

Urée-polyglutarate d'éthylène glycol. — Ce composé se comporte comme un composé d'inclusion classique. La courbe d'analyse thermique différentielle montre (Fig. 5).

(a) Au cours de la première chauffe, deux pics endothermiques voisins. Le premier à $T_c = 127^\circ\text{C}$ pouvant être attribué à la décomposition du composé suivant le

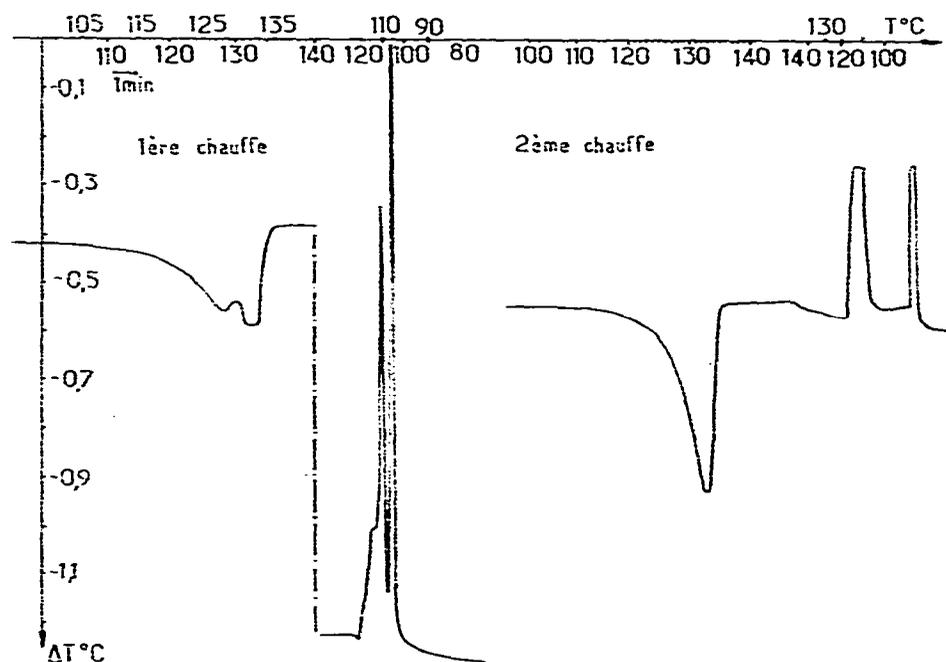


Fig. 5. Courbe d'analyse thermique différentielle de l'urée - polyglutarate d'éthylène glycol.

TABLEAU III

TEMPÉRATURE DE DÉCOMPOSITION

	<i>urée-hexadécane</i>	<i>urée-hexadécanol-1</i>	<i>urée-hexadécanediol-1,16</i>	<i>urée</i>
T_a (°C)	105	123	131	132.5
T_b (°C)	105	124	132	132.5
T_c (°C)	114	130	140	135.0

Vitesse de chauffe 5°/min.

schéma de décomposition « classique »

composé d'inclusion polyglutarate urée
(urée hexagonale) → d'éthylène glycol + (tétraogonale)

Le second pic à $T_c = 132^\circ\text{C}$ étant la fusion de l'urée.

(b) Au refroidissement, nous avons deux pics exothermiques. Le premier à $T_c = 110^\circ\text{C}$ correspond à la recombinaison partielle du composé d'inclusion, le second à $T_c = 105^\circ\text{C}$ peut être attribué à la recristallisation de l'urée non recombinaisonnée avec le polyester.

(c) La deuxième chauffe, ainsi que la troisième ne présentent qu'un seul pic endothermique : $T_a = 111^\circ\text{C}$, $T_b = 127^\circ\text{C}$, $T_c = 132^\circ\text{C}$; vitesse de chauffe 4°/min.

Urée-polyadipate d'éthylène glycol. — Il n'y a qu'un seul pic endothermique au cours de la première chauffe, pic très dissymétrique correspondant vraisemblable-

ment à la juxtaposition de deux pics très voisins. En remplaçant l'alumine calcinée (référence habituellement utilisée) par l'urée, on montre bien que ce pic est au-delà de la température de fusion de l'urée (Fig. 6, et Tableau IV).

Après avoir chauffé jusqu'à 150°C environ, le refroidissement fait apparaître deux pics exothermiques.

Ceci nous permet de penser que la décomposition du composé d'inclusion a eu lieu, mais à une température supérieure à la température de fusion de l'urée. Nous

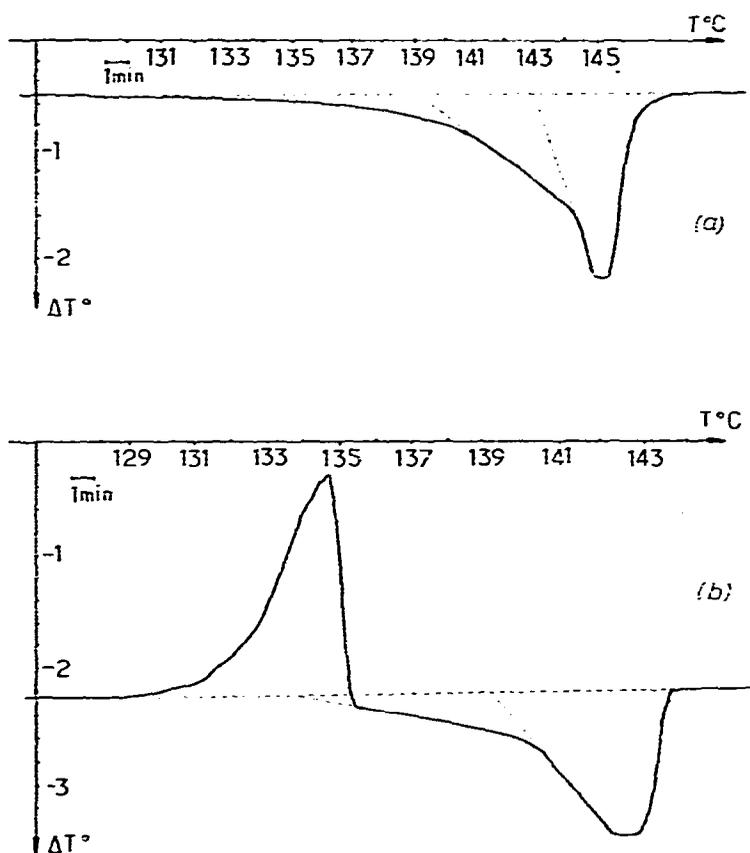


Fig. 6. Courbe d'analyse thermique différentielle du composé d'inclusion : urée - polyadipate d'éthylène glycol pour deux différents produits de référence; (a) l'alumine calcinée, (b) l'urée.

TABLEAU IV

Fusion de l'urée (référence)	Pic endothermique
T_a	$T_a = 133.7^\circ\text{C}$
$T_b = 132.5^\circ\text{C}$	T_b
$T_c = 135.0^\circ\text{C}$	$T_c = 142.0^\circ\text{C}$

Vitesse de chauffe 1.5°C/min.

avons successivement : (i) la recombinaison partielle du composé, et (ii) la cristallisation de l'urée non recombinaisonnée.

L'urée non recombinaisonnée apparaît au moment de la seconde chauffe par un pic exothermique avant celui de la décomposition du composé d'inclusion.

Le composé d'inclusion formé avec un échantillon de polyester de degré de polymérisation supérieur ($\overline{DP}_n = 4.65$ au lieu de 3.60) a un comportement analogue, de même que le composé : urée-polyadipate de butane-diol-1,4. La décomposition a lieu à une température supérieure à celle de fusion de l'urée.

Urée-polysuccinate d'éthylène glycol, Urée-polysébaçate d'éthylène glycol, Urée polysébaçate de diéthylène glycol. — Contrairement aux composés précédents qui présentaient toujours au refroidissement deux pics exothermiques attribuables : (i) à la recombinaison partielle du composé d'inclusion, et (ii) à la cristallisation de l'urée non recombinaisonnée. Ces composés ne présentent (Fig. 7) aussi bien au cours des chauffés qu'au cours des refroidissements un seul pic; ils se comportent comme des composés à fusion congruente.

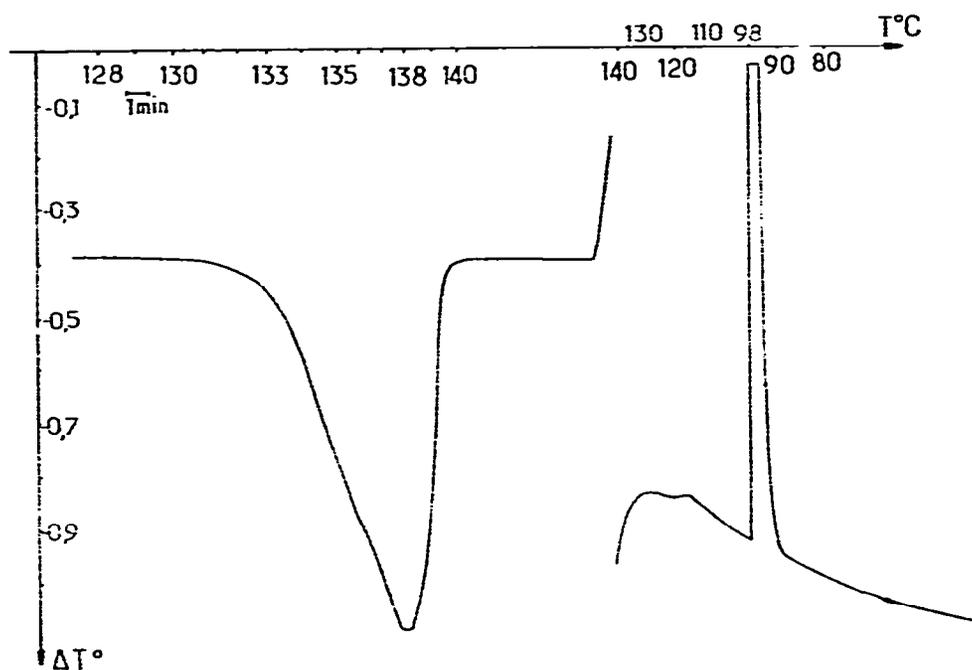


Fig. 7. Courbe d'analyse thermique différentielle du composé: urée - polysébaçate de diéthylène glycol.

REMERCIEMENTS

Que soient remerciés ici :

Monsieur le Professeur R. Freymann (laboratoire de Physique Expérimentale Moléculaire) qui a bien voulu diriger ma thèse et m'a fait l'honneur d'en présider le Jury.

Messieurs R. Castaing, Directeur Général de l'Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, M. El Gammal et J. Poulignier, Directeurs scientifiques, qui m'ont permis d'effectuer ce travail au Service des Matériaux au cours d'un stage d'ingénieur.

Madame M. Jaffrain (laboratoire de Physique Expérimentale Moléculaire) pour ses précieux conseils dans l'élaboration de ce travail.

Mademoiselle M. Harmelin (laboratoire de Recherches Microanalytiques) qui m'a initié aux méthodes thermoanalytiques au cours d'un stage de l'Enseignement Préparatoire aux Techniques de la Recherche et qui a ensuite suivi mon travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. C. Rosso, *Off. Nat. Étud. Rech. Aérosp., Note Tech.*, 106 (1967).
 - 2 J. Z. Keavney and E. C. Eberlin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 7 (1960) 47.
 - 3 A. Turner Jones and C. W. Bunn, *Acta crystallogr.*, 15 (1962) 105.
 - 4 I. M. Ward, *Chem. Ind.*, 34 (1956) 905.
 - 5 B. Ke, *J. Appl. Polym. Sci.*, 6 (1962) 624.
 - 6 A. Kohler, R. Mayer, G. Hild et J. Parrod, *C.R. Acad. Sci.*, 258 (1964) 5439.
 - 7 R. Mayer, *Bull. Soc. Chim.*, 9 (1966) 2998.
 - 8 J. C. Rosso, F. Raffelini et M. Dubusc, *C.R. Acad. Sci.*, 268 (1969) 587.
J. E. Stewart, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 248.
 - 10 R. A. Durie and Harrison, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 1505.
 - 11 M. Jaffrain et P. Schuster, *C.R. Acad. Sci.*, 267 (1968) 1011.
 - 12 H. G. Mc Adie, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 2144.
 - 13 H. B. Knight, L. P. Witnauer, J. E. Coleman, W. R. Noble and D. Swern, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 8.
 - 14 R. Miquel, J. J. Perie and A. Klæbe, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 375 (1964) 2275.
- Thermochim. Acta*, 3 (1972) 485-497