

Étude thermodynamique du polymère super absorbant X10 vis-à-vis de l'eau vapeur

M. Bakass¹, J.P. Bellat², A. Mokhlisse¹ et G. Bertrand²

¹ *Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, BP. 2390, Marrakech, Maroc*

² *Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, LRRS, UMR. 5613, Université de Bourgogne, CNRS, UFR Sciences et Techniques, 21078 Dijon, France*

Abstract. The organic polymers super absorbents present values of specific surface lower than 2m²/g. The isobars of adsorption of water vapor on studied polymer are of type III at ambient temperature with the hysteresis phenomena. For temperatures lower than ambient, the isobars become deformed because of an effect of chains. This type of polymer is characterized by a multi-layer adsorption which occurs before the full-course one is complete. During reactions of adsorption, the polymer undergoes rearrangement polymeric network which results from a co-operative diffusion of the water molecules and from a spacing of chain followed by an expansion of the polymeric network. Three types of water molecules adsorbed on polymer were identified: strongly dependent water, adsorbed water and the water only trapped between the macromolecular chains.

1 INTRODUCTION

Plusieurs études ont porté sur le phénomène d'adsorption de la vapeur d'eau sur certains polymères à températures élevées [1-3]. Les études à basses températures (inférieures à 100°C) sont moins nombreuses [4,5,6]. L'eau contenue dans les polymères se présente en général sous deux types d'eau adsorbée: l'eau liée aux chaînes macromoléculaires et l'eau libre (piégée par les macromolécules). En effet, la structure de l'eau adsorbée reste intermédiaire entre celle de l'eau liquide et de la glace. Généralement, les polymères organiques présentent des chaleurs d'adsorption voisines de celles de liquéfaction de l'eau vapeur [5] à des températures voisines de 273K. Leurs surfaces spécifiques, la forme et les dimensions des pores se déterminent graphiquement en adsorbant sur le polymère l'azote à basse température [5-7].

Différents polymères et protéines ont été étudiés [8-10] vis-à-vis de l'eau vapeur à une température de 25°C. Les polymères qui présentent un mode de liaison constitué par des groupements d'ester ont une faible affinité vis-à-vis de l'eau vapeur. Par contre, les groupements carboxyles présentent une forte affinité vis-à-vis de l'adsorbât. Les comportements de plusieurs polymères linéaires synthétisés à 25°C [11-13] peuvent être interprétés en utilisant le modèle d'adsorption B.E.T. ainsi que d'autres modèles.

2 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

2.1 Appareillage

Les équilibres d'adsorption de la vapeur d'eau par le polymère sont déterminés à l'aide d'une thermobalance de type Mac-Bain (de précision 10^{-4} mg) spécialement conçue pour déterminer la variation de masse au cours d'une réaction, en fonction du temps, dans des conditions de température et de pression contrôlées. Pour déterminer les chaleurs d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère en fonction de la quantité de vapeur d'eau adsorbée, nous avons employé un calorimètre SETARAM C 80 (de précision 10^{-3} kJ/mole d'eau) couplé avec un appareillage volumétrique.

2.2 Échantillon

Le produit étudié est un polyélectrolyte super absorbant de couleur blanche et d'odeur éthérée. Il est préparé à partir de l'acide acrylique et peut absorber jusqu'à 1000 fois son poids en eau. En effet, en présence de l'eau liquide, le polymère se gonfle instantanément et rapidement pour donner naissance à un gel polyélectrolytique mou et transparent [14,15]. L'aspect général du polymère se présente sous forme de sphères déformées et l'aspect surfacique est non poreux. D'après les résultats obtenus en diffraction des rayons X, le polymère est amorphe. Cela a été également observé lors de l'étude du polymère X5 [7,16].

3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1 Surface spécifique

Nous représentons sur la figure 1 l'isotherme d'adsorption de l'azote sur le polymère. Elle présente la même forme que celle caractérisant le produit de référence choisi (gel de silice). La transformée " α_s -plot" (figure 2) qui traduit la variation du nombre de moles d'azote adsorbé sur le polymère à une pression d'azote P en fonction de α_s (rapport entre le nombre de moles d'azotes adsorbé sur le polymère à la pression P et celui adsorbé quand la pression de gaz vaut 40% de la pression de saturation) est une droite qui passe par l'origine. Le polymère X10 ne diffère donc de l'échantillon de référence que par la surface spécifique et non par la porosité. La surface spécifique du polymère est déterminée à partir de la pente de la droite obtenue ; elle est de l'ordre de $2,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

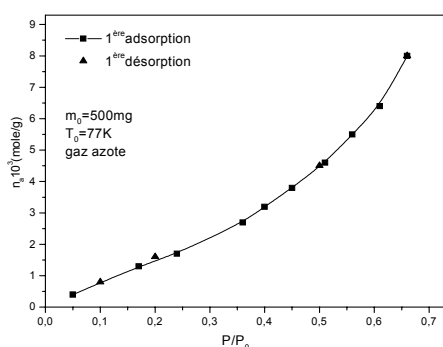


Figure 1. Courbe d'adsorption et de désorption de l'azote.

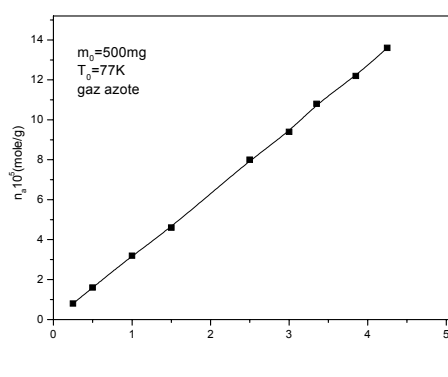


Figure 2. La transformée de la courbe d'adsorption de l'azote.

3.2 Isobares d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère

Nous représentons sur la figure 3, deux isobares d'adsorption relatives à la première adsorption et à la désorption suivante. L'isobare d'adsorption est de type III selon la classification IUPAC [17,18]. Elle présente une hystérèse de type H₃ qui est souvent plus ou moins importante selon la nature du cation échangeable. La quantité de vapeur d'eau adsorbée croît indéfiniment au voisinage de la saturation. La courbe obtenue ne présente pas de paliers entre ses deux extrémités de l'origine jusqu'à $P/P_0 \rightarrow 1$.

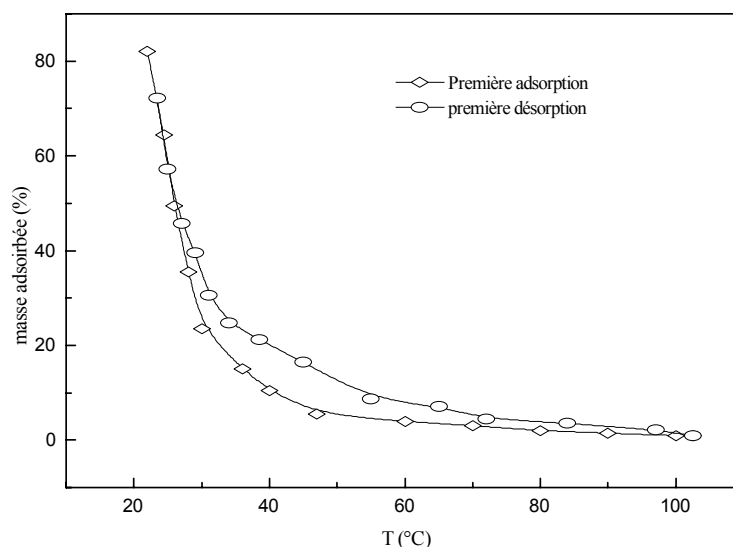


Figure 3. Isobares d'adsorption et de désorption de l'eau vapeur à $P = 19.8$ mbar.

3.3 Isothermes d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère

L'isotherme d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère à $T=25^{\circ}\text{C}$ est également de type III (figure 4). Elle est caractérisée par une hystérèse qui ne se referme pas après la première réaction d'adsorption et la réaction de désorption suivante. Par contre, après la deuxième réaction d'adsorption l'hystérèse se referme.

La courbe d'activation du polymère sous vide à 90°C (figure 5) montre que pour des températures supérieures ou égales à 90°C , le pourcentage d'eau éliminée est égal à 14%. Cette eau éliminée correspond en fait à toute la quantité d'eau présente dans le polymère y compris l'eau de réticulation. La quantité d'eau éliminée décroît au fur et à mesure que la température d'activation du produit diminue pour atteindre une quantité minimale égale à 9% (à partir des températures inférieures ou égales à 30°C). Cette quantité d'eau restante qui correspond uniquement à l'eau de réticulation (fortement liée) ne peut pas être éliminée à des basses températures.

Nous avons également effectué des réactions d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère, à des basses températures inférieures à l'ambiante (5°C et 15°C). Nous présentons sur la figure 6, l'isotherme d'adsorption obtenue à $T=15^{\circ}\text{C}$ pour la première réaction d'adsorption et celle de désorption suivante ainsi que celles des répétées d'adsorption. Les isothermes d'adsorption obtenues présentent également une hystérésis mais avec une déformation dans le sens positif d'une

isotherme de type III. L'hystérèse ne se referme pas après la première réaction d'adsorption et la réaction de désorption suivante.

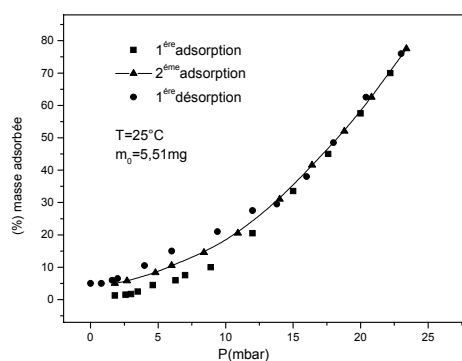


Figure 4. Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur le polymère X10 à $T=25^{\circ}\text{C}$.

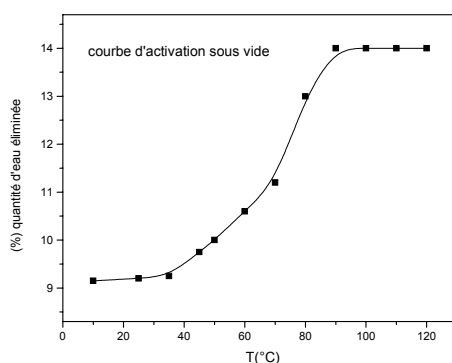


Figure 5. Courbe d'activation du polymère X10.

3.4 Étude calorimétrique

Les mesures de la chaleur d'adsorption sur le polymère sont réalisées en imposant des incréments de pression ΔP inférieurs à 15 mbar à une température d'échantillon fixe (25°C). Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues en fonction de la quantité adsorbée sont représentées sur la figure 7.

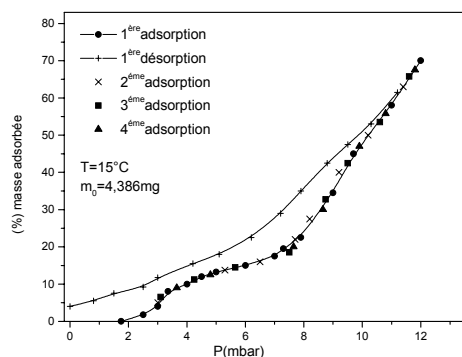


Figure 6. Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur le polymère X10 à $T=15^{\circ}\text{C}$.

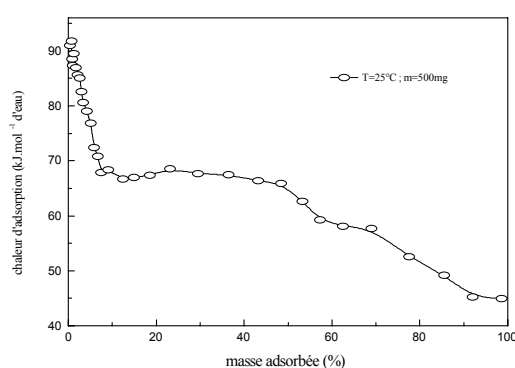


Figure 7. Chaleur d'adsorption de la vapeur d'eau sur le polymère X10.

4 DISCUSSION ET CONCLUSION

La forme des isobares d'adsorption d'une part de l'azote (figure 1) et d'autre part de la vapeur d'eau (figure 3) traduisent un processus d'adsorption caractérisé par une adsorption multicouche qui prend naissance avant que la mono couche soit complète. Pour la réaction d'adsorption de la vapeur d'eau ; la multicouche est suivie après, par un phénomène de condensation de la vapeur d'eau sur et entre les chaînes macromoléculaires qui s'écartent les unes des autres au cours de l'adsorption [7,13,19]. La quantité d'eau adsorbée sur le polymère peut atteindre 80% pour un écart de température entre le point

froid et le polymère de 5°C. Par contre pour le même écart de température et aux mêmes conditions de pression de vapeur d'eau et de température d'échantillon, le polymère X5 ne peut adsorber que 45% de vapeur d'eau [16,20]. Ce résultat est attendu puisque le polymère X10 présente un degré d'ionisation supérieur à celui du polymère X5 et de ce fait ; le polymère X10 absorbe jusqu'à 1000 fois son poids en eau liquide au lieu de 500 [14,15] fois pour le polymère X5.

La forme des courbes peut s'expliquer par le fait qu'au cours de la première adsorption, le polymère subit une déformation ou un réarrangement du réseau macromoléculaire qui résulte d'une diffusion coopérative due à l'insertion des molécules d'eau entre les chaînes suivie simultanément d'une expansion du réseau macromoléculaire. Au cours de la désorption, le polymère subit également une déformation du réseau. En effet ; la désorption des molécules d'eau induit un phénomène de réarrangement du réseau macromoléculaire (phénomène de diffusion coopératif) qui résulte de la diffusion des molécules d'eau suivi d'un resserrement des chaînes macromoléculaires. Ce phénomène de diffusion coopératif diffère d'une adsorption à une autre et également d'une adsorption à la désorption suivante (figure 3).

Le fait que l'isobare ne se ferme que vers les températures élevées (supérieures à 80°C) implique probablement que les chaînes macromoléculaires restent suffisamment écartées à la fin de la désorption par rapport au polymère activé. Par conséquent, les chaînes macromoléculaires ne retrouvent ni leurs formes ni leurs positions initiales. Le polymère retient alors une faible quantité d'eau résiduelle, liée aux sites les plus actifs de la macromolécule, qui empêchent les chaînes de se refermer complètement. Quand la température du polymère est supérieure 80°C, les molécules d'eau résiduelle qui assurent la réticulation supplémentaire des chaînes sont alors éliminées et l'hystérèse se ferme.

L'hystérèse correspondant à l'isotherme d'adsorption obtenue à T=25°C (figure 4) ne se referme pas après la première adsorption et la désorption suivante. Par contre, elle se referme après la deuxième réaction d'adsorption. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que lorsque le polymère est activé (sous vide à une température de 90°C) ; toute la quantité d'eau présente dans le polymère est éliminée. A la première adsorption le polymère adsorbe l'eau nécessaire pour atteindre son équilibre d'adsorption. Au cours de la désorption suivante et à une température d'échantillon inférieure à 90°C, on n'arrive pas à éliminer toute la quantité d'eau adsorbée (figure 5). En effet ; il reste des molécules d'eau résiduelles fortement liées aux sites les plus actifs de la macromolécule et en plus entourées par les chaînes resserrées. Pour cette même raison, la courbe du premier cycle d'adsorption ne coïncide pas avec les courbes d'adsorption et de désorption suivantes (qui coïncident entre elles) qu'à partir des quantités d'eau adsorbées supérieures ou égales à 50%. Pour l'isobare d'adsorption (figure 3) l'hystérèse se ferme mais à des températures élevées (supérieures à 80°C) où on arrive à éliminer toutes les molécules d'eau résiduelles. Pour cette même raison, la courbe du premier cycle d'adsorption ne coïncide pas avec les courbes d'adsorption et de désorption suivantes (qui coïncident entre elles) qu'à partir des quantités d'eau adsorbées supérieures ou égales à 50%. Pour l'isobare d'adsorption (figure 3) l'hystérèse se ferme mais à des températures élevées (supérieures à 80°C) où on arrive à éliminer toutes les molécules d'eau résiduelles.

Enfin, nous pouvons conclure qu'il existe trois types d'eau liée au polymère:

- L'eau fortement liée, qui ne peut être éliminée qu'à partir des températures supérieures ou égales à 90°C sous vide poussé, qu'on peut attribuer à l'eau résiduelle qui assure une réticulation supplémentaire des chaînes macromoléculaires.
- L'eau adsorbée sur le polymère, liée aux sites chargés de la macromolécule, quand la quantité d'eau adsorbé est comprise entre 5% et 50% (figure 4).

- L'eau faiblement liée, quand le pourcentage d'eau adsorbée est supérieur à 50%, qui correspond à l'eau liée à la macromolécule par des faibles liaisons (type ion - dipôle) et également piégée entre les chaînes macromoléculaires.

La différence d'écart entre la courbe d'adsorption et celle de désorption suivante (figures 4 et 6) peut être due probablement à l'effet de chaînes, qui deviennent de plus en plus réticulées au fur et à mesure que la température de l'échantillon diminue. Cet effet de chaîne qui est une conséquence de l'effet de température est bien confirmé par la figure 3 qui montre les points suivants :

- Pour des taux d'adsorption inférieures à 20 ; il existe un écart entre les courbes d'adsorption et celles de désorption suivantes qui peut être attribué à un effet de chaîne. Cet écart est important dans le cas des basses températures et s'amenuise au fur et à mesure que la température de réaction augmente pour devenir égal à 0. Les deux courbes coïncident quand la température de l'échantillon devient supérieure ou égale à 90°C.
- Pour des taux d'adsorption compris entre 20 et 50 les chaînes macromoléculaires sont suffisamment écartées les unes des autres et l'effet de chaîne devient secondaire.
- A des taux d'adsorption supérieurs à 50 ; on assiste à un phénomène de saturation des chaînes suivi par un phénomène de condensation de l'eau vapeur entre et sur les macromolécules.

L'isotherme obtenue à $T=15^{\circ}\text{C}$, peut être présentée de la manière suivante (figure 8) :

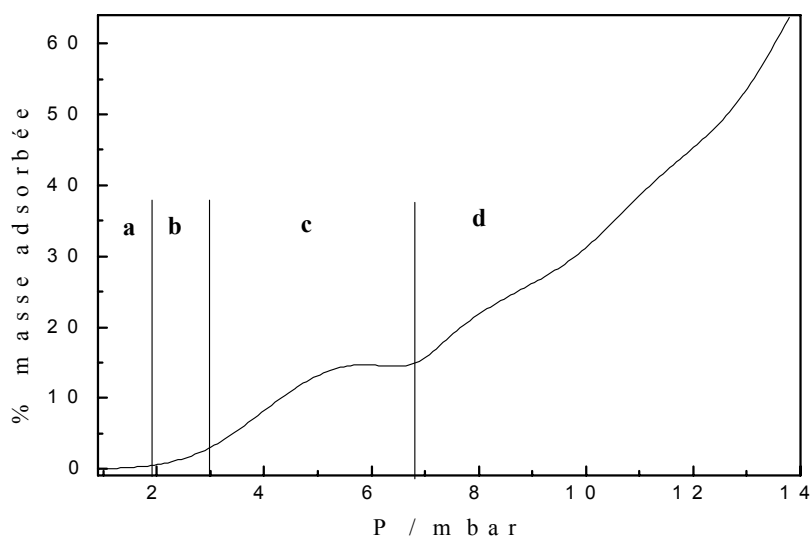


Figure 8. Les quatre domaines d'adsorption à 15 °C.

On peut distinguer quatre domaines d'adsorption :

- Le premier domaine (a) correspond à l'adsorption des premières molécules d'eau sur les chaînes macromoléculaires sans faire appel à l'écartement des chaînes. En effet, les premières molécules d'eau devront s'adsorber sur les sites les plus actifs et facilement accessibles (localisés à la surface des macromolécules).
- Au cours de la deuxième étape (domaine (b)), après l'adsorption des premières molécules d'eau, les molécules suivantes susceptibles d'être adsorbées, doivent écarter les chaînes

macromoléculaires pour atteindre les sites actifs situés entre les chaînes macromoléculaires. Le phénomène d'adsorption pendant cette étape demandera plus d'énergie par rapport à la première étape et se trouve moins favorisé à cause des contraintes qui résultent de l'écartement des chaînes.

- Dans le troisième domaine d'adsorption (c), les chaînes macromoléculaires commencent à s'écartier les unes des autres. Par conséquent, le réseau subit une déformation qui induit un gonflement du polymère. Le phénomène d'adsorption au cours de cette troisième étape est plus favorable par rapport au précédent de la seconde étape. La quantité adsorbée subit alors un accroissement rapide et l'allure de la courbe d'adsorption s'éloigne d'une isotherme de type III (caractérisant les faibles interactions entre l'adsorbant et l'adsorbât). En effet, en plus du processus d'adsorption il y a un phénomène de déformation dû à un réarrangement du réseau et par conséquent; les isothermes d'adsorptions obtenues présentent une déformation dans le sens positif d'une isotherme de type III.
- Au cours de la dernière étape (domaine (d) dont les pourcentages d'eau adsorbés sont supérieurs à 16%); les chaînes macromoléculaires sont écartées les unes des autres et les interactions adsorbant – adsorbât sont relativement faibles. L'allure des isothermes d'adsorption à basses températures coïncident avec celle de type III.

La figure 7 qui traduit l'évolution de la chaleur de la première réaction d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère X10 en fonction de la quantité d'eau adsorbée à l'équilibre peut être divisée en trois domaines :

- Le premier relatif à des quantités de vapeur d'eau adsorbées inférieures à 7%, correspond à des chaleurs de réaction d'adsorption importantes. Dans ce domaine, la valeur de la chaleur d'adsorption diminue avec la quantité d'eau adsorbée. Comme nous l'avons vu précédemment, il s'agit là de l'adsorption de l'eau fortement liée aux sites les plus actifs de la macromolécule et qui assure en plus une réticulation supplémentaire des chaînes macromoléculaires. Cette eau ne peut être éliminée qu'à partir des températures supérieures 80°C sous vide (figure 5).
- Dans le deuxième domaine, correspondant à des quantités de vapeur d'eau adsorbée sur le polymère comprises entre 7% et 50%, la chaleur de réaction d'adsorption demeure constante au fur et mesure que la quantité de matière adsorbée sur le polymère augmente. Ce domaine peut être attribué à l'adsorption de la vapeur d'eau sur les sites chargés de la macromolécule; il s'agit en fait d'un domaine de pressions de vapeur d'eau et de températures où on a la formation de la mono couche suivi simultanément de la multicouche qui commence à se former avant que la mono couche soit complète [13,17 –19].
- Le dernier domaine, pour des quantités adsorbées supérieures à 50%, où la chaleur de réaction diminue pour atteindre une valeur de 44 kJ/mol. En effet, on commence à avoir un phénomène de condensation de l'eau vapeur sur et entre les chaînes macromoléculaires et la chaleur de réaction devient identique à celle de liquéfaction de l'eau vapeur. Les molécules d'eau faiblement liées à la macromolécule par des liaisons ions - dipôles ne sont en effet que piégées par les chaînes macromoléculaires.

Les principaux résultats récents montrent que le polymère X10 peut avoir des caractéristiques très intéressantes et un domaine d'application très large. Dans le domaine des énergies renouvelables, un matériau qui présente une chaleur de réaction d'adsorption élevée qui atteint 91 kJ/mol pour les premières molécules d'eau adsorbées avec une quantité de matière adsorbée qui peut atteindre jusqu'à 80% est à retenir dans la mesure où il présentera une cinétique réactionnelle rapide avec une bonne tenue au cyclage (conservation des propriétés après plusieurs cycles adsorption – désorption).

Remerciements

Les auteurs remercient vivement le Conseil Régional de Bourgogne de Dijon pour son soutien financier. Ce travail a été effectué dans le cadre du Programme Thématique d'Appui à la Recherche Scientifique (PROTARS II n° P21/37).

Références

- [1] Smith S.E., *J. Amer. Chem. Soc.* **69** (1974) 646
- [2] Hailwoods A.J. et Horrobin S., *Diss. Farad. Soc.* **42B** (1946)84
- [3] Thomas M., *J.Appl.Chem.* **1** (1951) 141
- [4] Iwaki T. et Jellinek H.H.G., *J. Colloid. Interf. Sci.* **69** (1979) 17
- [5] Jellinek H.H.G., Luh M.D. et Nagarajan V., *Koll-Z. U. Polym.* **232** (1969) 758
- [6] Lippens B.C. et De Boer J.H., *J. Catalysis*, **4** (1965) 319
- [7] Bakass M., Mokhlisse A. et Lallement M., *Thermochim. Acta* **204** (1992) 205
- [8] Katchman B. et Mc Laren A.D., *J. Amer. Chem. Soc.* **73** (1951) 2124
- [9] Dole M. et Faller I.L., *J. Amer. Chem. Soc.* **72** (1950) 414
- [10] De Boer J.H. et Lippens B.C., *J. Catalysis* **3** (1964) 38
- [11] Lippens B.C., Lisen B.G. et De Boer J.H., *J. Catalysis* **3** (1964) 32
- [12] Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S. et Teller R E., *J. Amer. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723
- [13] Sing K.S.W., "Surface Area Determination", Proc. Int. Sump., (eds. D.H. Everett et R.H. Ottwill, Butterworths, London, 1970) pp.25-32
- [14] Bakass M., Mokhlisse A. et Lallement M., *J. Appl. Polym. Sci.* **83** (2002) 234
- [15] Bakass M., Mokhlisse A. et Lallement M., *J. Appl. Polym. Sci.* **82** (2001) 1541
- [16] Bakass M., Mokhlisse A. et Lallement M., *Thermochim. Acta*, **356** (2000) 159
- [17] IUPAC - Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.*,**57**, 1985,603
- [18] Sing K.S.W., *Adv. Colloid Interf. Sci.* **76-77** (1998) 3
- [19] Bakass M., Mokhlisse A. et Lallement M., *Thermochim. Acta*, **290** (1997) 227