

Absorption et désorption de l'eau liquide par un polymère superabsorbant

Séchage d'un gel par chauffage conventionnel et sous champ micro-onde

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

^aLaboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad,
B.P. S 15, Marrakech, Morocco

^bLaboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides URA 23 C.N.R.S. Faculté des Sciences Mirande,
Université de Bourgogne, B.P. 138, 21004 Dijon, France

Received 17 December 1999; accepted 18 February 2000

Résumé

L'étude cinétique du séchage d'un gel (polymère mouillé) a montré que les réactions de séchage effectuées sous pression réduite de vapeur d'eau sont généralement rapides même à basse température, ce qui est un avantage par rapport aux systèmes zéolithiques. En effet, les systèmes zéolithiques présentent une cinétique de régénération lente ce qui peut limiter leurs utilisations dans le domaine des énergies renouvelables et en particulier celui des pompes à chaleur chimique. L'utilisation des masses élevées du gel permet de modifier complètement le régime cinétique limitant la réaction de séchage; il passe en chauffage classique d'un phénomène contrôlé par l'évaporation suivie d'une diffusion tridimensionnelle pour les faibles masses, à un phénomène gouverné par une diffusion tridimensionnelle pour les masses élevées. Nous avons également séché le gel sous champ micro-onde. L'analyse des résultats montre que le champ interagit avec le polymère, ce qui provoque sa dégradation dans le cas où les puissances employées sont supérieures à 100 W. Dans le cas contraire (puissances inférieures à 100 W) le polymère conserve une faible quantité d'eau ce qui empêche sa dégradation. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Abstract

The study of the kinetic dryness of a swollen polymer has shown that the reactions performed under pressure of water vapour are generally more quick than those realised under controlled air and pressure. The nature of the gassing the atmosphere modifies the influence of parameters (temperature and pressure) on the kinetic reaction. The use of higher masses permits a complete modification of the kinetic regime which limits the dryness reaction: it moves from a phenomena controlled by the evaporation followed by a tridimensional diffusion of the small masses, to a phenomena governed by a tridimensional diffusion of the high masses heated conventionally. To examine the effect of microwave field, we have dry a swollen polymer under a microwave field. The analysis of the results shows that the field interacts with the polymer, which

* Corresponding author.

provokes its degradation in the case where the employed forces are crucial (up to 100 W). © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Mots Clés: Séchage; Polymère; Cinétique; Micro-onde; Masse

Keywords: Dryness; Polymer; Kinetic; Microwave; Masse

1. Introduction

Les études et publications antérieures, développées exclusivement sur les phénomènes d'adsorption de l'eau vapeur sur un polymère superabsorbant réticulé de l'acide acrylique (NORSOLOR C.A.S. 9033-79-8) concernent:

- Les aspects thermodynamiques [1].
- Les aspects cinétiques et l'influence du nombre de cycles 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 lors de l'emploi de masses faibles de polymère [3].
- L'effet de la masse sur les cinétiques d'adsorption et de désorption du polymère [4].

Outre ses propriétés d'adsorption–désorption, ce type de polymère présente des propriétés d'absorption tout à fait exceptionnelles. En effet le polymère mis en présence de l'eau liquide se gonfle et forme un gel ionique transparent. En effet, les groupements fonctionnels portés par la macromolécule se dissocient en solution aqueuse et donnent naissance à des sites chargés. La localisation des charges de même signe sur la macromolécule induit des phénomènes de répulsion de nature électrostatique et par suite une expansion du réseau polymérique et par conséquent un gonflement du polymère (gel mou et fragile) [5–8]. Les cations mono ou divalents présents dans la solution aqueuse peuvent, par l'intermédiaire d'une attraction de type électrostatique, se localiser au voisinage des groupements de charges opposées de la macromolécule et diminuer l'effet répulsif entre les groupements fonctionnels par effet d'écran. L'importance de ces gels est due à leur comportement physico-chimique propre et original et à leurs possibilités d'être appliqués dans plusieurs domaines tout particulièrement dans le domaine des énergies renouvelable, l'agro-industrie et l'agriculture.

Les travaux effectués dans ce domaine [5–9], concernent essentiellement la cinétique de gonflement du polymère et la détermination des caractéristiques physico-chimique du gel formé [10]. Pour cela, nous avons étudié la cinétique de séchage du gel en relation avec différents paramètres tels que la pression, la température et la masse sur la cinétique et la structure morphologique du polymère. L'effet de certains ions compensateurs mono et divalents de sels électrolytiques sur la cinétique de séchage a été également étudié.

Nous avons également étudié l'influence d'un champ électrique micro-onde sur la réaction de séchage du gel en essayant de voir si l'action du champ micro-onde pouvait être un moyen de désorption rapide et économique. Nous nous sommes intéressés aux mécanismes mis en jeu au cours de l'interaction micro-onde matière: le chauffage sous champ se réduit-il à un simple apport de chaleur ou interagit-il de façon particulière avec le polymère au cours d'une réaction de séchage.

2. Techniques expérimentales

2.1. Appareillage

L'étude cinétique de réaction de séchage a été effectuée sur deux appareillages différents, permettant chacun de travailler avec des masses différentes d'échantillon, variant de quelques milligrammes (balance thermogravimétrique) [1,2] à quelques dizaines de grammes (montage réalisé au laboratoire) [4]. L'utilisation de ces deux dispositifs expérimentaux a permis de cerner l'effet notable de la masse du polymère sur la cinétique de réaction et le mécanisme réactionnel limitant.

Nous avons également employé un circuit micro-onde [11]; constitué d'un générateur micro-onde, d'un guide d'onde et d'une cavité micro-onde surdimensionnée [12]; le réacteur est un tube à doubles parois

réalisé en Pyrex. La cinétique de séchage du gel (de masse 16 g) en fonction de la puissance du champ électrique est suivie en mesurant la quantité d'eau condensée dans un tube gradué permettant de mesurer en continu le volume d'eau éliminée.

2.2. Produit

Le produit employé est un polymère superabsorbant [1] réticulé de l'acide acrylique. Il se présente sous forme de petites sphères formées d'un enchevêtrement de chaînes polymériques (référence NORSOLOR C.A.S. 9033-79-8). Avant toute manipulation, le polymère anhydre est mouillé à l'aide de l'eau distillée jusqu'à un taux de mouillage $\theta_m = m_e/m_0$ (m_e : masse d'eau liquide absorbé par le polymère, m_0 : masse de polymère anhydre). Le taux d'avancement α est défini par la relation $\alpha = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_s)$ (m_t : masse du gel à l'instant t ; m_s : masse initial du gel).

3. Resultats en chauffage classique

3.1. Etude des faibles masses

Au cours de cette étude, effectuée par thermogravimétrie, la masse de gel employée a été fixée à 100 mg (1 mg de polymère).

3.2. Rôle des conditions thermodynamiques

Plusieurs expériences ont été réalisées pour examiner l'effet des conditions thermodynamiques de température et de pression de vapeur d'eau à partir d'un taux d'absorption de 100. Nous représentons sur la Fig. 1 l'évolution du taux d'avancement α en fonction du temps. L'analyse de ces courbes permet de constater qu'elles sont caractérisées par deux parties différentes:

- Une première partie pratiquement rectiligne pour des taux d'avancement inférieurs à 0.3; dont la pente diminue au fur et à mesure que la pression de vapeur d'eau imposée au système réactionnel augmente.
- Une deuxième partie qui s'incurvent à partir des valeurs du taux d'avancement supérieures à 0.3; dont la partie terminale est importante impliquant ainsi que la cinétique de réaction est très lente en fin de réaction.

3.3. Etude des masses élevées

Cette partie du travail a été effectuée dans un domaine de températures compris entre 283 et 343 K et de pressions de vapeur d'eau allant de 1 à

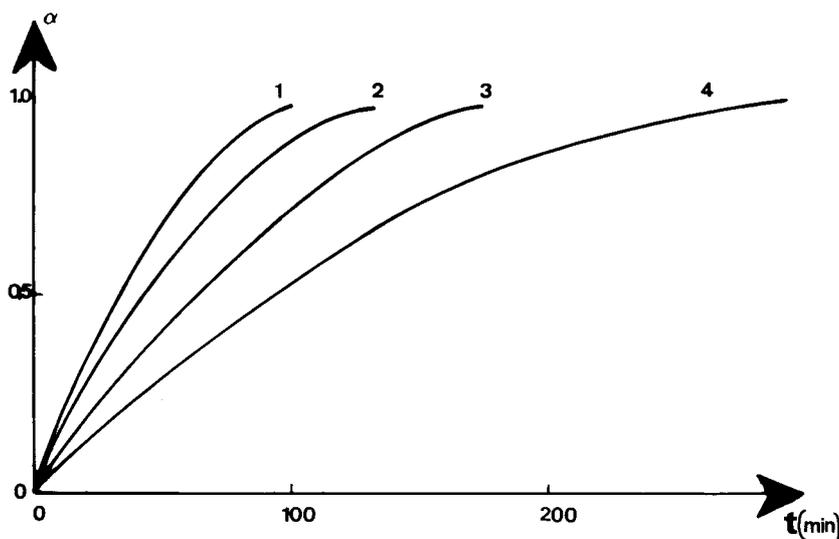


Fig. 1. Courbes d'avancement de la réaction de séchage à $P=4239.6$ Pa: (1) $T=293$ K; (2) $T=313$ K; (3) $T=310$ K; (4) $T=308$ K.

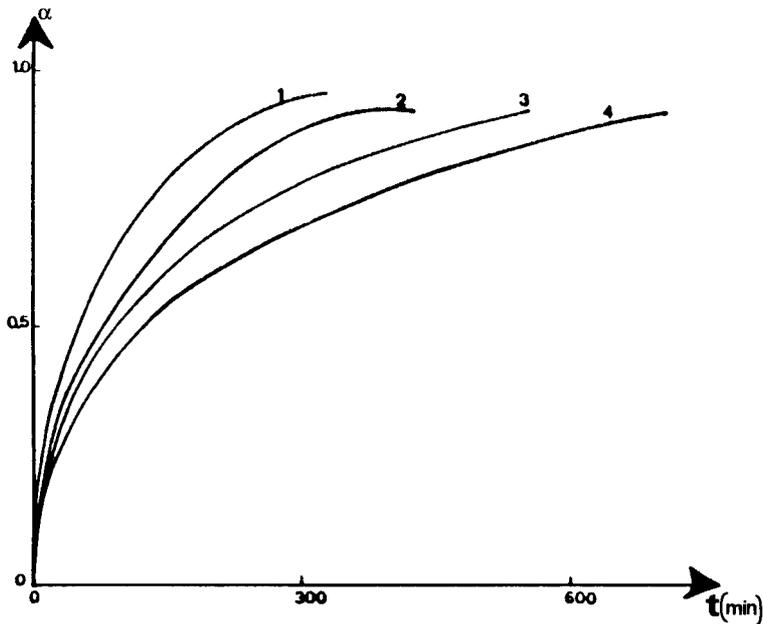


Fig. 2. Courbes d'avancement de la réaction de séchage à $T=328$ K; effet de la pression: (1) $P=1.3 \times 10^3$ Pa; (2) $P=3.2 \times 10^3$ Pa; (3) $P=3.6 \times 10^3$ Pa; (4) $P=4.2 \times 10^3$ Pa.

15 kPa avec une masse du gel de 3 g (correspondant à 30 mg de polymère).

Les courbes de la Fig. 2 montrent la variation du taux d'avancement en fonction du temps pour différentes pressions de vapeur d'eau à une température d'échantillon fixe. Elles présentent une allure continuellement décroissante. L'expérimentation a montré qu'au cours d'une réaction de séchage du gel, les grains du polymère gonflés se trouvant à la périphérie et ceux du coeur présentent le même taux d'absorption et des rayons sphériques de même ordre de grandeur du début jusqu'à la fin de réaction. Cette observation nous permet de dire que l'évacuation des molécules d'eau vapeur entre les sphères et par suite dans le lit poreux du gel s'effectue d'une manière plus rapide que le transfert de ces molécules à l'intérieur du grain (entre les chaînes polymériques).

3.4. Effet de la masse

L'étude effectuée en faisant varier la masse initiale d'échantillon a été faite pour des conditions de pression et de température différents et variés. Sur la Fig. 3 nous avons représenté des courbes expérimentales

montrant l'évolution du taux d'avancement en relation avec le temps pour différentes masses d'échantillon comprises entre 1 et 5 g ce qui correspond à un échantillon de hauteur située entre 0.2 et 1 cm dans le tube réactionnel (dont le diamètre est de 3 cm). Nous constatons que ces courbes ont la même allure quelque soit la masse employée; elles présentent une partie initiale pratiquement la même pour toutes les courbes et une partie terminale importante avec un temps de fin de réaction qui augmente rapidement avec la masse. L'expérimentation montre que la partie incurvée s'accompagne d'une réduction de la hauteur du lit et de la transformation progressive de toute la masse du gel en polymère sec. Cette observation à l'oeil nu est intéressante pour bien comprendre les mécanismes réactionnels.

3.5. Evolution de la vitesse de séchage en fonction du pH et de la teneur en ions de l'eau absorbée

3.5.1. Rôle du pH

L'acide polyacrylique est un acide faible; donc en solution aqueuse, il subit une dissociation partielle. On peut donc faire varier son degré d'ionisation en modi-

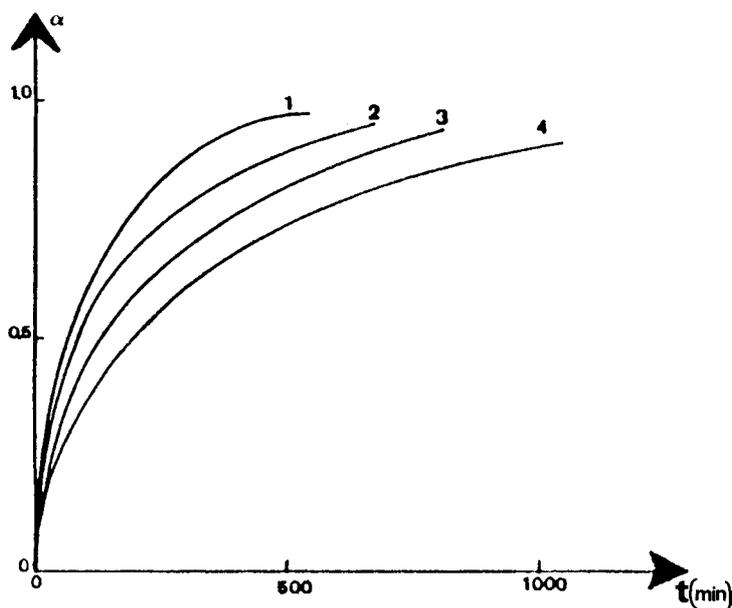


Fig. 3. Courbes d'avancement pour différentes masses initiales à $T=343\text{ K}$ et $P=7.4\times 10^3\text{ Pa}$: (1) $m_0=1\text{ g}$; (2) $m_0=3\text{ g}$; (3) $m_0=4\text{ g}$; (4) $m_0=5\text{ g}$.

fiant le pH de la solution absorbée par le polymère. Le degré d'ionisation faible est obtenu par déplacement de l'équilibre acide–base de l'acide acrylique vers la forme acide par addition de l'acide chlorhydrique (HCl). Pour les degrés d'ionisation élevés, ils sont obtenus par neutralisation de l'acide polyacrylique à l'aide de la soude (NaOH).

Nous représentons sur la Fig. 4 les courbes traduisant l'évolution du taux d'avancement en fonction du temps de trois gels préparés dans des conditions de pH différents, à température et pression partielle constantes. La masse du polymère sec obtenue après séchage des trois gels préparés était la même. Les courbes obtenues présentent la même allure; elles présentent une vitesse initiale importante et s'incurvent ensuite. On constate également qu'une diminution de pH de 7 à 2 permet d'obtenir une augmentation de vitesse; le passage à pH élevé entraîne un ralentissement. On obtient ainsi un avancement de 0.8 au bout de 65 h pour $\text{pH}=12$, mais seulement de 50 h à $\text{pH}=7$ et de 40 h à $\text{pH}=2$.

La présence des sites chargés sur les chaînes polymériques induisent des répulsions de type électrostatiques. L'importance de ces répulsions est fonction du degré d'ionisation, autrement dit du pH. Un pH basique entraîne une augmentation du degré d'ionisation

et par conséquent un accroissement de l'intensité de ces forces de répulsion d'où une diminution de la vitesse de séchage. La diminution de pH de la solution aqueuse absorbée provoque un accroissement de la

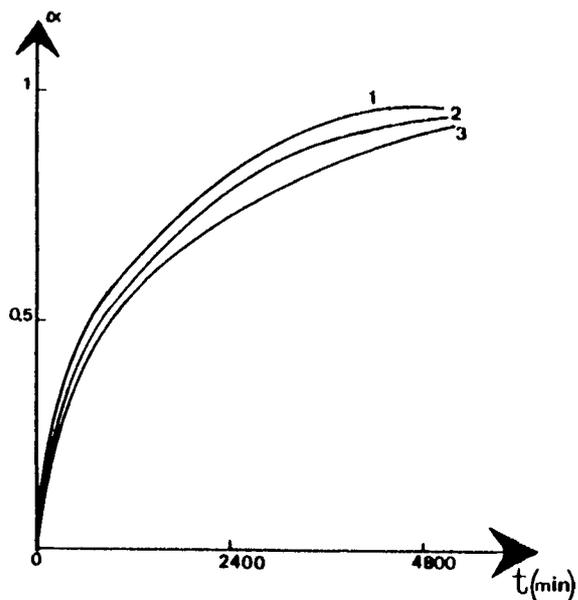


Fig. 4. Courbes d'avancement de séchage à $T=328\text{ K}$ et $P=2.3\times 10^3\text{ Pa}$: (1) $\text{pH}=2$; (2) $\text{pH}=7$; (3) $\text{pH}=12$.

vitesse de réaction de séchage. Cette augmentation de la vitesse de séchage peut s'expliquer par une réduction de l'intensité des interactions électrostatiques due à une réduction du nombre de charges localisés sur la macromolécule.

3.5.2. Effet de la teneur en NaCl et en ions

La dissociation des fonctions acides en solution aqueuse donne naissance à des sites chargés. L'association de ces sites avec les ions compensateurs limite la répulsion des charges identiques appartenant à une même chaîne par effet d'écran. La distance séparant les charges du polymère est faible, ce qui entraîne la possibilité d'association entre les contre-ions et les sites chargés. Les cations peuvent écranter les charges négatives situées sur la macromolécule, ce qui réduit les répulsions entre les sites et par suite le taux de gonflement du polymère.

Sur les Figs. 5 et 6 sont représentées respectivement les courbes montrant l'évolution de la vitesse de réaction de séchage du gel en fonction de la quantité de Na^+ et de celle de Ca^{2+} dans l'eau. L'allure des courbes montre bien que:

- La nature du cation n'a pas d'influence: Na^+ comme K^+ et NH_4^+ d'un côté, Ca^{2+} et Mg^{2+} de l'autre côté.

- La vitesse de séchage est légèrement influencée par la valence du cation. Cette influence est faible lorsqu'il s'agit d'un cation divalent et très faible si le cation est monovalent.

Le faible effet, dû à la présence de NaCl dans la solution ainsi que des ions mono et divalents, sur la cinétique de séchage, montre que l'effet d'écran joué par ces derniers n'a pas beaucoup d'importance sur la diffusion du réseau polymérique.

4. Resultats en chauffage micro-onde

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet d'un champ électrique micro-onde sur les réactions de séchage du gel, sous air, pour différentes valeurs de la puissance micro-onde incidente. Les résultats expérimentaux obtenus donnant l'évolution de la masse du gel en fonction du temps sont représentés sur la Fig. 7. L'analyse des courbes permet de conclure que:

- Celles-ci sont pratiquement des droites jusqu'à un avancement de 90%.
- La vitesse de séchage augmente rapidement avec la puissance du champ micro-onde appliquée.

Nous avons suivi l'évolution de la température du matériau au cours du séchage (Fig. 8): celle-ci révèle

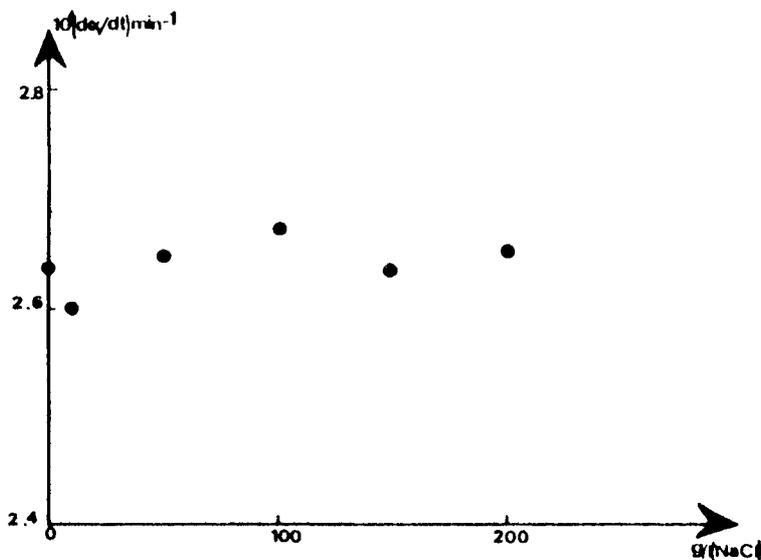


Fig. 5. Evolution de la vitesse de réaction de séchage avec la masse de NaCl dans un litre d'eau à $T=328\text{ K}$; $P=2.3 \times 10^3\text{ Pa}$ et $\text{pH}=12$.

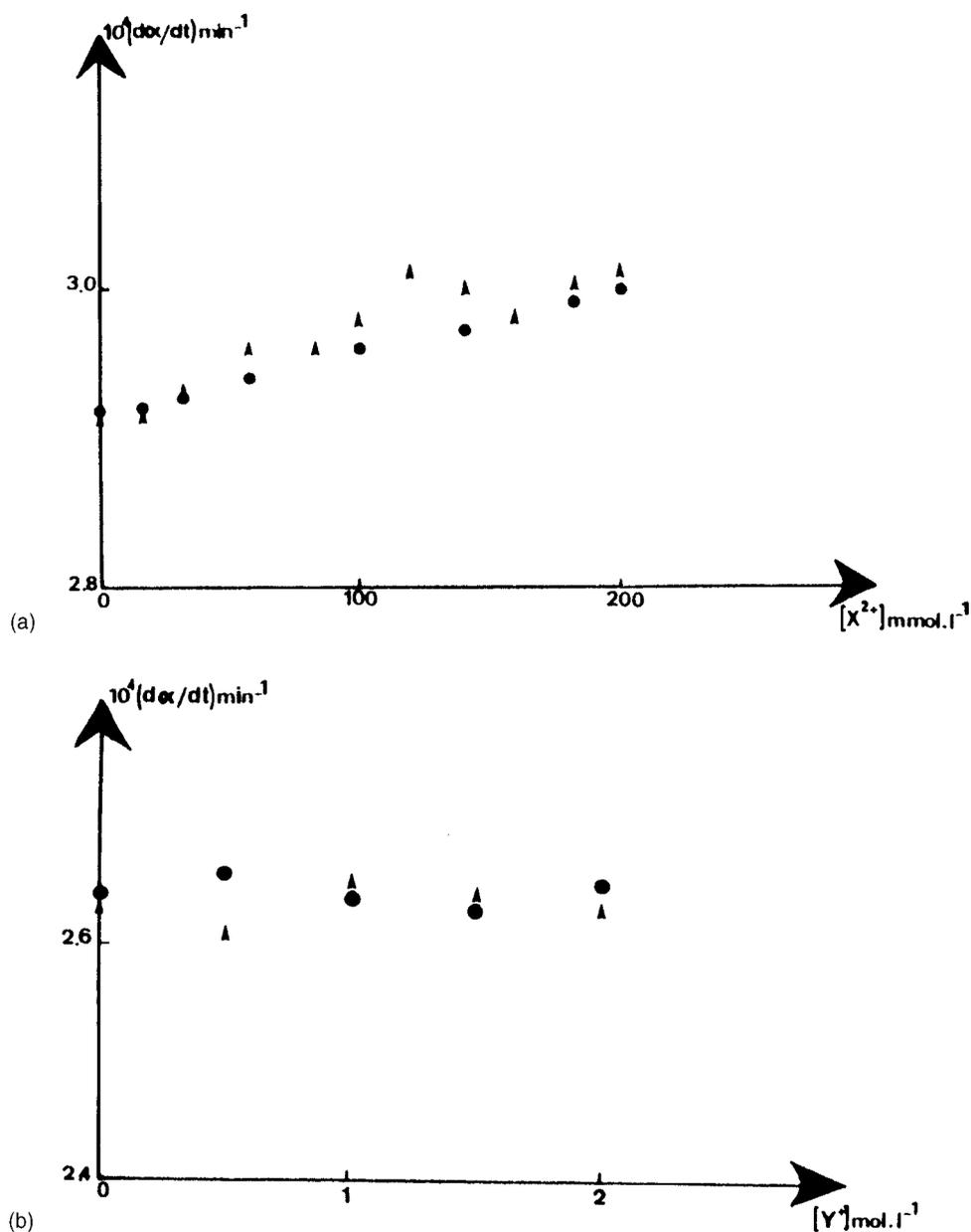


Fig. 6. (a) Influence des ions divalents sur la cinétique de séchage du gel à $T=328\text{ K}$; $P=2.3 \times 10^3\text{ Pa}$ et $\text{pH}=7$; (\blacktriangle) $[X^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]$; (\bullet) $[X^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}]$; (b) influence des ions monovalents sur la cinétique de séchage du gel à $T=328\text{ K}$; $P=2.3 \times 10^3\text{ Pa}$ et $\text{pH}=7$; (\blacktriangle) $[Y^+] = [\text{NH}_4^+]$; (\bullet) $[Y^+] = [\text{K}^+]$.

que la température de l'échantillon subit un accroissement rapide dès que la quasi-totalité de l'eau est évaporée. Cette élévation de température entraîne l'élimination de l'eau résiduelle. Le contrôle de la densité de puissance appliquée et par conséquent de la

température du matériau en cours de séchage permet d'éviter la dégradation du polymère en fin de séchage (Figs. 9 et 10).

En effet, dans le cas des puissances élevées (supérieures ou égale à 100 W), le gel perd son eau en deux

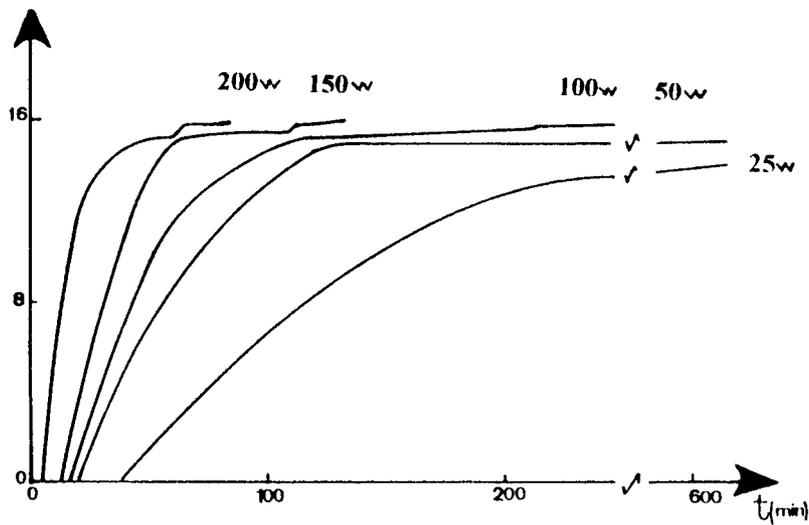


Fig. 7. Effet de la puissance d'un champ micro-onde sur la cinétique de séchage: (1) $P_i=200$ W; (2) $P_i=150$ W; (3) $P_i=100$ W; (4) $P_i=50$ W.

étapes distinctes mais d'ampleurs différentes; le second départ de faible importance, s'accompagne d'un changement de couleur du polymère qui passe du blanc au noir et d'une décomposition chimique partielle du produit avec un départ de gaz. Dans le cas des puissances inférieures, cette dégradation en fin de séchage n'est pas observée; le produit conserve alors une très faible quantité d'eau de 2%.

5. Discussion et conclusion

5.1. Mécanismes réactionnels. Cas des faibles masses

L'allure des courbes $\alpha:f(t)$ (Fig. 1) montre que pour les valeurs du taux d'avancement α inférieures à 0.3; les courbes d'avancement sont des droites et quand α

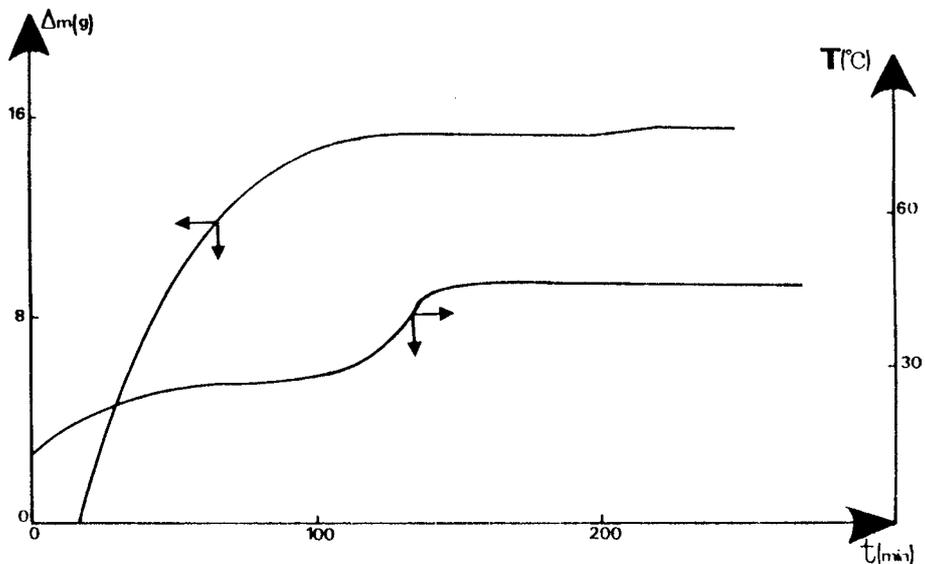


Fig. 8. Courbes d'évolution de la masse d'eau avec le temps et de température à puissance du champ constante à $P_i=100$ W.

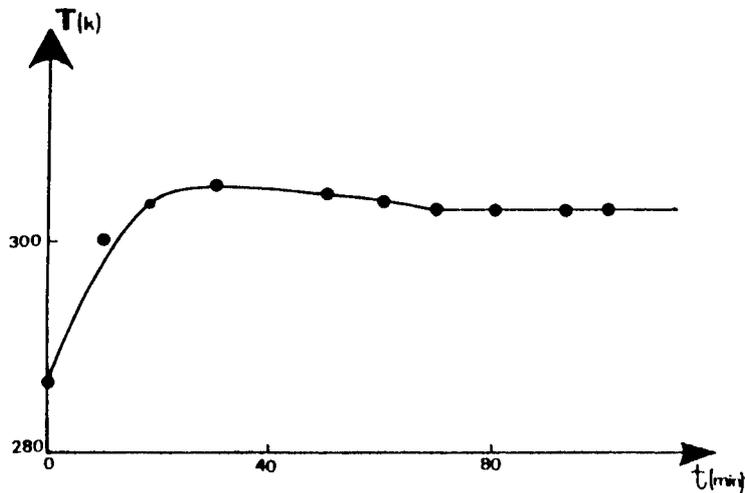


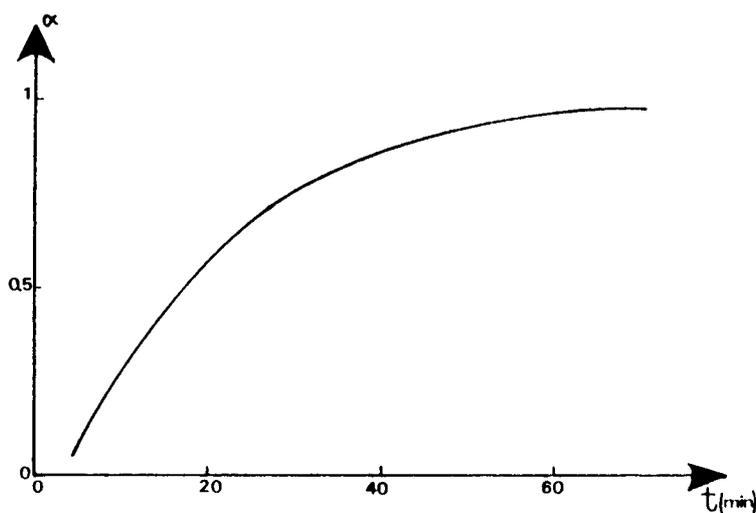
Fig. 9. Evolution de la température du gel à puissance contrôlée.

devient supérieur à la valeur 0.3 (Fig. 11); on constate que toutes les courbes relatives au séchage du gel correspondant à différentes conditions de pression et de température, se linéarisent selon une loi du type [13,14]:

$$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$$

Cette relation correspond généralement à un système réactionnel contrôlé par une diffusion tridimensionnelle en symétrie sphérique (comme dans le cas de

notre système constitué de boules sphériques). Le départ d'eau s'accompagne d'un réarrangement du réseau polymérique par un phénomène de diffusion qui induit un resserrement des chaînes polymériques et une réduction des rayons des sphères constituant le gel. Il s'agit en effet d'un phénomène de diffusion coopératif dû à la migration de l'eau dans le gel (entre les chaînes macromoléculaires) et au déplacement du gel (réseau polymérique) par un phénomène de diffusion. On peut alors conclure que le séchage du gel peut s'opérer en deux étapes distinctes. La première rela-

Fig. 10. Courbes d'avancement $\alpha: f(t)$ à puissance contrôlée.

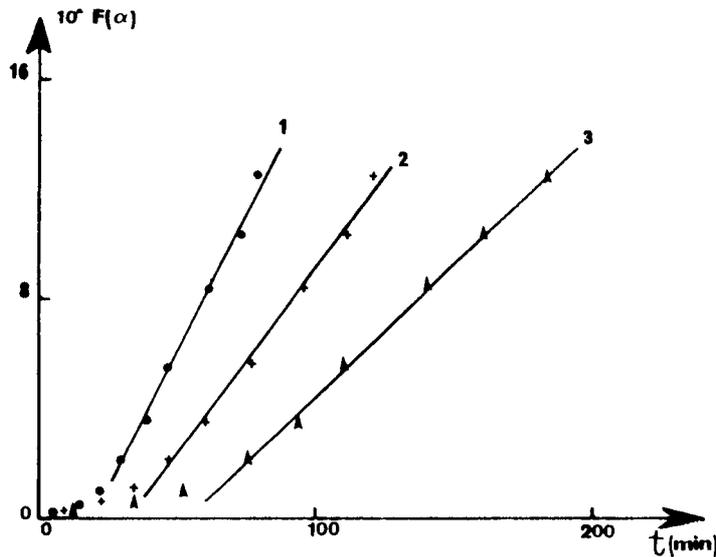


Fig. 11. Courbes $(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$; $f(t)$ à $P=4.2 \times 10^3$ Pa: (1) $T=313$ K; (2) $T=310.5$ K; (3) $T=308$ K.

tive à des taux d'avancement inférieurs à 0.3 qui correspond à une limitation par un phénomène d'évaporation de l'eau. La deuxième qui commence à partir des taux d'avancement compris entre 0.3 et 0.4 où le mécanisme réactionnel gouvernant la réaction de séchage est un processus diffusif. Ce résultat semble en accord avec celui établi par certains auteurs [15,16] qui ont montré que la cinétique de séchage d'un produit mouillé peut être décrite d'une façon générale par une cinétique réactionnelle à trois phases:

- La première phase à vitesse constante s'établit quand tout le matériau est mouillé; la pression en tout point du système est la même. Le transfert de l'eau liquide de l'intérieur vers la périphérie est plus rapide que la vitesse d'évaporation à la surface où s'opère le séchage qui est donc contrôlé par l'évaporation de l'eau liquide.
- La deuxième, appelée phase de séchage, est caractérisée par une diminution de la surface d'échange et par le fait que la partie interne du matériau n'est plus capable de fournir l'eau nécessaire. La cinétique de séchage le long de cette phase est limitée par un phénomène de diffusion de la vapeur d'eau vers la surface du produit.
- Dans la troisième phase finale, les valeurs de la température et de la pression dans le matériau tendent vers celles imposées au milieu réactionnel,

la vitesse de réaction diminue rapidement et finit par s'annuler.

L'analyse des résultats obtenus précédemment permet de conclure que l'eau piégée par les chaînes polymériques existe sous deux formes; celle proche des sites chargés où les forces électrostatiques entre les groupements ioniques et les molécules d'eau sont assez importantes, par rapport aux forces assurant la liaison des molécules positionnées loin des groupements chargés de la macromolécule. En effet la force électrostatique dépend de la charge des ions et de la distance qui les séparent.

5.2. Mécanismes réactionnels. Cas des masses élevées

Pour la réaction de séchage du gel sous pression réduite, la transformation des courbes d'avancement expérimentales en coordonnées réduites (Fig. 12) permet de conclure que les courbes réduites sont affines pour tout avancement et toutes les différentes conditions expérimentales explorées. Leur comparaison avec celles déduites du modèle théorique [17], permet de conclure qu'il s'agit d'un processus limité par une diffusion tridimensionnelle. Lors de l'absorption de l'eau, le polymère se gonfle en piégeant les molécules d'eau entre les chaînes polymériques (interaction

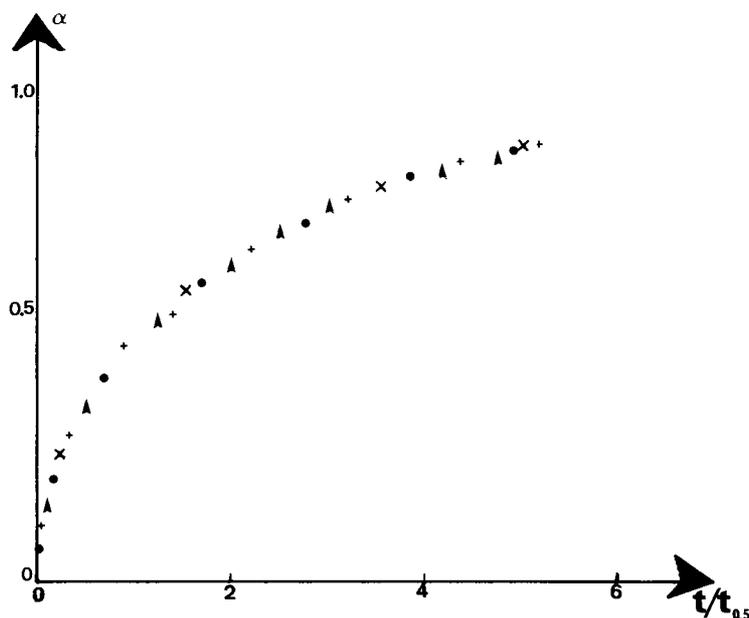


Fig. 12. Courbes en coordonnées réduites de séchage à $T=328$ K: (●) $P=1.3 \times 10^3$ Pa; (+) $P=3.2 \times 10^3$ Pa; (▲) $P=3.6 \times 10^3$ Pa; (×) $P=4.2 \times 10^3$ Pa.

dipolaire entre les molécules d'eau et les groupements fonctionnels chargés du polymère); ce qui entraîne une augmentation des rayons des sphères jusqu'à obtention de l'équilibre de gonflement. Pendant la phase de séchage, les molécules d'eau devront diffuser entre les chaînes polymériques à l'intérieur des grains sphériques formant ainsi le gel, ce qui provoquera une diminution du rayon de chaque sphère.

Toutes les courbes expérimentales obtenues; relatives au séchage des masses élevées du gel et correspondant à différentes conditions de pression et de température, se linéarisent selon une loi de type (Fig. 13):

$$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$$

Cette relation donnée par Ginstling et Brounstiten [13] et par Moria et Sakaino [14] correspond à un processus de diffusion tridimensionnelle sphérique dont la diffusion est contrôlée par une diffusion dans le grain du gel. Le départ d'eau induit un resserrement des chaînes polymériques comme dans le cas des faibles masses à des taux d'avancement supérieurs à la valeur 0.3. Le fait que la réaction de séchage du gel commence par une diffusion et puisqu'au début de

réaction les molécules d'eau se trouvent à la périphérie de la sphère (n'ont pas besoin de diffuser); ceci élimine la supposition que la diffusion s'effectue entre les grains polymériques. Egalement, puisque le mécanisme réactionnel limitant la cinétique de séchage est le même du début jusqu'à la fin de réaction, on peut dire que le phénomène gouvernant la cinétique de réaction est donc, durant tout le processus, au niveau du grain et non pas dans le lit.

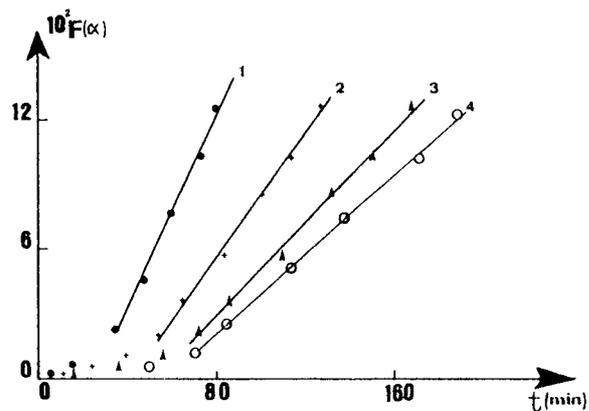


Fig. 13. Courbes $(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3} : f(t)$ à $P=4.2 \times 10^3$ Pa: (1) $T=343$ K; (2) $T=333$ K; (3) $T=328$ K; (4) $T=323$ K.

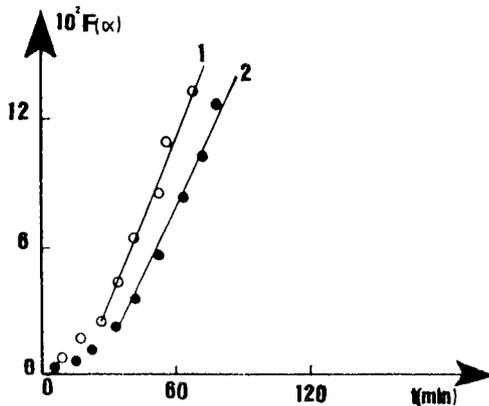


Fig. 14. Courbes $(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$: $f(t)$ à $T=333$ K: (1) $P=4.2 \times 10^3$ Pa; (2) $P=2.3 \times 10^3$ Pa.

L'examen des courbes de la Fig. 14, permet de dire quelles présentent des constantes de vitesse différentes bien qu'il s'agit d'une seule température. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la constante de vitesse obtenue est une constante de vitesse apparente, qui ne tient pas compte seulement de l'effet de température mais également des interactions polymère — eau liquide.

La nature des mécanismes réactionnels établis précédemment pour la réaction de séchage du gel (diffusion tridimensionnelle) n'est affectée par aucune contrainte expérimentale, telle que la pression de vapeur d'eau, la température et la masse initiale d'échantillon; ces paramètres influencent uniquement sur les valeurs de la vitesse des réactions.

5.3. Rôle du degré d'ionisation et celui de réticulation

L'étude cinétique de séchage en fonction du pH (degré d'ionisation) et des contre ions (degré de réticulation) montre que le facteur prédominant influençant la cinétique de séchage est celui du degré d'ionisation. En effet, la vitesse de réaction de séchage est faiblement affectée par le degré de réticulation, par contre quand la valeur du pH augmente ce qui entraîne un accroissement du degré d'ionisation et par conséquent une augmentation de l'intensité des interactions électrostatiques entre les sites chargés, la vitesse de réaction de séchage diminue. Comme nous l'avons vu précédemment, la réaction de séchage du gel est

contrôlée par un seul phénomène de diffusion (tridimensionnel) quelque soit la pression partielle imposée au système réactionnel. Nous avons également constaté en étudiant le rôle du degré d'ionisation et celui de réticulation que le mécanisme réactionnel reste toujours le même.

5.4. Rôle du champ micro-onde sur le séchage

L'étude de séchage effectuée sous champ électrique micro-onde a permis de constater que les réactions réalisées sous champ présentent une vitesse de réaction plus importante que pour les réactions effectuées par un chauffage conventionnel. La vitesse de réaction de séchage du gel augmente avec la puissance du champ électrique et puisque les chaînes polymériques sont polaires, le champ électrique interagit avec ces dernières ce qui peut provoquer leur décomposition partielle (changement de couleur avec dégagement de gaz). En général, on peut conclure que pour les puissances inférieures à 100 W pour laquelle la température maximale atteinte reste suffisamment faible, les chaînes polymériques restent encore liées par des molécules d'eau résiduelles; de ce fait, elles ne peuvent pas interagir avec le champ micro-onde. En ce qui concerne les puissances supérieures, les molécules d'eau résiduelles sont désorbées et les chaînes polymériques libres interagissent avec le champ; on assiste alors à un craquage du produit. Cette dégradation peut être évitée par un contrôle de la puissance incidente du champ (autrement dit de la température) en relation avec le départ de l'eau.

Acknowledgements

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

References

- [1] M. Bakass, A. Mokhlisse, M. Lallemand, *Thermochim. Acta* 204 (1992) 205.
- [2] M. Bakass, A. Mokhlisse, M. Lallemand, *Thermochim. Acta* 206 (1992) 309.
- [3] M. Bakass, A. Mokhlisse, M. Lallemand, *Thermochim. Acta* 223 (1993) 271.
- [4] M. Bakass, A. Mokhlisse, M. Lallemand, *Thermochim. Acta* 290 (1997) 227.

- [5] S.J. Candau, A. Paters, F. Schosseler, *Poly. Comm.* 25 (1985) 220.
- [6] T. Tanaka, D. Filmore, *J. Chem. Phys.* 70 (1978) 1214.
- [7] P.G. De Gennes, *Macromolécules* 9 (4) (1976) 587.
- [8] P.G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, London, 1979.
- [9] P.G. De Gennes, *J. Physique* 37 (1976) 1.
- [10] M. Najeh, Thèse de Doctorat, Strasbourg, 1992.
- [11] M. Ben Chanaa, Thèse de Doctorat, Marrakech, 1990.
- [12] A.J. Bertaud, *Les micro-ondes — Propagation guidée — Circuit, Cavités, Rayonnement, Sources*, C.N.R.S., 35 Thiais.
- [13] A.M. Ginstling, B.I. Brounshtein, *J. Appl. Chem. USSR* 23 (12) (1950) 1327.
- [14] T. Moriya, T. Sakino, *Bull. Tokyo Inst. Technol., Ser. B* 2 (1955) 13.
- [15] D. Nicoli, C. Young, T. Tanaka, A. Pollak, G. Whitesides, *Macromolécules* 16 (1983) 887.
- [16] M. Daguinet, *Les Séchages Solaires: Théorie et Pratique*, Publication de L'UNESCO, Belgique, 1985.
- [17] J.H. Sharp, G.W. Brindley, B. Narhari, A. Char, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 379.