Université de Neuchâtel
Faculté des Sciences

# ETUDES DE MODIFICATIONS DE SURFACE DE POLYMERES HALOGENES

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

CLAUDE JEANNERET
ingénieur chimiste diplômé
de l'Université de Neuchâtel

pour l'obtention du grade de
Docteur ès sciences

Institut de Chimie
de l'Université
de Neuchâtel

Mars 1973

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Etudes de modifications de surfaces de polymères halogénés

de M. Claude Jeanneret

---

UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs

F. Stoeckli, P.G. Hall (Exeter), E. Kovats (Lausanne) et H. Stauffer

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 26 septembre 1973

Le doyen :

A. Jacot-Guillarmod

A MA FEMME,

A MON FILS,

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS,

En témoignage de mon affection et de ma reconnaissance.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Recherche des Fabriques de Tabac Réunies S.A. à Serrières et au laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de Neuchâtel sous la direction de Monsieur le Professeur H.F.Stoeckli, auquel je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour l'aide qu'il m'a toujours apportée dans ce domaine qui lui tient particulièrement à coeur et pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu porter sur cette thèse.

J'aimerais remercier aussi les Fabriques de Tabac Réunies S.A. et, en particulier, Monsieur le Docteur M.Häusermann, Directeur, pour les locaux et appareils qui ont été mis à ma disposition et pour la liberté et l'aide financière qui m'ont été accordées.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur H.P.Stauffer qui m'a proposé de faire une thèse dans ce domaine passionnant qu'est la chimie des surfaces.

Que Monsieur le Docteur P.G.Hall veuille bien accepter mes remerciements pour l'accueil qui m'a été réservé lors de mon voyage à Exeter durant lequel j'ai eu mes premiers contacts avec la méthode B.E.T., et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer au Jury de cette thèse.

Enfin, qu'il me soit permis de remercier tous ceux qui m'ont apporté leur concours moral ou matériel, et je pense en premier lieu à Monsieur F.Sollberger grâce auquel j'ai toujours gardé un étroit contact avec l'Université, et à Monsieur A.Perret qui m'a apporté, durant son travail de diplôme, certains éléments nécessaires à la compréhension du phénomène étudié.

# TABLE DES MATIERES


INTRODUCTION 1

PARTIE THEORIQUE 3
- Théorie B.E.T. 3
- Chaleur d'adsorption 5
- Adsorption par chromatographie gaz-solide 6
- Calcul des isothermes à partir des chromatogrammes 8

PARTIE EXPERIMENTALE 10
- Mesures chromatographiques 10
  - Appareillage 10
  - Mise au point de la méthode 10
  - Choix des conditions 12
- Mesures statiques 15

RESULTATS ET DISCUSSIONS 17

I. CHLORURE DE POLYVINYLE 17
- Propriétés 17
- Adsorbats 17
- Essais chromatographiques 18
- Influence de la température 18
- Mesure de la surface spécifique par B.E.T. 23
- Mesure de la densité du PVC dans l'azote gazeux 24
- Adsorption du $SO_2$ par B.E.T. 26
- Discussion sur l'influence de la température 27
- Pénétration de l'adsorbat dans le polymère 31
  - Cas du néopentane 32
  - Cas des "chaleurs d'adsorption" positives 35
- Influence du débit du gaz porteur sur les isothermes d'adsorption obtenues par chromatographie 37
- Influence de la température sur différents types de PVC 39
- Attaque du PVC par un de ses solvants 40

II. FLUORURE DE POLYVINYLIDENE (KYNAR) 42
Propriétés 42
Adsorption d'azote sur le KYNAR par B.E.T. 42
Adsorption de méthanol sur le KYNAR 43
Adsorption du néopentane 45
Adsorption du $SO_2$ 47

CONCLUSIONS 50

BIBLIOGRAPHIE 52

# INTRODUCTION

Ce travail entre dans le cadre du programme de recherche de Monsieur le Professeur H.F.Stoeckli qui a déjà étudié certains aspects de l'adsorption sur la surface de polymères organiques halogénés(1) (2). Le but du présent travail est d'étudier l'adsorption de quelques adsorbats sur la surface de polymères halogénés, et en particulier sur la surface du chlorure de polyvinyle (PVC). Nous étudierons plus spécialement l'influence de certains traitements que subira le polymère, sur son comportement vis-à-vis des adsorbats. Cette étude a été entreprise principalement à l'aide de la chromatographie gaz-solide et confirmée par des essais complémentaires effectués par la méthode B.E.T..

Avant d'entrer dans le sujet proprement dit, il peut être utile de définir quelques termes courants:

Lorsque deux phases sont en contact, il y a une région, à leur interface, où la composition est différente de celle du reste de chaque phase. L'augmentation de concentration d'une substance à l'interface comparée avec la concentration de l'ensemble de cette substance est connue sous le nom d'adsorption. A la surface d'un solide, des substances peuvent être adsorbées à partir d'une phase gazeuse (ou d'une phase liquide). Le solide est appelé adsorbant et le gaz (ou le liquide), autant dans l'état adsorbé que dans l'état gazeux (ou liquide) est appelé adsorbat. Lorsque des molécules adsorbées sont libérées de la surface et retournent dans la phase gazeuse (ou liquide), on parle alors de désorption. Si les molécules d'adsorbat ne restent pas à la surface de l'adsorbant (cette surface comprenant non seulement la surface externe, mais

aussi la surface interne formée par les parois des pores), mais pénètrent dans la structure du solide, il y a alors absorption. Dans certains cas, comme nous le verrons, on peut rencontrer, en même temps, adsorption et absorption.

L'adsorption sur une substance solide peut avoir lieu lorsque l'adsorbat et l'adsorbant sont mis en présence l'un de l'autre dans une enceinte close, c'est-à-dire dans des conditions statiques, c'est le cas de la méthode B.E.T.. Elle peut aussi avoir lieu lorsque l'adsorbat et l'adsorbant se déplacent l'un par rapport à l'autre, donc dans des conditions dynamiques (cas de la chromatographie gaz-solide).

Pour une étude détaillée des différents aspects de l'adsorption, nous renvoyons le lecteur à des ouvrages qui traitent ce sujet de façon plus complète, car nous nous bornerons ici, à ne citer que les références concernant les méthodes utilisées dans le cadre de ce travail. Parmi ces ouvrages, il convient de citer ceux de Brunauer(3), Hill(4), Young & Crowell(5), Gregg & Sing(6), Flood(7) et Smisek & Cerny(8).

# PARTIE THEORIQUE.

## THEORIE B.E.T.

Supposons une enceinte close, maintenue à température constante et contenant une quantité connue d'adsorbant. Si l'on introduit dans cette enceinte une quantité connue d'un adsorbat, sous forme de gaz ou de vapeur, les molécules de gaz sont adsorbées à la surface. Cela conduit à une diminution de la pression du gaz jusqu'à l'obtention d'une pression d'équilibre p pour laquelle le nombre de molécules s'adsorbant sur la surface est égal au nombre de molécules retournant de l'état adsorbé à l'état gazeux. Ainsi, à chaque pression d'équilibre p correspondra une certaine quantité adsorbée $n_{ads}$. La représentation graphique de la fonction

$$n_{ads} = f(p)_T \qquad (1)$$

s'appelle isotherme d'adsorption.

La première théorie décrivant des isothermes d'adsorption fut avancée en 1918 par Langmuir, qui a supposé que l'adsorption était limitée par la formation d'une couche monomoléculaire. Environ vingt ans plus tard, Brunauer, Emmett & Teller sont arrivés à la conclusion que l'adsorption de gaz et de vapeur n'était pas limitée à la monocouche, mais que des couches multimoléculaires pouvaient être formées. Cette conception les a conduits à généraliser la théorie de Langmuir, et à développer une équation applicable aux isothermes d'adsorption. Cette théorie a rencontré un tel succès qu'elle est couramment désignée par les initiales de ses auteurs: théorie B.E.T.

Les isothermes d'adsorption ont été classées en cinq types principaux par Brunauer et al.(9). Ces isothermes idéalisées représentent l'adsorption à partir des basses pressions jusqu'à la pression de saturation de l'adsorbat $p_o$.

Le type I représente l'adsorption du type Langmuir, ne conduisant qu'à une couche monomoléculaire. Les types II et III représentent l'adsorption, d'abord monomoléculaire, puis multimoléculaire. Les types IV et V représentent l'adsorption en couche mono-, puis multimoléculaire avec condensation capillaire dans des pores. Cette classification couvre la grande majorité des isothermes que l'on rencontre dans la littérature; cependant, il faut signaler d'autres types d'isothermes, par exemple, l'isotherme à marches (10) et le type d'isothermes mentionné par Pierce & Smith (11).

La grande majorité des isothermes que l'on rencontre pour l'adsorption physique sont du type II, correspondant à la théorie de Brunauer, Emmett & Teller.

La théorie B.E.T. (12)(13) conduit à l'équation dite du B.E.T.,

$$\frac{p}{n_a (p_o - p)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} (p/p_o) \qquad (2)$$

où $p$ est la pression d'équilibre de l'adsorbat,

$p_o$ est sa pression de saturation,

$n_a$ est la quantité adsorbée à l'équilibre (en $mole \cdot g^{-1}$)

$n_m$ est le nombre de moles nécessaire pour recouvrir la surface disponible sur un gramme d'adsorbant par une couche monomoléculaire statistique.

En reportant $\frac{p}{n_a (p_o - p)}$ en fonction de $p/p_o$, on obtient, si $c > 1$, une droite de pente $\frac{c - 1}{n_m c}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{n_m c}$, d'où on tire les valeurs de c et de $n_m$. Il n'existe pas d'isotherme d'adsorption pour laquelle c est une constante de $p = 0$ jusqu'à $p = p_o$. Par contre, c est généralement constant dans le domaine de $p/p_o$ compris entre 0.05 et 0.35 (ce qui correspond à un taux de recouvrement $\theta$ compris entre 0.5 et 1.5). On peut ainsi évaluer la surface spécifique de l'adsorbant,

donnée par:

$$S = A_m \cdot N_A \cdot n_m \qquad (3)$$

où $S$ est la surface spécifique de l'adsorbant ($m^2/g$),

$A_m$ est la surface qu'occupe une molécule d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant ($m^2$/molécule),

$N_A$ le nombre d'Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$ molécules/mole).

Pour déterminer la surface spécifique d'un solide par cette méthode, il est nécessaire de connaître la surface spécifique de la molécule de l'adsorbat utilisé. Le gaz utilisé comme standard est l'azote pour lequel la valeur généralement admise est $A_m$ = 16.2 Å$^2$ ($16.2 \cdot 10^{-20}$ $m^2$) vers 77°K. Emmett & Brunauer (15) ont calculé cette valeur en considérant les molécules d'azote comme des sphères, dans un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide (15) (les calculs sont effectués à partir des densités de l'azote liquide et de l'azote solide). Harkins & Jura (16)(17) ont également trouvé par une méthode indépendante une surface d'occupation de 16.2 Å$^2$ pour la molécule d'azote. Rhodin (18) a confirmé cette valeur par des mesures gravimétriques. Les surfaces d'occupation de nombreuses molécules adsorbées sur différents solides peuvent être trouvées dans le travail de McClellan & Harnsberger (19).

CHALEUR D'ADSORPTION.

La chaleur d'adsorption est une des caractèristiques essentielles de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, puisqu'elle est reliée à l'énergie de la liaison entre les espèces adsorbées et la surface.

Dans les cas favorables, les chaleurs d'adsorption peuvent être déterminées à partir des données de l'équilibre thermodynamique (isothermes d'adsorption à deux températures voisines)

au moyen d'une formule analogue à la relation de Clausius-Clapeyron:

$$(\partial \ln p/\partial T)_\theta = - Q_{st}/RT^2 \qquad (4)$$

qui, par intégration, donne:

$$\ln (p_2/p_1)_\theta = (Q_{st}/R)(1/T_2 - 1/T_1) \qquad (5)$$

où p est la pression d'équilibre mesurée sur l'isotherme d'adsorption pour un recouvrement $\theta$,

$Q_{st}$ est la chaleur d'adsorption isostérique,

R est la constante des gaz

et T est la température absolue à laquelle l'isotherme a été déterminée.

Puisque $p_2 > p_1$ pour $T_2 > T_1$, $Q_{st}$ (obtenue à partir de deux isothermes) est une valeur négative, ce qui est en accord avec le procédé d'adsorption. On se sert fréquement de la quantité positive $q^{st}$ définie par:

$$(\partial \ln p/\partial T)_\theta = q^{st}/RT^2 \qquad (6)$$

Elle correspond en fait à la désorption et doit être comparée à la chaleur de vaporisation.

ADSORPTION PAR LA CHROMATOGRAPHIE GAZ-SOLIDE.

La chromatographie en phase gazeuse est essentiellement utilisée à des fins analytiques, pour lesquelles beaucoup de procédés empiriques ont été développés. Habituellement, un mélange à analyser, gazeux ou vaporisé, est entraîné par le gaz vecteur dans la colonne chromatographique où la séparation s'effectue par distribution sélective des solutés entre la phase mobile (gazeuse) et la phase fixe (solide ou liquide). La détection des fractions est réalisée, le plus souvent par la mesure de la conductibilité thermique différentielle ou par la mesure du courant d'ionisation produit par une flamme. Un amplificateur et un enregistreur permettent de recueillir le signal électrique de sortie. Chaque substance est caractérisée, dans des conditions constantes, par la position

du pic sur le chromatogramme, pic dont la surface est liée à la quantité injectée.

Au lieu d'injecter un mélange, on peut injecter une substance pure dans la colonne chromatographique contenant l'adsorbant à étudier. Cette méthode a été récemment baptisée du nom d'épreuve moléculaire ("Molecular Probe") par Guillet (20).

Amariglio (21) a donné une comparaison entre deux développements théoriques permettant de déterminer les chaleurs d'adsorption à partir de la chromatographie gaz-solide. Le premier de ces développements est dû à Kiselev (22,23) qui conçoit la chromatographie comme un concept macroscopique et thermodynamique, alors que le deuxième, selon Cremer (24), est vu sous un angle microscopique et cinétique. Les deux points de vue conduisent cependant au même résultat.

On determine la chaleur d'adsorption par chromatographie gaz-solide en appliquant l'équation de Clausius-Clapeyron modifiée, sous la forme:

$$\ln V'_R \text{ corr.} = Q/RT + \text{constante} \qquad (7)$$

où $V'_R$ corr. $= (t_R - t_o)\cdot F\cdot j\cdot (T_c/T_o)$ est le volume de rétention réduit et corrigé (23),

$t_R$ et $t_o$ sont les temps de rétention de l'adsorbat et d'un gaz non-adsorbé, resp.,

$T_c$ et $T_o$ sont les températures de la colonne et du débitmètre,

F est le débit du gaz porteur mesuré à $T_o$,

j est le facteur de correction de Martin (33),

et Q est habituellement appelé chaleur isostérique d'adsorption à recouvrement nul (21).

Pour deux températures $T_1$ et $T_2$ voisines ($T_2 > T_1$), on aura:

$$\ln V'_R\text{corr.}_1 - \ln V'_R\text{corr.}_2 = (Q/R)(1/T_1 - 1/T_2) \qquad (8)$$

Habituellement, $V'_R$corr. diminue lorsque T augmente, et Q est une valeur positive. On devrait l'appeler chaleur isostérique de désorption. La pente de la droite obtenue en reportant le logarithme du volume de rétention corrigé en fonction de 1/T est égale à Q/R.

$\Delta H_{ads} = -Q$ est souvent identifié à la chaleur isostérique d'adsorption à recouvrement nul (25).

A la suite des premiers travaux de Cremer (26), la chromatographie gaz-solide est devenue une méthode courante de détermination des chaleurs d'adsorption. Greene et Pust (27), puis de nombreux auteurs (21) appliquèrent cette méthode. Elle est très valable dans le cas où l'on se trouve en présence de concentrations très faibles (recouvrements presque nuls), donc dans le domaine de linéarité de l'isotherme (loi de Henry). Si les pics sont larges, et surtout s'ils sont asymétriques, on doit calculer les isothermes et, à partir de ces isothermes, étudier la variation du logarithme de la pression p en fonction de l'inverse de la température.

CALCUL DES ISOTHERMES A PARTIR DES CHROMATOGRAMMES.

Glueckauf (28) a élaboré une méthode pour le calcul de l'isotherme d'équilibre à partir du profil allongé de la courbe d'élution. Cette méthode suppose réalisées les conditions suivantes de la chromatographie d'équilibre:

a) diffusion instantanée,

b) équilibre d'adsorption instantané dans la colonne.

Glueckauf a vérifié expérimentalement ses prévisions en chromatographie liquide-solide.

A partir de cette méthode, Cremer (26) détermina les isothermes d'adsorption en chromatographie gaz-solide. D'autres auteurs se sont basés sur les travaux de Glueckauf et il convient de citer les travaux importants de Cremer (29,30), de Knözinger (31,32) et de Kiselev (23).

Le développement de cette méthode conduit au résultat suivant, permettant de calculer la quantité adsorbée $n_a$ et la pression correspondante p:

$$n_a = \frac{m_a \cdot S_{ads}}{m \cdot S_{pic}} \qquad (9)$$

calculé sur un pic donné par l'injection d'une masse $m_a$ d'adsorbat.

$n_a$ est la quantité adsorbée (mole/g),

m est la masse d'adsorbant dans la colonne,

$S_{pic}$ est la surface du pic située sous toute la courbe d'élution de l'adsorbat, et

$S_{ads}$ est la surface mesurée sur l'enregistrement depuis le temps t = 0 (gaz non adsorbé) jusqu'au flan diffus du pic pour différentes hauteurs h.

On trouve également que:

$$p = \frac{m_a \cdot q \cdot R \cdot T_o}{S_{pic} \cdot F \cdot j} h \qquad (10)$$

où p est la pression,

q est la vitesse de l'enregistreur,

R est la constante des gaz,

$T_o$ est la température (absolue) du débitmètre,

F est le débit,

j est le facteur de correction de Martin (33), et

h est la hauteur (déflexion de la plume de l'enregistreur).

Il est donc possible de calculer l'isotherme d'adsorption d'après un pic, en choisissant différentes hauteurs h correspondant à différents temps de rétention sur la courbe d'élution.

Divers auteurs (22)(27)(34-37) signalent un accord satisfaisant entre les résultats chromatographiques d'une part, et les résultats statiques d'autre part (volumétriques, gravimétriques et calorimétriques). Kiselev (23)(38) signale cependant que les chaleurs d'adsorption obtenues par chromatographie sont fréquemment de 10 à 20 % plus faibles que celles obtenues par calorimétrie.

# PARTIE EXPERIMENTALE.

## MESURES CHROMATOGRAPHIQUES.

### Appareillage.

Pour la mise au point de la méthode (39), le chromatographe à gaz utilisé fut un Fractomètre PERKIN-ELMER 116E équipé d'un détecteur à conductibilité thermique. Les chromatogrammes furent enregistrés sur un enregistreur SARGENT modèle S.R.. L'adsorbant fut placé dans une colonne en acier inoxydable de 26 cm de longueur et d'environ 6 mm de diamètre (1/4 in.). Un thermocouple fut placé contre la colonne et le tout fut entouré de deux couches de cordon d'amiante.Pour la suite du travail, avec les polymères, un chromatographe plus perfectionné a été utilisé: il s'agit d'un chromatographe à double colonne CARLO ERBA Fractovap Mod. D. Les pics, obtenus par un détecteur à conductibilité thermique, ont été enregistrés sur un appareil W + W Modèle 1011. L'adsorbant fut placé dans des colonnes en verre d'un diamètre intérieur de 4 mm et d'une longueur variant entre 25 et 80 cm selon les cas.

### Mise au point de la méthode.

Pour la mise au point de la méthode, nous avons choisi le système benzène adsorbé sur silicagel fréquemment cité dans la littérature (29-32)(38)(40-42).

Les chaleurs d'adsorption ont été déterminées pour ce système par la méthode des maxima (variation du temps (ou du volume) de rétention en fonction de l'inverse de la température absolue) d'une part, et par l'intermédiaire des isothermes d'autre part. Les résultats obtenus correspondent assez bien

| Méthode(GSC) | T (°C) | Granulométrie ($\mu$m) | $n_a$ (mole/g) | $\Delta H_{ads}$ (kJ/mole) | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|
| Maxima | 134 - 150 | 180 - 250 | - | -45 ± 1 | (43) |
| Maxima | 180 - 205 | 250 - 400 | | -62 | (44) |
| Isothermes | 180 - 205 | 250 - 400 | $5 \cdot 10^{-6}$ | -71 | |
| Maxima | 205 - 235 | 250 - 400 | | -41 | |
| Isothermes | 205 - 235 | 250 - 400 | $5 \cdot 10^{-6}$ | -44 | |
| Maxima | 180 - 215 | 200 - 250 | | -45 ± 2 | ce travail |
| Isothermes | 180 - 215 | 200 - 250 | $1 \cdot 10^{-6}$ | -44 ± 3 | |
| " " | 180 - 215 | 200 - 250 | $3 \cdot 10^{-6}$ | -49 ± 3 | |
| " " | 180 - 215 | 200 - 250 | $5 \cdot 10^{-6}$ | -50 ± 3 | |
| Maxima | - 200 | 300 - 500 | $\sim 10^{-7}$ | -48 | (32) |
| Isothermes | - 200 | 300 - 500 | $3,5 \cdot 10^{-7}$ | -46 | |
| " " | - 200 | 300 - 500 | $5 \cdot 10^{-7}$ | -46 | |
| " " | - 200 | 300 - 500 | $7 \cdot 10^{-7}$ | -50 | |
| Isothermes | 250 - 320 | 300 - 500 | $5 \cdot 10^{-7}$ | -46 à -33 | (31) |
| Maxima | 250 - 400 | 250 - 300 | $53 \cdot 10^{-6}$ | -41 | (40) |
| Isothermes | 300 - 370 | - | $3 \cdot 10^{-6}$ | -36 | (29,30) |
| " " | 300 - 370 | - | $5 \cdot 10^{-6}$ | -34 | |
| " " | 370 - 550 | - | $3 \cdot 10^{-6}$ | -12.6 | |

Tableau No. 1: Quelques valeurs de la chaleur d'adsorption du benzène sur le silicagel par la chromatographie gaz-solide (GSC)

entre eux, et avec ceux publiés dans la littérature (tableau No. 1).

Kiselev (23) relève que les chaleurs d'adsorption mesurées par la méthode des maxima des pics correspondent aux chaleurs d'adsorption à recouvrement nul. Il indique d'autre part que les valeurs obtenues par la méthode des isothermes sont souvent 10 à 20 % supérieures à celles obtenues par les maxima. Les isothermes calculées à partir des mesures chromatographiques font intervenir beaucoup de paramètres. Elles sont entachées d'une erreur assez importante et les chaleurs d'adsorption qui en dérivent sont moins précises. (Cela ne s'applique pas aux isothermes statiques, plus précises).

Il nous semble que les chaleurs d'adsorption obtenues pour le système étudié sont en bon accord avec les valeurs publiées, compte tenu des différences de qualité de l'adsorbant utilisé d'un travail à l'autre.

En complément de la mise au point de la méthode, nous avons mesuré la chaleur d'adsorption de quelques cycloalcanes sur le silicagel. Les résultats ont montré que les chaleurs d'adsorption reportées en fonction du nombre d'atomes de carbone de la molécule se trouvent sur une droite (39) comme trouvé pour les alcanes normaux par Kiselev (38).

Choix des conditions.

Gaz porteur.

Pour toutes les mesures, l'hélium (CARBA) a été choisi comme gaz porteur, car c'est le gaz qui est le moins adsorbé. Les résultats de Arita et al. (45)(46) montrent que la nature du gaz porteur a une influence sur la valeur de la chaleur d'adsorption: les chaleurs d'adsorption obtenues (sur des silicagels, charbons actifs, etc...) en utilisant l'hydrogène comme gaz vecteur sont généralement un peu plus élevées que celles obtenues en utilisant l'hélium pour un même système.

Débit du gaz porteur.

Les polymères utilisés, pulvérisés, présentent une forte résistance au passage du gaz porteur. Des essais effectués avec des débits variables nous ont conduits à choisir un débit de l'ordre de 6 ml/min. (Pour de grands débits, les pics apparaissent rapidement, mais il y a de grandes pertes de charge; des débits faibles conduisent à des pics larges et étalés, qui traînent fortement.) Dans le cas de l'adsorption d'une seule substance, le débit n'a pas d'influence sur les mesures des isothermes (47), comme on le verra plus loin.

Longueur de la colonne.

En principe, la longueur de la colonne n'affecte pas les résultats, mais elle augmente la précision dans le cas idéal. Avec les polymères utilisés, la longueur de la colonne est surtout limitée par la perte de charge créée par l'adsorbant.

Des colonnes de 25 à 80 cm ont été utilisées selon les systèmes choisis.

Quantité injectée.

Kiselev (23) signale que, dans les cas où l'on obtient par chromatographie gaz-solide des pics étroits et symétriques, il est possible d'utiliser la méthode des maxima pour déterminer les chaleurs d'adsorption (on se trouve alors dans des conditions d'équilibre et dans le domaine linéaire de l'isotherme d'adsorption près de l'origine). Si l'on s'éloigne du domaine de linéarité de l'isotherme, les pics ont un front commun et une fin abrupte, ou le contraire. La partie commune détermine la forme de l'isotherme d'adsorption.

Dans notre cas, on se trouve dans une situation intermédiaire (figure No. 1): les pics ne sont pas symétriques, mais ils n'ont ni front, ni queue en commun et les temps de rétention du maximum des pics varient un peu. En calculant la chaleur

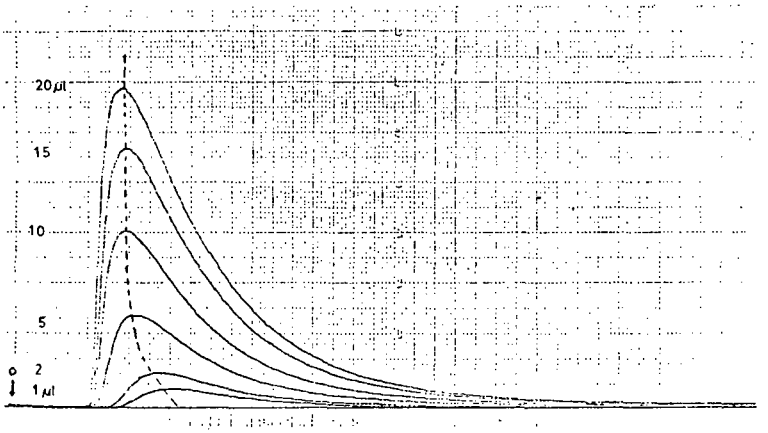


Figure No. 1: Chromatogramme obtenu en injectant différentes quantités de méthanol sur du PVC (Lonza).

d'adsorption à partir des maxima des pics pour différentes quantités injectées, on n'obtient pas des variations importantes. Pour tirer les isothermes d'adsorption de chromatogrammes du type illustré sur la figure No. 1 (sans partie commune), il faudrait utiliser une courbe reliant les maxima des pics. Une telle courbe n'est pas précise, ce qui introduit une erreur sur les isothermes. Pour de telles chromatogrammes, un travail récent (48) suggère que l'expérience n'a pas lieu dans des conditions d'équilibre. Nous ne partageons pas entièrement cette opinion. En effet, il est souvent admis, comme critère d'équilibre, soit que le temps de rétention pour différentes quantités injectées est constant (pics étroits et symétriques), soit que les pics présentent une partie commune. Il nous semble que nos chromatogrammes se situent entre ces deux cas.

Les chromatogrammes de la figure No. 1 présentent un "tailing" important pouvant provenir de facteurs supplémentaires, tels que la dimension et l'inhomogénéité des particules d'adsorbant ou encore la pénétration de l'adsorbat dans l'adsorbant (absorption, beaucoup plus lente (49)(50)). Il est difficile de séparer les différents effets les uns des autres puisqu'ils sont liés à la nature même de l'adsorbant. Il serait possible d'atténuer l'effet pouvant provenir de la grandeur des particules en dissolvant le polymère, et en le déposant sous forme d'une mince couche sur des particules plus grandes (par exemple, sur des billes de verre). On risque cependant de modifier l'adsorbant et d'obtenir une image incorrecte de sa surface. Comme le but de notre travail est l'étude des modifications que peut subir l'adsorbant, nous avons choisi d'utiliser les polymères tel quels, en injectant le plus souvent une quantité constante (1 µl) d'adsorbat et en mesurant les chaleurs d'adsorption par la méthode des maxima.

MESURES STATIQUES.

A côté des mesures dynamiques, des mesures statiques d'adsorption ont également été effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique B.E.T. (2) schématisé sur la figure No. 2.

Principe de la mesure.

L'adsorbant à étudier contenu dans l'éprouvette S est dégazé à température ambiante sous un vide de $10^{-4}$-$10^{-5}$torr environ. Après dégazage, l'échantillon est plongé dans un bain à température constante B, pour la détermination de l'isotherme. Une quantité connue de gaz est introduite dans S. Lorsque l'équilibre est atteint, à la pression p, il est possible de

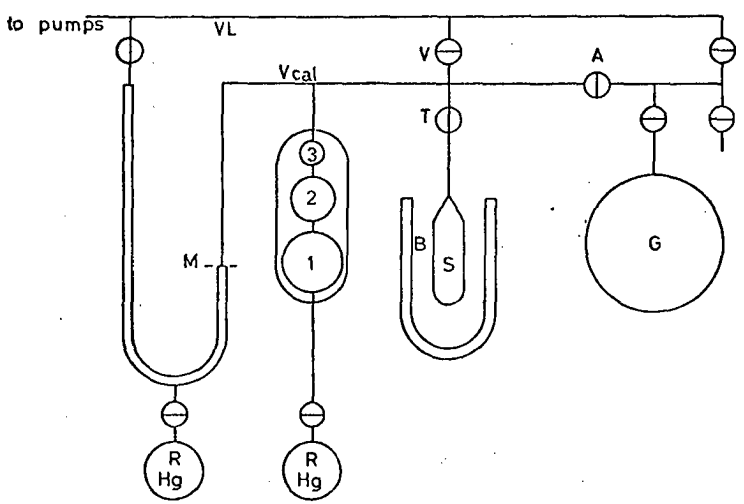


Figure No. 2: Schéma de l'appareil volumétrique B.E.T.

calculer la quantité adsorbée, par un calcul volumétrique sur la phase gazeuse. L'opération est répétée par additions successives de quantités connues de gaz. Pour chaque équilibre (i), on obtient un couple de valeurs $n_{a\ i}$ et $p_{\ i}$ permettant d'obtenir l'isotherme d'adsorption

$$n_a = f(p)_T$$

# RESULTATS ET DISCUSSIONS.

## I. CHLORURE DE POLYVINYLE ( PVC ). $(-CH_2-CHCl-)_n$

Presque toutes les expériences ont été effectuées sur du PVC type G, non-stabilisé fourni par la maison LONZA A.G.. Des essais avec d'autres types de PVC seront signalés dans chaque cas particulier.

### PROPRIETES.

Le PVC est un thermoplastique. L'influence de la température est faible jusqu'à 313°K; au-dessus, sa solidité diminue. Il est thermiquement instable et se détruit au-dessus de 373°K en libérant de l'acide chlorhydrique, puis il se carbonise. Insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques (méthanol, acétone, sulfure de carbone, acétate d'éthyle), il est quelque peu soluble dans la méthyl-éthyl-cétone et dans la phorone, et soluble dans le tétrahydrofuranne, le dioxane, la diméthylformamide et quelques autres composés.

### ADSORBATS.

Comme adsorbat, nous avons utilisé du méthanol (p.a.>99%) fourni par la maison SIEGFRIED. L'éther (p.a.>99.5%) et le tétrahydrofuranne (p.a.>99%) proviennent de MERCK et le dioxide de soufre (puriss.>99.97%), le néopentane (purum >99%), le chlorure d'éthyle (purum >98%) et le tétrachlorure de carbone (qualité pour la spectroscopie UV) proviennent de la maison FLUKA A.G. Les adsorbats ont été utilisés tel quels.

ESSAIS CHROMATOGRAPHIQUES.

Dès les premiers essais faits par chromatographie, nous avons été frappés par le manque de reproductibilité des résultats obtenus. Comme la température n'avait pas été variée systématiquement, et comme, quelques adsorbats utilisés (éther, tétrahydrofuranne) étaient susceptibles d'attaquer le polymère, nous avons étudié les effets de chacune de ces causes. Nous avons commencé par étudier l'effet de la température, car il a été rapidement remarqué que, après chauffage du PVC vers environ 355°K durant une nuit, les résultats devenaient beaucoup plus reproductibles et qu'ils étaient différents de ceux obtenus avant le chauffage à cette température.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

En variant systématiquement la température, depuis la température la plus basse du domaine choisi (∿ 320°K) jusqu'à environ 355°K (ce que nous appellerons la montée de température), puis, en diminuant la température jusqu'à la température la plus basse du domaine (descente de température), nous avons mis en évidence le fait que la température modifie les propriétés de surface du PVC. La chaleur d'adsorption obtenue durant la montée de température est plus grande que celle obtenue après le chauffage à 355°K, lors de la descente de température dans les mêmes conditions expérimentales. Dans quelques cas, la chaleur, résultant de la pente de la droite $\log V'_{R\,corr.} = f(1/T)$, a donné une valeur positive. En d'autres termes, cela se traduisait par le fait que l'adsorbat était d'autant plus retenu que la température était élevée, ce qui est contraire au phénomène d'adsorption (ce phénomène sera revu plus loin).

Les figures No. 3 et 4 montrent les droites obtenues lors de la montée et lors de la descente de température pour le méthanol (MeOH) et pour le tétrahydrofuranne (THF) sur du PVC.

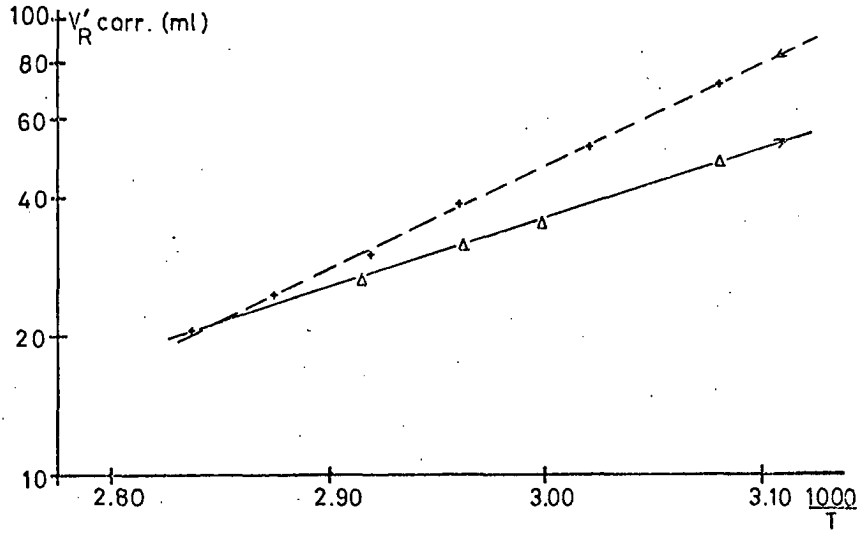


Figure No. 3: Logarithme du volume de rétention en fonction de l'inverse de la température pour le méthanol sur PVC (LONZA). (+ montée de température, Δ descente de température).

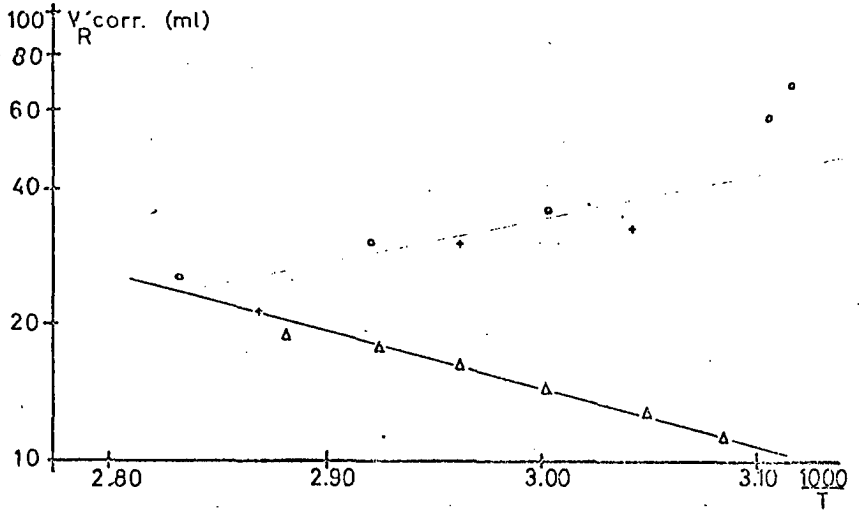


Figure No. 4: Logarithme du volume de rétention en fonction de l'inverse de la température pour le tétrahydrofuranne sur PVC (LONZA). (+,o montée de température, Δ descente de température).

Nous remarquons nettement les changements de pente après passage vers 355°K. Un effet similaire a été observé pour presque tous les adsorbats étudiés. Le tableau No. 2 donne les valeurs des chaleurs dérivées des pentes de la droite log $V'_R$corr. en fonction de l'inverse de la température pour quelques adsorbats.

| Adsorbats | Domaine de température | Montée de temp. $\Delta H_{ads}$ (kJ/mole) | Descente de T $\Delta H_{ads}$ (kJ/mole) |
|---|---|---|---|
| MeOH | ∿ 320 à 355°K | - 43 ± 1 | - 28.5 ± 0.8 |
| $Et_2O$ | ∿ 320 à 355°K | - 33 ± 4 | + 18 ± 3 |
| $SO_2$ | ∿ 320 à 355°K | - 41.8 ± 0.8 | - 25.5 ± 0.8 |
| THF | ∿ 320 à 355°K | - 31 ± 5 | + 24 ± 1 |
| Néopentane | 273 à 293°K | - 27.6 ± 0.4 | - 26.9 ± 0.4 |

Tableau No. 2: Chaleurs d'adsorption de quelques adsorbats sur du PVC (LONZA).

Essais de détermination de la température de modification.

En variant progressivement la température supérieure lors des montées de température, les droites de la figure No.5 ont été obtenues pour les cycles avec l'éther. Elles montrent que la transformation du PVC vierge n'a pas lieu à une température déterminée. Il s'agit d'une transformation progressive, mais complète vers 355°K (région de $T_g$). Si l'on dépasse cette température, on observe une modification dans la courbe log $V'_R$corr. en fonction de $\frac{1}{T}$, montrée sur la figure No. 6. Finalement, le PVC commence à se décomposer.

Dans le cas d'un PVC préalablement chauffé à 355°K, la montée et le descente de température coincident, comme le montre la figure No. 7. Les chaleurs d'adsorption sont, par conséquent, identiques.

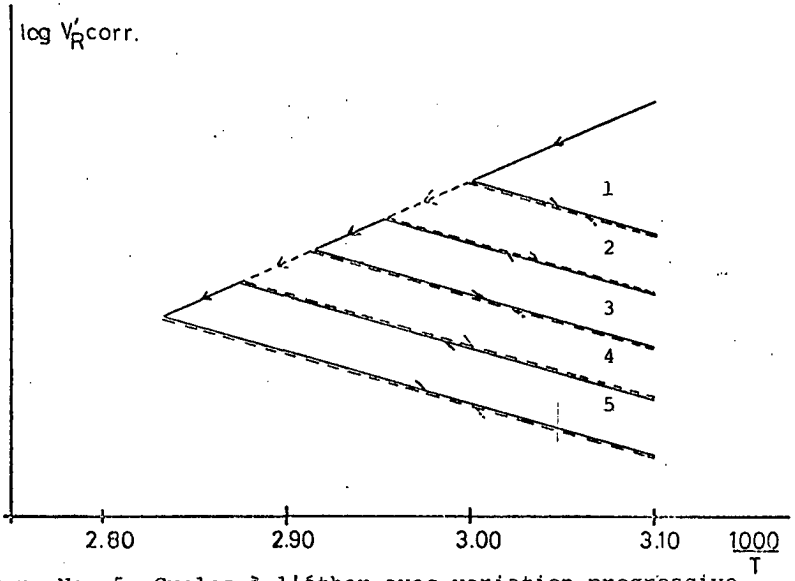


Figure No. 5: Cycles à l'éther avec variation progressive de la température supérieure.

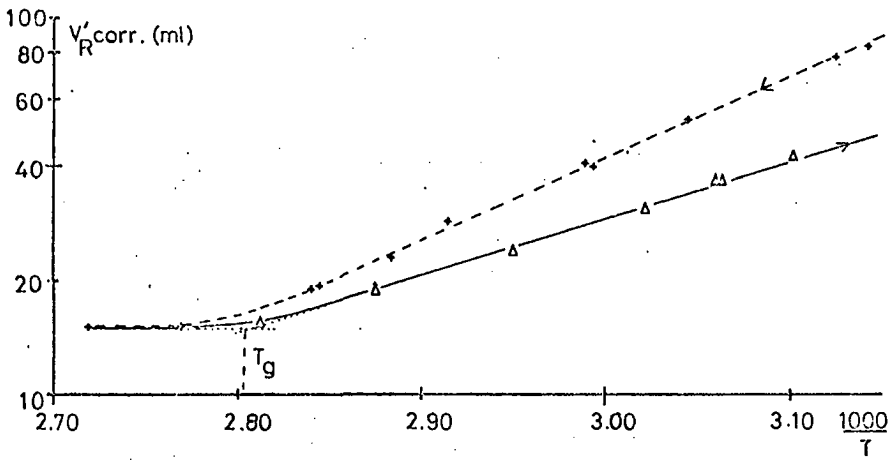


Figure No. 6: Logarithme du volume de rétention en fonction de l'inverse de la température jusqu'à environ 370°K. (MeOH sur PVC). (+ montée de température, Δ descente de température)

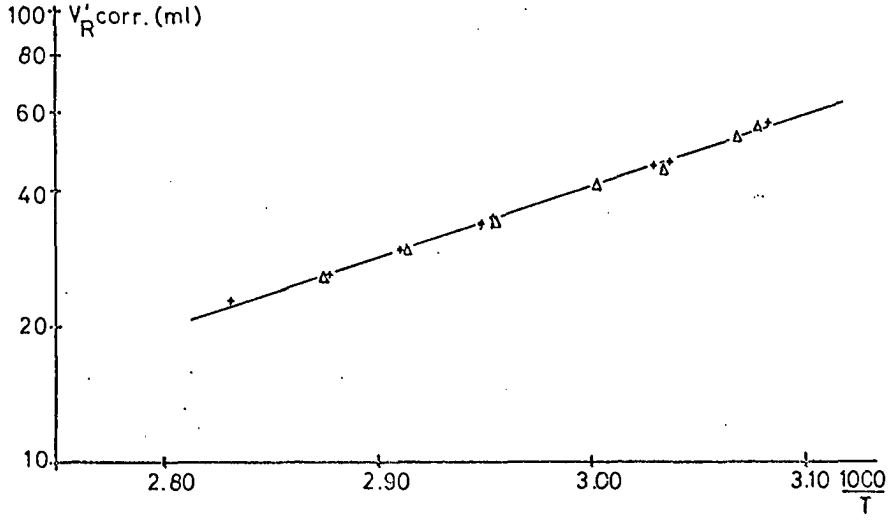


Figure No. 7: Logarithme du volume de rétention en fonction de l'inverse de la température pour le méthanol sur du PVC chauffé.

| Adsorbant | Montée de tempér. $\Delta H_{ads}$ (kJ/mole) | Descente de tempér. $\Delta H_{ads}$ (kJ/mole) |
|---|---|---|
| PVC vierge | - 42.7 ± 1.2 | - 28.5 ± 0.8 |
| PVC refroidi à 77°K | - 41.4 ± 0.8 | - 30.1 ± 0.4 |
| PVC chauffé à 333°K | - 39.7 ± 0.9 | - 29.1 ± 0.8 |
| PVC chauffé à 353°K | - 30.1 ± 0.5 | - 30.1 ± 0.6 |
| PVC chauffé à 368°K | | - 28.9 ± 1.0 |

Tableau No. 3: Chaleur d'adsorption du méthanol sur du PVC soumis à différents traitements thermiques.

Le tableau No. 3 résume les résultats obtenus sur du PVC vierge et sur des PVC traités thermiquement, en utilisant, comme adsorbat, le méthanol entre 320 et 355°K. Nous remarquons, dans ce tableau, que le fait de chauffer le PVC conduit à une diminution de la chaleur d'adsorption, la diminution étant d'autant plus sensible que la température du traitement thermique est plus élevée. Après atteinte de 355°K environ, la valeur de la chaleur d'adsorption est toujours la même. Une moyenne de 17

séries de mesures de la chaleur d'adsorption après chauffage conduit à la valeur moyenne de - 29.4 ± 0.8 kJ/mole. A 337.9°K ($T_{éb}$ normale), $\Delta H_{liq}$ = - 35.3 kJ/mole (51). La chaleur d'adsorption est légèrement plus faible, après chauffage, que la chaleur de condensation. La valeur légèrement inférieure pour $\Delta H_{ads}$ à faible recouvrement, peut être attribuée à l'absence de liaisons hydrogène, comme dans le cas de l'adsorption sur le graphite (52).

MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR B.E.T..

La surface spécifique du PVC vierge a été déterminée par la méthode B.E.T. par l'adsorption d'azote à 77°K (Figure No. 8).

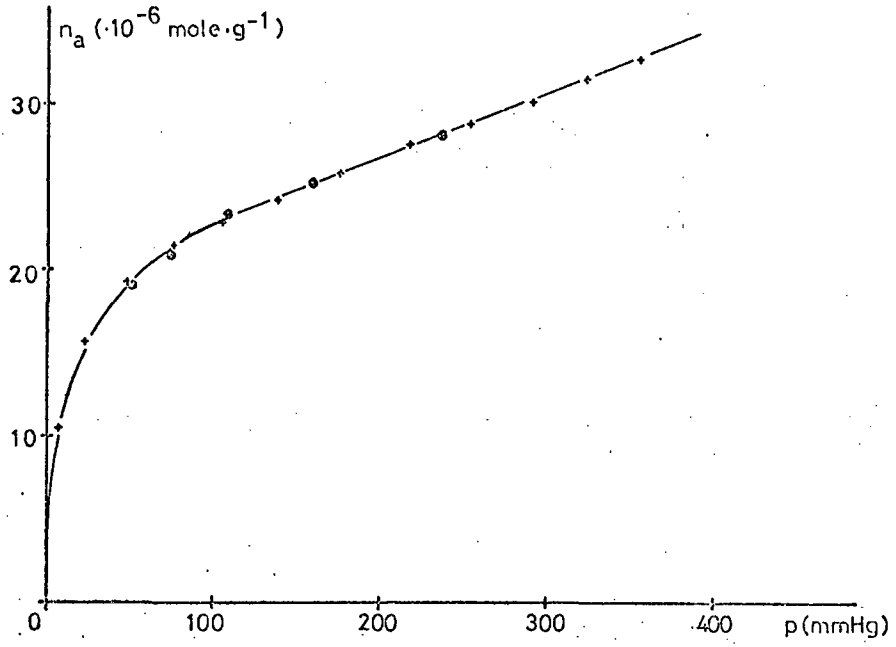


Figure No. 8: Isotherme d'adsorption de l'azote sur du PVC vierge à 77°K obtenue par B.E.T. (+ adsorption, • désorption)

La figure No. 9 montre la transformée B.E.T. de cette isotherme dont on tire $n_m$ (cf p. 5), et par conséquent la surface spécifique de l'adsorbant. On obtient S = 2.05 $m^2/g$ pour le PVC vierge et 1.80 $m^2/g$ pour le PVC chauffé. La figure No. 10 montre les isothermes obtenues sur les deux types de PVC. On remarque un très net changement de la surface entre les deux échantillons.

MESURE DE LA DENSITE DU PVC DANS L'AZOTE GAZEUX.

Les densités du PVC vierge et du PVC chauffé ont été mesurées à la température ambiante dans l'azote gazeux, dans

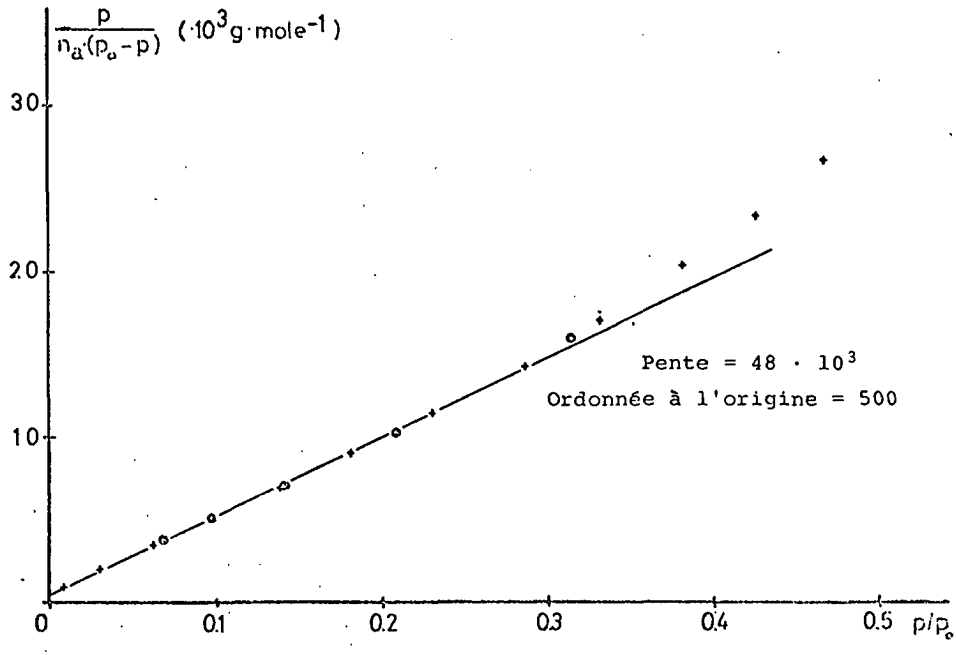


Figure No. 9: Transformée B.E.T. de l'isotherme de la figure No. 8. (+ adsorption, • désorption)

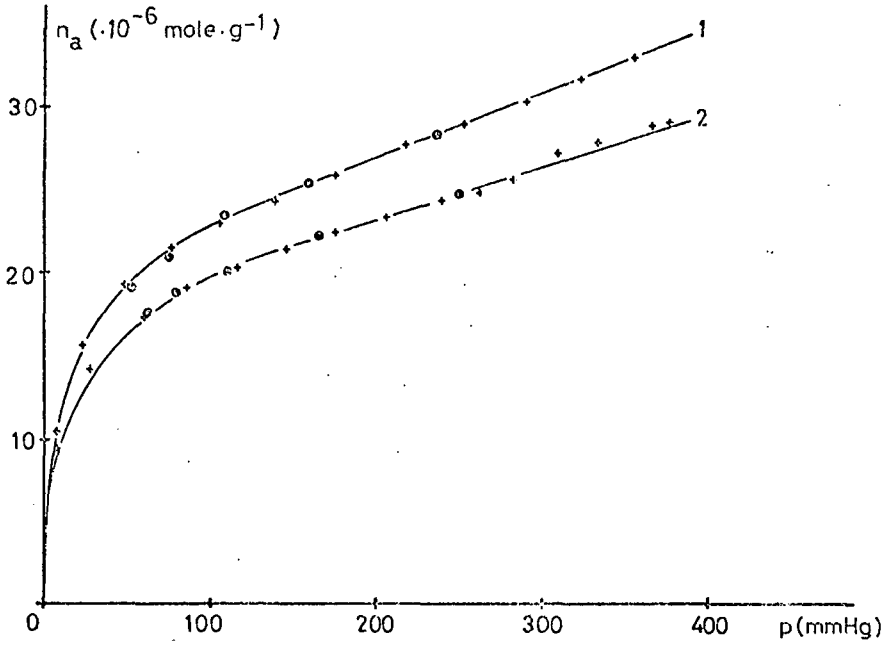


Figure No. 10: Isothermes d'adsorption par B.E.T.. $N_2$ sur PVC vierge (courbe 1) et sur PVC chauffé (courbe 2) mesurées à 77°K. (+ adsorption, ● désorption)

l'appareil volumétrique B.E.T.. Les résultats sont montrés dans le tableau No. 4.

| | Surface ($m^2/g$) | Densité ($g/cm^3$) |
|---|---|---|
| PVC vierge | 2.05 | 1.46 ± 0.01 |
| PVC chauffé | 1.80 | 1.40 ± 0.02 |

Tableau No. 4: Surface spécifique et densité (azote) des PVC vierge et chauffé.

ADSORPTION DU $SO_2$ PAR B.E.T..

L'adsorption du $SO_2$ par la méthode statique du B.E.T. a révélé une forte pénétration dans le polymère, avec hystérésis, comme le montre la figure No. 11. Le chauffage du PVC conduit à une diminution de cet effet.

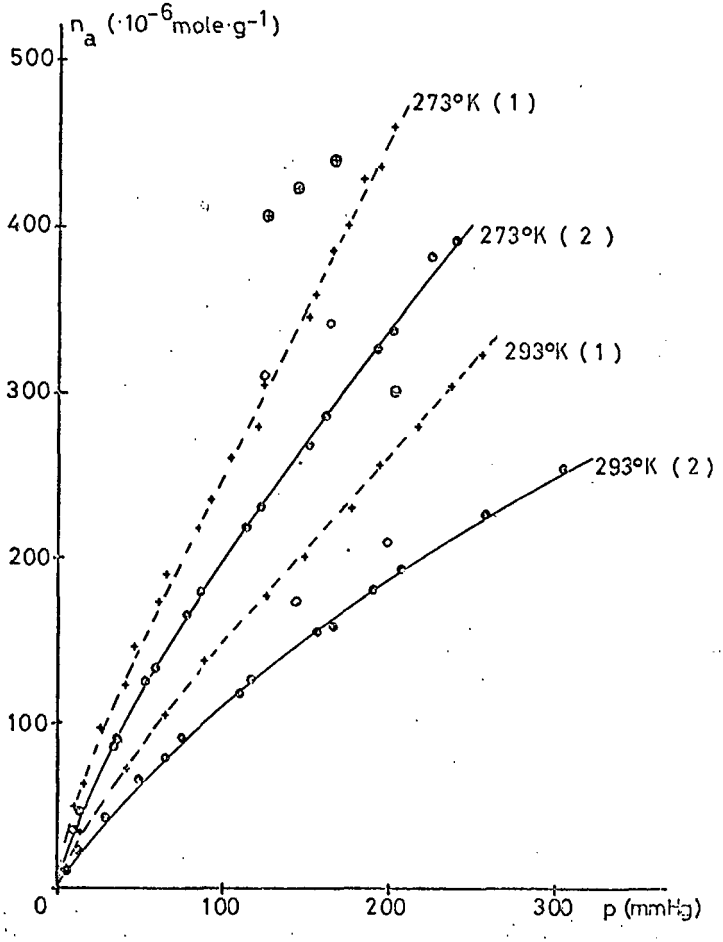


Figure No. 11: Isothermes d'adsorption du $SO_2$ sur PVC vierge (courbes 1) et sur PVC chauffé (courbes 2) à 273 et 293°K par BET. (+ et • adsorption, ⊕ et o désorption)

Discussion sur l'influence de la température.

Les irrégularités observées sur le PVC par chromatographie sont dues à une transition qui a lieu dans le domaine de température de nos expériences (320 - 365°K). Récemment, Serpinet (53-55) a observé que le temps de rétention d'un adsorbat montre une variation irrégulière au point de fusion de la phase stationnaire liquide lui servant d'adsorbant. Nous nous trouvons vraisemblablement en présence d'une modification du même type.

Le PVC original, synthétisé au voisinage de la température ambiante, est probablement métastable. Le chauffage vers 355°K durant un temps suffisamment long et sous atmosphère inerte, conduit à la formation d'un produit plus stable. Cette température correspond au domaine dans lequel on observe la transition vitreuse ($T_g$). Dans le cas du PVC, la transition vitreuse n'est pas définie aussi bien que la fusion ou l'ébullition. La littérature donne des valeurs de $T_g$ comprises entre 348 et 360°K (56-69), la majorité oscillant autour de 354°K (62-66).

Czubryt (70) a constaté une discontinuité dans la variation du logarithme du volume de rétention, due à la température de transition vitreuse sur le Porapak S (polymère poreux utilisé en chromatographie) et il propose d'utiliser la chromatographie gaz-solide pour déterminer $T_g$. Lors de mesures de $T_g$ faites sur différents polymères, Guillet et al. (20)(56)(71) n'ont pas trouvé de changement des propriétés de rétention après passage par la température de transition vitreuse. Leurs polymères ont été préalablement chauffé au four sous vide et il est possible que leurs produits aient été modifiés, avant les mesures, par ce traitement. Ces auteurs estiment $T_g$ par la courbure qui apparaît dans ce domaine sur le graphe obtenu en reportant log $V'_R$corr. en fonction de 1/T. Dans notre cas (figure No. 6) cela correspondrait à $T_g \approx 356$°K pour le PVC.

Il semble donc que le passage à $T_g$ provoque une modification de la structure du polymère, ce qui se traduit par différents effets que nous allons discuter, ainsi que par une diminution de la surface.

Il semble que le PVC type G fourni a été fabriqué à basse température (325°K ou moins). Lors de la formation du polymère, les chaînes qui le constituent se placent probablement dans des positions énergétiquement instables et elles sont soumises à des tensions importantes. Les contraintes existant entre ces macromolécules (viscosité, par exemple) sont telles que les molécules n'ont pas assez d'énergie pour prendre une position plus stable. On peut penser que les chaînes sont enchevêtrées et qu'elles laissent entre elles des trous permettant à certaines molécules de se faufiler à l'intérieur de la structure du solide. Par le chauffage, on donne de l'énergie à ces molécules et celles qui sont soumises à moins de contraintes (ou des parties de molécules seulement, quelques liaisons (64)) prennent une position plus stable, même déjà avant d'atteindre $T_g$.

Cette hypothèse explique les observations faites sur les figures No. 4 et 5 par exemple. En effet, sur la figure No. 4, on remarque que la linéarité est mauvaise lors de la montée de température. Les cercles ont été mesurés après environ trois heures de stabilisation seulement, alors que les croix proviennent de mesures faites après environ 14 heures de stabilisation. Sur la figure No. 5, on voit que, lorsque le PVC n'a jamais subi la température qu'il vient d'atteindre, il se modifie partiellement pour prendre une nouvelle configuration qui sera stable pour toutes les températures inférieures à celle atteinte. Au fur et à mesure que la température augmente, une plus grande partie des molécules se réarrange jusqu'à $T_g$ où toutes les molécules peuvent, si on leur en laisse le temps, se réarranger afin de prendre des positions dans lesquelles les contraintes seront plus faibles. A cause de la structure atactique du PVC, il ne sera pas possible

d'obtenir une structure compacte; d'ailleurs, des observations faites aux rayons X montrent que le PVC utilisé est amorphe et aucune différence significative n'a été remarquée entre le PVC vierge et le PVC chauffé (72):

Tout se passe comme si le PVC, en se restructurant devenait beaucoup plus homogène. Les mesures de surface spécifique et de densité (tableau No. 4) permettent de penser que le PVC vierge contient des trous (ou des failles) qui, par passage à $T_g$, se ferment partiellement en laissant des cavités internes. L'existence de telles cavités est suggérée par la diminution de la densité du PVC après le chauffage. Il est d'ailleurs possible d'estimer, à partir des densités, le volume des pores qui ont été fermés lors du passage à $T_g$. Ce même volume peut être estimé en extrapolant les isothermes d'adsorption du $SO_2$ sur le PVC jusqu'à la pression de saturation $p_o$. En effet, à $p/p_o = 1$, les pores seront remplis par du $SO_2$ liquide et la différence entre les quantités condensées avant et après chauffage, correspondra au volume de liquide se trouvant dans les pores qui, par suite du chauffage, auront été rendu inaccessibles au $SO_2$. Les résultats des deux déterminations sont en bon accord qualitatif et indiquent que ce volume est d'environ 0.03 $cm^3/g$.

Il est clair que l'azote, contrairement au $SO_2$, n'est pas absorbé dans le polymère, puisque la courbe de désorption coincide avec la courbe d'adsorption à 77°K (figure No. 8). A cette température, les chaînes du polymère se contractent et probablement, la structure du polymère se ferme, empêchant le passage des molécules d'azote à l'intérieur du solide.

Les isothermes de l'azote sur le PVC ont été mesurées par B.E.T. à deux températures (77.6 et 86.3°K)(72) avant et après chauffage à 355°K et les chaleurs d'adsorption ont été calculées en fonction du recouvrement (72). Les chaleurs d'adsorption, à recouvrement moyen, sont identiques, pour les deux échantillons

et supérieures à la chaleur de condensation qui vaut, à 83°K, -5.35 kJ/mole (73). Il ne semble donc pas que l'état énergétique de la surface ait été modifié pour ce domaine de recouvrement. (Les expériences avec le méthanol par contre révèlent des modifications à faible recouvrement, comme indiqué plus haut).

Dans le cas du $SO_2$, si l'équilibre était réversible, la chaleur d'adsorption serait pratiquement constante et égale à la chaleur de condensation (-24 à -25 kJ/mole)(72) avant et après passage à $T_g$. Mais la chaleur d'adsorption trouvée par chromatographie gaz-solide avant le traitement thermique est nettement plus importante que celle trouvée après chauffage (figure No.12). La chaleur dérivée des mesures des volumes de rétention (si l'on suppose l'équilibre réalisé) correspond à la chaleur isostérique à recouvrement nul et donne:

$\Delta H_{ads}$ ($SO_2$) = -(41.8 ± 0.8)kJ/mole (avant chauffage)

$\Delta H_{ads}$ ($SO_2$) = -(25.5 ± 0.5)kJ/mole (après chauffage)

Il semble donc que l'état énergétique de la surface pour les faibles recouvrements soit modifié par le chauffage à 355°K.

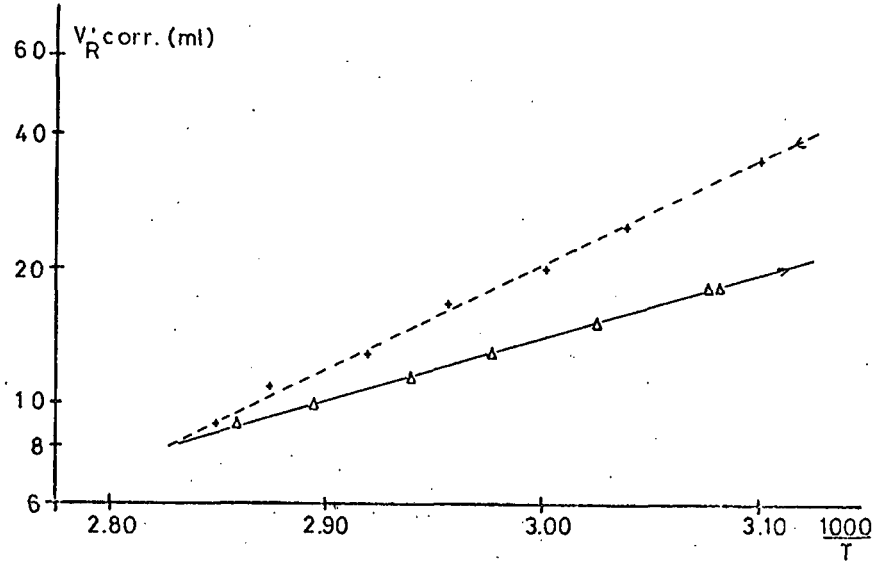


Figure No. 12: Variation du logarithme du volume de rétention en fonction de l'inverse de la température pour le $SO_2$ sur PVC. (+ montée de température, Δ descente de température)

PENETRATION DE L'ADSORBAT DANS LE POLYMERE.

Si l'on reporte les isothermes d'adsorption du $SO_2$ en quantité adsorbée par unité de surface en fonction de la pression d'équilibre, on remarque que les courbes obtenues avant et après chauffage ne coincident pas du tout, contrairement au cas de l'azote. Il semble évident que la diminution de la surface spécifique n'est pas la seule modification qu'a subi le PVC lors du traitement thermique. Nous sommes persuadés que la structure interne du polymère a été perturbée selon l'hypothèse émise plus haut (déplacement des chaînes du polymère).

Avant chauffage, le PVC laisse facilement pénétrer le $SO_2$. Cette pénétration n'est pas proportionnelle à la surface. En effet, les résultats obtenus pour l'adsorption du $SO_2$ sur du PVC (BP) grade 121 (surface = 5.4 $m^2/g$ (1)) sont du même ordre de grandeur que ceux correspondant à l'adsorption sur le PVC (LONZA) vierge (72), si l'on reporte, pour les isothermes, la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant. Il semble donc que les structures internes pour ces deux échantillons de provenance différentes sont similaires. Dans le cas du PVC 121, l'équilibre a été atteint plus rapidement, probablement en raison de sa surface spécifique plus importante, et par conséquent par son plus grand nombre de sites de pénétration (72). Après chauffage du PVC (LONZA), la pénétration existe toujours, mais elle est sensiblement diminuée. Ceci est en parfait accord avec le travail de Eustache & Jacquot (74) qui ont mesuré la perméabilité de films et de disques de PVC pour des gaz tels que $CO_2$ et $O_2$ en fonction de la température. (La perméabilité, d'une manière générale, augmente avec la température). Eustache & Jacquot ont effectué leurs mesures à 313°K d'abord, puis leurs échantillons ont été chauffés à 363°K; ils ont alors mesuré à nouveau la perméabilité à différentes températures dont 313°K. Après chauffage, la perméabilité, mesurée dans les mêmes conditions, a nettement

diminué. Ces auteurs ont effectué toutes les mesures durant la descente de température, car, à chaque température, l'équilibre est atteint plus rapidement dans ces conditions. Ils ont donc, par une méthode indépendante (spectrométrie de masse), observé les mêmes phénomènes que nous, à savoir:

1) la modification partielle du polymère lorsque celui-ci atteint une température qu'il n'a jamais connue (procédé lent),
2) la pénétration des molécules dans le polymère qui est diminuée par le passage à $T_g$.

L'absorption de gaz dans le PVC a déjà été observée par quelques auteurs: Wohlers et al. (75) indiquent que le CO et le $SO_2$ sont absorbés dans le PVC à température ambiante. De notre côté, nous avons observé que le CO n'est pas absorbé à la température de l'azote liquide (72). Par contre, nous avons vu que, en mettant du CO en contact avec du PVC à température ambiante, puis en refroidissant le tout à la température de l'azote liquide, le PVC est capable de trapper du CO à l'intérieur de sa structure (72), ce qui confirme que l'absorption a lieu à température ambiante. Cette observation est également en faveur de l'existence de failles se fermant lors de l'abaissement de température.

D'autres auteurs ont observé des absorptions d'argon (76) et d'eau (77)(78) dans le PVC.

Le chlorure d'éthyle, monomère structural du PVC, semblait particulièrement intéressant à étudier, mais il a été impossible d'en déterminer une isotherme, car la pénétration est très marquée et a une durée très longue. Ce produit pénètre difficilement et a énormément de peine à ressortir.

Cas du néopentane.

Les chaleurs d'adsorption du néopentane sur le PVC ont été mesurées par chromatographie gaz-solide, par la méthode des

maxima et par l'intermédiaire des isothermes (figure No. 13) à 273, 283 et 293°K avant et après passage à $T_g$. Nous avons trouvé que l'effet du chauffage n'avait aucune influence sur les chaleurs d'adsorption, même à faible recouvrement. La figure No. 14 représente la chaleur d'adsorption dérivée des isothermes, en fonction du recouvrement. Les chaleurs obtenues, comme dans le cas de l'azote, sont plus élevées que la chaleur de condensation de l'adsorbat.Les résultats dérivés des maxima donnent une chaleur d'adsorption de -27.6 ± 0.4 kJ/mole pour le PVC vierge et de -26.9 ± 0.4 kJ/mole pour le PVC chauffé, valeurs étant de 10 à 20% plus faibles que celles dérivées des isothermes de la chromatographie. Dans les deux cas, le passage à $T_g$ ne semble pas avoir été remarqué par le néopentane. Cette circonstance est certaine-

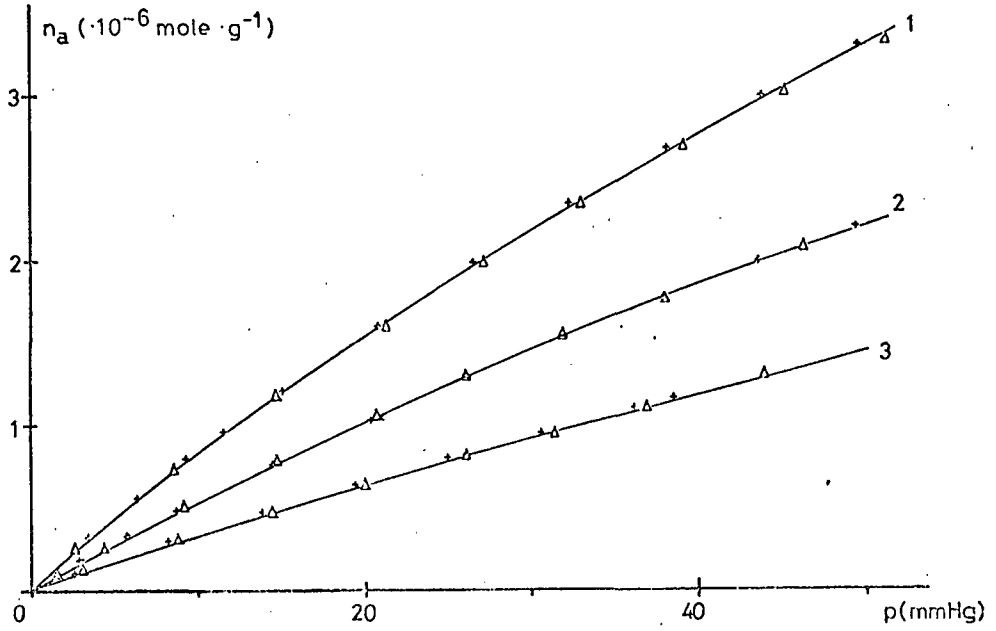


Figure No. 13: Isothermes d'adsorption par chromatographie gaz-solide. Néopentane sur PVC vierge (+) et sur PVC chauffé (Δ) à 273 (courbe 1), 283 (courbe 2) et 293°K (courbe 3).

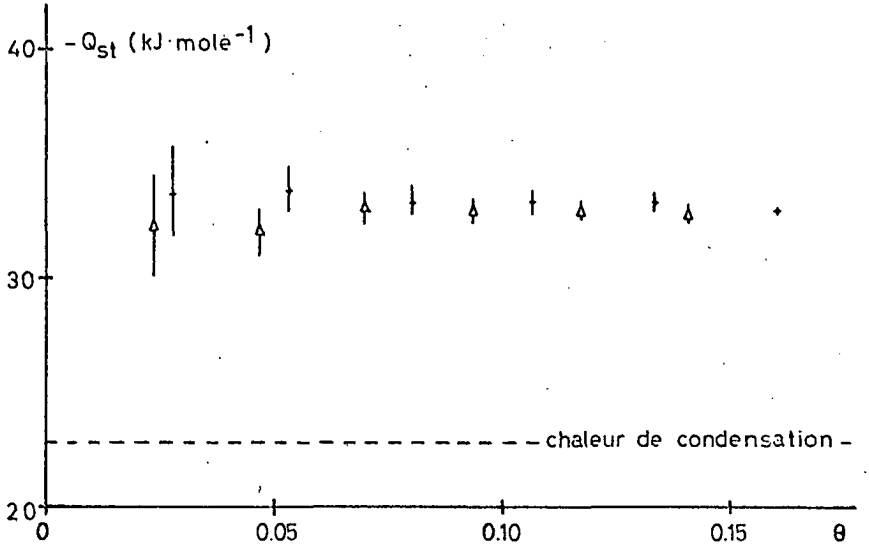


Figure No. 14: Chaleurs d'adsorption du néopentane sur PVC vierge (+) et sur PVC chauffé (Δ).

ment due à la grande surface spécifique du néopentane ($A_m$ = 39 Å$^2$) par rapport au méthanol ($A_m$ = 22 Å$^2$) et même au $SO_2$ ($A_m$ = 19-24 Å$^2$).

En supposant alternativement que:

1) les molécules d'adsorbat sont des cubes ayant une arête $d_{cube} = \sqrt{A_m}$, ou que
2) les molécules d'adsorbat sont des sphères dont le diamètre vaut $d_{sphère} = 2 \cdot \sqrt{A_m/\pi}$,

on obtient les valeurs données dans le tableau No. 5:

| Adsorbat | $A_m$ (Å$^2$) | $d_{cube}$ (Å) | $d_{sphère}$ (Å) |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | ∿ 16 | 4.0 | 4.5 |
| $SO_2$ | ∿ 20 | 4.5 | 5.0 |
| $C_2H_5Cl$ | ∿ 30 | 5.5 | 6.2 |
| $C(CH_3)_4$ | ∿ 39 | 6.2 | 7.1 |

Tableau No.5:Dimensions de quelques molécules d'adsorbat.

A partir de ces valeurs, on peut déduire que la grandeur des pores ou des failles est de l'ordre de 6 Å, à température ambiante: le chlorure d'éthyle a beaucoup de peine à ressortir du polymère et le néopentane ne semble pas pénétrer dans la structure du PVC. Vers 78°K, à la suite de la contraction du solide, les trous deviennent inférieurs à 4 Å puisqu'il n'y a plus de pénétration.

Mammi & Nardi (79) ont obtenu deux maxima pour la diffraction des rayons X par un PVC amorphe et correspondant aux distances suivantes entre les chaînes:

3.6 Å, probablement dû aux chaînes qui se touchent (la distance de la liaison C-Cl vaut 1.77 Å),
et 5.0 Å, correspondant à un arrangement de chaînes "libres".

Ces mesures correspondent assez bien à nos prédictions, basées sur des mesures indirectes.

Cas des "chaleurs d'adsorption" positives.

Certaines substances (par exemple l'éther et le tétrahydrofuranne) donnent, après chauffage, une chaleur "d'adsorption" positive (figure No. 4). Dans ces cas-là, on observe que le temps de rétention diminue lorsque la température diminue, un comportement inhabituel en chromatographie. Ce phénomène provient certainement de la pénétration (ou diffusion) des adsorbats dans le polymère. En effet, la diffusion dans les polymères varie dans le même sens que la température (74)(80), alors que l'adsorption augmente lorsque la température diminue. Il y aura donc un effet compétitif, et l'on peut distinguer trois cas:

1) La variation, avec la température, de la quantité absorbée l'emporte sur la variation de la quantité adsorbée. Le temps de rétention diminue alors avec la température et la chaleur résultante sera positive.

2) L'adsorption varie plus que l'absorption en fonction de la température. Le temps de rétention augmente alors avec T et $\Delta H_{ads}$ est négative. Suivant l'importance de l'absorption, $\Delta H_{ads}$ variera entre zéro et une valeur voisine de $\Delta H_{liq}$.

3) L'adsorption et l'absorption varient du même ordre de grandeur, mais en sens contraire, et par conséquent le volume de rétention reste constant en fonction de T: donc $\Delta H_{ads} \simeq 0$.

Il est bien clair que ces chaleurs ne sont pas des chaleurs d'adsorption, mais plutôt des chaleurs de sorption. Day (78) a mesuré les chaleurs de sorption de l'eau sur le PVC et sur le triacétate de cellulose, entre 298 et 323°K et il a trouvé respectivement des valeurs comprises entre -8 et -5 kJ/mole pour le premier cas, et entre +2 et -0.4 kJ/mole dans le second, alors que la chaleur de condensation de l'eau est de -40.7 kJ/mole à 373.16°K (53) et de -43.9 kJ/mole à 298°K (99).

Les mesures semblent montrer que presque toutes les molécules peuvent être plus ou moins absorbées dans le PVC et, donc que les chaleurs mesurées sont des chaleurs de sorption, ce qui explique qu'elles sont souvent plus faibles que les chaleurs de condensation de l'adsorbat. Le tétrahydrofuranne, qui donne après chauffage la valeur la plus positive, est connu comme étant un solvant du PVC. Il aura vraisemblablement la faculté de pénétrer facilement entre les chaînes du polymère. Par contre, l'éther qui n'est pas un solvant, donne aussi une valeur positive du même ordre de grandeur, après chauffage. Il n'est donc pas nécessaire que l'adsorbat soit un solvant du polymère étudié pour pénétrer dans sa structure.

En résumé, la chromatographie gaz-solide donne des résultats faussé lorsque la pénétration dans l'adsorbant vient se superposer à l'adsorption. Très récemment, en étudiant l'adsorption du n-décane sur le polystyrène, Gray & Guillet (64) ont constaté une

augmentation importante des temps de rétention, en diminuant la quantité injectée, mais ils n'obtinrent pas de courbe commune aux différents pics. Ces auteurs ont conclu que la colonne chromatographique ne fonctionnait pas dans des conditions d'équilibre, mais qu'un processus cinétique était responsable de l'élargissement des pics, ce processus cinétique étant la pénétration partielle de l'adsorbat dans le polymère. Par des mesures gravimétriques, ils montrèrent que l'absorption dans le polymère est assez rapide pour altérer la forme des pics.

Influence du débit du gaz porteur sur les isothermes d'adsorption obtenues par chromatographie.

Pour étudier l'influence du facteur cinétique de pénétration, nous avons calculé les isothermes d'adsorption obtenues avec différents débits de gaz porteur, ce qui diminue le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant. Si l'adsorption est le seul phénomène responsable de la rétention dans la colonne, la variation du débit ne doit pas modifier l'isotherme d'adsorption. Dans la cas de l'adsorption de benzène sur du graphite, il a été montré que l'isotherme d'adsorption n'est pas affectée par le débit (83). Ce fait a aussi été vérifié dans le cas du $SO_2$ sur le KYNAR (Cf chapître suivant, p. 47 ), en supposant que le lieu géométrique des sommets des pics représente la zone d'équilibre. Il a également été montré, par des mesures statiques, que le $SO_2$ ne pénétrait pas dans le PVDC (chlorure de polyvinylidène)(2).

Pour le PVC, la variation du débit conduit à des isothermes différentes (figure No. 15). Plus le débit est faible, plus l'isotherme se rapproche des mesures statiques (adsorption + absorption). Si on augmente le débit, l'absorption diminue et, avec un débit suffisamment rapide, on ne devrait obtenir que l'isotherme d'adsorption.

La chromatographie gaz-solide est donc une méthode qui permet de mettre en évidence l'existence d'une pénétration d'un adsorbat donné dans un adsorbant au moyen des isothermes obtenues pour différents débits de gaz porteur. Nous pensons qu'il doit être possible, par ce procédé, d'évaluer le cinétique d'absorption à une température et/ou en fonction de la température.

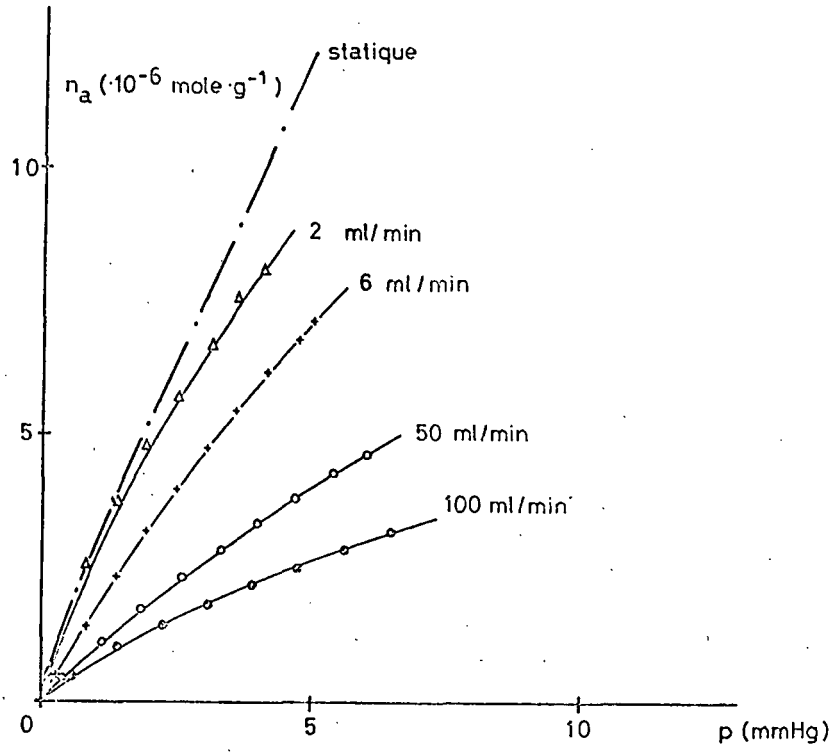


Figure No. 15: Isothermes d'adsorption du $SO_2$ sur PVC pour différents débits de gaz porteur.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR DIFFERENTS TYPES DE PVC.

Trois types de PVC (G, S et F) de provenance inconnue ont été étudiés par les méthodes décrites plus haut, de même qu'un échantillon de PVC (BP, grade 121).

La chaleur d'adsorption du méthanol a été déterminée avant et après passage à $T_g$. (tableau No. 6)

| Adsorbant | Avant passage à $T_g$ (kJ/mole) | Après passage à $T_g$ (kJ/mole) |
|---|---|---|
| PVC Type G (LONZA) | - 42.7 ± 0.8 | - 29.4 ± 0.8 |
| PVC Type G ( ? ) | - 42.7 ± 0.8 | - 30.5 ± 0.6 |
| PVC Type S ( ? ) | - 38.9 ± 0.8 | - 31.8 ± 0.8 |
| PVC Type F ( ? ) | - 33.9 ± 0.8 | - 27.6 ± 0.8 |
| PVC Grade 121 ( BP ) | - 45 ± 1 | - 31.2 ± 0.8 |

Tableau No. 6 : Chaleurs d'adsorption du méthanol sur différents types de PVC.

Avant le passage à $T_g$, la chaleur mesurée est assez variable, probablement à cause de différents procédés de fabrication ou de différents traitements thermiques. Après passage à $T_g$, on constate un nivellement des valeurs (vers - 30 kJ/mole).

En supposant que tous les PVC étudiés ont le même poids moléculaire, il est raisonnable de penser que le passage par $T_g$ permet aux molécules de prendre leur position la plus stable. Par conséquent, après passage à $T_g$, tous les échantillons doivent présenter une surface et des propriétés d'absorption similaires (pour autant qu'ils ne contiennent pas d'additifs).

ATTAQUE DU PVC PAR UN DE SES SOLVANTS.

La possibilité de modifications de la surface du PVC par un traitement chimique a également été étudiée.

Des échantillons préalablement chauffés à la température de transition vitreuse ont été soumis à 323°K à un traitement chimique, injections dans le chromatographe de faibles quantités de tétrahydrofuranne (THF) et de dioxane, en phase gazeuse, des solvants de ce polymères.

Après le passage du solvant, la colonne a été éluée pendant 24 heures au minimum avec de l'hélium, puis la chaleur d'adsorption du méthanol a été déterminée par la méthode décrite plus haut.

Le tableau No. 7 donne les valeurs de $\Delta H_{ads}$ du méthanol pour la région de température comprise entre 298°K et $T_g$.

| Traitement | Montée température (kJ/mole) | Descente température (kJ/mole) |
|---|---|---|
| PVC chauffé (sans attaque) | - 29.4 ± 0.8* | - 29.4 ± 0.8* |
| PVC chauffé, puis attaqué à 323°K par: | | |
| 12 inj. de 10 µl de THF | - 30.5 ± 0.8 | - 29.0 ± 0.8 |
| 15 inj. de 20 µl de THF | - 35 ± 1 | - 28.5 ± 0.8 |
| 40 inj. de 20 µl de THF | - 36 ± 1 | - 28 ± 1 |
| 15 inj. de 20 µl de THF | - 35.1 ± 0.9 | - 30.1 ± 0.8 |

*moyennes

Tableau No.7: Chaleurs d'adsorption du méthanol sur des échantillons de PVC traités chimiquement.

La figure No. 16 montre le logarithme du volume de rétention corrigé en fonction de (1/T) pour un échantillon traité avec 40 injections de 20 µl de THF. On constate que l'influence du traitement chimique sur la surface augmente avec la quantité de solvant injecté (augmentation de $\Delta H_{ads}$ du méthanol), mais il est probable qu'un effet de saturation doit intervenir (différence faible entre l'injection de 15x20 µl et de 40x20 µl de THF).

On voit également que l'effet du traitement chimique peut être éliminé par chauffage à $T_g$, une propriété très importante .

La comparaison de cet effet et de l'effet thermique signalé précédemment suggère que dans le cas du PVC vierge et du PVC attaqué par ses solvants, on se trouve en présence de chaînes présentant un certain désordre. Le passage à $T_g$ permet à ces chaînes de reprendre une configuration plus stable. Il est probable qu'un effet semblable doit se retrouver pour d'autres polymères.

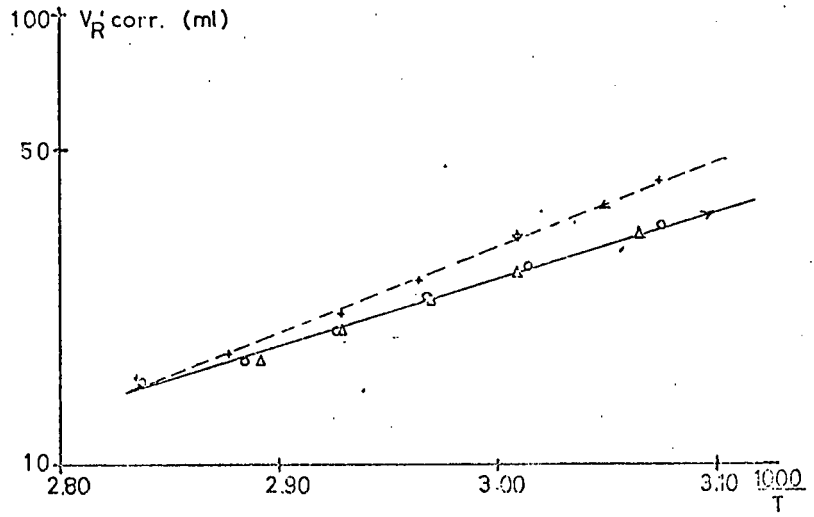


Figure No. 16: Effet de l'attaque au tétrahydrofuranne. Chromatographie du méthanol sur le PVC traité avec 40x20 µl de THF (+ montée température, Δ descente température, o PVC chauffé avant l'attaque).

## II. FLUORURE DE POLYVINYLIDENE ( KYNAR ). $(-CH_2-CF_2-)_n$

Le fluorure de polyvinylidène (fourni par Pennwalt Co, Hollande) a également été étudié d'une manière semblable. Ce composé, comme le chlorure de polyvinylidène (PVDC) étudié précédemment (1)(2), présente une structure plus homogène que le PVC. L'étude par les rayons X relève un degré de cristallinité élevé. On peut donc s'attendre à un comportement différent de celui du PVC, et particulièrement à une pénétration faible ou nulle dans le solide.

PROPRIETES. (81)

Le KYNAR est thermiquement stable jusqu'au point de fusion de sa forme cristalline (444°K). Il résiste à l'attaque ou à la pénétration de la plupart des agents corrosifs et des composés organiques. Des solvants fortement polaires peuvent le dissoudre partiellement. Il est attaqué par l'acide sulfurique fortement concentré, à température élevée, et par certaines amines telles que la n-butylamine. On trouve deux valeurs pour sa température de transition vitreuse: 228 (64) et 234°K (68) respectivement. Comme nous travaillons à une température supérieure à $T_g$ dans les essais chromatographiques, les chaleurs d'adsorption ne devront pas présenter de différences entre la montée et la descente de température.

Adsorption d'azote sur le KYNAR par B.E.T.

Les isothermes d'adsorption de l'azote à trois températures ont été déterminées par la méthode B.E.T. (82). A partir de l'isotherme mesuré à la température de l'azote liquide, une surface spécifique de $(8.75 \pm 0.2) m^2/g$ a été obtenue. D'autre part, les chaleurs d'adsorption dérivées de ces isothermes montrent que la surface du KYNAR est assez homogène.

Adsorption de méthanol sur le KYNAR.

Lors des essais faits avec le PVC par chromatographie, les injections de méthanol donnaient des pics asymétriques, mais avec le KYNAR, on obtient des pics très symétriques (donc pas de pénétration). Comme prévu, on ne constate pas de différence entre la montée et la descente de température (figure No. 17), donc pas de modification du polymère.

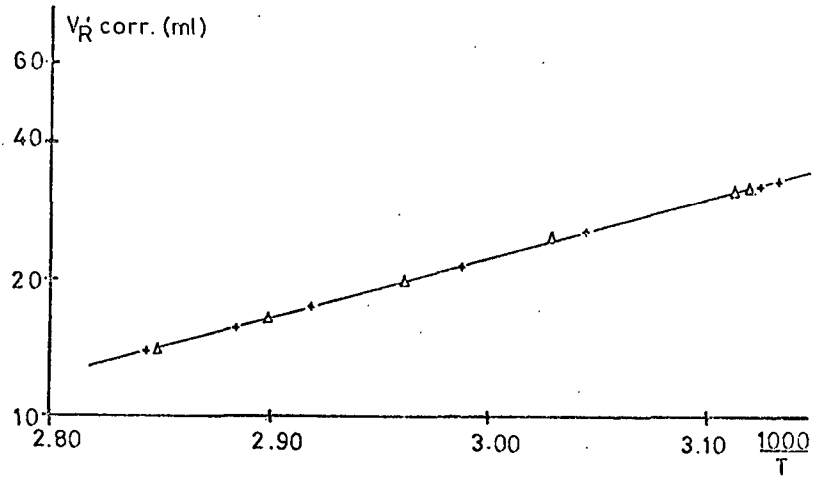


Figure No. 17: Variation du logarithme du volume de rétention en fonction de l'inverse de la température pour le méthanol sur le KYNAR. (+ montée de température, Δ descente de température)

Comme la chaleur d'adsorption par GSC correspond à un recouvrement (théoriquement) nul, elle ne contiendra que l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant. L'interaction absorbat-adsorbat, due aux liaisons hydrogène, ne sera pas présente, et ainsi $\Delta H_{ads}$ sera plus faible que $\Delta H_{liq}$. La chaleur d'adsorption dérivée de la figure No. 17 est de (- 25.3 ± 0.4) kJ/mole entre 320 et 355°K; elle est donc nettement plus faible que la chaleur de condensation (- 35.3 kJ/mole à 337.9°K (51)).

L'effet de la température sur le KYNAR a été étudié en étendant le domaine de température jusqu'à 420°K.

La figure No. 18 montre que la linéarité de la représentation du log de $V'_R$corr. en fonction de 1/T n'est plus valable sur un tel domaine de température. D'autre part, lors de la descente de température, on obtient une courbe parallèle à la première. Ce phénomène peut s'expliquer par l'agglomération des particules qui augmente avec la température et qui entraîne une diminution de la surface spécifique du solide. Ce phénomène n'entraîne pas de modifications énergétiques à la surface, puisque les courbes sont parallèles dans le domaine de linéarité (même valeur de $\Delta H_{ads}$ = - 25.3 ± 0.1 kJ/mole).

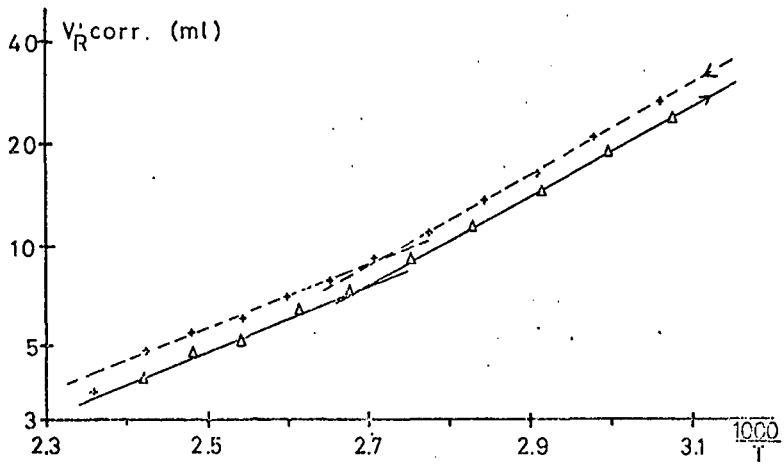


Figure No. 18: Variation du logarithme du volume de rétention en fonction de l'inverse de la température pour le méthanol sur le KYNAR entre 320 et 420°K.
(+ montée de température, Δ descente de température).

Adsorption du néopentane.

Les chaleurs d'adsorption du néopentane sur le KYNAR ont été déterminées par des échantillons vierges et chauffés à $420^{o}K$.

Le tableau No. 8 résume les valeurs de $\Delta H_{ads}$ obtenues par différentes méthodes, et illustrées dans la figure No. 20. Les isothermes d'adsorption obtenues par GSC, à 273, 283 et $293^{o}K$ pour un échantillon chauffé à $420^{o}K$, sont montrées dans la figure No. 19.

| KYNAR vierge | chauffé à $420^{o}K$ | méthode |
|---|---|---|
| - 20 ± 1 | - 20 ± 1 | Maxima |
| - 22 ± 2 | -- | BET |
| - 22 ± 1 | - 20 ± 2 | Isothermes GSC |

Tableau No. 8: Chaleurs d'adsorption du néopentane sur le KYNAR à faible recouvrement (valeurs en kJ/mole)

On ne constate aucune différence entre le KYNAR chauffé et le KYNAR vierge, ce qui n'est pas surprenant, puisqu'on n'avait rien observé pour le PVC.

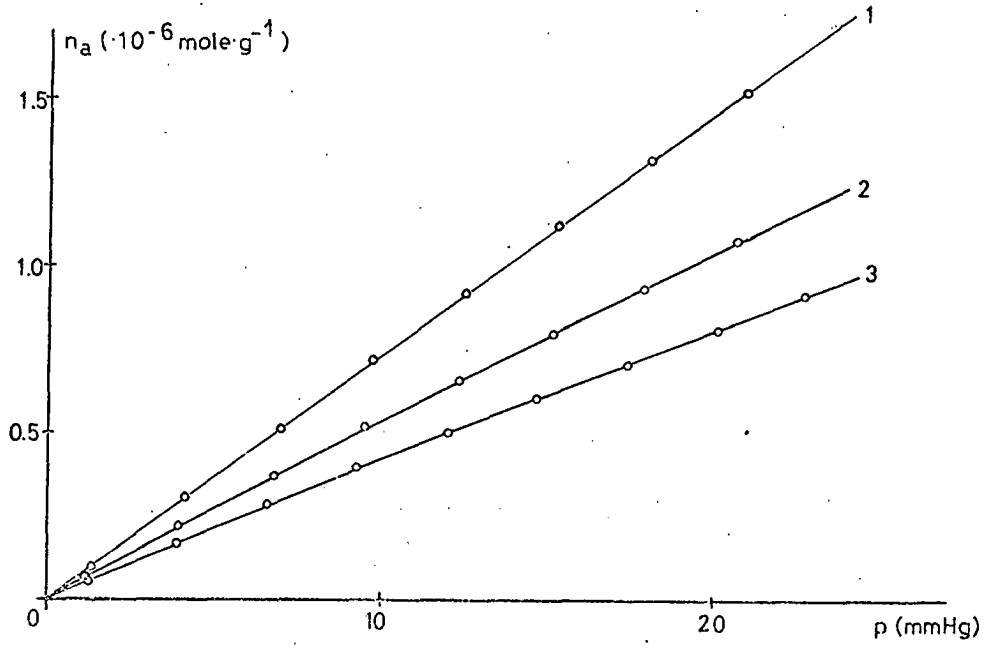


Figure No. 19: Isothermes d'adsorption, obtenues par chromatographie gaz-solide, du néopentane sur le KYNAR chauffé. (courbe 1, 273°K; courbe 2, 283°K; courbe 3, 293°K)

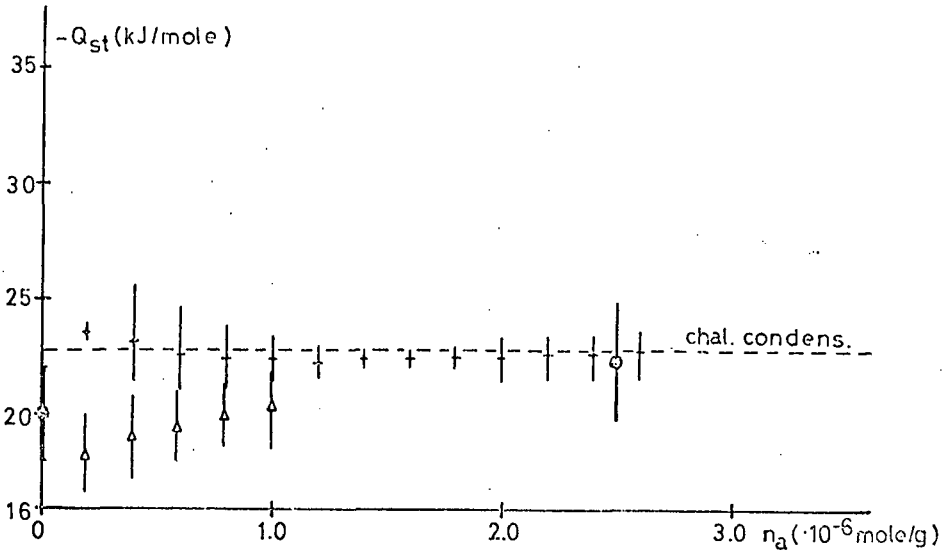


Figure No. 20: Chaleur d'adsorption du néopentane reportée en fonction de la quantité adsorbée (+ KYNAR vierge, Δ KYNAR chauffé, ● KYNAR vierge et chauffé par la méthode des maxima, o KYNAR vierge par B.E.T.)

Adsorption du $SO_2$.

Dans le cas du KYNAR, contrairement au PVC, on constate que l'isotherme d'adsorption déterminée par GSC ne dépend pas du débit, et qu'elle est pratiquement identique à l'isotherme statique (B.E.T.) mesurée à la même température (293°K). (figure No. 21) De plus, les isothermes statiques (à 273 et 295°K) ne présentent pas d'hystérésis. Dans ce cas, les pics chromatographiques sont parfaitement symétriques (figure No. 22). Ces circonstances semblent donc confirmer l'absence de pénétration (absorption) de $SO_2$ dans le fluorure de polyvinylidène.

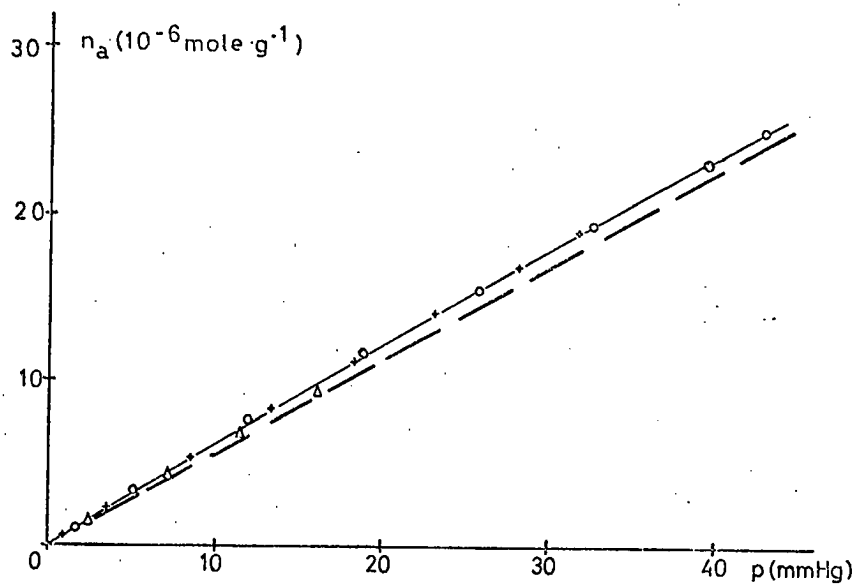


Figure No. 21: Isothermes d'adsorption du $SO_2$ sur le KYNAR pour différents débits de gaz porteur. (---) isotherme statique, (Δ, 2 ml/min; +, 6 ml/min; o, 20 ml/min).

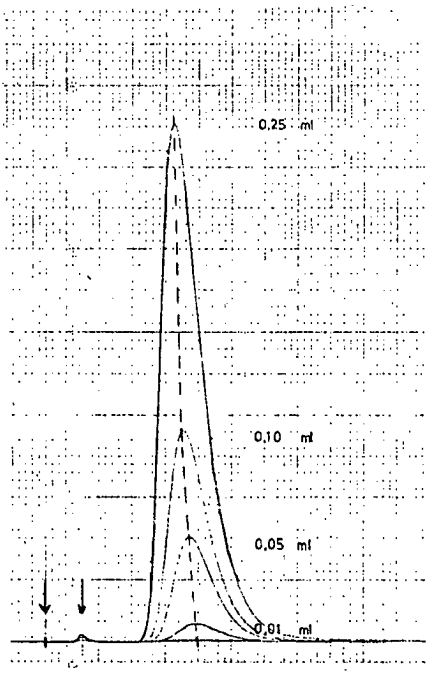


Figure No. 22:

Chromatogramme correspondant à différentes injections de $SO_2$ sur du KYNAR.

Les chaleurs d'adsorption dérivées des isothermes mesurées par B.E.T. à 273 et 295°K, sont constantes en fonction du recouvrement et se situent entre - 18 et - 20 kJ/mole (82). La chaleur de condensation à 285°K vaut - 23 kJ/mole (84). Par chromatographie gaz-solide, entre 320 et 355°K, nous trouvons une chaleur d'adsorption de - 18.4 ± 0.4 kJ/mole, alors que, à 333°K, la chaleur de condensation vaut - 18.8 kJ/mole (85).

# CONCLUSIONS

Ce travail présente quelques différences dans le comportement des surfaces de deux polymères halogénés, de structures différentes, le chlorure de polyvinyle (PVC), amorphe, et le fluorure de polyvinylidène (KYNAR), très cristallin. Le comportement des deux types de surfaces vis-à-vis de différents adsorbats gazeux a été étudié par des méthodes statiques (B.E.T.) et dynamiques (chromatographie gaz-solide).

Pour le PVC, il a été montré que ses propriétés de surface dépendent essentiellement de l'histoire thermique du solide. Le chauffage semble homogénéiser progressivement la surface, jusqu'à la température de transition vitreuse $T_g$. Un échantillon provenant directement de l'usine donne une chaleur d'adsorption à recouvrement nul plus élevé pour le méthanol, lors de la première montée de température (de 320°K à $T_g$) que pour la descente. Cette valeur reste ensuite inchangée pour des cycles thermiques ultérieurs, ce qui suggère que la première montée de température donne au solide et à la surface une forme très stable. (Cette modification unique et irréversible est également suggérée par le comportement de la capacité calorifique du solide). Les mesures statiques (B.E.T.) montrent que les propriétés énergétiques de l'adsorption à recouvrement moyen ne sont pas modifiées par le chauffage. Par contre, on observe une diminution de la surface spécifique (agglomération) et une diminution de la densité (fermeture des failles et des pores) consécutives au chauffage jusqu'à $T_g$.

Dans certains cas (tétrahydrofuranne, éther), on a observé par chromatographie gaz-solide une diminution de la rétention lors de la diminution de la température. Les chaleurs positives qui en dérivent sont le reflet d'une pénétration dans le solide qui diminue avec la température et avec la fermeture des failles. Les isothermes d'adsorption-absorption obtenues par chromatographie gaz-solide dépendent du débit du gaz porteur (donc du temps de contact) et tendent vers l'isotherme statique du B.E.T., à débit très lent.

Par action contrôlée d'un solvant (tétrahydrofuranne, par exemple) sous sa forme gazeuse, il a été possible de recréer des sites plus énergétiques à la surface du PVC. Le chauffage à $T_g$ produit à nouveau une homogénéisation durable de la surface, identique à celle qui a été décrite plus haut (méthanol par chromatographie gaz-solide).

Le fluorure de polyvinylidène (KYNAR), contrairement au PVC, est très cristallin et ne permet pas de pénétration du gaz dans le solide. L'adsorption par chromatographie gaz-solide et par B.E.T. montrent que la surface est très homogène (isothermes quasiment linéaires et complémentaires par les deux méthodes pour $SO_2$ et le néopentane). Le chauffage du KYNAR jusque dans la région de $T_f$ provoque une diminution de la surface (agglomération), mais ne modifie pas les chaleurs d'adsorption à recouvrement nul.

Ce travail a mis en évidence quelques propriétés intéressantes de la surface de certains types de polymères, mais il est évidemment loin d'être complet. D'autre part, l'intérêt et l'utilitéde la chromatoraphie gaz-solide pour l'étude des phénomènes de surface, ont été démontrés à nouveau. Il s'agit d'un moyen de recherche de grande valeur.

# BIBLIOGRAPHIE

(1) Hall P.G. & Stoeckli H.F., Trans. Faraday Soc. 65,3334 (1969)

(2) Stoeckli H.F., Helv. Chim. Acta 55, 101 (1972)

(3) Brunauer S., "The Adsorption of Gases and Vapors", Princeton Univ. Press, Princeton, 1943

(4) Hill T.L., Advan. Catalysis 4, 211 (1959)

(5) Young D.M. & Cromwell A.D., "Physical Adsorption of Gases" Butterworth, London, 1962, p.6

(6) Gregg S.J. & Sing K.S.W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, 1967

(7) Flood E.A., "The Solid-Gas Interface" (en deux volumes), Marcel Dekker, New-York, (1967)

(8) Smisek M. & Cerny S., "Active Carbon", Elsevier Publish Co., Amsterdam, 1970

(9) Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E. & Teller E., J. Amer. Chem. Soc. 62, 1723 (1940)

(10) Polley M.H., Schaefer W.D. & Smith W.R., J. Phys. Chem. 57, 469 (1953)

(11) Pierce C. & Smith R.N., J. Phys. Colloid Chem. 54,354 (1960)

(12) Brunauer S., Copeland L.E. & Kantro D.L., dans référence (7) chap. 3

(13) Brunauer S., Emmett P.H. & Teller E., J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938)

(14) Brunauer S. & Emmett P.H., J. Amer. Chem. Soc. 57, 1754 (1935)

(15) Emmett P.H. & Brunauer S., J. Amer, Chem. Soc. 59, 1553 (1937)

(16) Harkins W.D. & Jura G., J. Amer, Chem. Soc. 66, 1362, 1366 (1944)

(17) Harkins W.D. & Jura G., J. Chem. Phys. 11, 430 (1943)

(18) Rhodin N., J. Amer. Chem. Soc. 72, 4343 (1950)

(19) McClellan A.L. & Harnsberger H.F., J. Colloid Interface Sci. 23, 577 (1967)

(20) Guillet J.E., J. Macromol. Sci. A4, 1669 (1970).

(21) Amariglio H., Surf. Sci. 12, 62 (1968)

(22) Belyakova L.D., Kiselev A.V. & Kovaleva N.V., Russ. J. Phys. Chem. 40, 811 (1966)

(23) Kiselev A.V. & Yashin Y.I., "La Chromatographie Gaz-Solide" Masson & Cie, Paris, 1969

(24) Cremer E., Angew. Chem. 71, 512 (1959)

(25) Habgood H.W., dans référence (7) Chap. 20, p.611

(26) Cremer E. & Prior F., Z. Elektrochem. 55, 66 (1951)

(27) Greene S.A. & Pust H., J. Phys. Chem. 62, 55 (1958)

(28) Glueckauf E., Barker K.H. & Kitt G.P., Disc. Faraday Soc. 7, 199 (1949)

(29) Cremer E. & Huber H., Angew. Chem. 73, 461 (1961)

(30) Cremer E. & Huber H., Gas Chromatography, 169 (1962)

(31) Knözinger H. & Spannheimer H., J. Chromatog. 16, 1 (1964)

(32) Knözinger H. & Spannheimer H., Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 45, 117 (1965)

(33) James A.T. & Martin A.J.P., Biochem. J. 50, 679 (1952)

(34) Ross S., Saelens J.K. & Olivier J.P., J. Phys. Chem. 66, 696 (1962)

(35) Gale R.L. & Beebe R.A., J. Phys. Chem. 68, 555 (1964)

(36) Kuge Y., Yoshikawa Y. & Yamasaki K., Sci. Rept. 12, 23 (1963)

(37) Schay G., Nagy L.G. & Racz G., Acta Chim.(Budapest) 71, 23 (1972)

(38) Kiselev A.V., Nikitin Y.S., Petrova R.S., Shcherbakova K.D. & Yashin Y.I., Anal. Chem. 36, 1526 (1964)

(39) Jeanneret C., Fernandez-Garcia J.G., Stauffer H.P. & Boissonnas C.G., Helv. Chim. Acta 53, 1347 (1970)

(40) Eberly P.E. Jr, J. Phys. Chem. 65, 68 (1961)

(41) Kiselev A.V., Quart. Rev. 15, 99 (1961)

(42) Beggerow G. & Harteck P., Z. Physik. Chem. 193, 265 (1944)

(43) Culp R.A., Lochmüller C.H., Moreland A.K., Swingle R.S. & Rogers L.B., J. Chromatog. Sci. 9, 6 (1971)

(44) Rajaram P., Viswanathan B., Srinivasan V. & Sastri M.V.C., Z. Physik. Chem. (Neue Folge) 79, 142 (1972)

(45) Arita K., Kuge Y. & Yoshikawa Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 632 (1965)

(46) Arita K., Kuge Y., Yoshikawa Y. & Yamasaki K., Sci. Rept. 12, 131 (1963)

(47) Huber J.F.K. & Gerritse R.G., J. Chromatog. 58, 137 (1971)

(48) Gray D.G. & Guillet J.E., Macromolecules 5, 316 (1972)

(49) Giddings J.C., Anal. Chem. 35, 1999 (1963)

(50) Conder J.R., J. Chromatog. 39, 273 (1969)

(51) Stull D.R., Westrum E.F. Jr & Sinke G.C., "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", J. Wiley Inc. New-York, 1969

(52) Belyakova L.D., Kiselev A.V. & Kovaleva N.V., Anal. Chem. 36, 1517 (1964)

(53) Serpinet J., Nature Phys. Sci. 232, 42 (1971)

(54) Serpinet J. & Robin J., C.R. Acad. Sci. Paris (Ser.C) 272, 1765 (1971)

(55) Serpinet J., J. Chromatog. 68, 9 (1972)

(56) Lavoie A. & Guillet J.E., Macromolecules 2, 443 (1969)

(57) Tautz H., Glück M., Hartmann G. & Leuteritz R., Plaste Kautschuk 10, 648 (1963)

(58) Wilski H., Kolloid Z. Z. Polymer 238, 426 (1970)

(59) Gast T., Kunststoffe 43, 15 (1953)

(60) Alford S. & Dole M., J. Amer. Chem. Soc. 77, 4774 (1955)

(61) Dole M., Kolloid Z. 165, 40 (1959)

(62) Rybnikar F., Coll. Czech. Chem. Commun. 24, 1200 (1959)

(63) Liebman S.A., Ahlstrom D.H. & Foltz C.R., J. Chromatog. 67, 153 (1972)

(64) Lee W.A., US Dept. Commer. A.D. 476067 (1965)

(65) Kovacs A.J., Fortschr. Hochpolym. Forsch. 3, 394 (1963)

(66) Gee G., Contemp. Phys. 11, 313 (1970)

(67) Dannis M.L., J. Appl. Polymer Sci. 4, 249 (1960)

(68) Shen M.C. & Eisenberg A., US Dept. Commer. A.D. 469073 (1965)

(69) Bianchi U., Double Liaison 126, 177 (1966)

(70) Czubryt J. & Gesser H.D., J. Chromatog. 59, 1 (1971)

(71) Smidsrød O. & Guillet J.E., Macromolecules 2, 272 (1969)

(72) Perret E.A., Stoeckli H.F. & Jeanneret C., Helv. Chim. Acta 55 1987 (1972)

(73) Landolt-Börnstein II (4) p. 179, Springer-Verlag, Berlin 1961

(74) Eustache H. & Jacquot P., Modern Plastics 45, 163 (1968)

(75) Wohlers H.C., Newstein H. & Daunis D., J. Air Pollut. Contr. Ass. 17, 753 (1967)

(76) Babkin I., Gordeev Yu. & Krasnogorov A., Kol. Zhurn. 29, 765 (1967)

(77) Lasoski S.W., J. Appl. Polymer Sci. 4, 118 (1960)

(78) Day A.G., Trans. Faraday Soc. 59, 1218 (1963)

(79) Mammi M. & Nardi V., Nature 199, 247 (1963)

(80) Crank J. & Park G.S., "Diffusion in Polymers" Academic Press, London, 1968

(81) Ingraham F.S. & Wooley D.F. Jr, Ind. Eng. Chem. 56, 53 (1964)

(82) Jeanneret C. & Stoeckli H.F., Helv. Chem. Acta 56, 2509 (1973)

(83) Vespalec R. & Grubner O., Gas Chromatographie 1965 p. 147, Akademie Verlag, Berlin, 1966

(84) Handbook of Chemistry and Physics, 50th Edition 1969-1970, The Chemical Rubber Co.

(85) International Critical Tables, Vol. 5, p. 138 (Ed. 1929)

## REMARQUE IMPORTANTE (pages 7 et 8)

Une certaine confusion règne dans la littérature quant au calcul de la chaleur d'adsorption à partir des volumes de rétention.

Avec le volume de rétention corrigé $V'_R corr.$ défini par notre équation (7),

$$V'_R corr. = (t_R - t_o) \cdot F \cdot j \cdot (T_c / T_o)$$

on obtient la chaleur d'adsorption $Q_o$ à recouvrement nul par la relation

$$\partial \ln (V'_R corr./T) / \partial T = Q_o / RT^2 \qquad (A)$$

Par la relation (8),

$$\partial \ln (V'_R corr.) / \partial T = Q / RT^2 \qquad (B)$$

employée par Greene & Pust (1) et par Kiselev dans des travaux moins récents (2), on obtient une quantité Q qui est inférieure à $Q_o$, de RT. Cette circonstance a été signalée par Everett et al. (3) et par Kiselev dans son ouvrage récent (4).

Dans notre travail inspiré des résultats antérieurs (1,2), la relation (B) a été employée. Les résultats sont par conséquent inférieurs de RT aux valeurs réelles. Cette circonstance n'affecte pas les conclusions relatives aux effets thermiques et chimiques sur le PVC.


(1) Greene S.A. & Pust H., J. Phys. Chem. 62, 55 (1958)

(2) Belyakova L.D., Kiselev A.V. & Kovaleva N.B., Bull. Soc. chim. France (1967), 285.

(3) Boucher E.A. & Everett D.H., Trans. Faraday Soc. 67, 2720 (1971)

(4) Kiselev A.V. & Yashin Ya.I., "La chromatographie gaz-solide" Masson & Cie, Paris (1969)