

Adsorption et désorption de l'eau vapeur sur un polymère polyacrylique superabsorbant.

Partie 1. Isothermes et chaleurs d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère

M. Bakass^a, A. Mokhlisse^a et M. Lallemand^b

^a *Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech (Maroc)*

^b *LRRS-UA 23 CNRS, Faculté des Sciences Mirande, BP 138, 21004 Dijon Cedex (France)*

(Reçu le 16 octobre 1991)

Abstract

This study concerns a superabsorbent polymer. For each pair of pressure P and temperature T values we have determined the hydration ratio at equilibrium, which enabled the equilibrium P - T diagram of the system to be plotted. It is established that this kind of solid is characterised by multilayer adsorption and capillary condensation. The isosteric adsorption enthalpy value (about 42 kJ per mole of water) is independent of the quantity of adsorbed water on the polymer. The polymer specific area is approximately $0.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Résumé

Cette étude concerne un polymère polyacrylique hydrophile; pour chaque couple pression-température, nous avons pu déterminer la valeur du taux d'hydratation θ à l'équilibre et tracer le diagramme d'équilibre $P = f(T)\theta$ du système; nous avons constaté que ce type de solide est caractérisé par une adsorption multicouche suivie d'une condensation capillaire. La valeur de l'enthalpie isostérique d'adsorption (de l'ordre de 42 kJ/mol d'eau) est indépendante de la quantité d'eau adsorbée. Les mesures de surface spécifique du polymère montrent qu'elle est faible, de l'ordre de $0,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

INTRODUCTION

Le phénomène d'adsorption de l'eau vapeur a été étudié sur différents polymères par plusieurs auteurs à températures élevées [1–3]. Smith [1] et Hailwood et Horrobin [2] ont montré l'existence de deux types d'eau adsorbée: l'eau liée sur les chaînes par interaction dipolaire et l'eau libre

Correspondent: M. Lallemand, LRRS-UA 23 CNRS, Faculté des Sciences Mirande, BP 138, 21004 Dijon Cedex, France.

ou condensée sans interaction avec le produit. Thomas [3] a effectué une étude intéressante concernant la diffusion et l'adsorption de l'eau sur un ensemble de polymères, l'objectif étant de comparer l'ordre des molécules adsorbées sur le polymère avec celui observé dans l'eau à l'état liquide ou de glace; la conclusion est que la nature de l'eau adsorbée reste intermédiaire entre celle de l'eau et de la glace.

Par contre, les études à basse température sont peu nombreuses; Jellinek et al. [4] ont présenté les résultats d'une étude concernant l'adsorption de la vapeur d'eau sur divers polymères organiques à des températures voisines de 273 K. Les surfaces spécifiques mesurées par la méthode B.E.T. sont faibles. Les valeurs de chaleur d'adsorption obtenues sont voisines de celles de liquéfaction de l'adsorbant.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude thermodynamique à basse température d'un polymère organique polaire, afin d'établir le diagramme d'équilibre du système eau vapeur-polymère et d'obtenir le maximum d'informations sur la nature de l'eau adsorbée sur le polymère.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé pour suivre l'évolution de l'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère est une thermobalance à hélice de quartz de type MacBain. Avant toute manipulation, le produit est maintenu à 343 K pendant 24 h sous un vide dynamique de 10^{-3} mbar à l'aide d'une pompe à palettes associée à un piège à azote liquide.

La détermination de la surface spécifique du polymère a été effectuée par méthode B.E.T. et évaluée en utilisant la méthode " α_s -plot" [5]. Celle-ci consiste à effectuer une réaction d'adsorption de l'azote à 77 K jusqu'à $P/P_0 = 1$ et à comparer le résultat obtenu avec celui d'un produit de référence, dont la surface spécifique et la porosité sont connues et sur lequel on adsorbe le même gaz, à la même température.

Les effets thermiques de la réaction d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère sont déterminés de façon indirecte à partir des isothermes d'adsorption et par une méthode calorimétrique isotherme à l'aide d'un calorimètre Setaram type M.C.B., relié à un point froid thermorégulé permettant d'imposer la pression dans l'enceinte réactionnelle.

Produit

Le produit étudié est un polymère hydrophile superabsorbant réticulé de l'acide acrylique (référence Norsolor C.A.S. 9033-79-8). Le produit est capable d'absorber environ 500 fois son poids en eau.

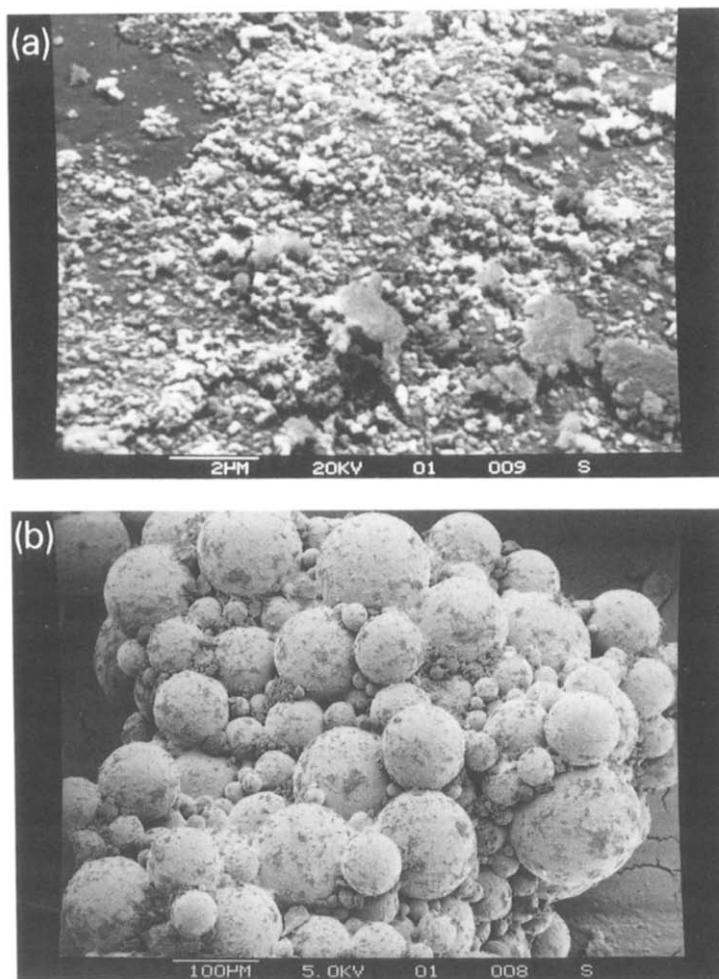


Fig. 1. Vues au microscope électronique à balayage de l'échantillon de polymère anhydre: (a) vue agrandie; (b) vue générale.

Il se présente sous forme de petites boules sphériques (Fig. 1(a)) de diamètre compris entre 10 et 100 μm , formées d'un enchevêtrement de chaînes polymériques. La surface des grains (Fig. 1(b)) apparaît granuleuse et peu poreuse.

RESULTATS

Isotherme d'adsorption

Pour chaque couple pression-température, nous avons effectué une montée et une descente de pression à température d'échantillon constante, afin de comparer les quantités d'eau adsorbées pour un même état

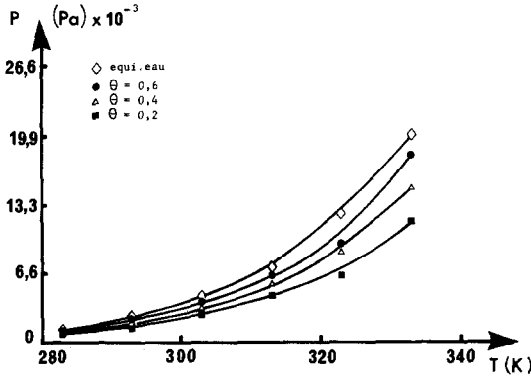


Fig. 2. Diagramme d'équilibre polymère-eau vapeur.

caractérisé par une pression P et une température T du polymère. Dans ce qui suit, on définira le taux d'hydratation θ par le rapport

$$\theta = \frac{m}{m_0}$$

m est la masse d'eau adsorbée à l'équilibre et m_0 est la masse initiale du polymère activé (sec).

Les taux d'hydratation déterminés à l'équilibre sont indépendants de la manière par laquelle on impose les conditions thermodynamiques de pression et de température. Les Figs. 2 et 3 représentent respectivement les courbes d'équilibre d'adsorption $P(T)_\theta$ pour différentes valeurs de θ et l'évolution du taux d'hydratation en fonction de la pression.

Surface spécifique

L'analyse bibliographique [5,6], nous a montré que l'évaluation de la surface spécifique des solides présentant le même type de courbe d'adsorp-

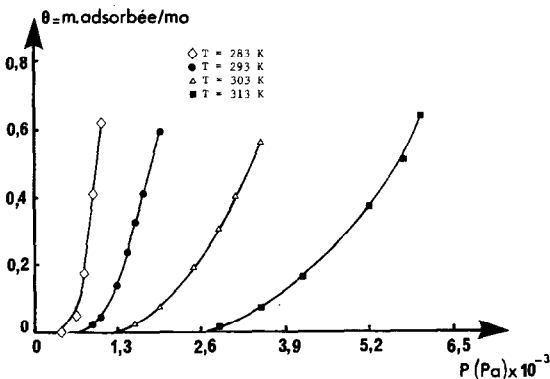


Fig. 3. Réseau d'isothermes d'adsorption sur le polymère.

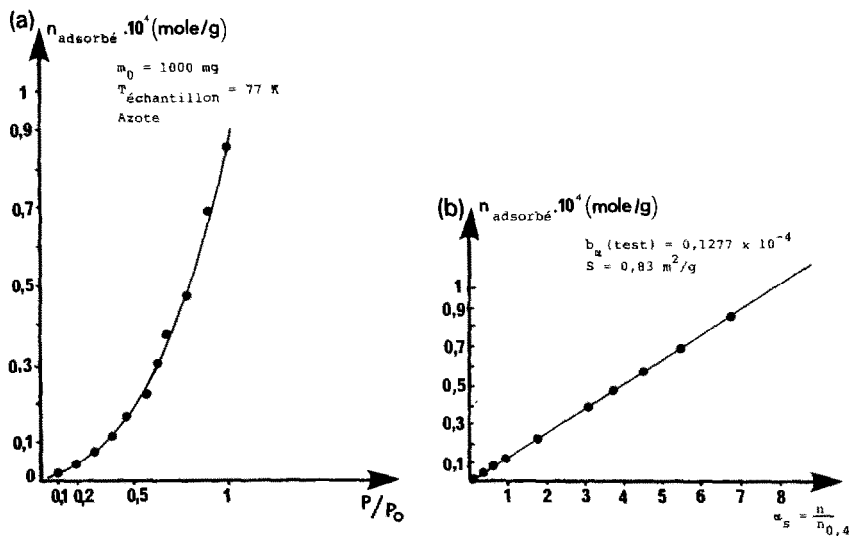


Fig. 4. Mesure de la surface spécifique du polymère: (a) courbe d'adsorption de l'azote; (b) transformée " α_s -plot". $n_{0,4}$ représente le nombre de moles adsorbées à $P/P_0 = 0,4$.

tion θ : $f(P)$ peut s'effectuer à l'aide d'une méthode " α_s -plot". L'isotherme d'adsorption obtenu avec l'azote (Fig. 4(a)) présente la même forme que celle d'un échantillon de référence (gel de silice hydroxylé [6]). La transformée " α_s -plot" (Fig. 4(b)) est une droite qui passe par l'origine, ce qui indique que le polymère étudié ne diffère de l'échantillon de référence non poreux que par la surface spécifique et non par la porosité. La surface spécifique obtenue à partir de la pente de la droite est faible de l'ordre de $0,83$ m² g⁻¹.

Chaleur d'adsorption

A partir des transformées $\ln P = f(1/T)$ des courbes thermogravimétriques, nous avons pu déterminer la chaleur isostérique d'adsorp-

TABLEAU 1

Chaleurs d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère (les valeurs correspondent à des réactions adsorption-désorption répétées sur le même produit)

Taux d'hydratation θ	Chaleurs d'adsorption (kJ/mol d'eau)
0,05	$44,3 \pm 1,0$
0,1	$43,6 \pm 1,0$
0,2	$44,0 \pm 1,0$
0,4	$43,2 \pm 1,0$
0,6	$42,7 \pm 1,0$

TABLEAU 2

Chaleurs d'adsorption de l'eau vapeur correspondant au premier cycle adsorption–désorption

Taux d'hydratation θ	Chaleur d'adsorption (kJ/mol d'eau)
0,078	$37,1 \pm 1,0$
0,195	$36,1 \pm 1,0$
0,344	$37,4 \pm 1,0$
0,459	$36,5 \pm 1,0$

tion de l'eau vapeur sur le polymère. Les enthalpies correspondant à différents taux d'hydratation sont regroupées dans le Tableau 1.

La chaleur d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère a été également déterminée à l'aide d'une méthode calorimétrique isotherme. Les valeurs obtenues correspondant au premier cycle adsorption–désorption sont données Tableau 2, pour différentes valeurs du taux d'hydratation. Les résultats regroupés dans le Tableau 3 sont relatifs à l'étude de l'influence du nombre de cycles sur la chaleur d'adsorption de la vapeur d'eau sur le polymère, pour deux valeurs de θ .

DISCUSSION

L'étude effectuée en montée et descente de pression de vapeur d'eau à température constante de polymère, permet de constater, qu'à l'exception du premier cycle, la transformation adsorption–désorption est parfaitement réversible.

Le diagramme d'équilibre du système eau vapeur–polymère (Fig. 2) est caractérisé par deux domaines différents:

(i) celui des faibles pressions et températures où les courbes d'équilibre sont rapprochées, de sorte qu'une faible variation d'un des deux paramètres, permet le passage d'un taux d'hydratation à un autre taux très différent;

TABLEAU 3

Effet du cyclage sur la chaleur d'adsorption

Taux d'hydratation θ	Nombre de cycles	Chaleur d'adsorption (kJ/mol d'eau)
0,459	1	$36,5 \pm 1,0$
	2	$42,4 \pm 1,0$
	4	$42,6 \pm 1,0$
	5	$42,0 \pm 1,0$
	0,078	1
0,078	6	$42,6 \pm 1,0$
	8	$42,7 \pm 1,0$

(ii) pour les pressions et les températures élevées, le domaine d'existence du produit hydraté est très large, ce qui rend le système peu sensible aux fluctuations de pression et de température.

L'allure des courbes d'évolution du taux d'hydratation avec la pression (Fig. 3) est caractéristique d'une adsorption multicouche suivie d'une condensation de la vapeur d'eau sur le polymère et entre les chaînes polymériques; l'adsorption multicouche s'effectue sur une partie de la surface alors que la monocouche reste incomplète sur d'autres parties du solide.

D'après les Tableaux 1 et 2, nous remarquons que les chaleurs isostériques d'adsorption sont indépendantes de θ . Ce résultat est en accord avec celui donné par De Boer [7], qui montre que les systèmes présentant le même type de courbes ($\theta : f(P)_T$) sont caractérisés par une chaleur d'adsorption indépendante du nombre de couches adsorbées. Ce résultat s'explique par l'existence d'un phénomène de condensation de la vapeur d'eau sur le solide.

En dehors du premier cycle, les valeurs des chaleurs d'adsorption indépendantes du nombre de cycles sont très voisines de celles correspondant à la condensation de l'eau vapeur (44 kJ mol^{-1}): Tableau 1, valeur moyenne $43,5 \pm 1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$; Tableau 3, valeur moyenne $42,5 \pm 1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$; ce qui justifie les processus décrits ci-dessus de condensation sur les chaînes polymériques.

Pour le premier cycle (Tableau 2), les valeurs des chaleurs d'adsorption sont inférieures d'environ 5 kJ mol^{-1} à celles de condensation de l'eau vapeur. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'effet exothermique dû à la condensation de la vapeur d'eau sur le gel pourrait être diminué par un phénomène endothermique lié à l'écartement, au cours du premier cycle, des chaînes polymériques, facilitant l'insertion des molécules d'eau entre elles. L'étude de l'effet du cyclage a permis de conclure que, la chaleur mise en jeu au cours du premier cycle est inférieure à celles des cycles suivants. Tout se passe comme si, après avoir été écartées au cours du premier cycle, les chaînes polymériques le restent ensuite; les molécules d'eau s'insèrent alors facilement entre les chaînes par un simple phénomène de condensation. La chaleur de réaction reste constante même au bout de 50 cycles.

Dans un article suivant, nous examinerons les données cinétiques des réactions adsorption–désorption de l'eau vapeur sur le polymère.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement le Professeur M.H. Simonot pour l'aide apportée et les conseils au cours de ce travail.

Ce travail a été effectué dans le cadre de la coopération Franco-Marocaine CNRS France–CNR Maroc.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 S.E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1974) 646.
- 2 A.J. Hailwood et S. Horrobin, *Discuss. Faraday Soc.*, Part B, 42 (1946) 84.
- 3 M. Thomas, *J. Appl. Chem.*, 1 (1951) 141.
- 4 H.H.G. Jellinek, M.D. Luh et V. Nagaratan, *Kolloid Z.Z. Polym.*, 232 (1969) 758.
- 5 S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming et E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723.
- 6 S.J. Gregg and K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd edn., Academic Press, London, 1982, p. 98.
- 7 J.H. De Boer, *Dynamical Character of Adsorption*, Oxford University Press, London, 1953.