

Adsorption et desorption de l'eau vapeur sur un polymère polyacrylique superabsorbant. IV. Effet de la masse sur les cinétiques d'adsorption et de désorption

M. Bakass^a, A. Mokhlisse^a, M. Lallemand^{b,*}

^a *Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, BP S15,
Marrakech, Maroc*

^b *Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides URA 23 C.N.R.S, Faculté des Sciences Mirande,
Université de Bourgogne, BP 138, 21004 Dijon Cedex, France*

Received 30 October 1995; accepted 1 November 1995

Resumé

Les phénomènes d'adsorption et de désorption de l'eau vapeur sur un polymère hydrophile sont étudiés sous pression et température contrôlées. L'étude réalisée sur des masses relative-ment importantes de polymère comprises entre 2 et 20 g. examine les mécanismes et la cinétique des réactions d'adsorption et de désorption en fonction, d'une part de la masse initiale de l'échantillon, d'autre part de celle de différents paramètres tels que pression, température et nombre de cycles. Le mécanisme réactionnel limitant les réactions d'adsorption et de désorption passe de manière logique d'un processus de type pseudo-premier ordre pour les masses faibles inférieures au gramme (2) à un processus diffusif pour les masses comprises entre 2 et 20 g. Dans ce dernier domaine, le mécanisme n'est pas modifié par l'augmentation de la masse; les conséquences de cette augmentation se manifestent sur la valeur de la vitesse des réactions d'adsorption et de désorption, en raison des modifications dimensionnelles de l'échantillon. La cinétique d'adsorption n'est pas influencée par le nombre de cycles, même pour le premier cycle, contrairement à ce qui est observé lors de l'emploi de masses faibles de polymère (2).

Mots clés: Adsorption; Cinétiques; Désorption; Effet de masse; Superabsorbant

Abstract

The effect of steam adsorption–desorption on hydrophilic polymer processes is studied under controlled pressure and temperature. Experiments were performed using a relatively high mass of polymer (2 to 20 g), to examine the influence of different parameters on the adsorption–desorption mechanisms, such as the polymeric adsorbant mass, the steam pressure, the temperature and the number of adsorption–desorption cycles.

The limiting step of these processes varies from a pseudo-first-order step type for the low adsorbant mass (< 1 g), to a diffusive step for the mass range 2 to 20 g. In this last range, the process does not depend upon the adsorbant mass; only the adsorption and desorption rates change due to the modification of the space scale of the solid. The adsorption kinetics was not modified by the number of cycles, even for the first cycle; this is the opposite result as compared to when the experiment was performed with a low mass of polymer.

Keywords: Adsorption; Desorption; Hydrophilic; Kinetics; Mass effect; Polymer

1. Introduction

Les études et publications antérieures [1–3], développées sur un polymère superabsorbant réticulé de l'acide acrylique (NORSOLOR C.A.S. 9033-79-8) concernent:

- les aspects thermodynamiques (Isothermes et chaleurs d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère) [1].
- les aspects cinétiques et l'influence du nombre de cycles adsorption–désorption et du temps de stockage sur les cinétiques d'adsorption et de désorption [2].
- le rôle, sur la cinétique d'adsorption, des effets thermiques locaux développés par la réaction elle-même lors de l'emploi de masses faibles de polymère [3].

Dans le but de préciser et de cerner ces effets, la technique expérimentale a été modifiée afin d'examiner, en fonction de la masse d'échantillon ainsi que de la température et de la pression, l'évolution des vitesses d'adsorption–désorption de l'eau vapeur, lors de l'utilisation d'échantillons de polymère de masses plus élevées.

2. Aspects expérimentaux

2.1. Dispositif expérimental

L'étude présentée dans cet article ne pouvant être réalisée au moyen du dispositif expérimental antérieur

(Microthermogravimétrie et nacelle porte-échantillon), elle a été effectuée à l'aide d'un montage (Figure 1) permettant de travailler sur des masses supérieures à 2 g; l'un des compartiments (point froid a) permet la régulation de la pression de vapeur dans le réacteur; l'autre (réacteur b), en pyrex de diamètre 3 cm., contient le polymère à étudier; chaque compartiment est plongé dans un bain thermostaté de grande capacité thermique. Les températures du four (contrainte T_c) et du polymère (réponse T_r) sont suivies en continu par des thermocouples chromel–alumel.

2.2. Produit et mode opératoire

Le produit étudié se présente sous forme de grains sphériques formés d'un enchevêtrement de chaînes polymériques; en présence d'eau vapeur, il adsorbe une certaine quantité de gaz (1–3) et se gonfle facilement par absorption en présence d'eau liquide [4–7]; l'étude porte sur l'adsorption et la désorption d'eau vapeur: avant toute manipulation, une masse donnée de polymère (comprise entre 2 et 20 g) est placée dans le réacteur et maintenue pendant 24 h à une température de 343 K sous un vide dynamique de 10^{-3} mbar. Les contraintes (P_c , T_c) étant ensuite imposées dans le réacteur, la cinétique de réaction est suivie en mesurant la quantité d'eau évaporée ou condensée au niveau du "point froid", s'assurant préalablement que ses caractéristiques dimensionnelles n'imposent pas le régime cinétique observé.

Dans ce qui suit, on définira les taux d'avancement α de la réaction et d'hydratation θ du polymère

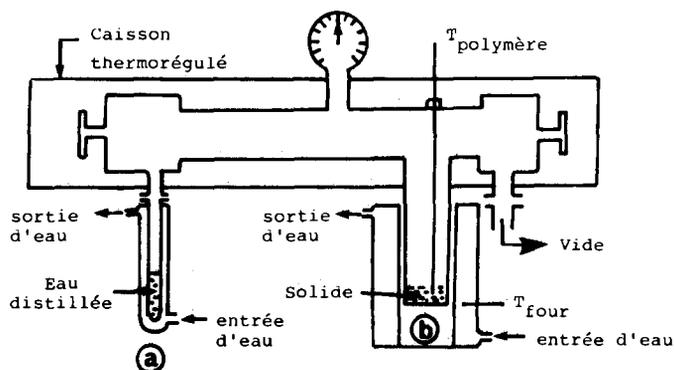


Fig. 1. Dispositif expérimental utilisé pour des masses de polymère comprises entre 2 et 20 g.

respectivement par les relations

$$\alpha = \frac{m_0 m_t}{m_0 m_e} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

$$\theta = \frac{\text{masse d'eau adsorbée à l'équilibre}}{\text{masse initiale d'échantillon sec}}$$

$$= \frac{(m_e m_0)}{(m_0)}$$

relations dans lesquelles m_0 , m_t , m_e représentent respectivement la masse initiale du solide anhydre, la masse du solide à l'instant t , la masse du solide à l'équilibre. La vitesse $V = d\alpha/dt$ sera déterminée pour $0.4 < \alpha < 0.6$

3. Résultats

3.1. Effet de la masse, à pression et température constantes.

Les figures 2a et b correspondent aux courbes d'avancement $\alpha = f(t)$ en fonction de la masse, respectivement pour les réactions d'adsorption et de désorption, à pression et température constantes; pour chaque figure, toutes les courbes présentent une partie commune jusqu'à un avancement voisin de 0,15–0,20, puis s'écartent, la vitesse se ralentis-

sant d'autant plus que la masse de l'échantillon est élevée.

Les figures 3a et b représentent respectivement l'évolution des vitesses de réaction d'adsorption et de désorption en fonction de la masse initiale du solide pour différentes conditions de pression et de température; dans les deux cas, les vitesses de réaction diminuent quand la masse du solide augmente.

Pour l'adsorption (figure 3a), pour laquelle l'étude a été développée, l'effet observé apparaît fonction du taux d'hydratation. Pour des taux d'hydratation θ supérieurs à 0,4, la cinétique de réaction d'adsorption augmente rapidement quand la masse d'échantillon diminue. Par contre, quand le taux d'hydratation est faible, les vitesses, de valeurs plus faibles, ne sont que légèrement affectées par la variation de la masse de l'échantillon.

Les figures 4a(adsorption) et 4b(désorption) reportent les valeurs des écarts $\Delta T = T_c \pm T_r$ observées entre le four (T_c) et l'échantillon (T_r). On constate que les écarts relevés sont du même ordre de grandeur quelle que soit la masse utilisée; seule la durée de l'écart maximum constaté croît avec la masse, c'est-à-dire avec la quantité de matière échangée. Les valeurs relevées et notées sur les courbes 3a et b restent faibles, comparées à celles qui ont été précédemment observées dans le cas de masses réduites d'échantillons (2, 3).

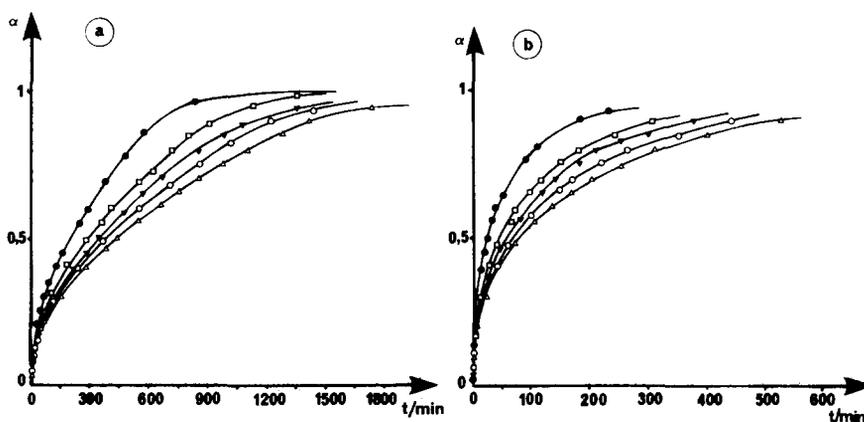


Fig. 2. (a) Courbes d'avancement d'adsorption $T = 316 \text{ K}$; $P = 4.99 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, \bullet - $m = 2 \text{ g}$; \square - $m = 4 \text{ g}$; \blacktriangledown - $m = 8 \text{ g}$; \circ - $m = 12 \text{ g}$; Δ - $m = 16 \text{ g}$. (b) Courbes d'avancement de désorption $T = 323 \text{ K}$; $P = 7.4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, \bullet - $m = 2 \text{ g}$; \square - $m = 4 \text{ g}$; \blacktriangledown - $m = 8 \text{ g}$; \circ - $m = 12 \text{ g}$; Δ - $m = 16 \text{ g}$.

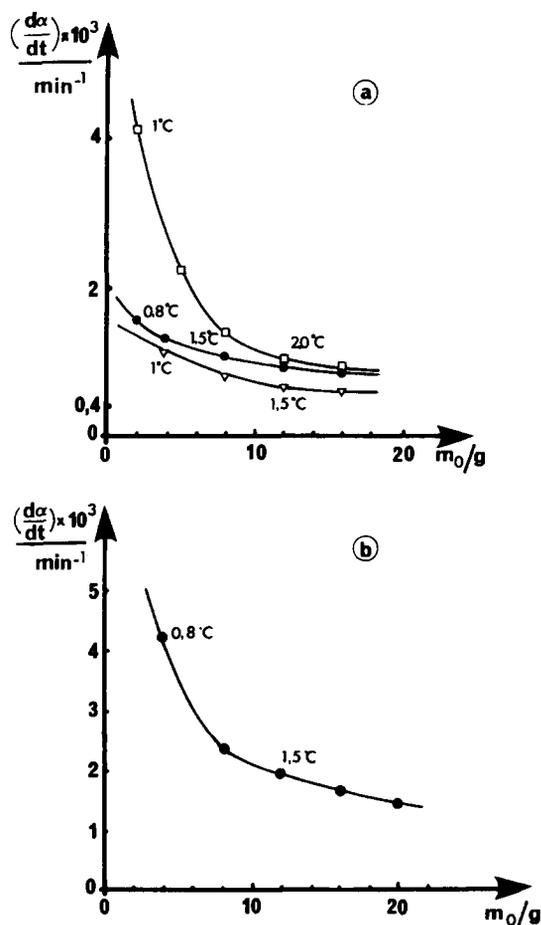


Fig. 3. (a) Courbes d'évolution de la vitesse d'adsorption avec la masse initiale de l'échantillon. \square , $\theta = 0,4815$ $T = 40^\circ\text{C}$ et $P = 5605,3 \text{ Pa}$ \bullet , $\theta = 0,3095$ $T = 40^\circ\text{C}$ et $P = 4714,6 \text{ Pa}$ ∇ , $\theta = 0,1375$ $T = 43^\circ\text{C}$ et $P = 4714,6 \text{ Pa}$. (b) Courbe de variation de la vitesse de désorption avec la masse initiale de l'échantillon. $T = 50^\circ\text{C}$; $P = 7375,26 \text{ Pa}$; $\theta_i = 0,447$; $\theta_f = 0,24$.

3.2. Effet de la pression et de la température, à masse d'échantillon constante $m_0 = 6 \text{ g}$.

Les courbes d'avancement de désorption en fonction de la température (Figure 5a) sont caractérisées par une partie initiale quasi-rectiligne jusqu'à un avancement d'environ 0,2 puis la vitesse diminue quand la température du solide devient plus faible. A partir des courbes d'avancement, isothermes ou isobares, obtenues pour la réaction de désorption, on peut représenter les courbes traduisant la variation de la vitesse de réaction en fonction de la

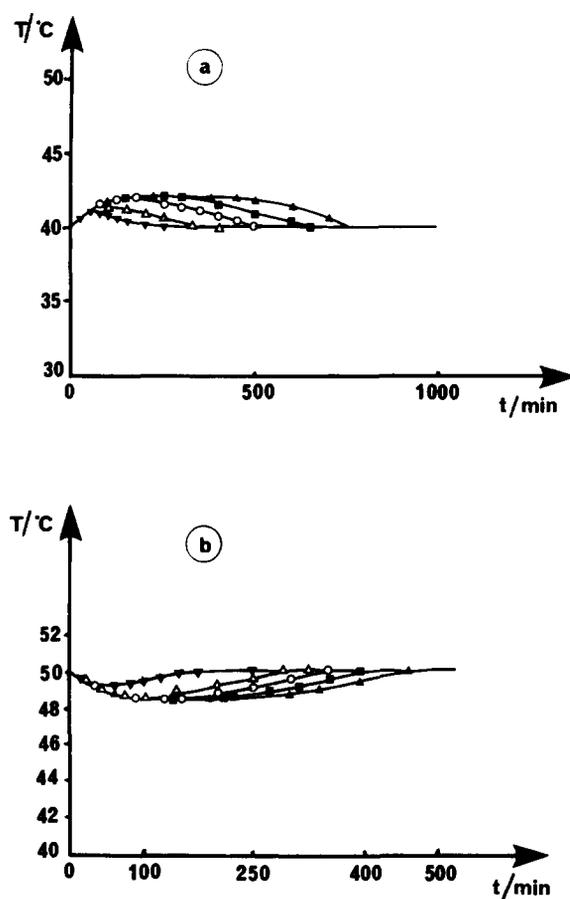


Fig. 4. Evolution de la température réponse (T_r) en fonction du temps, pour différentes valeurs de la masse d'échantillon: (a) Réaction d'adsorption $T_c = 313 \text{ K}$; $P_c = 5,6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$; $\theta = 0,481$ ∇ - $m = 2 \text{ g}$; Δ - $m = 5 \text{ g}$; \circ - $m = 8 \text{ g}$; \blacksquare - $m = 12 \text{ g}$; \blacktriangle - $m = 16 \text{ g}$. (b) Réaction de désorption: $T_c = 323 \text{ K}$; $P = 7,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ ∇ - $m = 4 \text{ g}$; Δ - $m = 8 \text{ g}$; \circ - $m = 12 \text{ g}$; \blacksquare - $m = 16 \text{ g}$; \blacktriangledown - $m = 20 \text{ g}$.

pression (figure 5b) pour trois températures contraintes (nous avons également reporté sur ces courbes les valeurs des écarts ΔT observés). On constate que pour une température T_c donnée, l'augmentation de la pression à partir des faibles valeurs, entraîne une diminution rapide de la vitesse de réaction; celle-ci devient constante dans un domaine dont l'étendue en pression augmente avec la température. De toute évidence, la vitesse devra s'annuler à la pression d'équilibre $P_c(T)$ du système adsorbat-vapeur d'eau à la température considérée (courbes pointillées figure 5b); à titre de com-

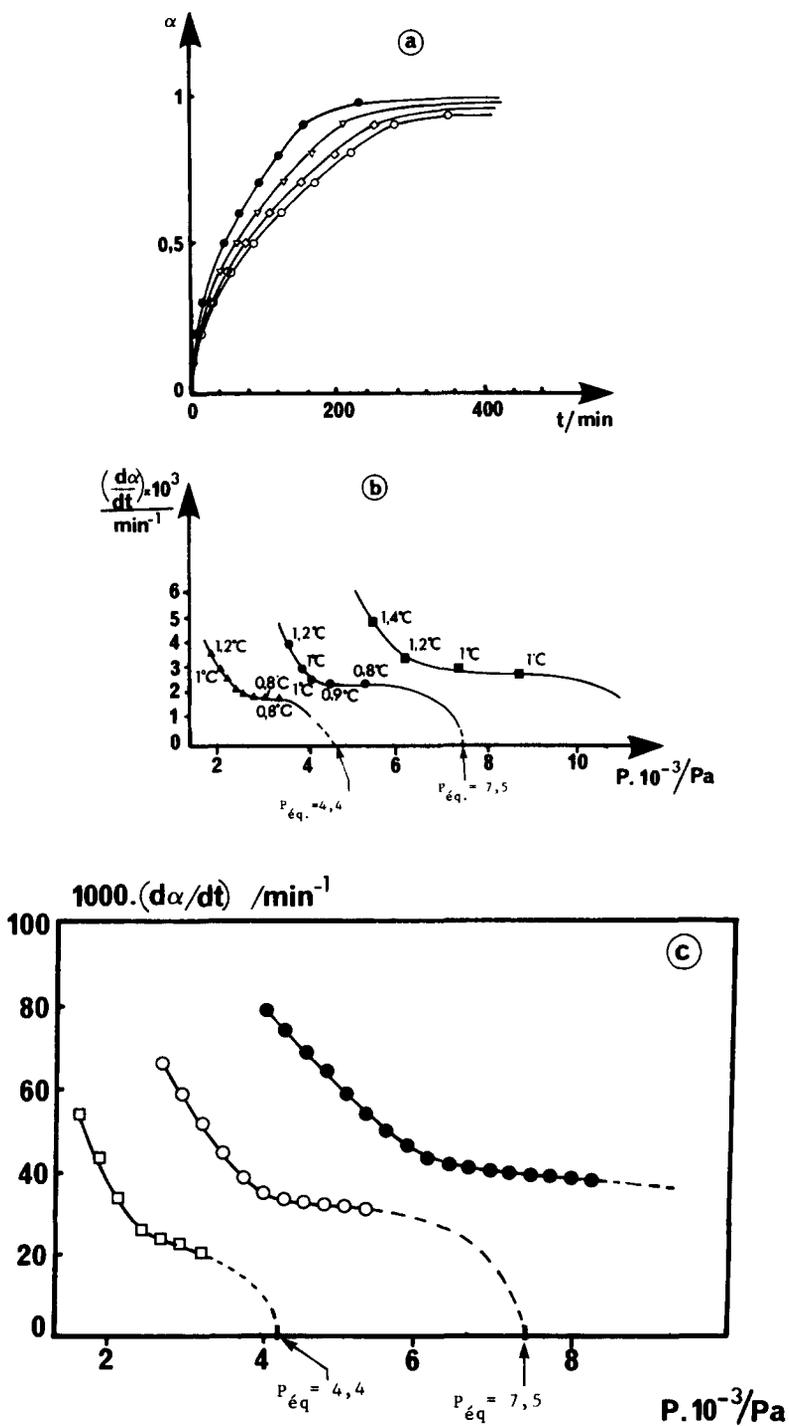


Fig. 5. (a) Courbes d'avancement de la réaction de désorption ($m = 6$ g). \circ , $T = 40^\circ\text{C}$; \diamond , $T = 43^\circ\text{C}$; ∇ , $T = 47^\circ\text{C}$; \bullet , $T = 50^\circ\text{C}$; $P = 5378,7$ Pa.; $\theta_i = 0,53$. (b) Courbes de variation de la vitesse de désorption avec la pression P_c ($m_0 = 6$ g). \blacktriangle , $T = 30^\circ\text{C}$; \bullet , $T = 40^\circ\text{C}$; \blacksquare , $T = 50^\circ\text{C}$ (c) Courbes de variation de la vitesse de désorption avec la pression P_c ($m_0 = 30$ mg.). \square , $T = 30^\circ\text{C}$; \circ , $T = 40^\circ\text{C}$; \bullet , $T = 50^\circ\text{C}$.

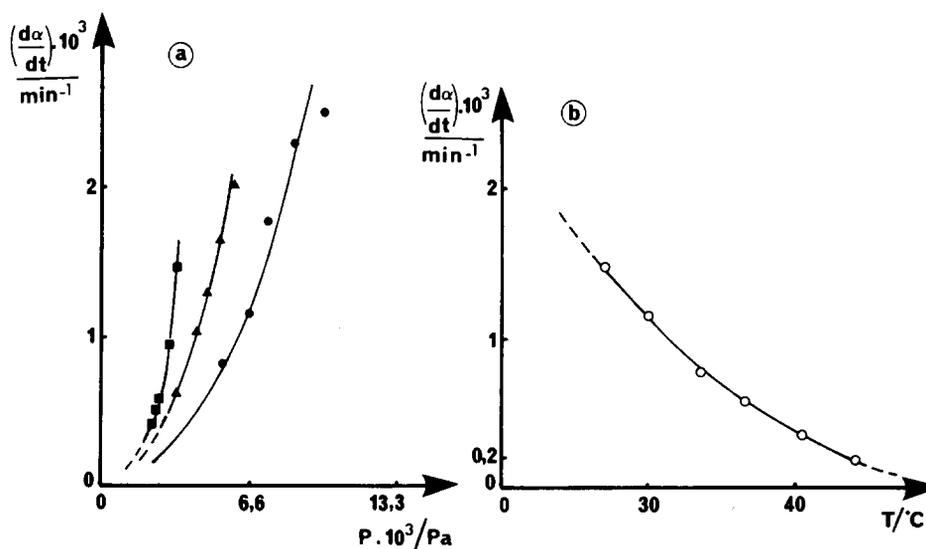


Fig. 6. (a) Courbes de variation de la vitesse d'adsorption avec la pression contrainte P_c ($m_0 = 6$ g). ■, $T = 30^\circ\text{C}$; ▲, $T = 40^\circ\text{C}$; ●, $T = 50^\circ\text{C}$. (b) Courbes d'évolution de la vitesse d'adsorption avec la température contrainte T_c ($m_0 = 6$ g); $P = 3360,9$ Pa.

paraison nous rappelons figure 5c les résultats obtenus pour une masse d'échantillon de 30 mg.

A partir des courbes de vitesse $d\alpha/dt$ déduites des courbes expérimentales $\alpha = f(t)$, on constate que les vitesses d'adsorption (Figures 6a et b) en fonction de la pression ou de la température varient de manière monotone et sont fortement dépendantes de la pression et de la température; les évolutions de vitesse constatées expérimentalement avec la pression et la température sont celles qui étaient attendues: en effet si la pression augmente (Figure 6a) ou si la température diminue (Figure 6b), on s'approche de la courbe de saturation.

3.3. Effet du nombre de cycles adsorption-désorption sur le vieillissement de l'échantillon

Les figures 7a et b représentent l'évolution de la vitesse de réaction d'adsorption et de désorption en fonction du nombre de cycles (adsorption-désorption) pour un temps de stockage t_s séparant les deux réactions: nous constatons que dans le domaine des masses étudiées, les cinétiques d'adsorption et de désorption ne sont pas influencées par le nombre de cycles même pour le premier cycle, contrairement à ce qui a été précédemment observé pour la réac-

tion d'adsorption (2) lors de l'utilisation de masses faibles d'échantillon.

4. Discussion et conclusion

Les articles précédents relatifs aux réactions adsorption-désorption effectuées sur des masses faibles de polymère superabsorbant ont montré l'influence de l'effet thermique local développé par la réaction exo- ou endothermique sur la cinétique elle-même. En particulier, dans le cas de l'adsorption, où les effets exothermiques constatés expérimentalement peuvent devenir importants lorsque la masse de l'échantillon augmente ($30 \leq m_0 \text{ mg} \leq 300$; $1,5 \leq \Delta T^\circ\text{C} \leq 8,5$ (Ref. [3], Figure 2), cet effet de rétroaction entre température locale et cinétique, sans qu'il conduise à une modification du mécanisme réactionnel, se manifeste sur la forme des courbes isocinétiques dans le diagramme de contraintes (P_c , T_c) (Ref. [3], Figure 4), ainsi que sur les courbes représentant l'évolution de la vitesse avec la température (Ref. [3], Figure 5a); les courbes représentant l'évolution de la vitesse d'adsorption en fonction de la pression contrainte, à température constante, montrent par contre l'évolution attendue (croissante avec la pression).

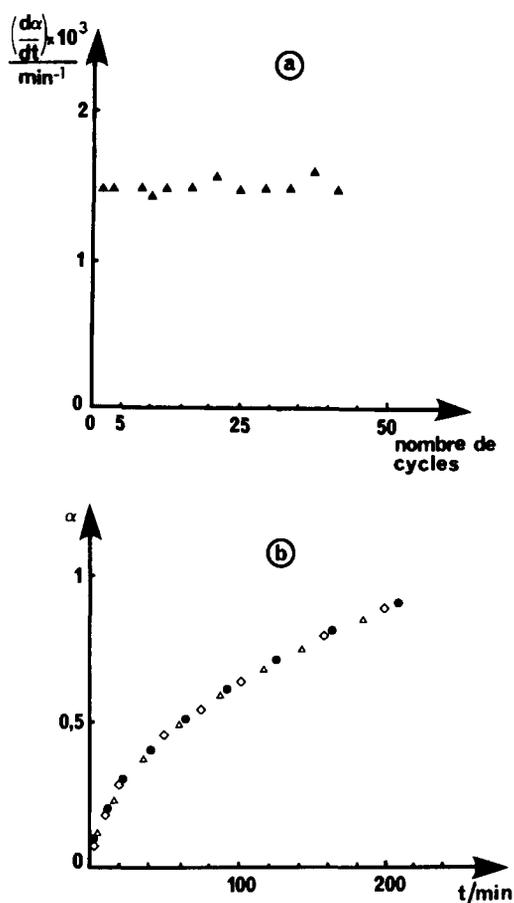


Fig. 7. (a) Evolution de la vitesse d'adsorption en fonction du nombre de cycles. $T = 30^{\circ}\text{C}$; $P = 3360,86 \text{ Pa}$; $m_0 = 6\text{g}$; $t_s = 14\text{h}$. (b) Courbes d'avancement de la désorption. $T = 40^{\circ}\text{C}$, $P = 3564,97 \text{ Pa}$; $\theta_i = 0,50$; $\theta_f = 0,07$ Δ , 1er cycle; \diamond , 2ème cycle; \bullet , 60ème cycle.

Pour le cas abordé dans cet article, de l'emploi de masses plus élevées de polymère, de tels effets de rétroaction ne peuvent être attendus dans la mesure où les effets thermiques locaux gardent une amplitude réduite (Figures 3 à 5), avec de surcroît une variation faible dans le domaine des masses explorées ($2 \leq m_0 \text{ g} \leq 20$; $0,8 \leq \Delta T^{\circ}\text{C} \leq 2$). Dans ces conditions, où l'effet capacitif lié à la masse de produit et au tube laboratoire utilisé (Figure 1) est suffisant pour écrêter la valeur de l'écart ΔT , les conditions locales de température T_r s'identifient (au degré près) aux conditions imposées T_c et l'incidence des effets thermiques n'est plus décelable.

4.1. Mécanismes cinétiques

Comme l'indique le tableau 1, les résultats obtenus dans ce travail montrent que le système réactionnel passe, de manière logique, d'un régime de type pseudo-premier ordre (réaction homogène et uniforme des molécules d'eau sur le polymère) pour les très faibles masses à un mécanisme de diffusion pour des masses élevées.

Dans le cas de l'adsorption, la comparaison des courbes d'avancement expérimentales en coordonnées réduites ($\alpha = f(t/t_{0,5})$) (Figure 8a) avec les courbes déduites des modèles de SCHARP [8] permet de conclure que les courbes obtenues sont affines pour tout taux d'avancement et que la réaction d'adsorption de l'eau vapeur sur le polymère est contrôlée par un processus de diffusion monodimensionnelle dans le lit de poudre; nous avons pu constater que la cinétique de réaction croît rapidement et de manière monotone, soit par augmentation de la pression de vapeur d'eau (T_c constante) (Figure 6a), soit par diminution de la température du solide (P_c constante) (figure 6b). On note donc ici

Tableau 1

Mécanismes réactionnels contrôlant les réactions d'adsorption et de désorption en relation avec la masse du polymère.

	Adsorption (phénomène limitant)	Désorption (phénomène limitant)
Faibles masses	Courbes d'avancement affines régime pseudo-premier ordre	Courbes d'avancement affines régime pseudo-premier ordre
Fortes masses	Courbes d'avancement affines diffusion monodimensionnelle	Courbes d'avancement affines diffusion tridimensionnelle

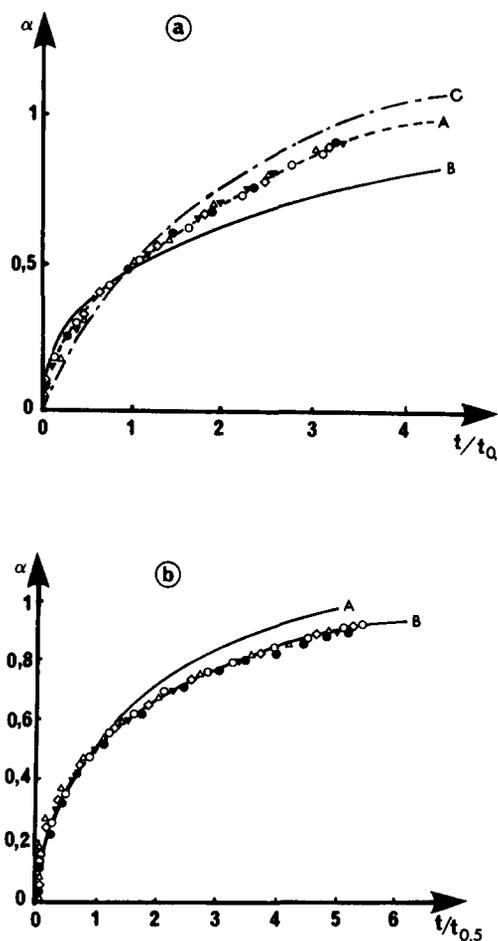


Fig. 8. (a) Courbes d'adsorption en coordonnées réduites. ●, $T = 30^{\circ}\text{C}$; ◇, $T = 32^{\circ}\text{C}$; ▼, $T = 33,5^{\circ}\text{C}$; Δ, $T = 36,5^{\circ}\text{C}$; ○, $T = 40^{\circ}\text{C}$. (b) Courbes de désorption en coordonnées réduites. ●, $P = 5941,1\text{ Pa}$; ▼, $P = 5319,2\text{ Pa}$; ◇, $P = 4754,6\text{ Pa}$; Δ, $P = 4242,8\text{ Pa}$; ○, $P = 3360,9\text{ Pa}$.

des résultats différents de ceux qui sont obtenus pour des masses faibles d'échantillon, d'une part sur l'évolution des caractéristiques cinétiques en raison de l'absence d'effets thermiques locaux lors de l'emploi de masses suffisamment élevées de produit (3), d'autre part sur la nature du mécanisme de réaction.

Pour la réaction de désorption (Figure 8b), la même comparaison permet de conclure que la désorption est contrôlée par un phénomène de diffusion tridimensionnelle; cette diffusion peut s'effectuer entre les chaînes polymériques (intragranulaire) constituant le grain de polymère lorsque

la diffusion de l'eau à travers le lit de poudre est rapide; dans le cas contraire, elle peut être de nature intergranulaire; ce résultat est également opposé à celui qui est obtenu pour de faibles masses d'échantillon pour lesquels un processus réactionnel type pseudo-premier ordre, a été déterminé (2).

Nous avons, par ailleurs, constaté que l'augmentation de la pression à température constante entraîne une évolution particulière non monotone de la vitesse de réaction (Figure 5b), comme cela est observé également pour les masses plus faibles (Figure 5c).

4.2. Effet de la masse

Le mécanisme réactionnel limitant la réaction d'adsorption n'est pas modifié par la masse du solide; la réaction reste toujours gouvernée par un processus de diffusion. Les conséquences de l'augmentation de la masse sur la cinétique d'adsorption peuvent être reliées à la variation de la morphologie de l'échantillon de polymère: en effet, l'augmentation de la masse s'accompagne d'un accroissement, à surface constante, de la compacité et de la hauteur du lit de poudre; les conséquences de ces modifications sont multiples:

- l'existence du régime cinétique observé de diffusion monodimensionnelle peut s'expliquer par la géométrie du lit de poudre et par l'avancement d'un front de diffusion parallèlement à l'interface solide-gaz, le processus d'adsorption sur les grains étant plus rapide que la diffusion (intergranulaire) de la vapeur au travers du lit.

- l'augmentation de la masse et consécutivement de l'épaisseur du lit de poudre entraîne une diminution de la vitesse de réaction, conformément à l'allure des courbes d'avancement (Figures 2 et 5a) qui présentent par ailleurs une première partie identique, indépendamment de la valeur de la masse ou de la valeur d'un autre paramètre d'action.

- l'étude de l'effet du nombre de cycles sur la cinétique d'adsorption a montré que celle-ci n'est pas affectée même après un nombre de cycles important, contrairement aux faibles masses où la vitesse du premier cycle est nettement inférieure à celle des cycles suivants; Il a été montré dans ce dernier cas (1), que la différence entre le premier et

les cycles suivants provient d'un phénomène intragranulaire lié à l'écartement des chaînes du polymère lors de la première adsorption. Pour les masses élevées, la vitesse du premier cycle reste la même que celle des suivants, dans la mesure où la cinétique est régulée par un phénomène de diffusion volumique plus lent que le phénomène intragranulaire même pour le premier cycle. Une diminution sensible de la masse (largement inférieure au gramme) est nécessaire pour que réapparaisse l'effet prépondérant d'un processus réactionnel localisé au niveau du grain.

En ce qui concerne la réaction de désorption, l'étape limitante déterminée précédemment à masse de solide constante est une diffusion tridimensionnelle intra- ou intergranulaire. Lorsque la masse augmente, la vitesse de réaction diminue (Figure 3b) pour les mêmes raisons que celles permettant d'expliquer l'évolution de la vitesse d'adsorption avec la masse à savoir le changement de morphologie du lit réactif; ceci tend à montrer que la diffusion est intergranulaire, le phénomène de diffusion et de désorption au niveau du grain restant plus rapide que celui se produisant en volume. On ne constate pas d'effet de réactions répétées adsorption-désorption sur la cinétique et le mécanisme de désorption, que ce soit pour les faibles masses [3] ou pour les masses élevées. En effet, si le phénomène de désorption de l'eau vapeur au niveau du grain reste identique, il en est de même pour le phénomène global observé au niveau du lit.

4.3. Effet de la pression

Pour la désorption, les courbes de la figure 5b peuvent être schématisées Figure 9 et divisées en trois domaines différents:

- Le premier domaine (a) où la vitesse de réaction augmente lorsque la pression diminue à partir de la pression d'équilibre; dans ce domaine, la vitesse de réaction croît linéairement avec l'écart à l'équilibre. L'évolution de la vitesse, en fonction de la pression, devrait suivre la même variation (ligne pointillée) tant que l'effet de l'écart à l'équilibre n'est pas masqué par un autre processus;
- Le domaine (b), où l'on note une nette réduction de la vitesse par rapport au régime linéaire précédent. Ici le phénomène diffusif signalé ci-dessus l'emporte sur l'effet de l'écart à l'équilibre;
- Le dernier domaine (c) où on devrait observer la même évolution de la vitesse avec la pression que dans le domaine (b), mais où l'on observe un changement du régime de diffusion qui peut être dû, soit au passage d'un régime de diffusion intragranulaire (domaine b) à un régime intergranulaire (domaine c), soit plutôt à une modification du mode d'écoulement (régime laminaire à régime de diffusion de Knudsen, par exemple), comme cela a été précédemment signalé lors de déshydratations effectuées sous basses pressions (9–11).

La figure 10 résume l'ensemble des résultats et représente les évolutions, à température constante,

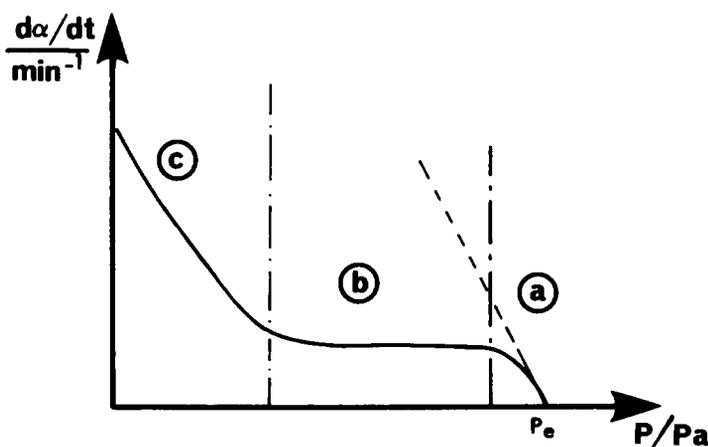


Fig. 9. Représentation schématique de variation de la vitesse de désorption en fonction de la pression.

de la vitesse de réaction de désorption:

- d'une part avec la masse-plan $(V, m)_{T,p}$
- d'autre part avec la pression-plan $(V, P)_{T,m}$;

on observe une modification continue de la forme des courbes-intersections de la nappe gauche $V=f(P, m)_{T,c}$ dans l'espace à trois dimensions par les plans $m = \text{Constante}$ et on retrouve l'allure des lois d'évolution $V=f(P)_{T,m}$ précédemment décrites; dans le domaine des masses supérieures à environ 2 g. (partie renforcée du diagramme), pour lesquels les écarts ΔT observés restent faibles (1–2°C), les

processus de diffusion de matière sont les processus régulateurs de la désorption; comme indiqué ci-dessus, leur existence peut à elle seule justifier les évolutions observées:

- d'une part, pour les lois $V=f(m)_{T,p}$ -on pourra comparer les courbes a_{1-3} aux courbes des figures 3b.
- d'autre part, pour les lois $V=f(P)_{T,m}$ -les courbes b_{2-5} , peuvent être comparées aux courbes de la figure 5b.

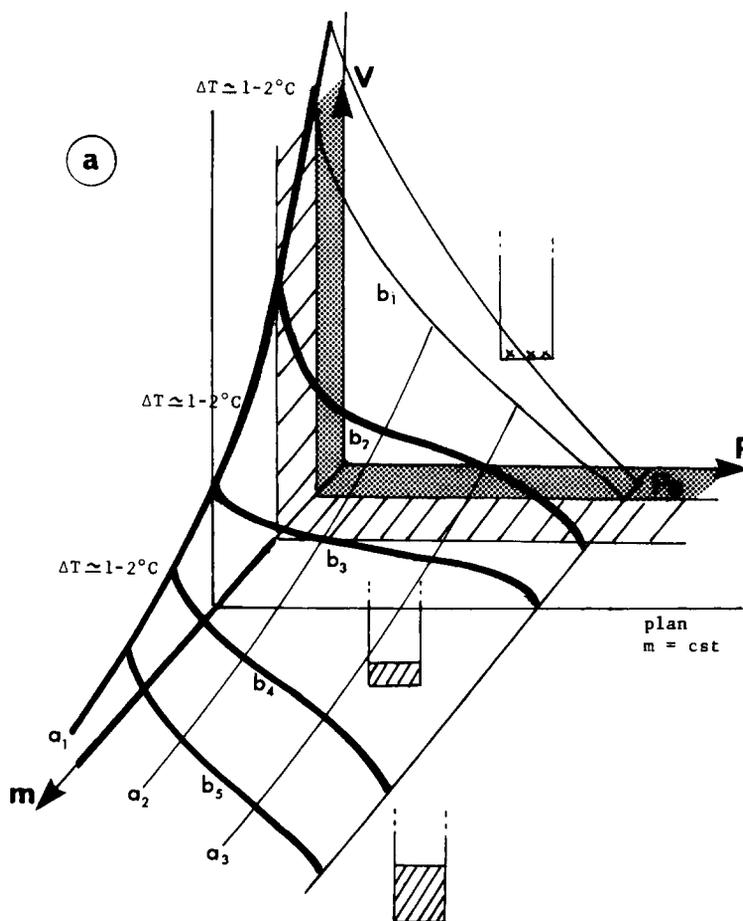


Fig. 10. Réaction de désorption: (a) Représentation schématique des réponses du système dans le diagramme (V, P, m) ; cas de masses élevées de polymère et d'utilisation d'un réacteur de forte capacité thermique. (b) Représentation schématique des réponses du système dans le diagramme (V, P, m) ; cas de masses faibles de polymère et d'utilisation d'un porte-échantillon de faible capacité thermique (Thermogravimétrie — Réf. 1–3).

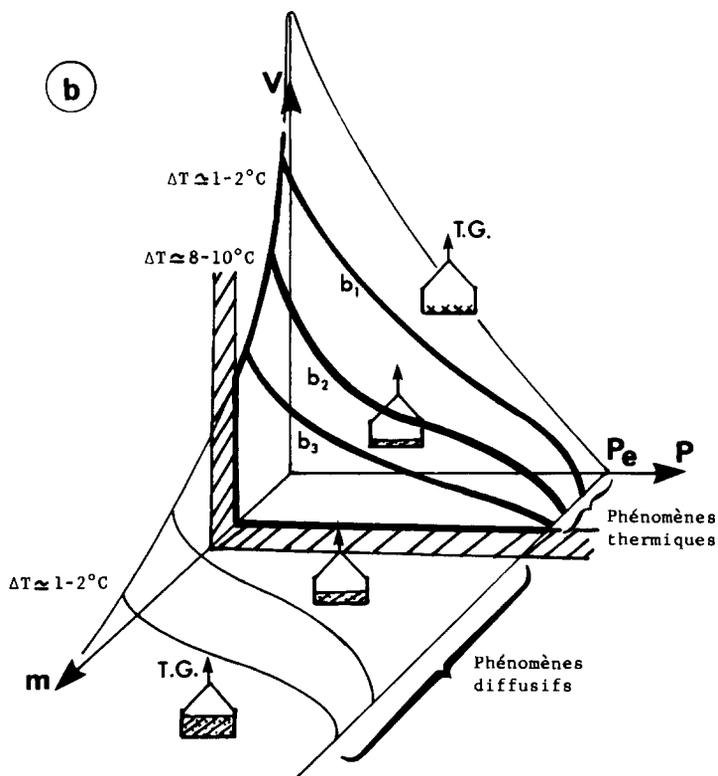


Fig. 10. (b)

Si la valeur de la masse décroît sensiblement (domaine des masses faibles non accessible par le montage décrit figure 1, figure 10a, partie grisée) les valeurs des écarts ΔT (en raison de l'effet capacitif du tube laboratoire et de la répartition étalée du produit sur la surface du tube) devraient rester du même ordre de grandeur et les phénomènes de diffusion intergranulaire de matière cesseront — logiquement — d'être régulateurs (éventuellement remplacés par un régime de pseudo-premier ordre — Ref. [2]); en conséquence les courbes $V = f(P)_{T,m}$ devraient prendre l'allure monotone croissante attendue (courbe b_1 hypothétique, figure 10a) lorsque la pression décroît, conformément à l'obtention d'un régime chimique pur. Entre ces deux régimes extrêmes (partie hachurée), existera certainement un domaine de masse correspondant à un régime mixte où les deux processus chimiques et diffusifs concourront simultanément à la vitesse de désorption.

L'ensemble de ces résultats et des conclusions qui

en découlent pourraient paraître en contradiction avec ceux qui ont été précédemment décrits (2,3) et rappelés (Figure 5c) concernant l'emploi de masses faibles de polymère; il convient de mentionner que ceux-ci ont été recueillis en utilisant un système expérimental différent constitué d'un ensemble thermogravimétrique utilisant une nacelle porte-échantillon de très faible capacité thermique: dans ce cas (figure 10b), les effets thermiques locaux peuvent, dans un domaine particulier de masses ni trop faibles, ni trop élevées (Figure 2 Ref. [3]- partie renforcée de la figure 10b), prendre le relais et jouer un rôle identique aux phénomènes diffusifs (courbe b_{1-3} Figure 10b). Sur cette figure, la zone hachurée correspondrait alors à la coexistence des effets thermiques locaux et des processus de diffusion de matière, ces derniers devenant ensuite prépondérants pour les masses plus importantes; pour des masses très faibles d'échantillons, on retrouverait le régime chimique pur.

Acknowledgments

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

Bibliographie

- [1] M. Bakass, A. Mokhlisse et M. Lallemant, *Thermochim. Acta*, 204 (1992) 205.
- [2] M. Bakass, A. Mokhlisse et M. Lallemant, *Thermochim. Acta*, 206 (1992) 309.
- [3] M. Bakass, A. Mokhlisse, M. Lallemant et M. Ben Chanaa, *Thermochim. Acta*, 223 (1993) 271.
- [4] S.J. Candau, A. Peters et F. Schosseler, *Polym. Comm.*, 25 (1985) 220.
- [5] T. Tanaka et D. Filmore, *J. Chem. Phys.*, 70 (1978) 1214.
- [6] S.J. Candau, J. Bastide et M. Delsanti, *Adv. Polym. Sci.*, 44 (1982) 27.
- [7] J. Rika et T. Tanaka, *Macromolécules*, 17 (1984) 2916.
- [8] J.M. Scharp, G.W. Brindley, B. Narahari et A. Char, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 379.
- [9] S. Maurin et P. Neveu, 4th Mediterranean Congress on Chemical Engineering, Barcelone (Espagne), 1987, 523.
- [10] P. Neveu, S. Maurin et B. Spinner, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Lavoisier éd., 1, 1987, n°4, 32.
- [11] P. Neveu et B. Spinner, *J. Chem. Phys.*, 87 (1990) 1375.