N° d'ordre **03 /2005-E/CH**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne
Faculté de Chimie

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT D'ETAT

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique

Par

Mme HAMDI- CHERNAI Safia

Thème :

ETUDE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZ INVERSE DES PROPRIETES SUPERFICIELLES DE SILICES MODIFIEES PAR DU POLY(METHACRYLATE) DE METHYLE.

Soutenue publiquement le 16 Mai 2005, devant le jury composé :

Mr M. MOUZALI, Professeur, USTHB	Président
Mr Z. KESSAISSIA, Professeur, USTHB	Dteur de Thèse
Mr A. AIT KACI, Professeur, USTHB ,	Examinateur
Mr M. H. GUERMOUCHE, Professeur, USTHB	Examinateur
Mr A. Y. BADJAH HADJ AHMED, Professeur, USTHB	Examinateur
Mr C. E. CHITOUR, Professeur ENP,	Examinateur
Mr H. BALARD, Professeur, ENSCMu Mulhouse	Examinateur

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Application à l'Environnement (ex. Laboratoire de Chimie des Surfaces), de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne (USTHB). Il a de plus fait l'objet d'une collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse (France).

Je tiens tout d'abord à exprimer à Monsieur Professeur Zoubir Kesssaissa, ma gratitude ainsi que la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en proposant ce sujet, et à l'aide scientifique, morale et matérielle dont il m'a fit bénéficier tout au long de mes recherches.

Je ne saurais aborder ce mémoire sans remercier vivement Monsieur J.B. Donnet, Professeur émérite à l'Université de Haute Alsace et Directeur du Laboratoire de Chimie Physique de l'ENSCMu pour la bienveillance avec laquelle il m'a toujours accueilli dans son laboratoire au cours de mes stages scientifiques et pour ses aides scientifiques et matérielles.

Je suis très reconnaissant à l'humaniste et à l'homme de science le Docteur H. Balard, pour toutes ses aides scientifiques, morales et matérielles ; pour ses orientations, ses longues discussions fructueuses que nous avons eues ainsi que ses conseils éclairés dont il m'a fait profiter en permanence.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance et exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur M. Mouzali, d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur C. E. Chitour, Directeur de Laboratoire d'Energie de l'Ecole Polytéchnique d'Alger d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail

Qu'il me soit permis d'exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur M. H. Guermouche, Directeur du Laboratoire de Chromatographie à l'USTHB pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je voudrais aussi dire ma gratitude à Monsieur le Professeur A. Ait Kaci, Directeur de Laboratoire de Thermodynamique d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également Le Professeur A. Y. Badjah d'avoir accepté de s'associer aux membres de jury pour examiner ce travail.

Je remercie très sincèrement le Professeur B. Hamdi époux et membre de notre équipe pour ses aides multiples, ses encouragements continus, ses conseils et son soutiens moral tout au long de mes travaux de recherche.

Mes remerciements vont également à mes collègues du laboratoire N. Agoudjil A. Khelifi, Mlle H. Hadjar, O. Benturki, N. Benmouhoub, N. Bechket, F. Sadi

De plus que les personnes qui , à quelques titre que ce soit, ont contribué à la réalisation de ce travail, trouvent en ces lignes, l'expression de ma profonde sympathie et de mon amitié fidèle.

SOMMAIRE

Introduction générale…….. …… 1

Chapitre I: **Généralités sur les silices** 4

I- Introduction……. 5
II- Les silices naturelles…….. 5
II-1 Diatomites…….. 6
II-1.1. Structure de la diatomite…….. 6
II-1-2 Applications……. 7
III- Les silices synthétiques …….. 8
III-1. Les silices de précipitation …… 8
III-2 Les silices de pyrogénation (synthèse en phase gazeuse)……... 11
III-2.1. Processus de production des silices pyrogéniques ……. 12
III-2.2. Morphologie des silices pyrogéniques :…….. 17
IV- Fonctionnalité des silices…… 20
IV-1. Groupements chimiques superficiels des silices…… 20
IV-1.1.Caractérisation des groupements silanols par FT-IR ……. 23
IV-1.2. Analyse des groupements silanols par RMN…… 25
IV-2. Les groupes hydroxyles de surface et l'eau physiquement adsorbée… 26
IV -3 Effet de la température sur les groupes fonctionnels de la silice …… 27
IV-4 - La concentration des groupes hydroxyles sur la surface de la silice……. 28
V. Réaction des groupes superficiels des silices …….. 30
V-1. Réaction des groupes superficiels des silices avec l'eau ……. 31
V-2. Réaction avec certaines molécules minérales ……. 32
V-3. Réaction avec les alcools ……. 32
V-4. Avec les autres fonctions oxygénées ……..…. 33
V-6. Avec les composés organiques soufrés…… ... 33
V-7. Avec les polymères …… 33
VI - Utilisation industrielles……. 33
Références bibliographiques…….. 34

Chapitre II : Adsorption et Propriétés des polymères 42

I- Introduction……. 43

II- Généralités sur les polymères…….. 43
II-1 Classification industrielle des polymères…….. 43
II.1.1 Thermodurcissables…… 43
II.1.2. Thermoplastiques……. 43
II.2. Caractéristiques des polymères …… 44
III Poly Méthacrylate de Méthyle (PMMA)…….. 45
III.1. Origine……. 45
III.2. Préparation du monomère …….. 45
III.3. Polymérisation …….. 46
III-3-1. A l'échelle laboratoire…… 46
III- 3-2 : Industriellement…….. 46
III-4. Caractéristiques du PMMA..... 47
IV - Phénoménologie des propriétés de transition vitreuse…….. 48
IV-1 Transition vitreuse et mécanisme de rétention …….. 49
IV-2 Transition vitreuse mécanique……. 50
IV-2-1 Aspect dynamique……. 50
IV-2-2 Aspect mécanique…… 51
IV-3 .Thermodynamique de la transition vitreuse…… 52
IV. 4. Températures de relaxation de PMMA……. 53
IV. 4.1. Les relaxations mécaniques…… 53
IV. 4.2. La relaxation α et β diélectrique…… 53
V Adsorption de polymères en solution …….. 54
V-1 . Définition de l'adsorption…… 54
V.2 Différents types d'adsorption ……..
V.2.1. L'adsorption physique ……. 54
V.2. 2. L'adsorption chimique …….. 55
V-3. Etat des couches adsorbées……... 55
V.3.1.Nature de l'adsorbat …….. 57
V.3.1. Nature de l'adsorbat …… 57
V.3.3. Nature du solvant……. 58
V.3.4. La concentration …… 58
V.3.5. Les facteurs physiques …….. 58
V.4. Les isothermes d'adsorption……. 58

V-5.Cinétique d'adsorption de polymère …… 60
VI Conformation d'un polymère à la surface d'un solide…… 61
VI-1 : Conformation d'un polymère à la surface d'un solide en présence de solvant……. 61
VI-2 . Conformation d'un polymère à la surface d'un solide en l'absence de solvant…….. 66
Références bibliographiques…….. 68

Chapitre III : Généralités sur la chromatographie gazeuse inverse 75

76
I – Introduction…….. 77
II - chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI)…… 78
III - Adsorption et interactions moléculaires adsorbat-adsorbant…….. 79
III -1. Interactions de dispersion…….. 79
III- 2. Interaction d'orientation……. 80
III-4. Liaison hydrogène……. 80
IV - Expression générale du potentiel d'interaction ……... 81
V - Energie de surface……. 81
V-1 .Tension superficielle d'un liquide…….. 82
V-2. Energie de surface d'un solide ……. 83
VI - Mise en œuvre de la CGI-DI……. 84
VI-1. Grandeurs de rétentions……. 86
VI-1-1. Relation entre le volume de rétention et la constante d'équilibre entre phase mobile et stationnaire……... 88
VI-1-2. Relation entre Vn et enthalpie libre…….. 91
VI-2. Relation entre l'énergie libre et le temps de rétention…… 93
VI-3. Relation entre Vn et enthalpie d'adsorption…… 94
VI-4. Estimation de composante dispersive de l'énergie libre de surface …… 96
VI-5.1. Méthode Papirer et Coll…….. 96
VI-5.1. Méthode Papirer et Coll…… 97
VI-5.3. Méthode de Donnet et col…….. 97
VII- Mesure des propriétés acido_basiques des solides ……... 97
VII-1. Interactions acide-bases…… 97
VII-1.1 Interactions acide-bases au sens de Lewis……. 98
VII-1-2 Interactions acide-base au sens de Brönsted ……. 98
VII-1.3 Concept de Peason (1963…….. 98

VII-1.4 Approche de Drago (1995)……. 99
VII-1.5 Approche de Gutmann……... 99
VII-2. Mesures des propriétés acide-base par CGI-DI……... 103
VIII- Détermination de la température de transition vitreuse par CGI-DI……. 104
IX- Indices de topologie…… 108
IX-1.Utilité de l'indice de morphologie…….. 108
IX-2. Définition de l'indice de topologie …… 109
IX-3. Utilisation de χ_t en CGI à dilution infinie…….. 109
IX-4. Indices de topologie et la nanomorphologie de surface……. 110
IX-5. Indices de topologie et composante spécifique de l'énergie de surface…. 111
Références bibliographiques…… 113

Chapitre IV : Caractéristiques des silices utilisées 120

I- Introduction……. 121
II- Natures des silices utilisées…… 121
III- Caractéristiques des silices utilisées……. 122
III-1 Silices de flammes…… 122
III-1.1 Surface spécifique…… 122
III-1-2 Densité en groupes silanol superficiel……... 125
III- Silices de précipitations ……. 127
III-3 Diatomite…….. 127
Conclusion ……. 131
Références bibliographiques …….. 131

Chapitre V :Etude par CGI-DI des propriétés thermodynamiques des silices 133

I- Introduction…… 134

II- Mesures expérimentales par CGI……. 134
II-1. Appareillage…….. 134
II-2. Colonnes…… 135
II-3. Conditionnement des colonnes…….. 135
II-4. Choix des conditions expérimentales…….. 136
II-4.1.Etalonnage pression débit…….. 136

II-4.2. Choix du débit - Courbe de Van Deemter……... 137
II-4.4. Corrections du débit. …… 138
II-4.5 Choix des sondes moléculaires……. 139
II-4-6 Précision des mesures…….. 139
III- Paramètres thermodynamiques d'adsorption des n-alcanes…….. 140
III-1. Enthalpie libre des alcanes normaux…….. 140
III-2. Comparaison des énergies libres d'adsorption des n-alcanes sur les silices…… 141
III-3 Enthalpie d'adsorption à taux de recouvrement nul des n-alcanes…….. 143
III-4. Entropies d'adsorption des n-alcanes…….. 147
IV- Energie de surface…… 148
IV-1. Composantes dispersives de l'énergie libre de surface…….. 148
IV-3. Caractère acido-basique de la surface des silice……. 153
IV-3-1. Détermination de l'enthalpie d'adsorption spécifique …….. 154
V- Effet de la surface chimique de la diatomite sur l'énergie de surface……... 161
VI. Conclusion ……... 163
Références bibliographiques…….. 164

Chapitre VI : Couplage CGI-DI et imprégnation contrôlée des silices par du PMMA 167

I- Introduction ……. 168
II- Principe de l'étude de l'influence du taux d'imprégnation en PMMA sur les propriétés de surfaces des silices…… 169
II-1 Protocole expérimentale d'imprégnation des silices par le PMMA…..... 169
III- Evolution de la composante dispersive γ_s^d DES SILICES en fonction du taux de recouvrement en PMMA……. 172
III-1 Enthalpie libre d'adsorption …….. 172
III-2 Détermination de la composante dispersive en fonction du taux de recouvrement en PMMA…… 174
III-3. Estimation de la monocouche basée sur le calcul …… 175
III-4 .Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface des silices imprégnées par du PMMA en fonction de la température…….. 176
IV- Etude des phénomènes de transition du PMMA adsorbé sur la silice…… 178
IV-1. Influences des conditions opératoires …….. 178

IV-1.1.Influence de la nature de la molécule sonde……..... 179
IV-2. Diagramme de rétention pour les silices seules……. 180
IV-3. Diagramme de rétention pour de la silice S13 imprégnée par du PMMA…..... 180
V. Influence du taux d'imprégnation du PMMA sur l'intensité de la température de transition vitreuse……. 183
VI . Estimation des interactions spécifiques……... 185
VI-1 Utilisation du modèle Papirer pour estimer la composante spécifique de l'énergie de surface……. 185
VI-2 Estimation des interactions spécifiques en fonction du taux de recouvrement de la silice en PMMA…… 186
VI-2-1.Cas de la silice seule……..... 186
VI .2. 2. Cas des silices imprégnée……..... 187
VII-Variation de l'enthalpie spécifique ΔH_a^{sp} en fonction du taux de recouvrement de la surface de la silice en PMMA……. 193
VIII- Evolution des propriétés acido-basique de la surface de la silice avec le taux de recouvrement en PMMA…….. 196
IX – Discussion……... 202
Références bibliographiques……... 205

Chapitre VII : Adsorption de PMMA en solution sur les silices 210

I- Introduction……. 211
II- Procédé expérimental d'adsorption du PMMA sur les silices…….. 212
II-1. Mode opératoire de l'adsorption…….. 213
II-2. Taux de polymère chimiquement lié sur le solide ……. 215
III- Résultats de l'adsorption de PMMA en solution sur les silices…….. 215
III-1.Détermination du nombre de lavage…… 216
III-2. Cinétique d'adsorption…… 218
III-3. Influence de la nature du solvant sur la quantité adsorbée. 222
III- 3. 1 Isothermes d'adsorption…… 222
III- 3. 2. Modélisation de l'adsorption de PMMA sur les silices…….. 225
III-4. Effet de la morphologie de surface sur la quantité adsorbée en PMMA.. 228
III-4. Effet de la morphologie de surface sur la quantité adsorbée en PMMA.. 230

III-6. Effet de la masse moléculaire sur le taux d'adsorption…… 232

IV- Conformation du PMMA sur la surface de la silice HDK-SI3…….. 234

V- Discussion…….. 236

VI- Conclusion…… 238

VII- Références bibliographiques. ……. 239

Conclusion générale……..... 243

Annexe 1 ……. 255

Annexe 2…….. 260

INTRODUCTION

Les objets fabriqués en matières plastiques sont rarement constitués de polymères et de résines pures. Aux matériaux de base sont ajoutés divers additifs, dont les concentrations et les rôles sont variables. Ces charges entraînent des améliorations sensibles des propriétés mécaniques et la durée de vie de la matière polymérique. Parmi les charges renforçantes utilisées dans l'industrie, une grande partie est réservée aux silices synthétiques comme les silices de précipitation et les silices de pyrogénation.

Les performances de ces matériaux qui doivent répondre à des exigences sévères du point de vue mécanique, électrique et thermiques dépendent à l'évidence des caractéristiques intrinsèques des constituants, mais aussi de l'intensité des interactions moléculaires charge/polymère. Cette dernière est liée aux propriétés physico-chimiques superficielles du solide.

Dans ces conditions, la connaissance des caractéristiques des surfaces des solides comme la nature et la distribution des groupes chimiques, les impuretés minérales ou organiques, l'énergie de surface et la morphologie est nécessaire pour comprendre et prévenir leurs comportements lorsque ces derniers se trouvent au contact de gaz, liquides ou d'autres solides, comme par exemple des associations oxydes métalliques/polymères pour les revêtements de peinture, emballage industriel .

Bien que les facteurs responsables des performances des assemblages polymères-charge soient bien connus, force est de constater que les méthodes analytiques susceptibles de les évaluer restent limitées. En effet, l'activité dans le domaine industriel solides divisés est actuellement presque totalement empirique, basée sur le savoir-faire. Les approches scientifiques font souvent défaut car le nombre de méthodes d'analyse de surface, si l'on entend par surface la couche atomique ou moléculaire externe, est relativement faible. Nous pouvons citer la détermination de la mouillabilité et le calcul de l'énergie de surface par l'intermédiaire des valeurs des angles de liquides (déposés sur des supports plans et non poreux), la calorimétrie d'adsorption et d'immersion, l'adsorption gazeuse et l'interprétation des isothermes d'adsorption qu'ils soient obtenus par des méthodes statiques classiques ou dynamiques, ou par le biais de la chromatographie gazeuse inverse. Les méthodes spectroscopiques, qu'ils s'agissent d'infrarouge(FT-IR), de RMN du solide ou encore de la spectroscopie électronique (ESCA) fournissent des informations concernant une couche superficielle d'une certaine épaisseur et ne sont donc pas réellement des méthodes d'analyse de l'extrême surface.

Ajoutons, par ailleurs, que les propriétés chimiques des solides peuvent, en principe être déterminées par la mise en œuvre de réactions de transformations chimiques se limitant à la surface. Encore faut-il savoir que la mise au point de telles procédures est loin d'être immédiate, car à l'évidence, on ne dispose pas de surfaces modèles avec lesquelles on pourrait vérifier la spécificité et le rendement des réactions.

La chromatographie gaz inverse à dilution infinie (CGI-DI) est une technique d'analyse de surface bien adaptée à l'étude des propriétés superficielles des adaptée à l'étude des propriétés superficielles des solides divisés comme les silices. Toute fois, cette technique est surtout sensible aux sites de hautes énergies.

Le premier but de ce travail a été de caractériser par CGI-DI la surface énergétiques de plusieurs par types de silices appartenant à des familles siliciques différentes : silices de flamme, silices de précipitation et silice naturelle. Ces silices diffèrent par leurs origines, leurs modes de préparation, leurs propriétés chimiques et physico-chimiques superficielles.
L'objectif est de trouver une corrélation entre la chimie des surfaces et la morphologie de surface avec l'énergie de surface de ces silices.

Le deuxième but de cette étude a été de mettre au point une méthode permettant d'étudier d'avantages les propriétés de surface des silices par CGI-DI. Cette étude est basée sur le couplage entre la chromatographie gazeuse inverse et une imprégnation contrôlée de la surface des silices par le poly(méthacrylate) de méthyle (PMMA).

L'idée était de recouvrir progressivement la surface du solide avec un polymère présentant une affinité préférentielle pour les sites de haute énergie. Une fois ces sites masqués par le polymère, l'accès aux sites moins énergétiques devenait possible pour les sondes chromatographiques, on pouvait alors mesurer leur énergie. Les propriétés intéressante du PMMA son affinité envers la silice ont orienté et le choix de ce polymères. En plus, à ce jour de nombreux produits ont pour base des polymères de type acrylate en utilisant préférentiellement du poly(méthacrylate) de méthyle qui est un matériau polymère de vaste utilisation industrielle. On le rencontre dans différents domaines tels que l'architecture, l'aéronautique, le mobilier urbain, l'électronique ou encore l'automobile.

A la lumière des informations obtenus par la CGI-DI (chapitre V et VI) sur les phénomènes aux interfaces PMMA- Silices, il nous a paru intéressant de réaliser des mélanges polymères-solide dans un milieu solvant ou les chaînes de polymères approchent la surface librement. L'étude de l'adsorption de polymère à une surface solide est

complexe dans la mesure où tris partenaires sont présents, le solvant, le polymère et le solide, donc trois interactions doivent être considérées : solvant—polymères—solides. Il est intéressant donc d'étudier tous les paramètres influençant la fixation chimique du PMMA en surface de la silice. Nous citons en particulier : la cinétique de l'adsorption, l'influence du solvant, l'effet de la surface morphologique et chimique des silices et la masse moléculaire.

D'autre part, la conformation des chaînes de polymères à la surface solide fait l'objet actuellement de nombreuses discussions d'aspect fondamental aussi bien que pratique. La quantité de polymère adsorbée, les propriétés physiques des mélanges, les vitesses de relaxation, de polymère, les degrés de dispersion, etc., ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces dernières années . Il sera donc aussi intéressant d'appréhender le comportement des chaînes de PMMA en surface d'une silice modèle.

Pour présenter nos résultats, nous allons adopté le plan suivant :

Nous décrivons dans le chapitre I, les propriétés générales des silices, puis leurs propriétés de surface, leurs méthodes de préparation ainsi que les méthodes de modification chimique superficielle.

Le Chapitre II rappellera les généralités sur les polymères et le PMMA en particulier ainsi que l'adsorption de polymères en solution .

Le chapitre III sera consacré à l'aspect théorique de la chromatographie gaz inverse à dilution infinie .

Nous décrirons dans le chapitre IV la caractérisation chimique et physico-chimique des silices utilisées.

Le chapitre V donnera la caractérisation énergétique de la surface des silices par CGII-DI.

Le chapitre VI sera consacrée au couplage entre la chromatographie gazeuse inverse et une imprégnation contrôlée de la surface des silices par le poly(méthacrylate) de méthyle (PMMA

Le chapitre VII traitera l'adsorption de PMMA en surfaces de silices

La conclusion générale résumera l'essentiel de nos résultats en soulignant les avancées que notre travail de thèse a permis d'acquérir dans la connaissances des propriétés superficielles des silices.

CHAPITRE I

GENETALITES SUR LES SILICES

I- INTRODUCTION

La silice (oxyde de silicium) sous toutes ses formes est l'un des minéraux les plus communs sur la planète. Les deux éléments qui la composent, le silicium (Si) et l'oxygène (O), sont eux – mêmes les éléments les plus abondants dans la croûte terrestre.

Nous pouvons proposer deux classifications des silices divisées : une première basée sur leur origine naturelle ou synthétique et une seconde basée sur leur forme de quartz SiO_2 ou de squelettes de diatomée, présentant une structure cristalline alors que la plupart des silices divisées de synthèse sont amorphes .

II- LES SILICES NATURELLES

Les silices naturelles présentent, après broyage, des surfaces spécifiques qui varient de 1 à 10 m^2/g. Une série de silices naturelles est bien connue comme le quartz, la tridymite, la cristobalite, la stishovite (1, 2, 3). Elles ont des domaines de stabilité qui dépendent de la température et de la pression (figure **I**-1), (4). La silice liquide à basse température comme le verre de quartz peut être considérer comme un intermédiaire entre la forme cristallin et amorphe (5).

$$\text{Quartz} \xrightarrow{870\ ^\circ C} \text{tridymite} \xrightarrow{1470\ ^\circ C} \text{cristobalite} \xrightarrow{1700\ ^\circ C} \text{silices vitreuses.}$$

Figure **I**-1 . Les champs de stabilité des polymorphes de silice en fonction de la température et de la pression.

Le quartz, le polymorphe le plus commun, est stable jusqu'à 857°C à 1 atmosphère; la tridymite est la forme stable de 857°C à 1470°C et la cristobalite de 1470°C jusqu'au point de fusion à 1713°C. Les polymorphes de haute pression , la coesite et la stishovite , ne sont stables que dans le manteau de la terre mais se trouvent aussi dans les cratères d'impacts crées par des météorites .Les structures cristallines du quartz , de la tridymite et de la cristobalite n'ont pas de transformations simples entre elles–elles correspondent à des manières différentes de lier les tétraèdres par leurs sommets. Pour passer de l'un à l'autre de ces polymorphes, il faut casser des liaisons pour passer d'une structure à l'autre. On a appelé ce processus une transformation reconstructive. La silice cristalline contient souvent des impuretés, particulièrement des ions de métaux alcalins ou alcalino-terreux. En

présence de ces ions, des structures silicates se forment ce qui peut influencer les propriétés chimiques de ces produits.

Parce que la structure de la silice est différente, sa densité varie d'une variété allotropique à l'autre voir tableau **I**-1.

Tableau **I** -1

Densité (ρ) de la silice cristalline ou amorphe (6).

Silice	ρ (g/cm^3) à 273 K
Coesite	3,01
α-Quartz	2,65
β-Quartz	2,53
β-Cristalobalite	2,21
β-Tridymite	2,26
Quartz glass	2,20
Silice amorphe	2,20

II-1. Diatomite

Les diatomites (terres à diatomées, terres silicieuses ou Kieselgührs) sont des carapaces des diatomées fossiles déposées il y a quelques milliers d'années (7,8). Les diatomées sont des plantes aquatiques microscopiques unicellulaires, appartenant à la famille des algues (9).Ces algues pullulent dans les lacs et certains fonds marins. Au fur et à mesure que la substance végétale de l'algue se décompose, les carapaces silicieuses s'accumulent au cours des âges et constituent des gisements. Il existe près de 10.000 espèces de diatomites formant de vastes dépôts de sédimentation dans divers parties du globe (10).

II-1.1. Structure de la diatomite

Les squelettes de diatomites sont constitués essentiellement de silices hydratées (SiO_2, nH_2O) associées à des impuretés d'oxydes minéraux (oxydes alcalins et alcalino-terreux, oxydes de fer et d'aluminium,...) et argiles (bentonite, kaolin, celite). La nature et la quantité des impuretés minérales sont souvent liées à l'origine de la diatomite et aux différentes étapes de la formation des gisements. La structure de Diatomite est relativement insoluble et non compressible forme une matrice poreuse de grande porosité permettant le passage du liquide et piégeant les particules en suspension (11).La Diatomite naturelle est de couleur blanche ou blanc-jaunâtre, très friable sur le plan mécanique et dotée d'une bonne résistance thermique.

Ces matériaux sont des adsorbants macroporeux, leur surfaces spécifiques varient de 1 à quelques dizaines de m^2/g avec une porosité de l'ordre de 70 %. La dimension des macropores avoisine 1 μm .

Le Tableau **I**-2 résume les caractéristiques essentielles de quelques diatomites commerciales (10).

Tableau **I**- 2

Propriétés physico-chimiques de quelques Diatomites commerciales

Diatomites / Propriétés	1	2	3	4
SiO_2	89,0	87,5	86,0	91,5
Al_2O_3	3,5	4,3	2,8	1,6
Fe_2O_3	0,9	2,9	4,7	2,5
CaO	1,1	1,9	0,6	4,4
Na_2O, K_2O	0,8	0,8	0,7	1,9
S,m^2/g	19,2	13,0	16,1	3,0
pH	7,0	6,9	7,0	9,5
dapp, g/cm^3	0,228	0,255	0,201	0,200

1) Origine U.S.A,

(2) Origine Française.

(3) Origine Allemagne

(4) Origine Espagnole

II-1-2 Applications

Les diatomites sont souvent des matériaux fort prisés (10). En effet, il trouvent des applications dans de divers domaines:

- filtration: la grande porosité et la structure insoluble et non compressible confèrent à ces produits un pouvoir filtrant important (12,13). En effet, les Diatomites sont utilisées dans la filtration des jus de fruits, la bière, les huiles , le raffinage du sucre, etc..
- renforcement: ces produits sont souvent employés comme charge renforçante des polymères (14) dans la fabrication des matériaux composites, la peinture,...
- purification: grâce à leur pouvoir adsorbant, les Diatomites sont employées comme adsorbants industriels (15) dans la purification des solvants et la clarification de l'eau.
- supports de chromatographie: Les Diatomite sont les supports les plus utilisés en chromatographie en phase gazeuse (16) grâce à la faible surface spécifique, la grande ouverture des pores et la facilité de désactiver leur surface chimique. En

effet, les pionniers de la chromatographie James et Martin (17) ont utilisés, les premiers, une terre à diatomée comme support, la Cellite 545, et ce pour séparer des acides gras par CPG. Actuellement, la société John Manville américaine détient le monopole de la fabrication de ces supports dans le monde.

- supports de catalyseurs: grâce à l'activité des sites actifs superficiels et à sa résistance thermique, la Diatomite est employée comme supports de catalyseurs (18,19)dans des réactions qui se déroulent dans des conditions sévères en température et en pressions.
- Ces produits sont utilisés dans d'autres domaines: matériaux de construction, agriculture, pharmacie, militaire...

III - LES SILICES SYNTHETIQUES

Les silices de synthèse amorphes présentent, contrairement aux silices naturelles, des surfaces spécifiques beaucoup plus grandes pouvant atteindre 700m^2/g et plus .Pour ce qui est des silices synthétiques, on distingue principalement deux types de voie de synthèse en phase gazeuse ou liquide et qui auxquelles correspond pour chaque une d'elles plusieurs types de silices divisées. On distinguera dans cette catégorie les silices dites de combustion (flamme) ou d'hydropyrogénation et les silices dites de précipitation.

Ces deux modes de fabrication conduisent à des solides présentant des caractéristiques bien différentes tant du point de vue de leur fonctionnalité et pureté chimique, que de leur morphologie de surface.

III-1. Les silices de précipitation

Il existe un nombre considérable de silices de précipitation sur le marché. Ces produits sont très variés. Leur surface spécifique s'échelonne de 80 à 700 m^2/g. La taille moyenne des particules se situe entre 3 et 26 microns et la teneur en eau entre 3 et 12%. La porosité est quelquefois difficile à déterminer compte tenu d'une isotherme d'adsorption sans palier, cette caractéristique est alors estimée en mesurant la quantité d'huile absorbée par ces silices. A première vue, les silices de précipitation sont des gels de silices dans lesquels on aurait inhibé la phase de gélification. La morphologie, en fait, se rapproche plutôt de celle des silices de combustion qui ont, comme elles, été conçu dans un milieu dilué. Le diamètre des particules primaires est de l'ordre de 1 à 1,5 nanomètres.

Les silices de précipitation sont classées en trois groupes selon leur mode d'obtention :

- La première méthode consiste à ajouter simultanément l'acide et le silicate dont la concentration est inférieure à 6%, à un "pool" de chlorure de sodium à pH = 8,5 , à 17°C et pendant 19 minutes (20) . Le terme "pool" implique une addition de réactif à plusieurs endroits au sein d'un liquide inerte de sorte qu'à aucun moment la concentration ou le pH ne dévient de la valeur désirée.

- Par une autre méthode, on forme dans un premier temps un sol instable par neutralisation partielle (à 40 ou 60%) d'une solution à 6% de silicate de sodium par de l'acide chlorhydrique. Cette solution , formée en cinq secondes au plus, est précipitée en moins d'une minute après sa formation à l'aide d'un mélange de saumure et d'une solution de chlorure de calcium.

- Une troisième méthode (21,22) qui consiste à réaliser des hydrosols monodispersés. D'autres auteurs ont repris (23) ce principe en fabriquant des hydrosols de silicates alcalins qu'il fait agréger sous certaines conditions contrôlées formant ainsi des précipités monodispersés. Il s'agit en fait de neutraliser continuellement une solution initiale contenant de 0,4 à 4% de silicate de sodium par de l'acide sulfurique de façon à maintenir le pH à une valeur comprise entre 8 et 10,7.

Dans un premier temps, il se forme des germes que l'on fait croître par addition de silicate toujours compensé par une addition d'acide. A mesure que l'on avance ce procédé, ces particules primaires croissent et se renforcent alors que leur surface spécifique diminue.

La préparation de ces silices repose, généralement, sur le schéma réactionnel suivant :

Deux principales voies de synthèse existent en phase liquide (24,25).

- $Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow SiO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$

- $Si(OR)_4 + 4\,H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4ROH + 2\,H_2O$

avec R = $-CH_2-CH_2-CH_3$

Les différentes étapes de la synthèse de ces silices sont résumées sur la figure **I**-2 (26) .

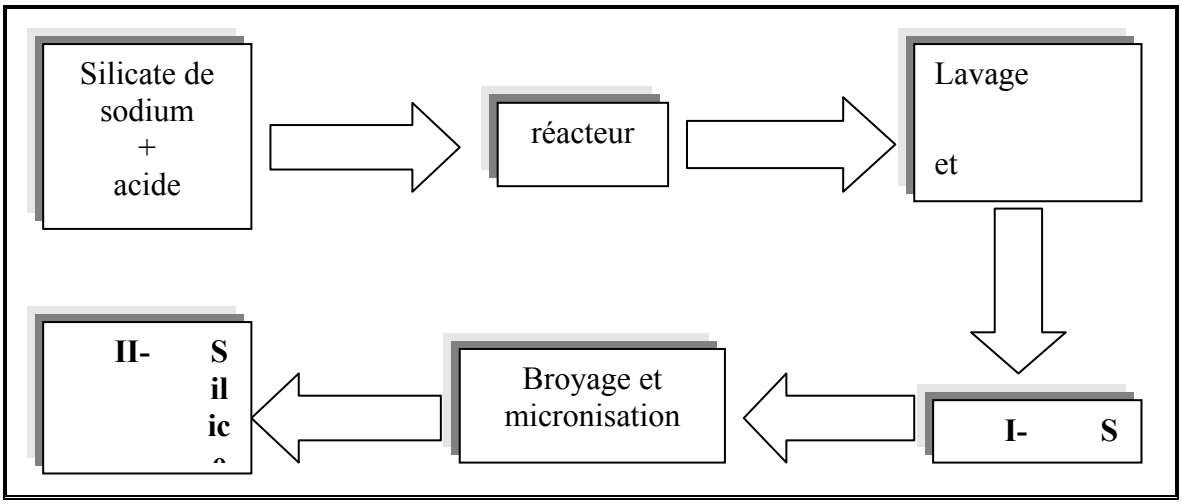


Figure I-2 . Schéma de fabrication d'une silice de précipitation.

Les solutions de silicates alcalins solubles formés par la réaction de sable pur avec du carbonate de sodium Na_2CO_3 peuvent conduire par acidification à la formation de gels ou de silices dites de précipitation. L'adjonction d'acide provoque la formation de l'acide silicique $Si(OH)_4$ qui par mécanisme de polycondensation inorganique conduit à la création de particules extrêmement fines. Cette suspension colloïdale, appelé un sol, se transforme en gel ou en un précipité en modifiant la valeur du pH. En effet, la stabilité de la suspension (floculation) dépend grandement des conditions du milieu et en particulier du pH.

Pour des valeurs de pH < 7, les particules ont une densité superficielle de charge faible et le potentiel électrostatique répulsif est insuffisant et capable d'éviter les collision interparticulaire : le système forme, par agrégation, une structure connectée tridimensionnelle transformant le sol en gel, en milieu à propriétés visco-élastique .

Pour des valeurs de pH > 7, au dessus du point de charge nulle, les particules peuvent croître sans agrégation.

En ajoutant sur les conditions expérimentales, pour un pH < 7, la gélification peut être évitée si l'on stabilise le sol par addition de polyélectrolytes, de tensioactifs ou de polymères: on inhibe ainsi la floculation . De même, pour un pH >7, l'agrégation peut être provoquée par l'adjonction d'une forte concentration en sel capable de contracter les doubles couches électriques (Théorie de Debye – Huckel). Toujours dans cette même zone de pH, on peut former des gels en modifiant la solubilité de la silice par addition d'ammoniac. Ce qu'il faut retenir de la voie aqueuse, c'est que la texture et la morphologie des silices formées dépendent grandement de l'équilibre délicat entre les mécanismes de croissance (polymérisation–polycondensation) et d'agrégation (floculation), équilibre conditionné par de très nombreux paramètres physico-chimiques tels que le pH, la température, la force ionique ou la concentration.

Les silices de précipitation sont sans structure régulière (taille et distance entre les particules). Elles se différencient des gels par l'absence de structure en réseau ainsi que par la taille des particules qui est bien supérieure à 10 nanomètres. Il semble de plus, difficile d'obtenir un système de pores aussi reproductible qu'avec les gels. Ces silices ont toutes, au moins une fois, été en contact avec l'eau car elles ont toutes pour origine plus ou moins directement des solutions d'acide silicique. La croissance de leurs particules est le résultat d'une polymérisation de plus en plus aléatoire (laissant de plus en plus de trous) à mesure que leur diamètre augmente. Il en résulte un gradient de densité négatif en allant du cœur à la surface d'une particule.

Une conséquence évidente de ce phénomène est l'existence d'une surface diffusée et vraisemblablement parsemée de chaînes d'acides polysiliciques résultant d'une. polycondensation incomplète comme le montre la figure **I-**3.

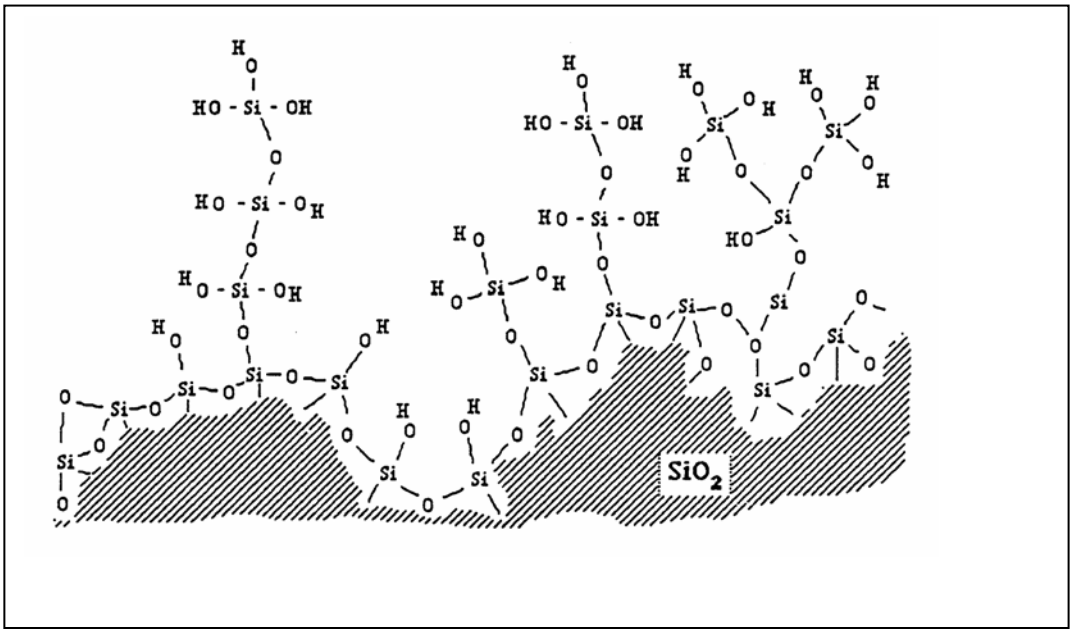


Figure **I-**3. Représentation schématique de la surface d'une silice de précipitation.

III-2 : Les silices de pyrogénation (synthèse en phase gazeuse)

Depuis les premières synthèses de silices d'hydropyrogénation ou de combustion par Kloepfner(27) , celles-ci ont trouvé de nombreuses applications industrielles. En effet, en raison de son procédé de synthèse par voie de combustion du tétrachlorosilane en présence d'oxygène et d'hydrogène, elle se compose d'un oxyde de silicium amorphe très finement divisé dont la surface est recouverte de groupements silanol réactifs qui peuvent être engagés dans d'éventuelles réactions de modification. A ceci, s'ajoute la " structure" très "ouverte" des agrégats de particules de silice de combustion, ce qui se traduit par des

surfaces spécifiques élevées, de quelques centaines de mètres carrés. Toutes ces caractéristiques font que la silice de combustion offre une gamme importante d'applications et de propriétés, notamment comme agent pour améliorer les propriétés rhéologiques de certains liquides ou comme charge renforçante pour les élastomères.

Les silices de pyrogénation ou de flamme sont principalement obtenues par la décomposition d'halogénures de silicium en phase gazeuse dans une flamme hydrogène/ air dont la température se situe dans la gamme entre 1000 et 1800°C. Elle a été découverte par Kloepfiner (27) et les réactions mises en jeu sont les suivantes (28) :

- $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$

- $SiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + HCl$

Ce qui correspond également à :

- $2H_2 + O_2 + SiCl_4 \longrightarrow SiO_2 + 4\ HCl$

Les réactions suivantes sont à l'origine de la formation des particules de silice dans la flamme

III-2.1. Processus de production des silices pyrogéniques :

Les silices de combustion (29,30)sont obtenues à haute température par hydrolyse en phase vapeur du tétrachlorure de silicium ou bien par fusion de sable soit dans un arc électrique soit dans un plasma. C'est le procédé d'hydropyrogénation qui est utilisé industriellement et qui conduit à l'obtention de produits de grande pureté.

Ulrich (31) a étudié de façon systématique le mécanisme de synthèse de ces silices. La formation des particules de silices dans la flamme du brûleur peut être représentée schématiquement par les figures **I**-4 et **I**-5.

Dans la zone de réaction où la température adiabatique peut être voisine de 2000 K, il se forme des protoparticules de très faible dimension. Par suite du mouvement brownien intense à cette température , ces particules qui sont à l'état fondu vont coalescer pour donner naissance à des particules primaires dont la taille moyenne en fin de croissance va varier entre 7 et 40 nm, selon les conditions expérimentales.

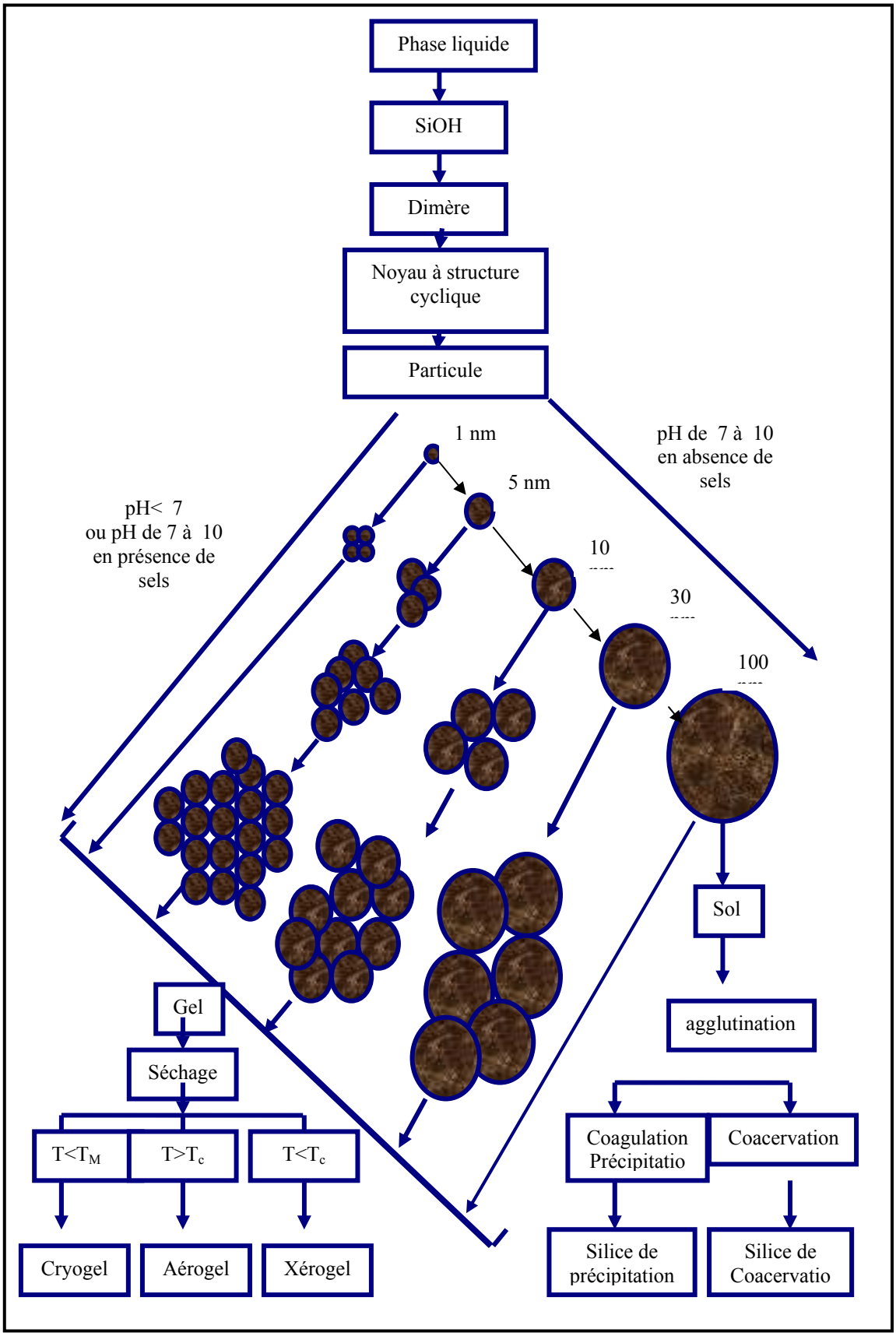


Figure **I**-4. Schéma de formation des silices de précipitation

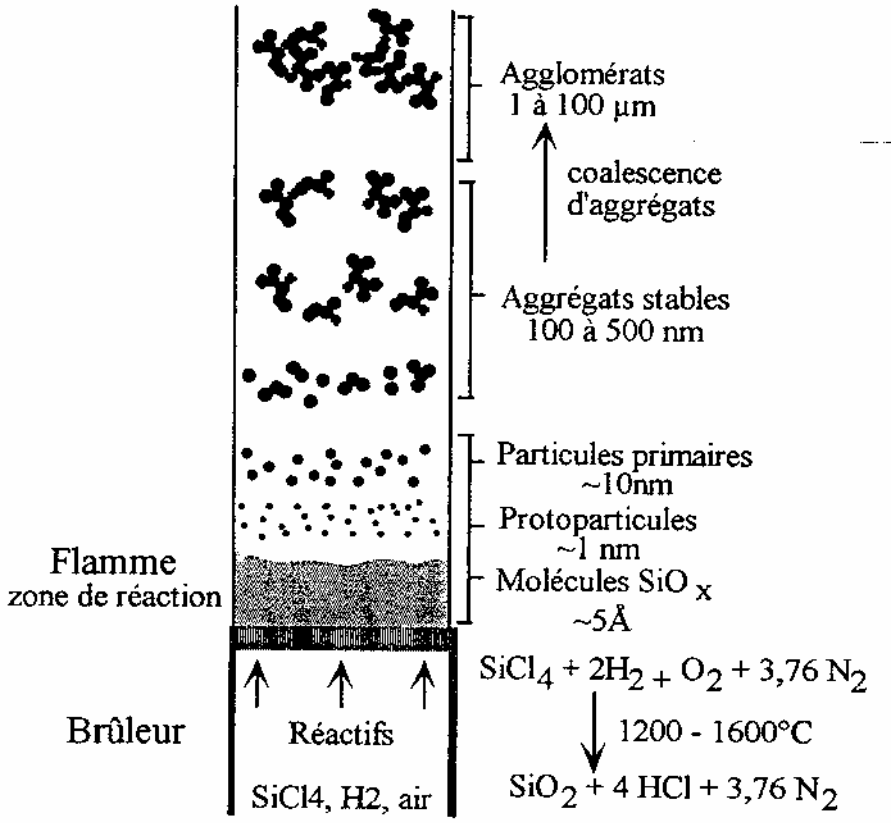


Figure **I**-5 .Production de silices de pyrogénation.

Dans la zone de réaction ou la température adiabatique peut être voisine 2000 K, il se forme des protoparticules de très faible dimension. Par suite du mouvement brownien intense à cette température, ces particules qui sont à l'état fondu vont coalescer pour donner naissance à des particules primaires dont la taille moyenne en fin de croissance va varier entre 7 et 40 nm, selon les conditions expérimentales.

En pratiquant des prélèvements à des distances croissantes du brûleur et donc à des temps de résidence croissants, Ulrich et Riehl (32) ont mis en évidence l'augmentation régulière du diamètre des particules primaires (figure **I**-6) .

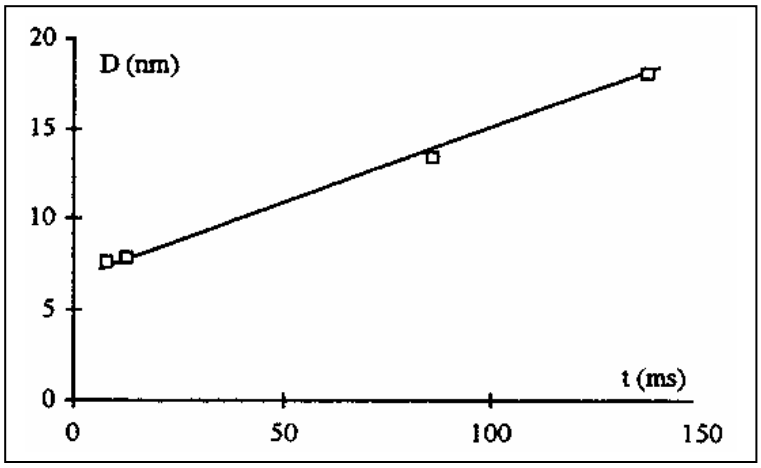


Figure **I**- 6. Variation du diamètre D des particules primaires en fonction du temps de résidence dans la flamme (32).

Il est à noter qu'une évolution inverse du diamètre des particules primaires en fonction du temps de résidence dans la flamme a été mis en évidence par Hurd et Flower (33). Le fait qu'ils aient utilisé l'examéthyldisiloxane au lieu du tétrachlorure de silicium comme précurseur de la silice doit vraisemblablement être à l'origine de cette évolution. En effet, la pyrogénation de l'examéthyldisiloxane donne lieu à la formation d'une plus grande quantité de gaz (6 moles de CO_2 et 9 moles d'eau) que celle du tétrachlorure de silicium (8 moles d'HCl). De plus, le mécanisme réactionnel est différent puisqu'à la réaction d'hydrolyse se rajoute un réaction d'oxydation des groupes méthyles. Ils expliquent d'ailleurs cette diminution de taille par une densification des particules liée à l'élimination des gaz occlus qui peut se faire tant que la viscosité de la silice est suffisamment faible. Cette observation est intéressant, car elle prouve que dans la zone ou les particules primaires, celles – ci voient leurs tailles évoluer à la fois par capture de protoparticules, mais aussi par réarrangement de leurs structures.

Cette augmentation de diamètre D va se traduire par une diminution rapide de la surface spécifique du solide puisque celle- ci est reliée au diamètre des particules D par l'équation :

$$S = 6/Pd \qquad [I\text{-}1)$$

Où p est la masse volumique du solide exprimée en g par m^3 et D en m.

Cette relation suppose que les particules primaires soient non poreuses, ce qui est généralement admis pour les silices pyrogéniques. Nous reviendrons sur ce point lors de l'examen de la morphologie de surface à l'échelle des particules primaires.

Un exemple de l'évolution de la surface spécifique en fonction du temps de résidence et de la température de la flamme est donnée par la figure **I**-7.

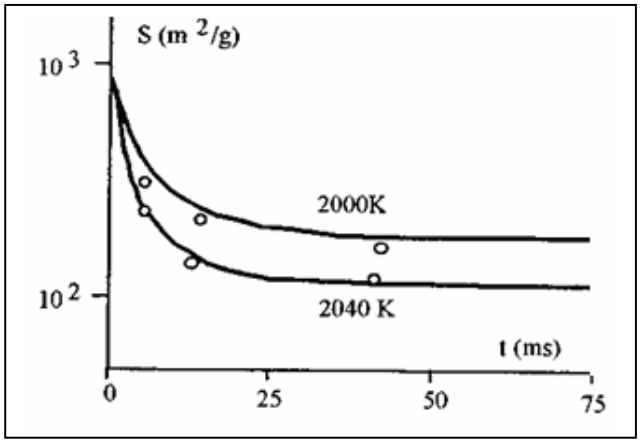


Figure **I**- 7. Evolution de la surface spécifique de la silice formée dans une flamme en fonction du temps e résidence et de la température adiabatique calculée de la flamme dans la zone de réaction (32).

Nous voyons ici que la surface spécifique tend vers une limite et que celle- ci est d'autant plus basse que la température est élevée, et que, une faible variation de la température de la flamme induit une importante variation de la surface spécifique. En se référant aux données publiées par Ulrich et Subramanian (34), il est possible de tracer le diagramme ci- après (figure **I**- 8).

Nous voyons qu'il existe, selon ces auteurs, une relation quasi linéaire entre la température de la flamme et la surface spécifique et qu'il est observé à nouveau que plus cette température est élevée, plus la surface spécifique est faible.

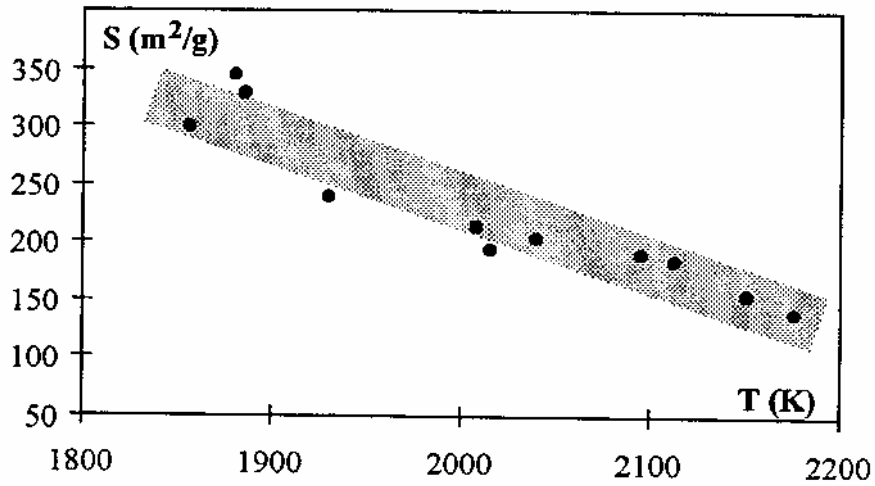


Figure **I**-8. Evolution de la surface spécifique en fonction de la température adiabatique calculée de la flamme, d'après Ulrich et Subramanian (34)

III-2.2. Morphologie des silices pyrogéniques :

La morphologie des silices de combustion peut ètre examinée à plusieurs échelles comme le schématise la figure **I**-9 (34).

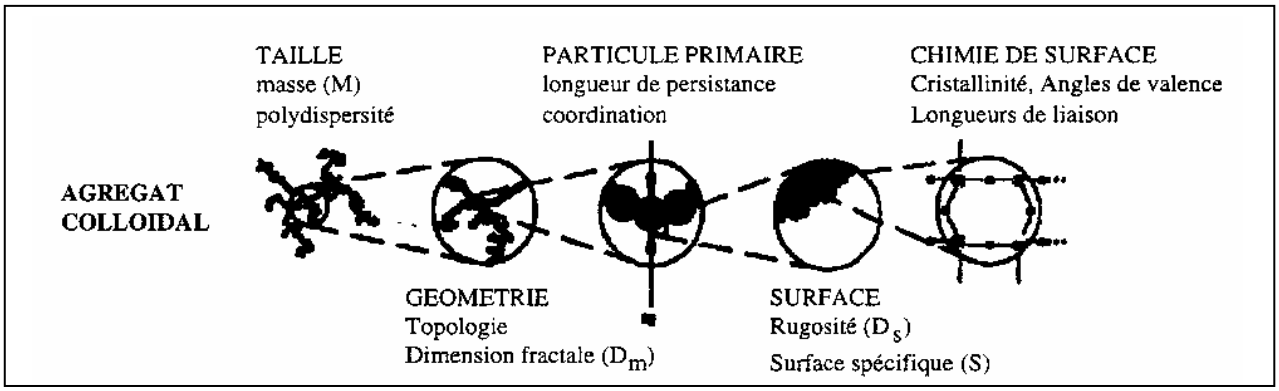


Figure **I**-9 . Evolution de la morphologie des silices de combustion en fonction de l'échelle d'observation.

Comme nous l'avons souligné plus haut, La silice de combustion se présente sous la forme d'agglomérats d'agrégats ayant une taille variant de 1 à 100 µm. Les agrégats de particules ont eux- même des dimensions allant de 100 à 500 nm. C'est la structure très ouverte de ces agrégats qui est à l'origine de la très faible densité apparente de silices de combustion qui se présentent sous la forme d'une poudre extrêmement légère dont la masse volumique varie de 20 à 50 g/ l, valeur à comparer à celle du quartz qui est voisine de 2500 g/l.
Leur caractérisation a fait l'objet de nombreuses études, notamment du point de vue de la détermination de leur taille et leur fractilité (D_m) (35).

Cette structure particulière va jouer un rôle important au niveau des propriétés macroscopiques de ces silices comme gélifiants ou comme charges renforçantes des élastomères. Par contre, elle n'aura pas d'influence notable sur les propriétés d'adsorption de petites molécules par ces solides.

Celle-ci sera notablement influencer par la structure de la silice à l'échelle de la particule primaire et aux échelles inférieures : géométrie de la surface et notamment sa rugosité, qui peut être caractérisée par sa fractalité (D_s) comprise entre 2 et 3, et par sa topologie de surface notamment la nature et la répartition des groupes silanols.

Nous allons examiner comment les conditions de synthèse influent sur ces paramètres. Il a longtemps été admis, (36) que les particules primaires étaient nons poreuses et planes à l'échelle moléculaire, à cause de la concordance existant entre la surface spécifique calculée à partir de dimensions mesurées par microscopie électronique (pas très précise) et la surface déterminée par adsorption d'azote (BET). Toutefois, on s'est aperçu rapidement que cette corrélation n'était valable que pour les silices ayant une surface spécifique inférieure ou égale à 200 m^2/g.

Une première méthode permettant de mettre en évidence cette rugosité consiste à comparer la surface spécifique BET mesurée par adsorption d'azote (l'azote) mesure la surface totale y compris les micropores) à celle déterminée par adsorption en milieu solvant d'une molécule stériquement encombrée : le bromure de triméthylcétylammonium (CTAB) (mesure de la surface externe du solide).Un exemple de l'évolution de la surface CTAB en fonction de la surface BET est représenté sur la figure **I**-10.

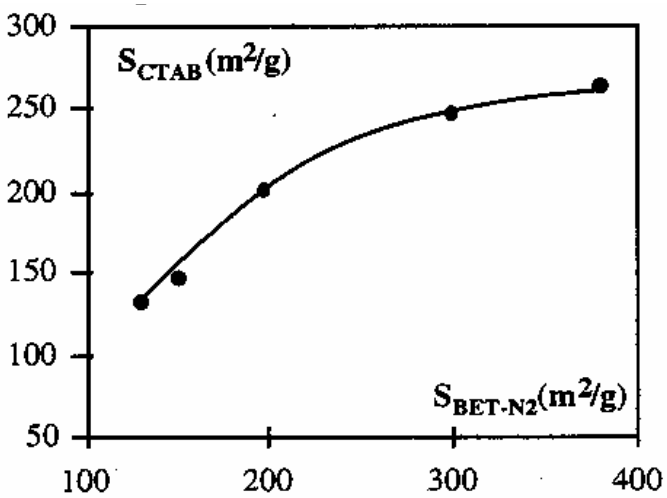


Figure **I**-10. Variation de la surface CTAB de silices WACKER-HDK S13, V15, N20, T30 et T40 en fonction de la surface BET mesurée par adsorption d'azote (34).

Nous voyons que la surface externe du solide mesurée par adsorption du CTAB tend vers une limite pour les surfaces spécifiques élevées, déterminées à l'azote.

Il a été démontré qu'en recourant à la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) et à la diffusion de neutrons, qu'effectivement les silices pyrogéniques de surfaces spécifiques élevées présentaient une rugosité de surface non négligeable (37). Par la suite Barthel et al (36) ont étudié systématiquement la rugosité d'une série de silices pyrogéniques de surface spécifique croissante qui présentent, par ailleurs, par microscopie électronique une structure extrêmement similaire. Pour déterminer la fractalité (D_s)de la

surface des particules primaires, ils ont eu recours à la fois à la SAXS,à la comparaison des surfaces spécifiques mesurées par BET à l'azote et celles mesurées par adsorption de CTAB et à l'analyse de l'isotherme d'adsorption de l'azote basée sur la théorie de FHH .

Les différentes surfaces spécifiques des silices et leurs fractalités de surface estimées à partir de ces différentes méthodes sont reportées dans le tableau **I**-3.

Tableau **I**-3

Surfaces spécifiques et fractalité de surface D_s des silices pyrogéniques de surfaces spécifiques croissantes des silices de la société Wacker Chemie

Silices (Wacker Chemie)	S_{spe} , N_2 m^2/g	S_{spe}, CTAB m^2/g	Ds CTAB	Ds SAXS	Ds FHH
S13	131	133	2,0	2,0	2,0
V15	152	146	2,0	2,0	2,0
N20	199	200	2,0	2,0	2,0
T30	300	245	2,5	2,2	2,0
T40	380	200	2,9	2,5	2,1

Nous voyons que , quelle que soit la méthode d'analyse choisie pour la détermination de la fractalité de la surface, l'augmentation de la surface spécifique s'accompagne d'une augmentation de la fractalité de surface, la variation la plus importante étant observée pour la méthode basée sur l'adsorption de CTAB, la plus faible étant obtenue par l'analyse FHH de l'isotherme , la SAXS donnant les résultats intermédiaires.

L'augmentation de la surface liée à l'abaissement de la température de la flamme, s'accompagne donc d'une augmentation de la rugosité de surface, peut-être liée à la présence de micropores et que, contrairement à ce qui avait été postulé par Ulrich(38), ces silices ne peuvent pas toutes être considérées comme non poreuses. Cette évolution de la morphologie de surface a d'ailleurs une influence notable sur les propriétés d'application de ces silices et notamment sur les propriétés renforçantes vis-à-vis des élastomères qui augmentent de la S13 à la T30, tandis que la T40 nettement microporeuse voit sa capacité décroître au niveau de la silice V15 qui présente pourtant une surface BET 2 fois plus faible.

Seules les silices pyrogéniques de surfaces spécifiques inférieures ou égales à 200 m^2/g peuvent donc considérées comme planes à l'échelle moléculaire. C'est cette remarquable planéité de surface à l'échelle moléculaire qui a permis d'expliquer la variation :

- des enthalpies d'adsorption des alcools, mesurées par CGI,
- du rapport du taux de diestérification à celui de monoestérification déterminé

par ^{13}C RMN du solide, en fonction de la parité de la chaîne des diols greffés à la surface d'une silice pyrogénique A130 de 130 m^2/g (39).

Si la morphologie de la surface influence notablement les propriétés d'application de ces silices, leur chimie de surface un facteur très important.

IV- FONCTIONNALITE DES SILICES

IV-1. Groupements chimiques superficiels des silices

La chimie des solides finement divisés, avec des surfaces spécifiques élevées représente la limite entre la chimie macromoléculaire et la chimie-physique des surfaces solides. La surface de la silice de combustion amorphe est une projection en deux dimensions de tétraèdres de dioxyde de silicium tridimensionnels (SiO_4) dans lesquels les distances interatomiques sont égales à: Si-O = 1,60 Å et O-O = 2,61 Å.

La liaison Si-O est plus forte que celle existant entre un autre élément minéral quelconque et l'oxygène.

La liaison Si-O – elle est ~ 50% ionique et ~ 50% covalente ; il existe donc à la fois un partage et un transfert d'électrons. Chaque atome de silicium est relié à quatre atomes d'oxygène. On regroupe sous le terme de silice, les substances de composition stoechiométrique SiO_2 et (lorsqu'elles sont hydratées) de composition SiO_2, nH_2O.Dans la quasi – totalité de ses formes, elle apparaît comme le modèle le plus simple des tectosilicates : une charpente tridimensionnelle faite de tétraèdre SiO_4 liés les uns aux autres par leurs sommets, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres, d'ou la formule globale SiO_2 (figure **I**-11).

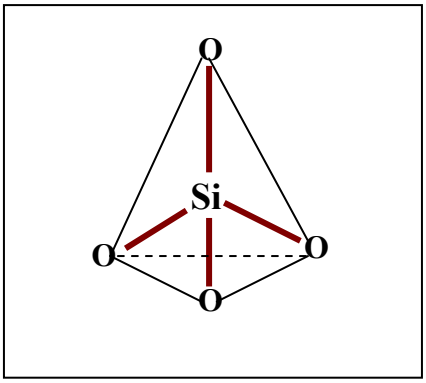


Figure **I**-11. Motif structural des silices

L'angle formé par la liaison Si-O-Si dans les silices amorphes varie de 110 à 180°. La chimie de surface des silices de combustion est dominée par la présence de groupes silanol Si-OH, l'étude de la surface va donc essentiellement consister à déterminer la nature et la répartition des groupes silanols. Pour une silice donnée, le nombre maximum de silanols superficiels dépendra non seulement du nombre d'atome de silicium par unité de surface mais également du nombre de groupements hydroxyles susceptible d'être portés par un atome de silicium.

Ces groupements chimiques sont essentiellement constitués de groupes **hydroxyles-OH** en association avec de l'eau physisorbée. D'apparence relativement simple, il se trouve que la chimie de surface des silices est assez complexe de par la grande diversité d'environnements rencontrés et les types d'interactions : la compréhension globale de la réactivité chimique nécessite l'emploi d'un grand nombre de techniques de caractérisation. Du point de vue purement chimique, en ce qui concerne les hydroxyles de surface, trois classifications sont à prendre en compte :

- Une classification basé sur la multiplicité du site :silanol Si-OH simple appelé aussi espèce Q3 (le chiffre 3 se rapporte au nombre de liaisons Si-O-Si) ou silanol géminé $=Si(OH)_2$, aussi appelé espèce Q_2. Les espèces ne possédant pas de fonctions hydroxyles sont les Q_4.

- Une classification basée sur le type d'association : les hydroxyles de surface peuvent s'associer par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes, entre eux ou avec l'eau de surface. Ceci concerne aussi bien les silanols simples que les silanols géminés. On distinguera ainsi :

- Les silanols isolés ne présentant aucune interaction spécifique avec leurs voisins trop éloignés.

- Les silanols vicinaux et parmi eux les silanols terminaux.

- Les silanols internes : les hydroxyles non accessibles à certaines molécules adsorbables, qui peuvent être de cœur ou bien occlus dans la porosité de surface de la silice. Ils peuvent être soumis à des interactions spécifiques et présenter une dynamique différente des autres silanols.

- Une classification basée sur l'état de l'eau adsorbée : on sait que l'eau s'adsorbe préférentiellement sur tout les types de silanols (isolés,

terminaux et vicinaux) par liaison hydrogène. On peut trouver également en surface de petits clusters d'eau (flaques) à proximité des silanols : l'eau peut donc se trouver dans des environnements très différents et présenter des dynamiques contrastées.

Quatre types de groupements chimiques sont représentés sur la figure **I**-12.

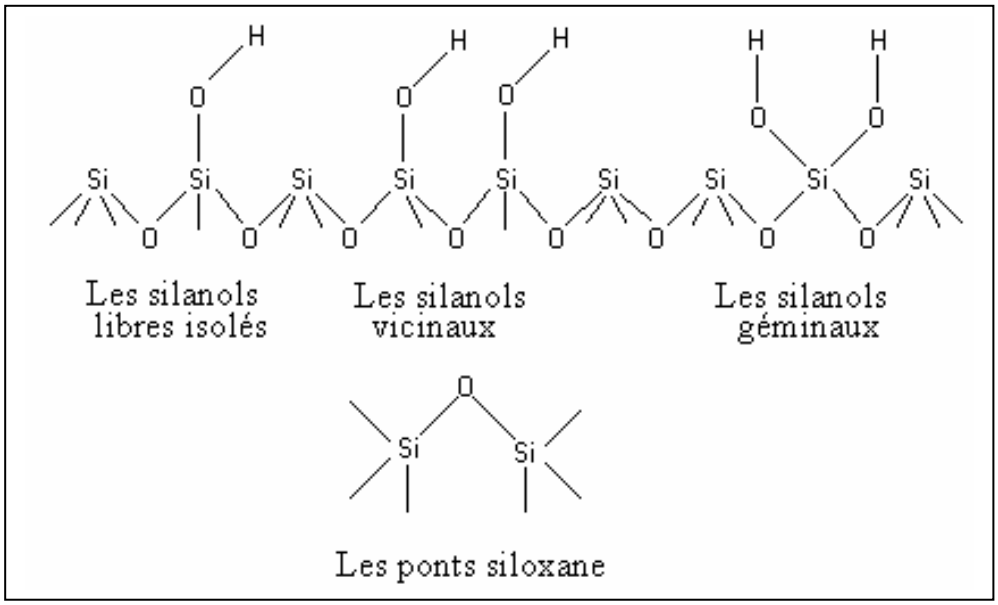


Figure **I**-12 . Groupes fonctionnels présents en surface de la silice.

Les silanols libres ou isolés ne peuvent interagir par liaison hydrogène avec un groupe silanol voisin, les silanols vicinaux, eux, sont engagés dans des liaisons hydrogène inter-silanols et les ponts siloxane. La présence des groupes silanol peut être mise en évidence par spectroscopie IR .

Leur caractérisation et leur dosage ont fait l'objet de nombreux travaux mettant en œuvre surtout des méthodes spectroscopiques(40-45), thermogravimétriques (46,47), chimiques (48-54) et des méthodes d'adsorption spécifique (55-56).

D'autres méthodes, d'utilisation plus récentes dans l'étude des surfaces solides, ont permis de mieux caractériser les différents groupements superficiels et leurs interactions avec diverses molécules (57): la spectroscopie Raman (58,59), la spectroscopie hertzienne (60), la méthode des thermocourants de dépolarisation(61) et la résonance magnétique nucléaire (62).

La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) permet de connaître le caractère accepteur ou donneur d'électrons de différents sites d'adsorption (63). Alors que les spectroscopies AUGER et ESCA permettent d'analyser la nature chimique des surfaces adsorbantes (64,65).

IV-1.1. Caractérisation des groupements silanols par FT-IR

Il est observé par FT-IR une raie fine à 3750 cm^{-1} qui est attribuée aux groupements silanol isolés, tandis que tous les autres groupements silanol liés se retrouvent dans un massif sans structure fine allant de 3000 à 3750 cm^{-1}.

Les groupes silanols peuvent soit se situer directement à la surface de la silice : ce sont les silanol externes. Soit être occlus dans la masse de la particule : ce sont les silanols internes.

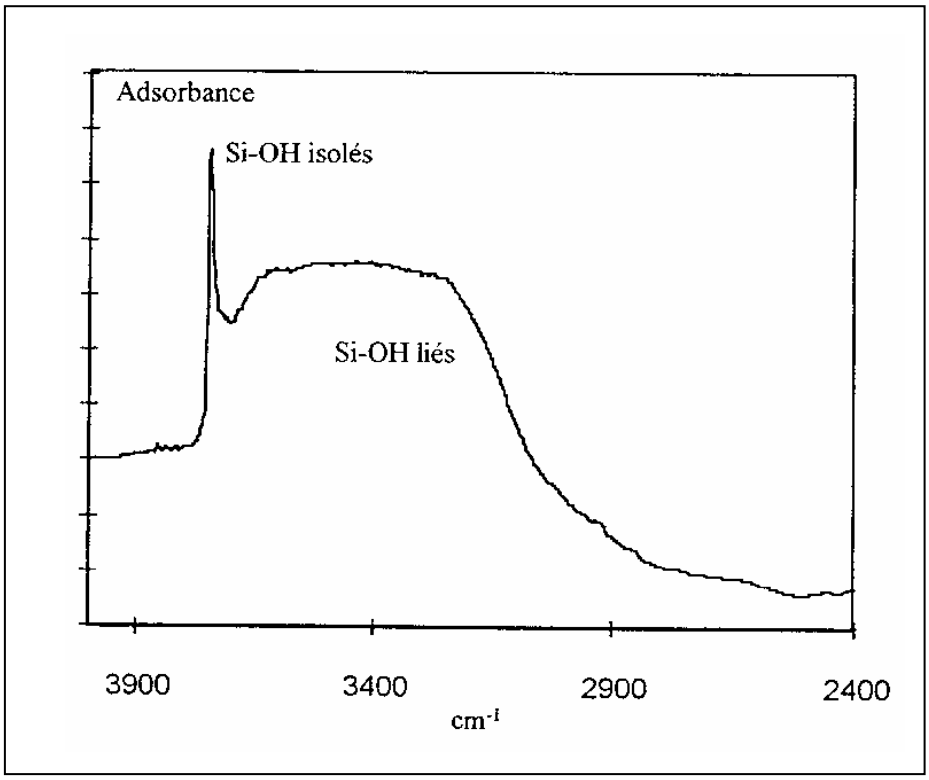


Figure **I**-13 . Spectre IR d'une silice de flamme de type aérosil A200 dans le domaine caractéristique d'adsorption des groupements hydroxyles (66) .

Les groupes silanols peuvent soit se situer directement à la surface de la silice- ce sont les silanols externes-, soit être occlus dans la masse de la particule, ce sont les silanols internes. Pour les différencier par spectroscopie IR, on soumis la silice à un échange isotopique hydrogène/deutérium par contact avec l'eau lourde. Les bandes IR caractéristiques des groupes silanol échangés au deutérium – silanols externes-subissent un déplacement très important vers les faibles nombres d'onde – région allant de 2400 à 2800 cm^{-1}. Les silanols non échangés, car non accessibles à l'eau lourde, -silanols internes –correspondant aux bandes IR subsistant dans la région allant de 3500 à 3750 cm^{-1}.
La figure **I**-14 donne deux exemples de l'évolution du spectre IR d'une silice pyrogénique et d'un gel de silice après échange isotopique $^{1}H/^{2}D$.

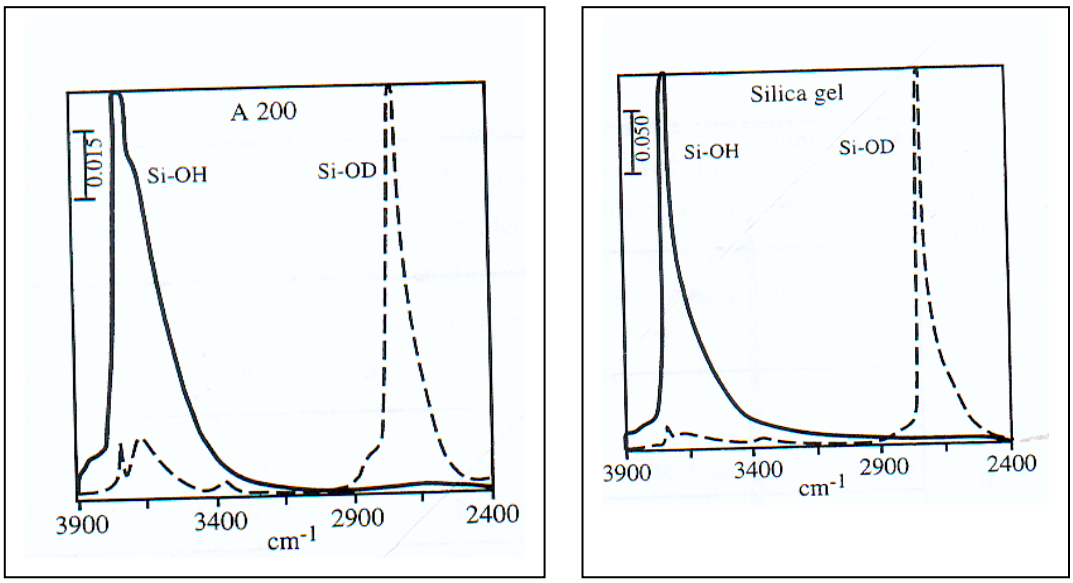


Figure **I**-14. spectres IR d'une silice pyrogénique Degussa A200 et d'un gel de silice Rhône Poulenc, avant et après échange isotopique au deutérium par contact avec de l'eau lourde d'après Burneau et al (67).

Nous pouvons constater que la majeure partie des protons sont échangés dans le cas des deux silices , mais qu'il subsiste toutefois une proportion non négligeable de silanols internes non échangés. Mais Burneau et al (68) ont montré qu'il était encore possible de distinguer deux types de silanols externes en pratiquant un rétroéchange avec du tertio-butanol. La figure **I**- 15 représente les spectres initiaux (avant échange au deutérium) et rétroéchangés des deux silices précédentes.

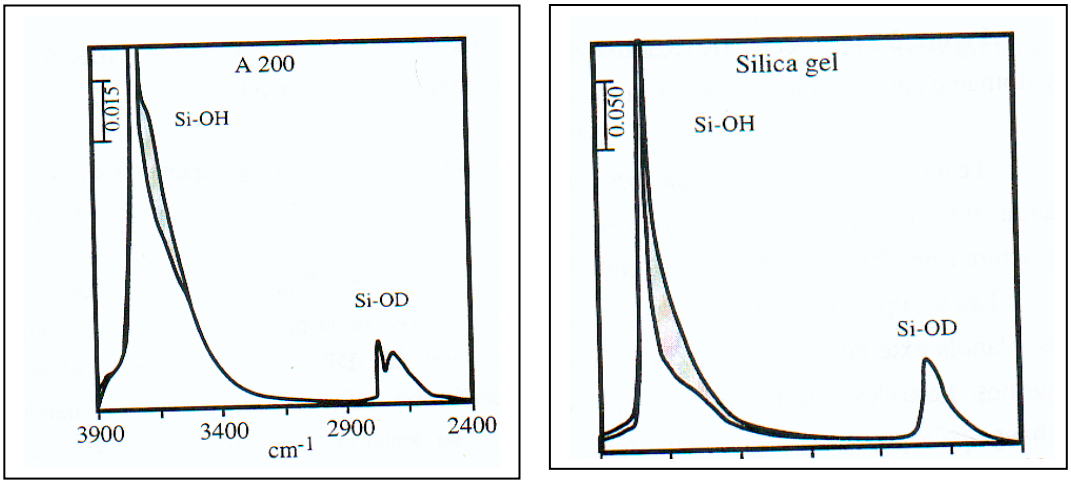


Figure **I**-15 . spectres IR d'une silice pyrogénique Degussa A200 et d'un gel de silice Rhône-Poulen, avant échange isotopiqque au deutérium (spectres en grisé), puis rétroéchangées (échange au deutérium suivi d'un rétroéchaange par t-butanol non deutéré) (67).

On constate que tous échangés par l'eau lourde ne peuvent pas tous être rétroéchangés par le t-butanol qui est striquement beaucoup plus encombré. Ce phénomène

est légérement plus marqué pour le gel de silice que pour la silice pyrogénique. Il est à noter que dans le cas d'une silice obtenue par hydrolyse d'un ester silicique en milieu ammoniacal silice de Stöber) ce rétroéchange ne se fait pas du tout.
Cette expérience démontre que tous les silanols externes ne sont pas accessibles , parce que la surface ne peut être considérée comme plane à l'échelle de la molécule de tertio-butanol. Elle confirme donc une certaine rugosité de surface, déjà démontrée par la mesure de sa fractalité .

IV-1.2. Analyse des groupements silanols par RMN

La RMN est aussi une méthode d'analyse intéressante pour l'étude des groupements de surface présents sur la silice (silanols et ponts siloxanes). En particulier, la RMN du silicium en aant recours à la combinaison du transfert de magnétisation des protons au silicium (Cros Polarisation –CP) et en opérant à l'angle magique (Magic Angle Spinnning-MAS), pemet d'obtenir des spectres 29Si RMN qui apportent des informations concernant principalement les atomes de silicium de surface proches des protons des silanols. Sur la figure **I**-16 sont représentés les spectres d'une silice pyrogénique et d'une silice de précipitation.

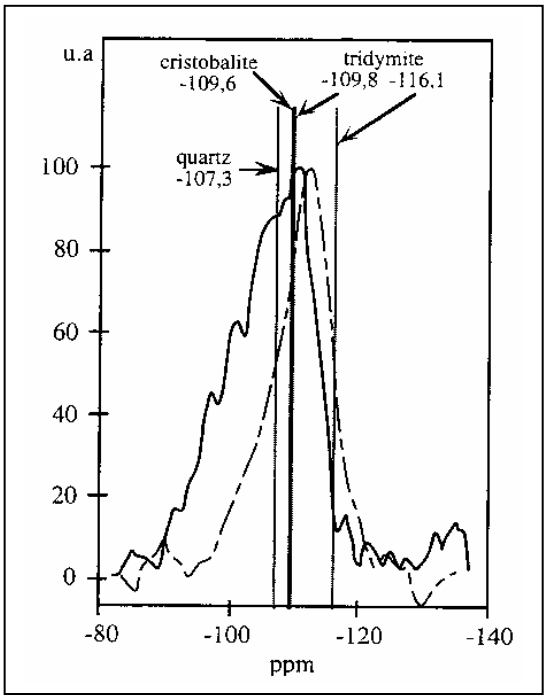


Figure **I**-16**.** Caractéristiques des trois types de silanols obtenues par RMN du solide (^{29}Si-MAS/CP) pour une silice pyrogéniaue Degussa A200 et d'une silice de précipitation de type Rhône Poulenc (69).

La RMN du silicium est essentiellement sensible au degré de coordination du siliciumpar les silanols. C'est ainsi qu'il sera possible de distinguer les silanols géminés (Q_2) portant deux groupements OH, les silanols isolés ou vicinaux, portant un OH (Q_3) et

les siliciums ne portant aucun groupements OH (Q_4). Les spectres RMN ^{29}Si –CP/MAS des silices comportent donc trois bandes de résonannce : celle centré vers -90 pmm correspondant aux silanols géminés, celle vers -100 ppm attribuée aux silanols isolés ou vicinaux, enfin celle des silicium ne portant pas de OH qui se situe vers 110 ppm.

IV-2. Les groupes hydroxyles de surface et l'eau physiquement adsorbée

Le premier problème est comment distinguer quantitativement entre l'eau physiquement adsorbée et les hydroxyles de surface et comment déterminer les conditions sous lesquelles l'eau adsorbée sera complètement évacuée et la surface uniquement recouverte de groupes hydroxyles, une distinction claire entre l'eau physiquement adsorbée et les groupes hydroxyles à une température donnée semble être possible en utilisant la spectroscopie infrarouge combinée à la thermogravimétrie et d'autres techniques apparentées. En résumant les résultats des différentes études (70-75), on peut conclure que l'eau physisorbée peut être assez bien distinguée des groupes hydroxyles. Toutefois, la température à laquelle l'eau physisorbée est complètement désorbée et les groupes hydroxyles restent intacts, ne semble pas parfaitement établie et varie dans une large gamme entre 100 et 350 °C.

Evidemment, cette température ne peut pas exactement être une constante pour toutes les espèces de silice, car elle dépend indubitablement de l'origine et de l'histoire de l'échantillon aussi bien que du diamètre moyen des pores. Par exemple, l'eau physisorbée sera retenue plus fortement à l'intérieur des micropores que dans les méso- et les macropores. Dans le cas des silices non microporeuses, en ce qui concerne l'eau physisorbée, en général un séchage à 190±10 °C suffit pour éliminer cette eau (76).

La figure **I**-17 illustre la formation de liaisons hydrogène fortes avec les groupes silanols.

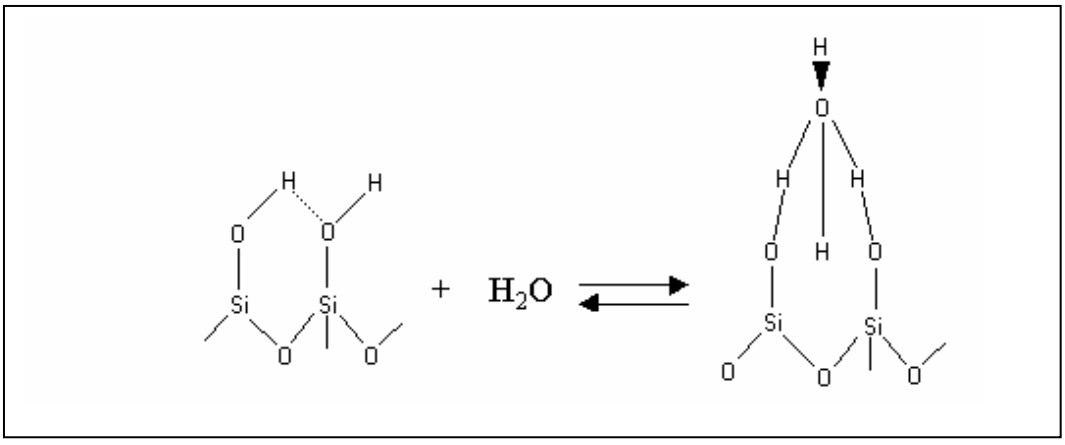


Figure **I**-17. Interactions fortes entre les molécules d'eau avec les groupements silanols.

IV -3 Effet de la température sur les groupes fonctionnels de la silice

La quantité d'eau physisorbée est ainsi fonction de la température, de la pression de vapeur d'eau et, à grande pression de vapeur, de la porosité. Dans ces conditions, intervient en plus le phénomène de condensation capillaire.

Au-delà de 400°C, la substitution des groupements hydroxyles par des groupements siloxane moins polaires entraîne une diminution des interactions de la surface avec l'eau. En chromatographie, dans tous les cas, l'eau physisorbée affecte les interactions d'adsorption entre les groupements silanols et les adsorbats (polymères). Lors des études sur la surface des silices, l'eau adsorbée étant omniprésente, se pose le problème de la distinction entre groupements hydroxyle et molécules d'eau ainsi que celui de la complète élimination de ces dernières, l'eau physisorbée occupe est couvre les cites actifs ce qui ne permet pas le greffage des adsorbats (polymères).

Dans un premier temps, un départ de l'eau physisorbée se produit lorsqu'on élève la température. Le (point de perte d'eau) varie avec la nature de la silice. Aux environs de 200°C, la déshydratation des silices amorphes s'accompagne de la déshydroxylation des silanols vicinaux par la formation de siloxanes selon la figure **I**- 18.

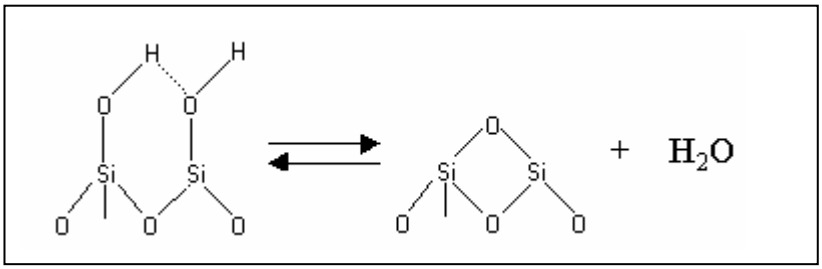


Figure **I**-18. Déshydratation des silanols vicinaux

Ces processus de condensation sont responsables de la disparition de tous les silanols vicinaux aux températures supérieures à 500°C. Au-delà de 600°C, se produit la condensation des silanols isolés, en raison des déplacements latéraux causés par la température élevée. La déshydroxylation ainsi produite aboutit à une silice dont le caractère hydrophobe devient très prononcé. La réaction de condensation des silanols en siloxanes est réversible, et l'on assiste à une lente reconversion des siloxanes en hydroxyles lorsque, à température ambiante, la silice est remise en contact avec de la vapeur d'eau.

Pour des températures de traitement élevées (supérieures à 700°C), il peut se produire des transitions de phase dans le cas des silices cristallines, une cristallisation dépendante de la température dans le cas des silices amorphes et / ou, le cas échéant, une destruction du système de pores (77).

Par thermogravimétrie, où l'on considère que la perte de poids est proportionnelle à la perte d'eau, on constate un départ de l'eau physisorbée aux environs de 100 °C. Vers 1200 °C, la concentration d'hydroxyles devient très faible en raison de la mobilité à cette température, des résidus de silanols internes et superficiels isolés qui peuvent alors se condenser. On peut ainsi envisager trois types de contribution au départ d'eau : le départ de l'eau physisorbée, le départ de l'eau structurale par formation de siloxanes et le départ de l'eau interne.

IV-4 - La concentration des groupes hydroxyles sur la surface de la silice

On conçoit aisément l'importance qu'ont les groupements silanols sur les propriétés de surface de la silice, aussi est-il utile d'en connaître la concentration et la répartition. Leur concentration est généralement comprise entre 4 et 10 OH/nm^2 pour les silices cristallines et au delà pour les silices amorphe (78). Les propriétés superficielles de la silice vont dépendre de la densité en groupements silanol présents à sa surface. La concentration en groupes silanols sur la surface de la silice, exprimée en nombre de OH par nanomètre carré, n_{OH}, est souvent appelée **nombre de silanols (n_{OH}).** Il est donc important de disposer d'une méthode de détermination de ce paramètre chimique superficiel. Des expériences techniques variées ont été développées pour estimer n_{OH} . Elles peuvent généralement être groupées en groupes de méthodes physiques(IR, NMR, ESCA) et de dosages chimiques.

De nombreuses réactions peuvent être utilisées dans ce but. La plupart tirent parti de la mobilité de l'hydrogène acide du groupement silanol. A cause de leur caractère acide, les silanols peuvent être titrés: par dosage acido-basique par la soude (79), par radiochimie (80), par réaction avec un organométallique (81)…..

En conclusion, de nombreuses mesures ont pu montrer que les silices de pyrogénation contiennent des groupements silanols isolés distribués statistiquement avec un taux de l'ordre de 3 OH/nm^2 alors que les silices de précipitation possèdent une surface complexe impliquant certainement de petites chaînes d'acide polysilique et montrant un taux d'hydroxyles entre 5 et 8 OH/nm^2 . Il est clair que les origines de l'échantillon, sa méthode de préparation, sa cristallinité et son histoire thermique sont des paramètres importants pour déterminer les propriétés de la silice.

V. REACTION DES GROUPES SUPERFICIELS DES SILICES

L'étude des surfaces des silices s'est considérablement développée en raison des interactions qu'elles sont susceptibles d'échanger et de leur réactivité particulière. On a ainsi procédé à des modifications de structure par différentes techniques (81, 88):

- par adsorption d'acides, bases, sels ou composés neutres, ces traitements pouvant impliquer l'intervention de processus de chimisorption.
- par échange d'ions, les processus mis en jeu étant fondamentalement différents des précédents dans la mesure où ces ions ne sont pas retenus d'une manière irréversible sur la surface.
- adsorption de polymères ou de molécules organiques.
- réaction de greffage impliquant la formation de liaisons covalentes entre une espèce adsorbée et les groupements fonctionnels réactifs de surface. On peut ainsi obtenir, en surface, des atomes de silicium impliqués dans différentes types de liaisons.

Les silanols et les ponts siloxanes sont les groupes actifs permettant l'adsorption de substances variées. L'adsorption qu'elle soit de nature physique (liaison hydrogène) ou chimique, est fonction de nombreux paramètres. Le tableau **I**-4 nous permettra d'en considérer les plus importants.

Tableau **I**-4
Facture favorisant et défavorisant l'adsorption

Facteurs favorisant l'adsorption	**Facteurs défavorisant l'adsorption**
- interaction forte avec groupes basique tels que $^{+}NR_4$, avec des groupes donneurs d'électrons forts : éther, oxygéné, amide, azote …..	- groupes faiblement polaires, exemple : S-H
- taille plus grande des molécules et des groupes hydrocarbonés non polaires	- effet des solvants compétition avec molécule adsorbantes
- nombreux groupes polaires par molécule ⇒ nombreux ponts d'attache.	

La réaction des groupements superficiels de la silice peut se faire soit par une adsorption physique ou chimique.

V-1. Réaction des groupes superficiels des silices avec l'eau

C'est la nature même de la surface de la silice qui conduit à penser aux inévitables interactions avec l'eau, mise en présence d'une importante pression de vapeur d'eau, la surface de la silice est capable de fixer des molécules d'eau, soit par réaction chimique, soit par adsorption physique, soit par condensation capillaire. Il se forme ainsi une multicouche d'eau à la surface. Il est remarquable que des silices préparées en milieu anhydre, qui n'ont donc pas le nombre maximal de groupements hydroxyles, voient le nombre de coordination de leurs particules augmenter après hydratation et séchage.

Les molécules d'eau sont d'autant mieux retenues que le nombre de liaisons hydrogènes est élevé, ce qui est fonction de la distance entre les silanols responsables de l'adsorption comme le schématisent les transformations chimiques suivantes :

V-2. Réaction avec certaines molécules minérales

- **Silanols isolés proche**

L'adsorption de gaz carbonique sur la silice est très spécifique et s'opère en deux temps : après une adsorption moléculaire de CO_2, celui-ci est converti en carbonate a la surface. Pourtant, certains auteurs ne parlent pas de carbonate, mais plutôt d'une

- **Silanols vicinaux**

Interaction gaz - solide de spécifique entre des quadripôles CO_2 et les hydroxyles de surface.

Les silanols peuvent aussi être remplacés par des chlorures par action de chlorure thionyle à l'ébullition. Ces groupes ≡Si–Cl sont très réactifs vis à vis des molécules organiques tels que les alcools, les aldéhyde, les éthers, les cétones, … et permettent ainsi la modification des silices en les rendant hydrophobes.

L'ammoniac est chimisorbé de façon dissociative sur les ponts siloxanes sur une silice traitée à haute température (1200 °C) selon la réaction :

$$\equiv Si–O–Si\equiv + NH_3 \longrightarrow \equiv Si–OH + \equiv Si–NH_2$$

L'adsorption de substances minérales sur les silices est peu étudiée. Par contre, les interactions de molécules organiques et les surfaces des silices ayant de nombreuses applications industrielles (catalyse hétérogène) sont beaucoup plus étudiées.

V-3. Réaction avec les alcools

Comme d'autres composés organiques, les alcools sont physisorbés à la surface des silices, le méthanol par exemple est fortement physisorbés par deux ou plusieurs liaisons hydrogène. Les trois possibilités de physisorption sont représenté sur la figure **I**- 19 .

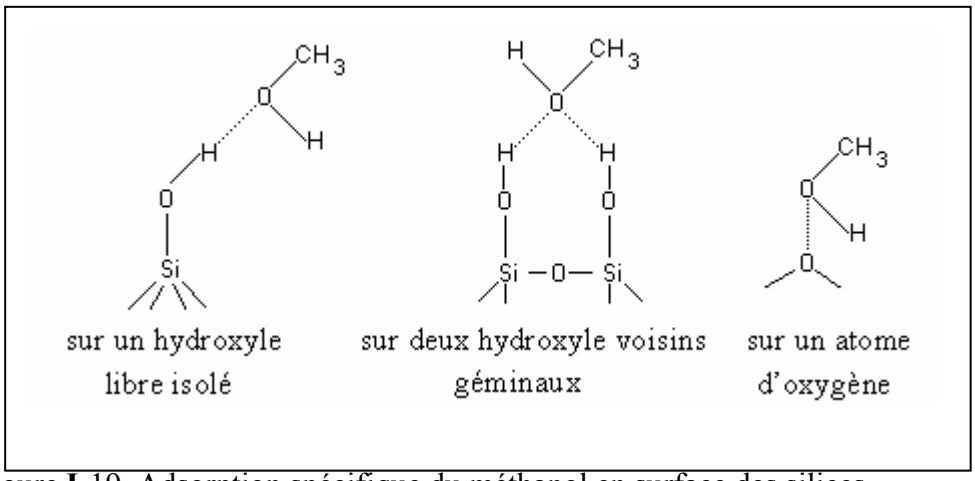


Figure **I**-19. Adsorption spécifique du méthanol en surface des silices.

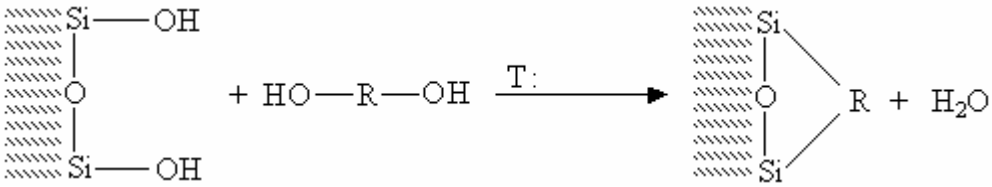
De même, le t-butanol, dans un domaine de température de 56 – 180 °C, est physisorbé sur les hydroxyles isolés (à des température de prétraitement élevées) et sur des hydroxyles géminaux ou vicinaux.

La réaction a lieu de préférence à haute température (250-300 °C) en autoclave et est favorisée lorsque les alcool sont primaire non branchés. Probablement la réaction suivante :

Kessaissia et Coll (89) ont étudié la réaction des alcools homologues de longueur croissante sur la silice de précipitation.

$$Si{-}OH + R{-}OH \longrightarrow Si{-}O{-}R + H_2O$$

La même réaction a été utilisée par Sidqi et al (90**)** pour modifier la surface d'une silice par les diols selon cette réaction :



V-4. Avec les autres fonctions oxygénées

Les cétones sont physisorbées. Elles subissent une interaction forte par intermédiaire de deux liaisons hydrogènes entre les carbonyles et des hydroxyles adjacents et une interaction plus faible entre le même carbonyle et un OH isolé.

Les acides carboxyliques manifestent en général des interactions de type hydrogène. L'étude des interactions entre des acides aromatiques avec la surface de silices à 30 °C a été menée en milieu solvant. Très souvent il y a compétition entre le solvant et l'acide. Les acides sont orientés parallèlement à la surface, ils s'adsorbent en monocouche bien qu'ils soient sous forme dimère en solution. L'adsorption de l'éther se manifeste par une interaction irréversible si la silice a été prétraitée au-dessus de 350 °C. Apparemment, l'éther réagit également avec les siloxanes «tendus» comme les alcools.

V-5. Avec les composés organiques azotés

Les amines, en particulier la triéthylamine, sont adsorbées physiquement dans un rapport 1/1 avec les hydroxyles isolés et dans un rapport 1/2 avec les hydroxyles géminaux. Les liaisons hydrogènes sont plus forte dans l'ordre : Acétonitrile < Pyridine < triéthylamine, les amines en générale telles que la diéthylamine sont très faiblement physisorbées même à température élevée (400 °C). par contre, la triéthylamine a réagi chimiquement selon la réaction :

$$Et_3{\equiv}N + Si\text{-}OH \longrightarrow Si\text{-}O\text{-}Et + Et_2{=}NH_2$$

Le rendement est de 30% (par rapport aux groupes hydroxyles) après 7 heures de traitement à 400 °C. Autre possibilité réactionnelle est :

$$Et_3{\equiv}N + Si\text{-}OH \longrightarrow Si\text{-}Et + Et_2\text{-}N\text{-}OH$$

En résumé, nous avons vu que les amines suffisamment basiques peuvent interagir chimiquement avec les hydroxyles libres de la silice à haute température, les amines moins basiques forment des liaisons hydrogènes avec les mêmes groupes superficiels.

V-6. Avec les composés organiques soufrés

L'adsorption en phase gazeuse de méthane thiol, d'éthane thiol et de diméthylsulfure a été mené à 150 °C. l'adsorption est irréversible dans tous cas, bien que les chaleurs d'adsorption soient élevées et suggèrent une interaction plus forte que des liaisons

hydrogène. Par contre, les deux structures suivantes proposées semblent les plus probables.

V-7. Avec les polymères

Nous développons cette partie dans le chapitre II

VI - UTILISATION INDUSTRIELLES

- **Charges renforçantes**

Les silices pyrogéniques sont largement utilisées en tant que charge active dans le caoutchoucs siliconés. Les silices hydrophiles servent à modifier les propriétés mécaniques comme la dureté, les forces de tension ou de déchirement.

Les silices pyrogéniques hydrophobes sont employés dans les caouchoucs liquides car elles ont une forte action anti-épaississante.

Elles sont aussi utilisées dans des applications ou des propriétés mécaniques extrêmes sont nécessaires comme les gaines de câbles ou les tapis roulants.

Dans l'imprimerie, elles permettent une meilleure tenue de l'encre sur le papier.

- **Epaississant et action thixotropique**

Une autre application importante des silices pyrogéniques est l'ajustement des propriétés rhéologiques de divers systèmes liquides, comme les peintures, les résines et les encres d'imprimerie.

- **Agent empêchant la décantation**

L'action des silices pyrogéniques comme agent empêchant la décantation est étroitement reliée au contrôle des propriétés rhéologiques des systèmes liquides. L'établissement d'un flux limite arrête le dépôt des particules en suspension. Ce flux dépend de la taille, de la densité et de la forme de ces particules. Si le dépôt a tut de même lieu, les silices pyrogéniques évitent le durcissement du sédiment et facilitent sa dispersion.

Cet effet est largement utilisé dans les charges ou pigments des peintures et des plastiques.

- **. Dispersant**

Dans les systèmes liquides-solides, les silices pyrogéniques réduisent la réagglomération des particules de solide durant la phase de dispersion. On obtient alors une meilleure homogénéité du système. Cet effet est particulièrement recherché dans les pigments.

- **. Agent de libre écoulement**

Certains poudres ont une mauvaise fluidité ou s'agglomèrent pendant le stockage, particulièrement sous l'influence de la pression ou de l'humidité. Les causes de cette agglomération incluent les ponts solides ou liquides, les charges électrostatiques et les forces de Van Der Waals. Ce phénomène peut rendre l'utilisation de ces poudres difficile, voire impossible. Dans de nombreux cas, l'ajout de silices pyrogéniques résout le problème. Les raisons en sont complexes . Le champ d'application va de l'alimentation (sel de table) à la pharmacie, en passant par la sécurité (poudre d'extincteurs) et d'imprimerie (encre.

- **Autres utilisations**

Les silices pyrogéniques sont aussi utilisées dans de nombreux autres domaines,quelques-uns étant listés ci-dessous à titre d'exemples

- adsorbants**,**
- agents anti-bloquants pour les films plastiques,
- support catalytiques,
- agents matifiant dans les peintures,
- matières abrasives,
- matières premières pour la fabrication du verre(fibres optiques),
- isolants thermiques.

REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES

1 E. G. Rochow, dans Comprehensive Inorganic Chemistry, Ed. Bailor, J. C, Emeleus, H. J. Nyhlm, Pergamon Press, Oxford, **1973**, 9.

2 A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 3rd Ed., **1962**.

3 W. Eitel, Silicate Science, , Academic Press, London. **1965**, Vols. I-V.

4 C. Klein et C. Hurlbut, Manuel of Mineralog, John Wiley and sons Inc, New York, **1993**.

5 H. Scholze, H. Glas, Vieweg Verlag, Braunschweig. **1965**.

6 K. K Unger, Porous silica Elsevier, Amsterdam, **1979** , pp.5.

7 H. A. Powers, Idaho Mineral Resources Rept., 1948, 4, 11.

8 H. Mulryan, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., Ind. Minerals Div,**1942**, 148, 51.

9 A. B. Cummins, Ind Eng Chem. 1**942**, 34, 403-411

10 A. Mellah, S. Chegrouche, L. Setti, Inter. J. Miner. Proc., **1994**, 41,295-303.

11 Ullmann's, Encyclopedia of Chemistry, 5 th, Completely Revised Edition A23, pp.607.

12 R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", J. Wiley & Sons, NY, **1979**.

13 A. F. Wells,"Structural Inorganic Chemistry", 4 th ed., Clarendon Press, Oxford, **1975** ,pp.78.

14 L. Bernd, T. Fontainerk et E.C. Khad, Monatsschr. Brauwiss, **1991**, 44(10), 3360.

15 R. H. Culver, Chem. Eng.Prog.,**1975**, 71(12), 51.

16 A. Mehdi, Préparation de support chromatographiques à partir d'un d'un kieselguhr, Thèse de Magister, U.S.T.H.B., **1991**.

17 A. T. James et J. Martin, J. Biochem. , **1952,** 50, 679-686.

18 B. Hamdi et Z. Kessaïssia," Préparation de supports de catalyseurs à partir d'un Kieselguhr algérien ", IV^{ème} Colloque Franco-maghrébin sur la catalyse, Lille, Juin **1996**.

19 E. Alvin, Catal. Supports Supported Catal., **1987**, 11.

21 Degussa, British Patent 710015, **1951**.

22 D. K. La Mer et R. H. Dinegar, J. Amer. Chem. Soc. **1950**, 72, 4847.

23 D. K. La Mer, bJ. Eng. Chem. **1950**, 44, 1270.

24 G. B. Alexander, R. K. Iler et F. J. Wolfer, U.S. Patent, **1950**, 260, 1235.

25 G. Berrod « Contribution à l'étude du renforcement des élastomères siloxaniqu par les silices : étude des interactions de l'octaméthylcyclotétrasiloxane avec d silices de combustion et de précipitation », thèse de Dr. Ing., UHA , **1981**.

26 K. Kearby, , S. S. Kistler, et Swann, Ind. Eng. Chem. **1938**, 30, 1082.

27 H. Kloepfiner, D.B. Patent, **1942**, 762723, 830786..

28 G. A. Nicolaon, et S. J. Teichner, Bull. Soc. Chim; France, **1968,** 1900 – 1906.

29 A. P. Legrand, The surface properties of silicas. John Wiley & Sons, New York, **1998**, pp9.

30 A. Khalfi, Thèse de l'université de Haute Alsace, Mulhouse, France, 1998.

31 G.D. Ulrich , Combustion Sci. Technol., **1971**, 4, 47

32 G.D. Ulrich, et J.W. Riehl, J. Colloid Interface Sci. **1982**, 87, 257.

33 A. J. Hurd, et W.L. Flower, J. Colloid Interface Sci. **1987**, 122, 178.

34 G. D.Ulrich, B. A. Milnes, et N. S. Subramanian, Combustion Sci. Technl. **1976**, 14, 243.

35 F. Ehrburger dans « The Surface Properties of Silicas » Ed A. P. Legrand J. Wiley Sons, Chichester, **1998**, pp83.

36 H. Barthel , Colloids Surfaces, A : Physicochem. Engng Aspects, **1995**, 101, 21.

37 A. J. Hurd et W. L. Flower, J. Colloid Interface Sci., **1987**, 122, 178.

38 G.D. Ulrich, C& EN, **1984** , 6, 22.

39 H. Balard, M. Sidqi, E .Papirer, A. Tuel, H. Hommel, A. P. Legrand, Chromatographia, **1988**, 6, 25.

40 V. Ya. Davydov, L.T.Zhuravlev et A.V.Kiselev, Russ. J. Phys. Chem., **1964**, 38, 1108.

41 R. M. Mc. Donald, J. Phys. Chem., **1958**, 62, 1168.

42 J. A. Hockey et B. A. Pethica, Trans. Faraday Soc, **1961**, 57, 2247.

43 J. J. Fripiat et J. Uytterhoven, J. Phys. Chem, **1962**, 66(1), 800.

44 W. D. Bascom, J. Phys. Chem., **1972**, 76(22), 3180.

45 B. A Morrow et I .A. Cody, J. Phys. Chem., **1972,** 77(5), 1465.

46 J. B. Beri, J. Phys. Chem., **1966**, 70(9), 2937.

47 M. L. Hair, J. Non-Cryst. Solids, **1964,** 19, 299

48 W. Hertl, J. Phys. Chem., **1968**, 72(4), 1248.

49 J. L. Koenig, P.T .K .Shih et P. Lagally, Material Sci. Engen., **1975,** 20, 127.

50 C. Garmistead, A. J. Tyler, F.H. Hambleton, S. A. Mitchell et J. A. Hockey, J. Phys. Chem., **1969**, 73(11), 3949.

51 I. Y. Babkin et A.V. Kiselev, Zhur. Fiz. Khim., **1962**, 36, 2448.

52 B. Evans et T. E. White, J. Catalysis, **1968**, 11, 336

53 M. L. Hair et H. Hertl, J. Phys. Chem, 1969, 73(7), 2372.

54 C. C. Ballard, E.C. Broge, R. K. Iler, D. S. St John, J. R. Mc Whorter, J. Phys. Chem., **1961**, 65, 20.

55 G. L.Young, J. Colloid. Sci., **1958**, 13, 67.

56 G .A. Galkin, A.V. Kiselev, V. I. Lygin, Trans Faraday Soc. **1965,** 69, 3463

57 G. D. Parfitt, K. S. W. Sing, "Characterization of Powder Surfaces" Academic Press, **1976**, pp112.

58 H. P. Leftin, M. C. Hobson , Adv. Catalysis, **1936,** 14, 115.

59 R. L. Mc Intosh , "Dielectric Behavior of Physically Adsorbed Gases" M.Dekker, **1966**, pp45.

60 F. Ehrburger et J.B. Donnet, J. Colloid Interface Sci, **1978**, 66, 405.

61 H. Pfeifer, " Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation of Molecules Adsorbed on Solids" dans "NMR-Basic and Progress" , (E.D.P.Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer Verlag, **1972**, 7., 53.

62 J. Massardier, C. Naccache, G. Dalmai et B. Imelik, C. R. Acad. Scanning. Série C, 1**969**, 268, 1642.

63 A. Pentenero, Catalysis Rev., **1971**, 5, 199.

64 N. N. Delgass, T R. Hughes et C. S. Fadley, Catalysis Rev., 1**970**, 4, 179.

65 R. N. Joyner et G. A. Somorai, "Surface and Defect Properties of Solids", The Chemical Society, London, **1973,** 2, 1.

66 B.A Morrow , Sud. Surf. Csi. Catal. 1990, 57, 161.

67 A. Burneau , J. P. Gallas dans " the surface properties of silica" Ed Legrand A. P. J. Wiley, Chichester, **1994**, P147.

68 A. Burneau, O. Barres, O. Vidal, H. Balard, G. Ligner et E. Papirer, Langmuir, **1990**, 6, 1389.

69 A. Tuel H. Hommel, A.P. Legrand, Y. Chevallier, J. C. Moravski, Colloid Surfaces, **1990**, 45, 413.

70 H. Barthel, F. Achenbach, H. Maginot ,Proc MOFFIS, **1993**, pp301.

71 W. Noll, K. Damm, et R. Fauss, Kolloid-Z., **1960**, 169, 8.

72 J. Erkelens, B.G. Linsen, J. Colloid Interface Sci. **1969**, 29.

73 G. Xirzing, Naturwissenschaften, **1967**, 13, 466.

74 J. J. Fripiat, J. Uytterhoven, J. Phys. Chem. **1966**, 66, 800.

75 L. T. Zhuravlev, J. Colloids Surf. Sci., **1993**, 188, 181.

76 M. Ettling, Pyrogenic silica dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Eds B. Elvers, S. Hawkinns, W.Russey, G . Schultz, **1993,** A23, pp 635-642.

77 W. Stöber, Z. Kolloid, 1**956**,145, 17.

78 V. Ya. Davydov et A. V. Kiselev,Russ. , J. Phys. Chem., **1963,** 37, 1404.

79 F. M Fowkes, D. W. Dwight., DA. Cole . et T. C. Huang J. Non-Cryst. Solic **1990**, 120, 47.

80 E. Papirer, Z. Kessaissia, H. Balard, Bultin de la Société Chimique de France, **1980**, 11(12), 441-442.

81 Antakli et Serpinet J. Chromatography, **1987 ,** 395, 73.

82 D. E. Leyden et W. Collins,"Sylated Surfaces" Midlaand Macromolecular Monographs , Gordon Breach Sci.Pub, **1978**, 7.

83 B. I. Tul'bovich, F. A. Slisarenko, V. I. Klyaer et S.I. Sorokin, Izv. Vyssh.Ucheb.Zaved Khim.Tekhnol, **1966**, 9, 735.

84 E. Papirer, et J. B. Donnet, Inf. Chimie, **1973**, 20, 139.

85 K. K. Unger, "Porous Silica"" Elsevier", Amsterdam, **1979**, pp185.

86 W. Hertl, J. Phys. Chem. **1968**, 72, 3993.

87 Z. Kesaïssia, E. Papirer , J. B. Donnet et A. Rahman, J. Chim. Phys., **1979**, 76, 551.

88 B. Hamdi, Z. Kesaïssia, J. Soc. Alg. Chim, **1994**, 4(1),25. .

89 Z. Kessaïsia, « Etude expérimentale du comportement et des propriétés thermodynamique des greffons hydrocarbonés fixés en surface de silice. » Thèse Doctorat es Sciences , UHA , **1979**.

90 M. Sidqi, Greffage de α,ϖ diols sur une silice de flamme, Thèse de Doctorat es Sciences, **1988**, UHA, France

CHAPITRE II

ADSORPTION ET PROPRIETES DES POLYMERES

I. INTRODUCTION

Après avoir décrit les propriétés générales de la silice, il nous a paru important de rappeler celles des polymères en solution , de l'adsorption de polymère en solution et les paramètres influençant ce phénomène physique.

II. GENERALITES SUR LES POLYMERES

Un polymère est une longue ou grosse molécule formée d'un ou plusieurs motifs ou monomères à partir de petites molécules qui se sont unies avec ou sans perte de matière, en chaîne linéaire, pour former un réseau de macromolécules distinctes plus ou moins enchevêtrées ou un réseau à mailles plus au moins serrées enfermant ou non des ramifications. La polymérisation se fait par ouverture de la double liaison, sous l'action combinée de pression et de chaleur, en présence de catalyseur, et juxtaposition des monomères par liaison ainsi libérée (1-3).

II-1. Classification industrielle des polymères

En distinction entre les deux classes devenues maintenant classiques (4) :

- Les thermodurcissables,
- Les thermoplastiques.

II.1.1 Thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des produits de polycondensation, c'est à dire résultant d'une réaction de combinaisons classiques (telles que l'estérification), entre des molécules différentes, avec élimination des résidus de la réaction .Ils sont utilisés pour la fabrication d'articles résistant à des températures élevées (250 à 300°C), est sont pratiquement ininflammables, ou tout au moins auto-extinctibles.

II.1.2. Thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des produits de polymérisation qui partent d'un composé unique à double liaison appelé monomère qui, se combinant à lui même, donne la macromolécule, se présentant en générale sous forme d'une longue chaîne linéaire, les thermoplastiques ne peuvent pas être utilisées au-dessus de 120°C, température à laquelle on observe sinon une fusion, du moins un ramollissement, qui supprime toutes les propriétés, ce sont des matériaux plus ou moins inflammables.

II.2. Caractéristiques des polymères

Les polymères sont caractérisés par des chaînes très longues. Les chaînes sont constituées par un amas de macromolécules plus ou moins repliées sur elles-mêmes (Figure **II**-1). La cohésion étant due à des forces électrostatiques, dites liaisons "Van der Waals".

La chaîne moléculaire pourra également comporter, à la place des atomes simples d'hydrogène ou d'un autre corps, des chaînes secondaires, relativement courtes. On a alors affaire à un polymère ramifié.

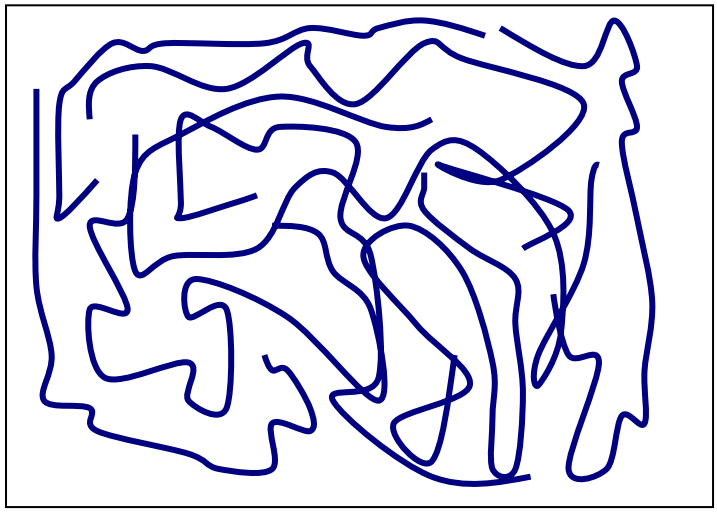


Figure **II**.1. Chaîne d'un polymère replier sur lui mêmes.

Dans les polymères linéaires ou ramifiées, la structure peut revêtir deux formes : un état organisé, dit cristallin, dans lequel les macromolécules sont alignées, et un état amorphe, correspondant à une structure non organisée. Dans le premier cas, les propriétés mécaniques et thermiques sont meilleures. Ces deux structures peuvent d'ailleurs coexister en proportions variables dans un polymère.

L'élévation de température favorise l'état amorphe. Le refroidissement lent d'un polymère fondu favorise l'état cristallin.

Exemple de

- Structures cristallines : polyéthylène, polypropylène, polyamides
- Structures amorphes : polystyrène. résines acryliques
- Structures intermédiaires : polychlorure de vinyle.

III POLY METHACRYLATE DE METHYLE (PMMA)

I-

III.1. Origine

Le poly(méthacrylate de méthyle) appartient aux polymères acryliques qui constituent une très nombreuse famille de matériaux thermoplastiques, dérivant essentiellement des acides acrylique et méthacrylique.

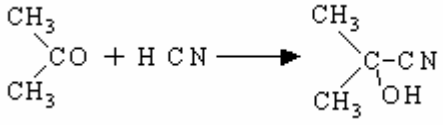
Tableau **II**-1. Origine des monomères acrylique

Origine	Dériver
De l'acide acrylique $CH_2=CH-COOH$	L'acrylonitrile $CH_2=CH-CN$
	L'acrylamide $CH_2=CH-CO-NH_2$
	Les esters acryliques $CH_2=CH\ COOR$ R : de C_1 à C_8
L'acide Méthacrylique $CH_2=C(CH_3)-COOH$	Le méthacrylamide $CH_2=C(CH_3)-CO-NH_2$
	L'acide méthacrylique et son ester méthylique $CH_2=C(CH_3)-COO-CH_3$
	Les esters méthacryliques supérieurs $CH_2=C(CH_3)-COO-R$

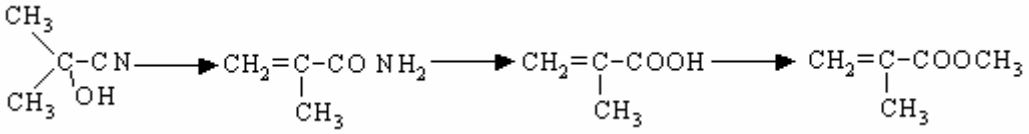
Le plus important économiquement est le méthacrylate de méthyle, dont le polymère est mondialement connu sous des noms commerciaux divers, mais surtout celui de plexiglas.

III.2. Préparation du monomère : (2)

Par action de l'acétone sur l'acide cyanhydrique, on obtient la cyanhydrine d'acétone.



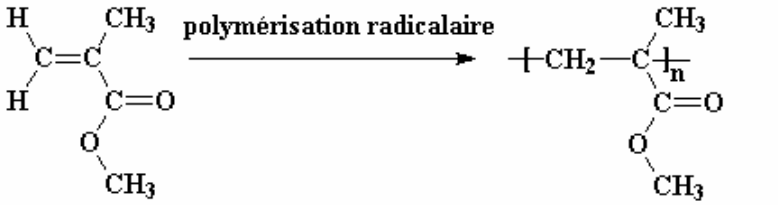
La cyanhydrine d'acétone est ensuite déshydratée par l'acide sulfurique concentré, et en même temps estérifiée par l'alcool méthylique, en passant par le stade intermédiaire de la méthylacrylamide :



L'estérification donne deux couches. La couche supérieure est neutralisée, puis distillée en présence d'anti-oxydants. On obtient ainsi le méthacrylate de méthyle à 99,5 % de pureté. Aucune crainte de polymérisation prématurée. Le méthacrylate de méthyle est un liquide sirupeux, incolore, bouillant à 100^0C.

III.3. Polymérisation

Le PMMA est un Polymère vinylique, fabriqué par polymérisation radicalaire à



méthacrylate de méthyle **polyméthacrylate de méthyle**

partir du monomère méthacrylate de méthyle.

IL y a plusieurs méthodes de synthèse du PMMA on citera à titre d'exemple :

III-3-1. A l'échelle laboratoire

La synthèse se fait par voie radicalaire, grâce à des catalyseurs comme le peroxyde de benzoyle ou d'acétyle et cela par deux manières qui ne diffèrent pas beaucoup :

- Soit qu'on prépare le monomère et le polymère dans le même montage.
- Ou bien la polymérisation se fait dans un montage seul.

L'incorporation des plastifiants, charges, colorants, ou pigments se font non sur un laminoir, mais dans le monomère avant la polymérisation. La résine après la polymérisation est broyée pour être réduite en poudre, les principaux plastifiants du PMMA sont les solvants de butyle ou le benzyle, le phtalate de butyle et divers dérivés du glycol.

La polymérisation du MMA débarrassée d'inhibiteur, s'effectue facilement sous l'action de la chaleur, la lumière U.V, des peroxydes organiques, comme le monomère contient l'inhibiteur pour empêcher la polymérisation pendant la manipulation et le stockage, il faut l'éliminer par lavage avec un alcalin ou par distillation sous pression réduite.

III- 3-2 : Industriellement

Polymérisation en émulsion :

Elle s'effectue en deux temps. Dans un premier temps, on mélange dans une cuve émaillée munie d'un agitateur à hélice le monomère et l'eau. L'émulsion est alors traversée dans une cuve en émail pur, munie d'un agitateur et d'un condenseur à reflux en aluminium, par le sommet duquel on introduit l'azote. Quand la réaction démarre, la température s'élève d'elle- même, à 90°C. On juge la fin de la polymérisation par des prélèvements et des dosages de polymère solide dans l'émulsion.

III-4. Caractéristiques du PMMA

Nous avons regroupé les caractéristiques industrielles du PMMA (à 25°C) dans le tableau **II**-2 .

Tableau **II**-2.
Les caractéristiques industrielles du PMMA

Caractéristiques à 25°C	Valeurs
Densité	1,18
Résistance flexion (kg/mm^2)	14,00
Résistance du choc (kg/cm^2)	20,00
Résistance de la compression (kgf/mm^2)	14,00
Résistance à la traction (kgf/mm^2) à – 40°C à + 20°C	10,00 8,00
Allongement à la rupture (%) à 25°C à 60°C à 75°C	3,00 0,80 20,00
Module d'élasticité à 20°C (kgf/mm^2)	32,00
Coefficient de dilatation linéaire $°C^{-1}$	$82.\ 10^{-6}$
Résistivité électrique Ω/cm	$<10^{12}$
Constante diélectrique	3-3,6
Indice de réfraction	1,49

IV - PHENOMENOLOGIE DES PROPRIETES DE TRANSITION VITREUSE

Pour la plupart des polymères, il existe une température qui marque une frontière entre deux états fondamentaux (5-7) :

- l'état caoutchoutique : mou, liquide visqueux (haute température) ;
- l'état vitreux : dur et cassant (basse température).

L'influence de la température sur les propriétés physiques des polymères est généralement étudiée en allant des hautes vers les basses températures. Lorsque ce phénomène a été mieux compris, on a appelé cette frontière, la température de transition vitreuse, notée Tg. Ce phénomène de frontière a été observé pour la première fois sur des élastomères (caoutchouc nature l). Très rapidement, il a été aussi constaté sur l'ensemble des polymères thermoplastiques. La transition est d'autant plus apparente que le matériau est amorphe, car dans un polymère partiellement cristallin, seule la partie est concernée par le phénomène. A titre d'exemple, ceci peut être illustré par les variations du volume spécifique en fonction de la température (figure **II**-2).

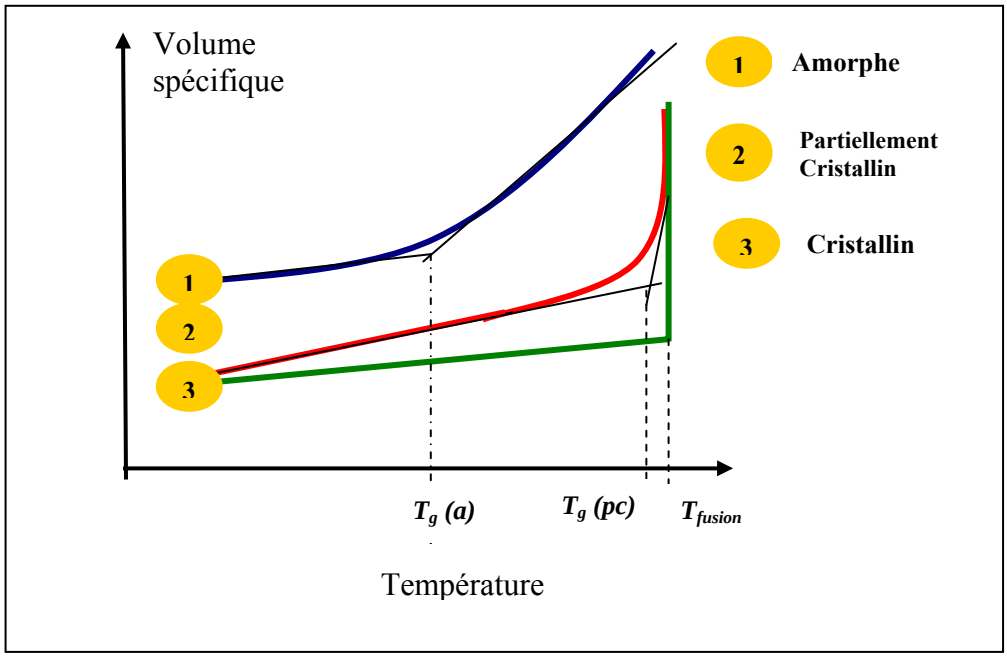


Figure **II**-2 Variation du volume spécifique en fonction de la température pour Des polymères amorphes, partiellement cristallins et cristallins.

Pour un polymère totalement amorphe, on voit qu'il y a un changement net de pente. Par convention, la température de transition vitreuse correspond à l'intersection des deux pentes. En revanche, lorsque le polymère est totalement cristallin, on ne remarque aucune variation dans la pente de la courbe jusqu'au moment de la fusion. Il n'y a donc pas de T_g pour ce type de polymère. Les polymères partiellement cristallins ont un comportement qui se situe entre ces deux extrêmes.

La transition vitreuse marque une brusque variation de certaines propriétés physiques du matériau (propriétés mécanique, optiques, diélectriques, thermiques, etc). Néanmoins, elle se distingue des transitions de phase classique, car l'état vitreux est un état figé métastable, qui en contradiction avec la notion d'équilibre thermodynamique. La transition vitreuse n'est donc pas définie de façon univoque (influence de la cinétique de mesure). Compte tenu des variations physiques qu'il entraîne, le phénomène de transition vitreuse présente un intérêt aussi bien sur le plan fondamental que sur le plan fondamental que sur le plan industriel :

- sur le plan fondamental, d'importantes investigations portent sur l'étude des mécanismes qui accompagnent la transition vitreuse. Elles conduiront à une meilleure modélisation structurale des polymères ;
- Sur le plan industriel, la T_g fixe la température à partir de laquelle il y a ramollissement du matériau et donc la possibilité de mise en œuvre. Plus cette valeur est élevée, plus l'énergie nécessaire A la mise en œuvre sera grande.

De même, il est important de s'assurer qu'une fluctuation thermique accidentelle ne provoque pas une subite variation des propriétés du matériau. Il faut donc que la T_g soit suffisamment éloignée de la température d'utilisation. Par exemple, dans le domaine de l'automobile on tient compte du fait que le pelage arrière peut atteindre une température de 110°, il faut alors en tenir compte.

IV-1 Transition vitreuse et mécanisme de rétention

Les polymères qui existent sous forme de poudre de taille et densité convenable, peuvent être chargés directement dans la colonne comme support à étudier dans la région de Tg. En conséquence, il n'est pas nécessaire de dissoudre l'échantillon préalablement à l'étude. Plusieurs études mettent en œuvre des films de polymères déposés sur quelques supports inertes ou des parois d'un tube capillaire (9), les polymères peuvent être en poudre (10-12), sous forme de fibres (13) ou déposés greffés sur un support solide (14-15). La méthode sera détaillée dans le chapitre III.

Pour les composés dont la température de transition vitreuse est négative, Kessaisia et all (16) ont développé un dispositif expérimental de mesure subaérien.

D'autres déterminations réussies de la températures de transition vitreuse ont été effectuées par chromatographie gazeuse inverse de Perrault et Coll. (12) sur le butadienne, de Nakumura et Coll. (17) sur la triacétate et de Calugaru et Coll (18) sur poly(acétate) de vinyl.

IV-2 Transition vitreuse mécanique

IV-2-1 Aspect dynamique

La transition vitreuse correspond à une absorption d'énergie qui permet de passer d'une agitation moléculaire locale de faible amplitude à une agitation importante d'étendant sur l'ensemble des chaînes macromoléculaires. Cette absorption d'énergie peut être mise en évidence lors des mesures dynamiques. Le pendule de torsion constitue un moyen simple de réaliser ce type de mesures.

Sans entrer dans les détails, on peut dire que le principe de cet appareil consiste à soumettre un échantillon à une torsion, puis à relâcher celle-ci afin de mesurer le comportement du matériau en fonction du temps ; chaque essai étant effectué dans ces conditions isothermes. Les mesures peuvent êtres effectuées de -220 à +200 °C.

A titre d'exemple, la figure **II**-3 illustre la variation du module réel et de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température.

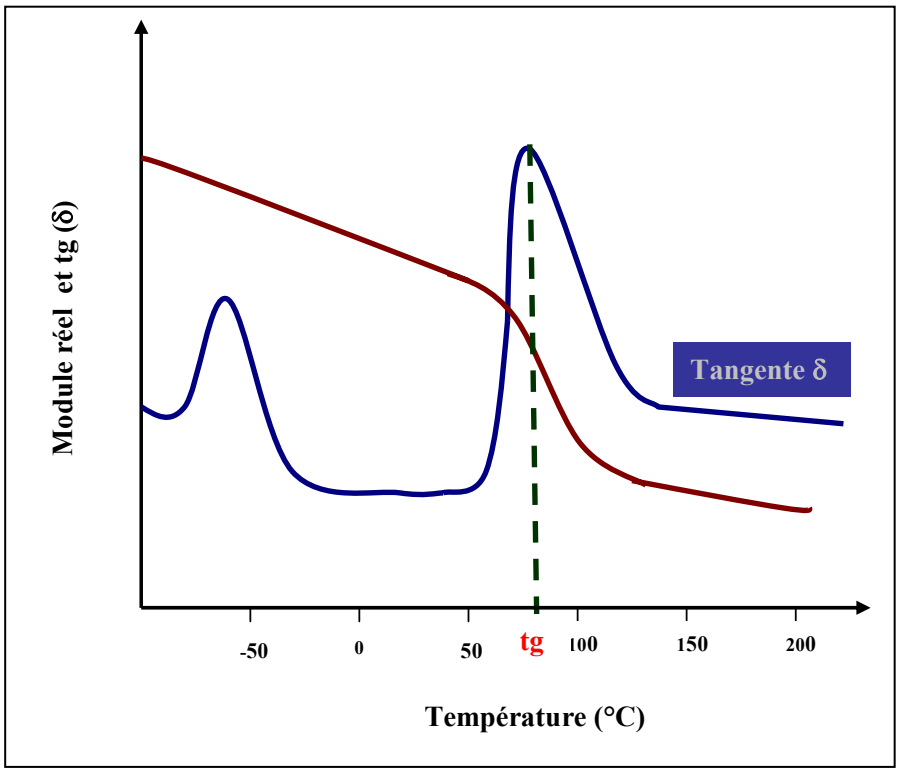


Figure **II**-3 Variation du module réel et de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température.

Sur la figure II-3, on remarque deux pics sur l'enregistrement de tangente δ en fonction de la température ; avec certains échantillons, on observe jusqu'à quatre pics. Quel que soit leur nombre, chacun de ces pics est relié à ne transition (ou relaxation). Ces transitions sont associées à des possibilités d mouvements moléculaires plus ou moins importants. On peut les définir de la manière suivante :

- Transition α : il s'agit de la première transition lorsqu'on abaisse la température. Elle donne un pic qui est toujours beaucoup plus important que ceux des autres transitions. Cette transition correspond au passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux, donc au passage d'une agitation moléculaire importante à une agitation de faible amplitude. Le maximum du pic de la transition α indique la température de transition vitreuse.
- Transitionβ, γ et δ : il s'agit respectivement des transitions qui se suivent lorsqu'on abaisse davantage la température. Ces transitions donnent des pics moins importants, car elles sont relatives à des mouvements de petits groupements moléculaires bien spécifiques.

IV-2-2 Aspect mécanique

Pour un polymère amorphe, si on enregistre les variations du module de cisaillement en fonction de la température, on voit apparaître une zone de transition qui marque le passage de l'état solide à l'état liquide visqueux, ces deux états correspondent respectivement au domaine vitreux et domaine caoutchoutique (figure **II**-4).

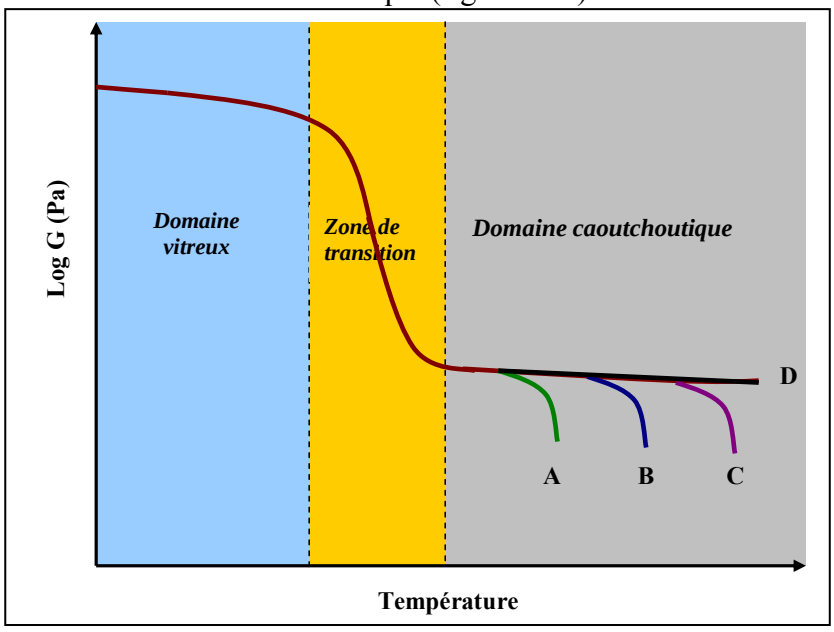


Figure **II**- 4 Variation du module de cisaillement en fonction de la température pour un polymère amorphe.

Le domaine vitreux est caractérisé par un plateau qui correspond à une valeur du module de cisaillement d'environ 2GPa. Cette valeur est d'ailleurs peu sensible à la nature chimique du matériau ainsi qu'à la topologie du réseau polymérique. Dans cette zone de température, les taux de déformation à la rupture sont relativement faibles parce que les mouvements moléculaires sont de faible amplitude.

Le plateau correspondant au domaine caoutchoutique est caractérisé par un module de l'ordre du MPa. Dans cette zone de température, les taux de déformations à la rupture sont considérablement plus grands. Cette haute extensibilité est liée à des mouvements moléculaires de grande amplitude permettant l'extension complète des chaînes macromoléculaires.

Le concept de transition vitreuse se présente ainsi comme conséquence des lois portant sur la température et la fréquence développée lors des études du comportement mécanique des polymères (19,20).

IV-3 .Thermodynamique de la transition vitreuse.

En thermodynamique, on appelle transition tout passage d'un état physique à un autre état physique, à condition que ce passage s'effectue d'une façon brutale (Figure **II**-5). Toutefois, on distingue entre deux types de transitions :

- transition du premier ordre qui se manifeste par une variation brusque des grandeurs thermodynamiques fondamentales, comme le volume ou l'enthalpie ;
- transition du second ordre qui se caractérise par une variation brusque des dérivés premières de ces grandeurs fondamentales.

La fusion cristalline est une transition du premier ordre, car elle provoque une brusque variation du volume.

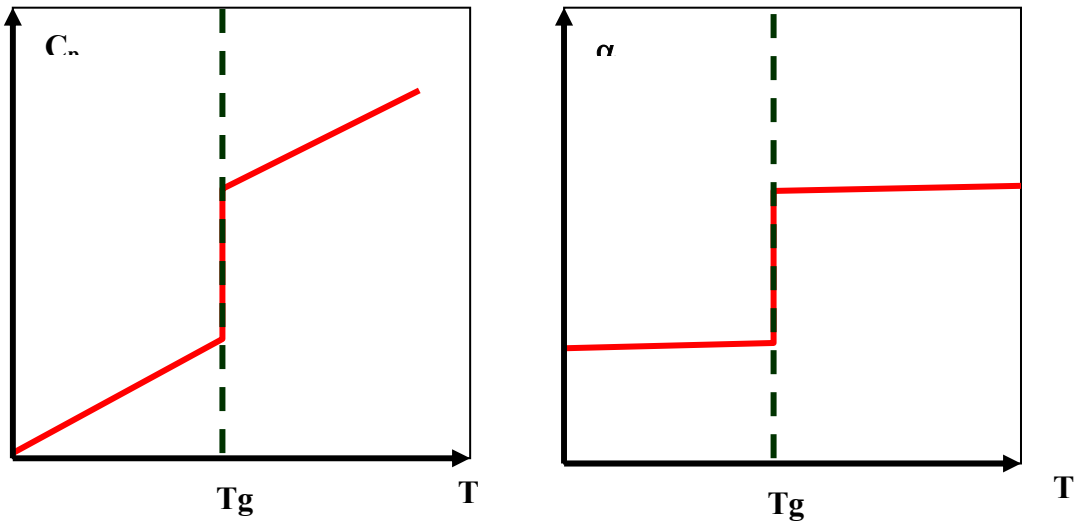


Figure **II**-5. Effet de la transition vitreuse sur les valeurs de chaleur molaire et

D'expansion volumique dans un polymère amorphe.

La transition vitreuse est une transition du second ordre (figure II-5), car elle engendre une brusque variation du coefficient d'expansion volumique et de la chaleur molaire C_p qui est définie par la relation suivante :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad [II\text{-}1]$$

Quelle que soit la méthode de mesure, la température de transition vitreuse dépend fortement de la cinétique de mesure.
Sur le plan théorique, il existe un grand nombre de théories sur le phénomène de transition vitreuse comme celle de la pression fictive de Hirai et Eyring (21), de la température fictive de Tool (22), ou du volume libre de Ferry et Kovacs (23) et la théorie de Fox et Flory (24) .....

IV. 4. Températures de relaxation de PMMA

IV. 4.1. Les relaxations mécaniques

La première étude significative de la relaxation mécanique de PMMA a été faite par Alexandrov et Lazurkin (25). Ces auteurs ont montré la variation de l'amplitude de la température de déformation causée par une tension sinusoïdale à amplitude constante avec une fréquence de $1{,}62.10^{-2}$ à 16,7 Hz. Ils ont montré que pour le PMMA non plastifiée, la première relaxation est visible à 110°C et apparaît jusqu'à 180°C.
La relaxation mécanique α dans le PMMA a été mise en évidence par Mc Loughlin et Tobolsky (26) en mesurant la tension de relaxation Er(t) dans un temps de 0,001 h à 10 heures, et un intervalle de 40 à 150 °C. Ces auteurs ont observé que la localisation de la région de relaxation α est indépendante du poids de $1{,}5.10^5$ à $3{,}6.10^6$ (g/mol) et elle se situe au environ de 110°C. D'autres travaux (27-32) ont montré que aussi une petite relaxation mécanique β qui a été attribué en général à la relaxation du groupement latéral $-COOCH_3$.

IV. 4.2. La relaxation α et β diélectrique.

Plusieurs études de comportements mécaniques et diélectriques de polymères alkyls méthacrylates ont été effectuées (27). Les propriétés diélectriques de ces derniers ont été déterminées grâce au grand dipôle diélectrique du groupement ester (-COOR). Des auteurs ont observé deux maxima, un pic vers 117 °C et un deuxième pic à 35 °C qui correspondent aux transitions de type α et β (33-39)

V ADSORPTION DE POLYMERES EN SOLUTION

V-1 . Définition de l'adsorption

On appelle adsorption la fixation de molécules d'un composé à une interface liquide-gaz, liquide-liquide, liquide –solide ou gaz-solide. On peut d'une manière plus générale la définir comme, l'augmentation de la population de certaines molécules, au voisinage d'une interface par rapport à la population moyenne de ces molécules dans l'une des deux phases en présence. Le phénomène d'adsorption peut avoir lieu à toutes les interfaces, s'il existe dans l'une des deux phases, des molécules ou atomes mobiles. Selon les types de liaisons mises en jeu au cours du phénomène, on distingue, l'adsorption physique et l'adsorption chimique qui correspondent généralement à des énergies différentes (40).

V.2 Différents types d'adsorption

L'adsorption d'un fluide par un solide se manifeste par l'existence à l'interface solide-liquide, d'une couche ou la répartition des molécules est différente de celle régnant au sein de fluide.

Si on plonge un adsorbant dans un mélange liquide, la composition de ce dernier varie plus ou moins vite jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre.

Les forces agissant sur la surface du solide, qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent des liaisons incomplètes des molécules qui le constituent.

Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre de système : c'est un phénomène toujours exothermique suivant la nature des forces mis en jeu.

La force de cette adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient dans de grandes proportions selon les systèmes, il est cependant possible de séparer ces deux adsorptions en deux, il s'agit de l'adsorption chimique ou **chimisorption** et de l'adsorption physique ou **physisorption (41).**

V.2.1. L'adsorption physique

Les liaisons mises en jeu sont des forces faibles du type **Van der waals,** correspondant à une énergie faible, généralement de l'ordre de (4 à 100 $kJ.mol^{-1}$). La

barrière de potentiel à franchir pour obtenir la molécule physisorbée est faible (4 $kJ.mol^{-1}$ environ) et la molécule adsorbée est dans un état structural très voisin de celle de la molécule non adsorbée (42).
Ces forces ne sont pas sélectives et s'établissent pour tout couple adsorbant / adsorbât, sans pour autant détruire l'individualité des molécules. Le phénomène de physisorption est non spécifique : il existe toujours une affinité entre le solide et le gaz.
L'adsorption physique présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores ainsi que leur distribution (43-44).
Cette dernière décroît quand on augmente la température et devient nulle au voisinage de la température critique du réactif. En outre, facilement mise en évidence aux très basses températures, car elle se caractérise par une réversibilité rapide : Non seulement le fluide est adsorbé rapidement par le solide, mais il est désorbé aisément (45).

V.2. 2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique est caractérisée par des liaisons chimiques de type covalent avec un caractère ionique plus ou moins prononcé.
Les énergies mises en jeu sont du même ordre de grandeur que les chaleurs de réaction (de 40 à 400 kJ/mol^{-1}). Cette grande valeur de l'enthalpie d'adsorption montre que les molécules chimisorbées sont dans un état énergétique très différent de celui des molécules libres, ce qui entraîne une modification souvent profonde de la structure des molécules.

L'adsorbant solide sera actif dans la zone de température ou la chimisorption à la surface est suffisamment importante. La chimisorption ne met en jeu qu'une couche monomoléculaire car les forces adsorbât- adsorbant diminuent très rapidement avec la distance, en plus, elle est lente, sélective, et très sensible à la température : elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que celle de l'adsorption physique.

Ces deux types d'adsorption peuvent d'ailleurs être observés dans l'adsorption d'un même gaz par certains adsorbants
Dans le tableau **II**-3., nous avons regroupé les principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.

Tableau **II**-3

Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Adsorbant	Tout solide	Quelques solides
Adsorbât	Tout gaz sous température critique	Quelques gaz chimiquement réactifs
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5Kcal/mol environ (ΔH de condensation)	10 à 25 Kcal/mol (de l'ordre de chaleur d'une réaction)
Liaison	Physique Van Der Waals	Chimique Ionique covalents
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Formation de couche	Monocouche ou multicouche possible	Monocouche
Cinétique	En principe très rapide pratiquement indépendante de la température	Difficile
Energie d'activation	Adsorption rapide sans activation	Activation nécessaire
Réversibilité	Presque toujours réversible	Irréversible
Importance	Pour déterminer la surface spécifique et la taille des pores	Pour déterminer la surface des centres actifs et d'expliquer la cinétique des réactions en surface

V-3. Etat des couches adsorbées.

La structure des couches adsorbées et l'état des molécules à l'interface constituent sûrement les problèmes les plus difficiles à résoudre dans le cas d'adsorption en phase liquide à cause de la complexité de la phase liquide et les connaissances limitées sur ses phases superficielles.

L'adsorption dite en phase liquide n'est utilisable sur le plan pratique que dans le cas des mélanges ou apparaît un phénomène d'adsorption préférentielle. L'adsorption des mélanges liquides est proche de l'adsorption des mélanges gazeux. Elle se distingue cependant au moins pour les raisons suivantes

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou vapeurs par les solides.

Cela revient au fait que l'intervention d'un grand nombre de facteurs rend l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficiles à interpréter, nous citons, toute fois les principaux facteurs qui conditionnent l'évolution de l'adsorption.

V.3.1. Nature de l'adsorbat

La nature chimique de l'adsorbât (polarité, polarisabilité, liaison π…) influe sur la quantité adsorbée, plus la molécule est polaire plus elle est fortement adsorbée sur une surface polaire. De même la topologie ou l'isomérie des molécules (molécule ramifiée ou linéaire) peut faire varier l'adsorption dans un sens ou dans un autre sens.

Les propriétés physiques de l'adsorbât telles que le point d'ébullition et la taille des molécules peuvent aussi, influencer la sélectivité.

Cette dernière augmente progressivement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée donc avec la valeur du point d'ébullition. Idem pour les adsorbât qui peuvent être adsorbés ou rejeter sur la base de leur taille.

V.3.2. Nature de l'adsorbant

L'adsorption dépend étroitement des propriétés de l'adsorbant comme (46) :

- propriétés géométriques (surface spécifique, nature et volume des pores, porosité, distribution de la porosité…
- Propriétés chimiques superficielles (nature et distribution des sites actifs)
- Caractère acido-basique de la surface
- Granulométrie de l'adsorbant

V.3.3. Nature du solvant

Les interactions entre solvant/polymère/surface peuvent être mises en évidence par la comparaison entre différents systèmes solvant/polymère, polymère/surface et solvant /surface.

D'une manière générale, plus les interaction solvant surface sont faible plus il y a possibilité d'une forte adsorption entre le soluté et la surface (47).

V.3.4. La concentration

L'adsorption dépend énormément de la concentration, elle est plus intense pour une concentration élevée, L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide des deux substances.

L'adsorption dépend aussi de la masse moléculaire de la macromolécule. En général, plus la masse de la macromolécule est grande plus la quantité adsorbée est importante (48).

D'autre part, Balard et Coll. ont montré que la quantité de polymère fixé sur la surface dépend du nombre d'unité monomère et non de la masse moléculaire du polymère (49).

V.3.5. Les facteurs physiques

La température, la pression ainsi que le pH jouent un rôle très important dans le phénomène d'adsorption (50).

V.4. Les isothermes d'adsorption

Le tracé de la quantité adsorbé (ou nombre de molécules de polymère adsorbées à la surface par un segment au moins) en fonction de la concentration du polymère à l'équilibre dans la solution est la forme la plus courante de représentation adsorbant/adsorbant et quelques fois la présence d'impuretés adsorbables.

Giles et Coll. (51) classent les isothermes d'adsorption en quatre catégories : S, L, H et C (figure **II**- 6). Le type S présente une branche ascendante convexe par rapport à l'axe des concentrations à l'équilibre. Ce type correspond à une adsorption coopérative où l'interaction entre les molécules adsorbées facilite l'adsorption d'autres molécules dissoutes. C'est le cas par exemple d'adsorbat qui forment des couches structurées par l'intermédiaire d'interactions latérales.

Le type L est le plus courant ; il est généralement obtenu quand l'interaction adsorbant/adsorbat est plus forte devant l'interaction adsorbant /solvant et l'interaction adsorbat /adsorbat.

Le type H, dit à haute affinité, indique une très forte interaction entre la surface et le soluté. Ce type d'isotherme est obtenue avec des polymères chargés et aussi avec des polymères neutres.

Les isothermes du type C sont caractéristiques d'adsorption sur des adsorbants microporeux.

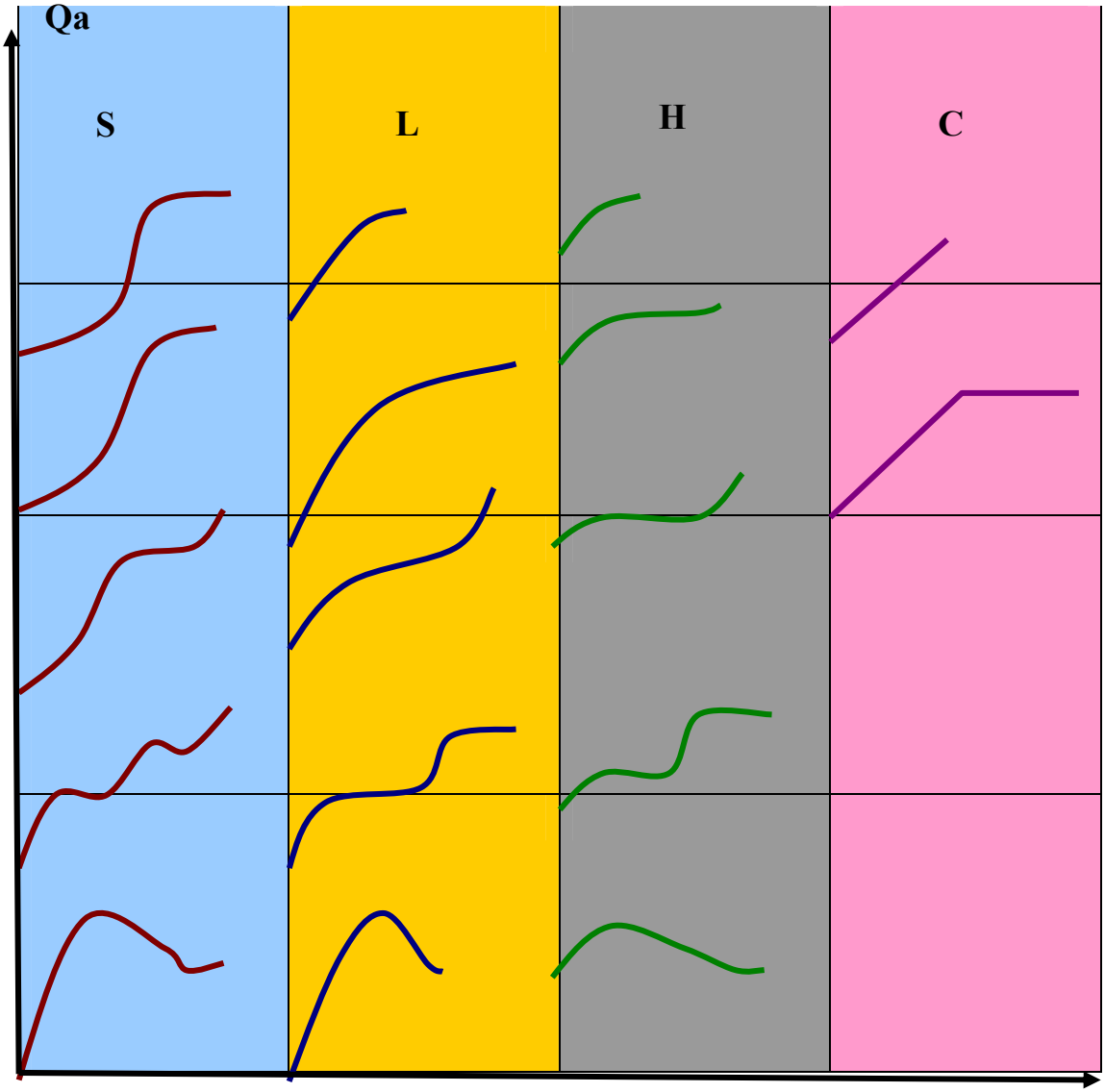


Figure **II**-6. Classification des isothermes d'adsorption d'après H. Giles.

V-5.Cinétique d'adsorption de polymère

La cinétique d'adsorption se décomposition en trois processus :

1- Le transfert de masse de polymère de la solution vers la surface.
2- L'accrochage du polymère à la surface.
3- La modification des conformations des chaînes adsorbées et diminution de leur enthalpie libre.

Dans des conditions hydrodynamiques (convection et diffusion) bien maîtrisées, Dijt (52) a montré que jusqu'à 75% de la quantité maximale adsorbée, la cinétique gouverne le

transfert de masse. La cinétique d'accrochage est peu connue. Il semble cependant, qu'elle soit extrêmement rapide. Quand à la cinétique du changement de conformation, il n'existe pas de données expérimentales relatives à sa détermination. L'étude de mobilité des chaînes présente deux intérêts. D'une part, une meilleure connaissance des mouvements et relaxations du polymère, près de la surface, constitue un intérêt majeur dans le domaine de l'adhésion. D'autre part, l'étude de la mobilité permet d'atteindre une meilleure distinction entre adsorption réversible et irréversible.

Le groupe de Granick (53-63) a étudié par spectroscopique infrarouge en multi réflexion interne, la mobilité des chaînes adsorbées dans le solvant pur en s'intéressant à l'échange entre polymère adsorbé et polymère dans la solution et au déplacement de polymère adsorbé par un autre ayant une meilleure affinité pour la surface. Granick et coll. (53-63) ont montré qu'une partie du polymère adsorbé initialement n'est pas déplacée et que la portion de segments ainsi piégés augmente avec le temps de séjour. Pour ces auteurs, cette fraction est piégée du point de vue cinétique : ils ont proposé que la portion piégée reflète le degré d'enchevêtrement des chaînes à la fin du temps de séjour. Cependant, Kremer (64) a supposé qu'un état vitreux peut exister près de la surface quand la concentration en polymère devient très élevée et que la température reste inférieure à la température de transition vitreuse du polymère. Cohen Stuart et coll. (65) ont montrés par des mesures rhéologiques fines sur des polymères adsorbés à l'interface solvant/air, que la couche adsorbée pouvait effectivement être dans un état vitreux.

Les interactions du polymère avec la surface peuvent bloquer irréversiblement les segments liés à la surface. Sakai et Imamura (66) ont montré par Résonance Electronique (RPE) qu'il existe trois types de segments de mobilités différentes : des segments très mobiles, que les auteurs attribuent aux longues boucles et aux queux, des segments immobiles dus aux trains. La mesure des temps de corrélation rotationnelle des trains donne des valeurs similaires à celles obtenues pour le polymère massif. Dans la majorité des études théoriques et expérimentales, les chaînes adsorbées sont supposées être en équilibre thermodynamique à la in du processus d'adsorption.

VI CONFORMATION D'UN POLYMERE A LA SURFACE D'UN SOLIDE

Les caractéristiques de l'interface polymère/solide dépendent essentiellement de la mobilité et des conformations des chaînes de polymères greffées sur la surface du solide. Les matériaux greffés trouvent de nombreuses applications industrielles comme les colonnes chromatographiques (67). C'est pourquoi l'étude des conformations d'un

polymère à la surface d'un solide a suscité de nombreux travaux qui se divisent en deux grandes parties, suivant qu'ils sont effectués ou non en présence de solvant.

VI-1 : Conformation d'un polymère à la surface d'un solide en présence de solvant

Plusieurs études ont été effectuées par A.P Legrand et son équipe (68) dans le but de mieux définir la conformation qu'adopterait un polymère greffé à la surface d'un solide. Nous allons voir que cette conformation varie en fonction de différents paramètres. Ces expériences sont basées sur l'utilisation de nombreuses techniques spectroscopiques.

Le greffage de polyéthylèneglycol (PEG) ou poly oxyde d'éthylène (POE) de différentes masses molaires, variant de 44 à 2000g/mol, sur une silice pyrogénique non poreuse, a permis de montrer l'influence de la longueur de la chaîne greffée sur la conformation de celle-ci à la surface de la silice en présence de benzène (68). Le greffage se fait par éthérification directe des groupements silanols par les hydroxyles terminaux des polymères ou oligomères.

$$SiOH + ROH \longrightarrow SiOR + H_2O$$

Par RPE (résonance paramagnétique électronique), il est possible de distinguer les chaînes greffées dont l'extrémité de chaîne libre bouge rapidement en solution, de celles dont l'extrémité bouge lentement. On peut alors calculer un rapport chaînes/ chaînes lentes. Les variations de ce rapport en fonction de la masse molaire du PEG suggèrent l'existence de deux comportements distincts des chaînes greffées à la surface de la silice. Les oligomères (jusqu'au tétraéthylèneglycol) adopteraient une conformation dite « brosse », alors que les polymères se grefferaient au hasard (figure- **II**.7).

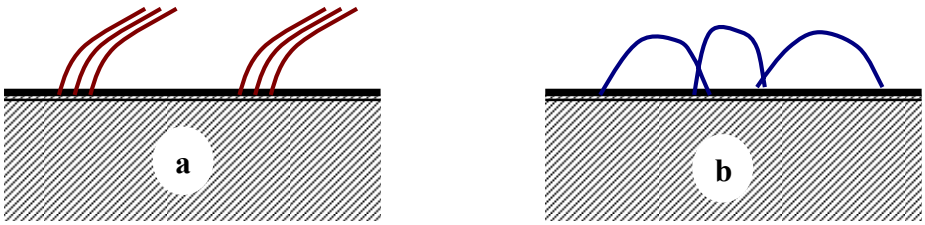


Figure **II**-7. Conformation du PEG à la surface de la silice
a- cas des oligomères, conformation en brosse.
b- Cas des polymères, conformation au hasard.

Dans la conformation en brosse, les chaînes greffées interagisse principalement entre elles et peu ou pas avec la surface, alors que dans le cas des polymères les chaînes interagissent plus faiblement entre elles et plus fortement avec la surface ou elles se collent

au hasard, en formant des boucles partiellement pliées en deux qui se chevauchent faiblement.

La RPE a aussi été utilisée pour montrer l'influence du taux de greffage sur la conformation des chaînes de POE greffées sur la même silice que précédemment (69). Le taux de greffage est déterminé par la perte massique de l'échantillon greffé au cours d'une combustion à 700°C sous oxygène.

Le taux de greffage pondéral en exprimé en % (67) est la quantité de polymère irréversiblement fixée sur 100g de silice

- Le taux de polymère adsorbé sur la surface solide est donné par la relation suivante :

$$\tau = \frac{\Delta m}{m_i - \Delta m}.100 \qquad [II\text{-}2]$$

où :

mi est la masse de l'échantillon initiale.

Δ m la perte de poids déterminée par pyrolyse.

- Le nombre de macromolécules liées par nm^2 de surface solide est donné par :

$$n = \frac{6023}{S_p.M}.\tau \qquad [II\text{-}3]$$

où: S_p est la surface spécifique exprımée en m˜/g.

M est la masse moléculaire du Polymère

Enfin, le taux de greffage numéral est le nombre d'unités monomères (UM) appartenant à des molécules greffées, par nm^2, soit :

$$n = \frac{6023}{M_{U.M.}.S_p}.\tau_p \qquad [II\text{-}4]$$

où: M_{UM} est la masse moléculaire d'unité monomère du polymère greffé

Cette étude (69) montre que lorsque le taux de greffage augmente, la fraction de queues mobiles dans le benzène augmente aussi. En effet pour un faible taux de recouvrement, les chaînes se disposent à plat sur la surface, alors que ce taux est plus élevé, les chaînes se déploient dans la solution, interagissent, se repoussent. La conformation adoptée est plus étendue (figure **II**- 8). La transition entre ces deux comportements a lieu pour des taux de greffage compris entre 0,17 et O,37 molécule par nm^2 ou encore entre 3,9 et 8,4 UM/$nm^{2.}$

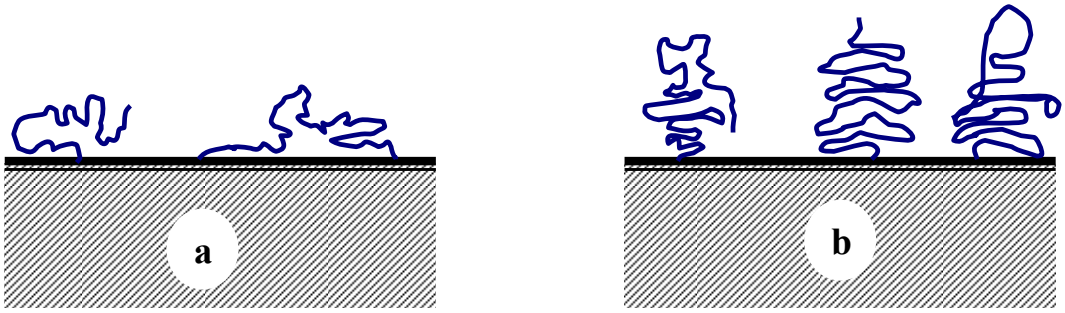


Figure **II** -8. Conformation du PEO à la surface d'une silice (70) :

a- Pour un faible taux de greffage

b- Pour un fort taux de greffage.

Il a été montré que les propriétés géométrique (surface spécifique, volume des pores…) restent constantes au delà d'un certain taux de greffage correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire avec le greffage des PEG sur une silice de précipitation de XOB075 Rhône Poulenc (71).

Enfin, l'influence du solvant sur la conformation des chaînes de POE de masse molaire 2000g/mol, greffées sur la même silice a été étudiée (71). Les solvants les plus efficaces sont ceux qui provoquent le plus gros gonflement de la molécule : c'est- à- dire le plus grand déploiement des chaînes greffées en solution. L'ordre trouvé est le suivant :

Pas de solvant < C_6F_6< C_6H_6< $C_4H_8O_2$ (dioxane) < $CHCl_3$

Ce qui suggère que pour interpréter les résultats, il faut aussi tenir compte des interactions polymère/surface et solvant/polymère.

L'adsorption d'un polymère (POE 2000 g/mol) à la surface d'un solide (silice pyrogénique) pré-grefée par ce polymère a été indirectement observée par Hommel, à travers l'évolution de la conformation des chaînes détectées par RPE (72). Pour cela, les expériences de RPE ont été réalisées avec différentes concentrations de POE dans du benzène. En plus des greffons fixés irréversiblement à la surface, certains segments parmi les chaînes sont reliés à la surface par des liaisons H. Les segments libres provenant de la solution viennent s'adsorber à la surface du solide et cassent ces liaisons H pour occuper à

leur tour ces sites. Les queues des pré-greffons sont donc déplacées et les pré-greffons interagissent alors entre eux, se repoussent et finissent par adopter une conformation plus étendue en solution. Cet effet dépend de la concentration du polymère en solution (plus elle est élevée, plus le nombre de chaînes adsorbées est grand) et du taux de greffage déjà atteint sur la surface. Le processus de recouvrement de la surface atteint une limite quand le nombre de chaînes ajoutées équivaut à 14UM/nm$^{2.}$ Pour des taux de pré-greffage inférieurs à 14UM/nm^{2,} l'adsorption de chaînes de la solution vers le solide aura lieu à des vitesses plus ou moins grandes selon la concentration de la solution et le taux de recouvrement de la surface. Pour un taux de pré-greffage supérieur ou égal au taux limite, aucune chaîne ne s'adsorbera sur la surface, et ce, quelle que soit la concentration de polymère en solution. Le temps de réorganisation de la surface a été évalué à plusieurs semaines.

Par ailleurs, dans le cas de l'adsorption de polymères par divers interactions intermoléculaires (liaisons électrostatiques, Hydrogène…) la conformation d'une chaîne macromoléculaire adsorbée est décrite par la figure **II**-9 ; Un certain nombre des monomères de la chaîne sont attaché directement à la surface. Ces points d'ancrage forment les trains d'adsorption, entre lesquels les motifs peuvent former des boucles et des queues qui peuvent s'étendre plus ou moins dans la solution dans certains cas, il est possible de déterminer le profil de la densité des segments par diffusion des neutrons (73).

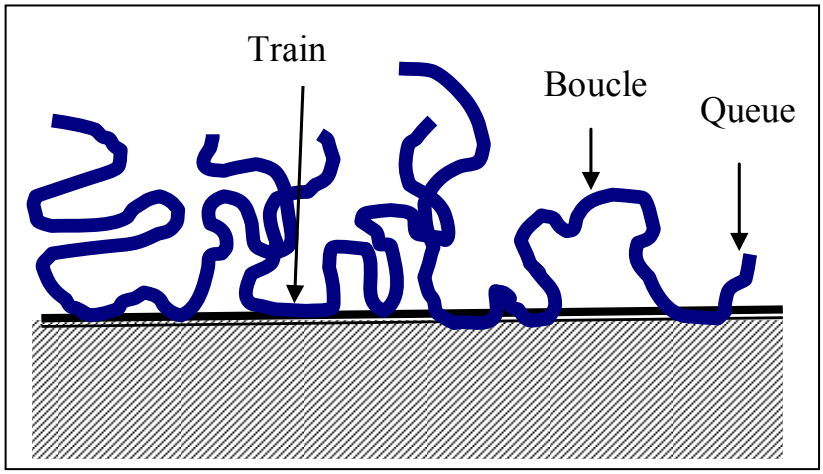


Figure **II**-9. Configuration train/boucle/queue d'une chaîne adsorbée

Pendant cette adsorption, plusieurs transitions conformationnelles contribuent d'une façon significative à l'énergie libre de la réaction :

- L'énergie libre due aux changements configurationnels de la chaîne macromoléculaire entre sa conformation en solution et celle à l'état adsorbé.

- Les interactions des segments, de la surface et des contre-ions coadsorbés.
- Les interactions entre les boucles dans la solution et le solvant.

Tous ces mécanismes sont en fait le résultat des interactions :

- Van Der Waals qui sont souvent attractives pour les particules de même nature.
- Chimiques telle que la liaison hydrogène

Le polymère adsorbé peut en effet présenter un certain nombre de segments en contact direct avec la surface (appelés trains). Le reste de ces segments se trouvant sous la forme de boucles ou de queues qui forment des protubérances dans la solution. Ce mécanisme dépend entre autre des différents paramètres qui affectent la charge de surface et celle du polymère (pH, force ionique, nature des ions dans la solution et concentration du polymère). Cette portion de segment dans les trains, aussi appelée fraction liée, est un paramètre important, car il reflète l'affinité du polymère pour le substrat et sa conformation à la surface. Diverses méthodes statistiques telles que l'ellipsométrie (74), et d'autre part les méthodes hydrodynamiques (écoulement de solvant dans des capillaires, par exemple (75). Le profil de la couche étant diffus, chaque méthode expérimentale mesure une épaisseur différente qu'il convient de relier aux moments du profil c(z) (76).

VI-2 . Conformation d'un polymère à la surface d'un solide en l'absence de solvant

Une étude (67) du greffage d'une silice pyrogénique par PEG a mis en évidence l'influence du taux d'imprégnation, de la masse moléculaire et de la température sur le taux de greffage. Cette étude a permis de définir des conditions expérimentales très simples pour préparer des slices greffées ayant des taux de greffage très différents. Il a été montré que le taux de greffage est égal au taux d'imprégnation tant que le taux de recouvrement de la surface est inférieur à la monocouche d'unités monomères. La surface occupée par unité monomère de PEG est estimée à 0,164 $nm^{2,}$ la monocouche est donc atteinte pour 6UM/nm^2. L'évolution des taux de greffage moléculaire pour différentes masses moléculaires et pour un taux d'imprégnation de 100% montre que le plateau est rapidement atteint en un temps qui dépend peu de la masse moléculaire. Ceci est expliqué de la façon suivante : avant le greffage, les groupements hydroxyles terminaux du PEG

s'adsorbent sur la silice de façon préférentielle par rapport aux ponts éthers du PEG, car ils forment une liaison H avec les silanols. Par conséquent, quelle que soit la masse moléculaire considérée, le groupement terminal se trouve dans une situation privilégiée pour participer à la réaction d'éthérification. D'autre part, le taux de greffage pondéral augmente régulièrement lorsque la masse moléculaire du greffon augmente. Il s'accroît aussi avec la température. Pour rendre compte de ces observations expérimentales, il a été proposé un modèle de greffage à l'état fondu, c'est à dire sans solvant. Ce modèle est basé sur différentes hypothèses :

- la densité en UM est constante dans l'ensemble du volume occupé par une macromolécule greffée,
- le volume occupé par une macromolécule peut être ramené à celui d'un demi- ellipsoïde de volume équivalent, dont le rayon de base est r et l'excentricité (rapport de la hauteur sue r) e (figure **II**-10).
- le taux de greffage dépend de l'équilibre sorption/ désorption des UM d'une même macromolécule,
- le taux de greffage maximal est atteint lorsque ces demi ellipsoïdes forment un empilement compact à la surface de la silice.
- A partir de ces hypothèses, il a été montré que le taux de greffage massique varie avec la masse moléculaire du greffon à la puissance 1/3 pour une température donnée. Cette étude propose donc un modèle de greffage faisant intervenir le polymère fondu.

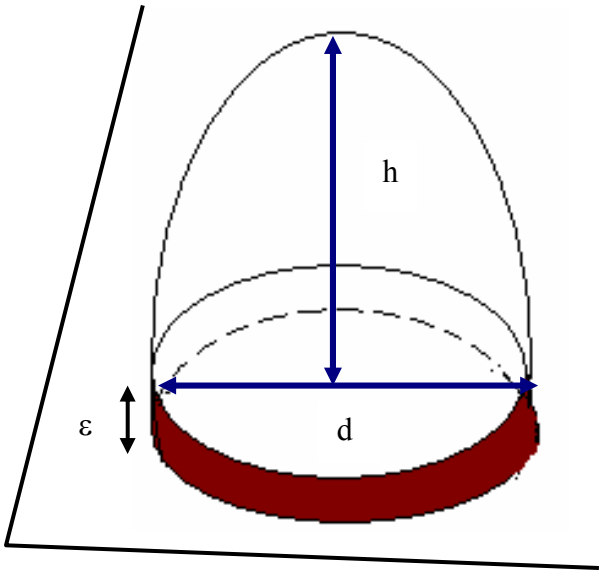


Figure **II**- 10. Demi ellipsoïde équivalent d'une macromolécule greffée en surface d'après Balard (67).

D : diamètre du cercle de contact

H : hauteur de demi-ellipsoide

ε : épaisseur de la monocouche d'unités monomères adsorbées.

Nous avons ce modèle en détail dans la chapitre VII pour l'appliquer à notre système PMMA/silice.

Des études (77) cherchant à montrer l'influence de la température sur la conformation du polymère et la concentration du polymère et la concentration locale en UM à la surface d'une silice de type Aérosil ont été réalisées par RMN du proton. La largeur des pics des hydrogènes est fonction de la concentration locale en UM. Les résultats montrent que la concentration locale en UM semble décroître quand la température décroît. Ceci est attribué à une flexibilité moins grande des chaînes qui diminue la probabilité d'avoir deux unités proches l'une de l'autre. La cause de ces observations est sans doute, la flexibilité de la chaîne qui croît avec la température, augmentant ainsi la probabilité d'avoir deux UM très proches l'une de l'autre.

Plus tard (78), il a été montré que la porosité de la surface de la silice influait, à l'échelle moléculaire, sur la mobilité des segments de chaînes de polymères et sur leur disposition au voisinage de la surface. La distribution semble plus homogène dans le cas de silices pyrogéniques par rapport à des silices de précipitation poreuses. En l'absence de solvant, pour de faibles taux de greffage, est plus élevé, les chaînes ont tendance à s'écraser à la surface pour former des demi-ellipsoïdes. La couche de polymère est alors assez uniforme sur l'ensemble de la surface (figure **II**-11). En présence de solvant, les chaînes gonflent, se déploient et adoptent des conformations allongées.

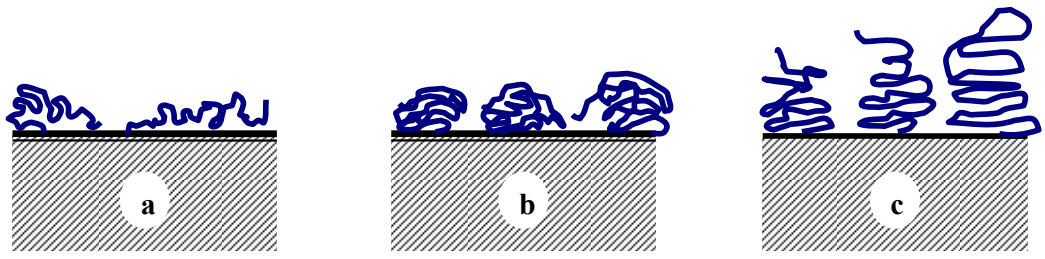


Figure **II**-11. Conformation des chaînes de PEG en surface d'une silice de flamme (78).

a- en absence de solvant, pour de faibles taux de greffage,

b- en absence de solvant, pour de forts taux de greffage.

c- En présence de solvant.

La chromatographie gazeuse inverse a aussi contribué à mieux comprendre les observations expérimentales (79). Elle a montré que les propriétés de la surface d'une silice greffée avec des polymères dépendent essentiellement de la densité de surface d'UM, c'est à dire du nombre d'UM par unité de surface. La masse moléculaire n'a pas d'influence puisque ce sont les OH terminaux qui sont importants dans la réaction de greffage (80).

REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES

1 R. Buvet, J. Neel, P. Sigwalt,Chimie Macromoléculaire, Edition Hermann, **1970**.

2 Jean. Bost, « Matière Plastique », 2eme Edition, Chimie application, **1985**, 210-216.

3 Technique de l'ingénieur ,(Chap. Polymérisation), A3040-1-10.

4 P. Dubois, « Plastiques Modernes » , plasto physico-chimie, Edition Masson Cie, tome I, **1968**, 97 .

5 P.G. De Gennes, In scaling concepts in polymer physics. 32, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1979** .

6 P. Ehrenfest, Commun Kamerlingh Onnes Lab, Univ . Lieden, Suppl., **1933**, 75.

7 J. E. Mayer , S. F. Streeter, J. Chem. Phys, **1939,** 7, 1039.

8 N.G. Mc Crum, B. E. Read, G. Williams, Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, Dover Publications. Inc, New-York, **1991**.

9 D. G. Gray, J. E. Guillet, J. Polym. Sci. Lett. Ed, **1974**, 12, 831.

10 M. Galin, J. E. Guillet, J. Polym. Sci. Lett. Ed, **1973**, 11, 233.

11 J. R. Wallace, P.J. Kozak, F. Noel, SPEJ. , **1970**, 26, 43.

12 G. Perrault, M. Tremblay , M. Bedard, R. Duchesne, G. Voyzelle, Eur. Polym.

J. , **1974**, 10, 43.

13 N. Valentin, B. Chabert, J. Chauchard, G. Edel , Bull Scient. ITF, **1974**, 5.

14 E. Papirer , H. Balard and M. Sidqi, J. Colloid Interface Sci., **1993**, 169, 238 .

15 M. P.Comard, R. Calvet, J. A. Dodds and H. Balard,
3rd French colloquium on powder science and technologie, Ed.J. Dodds and Muhr-H, ed , Powder-Technology, **2002** , 128 (2-3) , 262-267.

16 Z. Kesaissia, E. Papirer, J. B. Donnet, J. Colloid Interface Sci., **1981**, 79(1), 257-263.

17 S. Nakamura, S. Shindo, K. Matsuzaki, J. Polym. Sci B, **1974**, 9, 591.

18 E. M. Calugaru, I. A. Schneider, Eur. Polym. J. , **1974,** 10, 729.

19 A. V. Tobolsky, R. D. Andrews, J. Chem. Phys. **1945**, 13, 3.

20 L. M. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., **1955**, 77, 3701.

21 H. Hirai, H. Eyring, J. Polym. Sci., **1959**, 37, 51

22 A. Q. Tool, C. G. Eichlin, J. Am. Ceram. Soc. , **1931**, 14, 276.

23 A. J. Kovacs, Thèse Doctorat d'Etat es Sciences, Université de Paris, Faculté des Sci. , **1954** .

24 J. A. Brydson, Plastics Materials, 4 th Edition , Butherworth, **1982**.

25 A. P. Alexandrov, J. S. Lazurkin. Acta. Phys. Chem. USSR. **1940,** 12, 647.

26 J. R. Mac Loughlin, A. V. Tobolsky. J. Colloid Sci. **1952**, 7, 555.

27 J. D. Ferry. Viscoelastic Proprities of Polymers, Wiley, New York. **1961.**

28 W. Lethersich. Brit. J. Appl. Phys. **1950**, 1, 294.

29 K. Schmieder, K. Wolf. Kolloid Z. **1952**, 127, 65.

30 J. Heijboer. In Physics of non Crystalline Solids, North Holland, Amsterdam. **1965**, 231.

31 N. Saito, K. Okano, S. Iwayanagi,T. Hideshima. In Solid State Physics, Academic Presse Inc, New York, **1963**, 14, 343.

32 W. G. Gall, N. G. McCrum, J. Polymer. Sci. **1961**, 50, 489.

33 K. M. Sinnot, J. Polymer. Sci., **1960**, 42, 3

34 D. J. Mead, R. M. Fuoss. J. Am. Chem. Soc. **1942**, 64, 2389.

35 K. Deutsch, E. A. W. Hoff, W. Reddish. J. Polymer. Sci. **1954**, 13, 565.

36 E. Rushton. Brit. Elec. Ind. Res. Assoc. Rept. L/T. **1954**, 315.

37 L. Brouckere, G. Offergeld. J. Polymer. Sci. **1958**, 105.

38 G. P. Mikhailov, T. I. Borisova. Sov. Phys. Tech. **1958**, 3, 249.

39 S. Saiton, T. Nakajima. J. Appl. Polymer. Sci. **1959**, 2, 93.

40 A. Clark, "The theory of adsorption and catalysis",Academic Press Inc, 1970E. Alison Flood, "The solid –gas Interface", Marcel Dekker Inc, New York, **1967,** 1.

41 S. E. Chitour, physico-chimie des surfaces et interfaces gaz solides, O. P. U, Alger, **1981**.

42 D. M. Young, A. D. Growell, Physical adsorption of gases, Butterwoths, **1960**.

43 S. Ross, J. P. Olivier, On physical adsorption, Interscience Pub, Ohn Wiley, **1964.**

44 AM Warhurst, GD Fowler, GL McConnachie, SJT Pollard., Carbon. **1997,** 35 (8), 1039.

45 A. V. Kiselev, Solid/Gas Interface. “Proceedings of the second International Congress of Surface Activity”. Tome 2 **, 1957**, 179.

46 G McKay. “Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters”. Industrial Pollutants. CRPress **1996.**

47 F. M. Fowkes, M. A. Mostafa, IEC Prod R&D, **1978**, 17, 3.

48 K. L. Mittal, “Adsorption at Interfaces”, ACS Symposium series 8, **1968,** pp. 96

49 E. Papirer, H. Balard et A. Vidal , European Polym. J., **1998**, 24(8), 783-790.

50 F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, J. C. Gonzalez , Letters to the editor I Carbon, **2001**, 36, 771 .

51 O. H. Giles. A. P. D’Silva, A. Easton, General treatment and classification of the solute adsorption isotherm(1), J. Colloid inters Sci., **1974**, 147, 755.

52 J C. Dijt, M. A. Cohen- Stuart, J. H. Hofman, G. J. Fleer Colloids Surfaces ; **1990**, 51, 141.

53 H. E. Johnson, S. Granick, Macromolecules. F M. **1990,** 23, 3367.

54 H. E. Johnson, S. Granick, Science. 255, **1992**, 966.

55 P. Frantz,,D. C. Leonhardt, S. Granick, Macromolecules. **1991,** 24, 1898.

56 P. Frantz, S. Granick, Phys. Rev. Letters. , **1991,** 66, 899.

57 P. Frantz, S. Granick, Macromolecules. **1994**, 27, 2553.

58 H. E. Johnson, H W. Hu, S. Granick, Macromolecules, **1991,** 24, 1859.

59 H. E. Johnson, J F. Douglas, S. Granick, Phys. Rev. Letters. **1993,** 70, 3267.

60 H. M. Schneider, S. Granick, Macromolecules. **1992,** 25, 5054.

61 J. F. Douglas, H E. Johnson, S. Granick, Science. **1993,** 262, 2010.

62 H. M. Schneider, S. Granick, S. Smith, Macromolecules. **1994,** 27, 4714.

63 H. M. Schneider, S. Granick, S. Smith, Macromolecules. **1994** , 27, 4721.

64 K. Kremer, J. Physique. **1986,** 47, 1269.

65 M. A. Cohen-Stuart, J T F Keurntjes ,B. C. Bonekamp, J. G E M. Fraaye, Colloids Surfaces. **1986,** 17, 91.

66 H. Sakai, Y. Imamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1986,** 60, 1261.

67 H. Balard, E. Papirer, Y .Rahmani, A. P. Legrand, H. Hommel, Bull. Soc ; **1985,** 6, pp 1139-1142.

68 H. Hommel., A. P. Legrand, H. Balard, E. Papirer. **1983,** 24, pp 959-963.

69 H. Hommel. A. P. Legrand , P. Tougne, H. Balard, E. Papirer, **1984,** 17, pp1578-1581.

70 H. Benaouda, H. Hommel, A. P. Legrand, H. Balard, E. Papirer, J. Colloid Interface Sci., **1988**, 122(2), 441-449.

71 H. Hommel, A. P. Legrand, H . Balard, E. Papirer, Polymer, **1984**, 25, 1297-1301.

72 H. Hommel, A. P. Legrand, H. Benouada, Bouchriha, H. Balard, E. Papirer, Polymer, **1992,** 33(1), 181- 189.

73 M. A. Cohen Stuart, T. Cosgrove, Vincent, Adv. Colloid Interface Sci., **1986**, 24, 143

74 D. L. Allara, Z. Wang, C G. Pantano, J. Non-Crystalline. **1990,** 120, 93.

75 M. A. Cohen-Stuart, H. Tamai, Macromolecules. **1988,** 21, 1863.

76 J. C. Dijt, M A. Cohen- Stuart, J. H. Hofman, G. J. Fleer, Colloids Surfaces, **1990,** 51, 141.

77 T. Tadjouri, L. Facchini, A. P. Legrand, H. Balard, E. Papirer, Bull. Soc. Fr. Chim. **1985** , 6, 1143-1146.

78 T. Tadjouri, L. Facchini, A.P. Legrand, H. Balard, E. Papirer , J . de Chimie Physique, **1987,** 84(2), 243.

79 E. Papirer, H. Balard, Y. Rahmani, A.P. Legrand, L . Fachini, H. Hommel, Chromatographia, **1987**, 23(9), 639-647.

80 E. Papirer, A. Vidal, H. Balard, Analysis of solid surface modification dans Inverse Gas Chromatography édité par Lloyd D.R., Ward T.C., Scheiber H.P., American Chemical Society, symp series, N°391, Washington D.C., **1989,** chap. 18 pp 248-261.

CHAPITRE III

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE GAZ INVERSE - C. G. I. -

I - INTRODUCTION

La chromatographie gazeuse inverse est une technique relativement ancienne, apparue en 1967, mais dont le développement a réellement commencé en 1976 (1). A l'heure actuelle la CGI représente 30% des publications annuelles sur la chromatographie.
La CGI est une extension de la chromatographie classique ou un matériau non volatile est placé dans une colonne chromatographique pour y être analysé. Effectivement la phase stationnaire est ici analysée par l'injection de produits ultra purs, appelés molécules sondes, dont les propriétés sont parfaitement définies. Le principe est donc l'inverse de celui de la chromatographie classique où la colonne est définie et ou l'on injecte le mélange à analyser.

Les techniques d'analyse de surface des solides sont, en fait, peu nombreuses. Effectivement la plupart d'entre elles analysent le matériau sur une profondeur non négligeable. Le tableau **III**-1 compare quelques techniques d'analyse de surface.

Tableau **III**-1
Comparaison de différentes techniques utilisées pour caractériser la surface des solides (2)

Techniques	Profondeur d'analyse (nm)	Informations
Fourier Transform Infra Red (FTIR))(3,4)	1000	Structure chimique (groupes fonctionnels)
Spectroscopie Raman	50	Liaisons et structures chimique
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) (5,6)	3	Liaisons et structures chimiques
Secondary Ion Mass Spectroscopy (ISS/SIMS) (7),	1	Energie de surface et propriétés acide-base
Mouillabilité (8,9)		Energie de surface et propriétés acide-base
Scanning Electron Microscopy (SEM) (10) et Transmission Electron Microscopy (TEM) (11),,		Morphologie de surface
Scanning Tunneling Microscopy (STM) (12),		Morphologie de surface à l'échelle atomique
CGI (13)		Energie de surface et propriétés acide-base
Adsorption de gaz (14)		Texture poreuse (porosité, volume des pores, distribution de la porosité, surface

De toutes les méthodes proposées dans le tableau **III**-1, seule la chromatographie gazeuse inverse est adaptée à la caractérisation complète de la surface de solides divisés, même si ceux-ci ont une surface spécifique très faible. Cette technique a été l'outil de mes travaux de thèse et nous allons maintenant la présenter plus en détail.

Il existe deux techniques de chromatographie gazeuse inverse qui se distinguent par la quantité de molécule sonde injectée dans la colonne. La première est la CGI à dilution infinie où la quantité de vapeur injectée est très faible, la CGI à concentration finie où la quantité de liquide injectée est plus importante.

II - CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE A DILUTION INFINIE (CGI-DI).

II-

La chromatographie gaz inverse à dilution infinie s'est avérée comme une méthode mieux adaptée à l'étude des solides divisés (15,16) . En effet, lorsqu'on injecte dans la colonne contenant le solide à caractériser des quantités infimes de molécules sondes, on peut admettre que les molécules adsorbées sont suffisamment éloignées les unes des autres en surface du solide pour que l'on puisse considérer comme négligeable leur potentiel d'interaction latérales. Dans ce cas, toutes les conditions nécessaires pour que l'adsorption se fasse selon l'isotherme linéaire de Henry sont réunies. On conséquence, on mesurera uniquement les interactions sonde/surface solide.

La CGI diffère de la chromatographie analytique. En effet, la chromatographie en phase gazeuse classique permet de séparer et d'analyser des mélanges complexes de substances liquides ou gazeux grâce à une phase stationnaire adéquate déposée sur un support inerte chimiquement. La figure **III**-1 illustre l'aspect de séparation dans une colonne chromatographique destinée à la chromatographie analytique. En revanche, la chromatographie gaz inverse a comme objectif de caractériser la surface de solides grâce à l'interaction de molécules sondes appropriées (figure **III**-2).

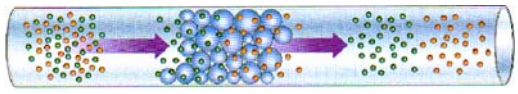


Figure **III**-1. Chromatographie en phase gazeuse de séparation et d'analyse

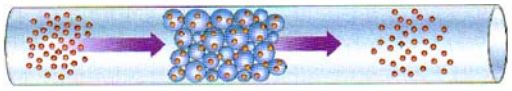


Figure **III**-2**.** Chromatographie inverse gazeuse

III - ADSORPTION ET INTERACTIONS MOLECULAIRES ADSORBAT-ADSORBANT

Dans le cas le plus général, une molécule adsorbée à la surface d'un solide est soumise simultanément à des interactions différentes, interaction avec la surface de l'adsorbant, avec les autres molécules adsorbées et avec les molécules de la phase gazeuse. Dans le cas de la chromatographie d'adsorption gaz-solide à dilution quasi finie, les molécules sont suffisamment éloignées les unes des autres (faible taux de recouvrement) pour que seules subsistes les interactions adsorbant-adsorbat.

C'est la nature chimique de la surface du solide et du soluté qui déterminent essentiellement le caractère énergétique des interactions prenant naissance entre les molécules du soluté et de la surface du solide.

Dans le cas de l'adsorption, on peut observer selon la nature chimique des molécules et des surfaces, diverses interactions spécifiques et non spécifiques.

Les forces intermoléculaires mises en jeu dans ces processus sont nombreuses et il n'existe actuellement pas d'expression générale du potentiel d'interaction intermoléculaire à courte distance. C'est pourquoi celui-ci est habituellement représenté par la somme des contributions, supposées indépendantes, des diverses interactions :

- Dispersion
- Induction (dipôle-dipôle induit)
- Orientation (dipôle-dipôle)
- Liaison hydrogène
- Liaison chimique
- Répulsion

Dans la pratique on tend à regrouper l'ensemble des interactions sous deux thermes :

- Non spécifiques ou de dispersion
- Spécifiques, incluant les interactions dipôle-dipôle, les liaisons hydrogène…. C'est à dire toutes les interactions autres que celles de dispersion.

L'adsorption des gaz par les solides est le résultat de l'existence de forces intermoléculaires. Ces forces (et le potentiel dont elles dérivent) jouent un rôle très important en chimie-physique. La théorie repose sur le potentiel d'interaction U(r) décrivant l'énergie potentielle de deux particules identiques ou non.

Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires F(r) par :

$$U(r) = -\int_{\infty}^{r} F(r).dr \qquad [\mathbf{III}.1]$$

Il s'agit de la combinaison d'un terme attractif, dominant aux distances relativement grandes, et d'un terme répulsif devenant important aux faibles distances.

III -1. Interactions de dispersion

Les interactions de dispersion sont universelles et sont essentiellement liées à la concordance de déplacement des électrons dans les composés en interaction.

Ces déplacements induits par le champ électrique dans lequel les molécules sont placées, entraînent la formation instantanée de dipôles. Le potentiel associé à ces effets est donné par la relation :

$$U_d = -\frac{3}{4} h\nu\alpha^2 \qquad [\textbf{III}.2]$$

Dans laquelle : α : polarisabilité de la molécule,

h : constante de Planck,

ν : fréquence caractéristique des vibrations électroniques.

III- 2. Interaction d'orientation

En prenant en considération le fait que l'énergie d'interaction de deux dipôles orientés de manière quelconque dépend de leur moment dipolaire et de leur position relative et que, d'autre part, la probabilité pour qu'ils se trouvent dans un état énergétique particulier est fonction exponentielle de (U_{12}/kT), Kessom(17) a exprimé leur énergie d'attraction moyenne par la relation suivante :

$$U_{12} = -\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{r^6}.\frac{1}{KT} \qquad [\textbf{III}.3]$$

Où :

μ_i : moment dipolaire du dipôle,

K : constante de Boltzmann,

T : température absolue.

III-3. Interaction d'induction (dipôle-dipôle induit)

C'est une interaction entre un dipôle permanent μ_1 et le dipôle induit dans une autre particule de polarisabilité α_2 :

$$U_{12} = -\frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{r^6} \qquad [\textbf{III}.4]$$

Où à une molécule donnée les interactions d'induction sont généralement plus faibles que les interactions d'orientation ou de dispersion.

III-4. Liaison hydrogène

Les forces unissant deux molécules A et B se révèlent particulièrement fortes lorsque l'une des molécules contient un atome d'hydrogène et l'autre un atome très électronégatif tel que F, O, et N.

Ce type d'interaction ne peut pas être exprimé par une relation simple parce qu'elle varie suivant le système étudié.

IV - EXPRESSION GENERALE DU POTENTIEL D'INTERACTION

L'expression générale du potentiel d'interaction entre deux molécules est obtenue par combinaison des termes permettant d'interpréter chaque type d'interaction cité ci-dessus, soit :

$$U_{12} = -\frac{1}{r^6}\left[\frac{3I_1I_2}{2(I_1+I_2)}\alpha_1\alpha_2 + \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3KT} + \alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2\right] + \frac{B}{r^{12}} \qquad [\mathbf{III}.5]$$

A température constante cette équation peut s'écrire sous forme simplifiée :

$$U(r) = Cr^{-6} + Br^{-12} \qquad [\mathbf{III}.6]$$

Où B et C sont des constantes dépendant de la nature des molécules en présence et r la distance les séparant.

Lorsqu'une molécule se trouve en présence d'une surface, elle est soumise à un potentiel d'adsorption Φ (z) résultant de la somme, selon l'axe des z, des potentiels d'interactions U(r) entre la molécule et les atomes du solide.

La situation est illustrée sur la figure **III**-3, pour une surface plane où le potentiel est considéré le long de la normale z à un site d'adsorption.

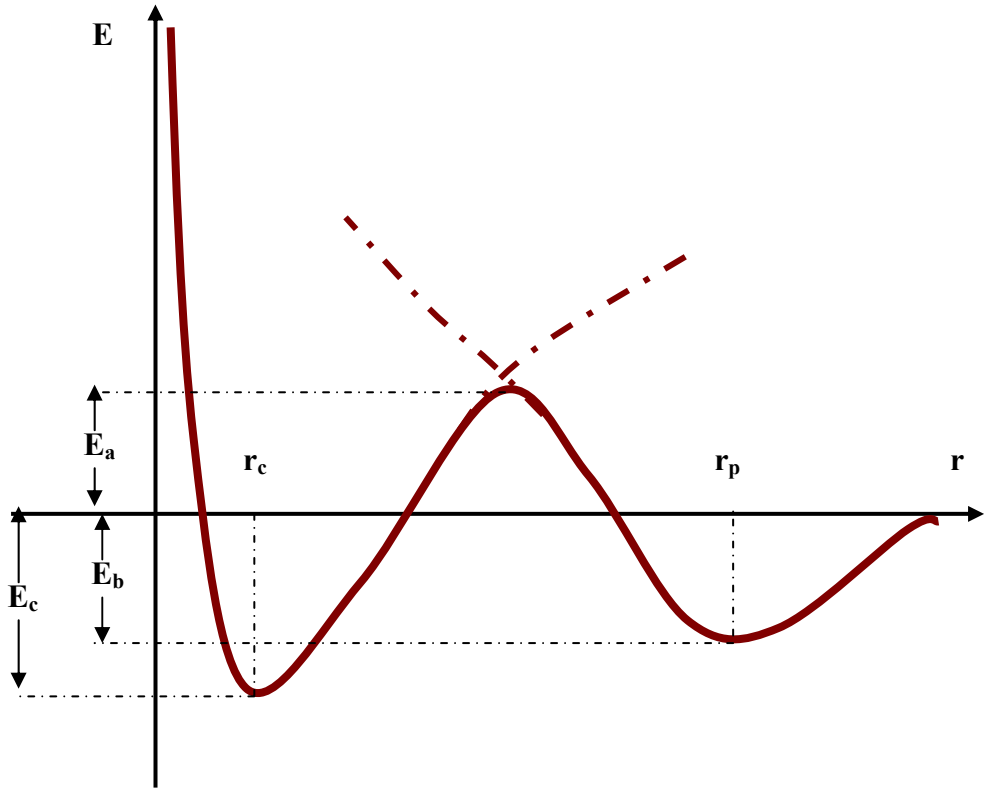


Figure **III**-3. Diagramme d'énergie potentielle d'une molécule adsorbée.

- Ea : Energie d'activation de l'adsorption chimique
- Eb : Energie d'adsorption physique
- Ec Energie d'adsorption chimique
- rc et rp : distance d'équilibre pour chaque étape. R : distance à la surface

Pour les solides plans avec une forte densité atomique, la somme discrète peut se remplacer par une intégrale, en admettant une densité uniforme de n-atomes par unité de volume : le potentiel d'adsorption s'écrira (18) :

$$\Phi(z) = \frac{n.\pi}{3}\left[\frac{C}{2.z^3} - \frac{B}{15.z^9}\right] \qquad [\mathbf{III}.7\ ]$$

Il existe cependant une autre grandeur pour définir le potentiel d'interaction d'une surface solide : **son énergie libre superficielle**.

V - ENERGIE DE SURFACE

V-1 .Tension superficielle d'un liquide

Au sein d'un liquide, les molécules sont en perpétuelle interaction les unes par rapport aux autres. Les atomes de la surface se distinguent de ceux du volume par le fait qu'ils ont moins de proches voisins et, de ce fait, échangent moins d'interactions.

Au cœur d'un liquide, les liaisons et interactions entre molécules sont dans un champ de force symétrique. Les forces d'attraction entre molécules sont les mêmes dans toutes directions de l'espace. La résultante de ces forces est donc nulle. La densité entre molécules est plus élevée au sein d'un liquide qu'au dessus de sa surface. De plus, les molécules de vapeur ont une faible attraction que celles du liquide. Les molécules qui sont à la surface d'un liquide sont soumises, de la part de leurs voisines en surface et en profondeur, à des forces d'attraction qui ne s'équilibrent pas. Leur résultante de force est dirigée vers l'intérieur du liquide. Ceci crée à la surface un champ de forces asymétrique, appelé tension superficielle du liquide, notée par le symbole γ_L et exprimée en mJ/m^2. La figure **III**-4 montre la disposition des molécules à la surface et à l'intérieur du liquide.

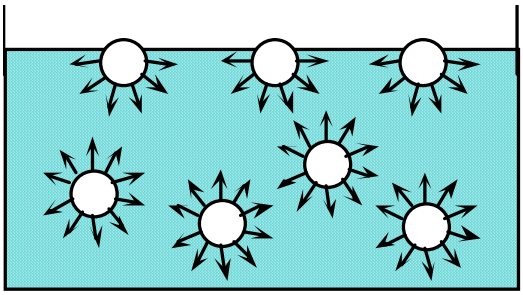


Figure **III**-4. disposition des molécules à l'intérieur et à la surface du liquide

V-2. Energie de surface d'un solide

Par définition, l'énergie de surface d'un composé, γ, est la variation d'énergie libre (ΔG) qui accompagne l'augmentation de la surface de ce composé d'une unité d'aire (figure **III**-5).

$$\gamma_S = \frac{W_{clivage}}{2} \qquad [\mathbf{III}.8]$$

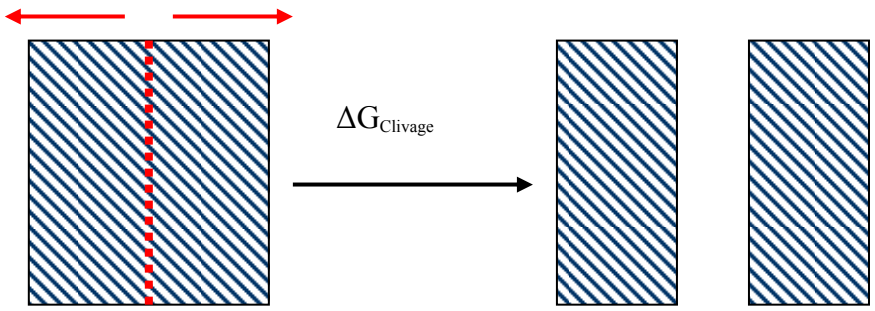


Figure **III**-5 . Augmentation de la surface d'un solide d'une aire d'unité

Pour un solide, la surface A étant constante, on définit alors l'énergie de surface comme étant la moitié de l'énergie nécessaire pour réaliser réversiblement le clivage d'une unité de surface, dans un plan parallèle à la surface considérée. Cette notion d'énergie de clivage ne peut avoir de sens que pour des solides ayant une structure en feuillet. Pour les autres solides cette notion reste purement théorique.

L'énergie de surface est la somme de plusieurs termes indépendants représentant les différentes qui peuvent être mises en jeu.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^k + \gamma_s^D + \gamma_s^H + \ldots \qquad [\textbf{III}.9]$$

γ_s^d : est la composante relative aux interactions dispersives (London)
γ_s^k : est la composante relative aux interactions dispersives de Kessoum,
γ_s^D : est la composante relative aux interactions dispersives de Debye,
γ_s^H : est la composante relative aux interactions dispersives de type liaison hydrogène.

Cependant, cette équation est souvent simplifiée en deux termes γ_s^d et γ^{sp}, qui sont respectivement le terme relatif aux interactions dispersives et le terme relatif aux interactions spécifiques. On obtient alors l'équation simplifiée suivante(19) :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma^{sp} \qquad [\textbf{III}\text{-}10]$$

L'effet des forces de dispersion est particulièrement important puisqu'il intervient toujours.

VI - MISE EN ŒUVRE DE LA CGI-DI

En chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie, les molécules sondes sont injectées en très petites quantités de façon à travailler à la limite de sensibilité du détecteur. Dans ces conditions, les interactions sonde/sonde sont négligeables et seules interviennent les interactions sonde/ surface.

Les molécules sondes en phase vapeur sont introduites dans l'injecteur, elles sont entraînées au travers de la colonne chromatographique par le gaz vecteur (hélium). Pour chaque point de la colonne, il s'établit alors un équilibre entre les sondes adsorbées sur le solide et les sondes libres dans la phase mobile.

Les grandeurs caractéristiques communes aux chromatographies classiques et inverse sont :

- le temps de rétention, t_r , de la sonde qui est le temps mis par celle-ci pour traverser la colonne,

- le volume de rétention,V_r, qui est associé au temps de rétention et qui est la quantité de gaz vecteur nécessaire pour pousser le soluté le long de la colonne,

- le temps net de rétention, t_n, est le temps de rétention auquel on a soustrait le temps mort de la colonne, t_o. Ce temps mort est le temps mis par une sonde non retenue (méthane) par la phase stationnaire pour traverser la colonne,

- le volume net de rétention, V_n, est le volume associé au temps net de rétention.

En pratique, on injecte du méthane en même temps que la sonde et l'exploitation du chromatogramme permet de calculer le temps de rétention net, t_n,.

Les temps de rétention sont relevés au sommet du pic qui est symétrique (20) dans les conditions de dilution infinie.

Le volume net de rétention, V_n est relié à t_n par la relation suivante :

$$V_n = D_C \cdot t_n \qquad [\textbf{III}\text{-}11\ ]$$

Où D_C est le débit corrigé du gaz vecteur.

VI-1. Grandeurs de rétentions

La figure **III**-6 présente un chromatographe type d'après lequel nous allons préciser les paramètres de rétention.

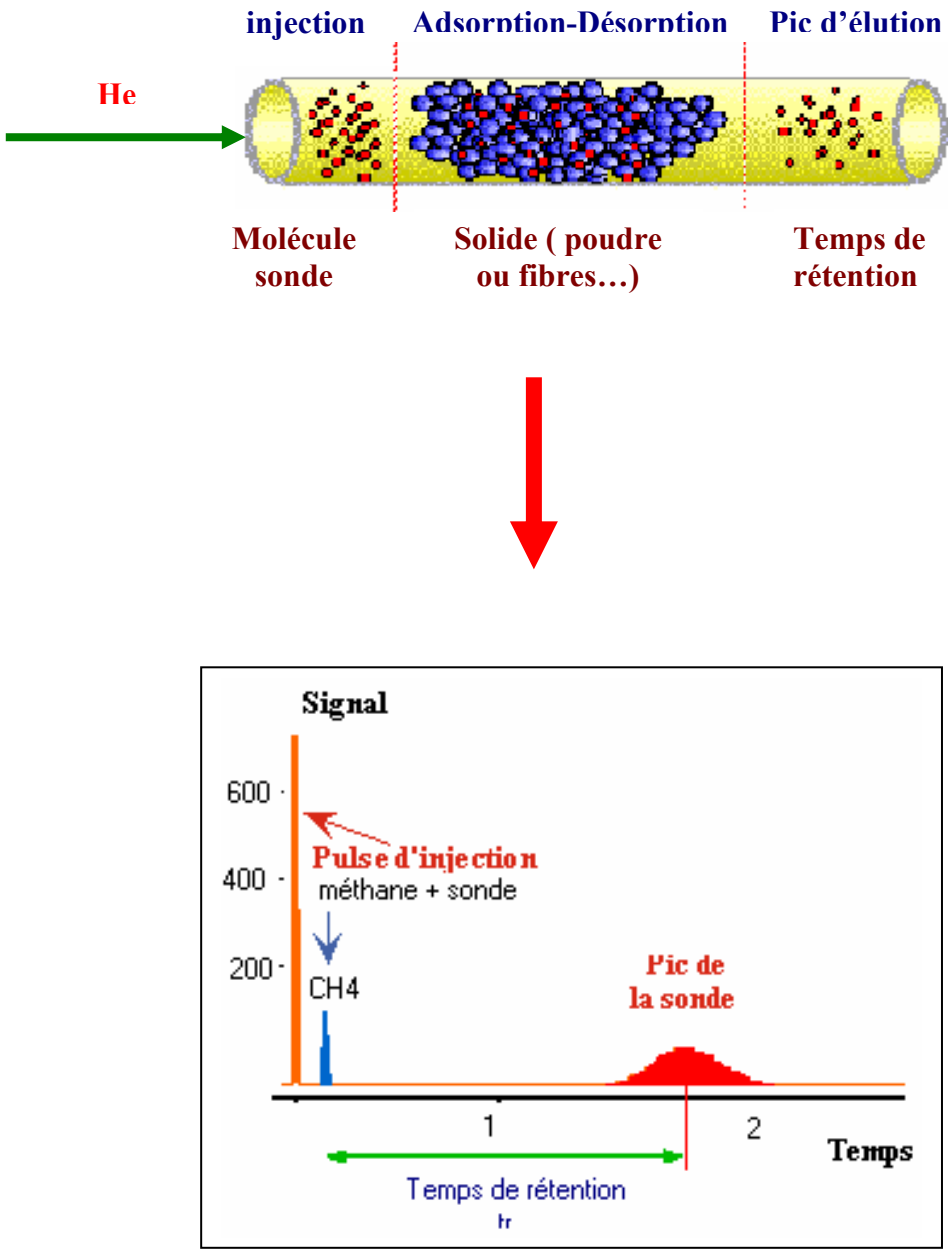


Figure **III**-6. Schéma d'un chromatogramme type.

La grandeur expérimentale en chromatographie qualitative est le temps de rétention t_r ; c'est le temps qui sépare l'instant de l'injection et celui correspondant au sommet du pic chromatographique lorsque celui-ci est systématique.

Une fraction de ce temps t_m , sert uniquement au passage de la molécule du soluté à travers la phase mobile.

En multipliant tr et t_m par le débit volumique de la phase gazeuse D_m, mesuré à la sortie de la colonne, on obtient le volume de rétention V_r et le volume mort de la colonne V_m.

La contribution de la phase solide à la rétention s'appelle le volume de rétention Vr' réduit :

$$V_r' = V_r - V_m \qquad [\mathbf{III}.12]$$

Le débit du gaz vecteur étant mesuré à la pression Ps qui règne à la sortie de la colonne, on doit y apporter une correction tenant compte du gradient de pression entre l'entrée et la sortie.

On obtient alors la véritable grandeur fondamentale de la chromatographie en phase gazeuse, le volume de rétention absolu (ou net) Vn:

$$V_n = jV'r \qquad [\mathbf{III}.13]$$

où :

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left[\left(\frac{\Delta P}{P_a}+1\right)^3 - 1\right]}{\left[\left(\frac{\Delta P}{P_a}+1\right)^2 - 1\right]} \qquad [\mathbf{III}.14]$$

Où :

j est le facteur de correction de James et Martin,

Pa représente la pression atmosphérique,

ΔP est la perte de charge à travers la colonne mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure. Dans la pratique, le volume net de rétention s'obtient à partir de la mesure du temps de rétention relatif tr entre le pic d'un corps qui ne subit pratiquement pas de rétention par le solide (air, méthane, ...) et le pic du soluté.

Lorsqu'on utilise un débimètre à bulles de savon pour mesurer le débit, il est nécessaire d'effectuer une correction qui tient compte de la tension de vapeur d'eau à la température du débimètre, la température de la colonne étant généralement différente de celle Ta, du débimètre, il vient :

$$V_n = j.D_m\left[P_a.\frac{P_h}{P_a}\right]\frac{T_c}{Ta}.t'_r \qquad [\mathbf{III}.15\ ]$$

VI-1-1. Relation entre le volume de rétention et la constante d'équilibre entre phase mobile et stationnaire.

Durant le séjour de la molécule sonde sous forme gaz dans la colonne, il s'établit un équilibre dynamique au cours duquel la sonde passe réversiblement (et en permanence pendant la traversée de la colonne) de la phase mobile (où elle est entraînée par le gaz

vecteur) à la phase adsorbée. La constante d'équilibre qui lui associée est alors donnée par :

$$K = \frac{q}{c} \qquad [\mathbf{III}.16]$$

où :

q est la concentration du soluté dans la phase adsorbée

c est la concentration du soluté dans la phase gazeuse.

Il existe une relation entre le volume de rétention et le coefficient de distribution. La méthode a été proposée par Conder et Young (21) en partant de la définition suivante :

En définissant r comme étant le rapport du temps de passage d'une molécule uniquement dans la phase mobile par le temps de passage moyen dans les deux phases, on a :

$$r = \frac{V_m}{V_r} \qquad [\mathbf{III}.17]$$

Or r est aussi égal au nombre de molécules de soluté dans la phase mobile divisé par le nombre total de molécules.

$$r = \frac{cV_m}{(cV_m + q.m)} = \frac{V_m}{V_m + m.K_m} \qquad [\mathbf{III}.18]$$

Où :

m est la masse du support solide

q est la concentration de la phase adsorbée exprimée sur la base de l'unité de masse du solide .

L'identité entre les relations **III**-17 et **III**-18 conduit alors à :

$$Vr - Vm = = K_m.m \qquad [\mathbf{III}.19]$$

D'où :

$$Vn = K_m.m \qquad [\mathbf{III}.20]$$

Si nous considérons q sur la base de l'unité de surface du solide, nous avons :

$$Vn = K_S.A \qquad [\mathbf{III}.21]$$

Où A_S représente la surface totale de l'adsorbant.

VI-1-2. Relation entre Vn et enthalpie libre

La chromatographie en phase à dilution infinie a été largement utilisée pour déterminer les paramètres thermodynamiques caractéristiques de l'interaction de gaz avec la surface d'un solide.

La chromatographie gazeuse inverse, impose que l'adsorption des sondes se fasse de manière réversible à la surface du support chromatographique étudié et sans aucune interaction entre les molécules sondes injectées. Dans ces conditions, l'adsorption des sondes se faisant de manière réversible, les potentiels chimiques du gaz (μ_{ig}) et de la surface(μ_{is}) sont égaux :

$$\mu_{ig} = \mu_{is}$$

$$\mu_{ig} = \mu^{\circ}_{ig}(T) + RT\ln(P_i) \qquad [\mathbf{III}.22]$$

En dilution infinie, la concentration du soluté en surface du solide σ_i (en mole.m^{-2}) peut être reliée à la pression partielle Pi (en Pa) du soluté dans la phase gazeuse par une constante K indépendante de la pression :

$$K = \frac{\sigma_i}{p_i} \qquad [\mathbf{III}.23]$$

Les expressions permettent d'écrire :

$$\mu_{is} = \mu_{ig} = \mu^{\circ}_{ig} + RTLn\left[\frac{\sigma_i}{K}\right] \qquad [\mathbf{III}.24]$$

Soit encore

$$\mu_{is} = \mu_{ig} = \mu^{\circ}_{ig} + RT.Ln(\sigma_i) - RT.Ln(K) \qquad [\mathbf{III}.25]$$

Quoi qu'il en soit, à dilution infinie, on peut envisager que la sonde adsorbée adopte un comportement de gaz parfait dans un espace à deux dimensions. On établit ainsi l'équation d'état bidimentionnelle :

$$\Pi.A. = n_S.R.T \qquad [\mathbf{III}.26]$$

N : nombre de moles adsorbées

A : surface du solide (m^2)

Π: pression bidimentionnelle ou pression de surface.

Pour un soluté i :

$$\sigma_i = \frac{\Pi_i}{RT} \qquad [\mathbf{III}.27]$$

Le potentiel de la surface peut être alors s'écrire :

$$\mu_{ig} = \mu_{is} = \mu^{\circ}_{ig} + RT.Ln(\Pi_i) - RT.Ln(KRT) \qquad [\mathbf{III}.28]$$

En supposant l'état de référence soit représenté par P_o et Π_o, il vient :

$$\mu_{ig} = \mu_{is} = \mu^{\circ}_{ig} + RT.Ln(\Pi_i) - RT.Ln(KRT) + RT.Ln\left[\frac{\Pi_i}{\Pi_o}\right] \qquad [\mathbf{III}.29]$$

Pour le gaz, on a :

$$\mu_{ig} = \mu^{\circ}_{ig}(T) + RT.Ln(P_o) + RT.Ln\left[\frac{P_i}{P_o}\right] \qquad [\mathbf{III}.30]$$

Posons :

$$\mu'_{is}(T) = \mu^{\circ}_{is}(T) - RT.Ln\left[\frac{KRT}{\Pi}\right] \qquad [\mathbf{III}.31]$$

$$\mu'_{ig}(T) = \mu'_{ig}(T) + RT.Ln(P_o) \qquad [\mathbf{III}.32]$$

Ce qui conduit :

$$\mu_{ig}(T) = \mu^{\circ}_{ig}(T) + RT.Ln\left[\frac{\Pi_i}{\Pi_o}\right] \qquad [\mathbf{III}.33]$$

$$\mu_{ig}(T) = \mu^{\circ}_{ig}(T) + RT.Ln\left[\frac{P_i}{P_o}\right] \qquad [\mathbf{III}.34]$$

$$\Delta\mu^{\circ}_i = \left[\frac{\partial \Delta G^{\circ}_i}{\partial n_i}\right] \qquad [\mathbf{III}.35]$$

Pour une mole de sonde i adsorbée on obtient :

$$\Delta G^{\circ}_i = \Delta\mu^{\circ}_i(T) = \mu'^{\circ}_{is}(T) - \mu'^{\circ}_{ig}(T) \qquad [\mathbf{III}.36]$$

$$\Delta G^{\circ}_i = -RT.\left[KRT.\frac{P_o}{\Pi_o}\right] \qquad [\mathbf{III}.37]$$

Le calcul des grandeurs thermodynamiques nécessite le choix d'un état standard pour les molécules adsorbées. Dans la phase adsorbée, l'état des molécules est mal connu et toujours sujet de discussion. Si l'on considère que ces molécules adsorbées restent à l'état gazeux (et donc ne passent pas à l'état liquide), il existe deux états de référence possibles :

- celui de Kemball et Rideal (22) qui considèrent que le soluté adsorbé à la surface occupe un volume Aδ (où A est la surface du solide et δ l'épaisseur de la couche adsorbée) et que cette couche se comporte comme un gaz parfait.

Les auteurs proposent arbitrairement les conditions suivantes données par le tableau **III**.2

Tableau **III**.2
Conditions de références selon Kemball et Rideal

	Po, Pa	T, K	Πo, $N.m^{-1}$	δ, m
Valeurs	$1{,}013.10^{5}$	273,15	$6{,}08.10^{-2}$	6.10^{-10}

- celui de De Boer (23) qui considère que les comportes adsorbées sont éloignées les unes des autres de la distance moyenne entre molécules de gaz parfait à 0°C et sous pression de 1atm.

$$Po = 1{,}013.10^{5}\ Pa \qquad \Pi o = 3{,}38.10^{-4}\ N.m^{-1}$$

La technique chromatographique permet de faire varier facilement la température de mesuré. La connaissance de la variation d'enthalpie libre standard d'adsorption $\Delta G°_a(T)$ permet d'obtenir les variations d'enthalpie standard d'adsorption $\Delta H°_a$ et d'entropie standard $\Delta S°_a$

En effet, on a :

$$\Delta H°_a = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\Delta G^{o}_{a}(T)}{T}\right]_{P,n_{ig},n_{is}} \qquad [\mathbf{III}.38]$$

Avec : n_{ig} : nombre de moles dans la phase gazeuse ;
n_{is} : nombre de moles dans la phase adsorbée

$\Delta H°_a(T)$ sera donné par la pente de la droite sur la figure de $\Delta G°_a(T)$ en fonction de 1/T et $\Delta S°_a$ donnée par la pente de la droite sur la figure de $\Delta G°_a(T)$ en fonction de T :

$$\Delta S^{\circ}_{a} = \left[-\frac{\partial \Delta G^{\circ}_{a}}{\partial T}\right]_{P,n_{ig},n_{is}} \qquad \text{ou} \qquad \Delta S^{\circ}_{a} = \frac{\Delta H^{\circ}_{a} - \Delta S^{\circ}_{a}}{T} \qquad [\mathbf{III}.39]$$

VI-2. Relation entre l'énergie libre et le temps de rétention

Comme nous l'avons déjà précisé, la colonne remplie de solide, la phase fixe, est parcourue par un gaz vecteur qui constitue la phase mobile. Un soluté introduit à l'entrée de colonne parcourt celle-ci à une vitesse qui dépend de :

- **la vitesse du gaz vecteur**
- **des interactions solide-soluté**

Après un certain temps, t_r, le soluté émerge de la colonne. La chromatographie gazeuse permet d'apprécier les interactions soluté-surface solide en supposant que le soluté se comporte comme un gaz parfait (pas d'interaction entre les molécules de soluté). Il est alors possible d'établir une relation entre le volume net de rétention et l'enthalpie libre d'adsorption.

Au cours de son séjour dans la colonne, la molécule passe de manière réversible de la phase adsorbée à la phase mobile où elle est entraînée par le gaz vecteur. Le temps de rétention s'écrit alors : $Tr = tm.(1 + K')$

Où K' représente le rapport du nombre de moles dans l'état adsorbé au nombre de moles dans la phase gazeuse.

Pour une tranche de colonne de section ∂A et de volume mort ∂Vm, le nombre de moles dans la phase gazeuse est $C\partial V$ et le nombre de moles dans la phase adsorbée est $\sigma\partial A$.

Si la colonne est homogène, on peut alors écrire :

$$\frac{\partial A}{\partial Vm} = \frac{S.m}{V_m} \qquad [\mathbf{III}.40]$$

Où S est la surface spécifique et m la masse du support. K' s'exprime donc par :

$$K' = \frac{\sigma}{C}.\frac{\partial A}{\partial Vm} = \frac{\sigma}{C}.\frac{S.m}{Vm} \qquad [\mathbf{III}.41]$$

Où C : concentration molaire volumique de la phase gazeuse en $mole.m^{-3}$

σ : concentration de soluté à la surface du solide en $mole.m^{-2}$

Or d'après la relation :

$$Vn = Vr - Vm \text{ avec } Vm = j.Ds.tm \text{ et } Vr = j.Ds.tr = jDs.tm(1+K')$$

On obtient donc :

$$Vn = K'Vm \qquad [\mathbf{III}.42]$$

$$\sigma = K.P \quad \text{et} \quad C = \frac{P}{RT} \quad \text{il vient} : K' = KRT.\frac{S.m}{Vm}$$

Rappelons également que le volume net de rétention s'écrit :

L'énergie libre d'adsorption standard ($\Delta G°$) est définie par l'énergie mise en jeu lors du transfert isothermique d'une mole de gaz d'adsorbat situé dans un état de référence correspondant à la pression Po à une forme adsorbée caractérisée par une pression partielle à l'équilibre P. On a donc :

$$\Delta G_a = RTLn\frac{P}{P_0} \qquad [\mathbf{III}.43]$$

A dilution infinie, il est difficile de mesurer la pression partielle à l'équilibre, mais elle peut être reliée au temps de rétention ou au volume de rétention dans la technique de chromatographie.

Comme nous opérons à dilution infinie, le volume de rétention Vn, dans la région de loi de Henry :

$$V_n = A.\frac{\Gamma}{C} = A.\Gamma.RT/P \qquad [\mathbf{III}.44]$$

Avec C=P/RT

Où

C : concentration d'adsorbat en phase gazeuse (mol/cm^3),

Γ: quantité adsorbée en phase stationnaire (mol/g),

T : température expérimentale,

R : constant de gaz parfait.

A l'interface gaz - solide, la quantité adsorbée peut s'identifier avec l'excès superficiel de Gibbs :

$$\Gamma = \frac{1}{RT}\left(\frac{d\pi}{dLnP}\right) = \frac{P}{RT}\left(\frac{d\pi}{dP}\right) = \frac{\pi}{RT} \qquad [\mathbf{III}.45]$$

Ou π est la pression d'étalement du soluté adsorbé. Dans un état adsorbé de référence, $\pi = \pi_O$.

En combinant les équations [**III**.20] e t [**III**.21], on obtient :

$$P = A.\frac{\pi_0}{V_n} \qquad [\mathbf{III}.46]$$

L'énergie libre d'adsorption peut donc être calculée à partir du volume de rétention :

$$\Delta G_a^{\circ} = -RTLn\frac{V_n P}{A\pi_o} = -RTLnV_n + C \qquad [\mathbf{III}.47]$$

Les valeurs de P_o et π_o dépendent, comme il a été indiqué, de l'état de référence :

C'est cette équation de base qui sera utilisée dans notre étude chromatographique

VI-3. Relation entre Vn et enthalpie d'adsorption

L'enthalpie isostérique d'adsorption, ΔHa, est la chaleur d'adsorption lorsque une mole d'adsorbat est adsorbée par une quantité de solide infinie sans changer la fraction de la surface couverte par l'adsorbat. Elle peut être obtenue en suivant l'évolution du volume de rétention avec la température, soit (24):

$$\Delta H_a = -R\frac{d(LnV_N)}{d(1/T)} \qquad [\mathbf{III}.48]$$

On voit que ΔHa est indépendant de l'état de référence.

VI-4. Estimation de composante dispersive de l'énergie libre de surface

Il a été observé que pour les séries homologues, il existe une relation linéaire entre le logarithme du volume de rétention et le nombre de carbones de la chaîne(25,26)**.**
De telles relations sont même utilisables en chromatographie analytique pour l'identification de composés inconnus.

Chaque groupe méthylène successif apporte donc un incrément constant $\delta\Delta G_{CH2}$, à l'énergie globale d'interaction ΔGa de la molécule avec la phase stationnaire.

Ceci est vrai quelque soit le type de chromatographie : gaz-solide ou gaz-liquide. Δ G_{CH2} permet la mesure des interactions non-spécifiques de la phase stationnaire avec la sonde.

La variation du logarithme du temps de rétention à dilution infinie des alcanes normaux permet de remonter à l'énergie libre d'adsorption d'un groupe méthylène comme l'ont montré Anhang et Gray (27), selon la relation :

$$\Delta G_{CH2} = -RTLn\frac{V_n(c_{n+1})}{V_n(c_n)} \qquad [\mathbf{III}.49]$$

Où V_n et V_{n+1} sont les volumes nets de rétention des alcanes normaux à n et n+1 atomes de carbones et ΔG_{CH2} l'incrément de l'énergie libre d'adsorption d'un groupe

méthylène, (cet incrément est indépendant du choix des états de références du soluté dans la phase adsorbée).

A partir de l'équation de Fowkes (28) qui décrit l'énergie d'adhésion $W_a^d = 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d}$, Dorris et Gray (25,26) ont proposé d'exprimer le travail en fonction de l'incrément d'énergie libre correspondant à l'adsorption d'un groupement -CH_2- , il vient alors :

$$W_a^d = \frac{\Delta G_{CH_2}}{N.a_{CH2}} = 2(\gamma_{CH_2}.\gamma_s^d)^{1/2} \qquad [\textbf{III}.50]$$

De ce fait, le rapprochement de l'énergie différentielle de désorption d'un groupe méthylène et l'énergie d'adhésion de Fowkes, nous permet d'accéder au calcul de la composante dispersive de l'énergie libre de surface donnée par la relation [**III.**51] :

$$\gamma_s^d = \frac{\left(RTLn\frac{V_{n+1}}{V_n}\right)^2}{(2.N.a_{CH2})^2.\gamma_{CH2}} \qquad [\textbf{III}.51]$$

Où V_n et V_{n+1} représentent les volumes nets de rétention des alcanes n- C_n et n-C_{n+1}.

N : nombre d'Avogadro,

a_{CH2} : aire du groupement méthylène ; de nombreuses valeurs ont été rapportées (26). Nous proposons une valeur de 0.063 nm^2, basée sur un modèle cylindrique des molécules linéaires d'hydrocarbure et sur l'hypothèse que les les molécules adsorbées sur la surface du solide prennent la même surface que sur un plan de surface situé dans le liquide (29)

γ_{CH2} : l'énergie de surface d'un groupement méthylène mesurée sur la surface d'une chaîne de polyéthylène infinie.

γ_{CH2} = 34,2 - 0,07(t - 20) ; où t est la température exprimée en degré Celcius, basée sur une relation entre l'énergie de surface et l'aire moléculaire .

L'équation [**III**-51] a été utilisée avec succès par de nombreuses études sur différents surfaces (30-36).

VI- 5. Estimation de la composante spécifique de l'énergie de surface

Comme précisé précédemment les interactions spécifiques sont la somme de plusieurs termes.Il est cependant possible de simplifier cette addition. Effectivement, en l'absence d'interaction magnétique ou métallique, les interactions spécifiques sont essentiellement les interactions acide-base et l'on peut ignorer le rôle mineur des interactions dipôle/dipôle induit (37).

Il existe différentes méthodes pour estimer les interactions spécifiques. Nous en présenterons ici quelques-unes de façon succincte.

La différence ente toutes ces méthodes est le choix du descripteur moléculaire, autrement dit la nature e l'abscisse, x, dans le graphe représentant la variation ΔG_a en fonction de x.

Lorsque l'on injecte une sonde polaire, deux types d'interactions interviennent : Les interactions dispersives et les interactions spécifiques. Comme nous l'avons déjà vu, il est possible d'estimer les interactions dispersives grâce au tracé de la droite des alcanes. Pour obtenir les interactions spécifiques, le raisonnement est simple.

On sait que:

$$\Delta G_a = \Delta G_a^d + \Delta G_a^{SP} \qquad [\textbf{III.}52]$$

Le principal problème pour pouvoir appliquer le concept théorique est l'absence d'une échelle de comparaison commune aux sondes polaires et apolaires.

Les variations d'enthalpie libre d'adsorption ($\Delta G_a = -RTLnV_n + C$), des sondes polaires plus interactives se déplaçant au-dessus de celle-ci ; la contribution due aux interactions spécifiques (ΔG_a^{SP}) à cette variation globale d'enthalpie libre est obtenue en soustrayant au ΔG_a global, la contribution dispersive estimée à partir des sondes n-alcanes de références ainsi que le montre la figure **III**-7.

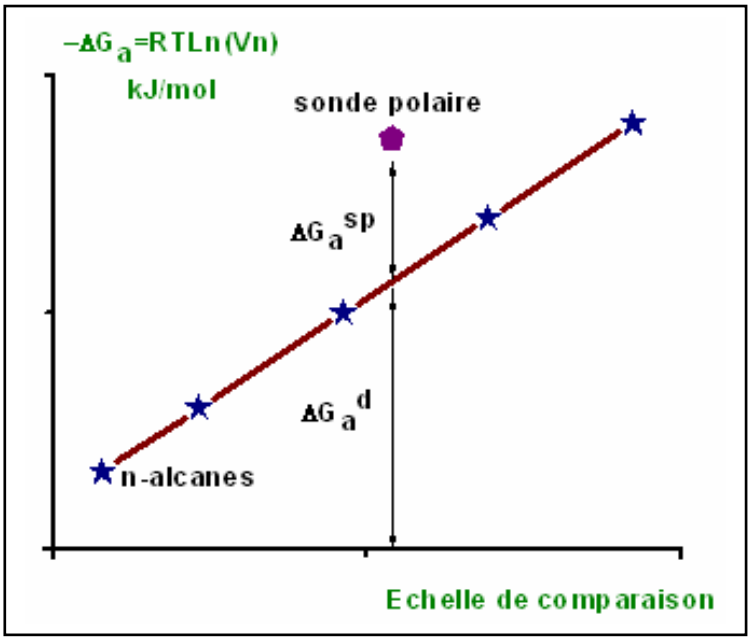


Figure **III**-7. Détermination des interactions spécifiques en CGI- DI

VI-5.1. Méthode Papirer et Coll.

Devant la difficulté d'une appréciation rigoureuse de l'aire occupée par une molécule de soluté à l'état adsorbé, les auteurs proposent une alternative moins rigoureuse mais justifiée dans la mesure ou leur étude se veut avant tout témoins de l'évolution des propriétés superficielles du solide étudié. Cette alternative, utilise la notion de la tension de vapeur des sondes à la température de la colonne.

Papirer et coll.(38-45) relient la variation d'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG_a°

Des sondes au logarithme de leur pression de vapeur saturante P_0 et obtiennent une relation linéaire dans le cas des alcanes, pour tout matériau étudié, de la forme :

$$\Delta G_a^0 = A.LnP_0 + B \qquad [\textbf{III}\text{-}53]$$

Où A et B sont deux constantes qui dépendent de la nature du matériau utilisé. La variation d'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG_a^0 est obtenue, à une constante près, à partir du volume de rétention net V_n d'un soluté :

$$-\Delta G_a^0 = RT.LnV_n - C(T) \qquad [\textbf{III}\text{-}54]$$

Où C(T) est une constante dépendant de l'état de référence choisi. Grâce à la relation empirique :

$$RT.LnV_n = -A.LnP_0 - B + C(T) \qquad [\textbf{III}\text{-}55]$$

Cette méthode, bien qu'elle donne beaucoup de renseignements importants concernant les propriétés physico-chimiques de certains solides, reste cependant une méthode qualitative et ne peut prétendre à une quantification précise des phénomènes de surface en question (interactions spécifiques, interactions acide-base et énergie de surface) .

VI-5.2. Méthode Schutz et coll. (46-51)

Schutz et coll . adoptent une représentation originale en utilisant la notion de l'énergie d'adhésion W_a en combinaison ainsi deux méthodes classiques de Gray(52-54) et de Fowkes(55,56) et en essayant par le même fait de quantifier les phénomènes d'interactions superficielles. Ce qui nécessite la connaissance précise du paramètre a, l'aire de la molécule adsorbée .

L'expression du travail d'adhésion de Fowkes(57) est à la base de ce paramètre.

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_L^d . \gamma_S^d} + W_a^{SP} \qquad [\mathbf{III}.56]$$

$$\Delta G_a^0 = N.aW_a = 2.N.a.\sqrt{\gamma_L^d . \gamma_S^d} + \Delta G_a^{SP} \qquad [\mathbf{III}.57]$$

Les résultats obtenus par les méthodes de Papirer et de Schutz sont semblables, ce qui est normal puisque $\log(P_S)$ et a sont directement reliés (58).

VI-5.3. Méthode de Donnet et col.(59,60)

Cette méthode utilise la polarisabilité des molécules. L'échelle choisie est la déformation molaire due à la polarisation des molécules, $\alpha_0\sqrt{h\nu}$,

Où, α_0 est la polarisation de déformation des deux particules mises en jeu,

ν, leur fréquence caractéristique,

h, la constante de Planck.

Les valeurs de α_0 et de ν étant difficilement calculables, cette méthode est peu utilisée.

VII- MESURE DES PROPRIETES ACIDO_BASIQUES DES SOLIDES (61)

L'évaluation quantitative des paramètres d'interaction acide-base est généralement basée sur la variation d'enthalpie d'interaction spécifique entre deux molécules acide et basique. Différentes approches sont possibles (62, 63) dont la plus courante est celle de Gutmann.

VII-1. Interactions acide-bases

L'existence des interactions acide-bases interfaciales entre deux matériaux nécessite la réactivité entre des sites acides d'une phase et des sites basiques d'une autre phase. Si l'une de ces phases est neutre ou ces deux phases ne possèdent que des sites du même type (basique ou acide), les interactions acide-bases ne pourront pas s'établir. Nous allons à présent définir des interactions acide-bases.

VII-1.1 Interactions acide-bases au sens de Lewis

Selon Lewis (64), un acide (base) est une espèce susceptible d'accepter (donner) une paire d'électrons au cours d'une réaction chimique. La formation d'une liaison par coordinence, selon un schéma donneur-accepteur devient ainsi un processus acido-basique.

Très rapidement, l'approche de la mécanique quantique fut développée, et on proposa la notion des orbitales moléculaires(65).

- Une base est une espèce mettant en jeu dans la réaction, son orbitale moléculaire doublement occupée de plus haute énergie inoccupée (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ou HOMO liante.
- Un acide et une espèce mettant en jeu dans la réaction, son orbitale moléculaire vacante de lus basse énergie inoccupée Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ou LUMO antilainte ou non liante.

Avec ce concept, une espèce n'a plus besoin d'avoir des octels incomplets pour se comporter comme un acide .

VII-1-2 Interactions acide-base au sens de Brönsted

Selon la définition de Brönsted et Lowry (66), un acide (base) est une espèce, ions ou molécule, susceptible de céder (recevoir) un proton H^+. L'ensemble des deux espèces associées dans le même équilibre constitue un couple acide-base, représenté par la relation générale :

$$\text{Acide} \rightleftharpoons \text{Base} + H^+$$

Classification de forces acido-basiques

VII-1.3 Concept de Peason (1963)

C'est Pearson (67) qui a fait la première classification empirique des acides et des bases. En effet, il a classé ces derniers sur une échelle de dureté . Pour qu'une réaction acido-basique ait lieu, il faut d'une part qu'elle soit favorisée du point de vue thermodynamique, d'autre part, que sa cinétique soit suffisamment rapide. De ce fait, seuls un acide et une base de même dureté (ou mollesse) pourront réagir.

C'est un principe semi-quantitatif qui a été utilisé afin de rationaliser divers phénomènes tels que la solubilité, la sélection des ligands pour stabiliser des états d'oxydation, les catalyseurs, etc. Les espèces molles et dures sont définie de la manière suivante :

- un acide dur a un atome de charge positive importante, de petite taille qui peut accepter des électrons. Il n'a pas d'électrons extérieurs facilement excitables et il n'est pas polarisable (exp : H^+, Li, Na^+, K^+,, etc) ;
- un acide mou a un atome de charge positive aile, de grande taille qui peut accepter des électrons. Il a plusieurs électrons extérieurs facilement excitables et il est polarisable (exemples : Pd^{2+}, Pt^{2+}, etc.) ;

- une base molle a un atome de faible polarisabilité , difficile à réduire, qui peut donner des électrons . Il est facilement oxydé et a des orbitales pleines de haute de polarisabilité, de faible électronégativité, qui peut donner des électrons. Il est facilement oxydé et à des orbitales pleines de basse énergie (exemples : C_6H_6, C_2H_4, etc.)
- Par ailleurs, un acide sera d'autant plus dur que le niveau énergétique de sa LUMO est plus élevé et d'autant plus mou que le niveau énergétique de sa HOMO est plus bas et d'autant plus molle que le niveau énergétique de sa HOMO est plus haut.

VII-1.4 Approche de Drago (1995)

Drago (68) formalise l'enthalpie de réaction acide-base (ΔH_{AB}) par l'intermédiaire de deux électrostatique et une liaison covalente, suivant l'équation :

$$\Delta H_{AB} = E_A.E_B + C_A C_B$$

Les indices A et B sont respectivement relatifs à l'acide et à la base entrant en rédaction.
Les enthalpies ont été déterminées par des mesures calorimétriques ainsi que par des mesures spectrales dans le tétrachlorure de carbone. Par ailleurs, notons que l'iode a été choisie comme acide de référence et on lui attribue : $E_A = C_A = 1{,}0$ $(kcal/mol)^{1/2}$.
Le tableau **III**-3 donne, comme exemple, les valeurs de E_B et C_B déterminées par Valia (69) pour le PMMA et le POE.

Tableau **III**-3

E_B et C_B de différents polymères

	En $(kcal/mol)^{1/2}$	$C_B(kcal/mol)^{1/2}$
Poly(méthacrylate) de méthyle	0,59 ± 0,01	1,18 ± 0 ,2
Poly(oxyde) d'éthylène	0,77 ± 0,03	5,64 ± 0,27

Les valeurs de E et C nous permettent d'appréhender la nature et le caractère de la liaison formée (ionique ou covalente).
Mais cette approche reste limitée, car elle conduit à classer les molécules dans une seule catégorie acide ou basique, mais jamais amphotère.

VII-1.5 Approche de Gutmann

Les caractéristiques acido-basiques de différents solvants utilisés peuvent être représentées par les nombres donneur ND (70) et accepteur NA d'électrons , paramètres

semi-empiriques définis par Gutmann (71), prenant en compte les propriétés amphotères de la plupart des molécules. Le nombre donneur est exprimé en kcal/mol , alors que le nombre accepteur est sans dimension (car proportionnel au déplacement chimique de la raie du 31P observé par RMN quand on mélange l'accepteur avec un donneur de référence tel que la triéhyloxophosphine).

Gutmann définit la basicité d'u corps par son nombre donneur d'électrons, ND. Sa valeur est égale, au signe près, à l'enthalpie molaire de la réaction du donneur(base) avec un accepteur de référence (une solution 10^{-3} M de $SbCl_5$ dans le dichloro-1,2-éthane).

$$ND = -\Delta H_D\text{-}SbCl_5$$

De manière similaire l'acidité d'un corps est évaluée par son nombre d'électrons, NA : nombre sans dimension défini sur la base du déplacement chimique en RMN du signal du phophore, suite à l'interaction de l'accepteur avec Et_3PO dans le 1,2 dichloroéthane.

$$NA = \frac{100.\rho_{Et3PO-A}}{\rho_{Et_3PO-SbCl5}} \qquad [\textbf{III}.58]$$

On norme les valeurs mesurées en posant NA=100, pour SbCl5 et NA =0 pour le 1, -dichlorométhane.
Nous indiquons dans les tableaux **III**-4 et **III** -5 d'une série de sondes usuelles, les nombres accepteurs NA et ls nombres donneurs ND (71).

Tableau **III**-4
Nombres de donneurs d'électrons des molécules sondes usuelles
selon Gutmann (71)

Sonde	ND Donneur	Sondes	ND Donneur
1,2 dichloéthane	-	carbonate d'éthylène	16,4
benzène	0,1	difluorure de phénylphosphine	16,4
chlorure de thionyle	0,8	acétate de méthyle	16,5
carbonate de tétrachloroéthylène	2,3	acétone	17,0
Fluorure de benzoyle	2,7	acétate d'éthyle	17,1
nitrométhane	4,4	ether diéthylique	19,2
nitrobenzène	10,5	tétrahydrofuranne	20,0
oxychlorure de sélinium	11,7	chlorure de diphényl	22,4
benzonitrile	11,9	phosphonyle	23,5
oxychlorure de sélénium	12,2	triméthyl phosphate(TMP)	23,7
Acétonitrile	14,1	tributylphosphate(TBP)	26,6
Tétraméthylènesulfone	14,8	dimethyl pyrolidinone(DMF)	27,3
Dioxane	14,8	N-méthylformamide(NMp)	27,8
carbonate de propandiol-1,2	15,1	N-diméthylacétatamide(DMA)	29,8
phénylacétonitrile	15,1	diméthyl sulfoxyde(DMSO)	30,9
sulfate d'éthylène	15,3	N-diéthyl formamide (DEF)	32,2
iso-butyle nitrile	15,4	N-diéthyl acétamide (DEA)	33,1
proprionitrile	16,1	pyridine (PY)	38,8

Tableau **III**-5
Nombre d'accepteurs d'électrons des molécules sondes usuelles
selon Gutmann (71).

Sonde	NA Accepteurs	Sonde	NA Accepteurs
hexane(solvant de référence)	0,0	PDC	18,3
ether diéthylique	3,9	acétonitrile	19,3
tétrahydrofurane (THF)	8,0	Diméthyl sulfoxyde(DMSO)	19,3
benzène	8,2	dichlométhane	20,4
tétrachlorure de carbone	8,6	nitrométhane	20,5
diglyme	10,2	chloroforme	23,1
dioxame	10,6	iso-propanol	33,2
acétone	10,8	éthanol	37,1
N-méthyl pyrrolione	12,5	formamide	39,8
DMA	13,3	méthanol	41,3
pyridine	13,6	acide acétique	52,9
nitrobenzène (NB)	14,2	eau	54,8
benzonitrile (BN)	14,8	SbCl5/DCE	100,8
DMF	15,5	F3COOH	105,3
carbonate de dichloroéthylène	16,0	CH3-SO3H	126,1
		CF3-SO3H	129,1

Avec l'approche de Gutmann, les liquides peuvent être amphotères, alors que celle de Drago l'interdit. Toutefois, les règles de Gutmann sont totalement empiriques

Pour éliminer la contribution des interactions de Van Der Waals (force de dispersion), Riddle et Fowkes (72) ont apporté une correction aux nombres accepteurs NA. Les solvants employés, ainsi que leurs nombres donneur et accepteur respectif sont rassemblés dans le tableau **III**-6

Tableau **III**-6

Valeurs des nombres donneur et accepteur des solvants polaires employés.

Solvant	ND'	NA	Nac(corrigé)	ND'/Nac	Caractère
CCl_4	0	8,6	2,3	0	Acide très faible
CH_3NO_2	6,75	20,,50	14,8	0,46	Acide très fort
CH_2Cl_2	3	20,4	13,5	0,22	Acide très fort
$CHCl_3$	0	25,1	18,7	0	Acide très fort
Ether	48	3,9	4,9	9,8	Basique
THF	50	8	1,9	26,32	Basique
Acétate d'éthyle	42,75	9,3	5,3	8,07	Amphotère
Acétone	42,5	12,5	8,7	4,9	Amphotère
Acétonitrile	35,25	18,9	16,3	2,17	Amphotère
Toluène	9,75	3,3	3,3	2,95	Amphotère

VII-2. Mesures des propriétés acide-base par CGI-DI

L'évaluation quantitative des paramètres d'interaction acide-base est généralement basée sr la variation d'enthalpie d'interaction spécifique entre deux molécules acide et basique. Différentes approches sont possibles données par MA et al (73) et Mukhopadhyay et al(74), dont la plus courante est celle de Gutmann.

Nous injectons des sondes classés selon Gutmann (71), par leur nombre accepteur (AN) et leur nombre donneur (DN) d'électrons. Ces nombres sont connus pour de nombreuses molécules. A partir de ΔG_a^{sp} mesurées à plusieurs températures on calcule la variation d'enthalpie due aux interactions spécifiques.

Afin d'obtenir une indication sur les propriétés acido-basiques de surface, l'enthalpie d'adsorption ΛH_a^{sp} correspondant aux interactions spécifiques peut êtres déterminée en traçant ΛG_a^{sp} en fonction de la température T à l'intersection avec l'axe des ordonnées et en utilisant la relation suivante :

$$\Delta G_a^{sp} = \Delta H_a^{sp} - T\Delta S_a^{sp} \qquad [\textbf{III}.59]$$

La relation ci dessous est basée sur l'approche de St Flour et Papirer (75)

$$-\Delta H_a^{sp} = K_A N_D + K_D N_A \qquad [\textbf{III.}60]$$

Où ND et NA sont les nombres donneur et accepteur de différentes sondes KA et KD sont respectivement les constantes d'acidité et de basicité de l'échantillon.
Le tracé de$[-\frac{\Delta H_a^{sp}}{NA}]$ en fonction $\left[\frac{ND}{NA}\right]$ permet de déterminer ces constantes KA et KD.

Pour plus de détail sur cette méthode, le lecteur pourra se reporter aux référence de Nardin et al (76), Balard et al (77) et Papirer et al (78) pour l'applicationde χ_t à la détermnation de KA et KD.

La mesure de l'enthalpie libre d'adsorption spécifique ΔH_a^{sp} à différentes températures permet également de déterminer l'enthalpie d'adsorption spécifique grâce à la relation suivante :

$$\Delta H_a^{sp} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\Delta G_a^{sp}}{T}\right] = \frac{\partial (R.Ln(Vn)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \qquad [\textbf{III.}61]$$

La pente de la droite obtenue en traçant $\frac{\Delta G_a^{sp}}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ donne la variation de l'enthalpie d'adsorption spécifique (ΔH_a^{sp}) .

VIII- DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE PAR CGI-DI

L'état d'un polymère est défini par la phase dans laquelle il se trouve. Cependant ces phases sont plus compliquées que celles qui sont rencontrées pour les solides de faibles masses molaires. L'état du solide du polymère se divise en deux phases, la phase vitreuse dans laquelle le polymère est cassant, et la phase caoutchouteuse dans laquelle le polymère est plus mou. Les propriétés du polymère changent considérablement d'un état à l'autre(79).

La CGI-DI est une méthode courante pour la mesure es transitions vitreuses (80,81) La mise en œuvre est simple, on injecte une sonde donnée dans une colonne à différentes températures et on calcule, pour chaque température, le volume de rétention net de sonde.

La représentation de ln V_n (ou de $-\Delta G / T$), en fonction de 1/T, devrait normalement être une droite de pente directement proportionnelle à la chaleur d'adsorption. Or, dans le cas ou le solide est un polymère amorphe, on obtient une courbe en Z au niveau de la température de transition vitreuse (figure **III**-8) (82).

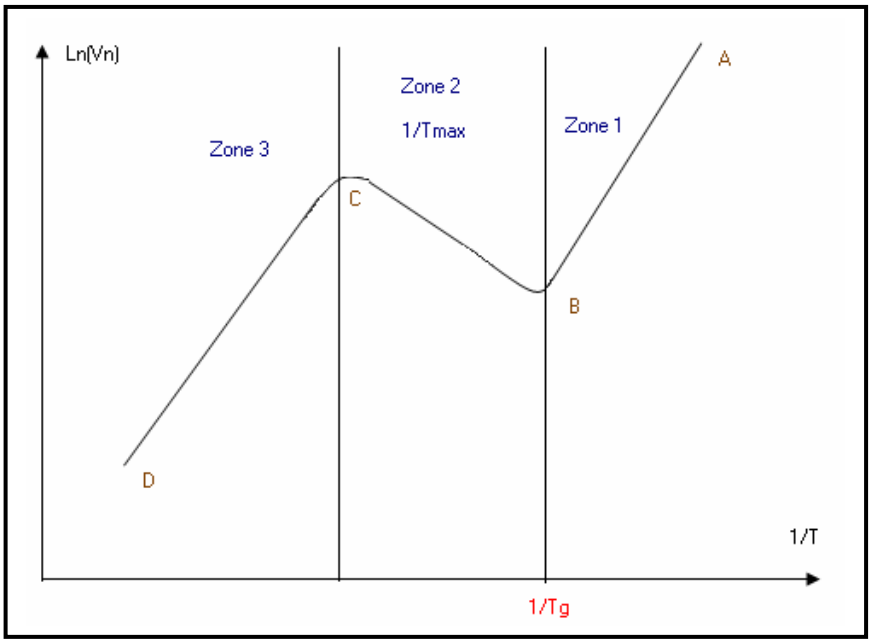


Figure **III**-8 : diagramme de rétention d'un polymère amorphe.

La courbe obtenue présente trois zones distinctes :

- **la zone 1** : la température est inférieure à la température de transition vitreuse et le phénomène prépondérant est l'adsorption de la sonde à la surface du support recouvert de polymère. V_n diminue lorsque T augmente suivant le comportement habituel de l'adsorption de vapeur.

- **La zone 2** : est une zone de non- équilibre ou coexistent deux mécanismes de rétention (adsorption et absorption). Effectivement, au point B, la température de transition vitreuse est atteinte, le système commence à changer d'état, ce qui initialise le mouvement des molécules de polymère. La rétention de la vapeur commence à se faire par sorption dans le solide. Tant que le phénomène de sorption dans le solide est supérieur, en amplitude, au phénomène d'adsorption, V_n augmente avec la température (jusqu'à T_{max}), puisque de plus en plus de molécules entrent en mouvement. A partir du point C, V_n diminue lorsque T augmente.

- **La zone 3** : à partir du point C,la température est supérieure à celle de la transition vitreuse, la rétention des sondes est alors entièrement régie par l'absorption dans le solide.

Certains auteurs pensent que la température de transition vitreuse est obtenue en prolongeant les droites des zones 1 et 2 par extrapolation (83) d'autres pensent que pour pouvoir comparer les T_g obtenues par CGI et celles obtenues par analyse thermique différentielle (DSC), il faut prendre sur la figure la température au dernier point de la droite de la zone 1 avant l'inflexion (79).

On peut aussi représenter $(\ln V_n) / T$ en fonction de 1/T comme le montre la figure **III**-8 . On obtient alors une courbe dont le point d'inflexion correspond à la température de transition vitreuse (84) .

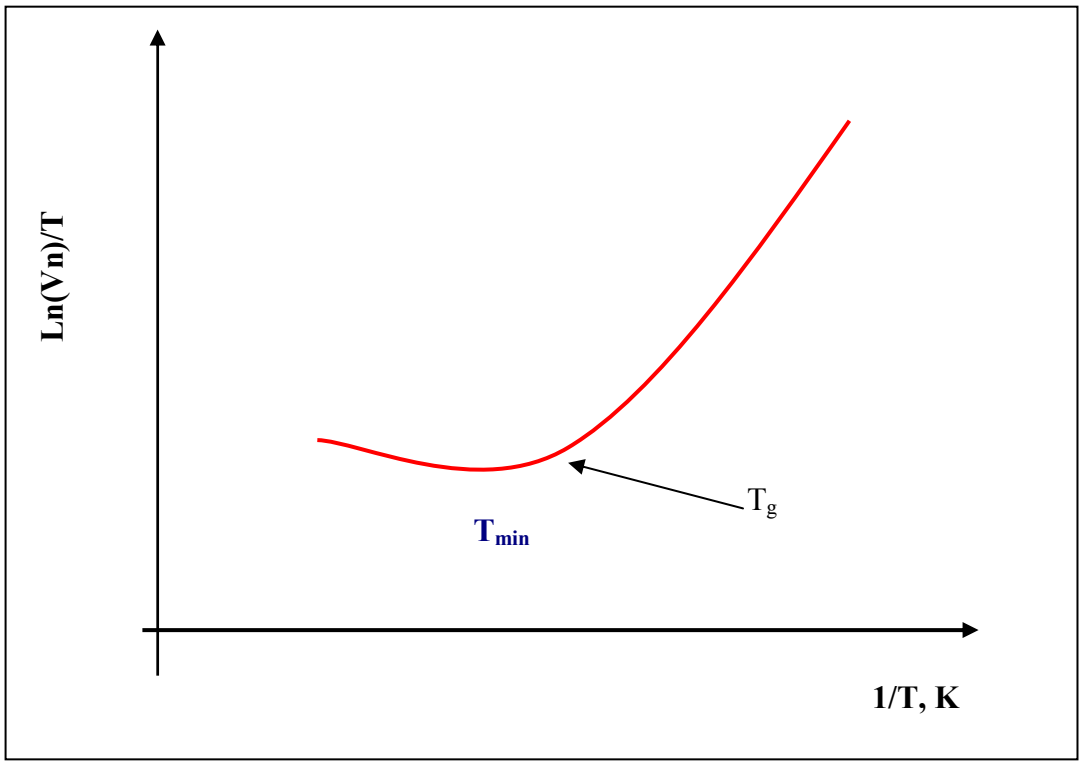


Figure **III**-9 Diagramme de rétention au voisinage de la transition vitreuse.

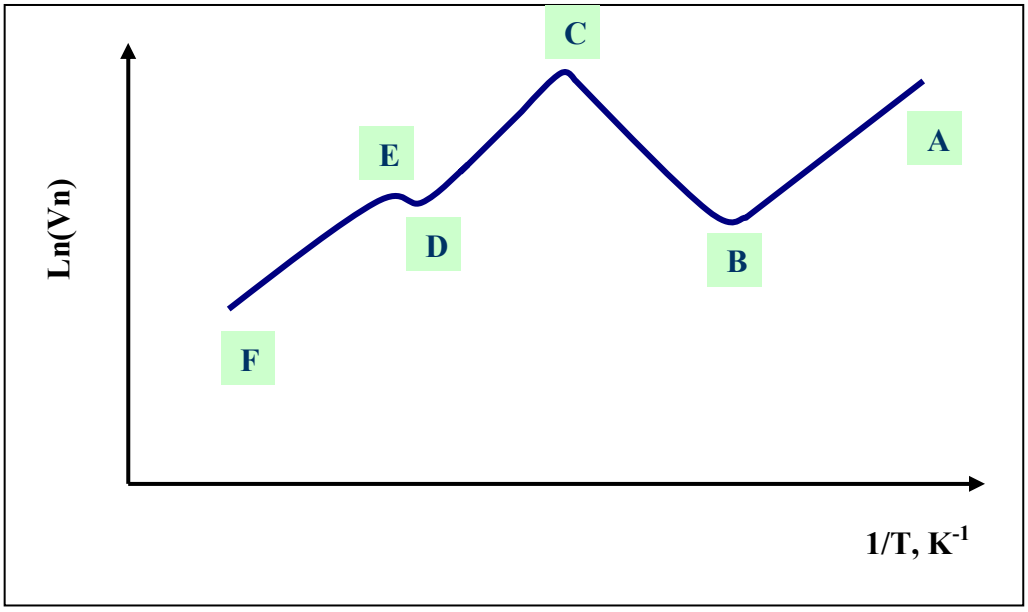


Figure **III**-10: Diagramme de rétention d'un polymère semi-cristallin au voisinage de la transition vitreuse.

Dans le cas d'un polymère semi cristallin, la représentation de ln(Vn) en fonction de 1/T en plus complexe (figure **III**-10) puisque des régions cristallines et des régions amorphes coexistent . Dans la zone CD ls cristallites sont inertes par rapport à la sonde, et la sorption à uniquement lieu dans les régions amorphes . Au point D les cristallites commencent à fusionner , ce qui augmenter la proportion de régions amorphes. L'adsorption est encore prépondérante, Vn augmente encore plus avec la température jusqu'à la fin du processus de fusion au point F (85).

Différentes études ont été menées, elles tendent à prouver que la nature de la sonde et le taux de cristallinité ont une influence sur la température de transition vitreuse (86) . Effectivement, on observe parfois une droite pour un système donné sonde-1/polymère, alors que le système sonde -2/polymère donne la courbe classique (87). Il semblerait que les courbes classiques soient obtenues quand la sonde à l'état liquide n'est pas un solvant du polymère.

Il est aussi été remarqué une différence de comportement entre une silice recouverte de PEG 20M et la même silice greffée par le même PEG (88). Effectivement que quelque soit la sonde choisi (acétone, méthanol, benzène, toluène, cyclohexane, n-hexane), le diagramme de rétention du système greffée est une droite alors que le diagramme de rétention du système recouverte présente une forme classique. Les auteurs expliquent que le PEG greffé présente un caractère à la fois de type liquide et de type solide morphe, on réalise alors une chromatographie gaz/liquide pour des températures supérieures à la température de fusion et une chromatographie gaz/solide pour des températures

supérieures à la température de fusion. Le changement de système explique les points d'inflexion de la courbe tracée.
De plus, des expériences réalisées sur le maltose montrent que la Tg dépend du pourcentage d'humidité : elle baisse quand l'humidité augmente (89).
Enfin, il est rapporté qu'il est aussi possible d'observer la température de transition vitreuse par les paramètres mesurés classiquement en CGI-DI (composantes dispersives et spécifiques et indice de morphologie). Les droites obtenues montrent des cassures (90)

IX- INDICES DE TOPOLOGIE

IX-1.Utilité de l'indice de morphologie

Balard et Coll (91,92) ont introduit un nouveau concept et une nouvelle approche pour l'interprétation de certains résultats de chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie. Cette approche tente de relier une valeur « apparente » élevée de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d, mesurée par CGI-DI à une nanomorphologie prononcée de la surface. En effet certains solides divisés présentent des valeurs de γ_s^d très élevées qui n'ont pas de signification physique (93-95) . Pour expliquer les valeurs élevées de γ_s^d ils sont amenée à supposer que les molécules d'alcanes linéaires servant à le déterminer, sont capables, grâce à leur mobilité et leur géométrie, de s'adsorber au contact de « plus d'une surface » alors que celle ci est inaccessible à d'autres sondes. En, effet, la surface d'un solide n'est que rarement plane et parfaite. On y trouve quantité de défauts, par exemple, des marches formées par superposition incomplète de deux plans cristallins ou encore de défauts d'empilement de plans . Ajoutons que certains solides présentent de part leur structure cristalline des feuillets suffisamment écartés pour autoriser l'insertion des sondes alcanes linéaires . C'est par exemple le cas de certains silices cristallines (96), les alumino-silicatés (97)…
L'injection de sondes alcanes et de leurs isomères ramifiés permet de déterminer l'indice de morphologie Im et par voie de conséquence la nanomorphologie de surface à l'échelle moléculaire.

Le calcul de cet indice a été précisé dans les travaux de Balard et Coll. (91) . On définit un indice de morphologie Im par la formule suivante:

$$I_m = 100.\frac{V_N^B.V_N^L\text{ref.}}{V_N^L.V_N^B\text{ref.}} \qquad [\textbf{III.}62]$$

avec V_N^B et V_N^L respectivement les volumes de rétention nets de l'alcane ramifié et linéaire sur le solide étudié, et V_N^Bréf et V_N^Lréf sont ceux mesurés sur une silice d'hydrogénation

(Aérosil 130A) connue comme étant plane à l'échelle moléculaire (98,99). La sonde alcane ramifiée utilisée est le tétraméthybutane (TMB), le n-octane étant pris comme référence.
L'inconvénient de cette relation est l'indisponibilité de solides de références pour le nombreuses familles de solides divisés (carbonés, silicique, alumino-silicatés, aluminique,…..)

IX-2. Définition de l'indice de topologie

L'indice de topologie est basé sur un des concepts fondamentaux de la chimie qui dit que les caractéristiques structurales d'une molécule sont responsables de ses propriétés.
Dans ce cadre, la capacité d'interaction d'une surface solide plane ou irrégulière avec une sonde moléculaire est obtenue par la morphologie de la sonde et non par celle de la surface. Par exemple, il est évident que les huit atomes de carbone que comporte une molécule de 2,2-diméthylhexane ne peuvent s'approcher de la surface et donc interagir avec celle-ci de la même manière que les atomes de carbone d'une molécule linéaire de n-octane. Du fait de la géométrie de la sonde, tous les groupements CH_2 et CH_3 ne seront pas à la même distance de la surface lorsque la molécule sera adsorbée. La contribution de chaque groupement CH_2 et CH_3 ne sera pas équivalente à celle opérant pour la molécule linéaire. Dans ces conditions, il serait intéressent de pouvoir déterminer, pour chaque molécule branchée, un paramètre χt traduisant le nombre de groupements CH_2 et CH_3 que devrait comporter un alcane linéaire pour interagir avec une surface de la même manière que la molécule ramifiée.
Ces indice de topologie ont été développés par l'équipe de Papirer et coll (100). Pour la détermination de χ_t, les auteurs sont inspirés de la méthodologie expérimentale employée par Kovalts (101, 102)) pou son indice de rétention. Ce dernier rappelons le , a simplement calibré son indic en fonction des temps de rétention des sondes alcanes linéaires.
Pour plus de renseignements sur la méthode de calcul des indices de topologie , le lecteur pourra se reporter aux références (100, 103, 104).

IX-3. Utilisation de χ_t en CGI à dilution infinie

Selon sa définition, le paramètre χ_t d'une molécule branchée représente le nombre (non entier) d'atomes de carbone d'un alcane linéaire hypothétique pouvant interagir avec la surface de la même manière que la sonde ramifiée. Cette définition autorise l'emploi de χ_t de la façon suivante :

- Dans le cas de solides idéaux dont la surface est plane à l'échelle moléculaire, on pourra utiliser ce paramètres χ_t pour mesurer la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d en utilisant des sondes ramifiées ;
- Dans le cas de solides dont la surface n'est pas plane à l'échelle moléculaire on pourra se servir de χ_t pour estimer la morphologie de surface.

En chromatographie gazeuse il est de règle de tout comparer ou relativiser par rapport aux alcanes linéaires. C'est , par exemple, le cas pour la détermination des indices de retention définis par Kovalts (101).Nous ne dérogerons pas à cette règle, la détermination de γ_s^d repose sur l'existence pour les sondes linéaires d'une relation exponentielle liant le temps de séjour d'une molécule à la surface du solide étudié tn au nombre nc d'atomes de carbone que comporte celle-ci :

$$t_n = \exp(a.n_c + b) \qquad [\textbf{III.}63]$$

Où : n_c représente le nombre d'atomes de carbone des sondes linéaires ;
a sert à déterminer γ_s^d

Une bonne partie de la chromatographie , quelle soit en phase gazeuse ou liquide repose sur l'existence de cette relation. En utilisant χ_t la relation peut s'écrire :

$$t_n = \exp(a\,\chi_t + b) \qquad [\textbf{III.}64]$$

Toutefois, en CGI à dilution infinie, on préfère travailler sur la variation d'enthalpie libre (ΔGa) donnée par la relation suivante :

$$\Delta Ga = -RT.Ln\,(D.tn) \qquad [\textbf{III.}65]$$

IX-4. Indices de topologie et la nanomorphologie de surface

L'indice de morphologie IM χ_t est donnée par la relation suivante :

$$IM\chi_t = 100.\frac{(\chi_{exp} - \chi_T)}{\chi_T} = 100\frac{\Delta\chi_T}{\chi_T} \qquad [\textbf{III.}66]$$

X_{exp} est comparé aux valeurs χ_t déterminées à partir des indices de Wiener(105).

La figure ci-dessous illustre un exemple de détermination de χ_{exp} à partir du temps de rétention t_n d'une sonde (100).

Le tableau **III**-7 rassemble les valeurs de χ_t des sondes alcanes linéaires et ramifiées :

Tableau **III**-7
Indices de topologie de quelques sondes utilisées
pour tester la morphologie de surface solides

Sondes	Code*	χ_t
Pentane	C5	5.00
Hexane	C6	6.00
Heptane	C7	7.00
Octane	C8	8.00
Nonane	C9	9.00
Decane	C10	10.00
Cyclohexane	Cyclohex.	6.15
Cycloheptane	Cyclohept.	7.32
Cyclooctane	Cyclooct.	8.32
Methyl 2-butane	MeBut.	4.84
Methyl 2-pentane	MePent.	5.84
Methyl 2-hexane	MeHex.	6.84
Dimethyl 2,5-hexane	DMHex.	7.68
Trimethyl 2,2,4-pentane	TMPent.	7.40
Tetramethyl 2,2,3,3-butane	TeMBu.	7.09

IX-5. Indices de topologie et composante spécifique de l'énergie de surface

Les indices de topologie ayant montré leur capacité à décrire les propriétés physico-chimiques des molécules paraffines, des auteurs ont cherché à l'étendre l'application de ces indices à des molécules comportant des hétéroatomes ou des liaisons multiples , c'est à dire à des molécules polaires . L'utilisation des indices de topologie s'est avéré très intéressante pour l'étude des interactions spécifiques que peuvent échanger ls sondes polaires avec les solides étudiés. En effet, l'utilisation des indices de topologie a été appliqué avec succès dans la détermination de γ_s^d de plusieurs solides (102).

Les indices de topologie de quelques molécules sondes polaires sont donnés par le tableau **III**-8

Tableau **III**-8

Indices de topologie de quelques molécules sondes polaires usuelles (100)

Sondes polaires	Xt
benzène	5.39
toluène	6.26
chloroforme	3.21
acetonitrile	2.60
nitrométhane	3.40
acétone	3.61
THF	4.79
éther (diéthyle)	4.77
éthyle acetate	5.44

Les points expérimentaux associés à des sondes polaires capables d'échanger des interactions spécifiques avec la surface d'une charge sont toujours situés largement au dessus de la droite de référence de n-alcanes où $-\Delta G^{d\text{-}ref}$ est l'énergie libre d'adsorption d'un alcane, réel ou hypothétique, pour lequel l'indice de topologie est identique à celle d'une sonde polaire donnée.

$$-\Delta\Delta G = -(\Delta G_a^{\circ} - \Delta G_a^{d-ref}) \qquad [\textbf{III.}67]$$

La détermination des interactions spécifiques (ΔGa^{sp}) de sondes polaires es illustrée par la figure **III**-11

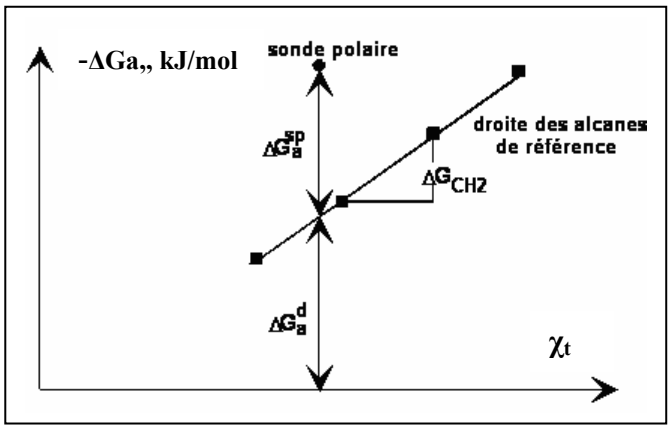


Figure **III**-11: détermination des interactions spécifiques en CGI à dilution infinie à partir de indices de topologie

REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES

1- H. P. Schreider, D.R. Lloyd, Overview of IGC, dans Inverse Gas Chromatography édité par D. R. Lloyd, T. C.Ward, H. P. Scheider, American Chemical Society, Symp. Ser., Washington D. C., **1989** , chap. 1, pp 1- 10.

2- M. N. Belgacem, A.Gandini, IGC as a tool to characterize dispersive and acid-base properties of the surface of fibers and powders, Surfactant Sci. **1999**, 80, 41-124

3- C. Selitti, J. L. Koneig, H. Ishid, Interface in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites", Ed. H. Ishida, Elesevier Sci. Pub., Amesterdam, **1989**, p.125.

4- I. Shimada, T. Takahagi, M. Fukuhura, K. Morita, A. Ishitani, J. Polym.Sci. (Part. A): Polymer Chemestry), **1986** , 24, 1989-1995.

5 K. Ishitani, Carbon, **1981**, 19(4), 269.

6 J. Harvey, C. Kozlowski et P.M.A. Sherwood, J. Mater. Sci., **1987**, 22, 1585.

7 .A. Scola, B.L. Laube, " Characterization of the surface and Interface of the Carbon ", " Molecular Characterization of Composite Interface ", Ed. Par H.Ishida, G.Kumar, Plenum Press, **1985**, 423-444.

8 J. R. Dann, J. Colloid Interface Sci., **1970**, 32(2), 302.

9 Z. Kessaïssia, E. Papirer, J. B. Donnet , J . Colloid. Interface Sci., **1981**, 82, 526.

10 P. Ehrurber, J. B. Donnet, " Handbook of Chemistry ", vol.1-Strong Fibres, Ed. W. Watt, B. V. Pero, Elsevier Sci.Pub., N.Y., **1985**, p.577.

11 A.Oberlin," Chemistry and Physics of Carbon ", Ed.par P.A. Thrower, 1-144, Marcel Dekker, N.Y., **1989**, 22, 212.

12 J. B. Donnet, R.Y. Qin ,Actualité Chimique, **1992,** 2, 168.

13 E. Papirer , H. Balard IGC: a method for the evaluation of the interaction potential of solid surfaces **Chapt.4** in "Adsorption on Solids." Ed. Pefferkorn, Elsevier, Amsterdam mars **1999.**

14 P. F. Kane, G.B. Larrabee, Characterization on Solid surfaces, plenum press, New York, **1974**. , pp. 34

15 E. Papirer , H. Balard , Surface Energy of Silicas (Chapt. 3)**.**in The surface properties of silicas. Ed A. P. Legrand, J. Wiley& Sons, N.Y, **1998**, 315-364.

16 E. Papier , H. Balard , C. Vergelati, Silica surfaces Energy (polarity, acid base/properties…) (Chapt.I.3) in "Adsorption on Silica Surfaces." Ed. E. Papirer, Elsevier, Amsterdam , **2000.**

17 W. H. Keesom, Phys; Z, 1**921**, 22, 126.

18 N. N. Avgul et AV. Kiselev, " Chemistry and Physics of carbon", Ed P. Walker, Marcel Dekker, New York , **1970, 6,** pp.45

19 F. M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, Ind. Eng. Chem., **1964**, 56(12), 40-52.

20 F. Hielmann , D. Butler, -1, Gas phase diffusion studies of cyclohexane by infinite dilution IGC, Surface Measurement Systems, IGC application, note **1999**, 201, pp 1-8.

21 J. R. Conder et C. L. Young « Physico-chemical Measurement by Gas Chromatography", John Wiley , **1979,** pp.55.

22 C. Kemball et E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc.A., **1948**, 187, 53.

23 J. H. De Boer et S. Kruyer, Proc. K. Ned. Akad. Wet. B., **1952**, 55, 451.

24 J. H. Park, Y. K. Lee et Donnet, Chromatographia, **1992**, 33(3/4), 154.

25 G. M. Dorris et D. G. Gray, J. Colloid Interface Sci., **1980**, 77, 353.

26 G. M. Dorris et D. G. Gray, J. Colloid Sci. , **1979,** 71(1), 93.

27 J. Anhang et D. Gray, J. Appl. Polym. Sci., **1982**, 27, 71.

28 F. M. Fowkes, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **1967**, 56, 40-50.

29 D.G. Le Grand et G. L. Gaines, J. Colloid Interface Sci., **1963**, 31, 353.

30 W. T. Cooper, J. M. Haayes, J. Chromatogr. , **1984,** 314, 111.

31 G .Lignier, A. Vidal, H. Balard et E. Papirer, J. Colloid Interface Sci., **1989**, 113, 200.

32 W. T. Cooper, J. M. Haayes, J. Chromatogr., **1984,** 314, 111.

33 E. Papirer, H. Balard et A. Vidal, Eur. Polym J., **1988,** 24, 783.

34 G. Lignier, A. Vidal, H. Balard et E. Papirer, J. Colloid Interface Sci., **1989,** 113, 200.

35 W. D. Wang, A. Vidal et J. B. Donnet, Kaut., Gum. Kunst., **1994,** 47, 485.

36 S. Rebouillat , J. B.Donnet, H. Guo et T.K. Wang. J . Appl. Polym .Sci.,**1998,** 67, 48.

37 F.M. Fowkes, M.A. Mostafa, Acid-base Interactions in polymer Adsorption, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **1978,** 15, 127-135.

38 C. Saint Flour, E. Papirer, Ind. Eng. Chem. Prod Res. Dev. **1982**, 21(2), 337

39 C. Saint Flour, E. Papirer, Ind. Eng. Chem. Prod Res. Dev., **1982**, 21(4), 1982.

40 C. Saint Flour, E. Papirer, J. Colloid Interface Sci. **1990**, 134(2), 69.

41 E. Papirer, X. Challamel, D.Y. Wu, M. Fouletier, Carbon , **1993,** 31(1), 129.

42 H. Balard, M. Sidqi, J. B. Donnet, A. Tuel, H. Hommel et A.P. Legrand Chromatographia, **1988**, 25(8), 707-711

43 E. Papirer, A. Vidal et H. Balard, , Polym. Mater. Sci. Eng., **1988**, 58, 727-729. .

44 E. Papier, H. Balard et A.Vidal, European Polym. J., **1988**, 24(8), 783-790.

45 E. Papirer, H. Balard, M. Sidqi, J. Colloid Interface Sci. , **1993**, 159, 238.

46 J. Schultz, L. Lavielle, C. Martin, J. Chim. Phys. , **1987**, 84(2), 231.

47 J. Schultz, L. Lavielle, H. Simon. Proc. Of the International Symp. On Sciences and New Applications of Carbon Fibbers- Toyohashi Univ. Japan, 19-21 Nov., **1984,** 125.

48 C. Martin-Dumas. Thèse, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, France. **1988.**

49 M. Nardin, J. Schultz, J. Chim. Phys., **1990**, 87, 539.

50 J. Schultz, L. Lavielle. Inverse Gas Chromatography-Characterization of Polymers and other Materials. D. R. Lloyd, T .C. Ward, H.P. Schreiber, C. C. Pizana Ed. ACS Symp.Series 391, Washington, DC., **1989**, 185.

51 J. Schultz, L. Lavielle, C. Martin, J. Adhesion, **1987**, 23, 45.

52 H. W. Fox, W A. Zisman, J. Colloid Interface Sci., **1950**, 5, 520.

53 S. Katz and D. G.Gray, J. Colloid Interface Sci., **1981**, 32, 318.

54 G. M. Dorris, D.G.Gray, J.Colloid Interface Sci., **1980**,77, 353.

55 F. M. Fowkes, Ind. Eng. Chem., **1964**,56, 40.

56 F. M. Fowkes, J. Phys. Chem., **1982,** 66, 382.

57 F. M. Fowkes, , Mixed monolayers of cetyl alcohol and sodium cetyl sulphate, J. Phys. Chem., **1963**, 67, 1982-1986.

58 M. Nardin, E. Papirer, J. Colloid Interface Sci., **1990,** 137, 534-545.

59 J. B. Donnet, S. J Park, H. Balard, Chromatographia. , **1991**,31(9/10), 434.

60 S. J Park, E. Papirer, J. B. Donnet, J. Chim. Phys., **1994**, 91, 203.

61 H. Balard, E. Brendle , E. Papirer
« Determination of Acid-Base properties of Solids Surfaces using Inverse Gas Chromatography: Advantages and Limitations in " Acid-Base Interactions*:* Relevance to Adhesion Science and Technology*"*, K. Mittal. Ed., VSP, Utrecht (Nederlands), **2000**, 299-316.

62 D. MA. W.E. Johns , A. K. Dunker, A. E. Bayoumi, J. Adhes.Sci. Technol, **1990**, 4(5), 411-429.

63 P. Mukhopadhyay, H. P. Schreiber, Colloid Surf. A. , **1995**, 100(1/3), 47-71.

64 G. N. Lewis, Valence and the structue of atoms and molecules. The Chemical Catalog Co, New York, **1923**.

65 G. Klopman, R. F. Hudson, Polyelectronic Perturbation of Chemical Reactivity , Theor. Chim, Acta(Berl), **1967,** 8, 165.

66 A. F. M. Barton, Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters, CRC Press P. 37.

67 R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **1963**, 85, 3533.

68 R. S. Drago, G. C. Vogel , T. E. Needham, J. Am. Chem. Soc. **1971**, 93, 6014.

69 D. A. Valia, Diss Abstr. Int. **1987**, 48, 1064.

70 W. B. Jensen, The Lewis acid-base Concepts", Wiley, New York, **1980**, 243

71 V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction", Plenum Press, New York, **1978.**

72 F. L. Ridddle, F. M. Fowkes, J. Am. Chem. Soc, **1990**, 112(9), 3259.

73 D. MA, W.E. Johns, A. K. Dunker, A. E. Bayoumi, , J. Adhes. Sci. Technol, **1990**, 4(5), 411-429.

74 P. Mukhopadhyay, H. P. Schreiber, Colloid Surf. **1995,** 100(1/3), 47-71

75 B. St Flour, E. Papirer, J. Colloid; Interface Sci. **1982,** 21(4), 666-669

76 M. Nardin, H. Balard, E. Papirer, Carbon., **1990**, 28(1), 43-48.

77 H. Balard, E. Brendle, E. Papirer, "Dtermination of the acid/base properties of solid surfaces using IGC advantages ans limitations, 2nd Symposium on acid-base properties proc., USA, **1998.**

78 E. Papirer, E. Brendle, J. Chim. Phys., **1998,** 95(1), 122-149.

79 M. Mulder, dans Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, **1996**, pp 31-49.

80 B. Li, Studies of polymer properties by IGC, Rubber Chem. Technol, **1996,** 69(3), 347-376.

81 Z.Y.Al Saigh, , Characterization of poly(vinilmethylketone) using the IGC method, Polym. Int., **1996** 1, pp. 25-32.

82 Derminot J., **1981**, Physicochimie des polymers & surfaces par chromatographie en phase gazeuse, Collection de l'ANRT, Paris, pp.9.

83 J. R. Conder, C. L.Young, **1977**, Physicochemical measurement by gas chromatography, Wiley-Interscience.

84 Levoguer C., Butler D., Thielmann F., Williams D., Caracterizing the physico-chemical properties of pharmaceutical materials., Pharmaceutical Technology Europe, **2000**, 12(11), 36-42.

85 C. Li Rubber Chem Technol, **1996**, 69(3), 347-496.

86 J. Derminot, Collection de l'ANRT, **1981**, Paris, p.9

87 J. R. Conder, C. L. Young, Physicochemical measurement by gas chromatography, Wiley-Interscience, **1977**.

88 S. Mori, J. Chromatogr. **1977**, 135, 261-272.

89 F. Thielmann, D. Williams, "Determination of the glass transition temperatures Tg of Mattose and its dependence on relative humidity by infinite dilution, surface measurement systems, IGC application",,**1992**, note 204, pp166.

90 E. Papirer, H. Balard, M. Sidqi, J. Colloid. Interface Sci. **1993**, 159(1), 238-242.

91 H. Balard , E. Papirer , Progress in Organic Coating ,1993, 22, 1-17 .

92 H. Hadjar, H. Balard and E. Papirer, J. Colloids and Surfaces, **1995**,103, 111-117.

93 B. Hamdi, Z. Kessaissia, J. B Donnet , T. K. Wang, Ann. Chim. Sci. Mat. **1999**, 24, 63-73

94 B. Hamdi, Z. Kessaissia, J .B Donnet , T. K. Wang, Ann. Chim. Sci. Mat. **2000**, 25, 481-494.

95 M. Nardin , H. Balard et E. Papirer, Carbon, **1990,** 28 (1), 43-48.

96 H. Hadjar, H. Balardand E. Papirer Colloids and Surfaces A, **1995,** 99(1), 45-51.

97 A. Saada, B. Siffert, H. Balard , E. Papirer, J. Colloids and Interfaces Sci., **1995,** 175, 212-218 .

98 D. Papirer et H. Balard, J. Adhesion Sci. Technol., **1990**, 4(5), 357.

99 H. Barthel, F. Ahenbach et H. Maginot, Proceding Moffis-93, **1993**, 1, 303.

100 E. Brendle, E. Papirer, J. Colloid Interface Sci. , **1997**, 194(1), 207-216.

101 F. Kovats, Z. Anal. Chem. **1961**, 181, 351-366 .

102 E. Kovats,Helvetica Chemica Acta XLI, **1958**, 1915-1932

103 E. Brendle, Thèse de l'Université de Haute Alsace, **1997**.

104 E. Papirer, E. Brendle, J. Chim Phys. **1998**, 95, 122-149

105 H. Wiener, J. Am. Chem Soc. , **1947**, 69, 2636-2638

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV

CARACTERISTIQUES DES SILICES UTILISEES

I. INTRODUCTION

Les caractéristiques des silices sont nombreuses Citons en particulier :

- Texturale poreuse (surface spécifique, volume des pores, porosité)
- Morphologique externe comme la granulométrie
- Structure cristalline
- Fonctionnalité chimique (nombre et la distribution des groupes silanol exprimé OH/nm^2).
-

L' objectif de ce chapitre est de caractériser les silices utilisées par plusieurs techniques expérimentales dans le but d'une part de prédire le comportement de ces silices au contact de polymères et d'autre part, d'expliquer et d'interpréter certains résultats de la chromatographie gaz inverse.

II. NATURE DES SILICES UTILISEES

Dans cette étude, nous avons utilisé principalement 5 types de silices qui diffèrent par leur structure chimique et physico-chimique superficielle :

- HDK S13
- HDK T30
- S60 Merck
- Sphérosil XOB075
- Diatomite

L'origine et le type de ces silices sont données par le tableau IV-1

Tableau IV-1
Origine et type des silices utilisées

Silice	HDK-S13	HDK-T30	S60	Sphérosil XOB075	Diatomite
Origine	Synthétique	synthétique	synthétique	synthétique	Naturelle
Société de fabrication	Wacker Chemie	Wacker Chemie	Merck	Rhône Poulenc	Diatal ENOF
Type	Flamme	Flamme	Précipitation	Précipitation	Quartz

III- CARACTERISATION DES SILICES UTILISEES

III-1 Silices de flammes

1. Surface spécifique

Les surfaces spécifiques des silices étudiées ont été contrôlées par mesure d'adsorption d'azote à 77K, par la Société WACKER – CHEME GmbH selon la méthode de Bruauner Emmett et Teller « BET » (1) à l'aide d'un appareil de type Micromeritics ASAP 2010. Le mode opératoire est décrit en annexe 1.

Pour estimer la rugosité de surface silices de flamme de la société Wacker Chemie , nous avons comparé les surfaces spécifiques BET mesurées par l'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide (l'azote mesure la surface totale y compris les micropores) à celle déterminée par adsorption en milieu solvant d'une molécule stériquement encombrée : le bromure de triméthylcétylammonium (CTAB). Les mesures de S_{CTAB} ont été effectuées par la société WACKER –CHEME GmbH (2).

Pour la détermination de surface spécifique colloïdale. La surface spécifique par adsorption de CTAB est mesurée à température ambiante (aire d'adsorption pour le CTAB égale à 0,345 nm^2). Les caractéristiques principales de ces deux types de silices sont rassemblées dans le tableau I-2.

Tableau I-2
Caractéristiques principales des silices HDK de la société Wacker Chemie

Référence	$S_{spé,}$ m^2/g (WACKER)	$S_{spé}$ m^2/g BET	$S_{spé}$ (CTAB) WACKER	OH/nm^2
S13	130	123	128	1,83
T30	300	299	248	1,78

Nous voyons que la surface spécifique($S_{spé}$ (CTAB)) mesurée par adsorption de bromure de triméthylcétylammonium est comparable à celle mesurée par adsorption d'azote pour la silice S13. Ce résultat montre que la silice S13 est dépourvue de micropores et sa surface est plane à l'échelle moléculaire (3-6).
En revanche, la surface de la silice T30 est hétérogène avec une rugosité très développée par rapport à la silice S13.
C'est cette différence de rugosité entre ces deux silices qui nous intéresse pour mener une étude sur l'effet de la morphologie de surface sur le comportement du poly(méthacrylate) de méthyle en surface.

La surface spécifique dépend non seulement de la rugosité d surface mais aussi de la répartition en taille des particules formées comme l'illustre la figure IV-2

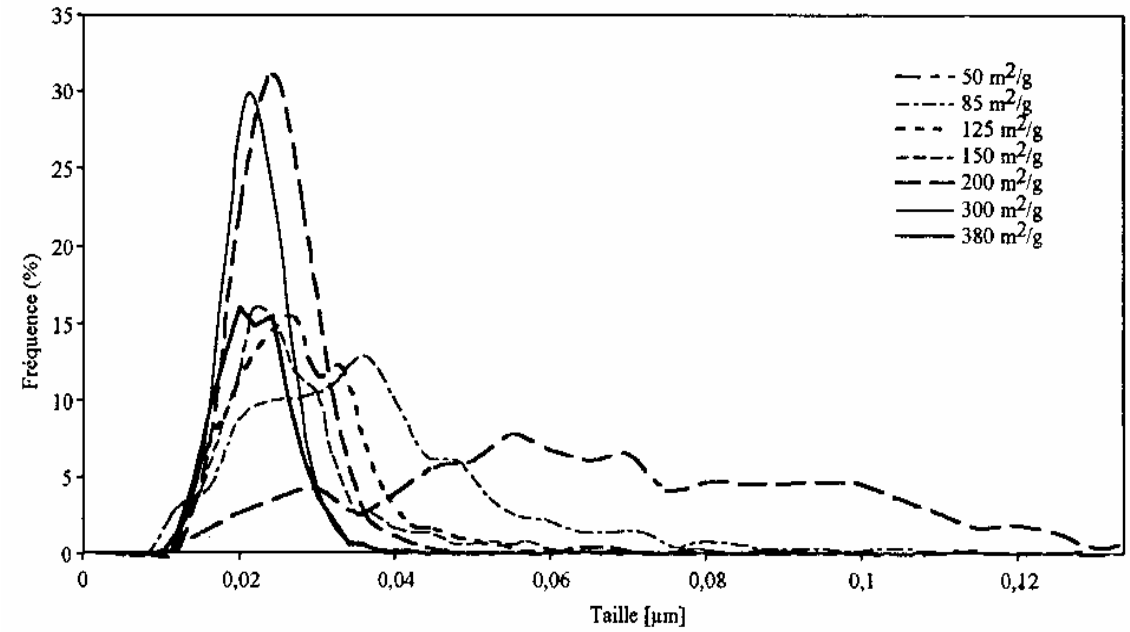


Figure IV-1. Fonction de distribution des tailles des particules primaires de silices pyrogéniques de surface spécifique variable (doc. Wacker Chemie GmbH-1997).

Nous remarquons que cette polydispersité est faible pour de surfaces spécifique élevée, mais que par contre, elle devient très importante pour une silice n'ayant que 50 m^2/g. Ces paramètres dépendent étroitement de la température de la flamme et le temps de croissance. La formation d'agrégats stables de silice peut être observée par microscopie.

La morphologie de ces deux silices est illustrée par les clichés de microscopie électronique à transmission (figure IV-2). Nous voyons que ces silices se présentent sous la forme d'agrégats très ouverts de très petites particules primaires collées les unes aux autres pour former des chaînes plus ou moins étendues et ramifiées. Nous voyons aussi sur ces clichés que la taille des particules primaires est effectivement reliée à la surface spécifique

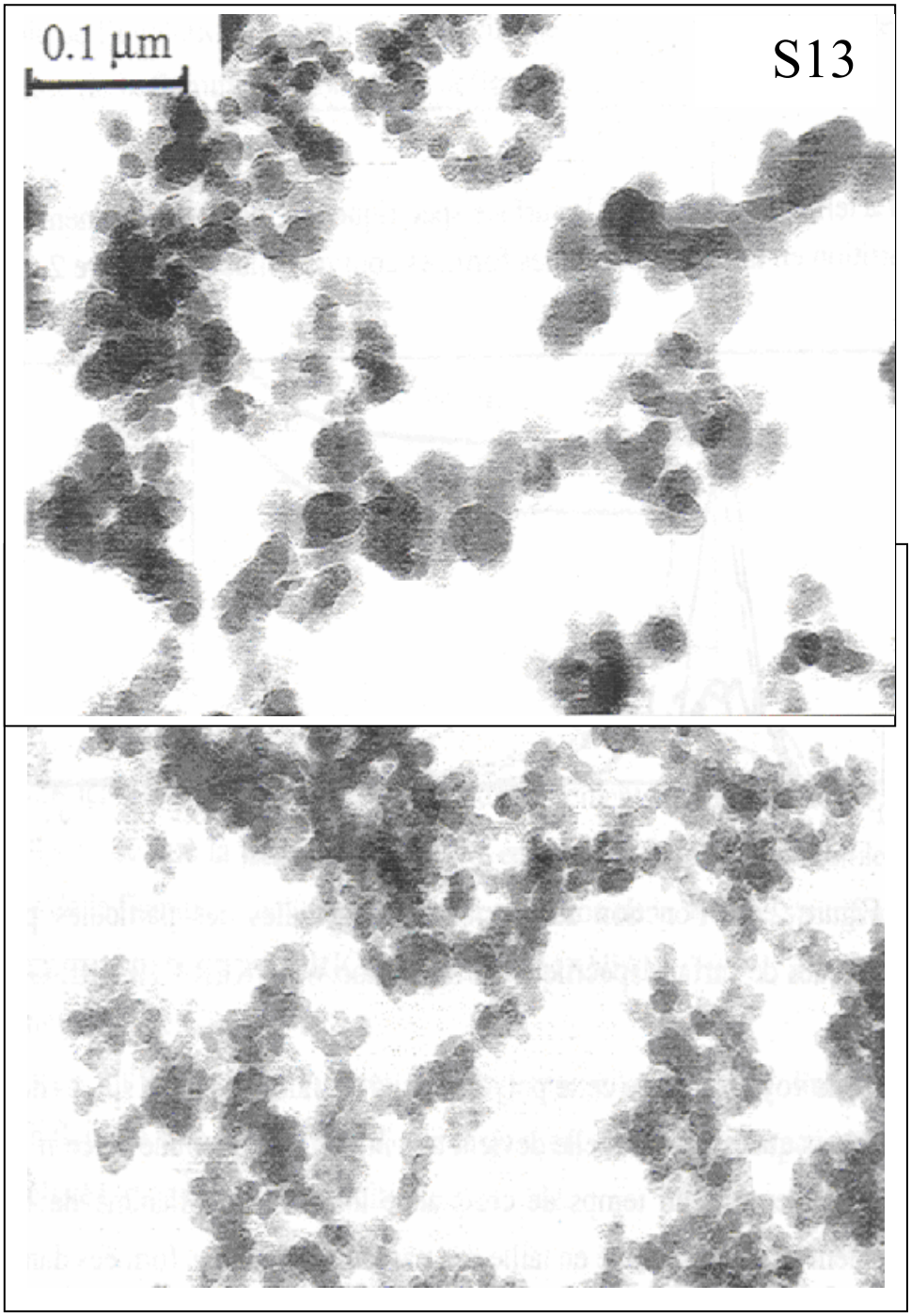


Figure IV-2. Clichés de microscopie électronique par transmission de deux silices S13 et T30. (doc. Wacker – Chemie GmbH-1997)

III-1-1 Densité en groupes silanol superficiel.

Le nombre de groupes silanols a été déterminé par dosage acido-basique selon un protocole dérivé de celui décrit par SEARS (7). Nous remarquons sur le tableau I-1 que les deux silices sont caractérisées par une densité de groupements silanols voisines (1,83 pour S13 et 1, 78 pour la silice T30) .

La présence des groupes silanols peut être mise en évidence par spectroscopie IR. Les figures VI-2 et IV-3 représente le spectre d'une silice HDK-S13 et HDK-T30 dans le large domaine spectral (l'appareil utilisé est de type Perkin Elmer à transformée de Fourier).

Nous remarquons que les deux spectres sont identiques et caractéristique d'une silice extra pure. En effet, l'ensemble des bandes de vibration sont liées à la vibration des groupes Si – O, O- H, et H_2O physisorbée

D'autre part, la caractérisation des groupements silanol est représentée dans le domaine spectral figure IV-4. présente un spectre qui s'étend de 3000 à 4500cm^{-1} .
Il est observé une raie fine à 3750 cm^{-1} qui est attribuée aux groupements silanols isolés, tandis que tous les autres groupements silanols liés se retrouvent dans un massif sans structure fine allant de 3000 à 3750 cm^{-1}.

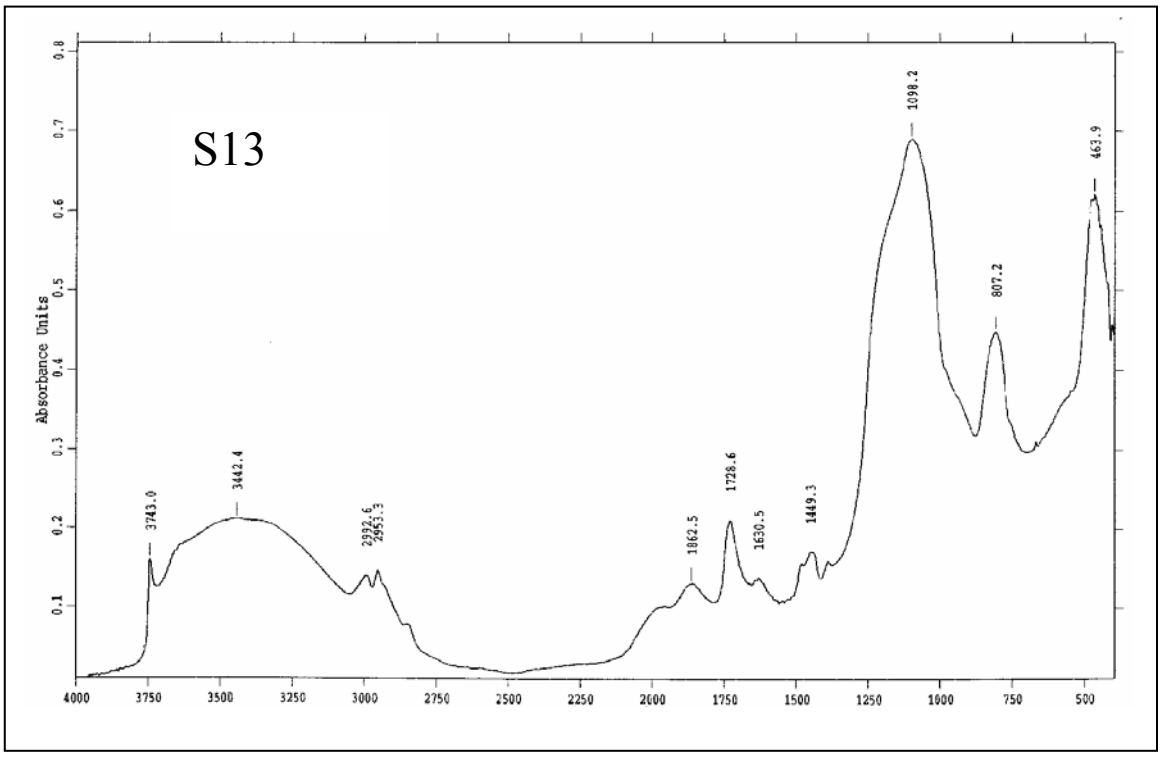


Figure IV-3 . Spectre IR rouge de la silice S13

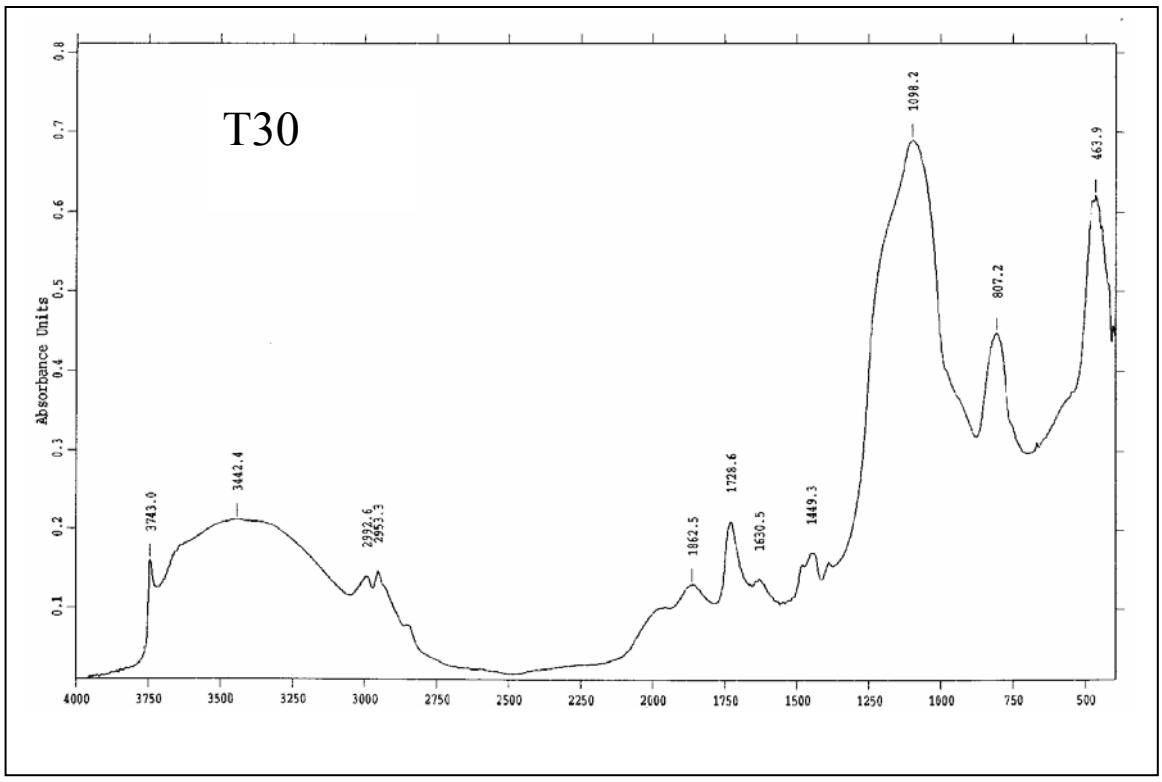


Figure IV-4 . Spectre IR rouge de la silice T30.

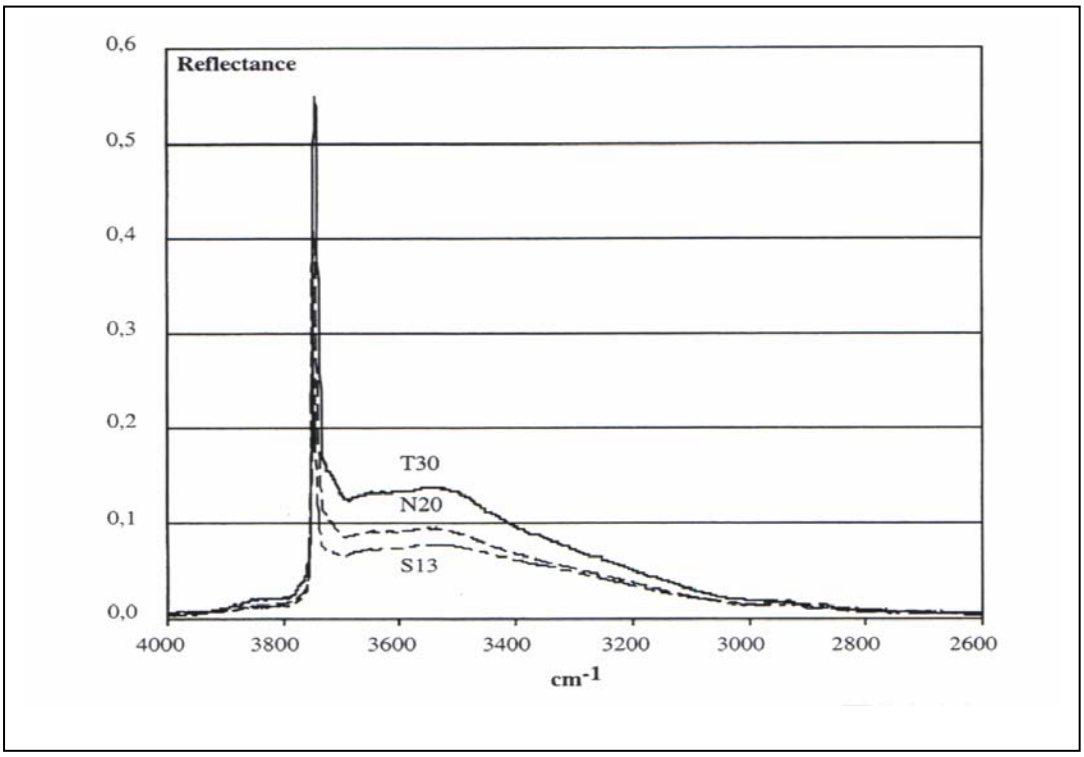


Figure IV-5. Spectre IR d'une silice pyrogénique HDK-S13 et SDK-T30 dans le domaine caractéristique d'adsorption des groupements (doc. Wacker – Chemie GmbH-1997).

III- Silices de précipitations

La sphérosil XOB075 et la silice S60 sont deux type de silice fabriquée par voie de précipitation par la société Rhône Poulenc et Merrck , bien connue par les utilisateurs des techniques chromatographiques (7-11).La forte activité superficielle de la silice S60 est prisée par les utilisateurs de la chromatographie sur colonne . Les caractéristiques types de ces deux silices sont rassemblées dans le tableau IV-3

Tableau IV-3

Caract2ristiques types des silices de précipitation S60 et XOB075

Caractéristiques	Granulométrie	S, m^2/g	Vp cm^3/g	OH/nm2	Etat cristallin	Pureté	pH
Sphérosil XOBO075	40- 100	105	cm^3/g	3,5	Amorphe	99,8	3 ,8- 5
Silice 60	100- 200	300	0,45	4,5	Amorphe	99	3,2- 4

La silice XOB 075 est une silice mésoporeuse le diamètre moyen des pores de l'ordre de 300 Å (12) alors que la silice 60 est caractérisée par une microporosité importante .
Notons que les deux silices sont caractérisées par une surface chimique relativement acide . La spectroscopie IR nous donne aucun renseignement supplémentaire par rapport à aux silices de flamme ou de pyrogénation.

III—3 Diatomite

La diatomite utilisé dans cette étude est celle de l'ENOF (Filiale Diatal) du gisement de Sig. Ce produit silicatés fort prisé par l'industrie agroalimentaire a fait l'objet de plusieurs travaux antérieurs par notre équipe (13-16). Le seul inconvénient de cette matière première est sa contamination par les carbonate de calcium comme est illustré par le tableau IV-3

Tableau IV-4
Composition de la Diatomite naturelle

Composition Chimique (%)	SiO_2	**CaO**	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	PAF
Diatomite	67,32	**19,11**	1,91	1,63	1,32	0,75	1,12	0,17	6,63

Parallèlement à l'analyse de la composition, le tableau IV-5 rassemble les propriétés physico-chimiques de la diatomite. Notons que le volume poreux des échantillons de diatomite a été déterminé par différence des densités: apparente et réelle (17) , la mesure de pH a été déterminée par suspension de 2g de la Diatomite dans 100cm^3 d'eau bidistillée avec un appareil de type Taccussel (18). Le Nombre de OH/nm^2 a été obtenu par la méthode de dosage développée par Kessaissia& Balard (19).
Les résultats montrent que la diatomite naturelle contient une densité faible en groupements silanols lié directement au taux d'impuretés minérales se trouvant en surface de la diatomite. En effet, la faible basicité de ce matériau due évidemment aux carbonate de calcium confirme cette tendance.

Tableau IV-5

Caractéristiques physico-chimiques de la diatomite naturelle

Paramètres	Granulométrie µm	S, (m^2/g)	Vp, (cm^3/g)	OH/nm^2	pH	Structure
Diatomite	<100	22	1,17	0,90	7,9	quartz

Les impuretés sont de type calcique , ferrique et aluminique sont caractérisé par la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourrier et la diffractométrie aux RX.

Nous observons, en effet, sur la figure IV-6 la présence des bandes d'absorption à 713,2cm^{-1}, 876,5 cm^{-1}, 2515,2cm^{-1} et surtout à 1456 cm^{-1} (20) caractéristiques des différentes vibrations de CO_3^{2-} .

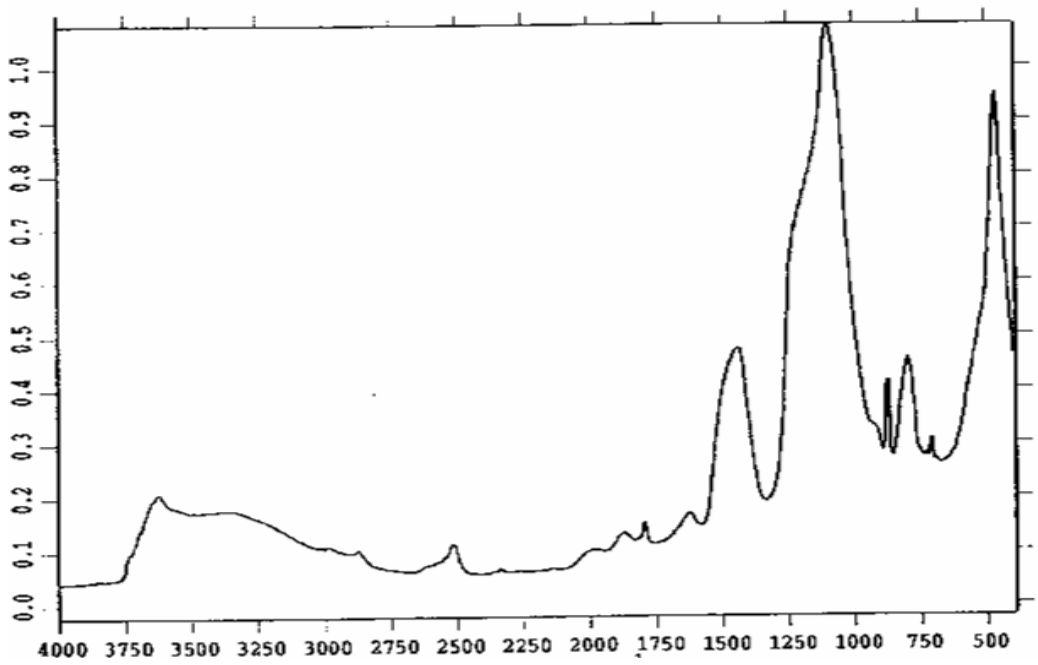


Figure IV-5 . spectre FT-IR de la diatomite naturelle

Par ailleurs, le diffractogramme aux RX de la figure IV-7 (obtenue par un diffractomètre de poudre de type Siemens avec anticathode en Cobalt de longueur d'onde égale à 1,789Å) indique la présence des carbonates de calcium sous ces deux formes calcite et dolomite dans le produit à l'état brut.

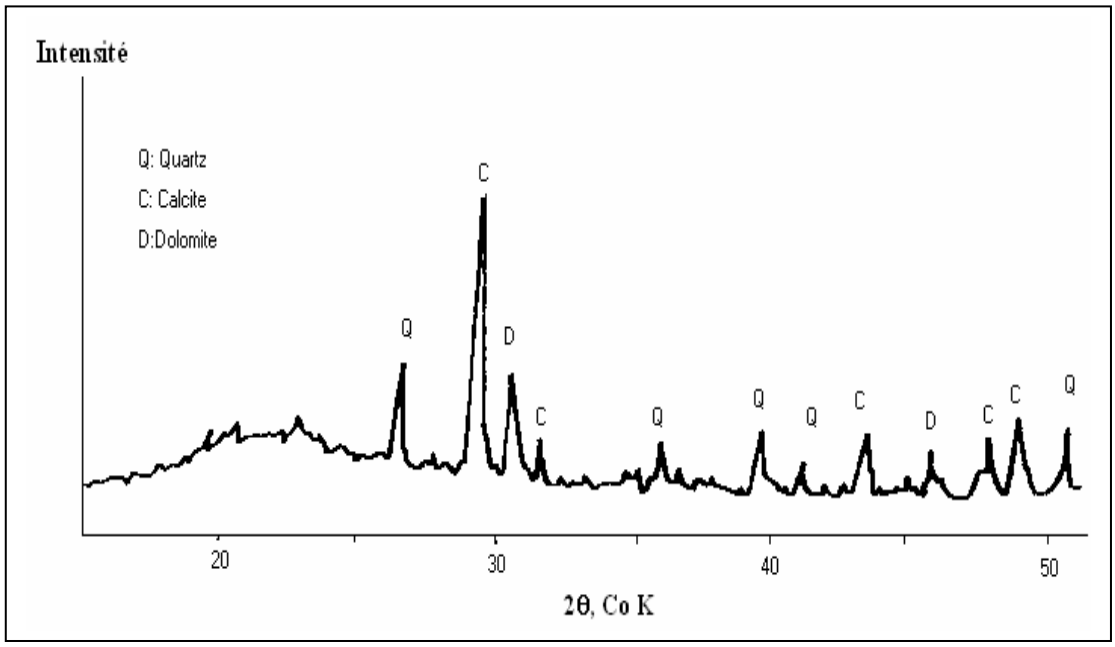


Figure IV-6. Diffractogramme de la diatomite naturelle

La morphologie superficielle de la diatomite est caractérisée par observation au microscope électronique à balayage. La forme des différents pores sont données par les images (a), (b), (c), (d), (e) et (f) de la figure IV-8. Les images des échantillons de Diatomite ont été obtenues, après métallisation , par un microscope électronique à balayage de type Philips XL30.

Nous remarquons que les pores formant ces matrices sont généralement de forme régulière de structure cylindrique ou lamellaire percée sur les deux faces . Le diamètre des pores varie entre 200 nm à 2 μm.
Ce résultat montre clairement la macroporosité de la diatomite et sa forte porosité .

Sur la base de ces résultats, nous pouvons dire que la diatomite est une silice naturelle de type quartzeuse, impure, caractérisée par de larges pores uniformes avec une très grandes surface de contact.

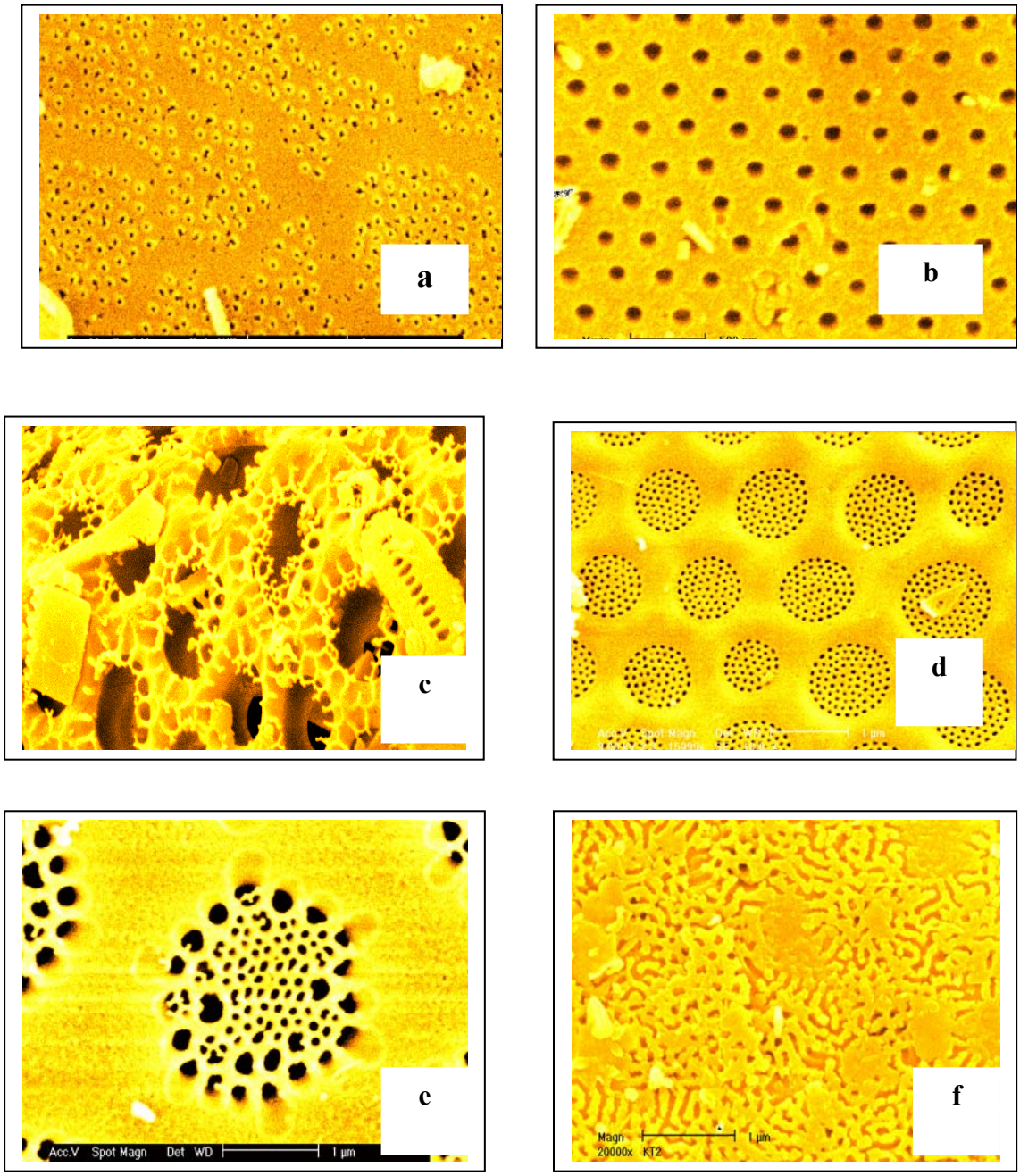


Figure IV-6 . images prises par MEB

CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, nous avons donné les caractéristiques principales des 05 types de silices utilisées dans cette étude. A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons noter que :

- la silice S13 est caractérisé par une surface plane dépourvue de micropore peut être utilisée comme solide modèle dans l'étude de la conformation de polymères en surface.
- Les silices de précipitation sont caractérisées par une surface fortement acide ayant une grande densité en groupe silanol .
- La diatomite est chimiquement et physiquement hétérogène

REFERENCES

1 S. Brunauer, P. H. Emmet , E. Teller, J. Am. Chem. Soc,1 938, 60, 309 .

2 H. Barthel, Colloids Surfaces , A: PhysicoChem. Engng Aspects, 1995, 101, 217

3 H.Balard, , E.Papirer, A.Khalfi, H.Barthel, Composite Interfaces, **6**, 19-25 (1999)

4 H.Barthel , J.Rosch, J.Weis, A.Khalfi, H. Balard, E.Papirer Composite Interfaces, **6**, 27-34 (1999)

5 H. Barthel, F. Achenbach, H. Maginot, Proc MOFFIS (1993) p301

6 A. Khalfi, Thèse Doctorat , UHA (France), 1998
B.

7 G.W. Sears, Anal Chem, 1956, 28 , 1981

7 M. Coudurier, B. Baudru, J.B. Donnet, Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, 3(9), 3154

8 M. Coudurier, B. Baudru, J.B. Donnet, Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, 3(9), 3169

9 Z. Kessaissia, Thèse Doctorat d'Etats es Sciences, UHA(France), 1978

10 J. Lecourrier, J. Auderbert, C. Quivoron, J. Liquid. Chrom., 1978, 1(3), 367

11 J. Lecourrier, J. Auderbert, C. Quivoron, J. Liquid. Chrom., 1978, 1(3), 479.

12 Z. Kessaissia, E. Papirer, J. Phys. Chem., 1978, 75(7-8), 709

13 B. Hamdi., Z. Kessaissia, J.B Donnet, T.K. Wang, Analusis, 1998, 26 , 8.

14 B. Hamdi, Z. Kessaissia, J.B. Donnet, T. K. Wang, Ann. Chim. Sci. Mat., 2000, 25, 481-494

15 B. Hamdi., Z. Kessaissia, J.B Donnet, T.K. Wang, J. Soc.Alg. Chim.? 1999,9(2), 173-184

16 B. Hamdi, Z. Kessaissia, J.B. Donnet, T.K. Wang, Silica 2001, Mulhouse (France).

17 Y. Toda, Fuel, (1972), 51, 108.

18 D. M. Ottenstein, J. Chromatogr. Sci. , 1973, 11 , 136-145.

19 E. Papirer, Z. Kessaissia, H. Balard, Bull Soc. Chim. Fr., 1980, 11, 441.

20 V.C. Farmer, "The Infra Red Spectra of Minerals", (1974), p343

*CHA*PITRE V

ETUDE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZ INVERSE A DILUTION INFINIE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SILICES

I- INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés superficielles des silices (HDK-S13, HDK-T30, Sphérosil XOB075, silice S60, diatomite).

Nous décrivons dans un premier temps les conditions dans lesquelles nos expériences ont été menées, puis nous exposerons les résultats obtenus concernant l'évolution des propriétés de surface, composante dispersive γ_s^d, paramètre d'interaction spécifique ΔG_a^{sp}, enthalpies ΔHa, des différentes silices utilisées.

L'objectif de cette partie est de comparer le rôle de la chimie des surfaces et de la morphologie de surface des silices sur l'énergie de surface.

II- MESURES EXPERIMENTALES PAR CGI

II-1. Appareillage.

Dans cette étude, nous avons utilisé un chromatographe en phase gazeuse de type Hewlett Packard 5730A muni d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un intégrateur Perkin Elmer LC-100.

La description d'un chromatographe en phase gazeuse est illustrée sur la Figure**V**-1

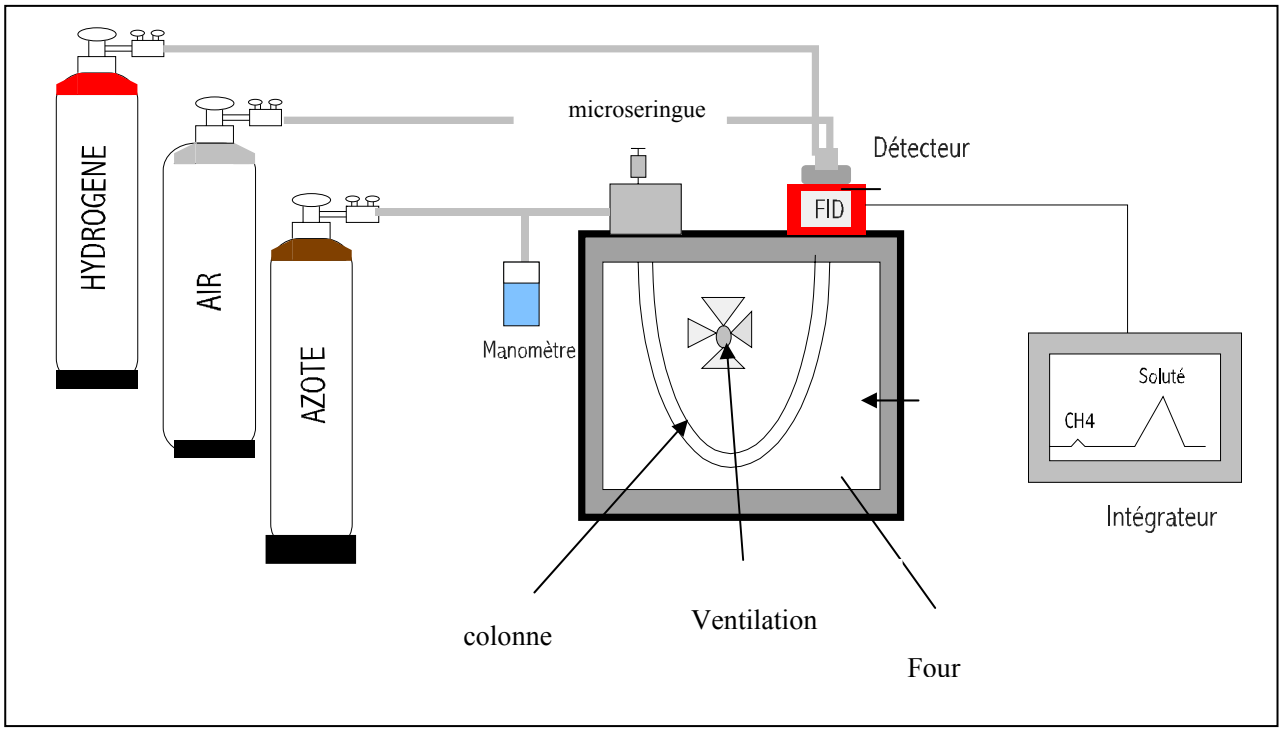


Figure **V**-I. Montage du chromatographe en phase gazeuse.

II-2. COLONNES

Les silices HDK-S13 et HDK-T30 se présentent sous forme pigmentaire, difficile à remplir une colonne de diamètre chromatographique de 2,17 mm. Pour obtenir une silice divisée non friable , l'échantillon est placé dans une pastilleuse(Φ 12 mm) et comprimé dans un vérin hydraulique (100MPa) durant quelques minutes ; les pastilles, ainsi préparées, sont broyées dans un mortier puis tamisées et la fraction retenue est comprise entre 80 et 400 µm.

Les silices : Merck S60 et Sphérosil XOB075 sont des produits commerciaux prêts directement à l'emploi sans aucune modification morphologique.

La diatomite étant un solide très friable et sous forme pigmentaire ne peut être utilisée directement dans une colonne de 1/8" car elle provoque un colmatage rapide de la colonne et la perte de charge, dans ce cas, est très importante. Pour une bonne diffusion de la solution gazeuse, nous avons utilisé des colonnes de 7 à 10 cm de longueur avec un diamètre intérieur de 4,4 mm muni d'un filtre à l'extrémité de la colonne, côté détecteur.

Afin de rester dans les conditions linéaires de la chromatographie gazeuse, nous avons injecté des quantités les plus faibles, quelles que soient les sondes. En pratique, on prélève moins de 1 µl de vapeur de soluté avec une microseringue de type Hamilton dont on manoeuvre le piston plusieurs fois avant injection. La détermination du volume mort de la colonne a été effectuée par injection simultanée du méthane.

Par ce procédé, il est possible d'injecter des quantités de soluté voisines de quelques nanogrammes et de travailler au maximum de sensibilité du détecteur à ionisation de flamme. Dans ces conditions de dilution infinie, les molécules sont suffisamment éloignées les unes des autres, donc, les interactions entre molécules sondes à la surface du solide étudié peuvent être considérées comme négligeables.

II-3. Conditionnement des colonnes

Le conditionnement d'une colonne est une opération déterminante pour l'obtention de résultats cohérents. Il convient donc d'y attacher une attention particulière.

Cette opération consiste à nettoyer la surface du solide par chauffage et sous courant de gaz vecteur durant 24 heures. Dans ces conditions, le chauffage apporte l'énergie nécessaire à la désorption des substances polluantes sur la surface du solide.

Dans notre cas, pour libérer au maximum les sites d'adsorption les plus énergétiques des échantillons de silice, nous avons conditionné nos colonnes à une température de 150°C, balayées par un faible débit d'azote.

II-4. Choix des conditions expérimentales

Avant de commencer les mesures, il est impératif d'optimiser les conditions opératoires. Les paramètres expérimentaux sont généralement:

- la température de travail
- le débit du gaz vecteur

IL FAUT EGALEMENT DETERMINER A QUELLE PRESSION DU GAZ VECTEUR ON OBTIENT LE DEBIT CHOISI.

II-4.1.Etalonnage pression débit.

Généralement, les chromatographes ne sont pas équipés de débimètres permettant d'accéder au débit en lecture directe, mais plutôt de manomètres donnant la différence de pression du gaz vecteur (perte de charge ΔP) entre l'entrée et la sortie de la colonne. Le débit correspondant à une perte de charge donnée est mesuré à l'aide d'un débimètre à bulles de savon monté en sortie de la colonne. Ainsi, à chaque pression, nous déterminons le débit correspondant. En conséquence, l'étalonnage consiste tout simplement à déterminer la droite de régression liant ΔP au débit: (Figure **V**-2).

$$\text{Débit} = a.\ \Delta P + b \qquad [\mathbf{V}\text{-}1]$$

A ce stade, il convient de noter soigneusement les renseignements suivants:

- température ambiante (T° d'étalonnage)
- pression atmosphérique (P d'étalonnage)
- pression de vapeur saturante de l'eau à la température d'étalonnage.

Ces données vont nous permettre d'effectuer les calculs de correction du débit.

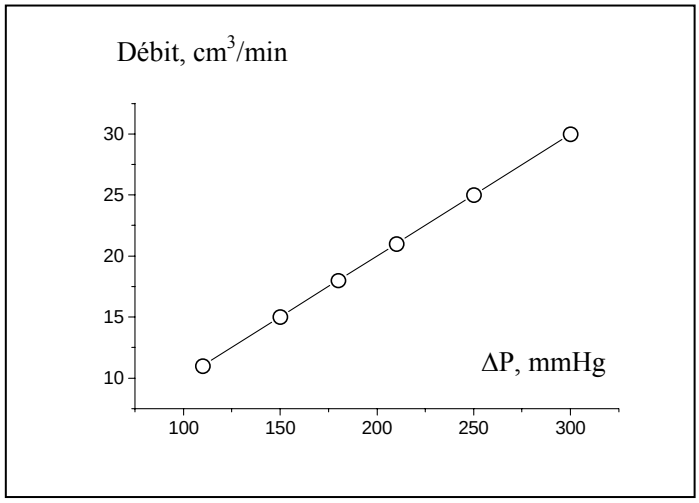


Figure **V**-2 Courbe d'étalonnage Débit en fonction de la perte de charge de la colonne

II-4.2. Choix du débit - Courbe de Van Deemter

Le choix du débit se fait à l'aide de la courbe de Van Deemter dont l'extremum donne le débit correspondant à l'efficacité optimale de la colonne, c'est à dire au nombre maximum de plateaux théoriques de celle-ci.

Le nombre de plateaux théoriques N est donné par la relation suivante:

$$N = 16.\left[\frac{t_r}{d}\right]^2 \qquad [\mathbf{V}\text{-}2]$$

Avec:

- t: temps de rétention de la sonde injectée exprimé en min.
- d: largeur à mi-hauteur du pic éluée en cm.

L'obtention de la courbe de Van Deemter (1) se fait de façon analogue à l'étalonnage pression - débit.

Dans ce cas, au lieu de mesurer des débits à différentes pertes de charges, nous effectuons des mesures de temps de rétention et de largeur à mi-hauteur des pics d'un alcane choisi. Puis, Nous traçons alors le graphe représentant le nombre de plateaux théoriques en fonction de la perte de charge ΔP. A titre d'exemple, nous donnons la courbe de Van

Deemter pour une colonne de 30cm de longueur et 1/8 ème de pouce (2,3 mm) de diamètre garnie de silice S13 (figure **V**-3)

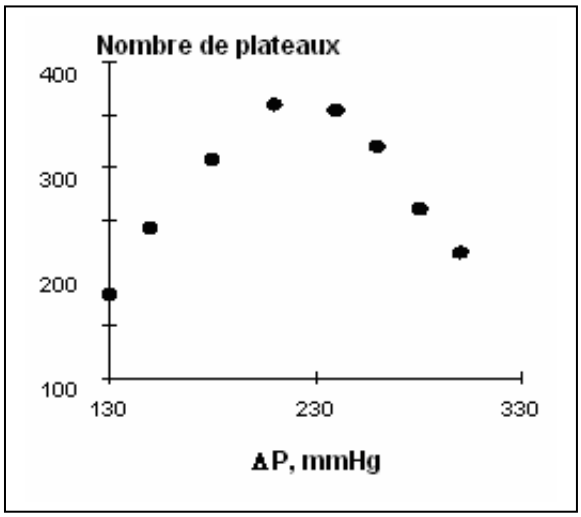


Figure **V**-3. Courbe de Van Deemter

Dans la pratique, pour obtenir une telle courbe, on injecte la même quantité de sonde pour chaque point mesuré.

Afin d'obtenir une largeur à mi-hauteur significative, nous avons employé une sonde d'alcane ayant un temps de rétention suffisamment élevé.

Les débits optimums obtenus au maximum de la courbe de Van Deemter pour l'ensemble de nos échantillons sont compris entre 20 et 30 cm^3/min.

II-4.3 Choix de la température de travail.

En ce qui concerne la température de travail, il n'y a aucune recommandation générale, sinon qu'elle doit être inférieure ou égale à la température de conditionnement. Elle est généralement spécifique au solide et au type d'information que l'on veut en tirer.

II-4.4. Corrections du débit.

Les opérations précédentes une fois effectuées, on passe aux corrections du débit mesuré D_m à l'aide de l'équation suivante:

$$D_C = D_m\left[1-\frac{P_{H2O}}{P_o}\right].\frac{T_{col}}{T_{amb}}.\frac{\eta_{He}(T_{col})}{\eta_{He}(T_{amb})} \qquad [V\text{-}3]$$

Dans la pratique, pour calculer le débit corrigé D_c, il faut avoir relevé

- T_{amb}: température ambiante au moment de l'étalonnage,
- T_{col}: température du travail,
- P_O: pression atmosphérique lors de l'étalonnage,
- P_{H2O}: pression de vapeur saturante à Tamb,
- η_{He}(Tamb) : viscosité du gaz vecteur à la température ambiante,
- η_{He}(Tcol): viscosité du gaz vecteur à la température du travail.

Il est également évident qu'un changement éventuel de température du travail entraîne un nouveau calcul de correction du débit, mais en général on s'en tient à la température du travail choisie.

La seconde est une correction journalière car dépendante des conditions atmosphériques au jour de la mesure. Celle-ci consiste à calculer j, le coefficient de James et Martin qui tient compte de la compressibilité des gaz (2).

Le débit D dont on tiendra compte pour le calcul des volumes de rétention est donné par l'équation :

$$D = j.Dc \qquad [\mathbf{V}\text{-}4]$$

II-4.5 . Choix des sondes moléculaires

Il est évident que les sondes moléculaires jouent un rôle important dans l'exploration des propriétés superficielles des solides. En effet, les informations qu'on souhaite recueillir sur la surface du solide sont dépendantes des caractéristiques types de la sonde. Les caractéristiques des sondes sont généralement: la topologie, la fonctionnalité, la polarisabilité, le moment dipolaire, le caractère acido-basique, ect,..

II-4-6 Précision des mesures

Les précisions sur les différentes grandeurs expérimentales nécessaires à la détermination des grandeurs de rétention sont résumées ci-dessous:

- 0,01 min pour le temps de rétention,
- 0,2 °C pour la température du four du chromatographe,
- 30 Pa pour la pression atmosphérique,
- 20 Pa pour la variation de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne.

Il en résulte que les volumes nets de rétention sont connus avec une précision supérieure ou égale à 0,5 %.

III- Paramètres thermodynamiques d'adsorption des N-ALCANES

III- III-1. Enthalpie libre des alcanes normaux

En utilisant des alcanes normaux allant de l'hexane au nonane on a pu, à partir des volumes de rétention nets obtenus par chromatographie inverse et en prenant comme état de référence de la surface celui de De Boer, calculer l'énergie libre d'adsorption des sondes à taux de recouvrement nul. Les figures **V**-4, **V**-5, **V**-6 ,**V**-7 et **V**-8 relatives respectivement aux silices : HDK S13 , HDK T30, diatomite, XOB075 et S60 montrent que, quelle que soit la température, -ΔGa° augmente proportionnellement au nombre d'atomes de carbone de la sonde.

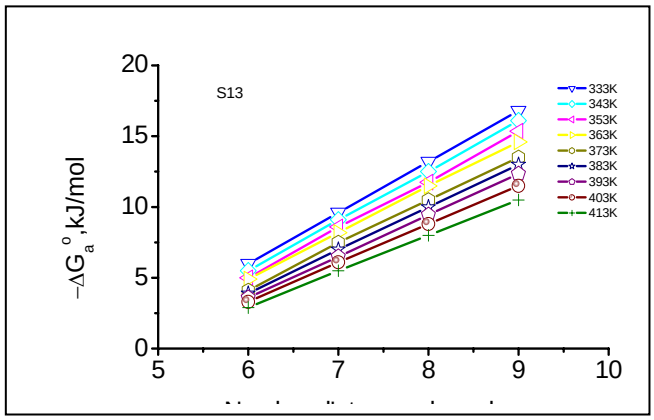


Figure **V**-4. Evolution de l'énergie libre d'adsorption des alcanes sur la silice HDK S13 en fonction du nombre d'atomes de carbone de la sonde alcane.

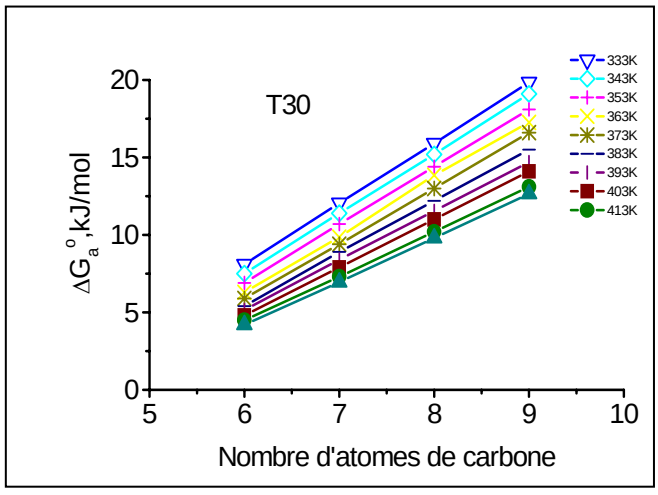


Figure **V**-5. Evolution de l'énergie libre d'adsorption des alcanes sur la silice HDK T30 en fonction du nombre d'atomes de carbone de la sonde alcane.

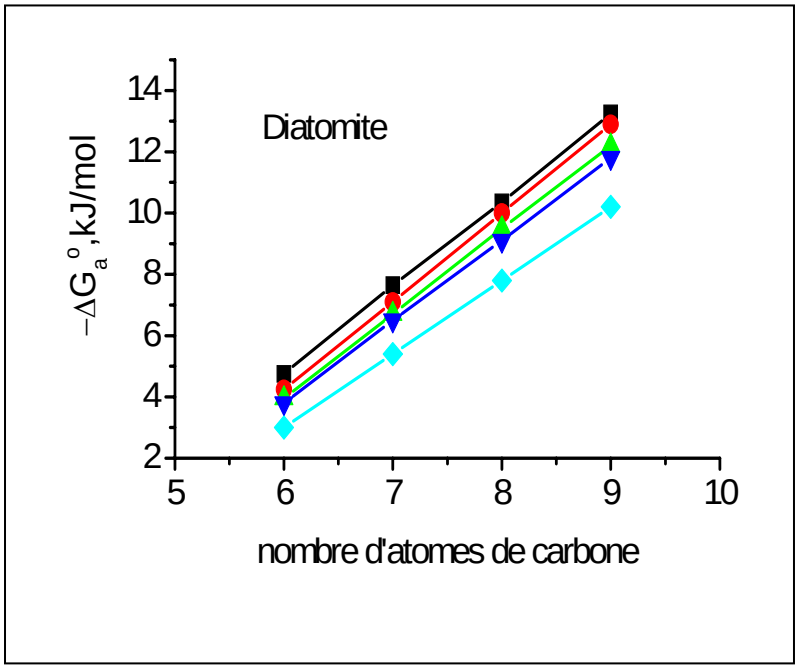


Figure **V**-6. Evolution de l'énergie libre d'adsorption des alcanes sur la silice Diatomite en fonction du nombre d'atomes de carbone de la sonde alcane.

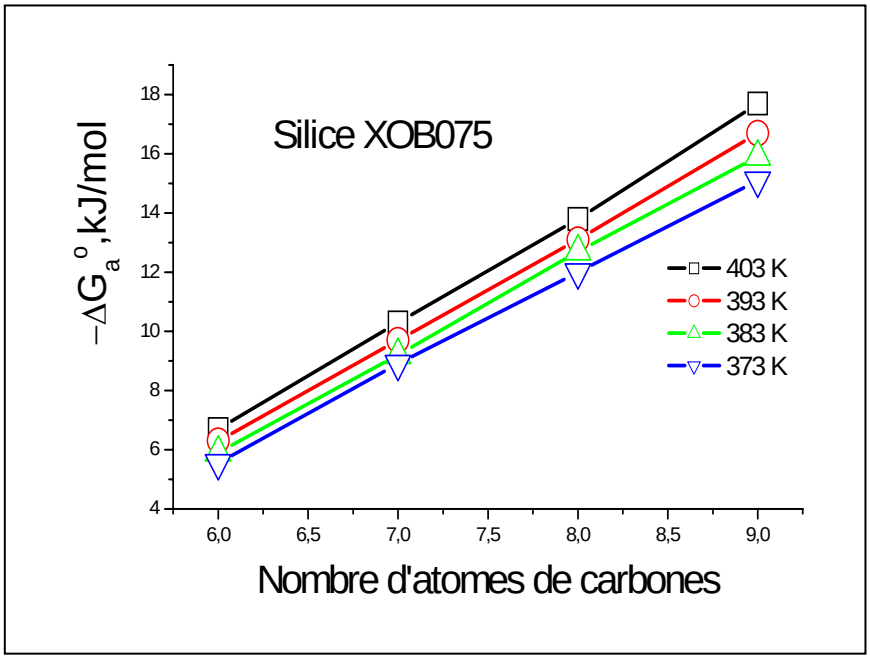


Figure **V**-7. Evolution de l'énergie libre d'adsorption des alcanes sur la silice XOB075 en fonction du nombre d'atomes de carbone de la sonde alcane.

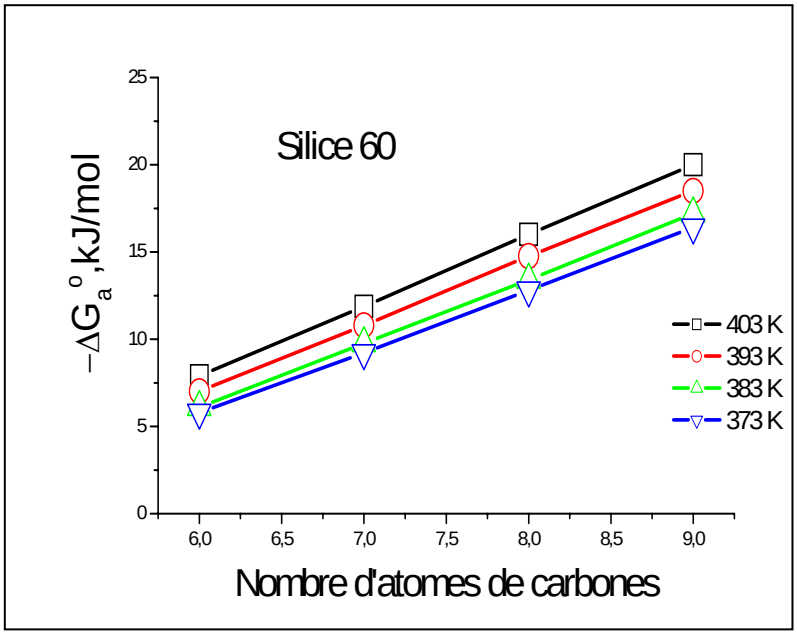


Figure **V**-8. Evolution de l'énergie libre d'adsorption des alcanes sur la silice 60 en fonction du nombre d'atomes de carbone de la sonde alcane.

III-2. Comparaison des énergies libres d'adsorption des n-alcanes sur les silices

La figure **V**-9 rassemble l'enthalpie libre d'adsorption des silices en fonction du nombre d'atomes de carbone des sondes alcanes utilisées à 373 K. Nous remarquons pour un même nombre d'atomes constituant la chaîne carbonée de la sonde alcane, l'enthalpie d'adsorption des silices de précipitation est supérieure à celles de combustion et de la silice naturelle. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les silices de précipitation étant riches en groupements silanols, leur énergie libre de surface est plus élevée. A l'infiniment dilué, les sondes alcanes sont bien évidemment attirées par les sites de haute énergie constitués de groupements silanols ou de micropores (3-6).

La faible enthalpie libre d'adsorption de la diatomite s'interprète par la macroporosité de sa surface texturale (plus de 500 nm) et le nombre réduit en groupement silanols superficiel (7,8).

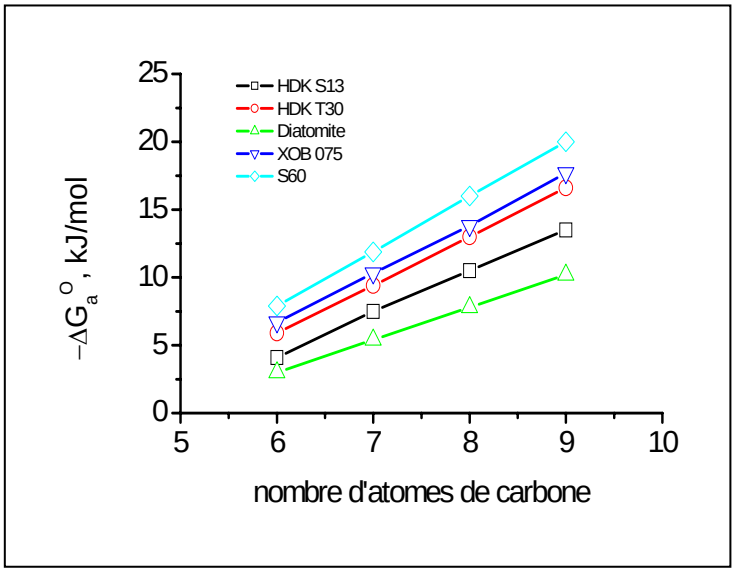


Figure **V**-9. Evolution de l'énergie libre d'adsorption des n-alcanes en fonction du nombre d'atomes de carbones de la sonde sur les silices

IV-

V- III-3 Enthalpie d'adsorption à taux de recouvrement nul des n-alcanes

Les figures **V**-10 à **V**-14, permettent pour les mêmes échantillons, de suivre l'évolution du volume de rétention net avec la température. La pente des droites expérimentales ainsi obtenues permet, par application de la relation [**III**-48] d'accéder aux enthalpies d'adsorption à taux de recouvrement nul (ΔHa). Les chaleurs différentielles d'adsorption pour les 4 sondes alcanes sont rassemblées dans le tableau **V**-1.

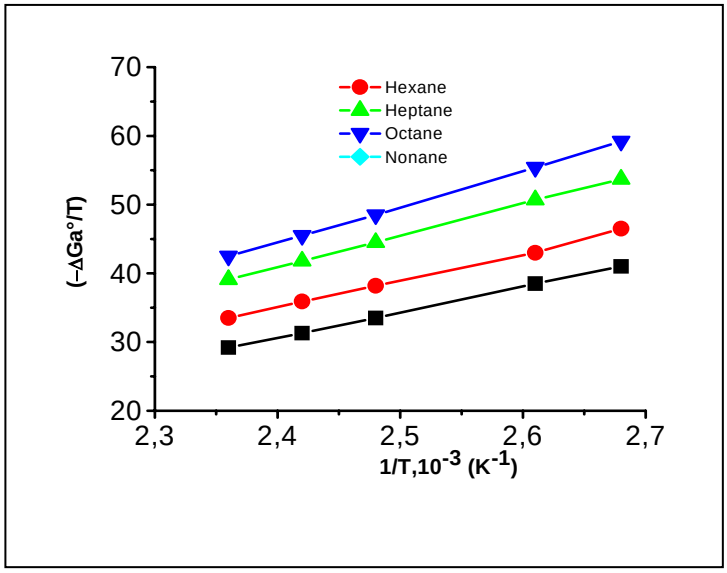


Figure **V**-10 : Diagramme de rétention ΔGa°/T en fonction de 1/T silice S13

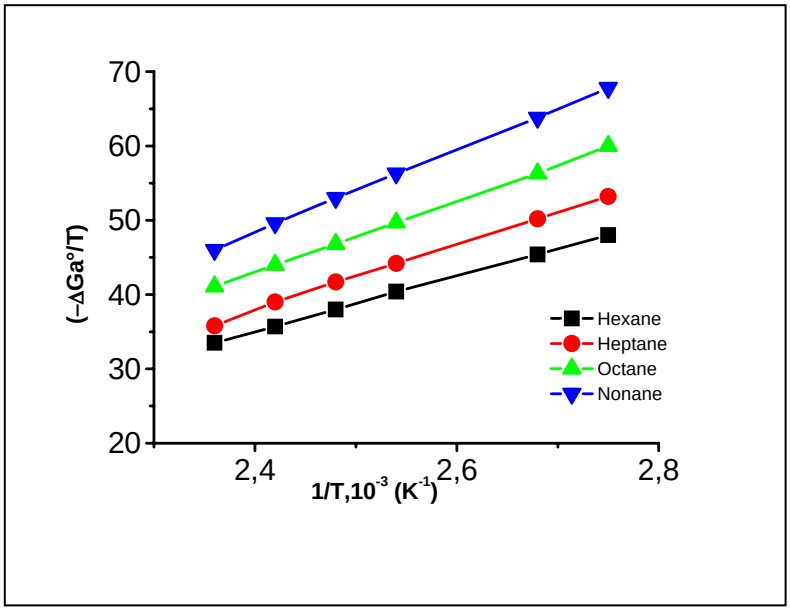


Figure **V**-11 Diagramme de rétention ΔGa°/T en fonction de 1/T silice T30

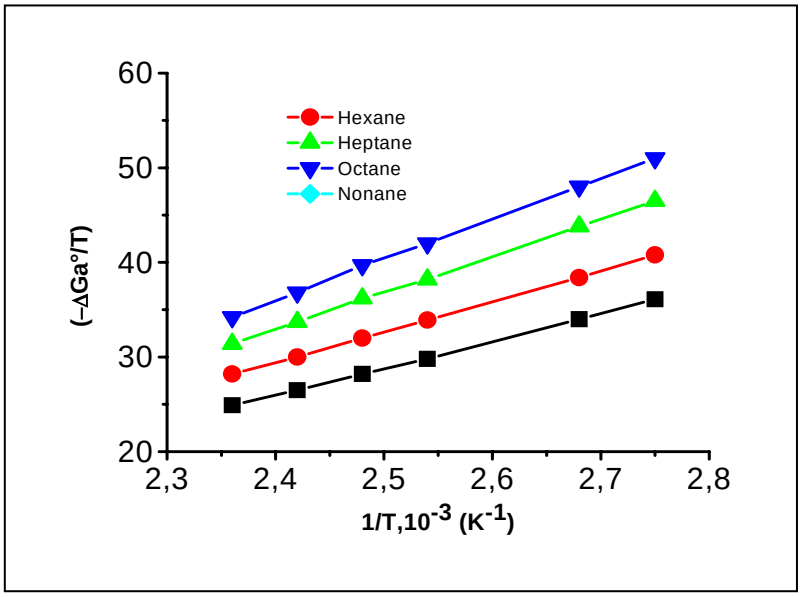


Figure **V**-12. Diagramme de rétention ΔGa°/T en fonction de 1/T silice diatomite.

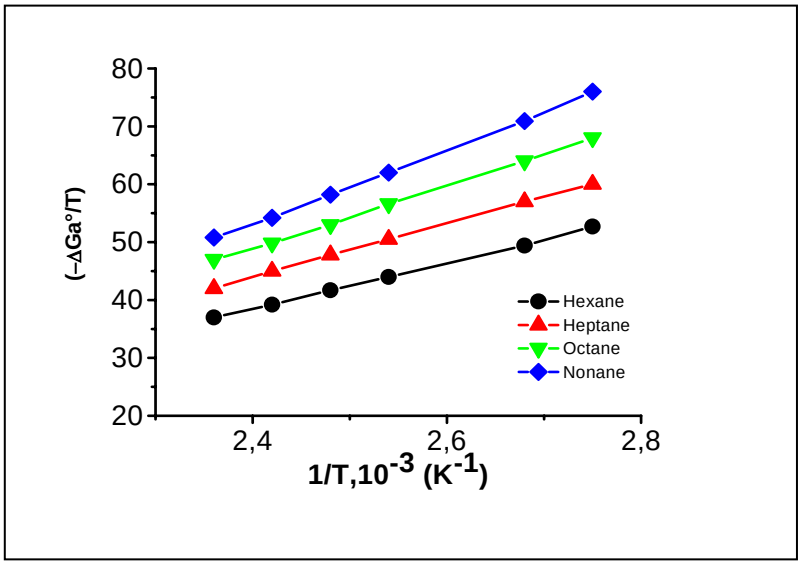


Figure **V**-13. Diagramme de rétention ΔGa°/T en fonction de 1/T silice XOB075

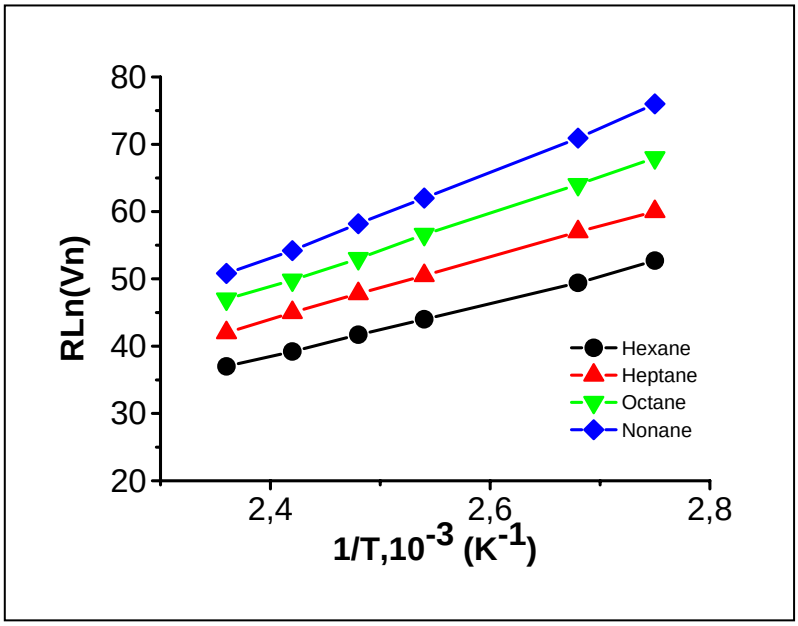


Figure **V**-14 Diagramme de rétention ΔGa°/T en fonction de 1/T silice 60

Tableau **V**- 1

Chaleurs différentielles d'adsorption à taux de recouvrement nul des sondes alcanes

Sondes alcanes	ΔHa , kJ/mol				
	Silice HDK-S13	Silice HDK-T30	Diatomite naturelle	Silice XOB075	Silice S60
Hexane	32	37	28	40	46,5
Heptane	36	42	33,2	46	54,2
Octane	40	48	38	54,5	63,0
Nonane	44	54	43,2	64,5	78,7

Nous remarquons pour l'ensemble des silices utilisées, plus la molécule d'alcane est longue plus ΔHa est élevée. En effet, pour deux alcanes successifs, chaque groupement méthylène supplémentaire à la chaîne carbonée par rapport à l'alcane précédent contribue également à l'adsorption.

D'autre part, les enthalpies d'adsorption varient en fonction de la nature de la silice. Plus la surface de la silice est hétérogène et ayant une grande activité superficielle plus la chaleur d'adsorption est élevée. La silice 60 caractérisée par une surface chimique et géométrique hétérogène est caractérisée par des enthalpies d'adsorption les plus élevées vis-à-vis des alcanes.

Pour illustrer davantage ce phénomène, nous avons tracé sur la figure **V**-15 l'enthalpie d'adsorption à taux de recouvrement nul des différentes silices en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les sondes alcanes linéaires. Cette figure montre que les enthalpies d'adsorption peuvent également être utilisées pour comparer les silices entre elles. Il apparaît clairement que les silices de précipitation, en particulier la silice S60 de la société Merck,sont caractérisées par des enthalpies d'adsorption plus importantes que les silices de combustion et de la silice naturelle .

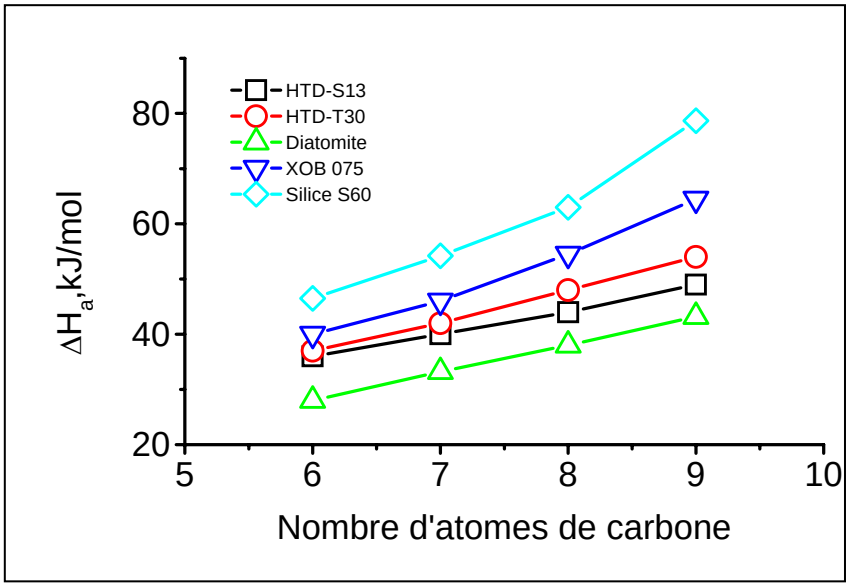


Figure **V**-15. Evolution ΔHa des silices en fonction du nombre d'atomes de carbone.

III-4. Entropies d'adsorption des n-alcanes.

L'évolution des entropies d'adsorption sur les silices, déterminées expérimentalement dans les conditions de dilution infinie, en fonction du nombre d'atomes de carbone des alcanes linéaires comme sondes est rapportée sur la figure **V**-16.

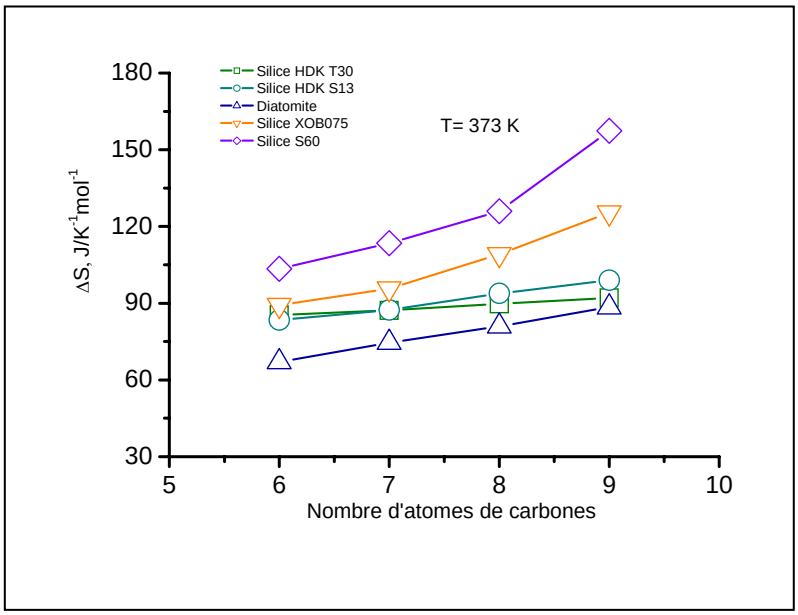


Figure **V**-16. Evolution des entropies d'adsorption des n-alcanes en fonction du nombre d'atomes de carbone sur les différentes silices utilisées.

Nous constatons que l'entropie d'adsorption croît avec l'augmentation de la chaîne carbonée. En effet, chaque groupement méthylène supplémentaire à la chaîne carbonée contribue à l'augmentation du désordre moléculaire au niveau de la surface.

D'autre part, à l'instar des enthalpies et des enthalpies d'adsorption, les entropies d'adsorption des silices de précipitation sont plus importantes que les silices de combustion et la silice naturelle. Cela, ne peut être expliqué que par la forte réactivité superficielle de ce type de silice (9).

IV- Energie de surface

IV-1. COMPOSANTES DISPERSIVES DE L'ENERGIE LIBRE DE SURFACE

Il a été constaté que pour toutes les silices $\Delta Ha°$ et $\Delta Ga°$ évoluent proportionnellement. Selon Dorris et al (10) un tel comportement est caractéristique d'une adsorption non spécifique. Dans ces conditions l'équation [**III**-51] peut être utilisée pour calculer la composante dispersive de l'énergie de surface.

Pour déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface des silices utilisées, nous avons utilisé 04 sondes alcanes (hexane, heptane, octane et le nonane ayant respectivement 6,7,8 et 9 atomes de carbone). Les pics chromatographiques obtenus sont symétriques indépendants de la quantité de sonde injectée, ce qui signifie l'obtention de l'équilibre et l'obéissance à la loi de Henry.

La pente des droites des figures **V**-4 à **V**-8 correspond à l'énergie d'adsorption du groupement méthylène peut servir à évaluer les composante dispersive de l'énergie de surface des silices γ_s^d.

Les valeurs correspondantes sont rapportées pour tous les échantillons à différentes températures sur la figure **V-**17. Les relations linéaires obtenues entre γ_s^d et la température, en accord avec des observations analogues effectuées sur d'autre composés (11-15), permettant d'extrapoler les valeurs de cette composante dispersive aux températures ordinaires. Les valeurs correspondantes à 20°C ainsi que les paramètres de l'équation liants γ_s^d et la température, déterminés par régression linéaire, sont rapportés dans le tableau **V**-2. Comme la laissaient prévoir les études précédentes la valeur de γ_s^d, pour les silices de précipitation S60 et la sphérosil XOB075 sont supérieures à celles obtenues pour les deux silices de combustion et la silice naturelle (diatomie). Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles calculées par d'autres auteurs (16,17).

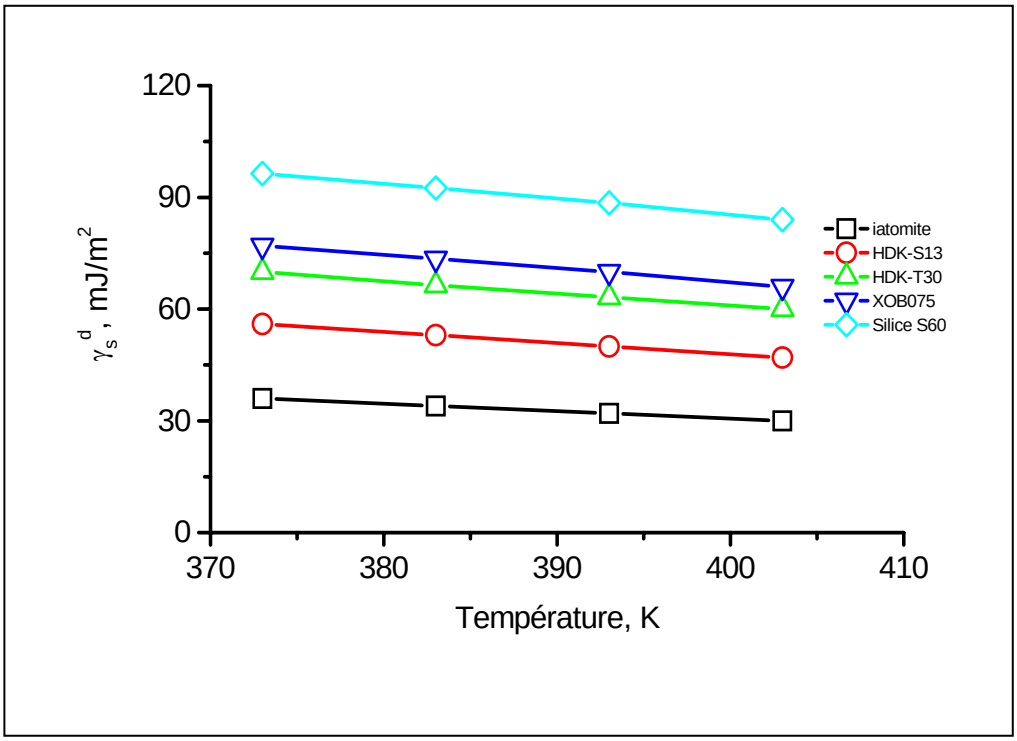


Figure **V**-17. Evolution de la composante dispersive de l'énergie libre de surface des différentes silices utilisées.

Tableau **V**-2
Relation entre γ_s^d et la température pour les différents échantillons.

Silice	Equation de la droite	Coefficient corrélation	γ_s^d (mJ/m^2), 20°C
Diatomite	-0,20T + 110, 60	99, 98	55
HDK-S13	-0,30T+ 167, 81	99,99	72,2
HDK-T30	-0,33T + 193,7	99,95	83
XOB075	-0,36T + 213,24	99,94	106
Silice S60	-0,40 T + 250,2	99,94	125

VI- IV-2. Composante spécifique de l'énergie libre de surface de la silice

En plus de l'interaction dispersive, les molécules non saturées et polaires sont capables d'échanger des interactions d'orientation, d'induction, de liaisons hydrogène, etc,… Pour des raisons de convenance, nous utiliserons l'expression « interaction

spécifique » pour représenter l'effet de la totalité des interactions intermoléculaires à l'exception de l'interaction dispersive. L'approche la plus récente pour décrire ces interactions a été proposée par Fowkes (18) qui les assimiles à des interactions acide –base. Nous avons expérimenté dans cette étude le modèle de Papirer & St-Flour basé sur la pression de vapeur saturante des sondes polaires et apolaires (19,20).

Les figures **V**-18 à **V**-22, donnent la variation d'enthalpie libre d'adsorption en fonction du Log(Po) des molécules sondes alcanes et des sondes polaires CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, éther,, acétone, THF et toluène.

Les valeurs estimées à l'égard de la référence des n-alcanes sont représentées sur les histogrammes des figures **V**-23.

Nous pouvons constater que :

Toutes les sondes moléculaires polaires sont situées au-dessus de la droite de référence des n-alcanes traduisant ainsi une forte interaction spécifique avec la surface des silices.

L'évolution générale de la composante polaire est pratiquement identique à ce que nous venons de présenter avec les sondes apolaires. En effet, on observe qu'à une température donnée les composantes spécifiques des silices de précipitation sont systématiquement supérieures à celles des silices de combustion et de la silice naturelle. Cet écart peut résulter de la différence existant entre la concentration en silanols de surface de ces 5 types de silices.

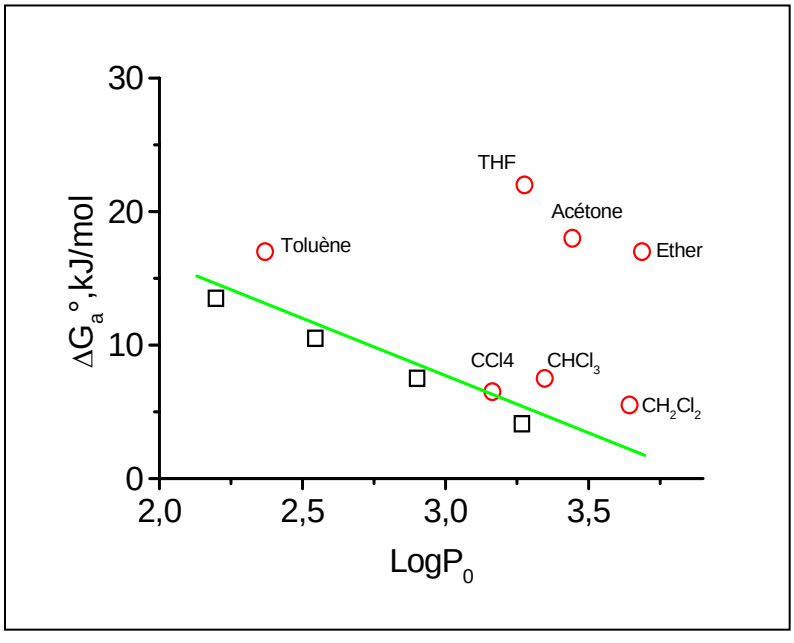


Figure **V**-18. Evolution de l'énergie libre d'adsorption en fonction de la tension de vapeur saturante des sondes sur la silice S13.

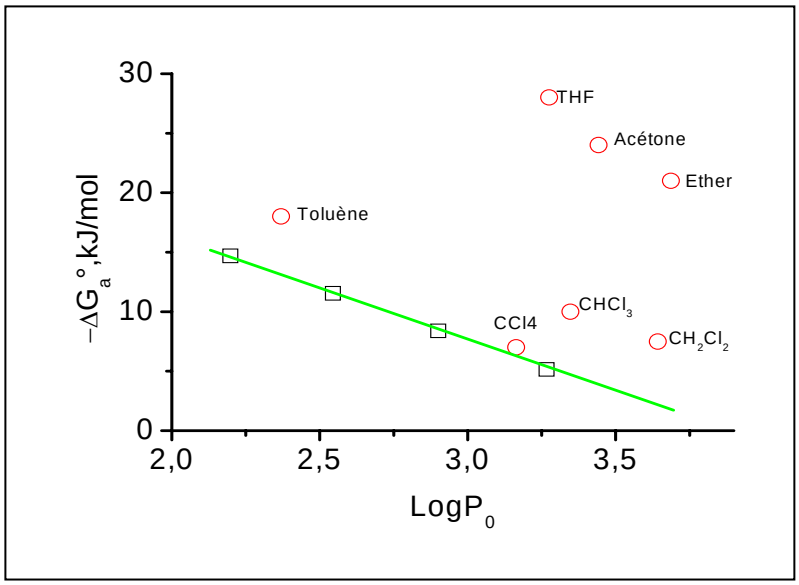


Figure **V**-19. Evolution de l'énergie libre d'adsorption en fonction de la tension de vapeur saturante des sondes sur la silice HDK-T30.

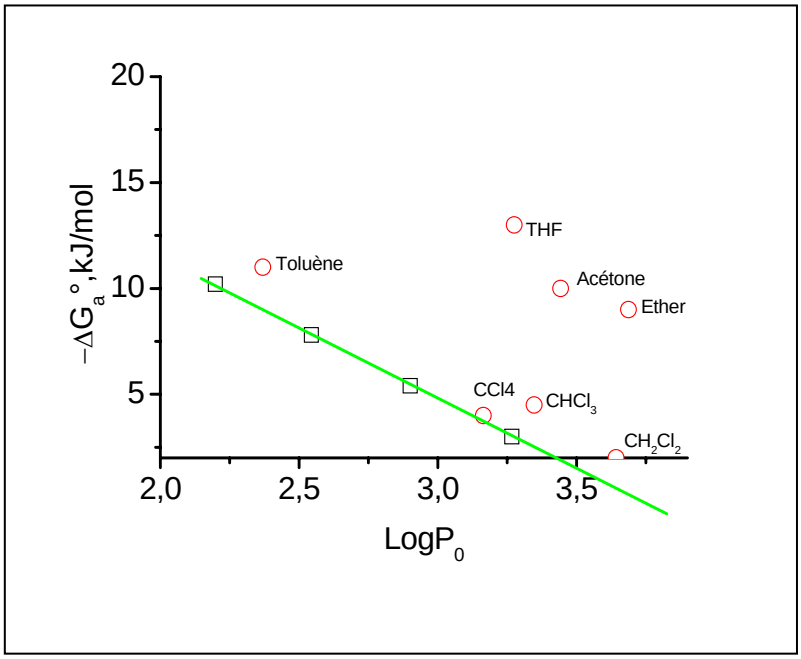


Figure **V**-20. Evolution de l'énergie libre d'adsorption en fonction de la tension de vapeur saturante des sondes sur la diatomite.

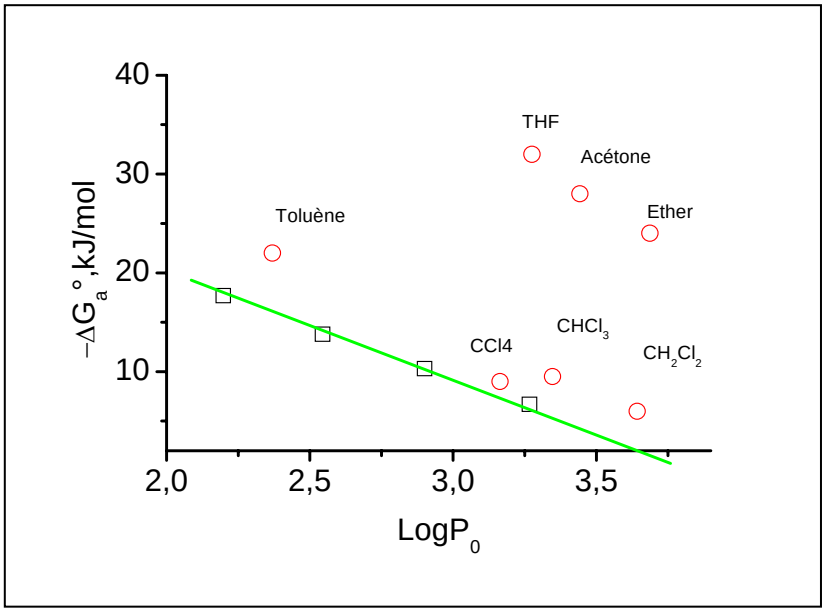


Figure **V**-21. Evolution de l'énergie libre d'adsorption en fonction de la tension de vapeur saturante des sondes sur la silice sphérosil XOB075.

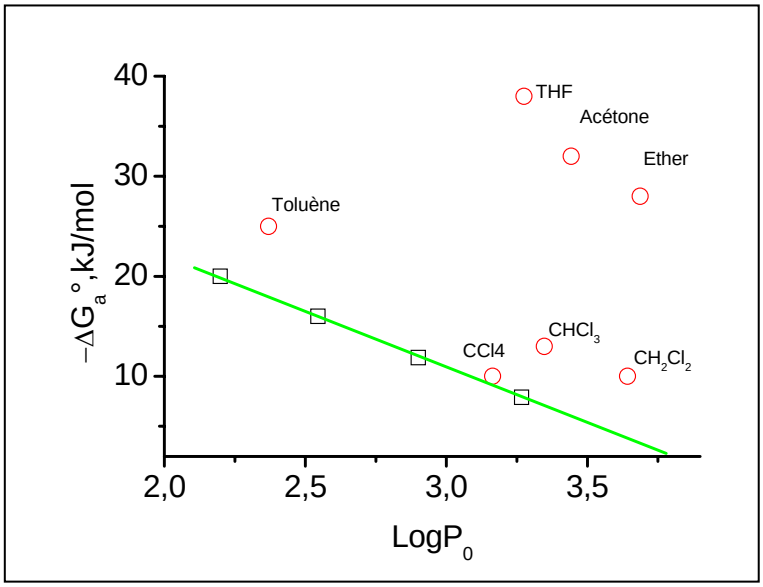


Figure **V**-22.. Evolution de l'énergie libre d'adsorption en fonction de la tension de vapeur saturante des sondes sur la silice S60.

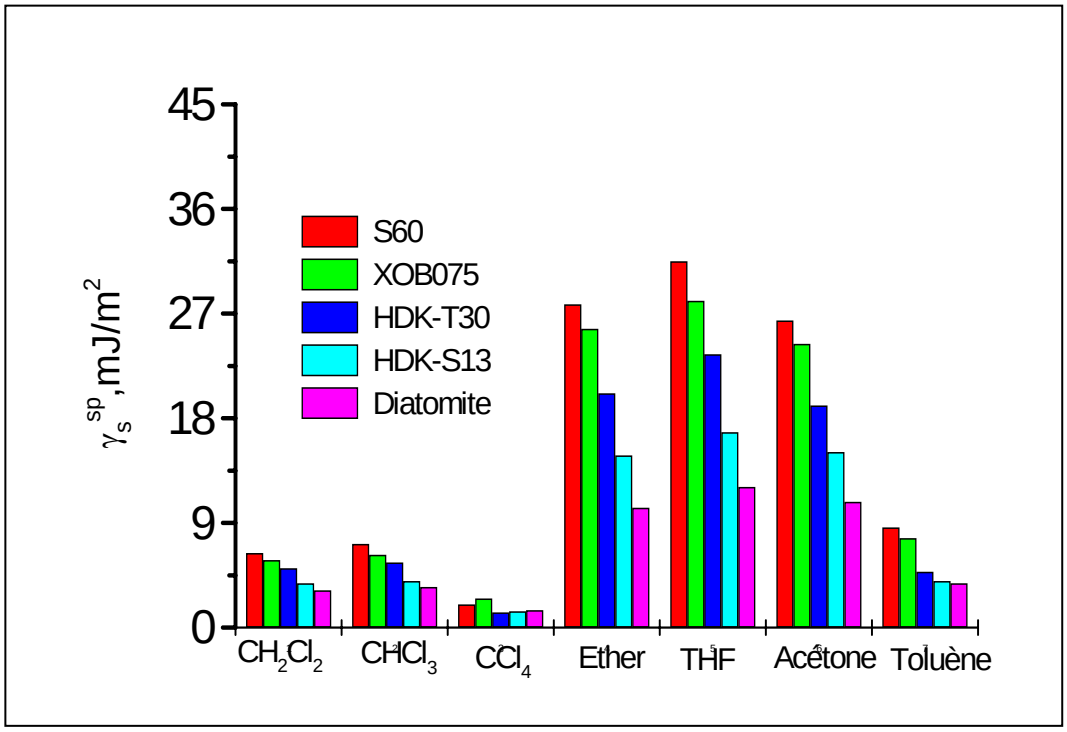


Figure **V**-23. Composantes spécifiques de l'énergie libre de surface des sondes polaires des silices utilisées

IV-3. CARACTERE ACIDO-BASIQUE DE LA SURFACE DES SILICES

Pour expliquer l'effet des solvants dans l'adsorption du PMMA sur les différentes silices (chapitre **VII**), nous avons étudié dans cette partie le caractère acido-basique des interactions surface –sonde. Les caractéristiques acido-basiques de différents solvants peuvent être représentées par les nombres donneur ND et accepteur NA d'électrons, paramètres semi-empiriques définis par Gutmann (21), prenant en compte les propriétés amphotères de la plus part des molécules. Le nombre donneur est exprimé en kcal/mol, alors que le nombre accepteur est sans dimension (car proportionnel au déplacement chimique de la raie du 31 P observée par RMN quand on mélange l'accepteur avec un un donneur de référence tel que la triéhyloxophosphine)

Nous avons utilisé dans nos calculs, les nombres accepteurs donnés par Riddle et Fowkes (22) pour enlever la contribution des interactions de Van De Waals (force de dispersion).

Avec l'approche de Gutmann, les liquides peuvent être amphotères, alors que celle de Drago l'interdit. Toutefois, les règles de Gutmann sont totalement empiriques. Cependant, ce concept développé pour les milieux liquides est difficilement transportable aux solides.

Afin d'obtenir une indication sur les propriétés acido-basique de surface, l'enthalpie d'adsorption ΔH_a^{sp} correspondant aux interactions spécifiques peut être déterminée en traçant ΔG_a^{sp} en fonction de la température T à l'intersection avec l'axe des ordonnées et en utilisant la relation suivante signalée dans le chapitre **III**.

$$\Delta G_a^{sp} = \Delta H_a^{sp} - T\Delta S_a^{sp} \qquad [\mathbf{V}\text{-}5]$$

La relation ci-dessous est basée sur l'approche de St Flour et Papirer (20)

$$-\Delta H_a^{sp} = K_A ND + K_D NA \qquad [\mathbf{V}\text{-}6]$$

Où ND et NA sont les nombres donneurs et accepteurs de différentes sondes et KA et KD sont respectivement les constantes d'acidité et de basicité de l'échantillon. Le tracé de $[-\frac{\Delta H_a^{sp}}{NA}]$ en fonction $\left[\frac{ND}{NA}\right]$ permet de déterminer ces constantes KA et KD.

IV-3-1. Détermination de l'enthalpie d'adsorption spécifique

La mesure de l'enthalpie libre d'adsorption spécifique ΔH_a^{sp} à différentes températures permet également de déterminer l'enthalpie d'adsorption spécifique grâce à la relation suivante :

$$\Delta H_a^{sp} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\Delta G_a^{sp}}{T}\right] = \frac{\partial(R.Ln(Vn)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \qquad [V\text{-}7]$$

La pente de la droite obtenue en traçant $-\frac{\Delta G_a^{sp}}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ représentée sur les figures **V**-24 à **V**-28 donnera la variation de l'enthalpie d'adsorption spécifique (ΔH_a^{sp}).

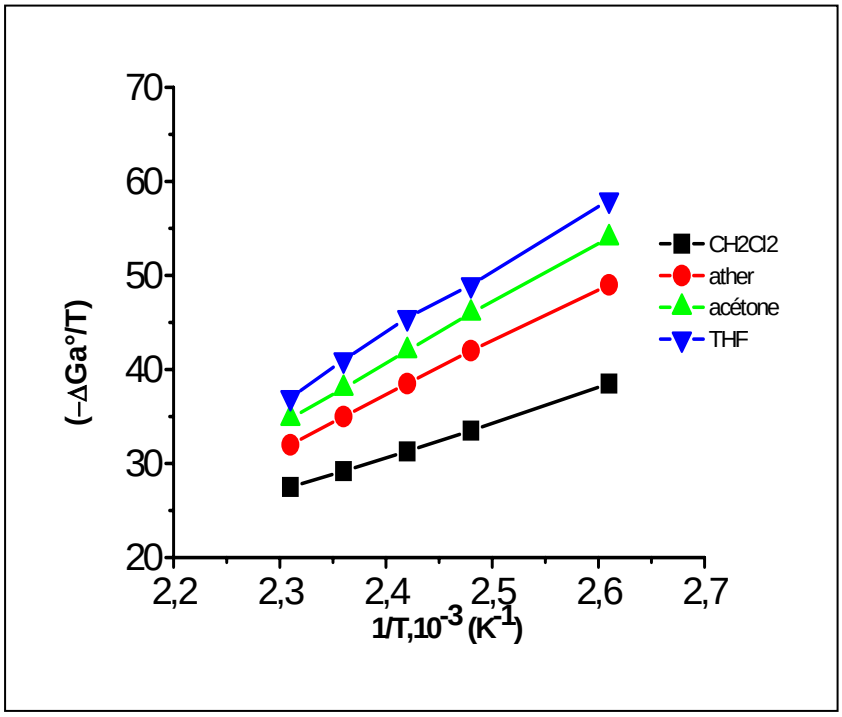


Figure **V**-24. Evolution $\left(-\frac{\Delta G_a^{sp}}{T}\right)$ des différentes molécules sondes polaires en fonction de l'inverse de la température pour la silice HDK-S13

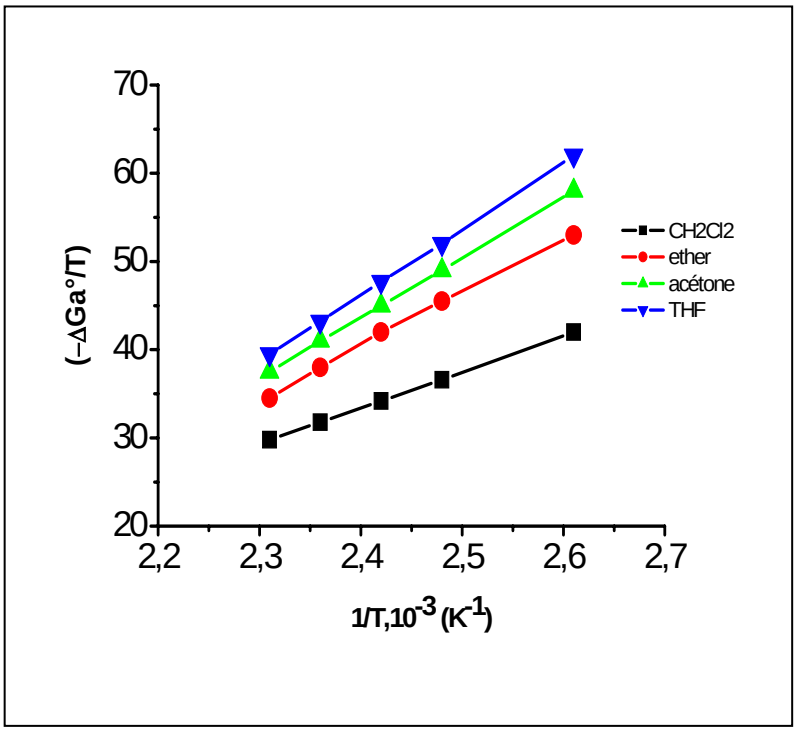


Figure **V**-25. Evolution $\left(-\frac{\Delta G_a^{sp}}{T}\right)$ des différentes molécules sondes polaires en fonction de l'inverse de la température pour la silice HDK-T30.

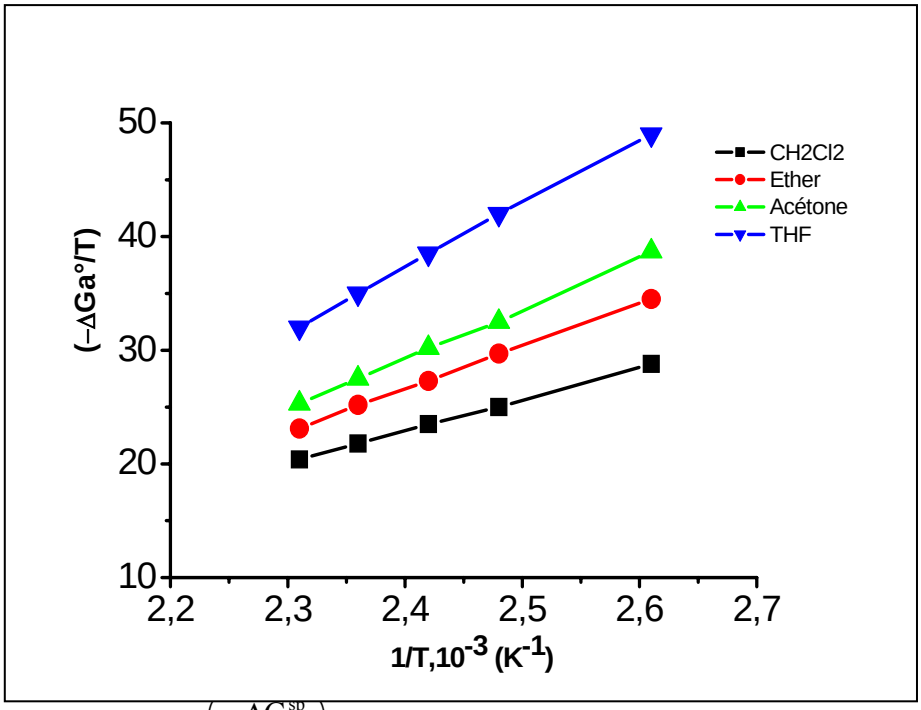


Figure **V**-26. Evolution $\left(-\frac{\Delta G_a^{sp}}{T}\right)$ des différentes molécules sondes polaires en fonction de l'inverse de la température pour la silice Diatomite.

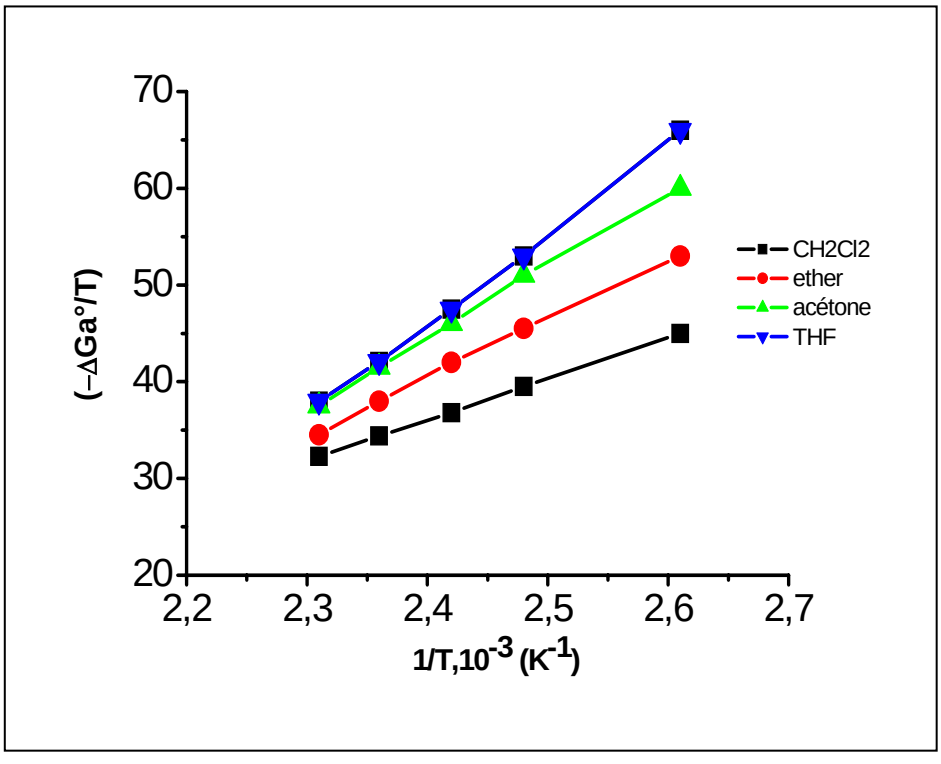


Figure **V**-27. Evolution $\left(-\frac{\Delta G_a^{sp}}{T}\right)$ des différentes molécules sondes polaires en fonction de l'inverse de la température pour la silice XOB075.

A partir des diagrammes de rétention des figures 19-23, nous avons déterminé les enthalpies d'adsorption des sondes polaires (ΔH_a^{sp}. Le tableau **V**-3 rassemble les valeurs des enthalpies des 04 sondes CH_2Cl, $CHCl_3$, Acétone et éther.

Tableau **V**-3

Chaleurs différentielles d'adsorption spécifiques à taux de recouvrement nul des sondes polaires

Sonde	(ΔH_a^{sp}, kJ/mol				
	Silice HDK-S13	Silice HDK-T30	Diatomite naturelle	Silice XOB075	Silice S60
CH_2Cl,	30.12	36.7	27	40,6	43,12
THF	61.2	69.50	50	76,07	93,65
Acetone	56.6	64.21	44,5	68.2	75,18
Ether	47.2	56.65	37	61.2	61,28

Connaissant les valeurs des enthalpies d'adsorption spécifique des silices, nous avons tracé sur les figures **V**-28 à **V**-32 $[\frac{\Delta H_a^{sp}}{NA}]$ en fonction $\left[\frac{ND}{NA}\right]$. Les pentes des droites obtenues nous ont permis d'accéder à la constante d'acidité KA de la surface et la constante de basicité KB. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau **V**-4.

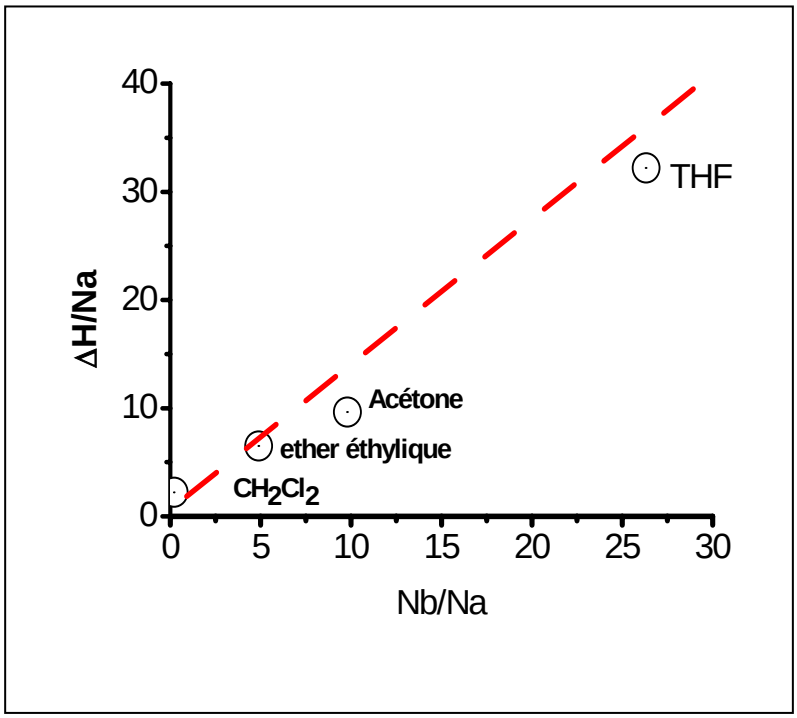


Figure **V**-28. Détermination des constantes acide-bases de la silice HDK-S13.

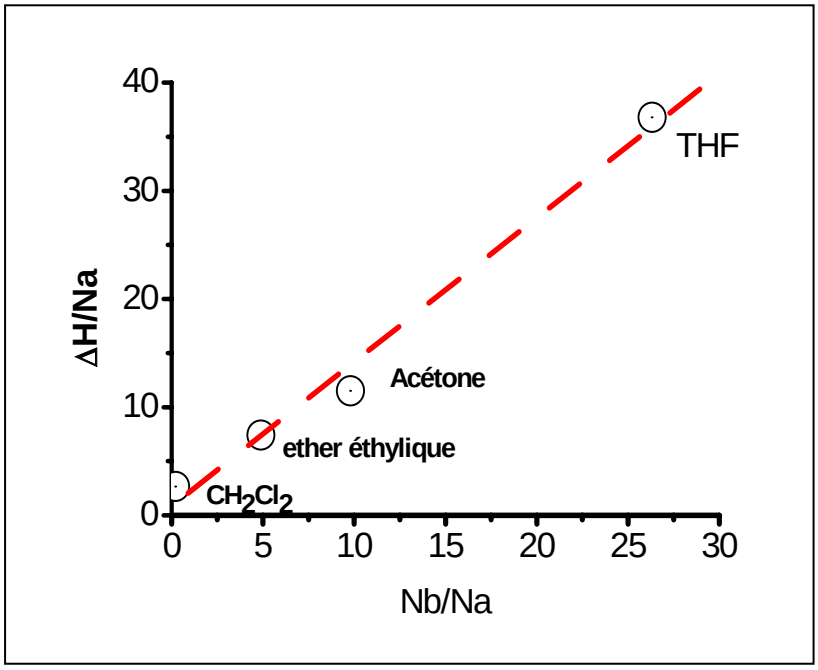


Figure **V**-29. Détermination des constants acides bases de la silice HDK-T30.

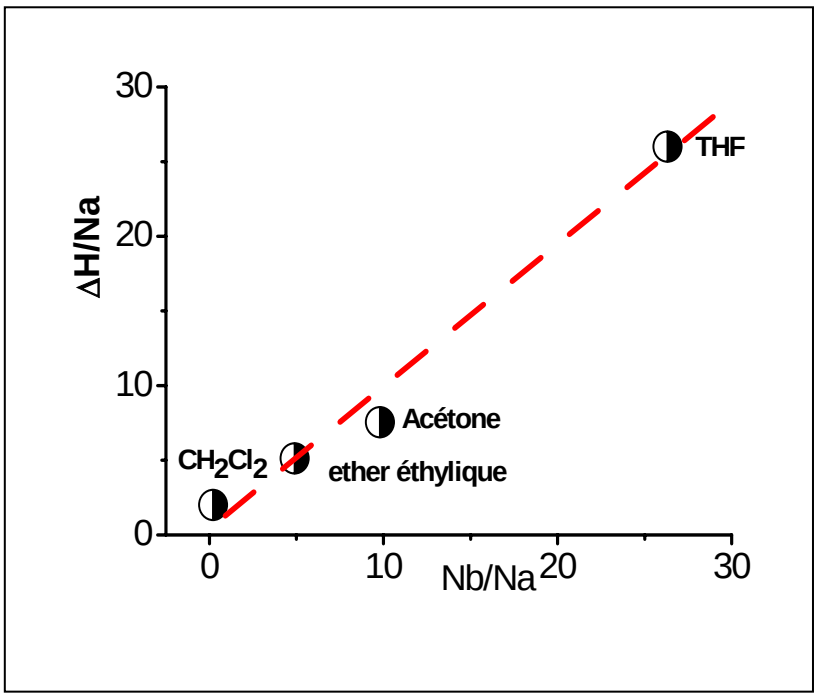


Figure **V**-30. Détermination des constantes acide-bases de la silice diatomite.

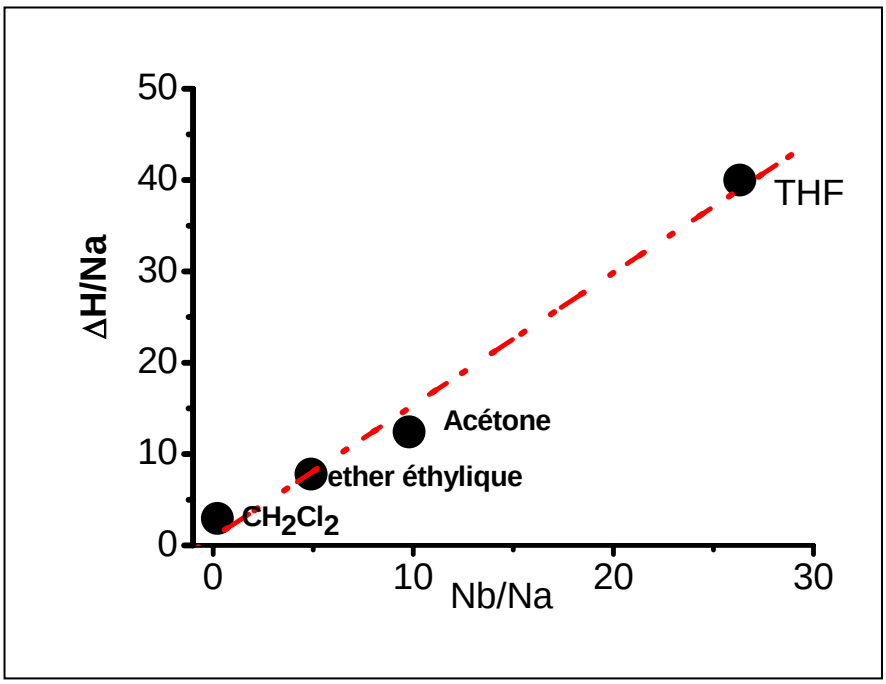


Figure **V**-31. Détermination des constantes acide-bases de la silice XOB075.

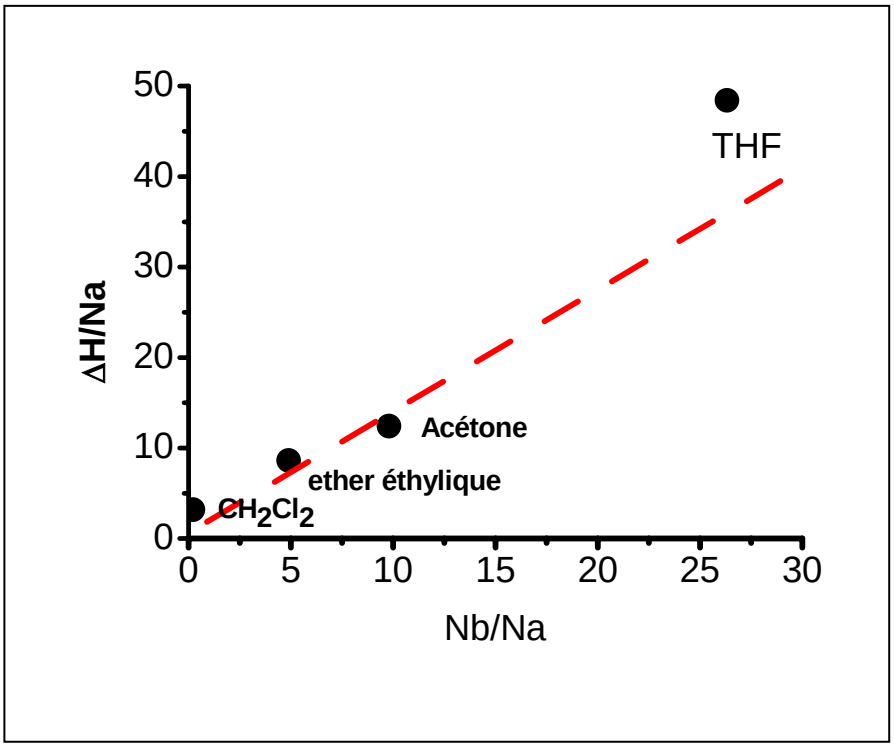


Figure **V**-32. Détermination des constantes acide-bases de la silice S60.

Tableau **V**-4

Valeurs des constantes acide- bases des silices utilisées

Silices	KA, kJ/mol	KB, kJ/mol
HDK-S13	1.40	0.805
HDK-T30	1.35	0.86
Diatomite	0,94	0,475
Sphérosil XOB075	1.55	0.85
Silice 60	1,78	0,18

La comparaison des différentes sondes à caractère acide-base au moyen unifiée des nombres donneur-accepteur permet, selon la méthode de Papirer et St Flour, de de déterminer le caractère acido-basique de la surface des silices utilisées.

L'analyse des résultats rassemblés dans le tableau **V**-4 conforte les résultats obtenus précédemment. En effet, la surface des silices de précipitation est plus acide que celles des silices de combustion et de la diatomite. Cela peut être expliqué uniquement par la densité des groupements silanols superficiels.

Pour corroborer ce résultat, nous avons porté sur la figure **V**-33 l'évolution de la constante KA d'acidité en fonction du nombre de OH/nm^2 qui caractérise chaque silice. Nous remarquons clairement que la constante d'acidité est étroitement liée à la densité des groupements silanol superficiels.

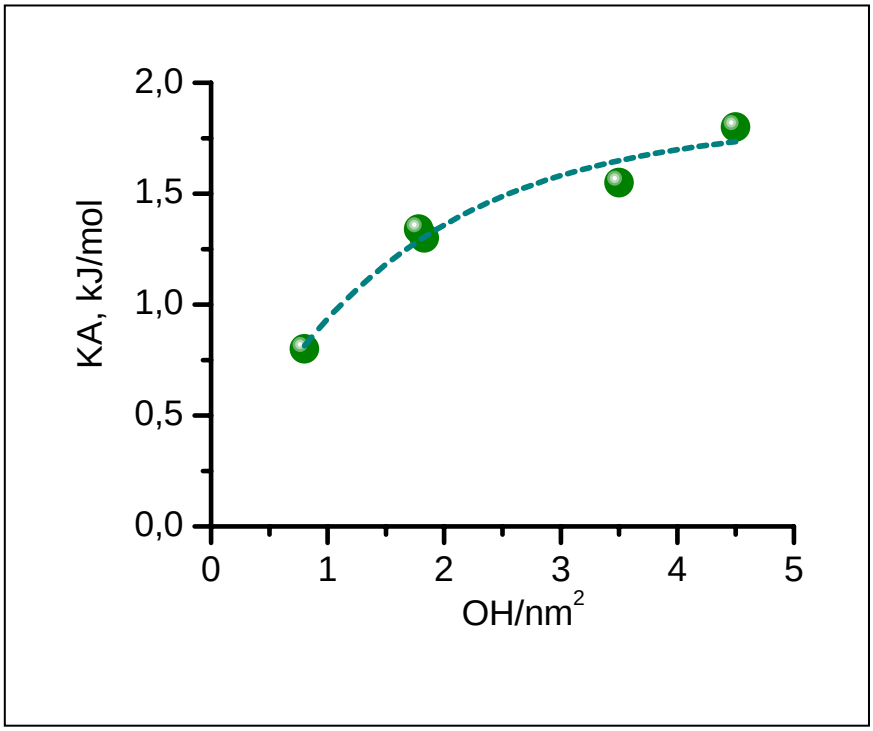


Figure **V**-33. Evolution de la constante d'acidité de la surface des silices en fonction du nombre de OH/nm^2

V- EFFET DE LA SURFACE CHIMIQUE DE LA DIATOMITE SUR L'ENERGIE DE SURFACE.

La diatomite est un modèle intéressant pour étudier la responsabilité des groupements silanols sur la variation de l'énergie de surface et du caractère acido-basique. En effet, la diatomite étant un solide macroporeux dépourvu de micropores ce qui suggère que les silanols superficiels externes sont accessibles aux interactions moléculaires avec le milieu environnant.

La caractérisation de la diatomite naturelle a révélé que cette matière première est polluée par des teneurs élevées en carbonates de calcium (23). Cette teneur en $CaCO_3$ provoque un caractère légèrement basique de sa surface

Compte-tenu de la dissolution facile des carbonates de calcium par l'acide chlorhydrique, nous avons décalcifié la diatomite dans un réacteur en portant à reflux une quantité de diatomite dans de l'acide chlorhydrique à des concentrations de plus en plus élevées. Kessaissia et Coll (23) ont remarqué que le traitement intense par HCl provoque une extraction de 97% de $CaCO_3$ au bout de 6 heures de traitement. Au delà, l'extraction des espèces calciques devient difficile. Il a été attribué cela, au fait que, l'acide chlorhydrique élimine préférentiellement les carbonates de calcium superficiels dans la première partie tans dis que les molécules de $CaCO_3$ se trouvant dans la masse du matériau sont éliminées dans la deuxième partie. le traitement intense a permis non seulement d'extraire les carbonates de calcium mais aussi les espèces ferriques et aluminiques (Fe_2O_3 et $Al_2O_{3,}$) , La figure **V**- 34 montre clairement que l'attaque par HCl conduit à une diatomite de surface totalement silicique .

Nous avons repris les mêmes échantillons de diatomites traités chimiquement par HCl pour suivre l'évolution de la composante dispersive de l'énergie de surface et le caractère acide en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique. La variation de γ_s^d en fonction de la concentration de HCl est représentée sur la figure **V**-34. Nous remarquons que la composante dispersive γ_s^d diminue avec la teneur en HCl et se stabilise à la concentration 1N. Une forte teneur en HCl provoque non seulement la décalcification du produit naturel mais aussi la déferisation et la désaluminisation, c'est à dire, la purification totale de la Diatomite naturelle. La stabilisation de γ_s^d à partir de la concentration 1N indique l'homogénéité chimique de la surface de la Diatomite (23). D'autre part, nous remarquons que γ_s^d est contrôlée, effectivement, par le nombre de silanols superficiels. En effet, γ_s^d subi deux phases de variation : une chute rapide jusqu'à la concentration de 2N puis un pallier. La stabilisation de γ_s^d à partir de 2N correspond à une surface entièrement silicique formée principalement de groupements silanols et de

ponts siloxanes. Cette étude démontre clairement, la relation entre la chimie des surfaces des silices caractérisées par les groupements silanols et l'énergie de surface.

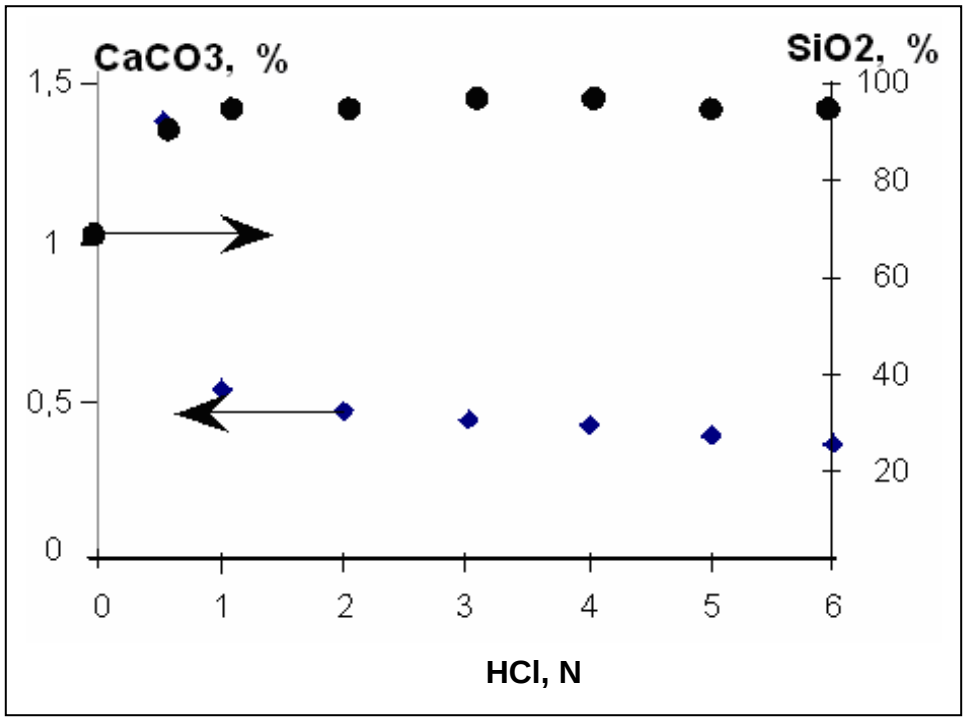


Figure **V**-34. Evolution du taux de $CaCO_3$ en fonction de la concentration de HCl pendant 6 heures (24)

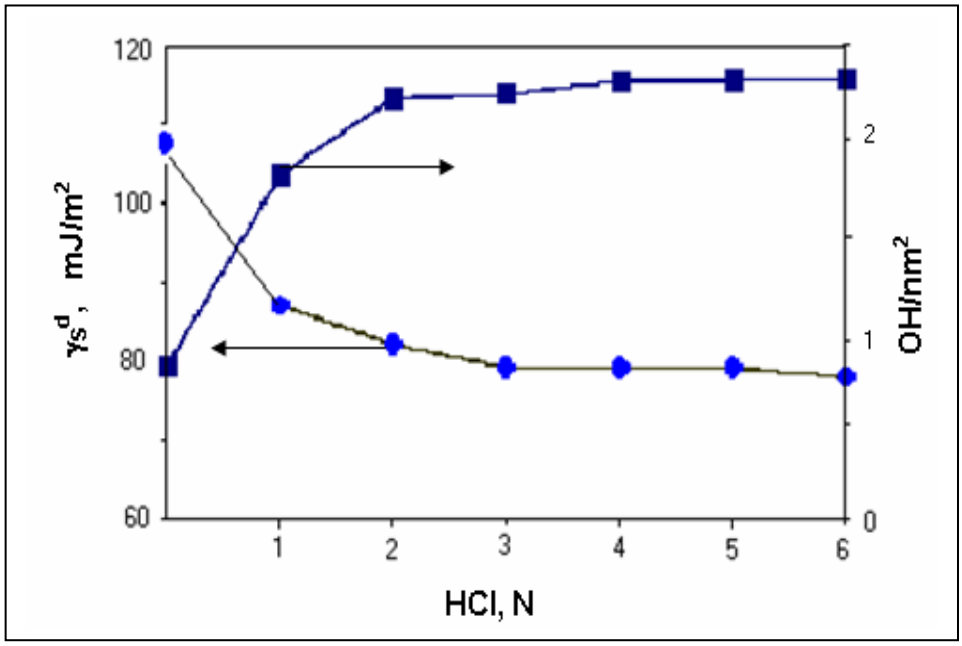


Figure **V**-35. Variation de γ_s^d et du nombre de silanol superficiels en fonction de la concentration de HCl.

Nous avons montré antérieurement que la l'acidité de la surface de la silice est directement liée au nombre des groupements silanols superficiels libre. Pour confirmer cet aspect, nous avons porté sur la figure **V**-36 la constantes d'acidité de la diatomite en fonction du nombre de OH/nm^2 superficiels obtenu par la même méthode développée dans ce chapitre.

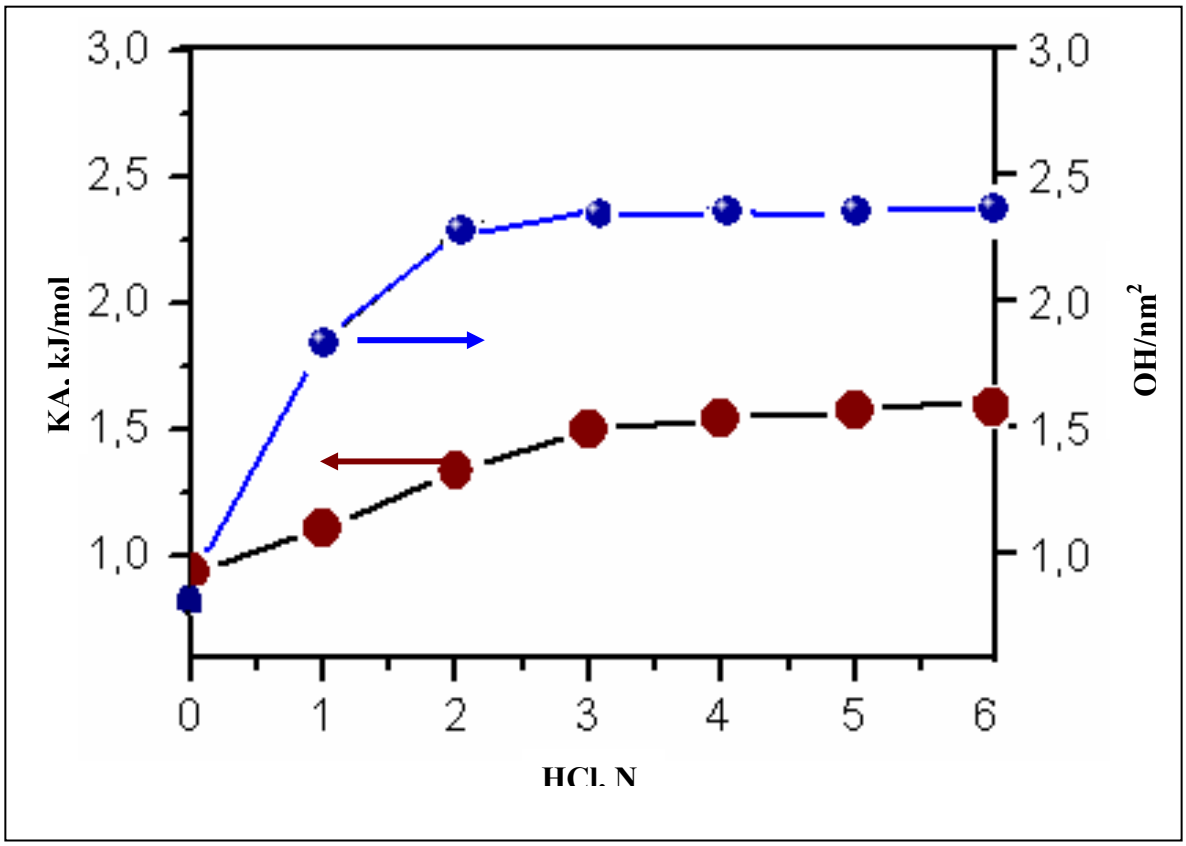


Figure **V**-36. Evolution de la constante d'acidité de la surface de la diatomite en fonction du nombre de groupes silanols superficiels.

Nous constatons que la constante d'acidité de la diatomite croît avec l'augmentation du nombre de OH/nm^2 jusqu à atteindre un pallier correspondant à une surface chimique homogène constituée par un nombre constant de silanol superficiels avoisinant 2 ,4 OH/nm^2 (25).

VI. CONCLUSION

A u cours de cette partie, les surfaces de silices de diverses origines ont été caractérisées par étude, au moyen de la chromatographie gaz inverse à dilution infinie, des processus d'adsorption de diverses sondes.

L'adsorption de n-alcanes à la surface des charges est associée à des variations importantes d'entropie ainsi qu'à des enthalpies et énergies libres d'adsorption élevées. On

a montré de plus les silices de précipitation échangent avec les sondes polaires et apolaires des interactions plus fortes que les silices de flamme et la silice naturelle (diatomite) Cette tendance peut être expliqué par l'effet de la surface géométrique et surtout chimique de ces silices. En effet, les silices de précipitation sont caractérisées par une densité importante en groupements silanol et une hétérogénéité géométrique (présence de micropores en surface).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 J. J. Van Deemter, F. J. Zuyderwerg, A. Klinkenberg, Chem. Eng. Sci., **1956**, 5, 271.

2 A.T. James et J. Martin, J. Biochem. J., **1952**, 50, 679-686.

3 E.Papirer, H.Balard, Influence of surface chemistry and surface morphology on the acid-base interaction capacities of glass fibers and silicas in "Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology" Ed.K.Mittal and H.R Anderson Jr., VSP, Utrecht NL , **1991**, p. 191-205.

4 E. Papirer and H.Balard, Chemical and morphological characteristics of inorganic sorbents in relation with gas adsorption in "Adsorption and Chemisorption on Inorganic Sorbents" Ed. A.Dabrowski and T.Tertykh, Elsevier, Amsterdam , **1995, Chapt. 2.6**, p. 479-502

5 E. Papirer , G. Ligner., A. VidalL, H. Balard et F. Mauss, Surface energy of silicas and alumina modified by heat treatment.in "*Chemically modified oxide surfaces* ", Ed. E. Leyden, W.T. Collins, Gordon & Breach Sci. Publ., N.Y., **1990**, p. 15-26

6 G. Lignerigner, H. Balard, A. Vidal et E. Papirer , J. Colloid Surface. Sci., **1989 133**,200-210

7 B.Hamdi, Z. Kessaïsia, J.B.Donnet et T.K.Wang,, Silica **1998**, Mulhouse (France) septembre 1998.

8 B. Hamdi, Z. Kessaissia, J .B Donnet , T. K. Wang, Ann. Chim. Sci. Mat. **2000**, 25, 481-494.

9 K. K Unger, Porous silica Elsevier, Amsterdam, **1979** , pp.5.

10 G. M. Dorris et D. G. Gray, J. Colloid Interface Sci., **1980**, 77, 353.

11 H.Balard, A.Saâda, J.Hatmann, O.Aouadj et E. Papirer, Macromol.Symp. **1996**, 108, 63

12 E. Papirer et H. Balard, J. Adhesion Sci. Technol., **1990**, 4(5), 357,

13 E. Papirer, X. Challamel, D.Y. Wu, M. Fouletier, Carbon , **1993,** 31(1), 129.

14 J. Schultz, L. Lavielle, C. Martin, J. Chim. Phys. , **1987**, 84(2), 231.

15 . B. Donnet, S. J Park, H. Balard, Chromatographia. , **1991**,31(9/10), 434.

16 H . Hadjar, H. Balard, E. Papirer, Colloids and Surfaces A,**99**, (1), 45-51 (1995)

17 H. Balard , E. Papirer, Progress in Organic Coating , **22**, 1-17 (1993)

18 F. M. Fowkes, J. Phys. Chem., **1982,** 66, 382.

19 C. Saint Flour, E. Papirer, Ind. Eng. Chem. Prod Res. Dev. **1982**, 21(2), 337

20 C. Saint Flour, E. Papirer, Ind. Eng. Chem. Prod Res. Dev., **1982**, 21(4), 1982.

21 V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction", Plenum Press, New York, **1978.**

22 F. L. Ridddle, F. M. Fowkes, J. Am. Chem. Soc, **1990**, 112(9), 3259.

23 B. Hamdi, Z. Kesaïssia, J.B.Donnet et T. K. Wang, Analusis , **1998**, 26, 8-12.

24 B. Hamdi, Z. Kesaïssia, J.B.Donnet et T. K. Wang, SILICA **2001**, Mulhouse(France), septembre 2001

25 B. Hamdi, S. Hamdi**,** Z. Kessaissia , Lebanese Science Journal **, 2003,** 4(2), 55

CHAPITRE VI

COUPLAGE CGI - DI ET IMPREGNATION CONTROLEE DES SILICES PAR DU PMMA

II- INTRODUCTION

L'objectif de cette partie est de mettre au point une méthode permettant d'étudier les propriétés de surface de silices par chromatographie gaz inverse à dilution infinie. Cette méthode est basée sur le couplage entre la chromatographie gazeuse inverse et une imprégnation contrôlée de la surface du solide par le polymethacrylate de méthyle. L'idée était de recouvrir progressivement la surface des deux silices avec le PMMA ayant bien sûr une affinité préférentielle pour les sites de haute énergie. Une fois ces sites masqués par le polymère, l'accès aux sites moins énergétiques devenait possible pour les sondes chromatographiques, on pouvait alors mesurer leur énergie. La détermination des grandeurs énergétiques par CGI-DI permet de suivre la disparition des sites de haute énergie au fur et à mesure de l'augmentation du taux d'imprégnation.

Les silices choisies sont les silices de pyrogénation de la société Wacker HDK-T30 et HDK-S13. Ces deux types de silices sont considérés comme modèles car elles présentent des surfaces chimiques et morphologiques parfaitement connues. La silice S13 présente une surface plane à l'échelle moléculaire et dépourvue de micropores tan disque la T30 est une silice rugueuse à l'échelle moléculaire contenant des micropores (1-3). La figure **VI**-1 illustre une comparaison schématique des deux silices :

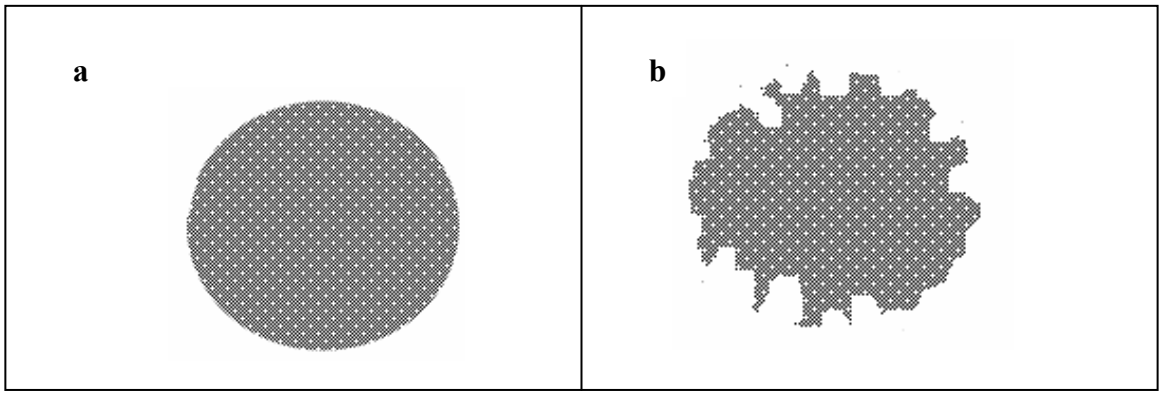


Figure **VI**-1. Représentation schématique de la surface des silices HDK-S13 et HDK-T30.
a : silice HDK-S13 plane à l'échelle moléculaire.
b- Silice HDK-T30 rugueuse sur plan nanomorphologique.

II- PRINCIPE DE L'ETUDE DE LINFLUENCE DU TAUX D'INPREGNATION EN PMMA SUR LES PROPRIETES DE SURFACE DES SILICES

Rappelons que la CGI-DI permet la mesure de l'énergie des sites de surface les plus énergétiques vis-à-vis de la sonde injectée. L'idée est de masquer progressivement ces sites par imprégnation contrôlée de la surface des silices par du polyméthacrylate de méthyle.
Ce polymère doit présenter une affinité préférentielle pour les sites les plus énergétiques à savoir les groupes silanols superficiels. Le PMMA a été choisi comme agent modifiant car il est très utilisé dans les diverses applications industrielles des silices et pour les nombreux travaux menés sur le comportement de ce polymère au contact d'une surface solide (4-5).

II-1 Protocole expérimentale d'imprégnation des silices par le PMMA

Pour obtenir systématiquement le même état de surface et pour se placer dans les mêmes conditions opératoires, la silice a été conservée au dessiccateur jusqu'au moment de son utilisation. Pour ce faire, la silice est dispersée dans une solution de PMMA dans le dichlorométhane (Fluka de pureté 99,9 %) maintenue à température ambiante sous faible agitation. Après deux heures de contact, le solvant est évaporé à l'air libre. La poudre obtenue est broyée et tamisée entre 80 et 400 μm. L'organigramme de la figure **VI**-2 illustre les différents étapes de préparation des silices imprégnées.

Il est possible de calculer le nombre d'Unité Monomère (UM) de PMMA adsorbé sur nm^2 de silice à partir du taux d'imprégnation. Dans la partie consacrée à la bibliographie, nous avons étudié comment calculer le taux de recouvrement moléculaire à partir du taux de recouvrement pondéral exprimé en pourcentage (6). Le taux de recouvrement pondéral τp est la quantité en grammes de PMMA adsorbé sur 100 grammes de solide. Il peut être obtenu en divisant par 10 la valeur du taux pondéral exprimé en mg/g.

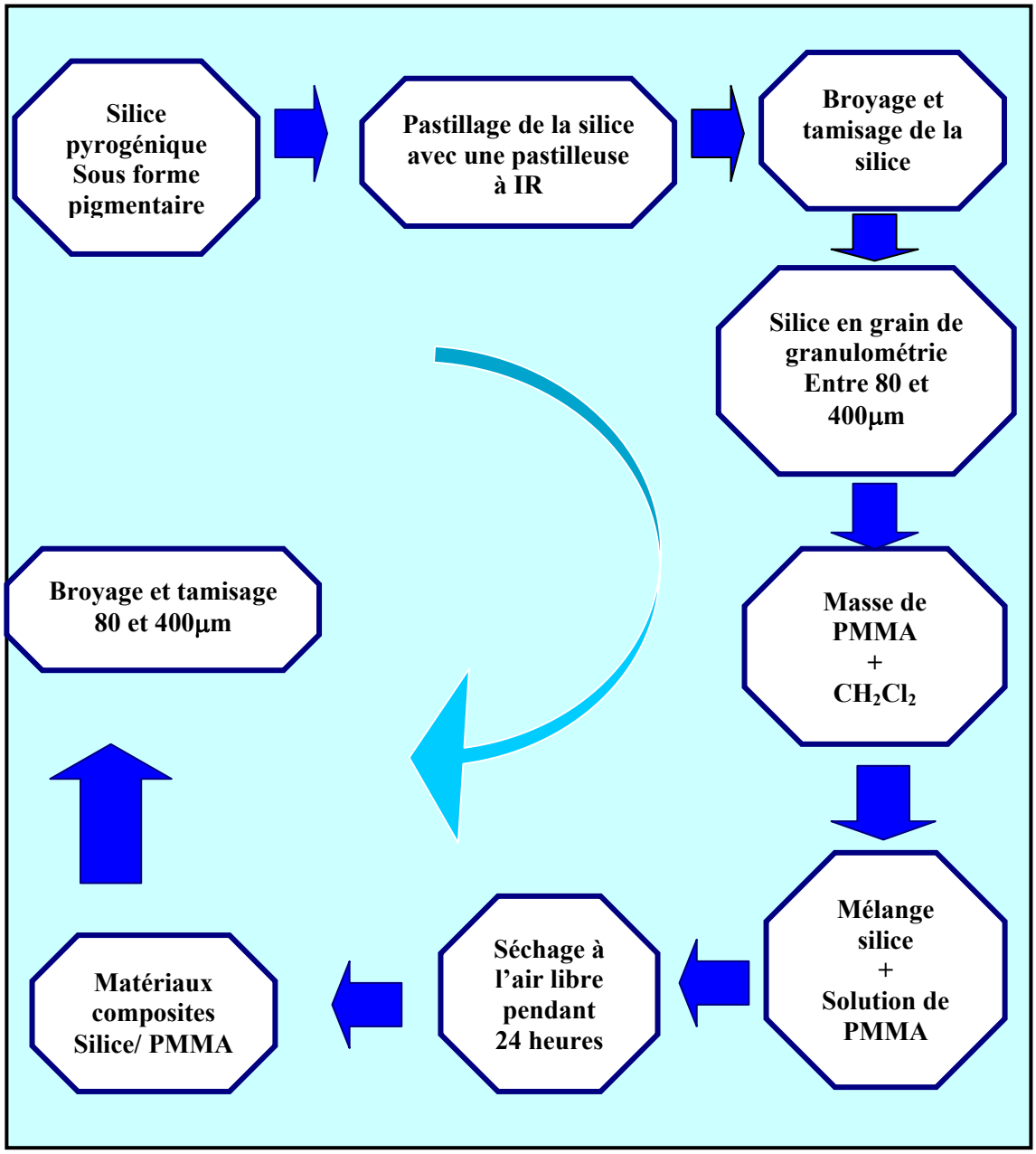


Figure VI-2. Protocole expérimental de l'imprégnation des silices par du PMMA.

Enfin, le taux de recouvrement moléculaire par unités monomères de PMMA est calculé par :

$$n_{UM} = \frac{6023.\tau_p}{M_{UM}.S_p}$$

[VI-1]

où S est la surface spécifique de la silice, n, le taux de recouvrement en unité monomère par nm^2 recherché et M la masse molaire de l'unité monomère du PMMA égale à 100 g/mole. Les taux de recouvrement recherchés sont égaux à 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, et 36 U.M /nm^2.

La figures **VI**-3 illustre l'imprégnation de la silice par le PMMA et la préparation des colonnes chromatographiques.

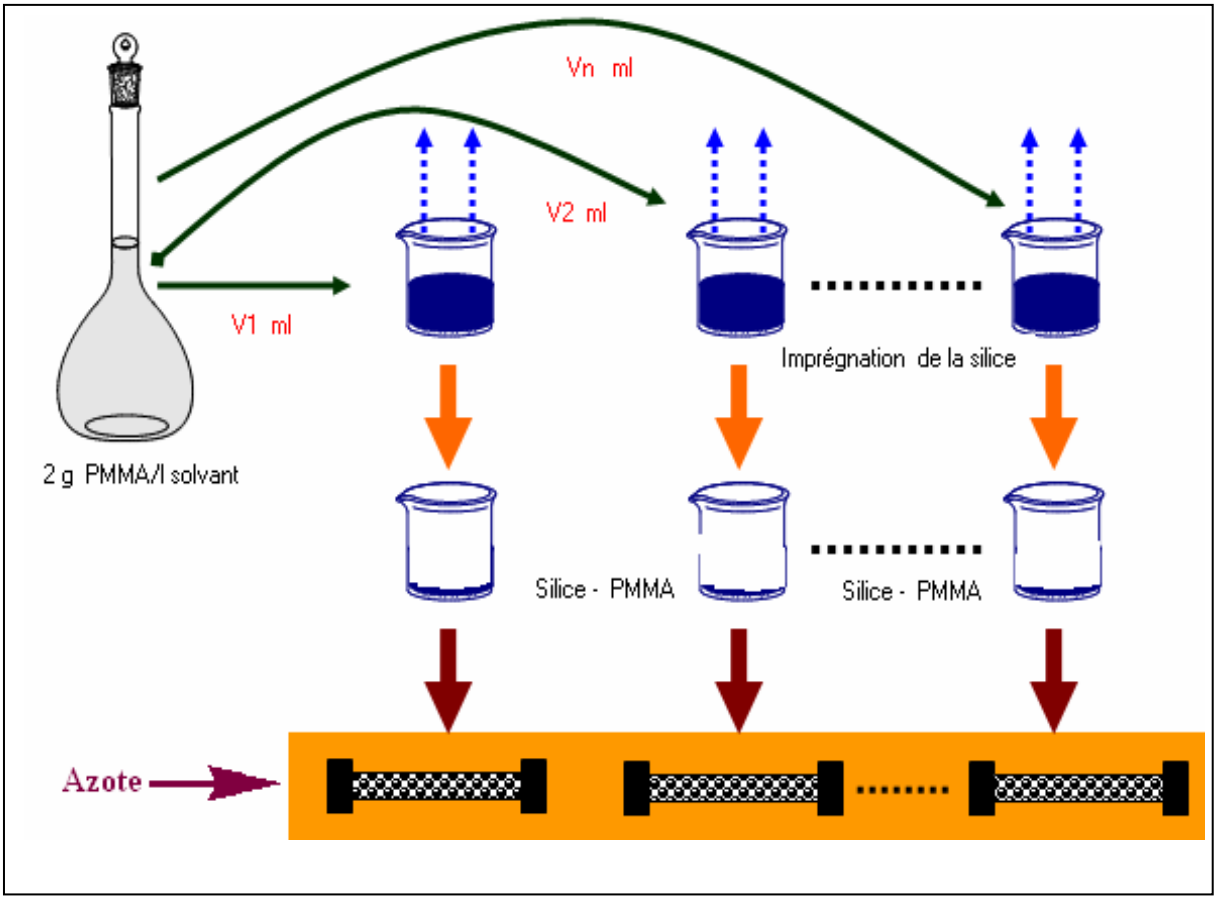


Figure **VI**-3. Protocole expérimental d'imprégnation des silices par du PMMA.

Ils sont obtenus respectivement par ajout de 0.5, 1, 2, 4, 6, 8,10, 12, 24 et 36 ml d'une solution de PMMA (à 540 mg/25 ml en solution dans le dichlorométhane), à 1 g de silice Le tableau **VI**-1, regroupe les différents paramètres expérimentaux classés par ordre

de taux de recouvrement croissants dans le cas de la silice S13.Notons que la longueur des colonnes est de 30 cm de masse comprise entre 40 à 60 mg.

Tableau**VI**-1

Caractéristiques des colonnes CGI préparées

Références des Colonnes	n (UM/nm^2)	Taux d'adsorption pondérale de PMMA :τ (%)	Quantité de PMMA adsorbée (mg de PMMA/g de silice)
S13	-	-	-
S13PMMA 1,08	0,5	1,087	10,87
S13PMMA 2,17	1	2,17	21,75
S13PMMA 4,35	2	4,35	43,50
S13PMMA 8,60	4	8,60	86,00
S13PMMA12.95	6	12.95	129.5
S13PMMA 17,40	8	17,40	174,00
S13PMMA 21,75	10	21,75	217,50
S13PMMA 26,10	12	26,10	261,10
SI3PMMA 51.80	24	51.80	518.0
SI3PMMA 77.70	36	77.70	777.02

III- EVOLUTION DE LA COMPOSANTE DISPERSIVE γ_s^d DES SILICES EN FONCTION DU TAUX DE RECOUVREMENT EN PMMA.

III-1 Enthalpie libre d'adsorption

Pour déterminer la composante dispersive de l'énergie libre de surface γ_s^d , nous avons utilisé une série d'alcanes normaux ayant entre 6 et 8 atomes de carbone. Les pics chromatographiques obtenus sont généralement symétriques indépendants de la quantité de sonde injectée, ce qui signifie l'obtention de l'équilibre et l'obéissance à la loi de Henry, donc, des conditions permettant l'application de cette méthode.

Nous avons porté sur les Figures **VI**-4 et **VI**-5 la variation de RTLnVn en fonction du nombre d'atomes de carbone des alcanes des systèmes silices : S13/PMMA et T30/PMMA.

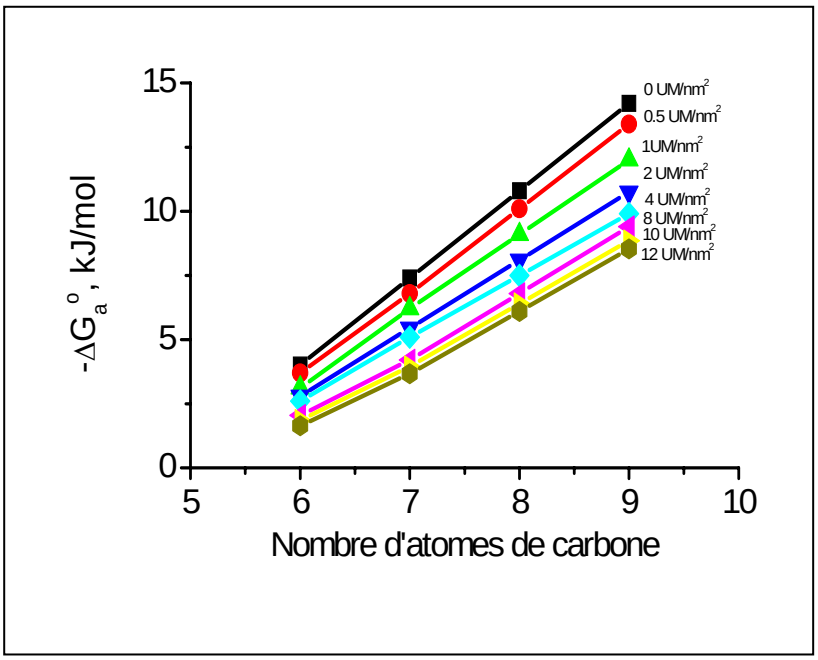


Figure **VI**-4. Variation de RTLnVn en fonction du nombre d'atomes de carbone des n-alcanes pour les échantillons de silice S13 imprégnée par du PMMA à différents taux de recouvrement.

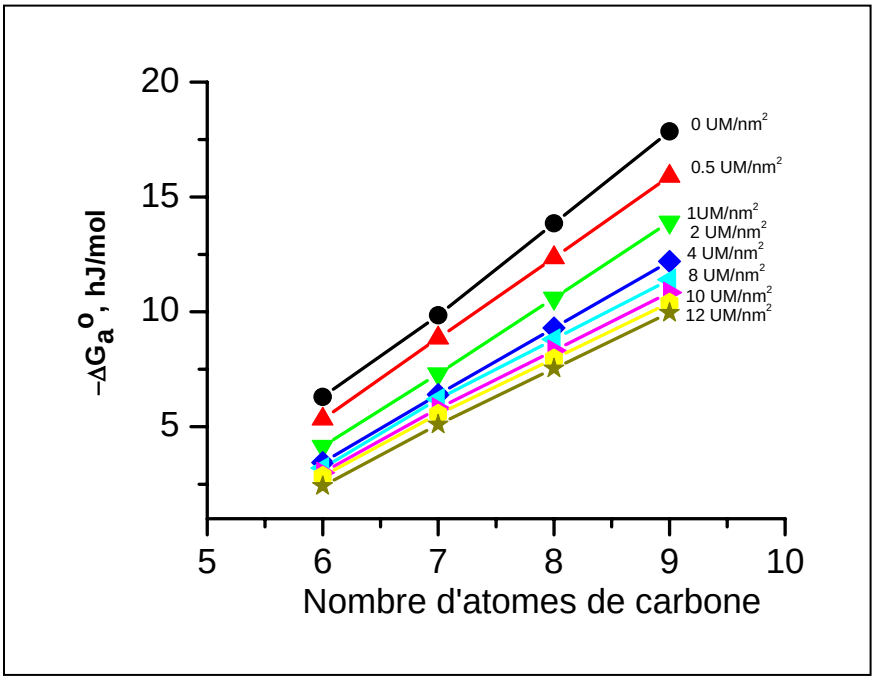


Figure **VI**-5. Variation de RTLnVn en fonction du nombre d'atomes de carbone des n-alcanes pour les échantillons de silice T30 imprégnée par du PMMA à différents taux de recouvrement

Nous observons que d'excellentes relations linéaires (coefficient de régression linéaire voisin de 99,99 %) sont obtenues entre ces deux quantités, suggérant que chacun des groupes -CH_2- sur la chaîne moléculaire contribue également à l'adsorption. Ainsi, la pente de la ligne droite, c'est à dire, l'énergie d'adsorption du groupe - CH_2- , ΔG_{CH2}, peut

servir à évaluer le γ_s^d des silices S13 et T30 avec et sans PMMA en utilisant l'équation [**III**-51].

III-2 Détermination de la composante dispersive en fonction du taux de recouvrement en PMMA

L'évolution de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction du taux de recouvrement en macromolécules (PMMA) pour les 02 silices est illustrée par la figure **VI**-6. Nous constatons que la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d décroît brutalement de la silice vierge à la silice imprégnée par du PMMA à 4 UM/nm^2 puis subit une légère diminution jusqu'à 10 à 12 UM/nm^2. Au delà de ce taux, γ_s^d prend une valeur limite presque identique pour les deux silices (7).
La chute continue du γ_s^d jusqu'à un taux de 10 à 12 UM/nm^2 respectivement pour les deux silices prouve que le PMMA n'imprègne pas spécifiquement un groupement de surface puis l'autre, mais au contraire, le recouvrement des sites de hautes énergies ne peut se faire sans modifier les sites de plus faibles énergies. La proximité des deux types de sites, silanols et siloxanes, ne permet pas leur discrimination par le polymère trop volumineux.
Pour les deux systèmes, de 0 à 4 – 6 UM/nm^2, les interactions des alcanes linéaires se font avec la surface silicique (hydroxyles libres) et les chaînes polymères isolées en surface.

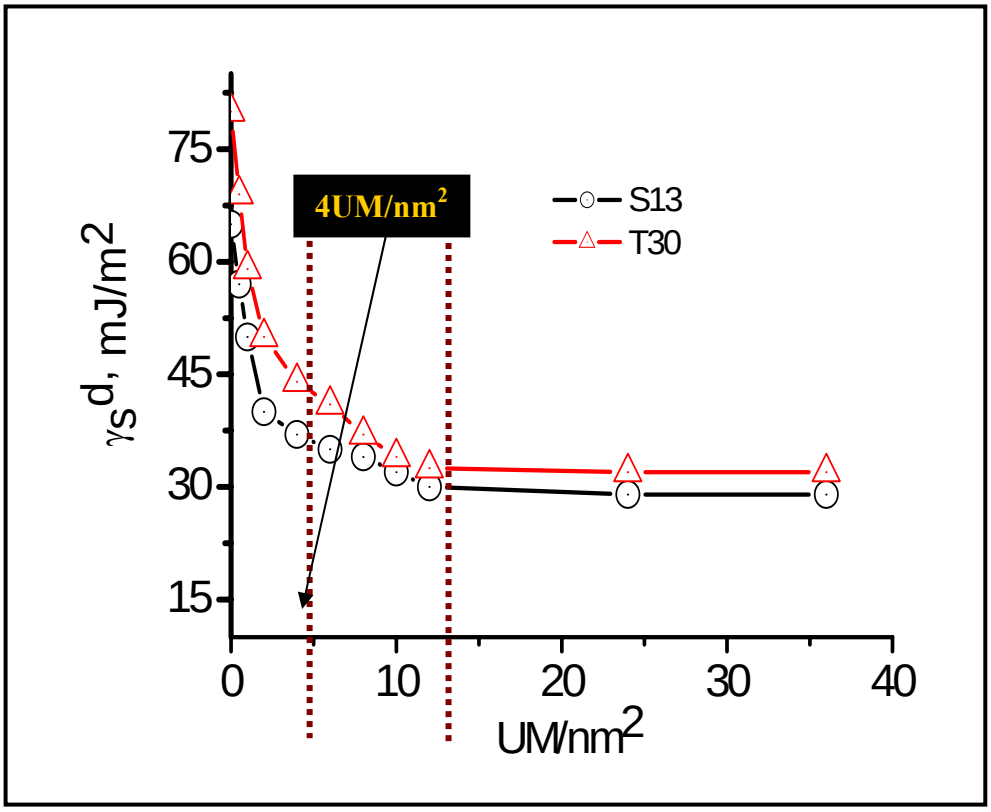


Figure **VI**-6. Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface des silices S13 et T30 en fonction du nombre d'unités monomère de PMMA adsorbées sur 1 nm^2.

De 6 à 12 UM/nm^2, les chaînes ont tendance à former des pelotes de faible épaisseur sur la surface de la silice. La mobilité des chaînes polymères dans ce cas est faible à cause des propriétés attractives de la surface de la silice avec les chaînes de PMMA. Cette propriété est caractérisée par une rigidité superficielle et une dynamique moins mobile des unités monomères.

Au delà, de 12 UM/nm^2 les chaînes forment une couche uniforme de polymère sur toute l'étendue de la surface et les interactions se font uniquement avec le film polymère.
Par ailleurs, l'écart de valeurs de la composante dispersive constaté dans les deux premières étapes est directement lié à la différence de la morphologie de surface des deux silices (7,8).

Balard et Coll (9,10) ont constaté que l'évolution de γ_s^d des silices de flamme T30 et N40 en fonction du taux d'imprégnation en PEG se divise en deux partes : une chute rapide jusqu'à un taux de 8 UM/nm^2 suivi d'un pallier pour la N40 par contre la T30 subi une chute plus lente. Cette décroissante lente de γ_s^d dans le cas de la T30 a été attribuée à la plus grande hétérogénéité de la surface liée à sa microporosité : les domaines non hydroxylés situés à l'entrée des micropores seraient, dans ce cas, masqués plus progressivement que dans celui où les silanols et ponts siloxanes sont réparties plus statiquement comme à la surface de la silice N40.
Une estimation du nombre d'UM nécessaire pour atteindre la monocouche de polymère à la surface de la silice est donc possible. Il convient de vérifier si la valeur trouvée est en rapport avec l'aire moléculaire de l'UM calculée à partir de son volume moléculaire.

III-3. Estimation de la monocouche basée sur le calcul

Pour estimer d'UM nécessaire à la formation d'une monocouche de PMMA à la surface d'une silice, il faut calculer l'aire occupée par une UM adsorbée sur cette surface. Connaissant la densité réelle du PMMA et la masse molaire d'une UM, on peut calculer le volume occupé par une molécule dUM.
En considérant qu'une molécule peut s'inscrire dans un cube, dans un cube, en nm^2, occupée par une UM de PMMA à la surface d'un solide est alors égale à :

$$S = \sqrt[3/2]{V} = \sqrt[3/2]{\frac{M.}{\rho_{PMMA}}}$$

Sur une surface d'un nm^2, si l'on admet que les UM sont bien ordonnées à la surface, alors 1/S unités monomères pourront s'adsorber, ce nombre étant égal au nombre d'UM/nm^2 nécessaire pour former la monocouche. La densité du PMMA étant 1,1 g/cm^3 et la masse

molaire de l'unité monomère de PMMA est de 100g/UM, l'aire de l'unité monomère de PMMA est estimée à 27 $Å^2$/UM. Dans ce cas, monocouhe de PMMA serait donc atteindre pour un taux de recouvrement de : 3,1 UM /nm^2. L'aire de l'unité monomère de PMMA semble différente des valeurs utilisées par certains auteurs en l'assimilant au méthyl-2propanoate d'aire 37,7 $Å^2$ (11).

Cette méthode d'estimation simple et rapide présente l'inconvénient de ne pas tenir compte de la conformation réelle du polymère à la surface du solide sur lequel le polymère s'adsorbe puisqu'elle considère que l'UM se comporte comme une entité indépendante. Elle doit néanmoins donner un résultat approximatif.

Le tableau VI-2 résume les taux de recouvrement en PMMA nécessaires pour former une couche monomoléculaire en UM ;

Tableau **VI**-2

Récapitulatif des différentes valeurs de N_{um}/nm^2 pouvant correspondre à la monocouche de PMMA

Silice	Num/ nm^2 Calculé	Num/ nm^2 Calculé à 20 %	Num/ nm^2 à la fin de la 1ère chute
HDK-S13	3,1	3,72	4
HDK-T30	3,1	3,72	4

Le tableau VI-2 montre que les valeurs obtenues par CGI sont toutes du même ordre de grandeur. Il est d'autre part connu que le résultat obtenu par le calcul sous estimé l'aire moléculaire d'environ 20 %, ce qui donne, après correction, une valeur de 3,72 bien en accord avec la valeur de la CGI (12**).** .

III-4 .Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface des silices imprégnées par du PMMA en fonction de la température.

En présence de polyméthacrylate de méthyle, adsorbé sur les silices à différents taux d'imprégnation , nous remarquons sur les figure VI-**7 et** VI-**8 que de la silice S13 et T30 imprégnées par le polymère ne varie pas d'une façon linéaire avec la température. En effet, nous observons des sauts dans la variation de γ_s^d en fonction de la température.**

Deux maximas principaux notés T_1 (65°C) et T_2 (105°C) sur les graphes ont été observés. Les maximas de γ_s^d correspondent à des changements dans la structure physique du polymère (13,14).

Les deux températures correspondent aux températures de transition vitreuse du PMMA.

Notons que la variation de γ_s^d des silices seules avec la température décroît linéairement avec la température phénomène attribué à la diminution des interactions moléculaires (figure VI-7).

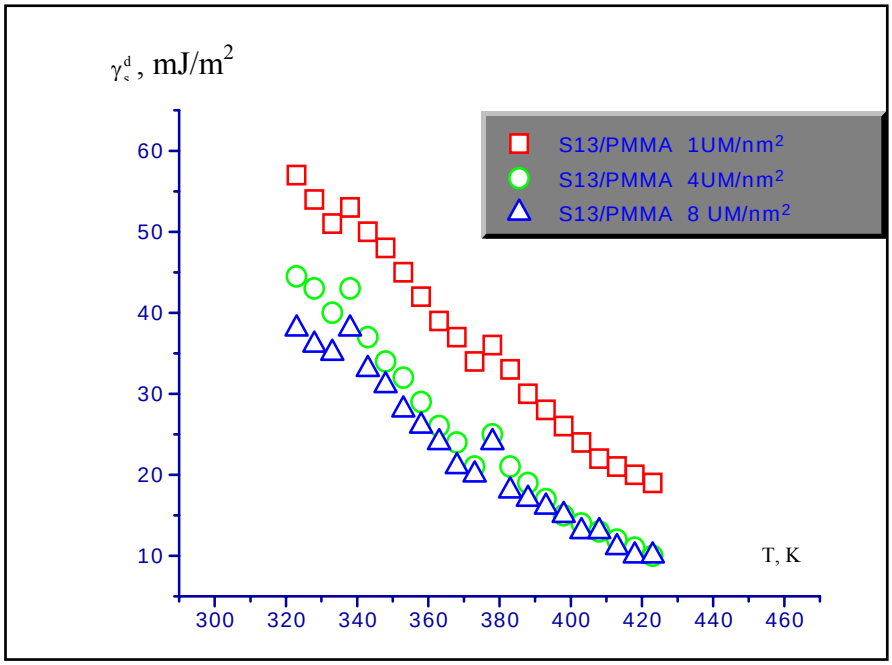


Figure **VI**-7 variation de la composante dispersive de l'énergie superficielle de la silice S13 imprégnée par du PMMA à différents taux d'imprégnation en fonction de la température.

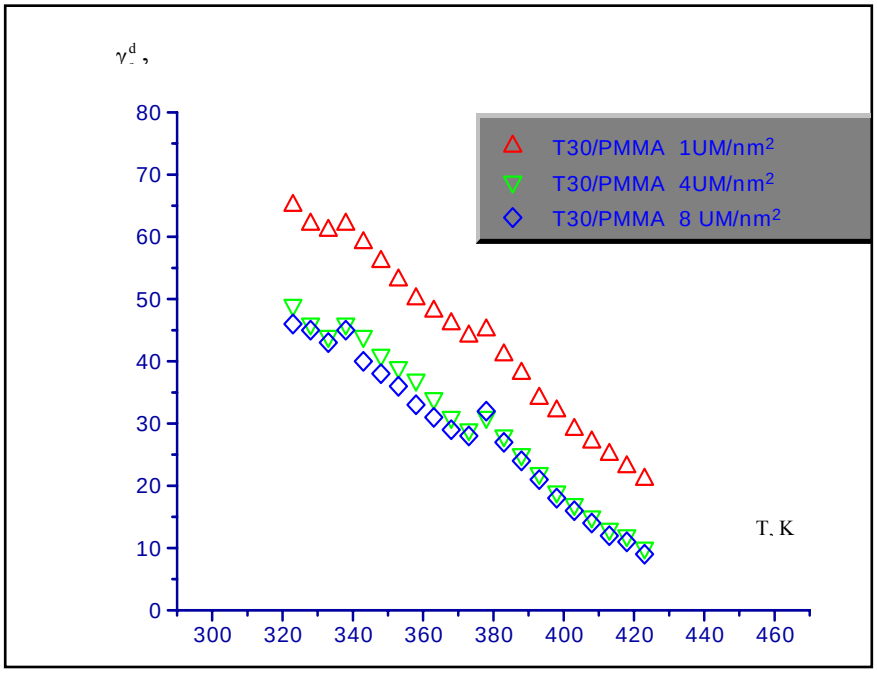


Figure **VI**-8 variation de la composante dispersive de l'énergie superficielle de la silice T30 imprégnée par du PMMA à différents taux d'imprégnation en fonction de la température.

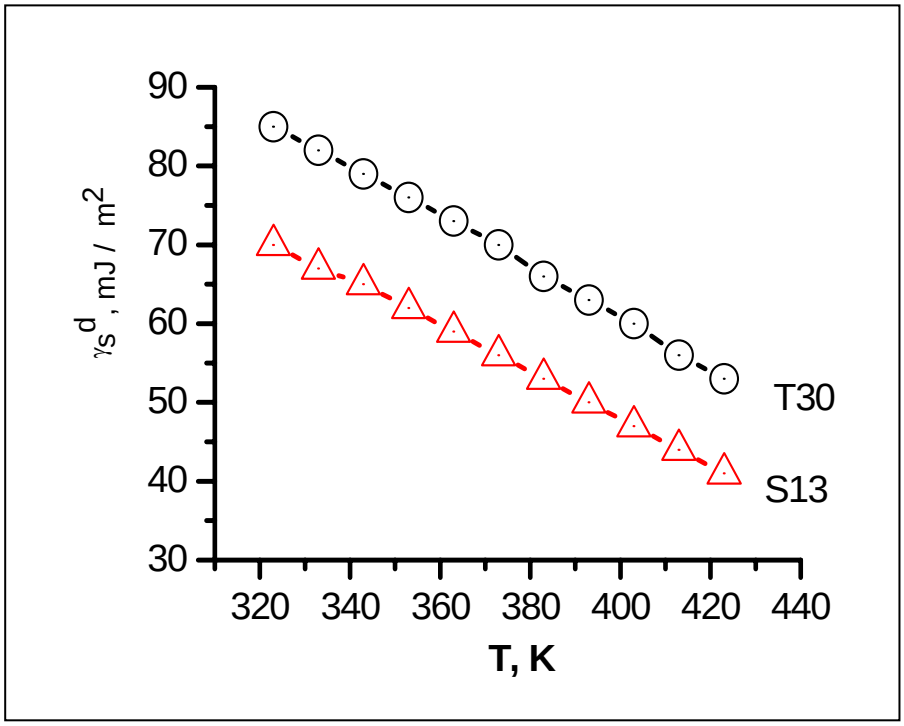


Figure **VI**-9. Evolution de γ_s^d des silices S13 et T3O en fonction de la température

IV- ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSITION DU PMMA ADSORBE SUR LA SILICE.

IV-1. Influences des conditions opératoires

Plusieurs auteurs (15-17) ont souligné l'importance des conditions opératoires expérimentales utilisées pour la détermination des températures de transitions vitreuses du polymère comme phase stationnaire par chromatographie gaz inverse .

La présentation de phase stationnaire (poudre, grains, dépôt de film sur un support, etc…) est un facteur expérimentale très important. La forme des pics chromatographiques et la valeur des volumes de rétention sont aussi très influencées par le débit du gaz vecteur dans la zone de non-équilibre, notamment lorsque l'épaisseur de la couche de polymère augmente (18,19). Certains auteurs (20,21) ont essayé de relier l'allure du diagramme de rétention autour de Tg à la forme des chromatogrammes dans cette même zone. En particulier, lorsque l'équilibre de partition est rapidement établi, le pic d'élution est gaussien alors que, dans la zone de non équilibre, juste au dessus de Tg, il devient très large et dissymétrique. Enfin, la forme du diagramme de rétention dépend de la quantité de réactif injectée : on observe généralement une faible augmentation de Vn au dessus de la température de transition vitreuse, et une diminution de Vn à une température inférieure à Tg (18).

IV-1.1.Influence de la nature de la molécule sonde.

La température de transition vitreuse étant également définie comme étant la température à laquelle la solubilité du réactif injecté devient détectable, on conçoit que la nature de la sonde joue un rôle déterminant dans la localisation de Tg. . Il est théoriquement possible, même avec des produits très faiblement solubles, d'atteindre une température à laquelle la contribution de la sorption dans la masse devient suffisamment grande pour inverser l'évolution de Vn avec la température et conduire au minimum dans le diagramme de rétention.

Galassi et Audistro (22) ont signalé que l'effet, de transition vitreuse du polypropylène est moins marqué avec des vapeurs polaires (alcools, cétones, amines,..) qui son des mauvais solvants . A l'oposé, Smistrod et Guillet (23) ont observé que les bons solvants la transition vitreuse dans le N-poly(acrylamide) d'isopropyl , n'est pas bien marqué. Cette contradiction apparente est relier au pouvoir solvant des produits injectés. En effet, les produits polaires ne se dissolvent pas bien dans le poly(propylène) m^me au dessus de Tg alors qu'ils gonflent le N-Poly(acrylamide) d'isopropyl à une température bien inférieure à Tg. Le mécanisme de rétention prépondérant (adsorption dans le prmier cas et partage dans le deuxième cas) ne varie pas suffisamment à la température de transition pour provoquer une discontinuité caractéristique dans le diagramme Ln (Vn) = f(1/T) . Il est donc indispensable de choisir des molécules sondes dont le mécanisme de rétention subit un changement notable (généralement passage de la chromatographie d'adsorption prépondérante à la chromatographie de partage prépondérante) au niveau detoutes les transitions du second ordre.

Il a été montré que, en particulier, que la température de transition vitreuse détectée en chromatographie avait tendance à augmenter avec la taille de la molécule-sonde (24)
Il y a aussi une corrélation entre le pouvoir solvant du produit injecté et la valeur détecté pour la Tg (25,26). Ainsi, seuls les nons-solvants (hydrocarbures) donnent une valeur correcte (en accord avec les autres techniques de mesure) pour la transition vitreuse du pol(methacrylate) de cylohexyl.

De ce fait, pour le Poly(methacrylate) de methyle, nous avons utilisé les alcanes linéaires pour détecter les transitions du PMMA .

IV-1-2.Autres paramètres influençant la transition vitreuse.

Plusieurs paramètres peuvent influencés la température de transitions vitreuse (Tg) citons en particulier (27)

- Morphologie du polymère
- Morphologie de la surface du solide
- Flexibilité des chaînes
- Masse moléculaire

- Tacticité
- Cristallinité

IV-2. Diagramme de rétention pour les silices seules

L'étude de l'évolution de RLn(Vn) des sondes alcanes sur la silice S13 (figure**VI**-10) donne des courbes linéaires dont la pente est directement proportionnelle à la chaleur d'adsorption et décroît avec l'augmentation de la température. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus lors d'étude en CGI d'autres oxydes métalliques (28-31). Ces courbes ne présentent aucun maximum. Ce mode d'étude est aussi possible avec des sondes polaires.

Le même phénomène est observé avec la silice T30. Le volume de rétention diminue avec l'augmentation de la température.

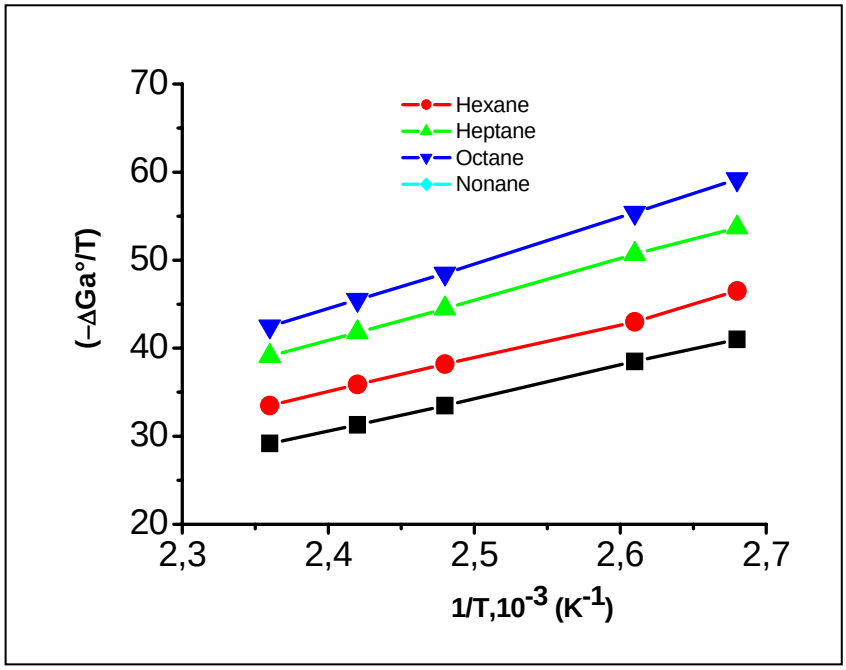


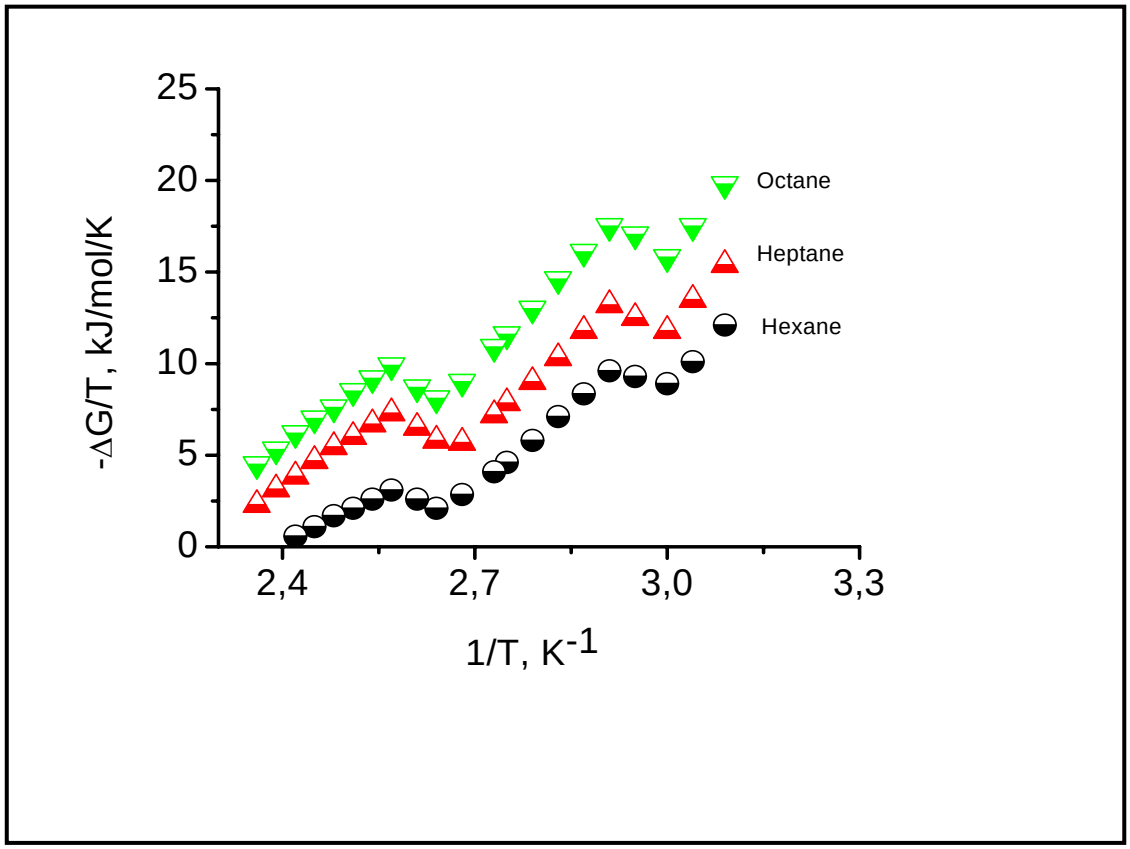
Figure **VI**-10. Variation de RLn(Vn) des sondes hexane, heptane et octane sur la silice S13 /PMMA du taux de recouvrement de 4 UM/nm^2.

IV-3. Diagramme de rétention pour de la silice S13 imprégnée par du PMMA.

Le diagramme de rétention RLnVn des sondes alcanes (hexane, heptane et octane) sur la silice S13 imprégnée par du polyméthacrylate de méthyle à un taux de 4 U.M./nm^2 est représenté sur la figure **VI**-11.

On remarque qu'en présence de PMMA adsorbé sur la silice, le diagramme de rétention présente des formes en Z pour différents alcanes linéaires et des points singuliers apparaissent sur les courbes. Il y a alors modification dans le mécanisme de rétention. La figure révèle deux maximas avec adsorption de PMMA avec un taux de recouvrement de 4 UM/nm^2(32).

L'étude des polymères par CGI révèle que le diagramme de rétention présente certaines singularités. Il s'agit des transitions du second ordre du polymère, l'une vitreuse et l'autre sous vitreuse (33-35). Sur la figure**VI**-12, nous avons représenté un diagramme d'une sonde donnée sur le système silice-PMMA.



Figure**VI**-11. Variation de RLn(Vn) des sondes hexane, heptane et octane sur la silice S13 /PMMA du taux de recouvrement de 4 UM/nm^2

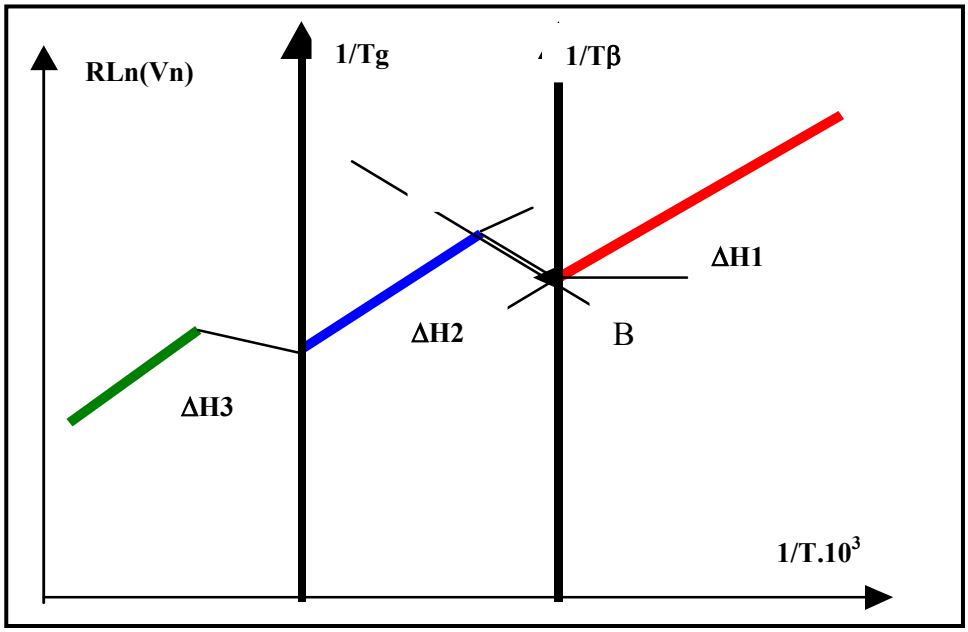


Figure **VI**-12. Représentation type d 'un diagramme de rétention d'une sonde donnée

Les courbes de la figure **VI**-12 des trois alcanes se caractérisent par des régions de forme en Z : [ABCD] et [CDEF] (voir figure 10) avec des droites parallèles (AB) //(CD)//(EF) et (BC)//((DE). Chaque phénomène de transition dépend de la mobilité de la chaîne principale.

Zone [AB] (température inférieure à la Tg) : le polymère est à l'état vitreux. Vn est donné par la contribution de l'adsorption à la surface du polymère (36).

La pente de cette droite est proportionnelle à la chaleur d'adsorption ΔHa.

Point B : il correspond à la transition sous vitreuse bêta , due à la mobilité du groupement ester –COOCH3 (13, 37,38).

Zone [BC] : le coefficient de diffusion augmente nettement accompagné d'une élévation de Vn amené aux conditions d'équilibre au point C.

Zone [CD] au –dessous de la température de transition vitreuse, l'équilibre se réalise. La rétention des molécules sondes est due essentiellement à l'adsorption.

Point D : correspond à la transition vitreuse ; les mouvements de la chaîne principale se produisent et la pénétration du soluté dans la masse du polymère se traduit par l'augmentation de Vn. La température de transition Tg est déterminée à partir du premier comportement d'écart à la linéarité.

Zone [DE] : lorsque la température de transition est atteinte, la mobilité des chaînes macromoléculaires permet aux molécules du soluté de diffuser plus profondément dans les régions amorphes du polymère. Au mécanisme de rétention en surface, s'ajoute le mécanisme d'adsorption dans la masse.

Zone [EF] équilibre de nouveau, à température suffisamment élevée, tous les nouveaux sites d'adsorption rendus accessibles sont effectivement atteints. Les conditions d'équilibre chromatographique sont rétablies et RLn (Vn) = f(1/T) suit de nouveau une loi linéaire décroissante. La pente de la droite permet de déterminer la chaleur d'adsorption.

Notons enfin que l'étude du diagramme de rétention des molécules sondes alcanes nous a permis de déterminer la température de transition vitreuse Tg égale à 105°C et la température sous vitreuse est égale à 65°C.

V. INFLUENCE DU TAUX D'IMPREGNATION DU PMMA SUR L'INTENSITE DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE.

En présence du PMMA adsorbé sur la silice à différents taux de recouvrement le diagramme de rétention présente des formes en Z pour la sonde n-octane à partir de 1 U.M. /nm^2

D'autre part, le diagramme de rétention de silice/PMMA à 0,5 U.M /nm^2 ne présente pas d'indication de changement de pente.

On peut noter que chacune des températures de transition est bien caractérisée par un changement de pente de la courbe RLn(V) en fonction de 1/T donc une diminution ou une augmentation de la chaleur d'interaction.

Les courbes de la figure **VI**-13 que nous avons obtenues par l'étude de l'évolution de RLn(Vn) de la molécule de n-octane en fonction de l'inverse de la température (1/T) illustrent bien les températures de transitions caractéristiques du polymère adsorbé : transition bêta (β) et transition vitreuse (T_g). Nous pouvons constater que (39) :

- les températures de transitions vitreuses ne subissent aucun décalage avec l'augmentation du nombre d'unité monomère par nanomètre carré.
- L'intensité de T_g augmente sensiblement avec le taux de PMMA adsorbé

Pour chaque taux de recouvrement, trois droites de pentes légèrement différentes peuvent être tracées. Leurs pentes correspondent à l'enthalpie d'adsorption du n-octane au dessus de T_g, au dessous de T_β et entre Tg et T_β. La variation d'enthalpie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement par unités monomères de PMMA est représentée sur la figure **VI**-14. Nous voyons que ΔHa ne varient pas de façon monotone lorsque le taux de recouvrement augmente, et qu'il est possible de distinguer trois domaines de taux de recouvrement :

Le domaine [A] : la surface est recouverte de macromolécules isolées, et la contribution principale à l'enthalpie de sorption est due à la surface de silice libre.

Le domaine [B]qui s'étend entre 5 et 10 UM/nm^2 correspond à une surface recouverte d'une couche de macromolécules en contact les unes avec les autres.

Le domaine [C] , au de là de 12 UM/nm^2, la densité superficielle en macromolécules devient trop importante pour que toutes les macromolécules puissent être en contact de la surface solide, et un film épais de polymère commence de se former.

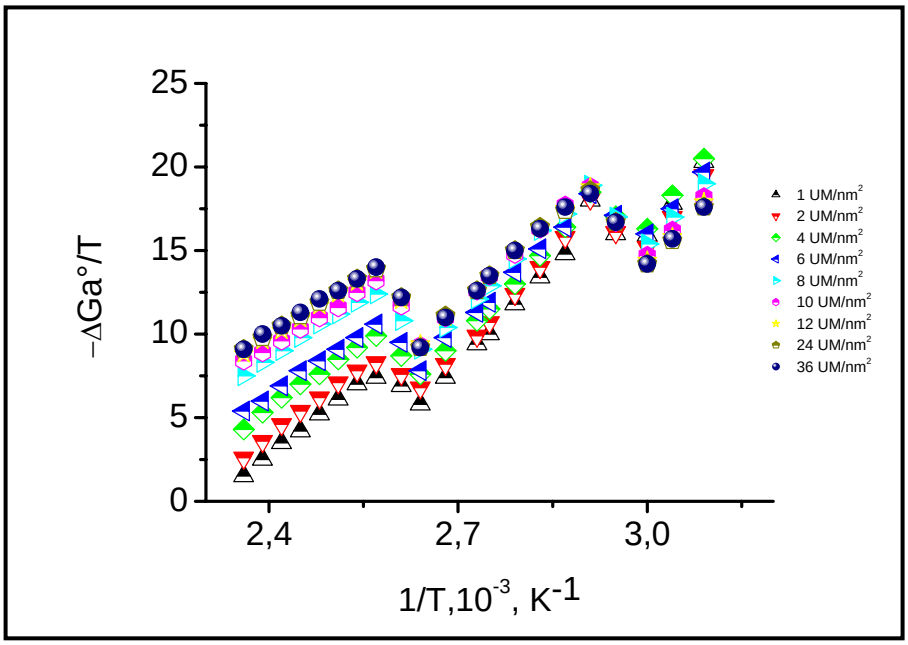


Figure **VI**-13 : Diagramme de rétention de la sonde n-octane sur le PMMA adsorbé sur la silice S13 à différents taux de recouvrement.

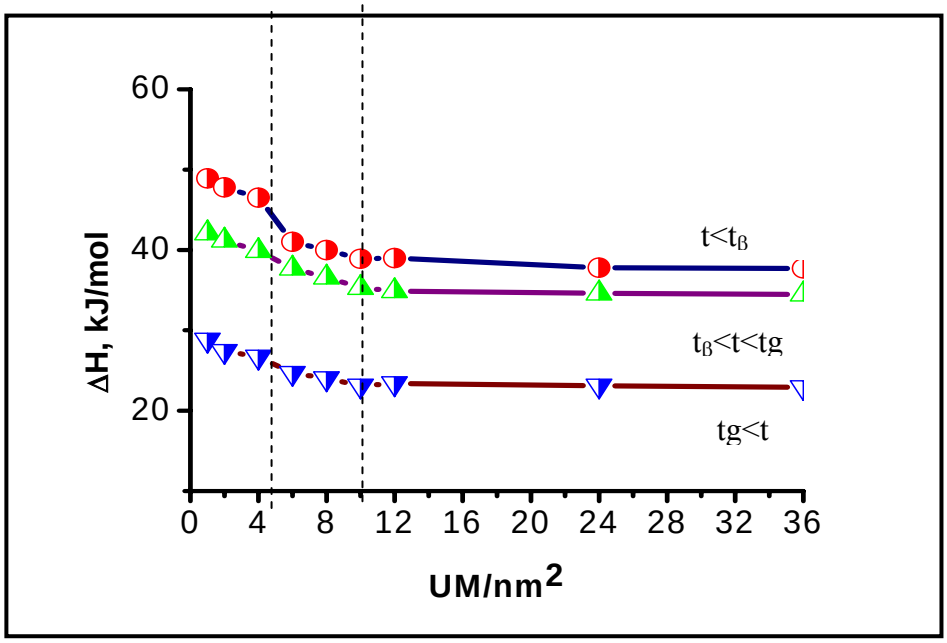


Figure **VI**-14. Variation des enthalpies de sorption de n-octane en fonction du taux de recouvrement par unités monomères de PMMA., au dessus de tg, au dessous de T_β et entre T_g et T_β.

VII- VI . ESTEMATION DES INTERACTIONS SPECIFIQUES

VI-1 Utilisation du modèle Papirer pour estimer la composante spécifique de l'énergie de surface.

Papirer et Coll.(40-43) relient la variation d'enthalpie libre standard d'adsorption $\Delta Ga°$ des sondes au logarithme de leur pression de vapeur saturante Po et obtiennent une relation linéaire dans le cas des alcanes, pour tout matériau étudié, de la forme :

$$\Delta Ga° = A.Ln\ Po + B$$

Où A et B sont deux constantes qui dépendent de la nature du matériau utilisé. La variation d'enthalpie libre standard d'adsorption $\Delta Ga°$ est obtenue, à une constante près, à partir du volume de rétention net Vn d'un soluté :

$$-\Delta Ga° = RTLnVn - C(T)$$

Où C(T) est une constante dépendant de l'état de référence.

Grâce à la relation empirique :

$$RT.lnVn = -AlnPo - B + C(T)$$

Les auteurs arrivent à précier les interactions spécifiques (ΔGa^{sp}) des sondes polaires en fixant bien sûr l'état de référence.

La figure **VI**-15 illustre l'estimation de la variation de l'enthalpie libre spécifique des sondes polaires.

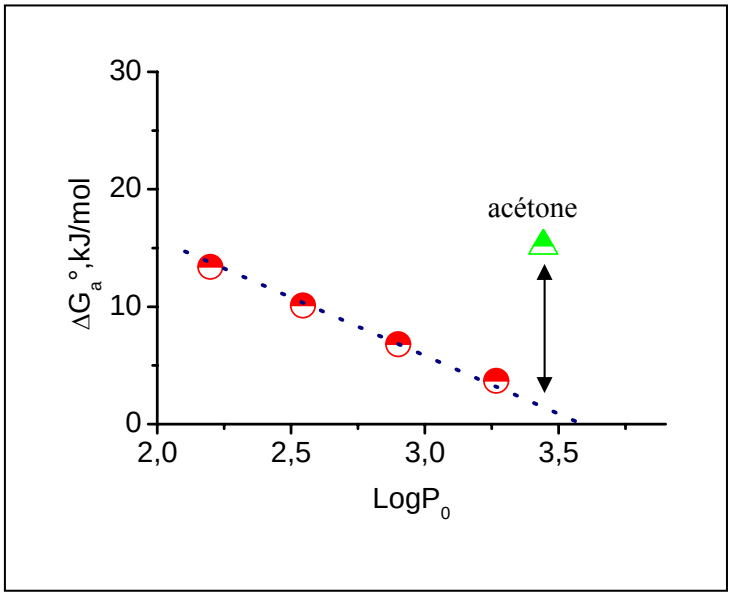


Figure **VI**-15 . Variation ($-\Delta Ga°$) des n-alcanes en fonction du logarithme de leur tension de vapeur

VI-2 Estimation des interactions spécifiques en fonction du taux de recouvrement de la silice en PMMA

Les conditions expérimentales de mesure des temps de rétention des sondes polaires et la procédure employée restent identiques à celles utilisées pour les sondes alcanes (voir chapitre précédent). Nous nous contenterons donc de donner les résultats expérimentaux de cette étude sans rappeler la procédure expérimentale.
Les résultats seront donnés sous forme de figures représentant la variation de l'enthalpie spécifique d'adsorption -ΔGa° avec Log(Po) à la température de mesure373 K.

VI-2-1.Cas de la silice seule

Pour conserver une certaine cohérence, nous avons choisi de commencer à étudier le comportement de la surface de la silice S13 vis à vis des sondes de caractères acido-basiques différents. Les résultats sont représentés sur les figures **VI**-16 et **VI-**17
Au cours de l'étude des propriétés acido-basique de la surface des deux silices (HDK-S13 et HDK-T30) nous avons constaté que le volume de rétention des sondes polaires injectées dans une colonne remplie de la silice T30 est supérieure à celui de ces mêmes sondes injectées dans une colonne remplie de la silice S13.
Il convient de noter que pour les deux types de silices, les sondes à caractère basique comme le THF, l'acétone, l'éther se situent plus largement au dessus de la droite des alcanes que les sondes à caractère acide (CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4) et amphotère (toluène). Cela peut s'expliquer par la grande intensité des interactions entre les sondes basiques et la surface acide de la silice.

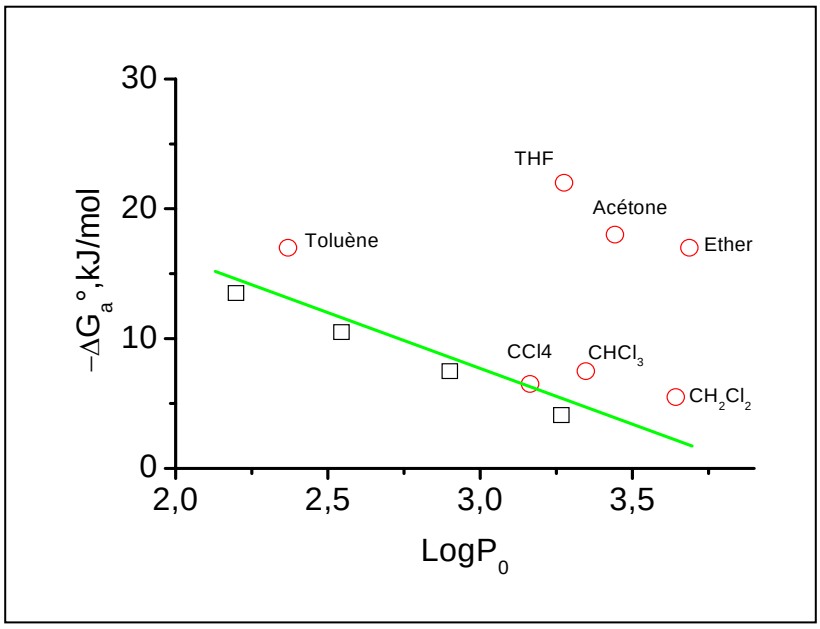
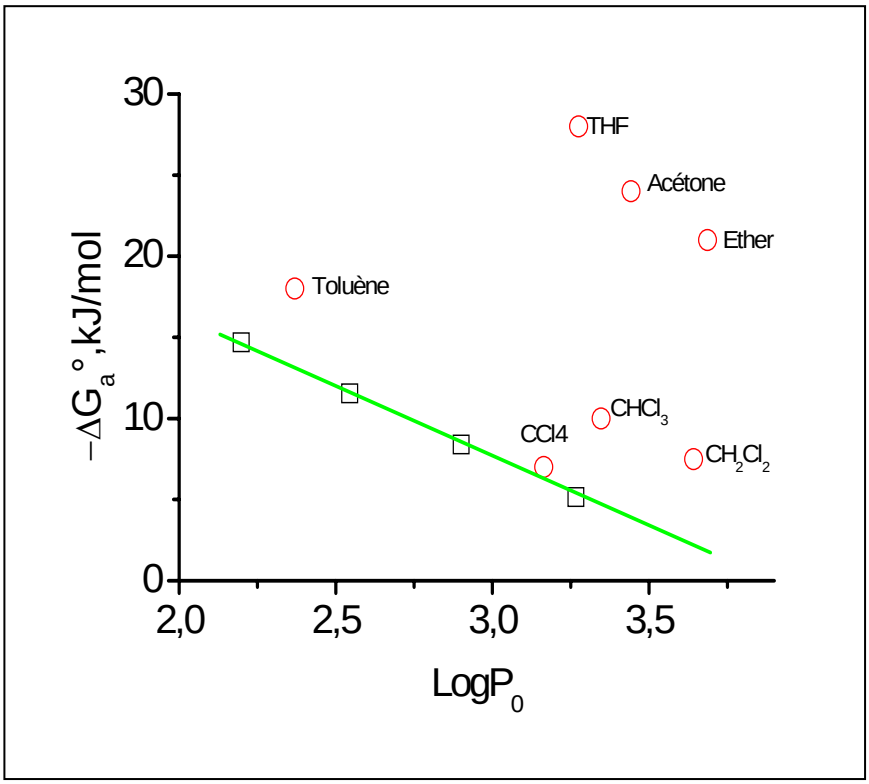


Figure **VI**-16. Variation de (-ΔGa) en fonction de logPo pour la silice HDK-S13



Figure**VI**-17. Variation de (-ΔGa) en fonction de logPo pour la silice HDK-T30

VI .2. 2. Cas des silices imprégnée

Les figures VI18 à VI-24 représentent l'estimation des interactions spécifiques selon le modèle de Papirer.

Dans le cas des systèmes Silice- PMMA, après adsorption du PMMA sur la surface de la silice, les sondes polaires injectées se placent toujours au-dessus de la droite des alcanes avec diminution de leurs interactions spécifiques par rapport aux silices seules. Notons que plus le taux de recouvrement de la surface de la silice augmente plus les interactions entre les sondes acides et la surface augmente. Inversement, l'intensité des interactions des sondes basiques diminue avec la silice modifiée par du PMMA. Ce phénomène, peut s'expliquer par une inversion du comportement de la surface de la silice. On passe d'une surface acide (silice seule) à une surface légèrement basique pour les surfaces de silices modifiées par du PMMA.

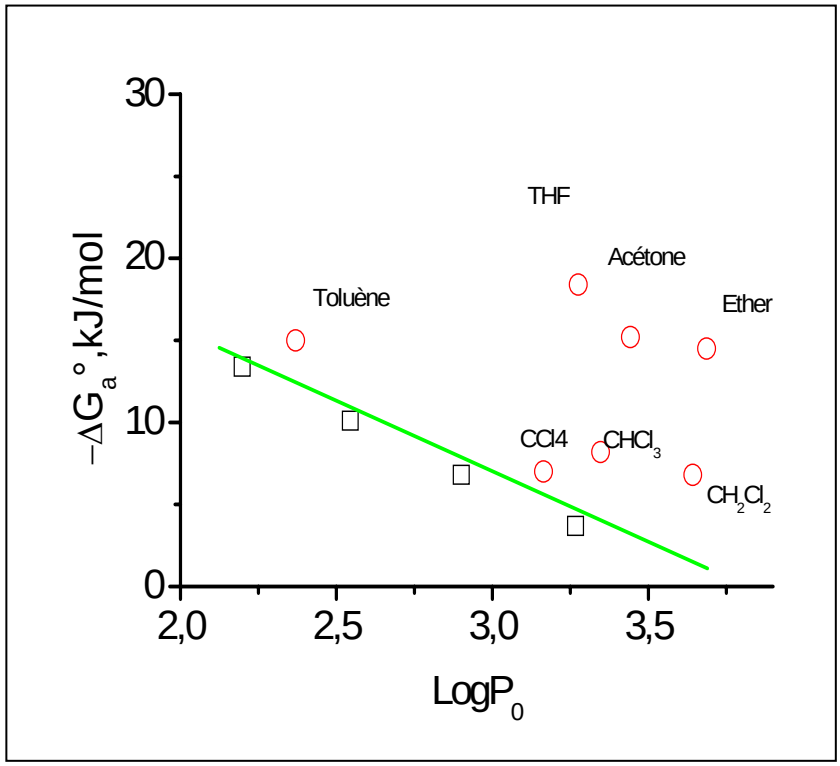


Figure **VI**-18. Variation de (-ΔGa) en fonction de logPo pour le système S13-PMMA 0.5 UM/nm^2

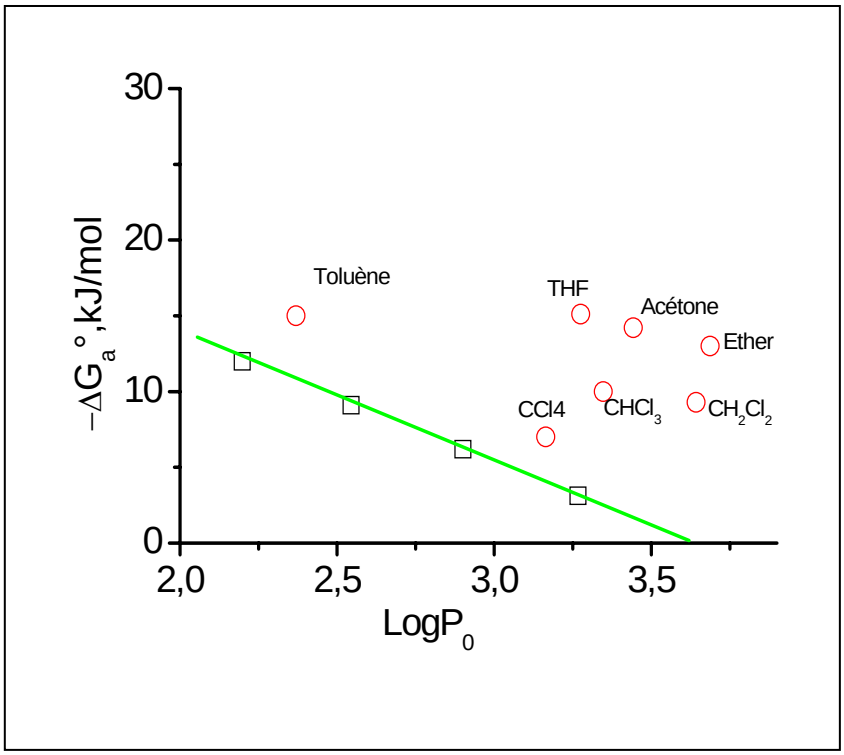


Figure **VI**-19. Variation de (-ΔGa) en fonction de logPo pour le système S13-PMMA 1UM/nm^2

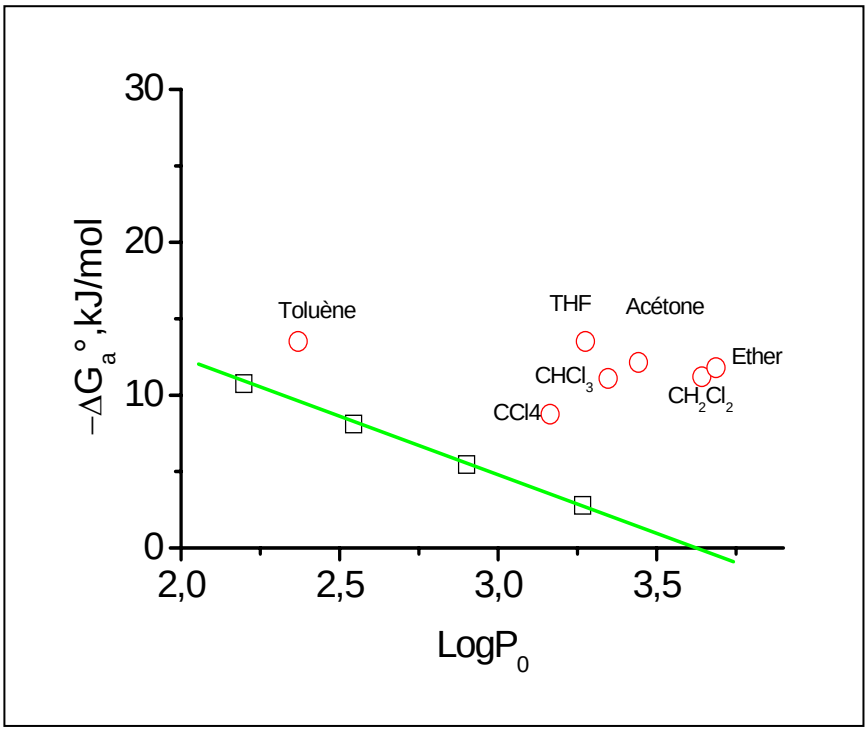


Figure **VI**-20. Variation de (-ΔGa) en fonction de logPo pour le système S13-PMMA 2 UM/nm^2

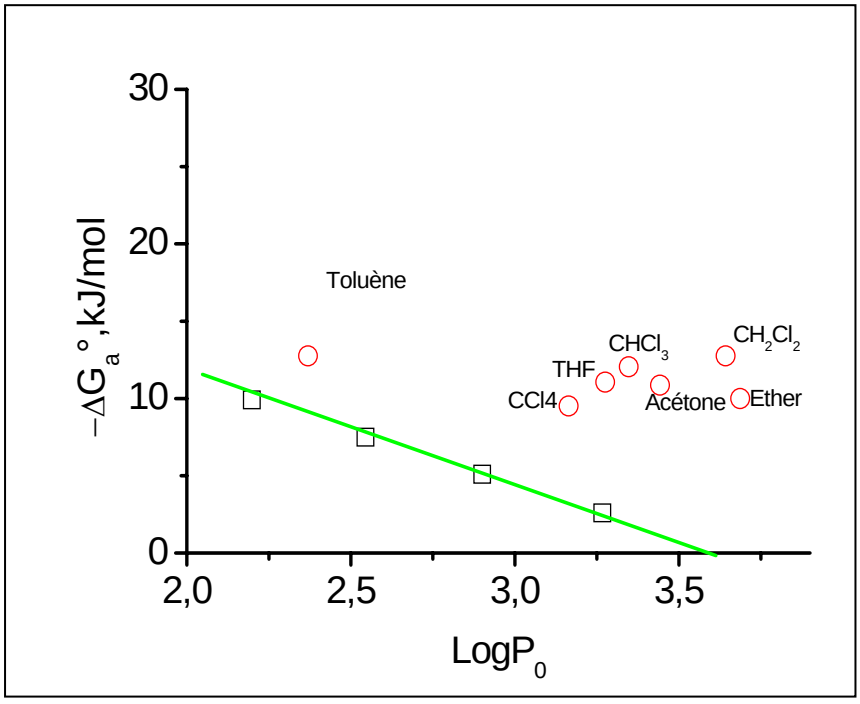


Figure **VI**-21. Variation de -ΔGa en fonction de logPo pour le système S13-PMMA 4 UM/nm^2

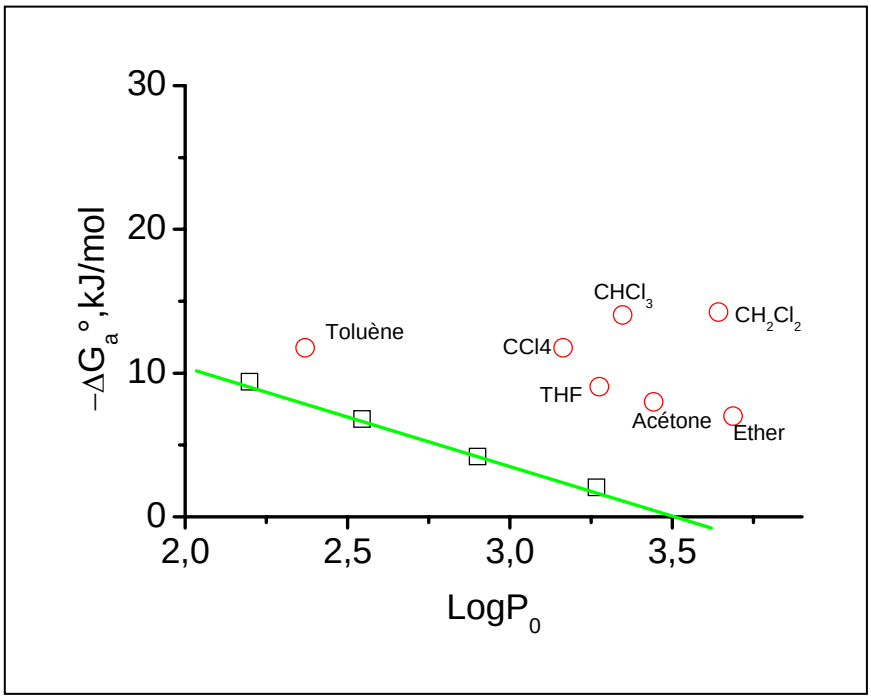


Figure **VI**-22. Variation de (-ΔGa) en fonction de logPo pour le système S13-PMMA 8 UM/nm^2

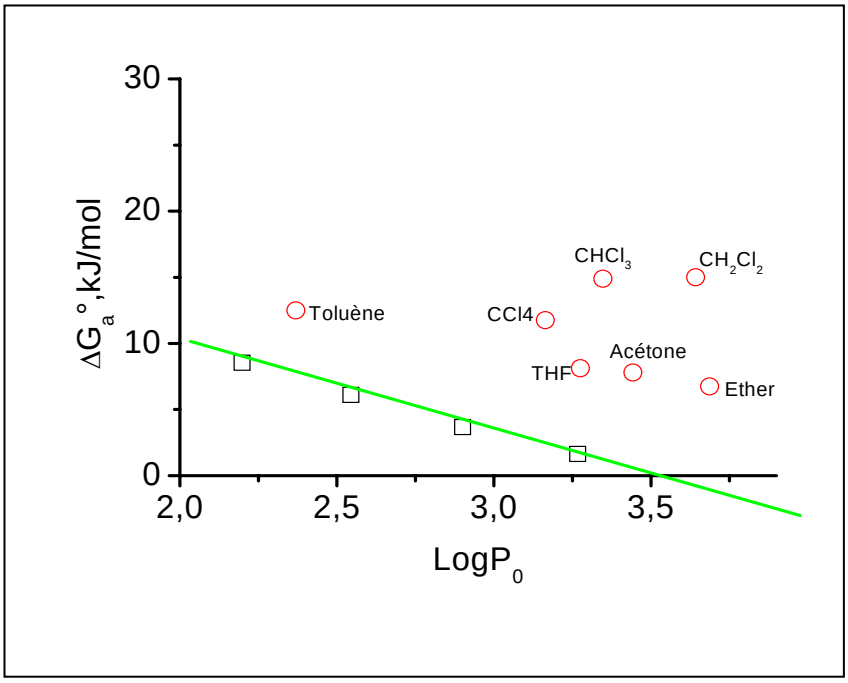


Figure **VI**-23. Variation de (-ΔGa) en fonction de logPo pour le système S13-PMMA 12 UM/nm^2

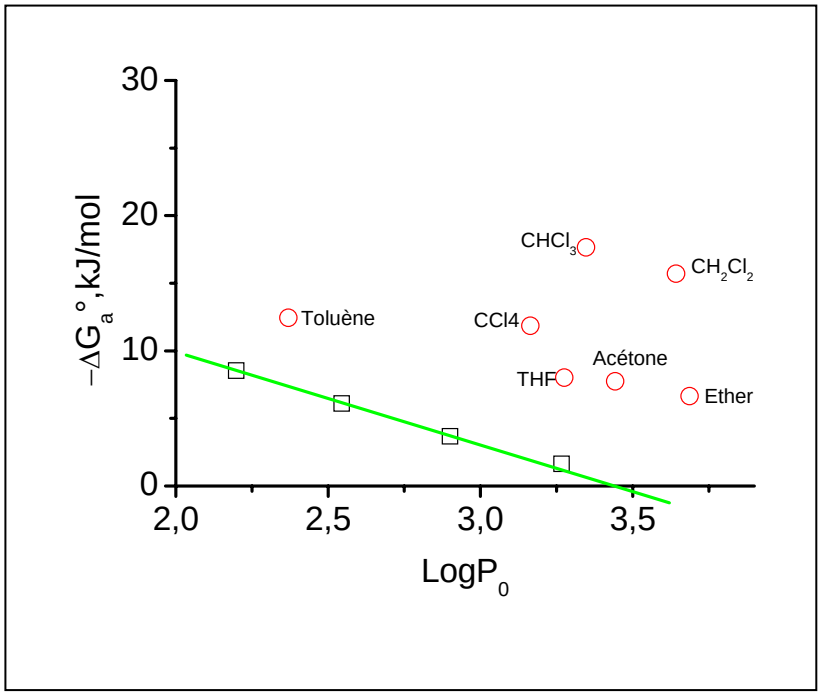


Figure **VI**-24. Variation de (-ΔGa) en fonction de logPo pour le système S13-PMMA 1 UM/nm^2

Les figures ci-dessus montrent bien l'influence de la présence du PMMA sur la surface de la silice S13 sur les interactions spécifiques et donc sur l'activité superficielle de la silice. Pour expliquer davantage le comportement du PMMA en surface de la silice, nous avons suivi sur la figure **VI**-25 l'évolution de la variation d'enthalpie libre due aux interactions spécifiques des sondes basiques et acides en fonction du taux de recouvrement de la surface de la silice avec le PMMA.

Nous remarquons que la variation d'enthalpie libre spécifique -ΔGa^{sp} (sondes basiques (THF, acétone et éther) diminue d'une manière brutale de la silice seule jusqu'à la silice imprégnée du PMMA 8 UM/nm^2 puis elle demeure constante au-delà de du taux de recouvrement de 12 UM/nm^2. A partir de ce taux, la silice est totalement recouverte d'un film épais en macromolécule et les interactions se font uniquement avec la phase polymérique.

A l'opposé, pour les sondes à caractère acide, nous observons sur la figure **VI**-26 un comportement différent. En effet, les molécules CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 interagissent faiblement avec la surface acide de la silice vierge et augmentent d'intensité plus le taux de recouvrement de la surface de la silice augmente avec le PMMA. Au delà de 12 UM/nm^2, la variation d'enthalpie libre due aux interactions spécifique reste constante. La

saturation de la surface en PMMA et la formation d'un film de plusieurs couches rendent l'effet de l'activité des sites silanols négligeable (39).

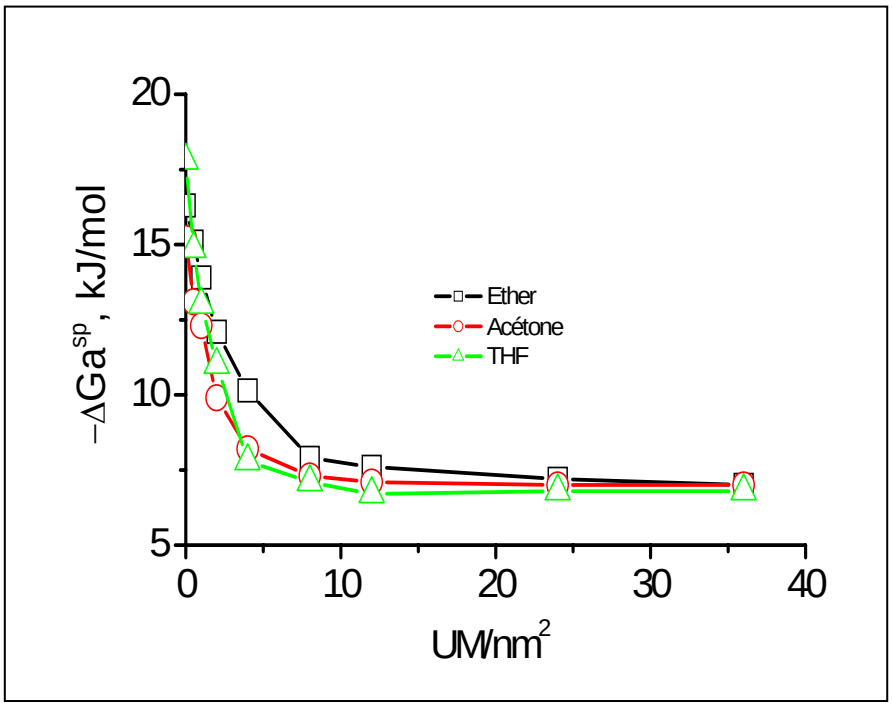


Figure **VI**-25. Variation de ΔG_a^{sp} des sondes basiques en fonction du taux de recouvrement de la surface de la silice en PMMA

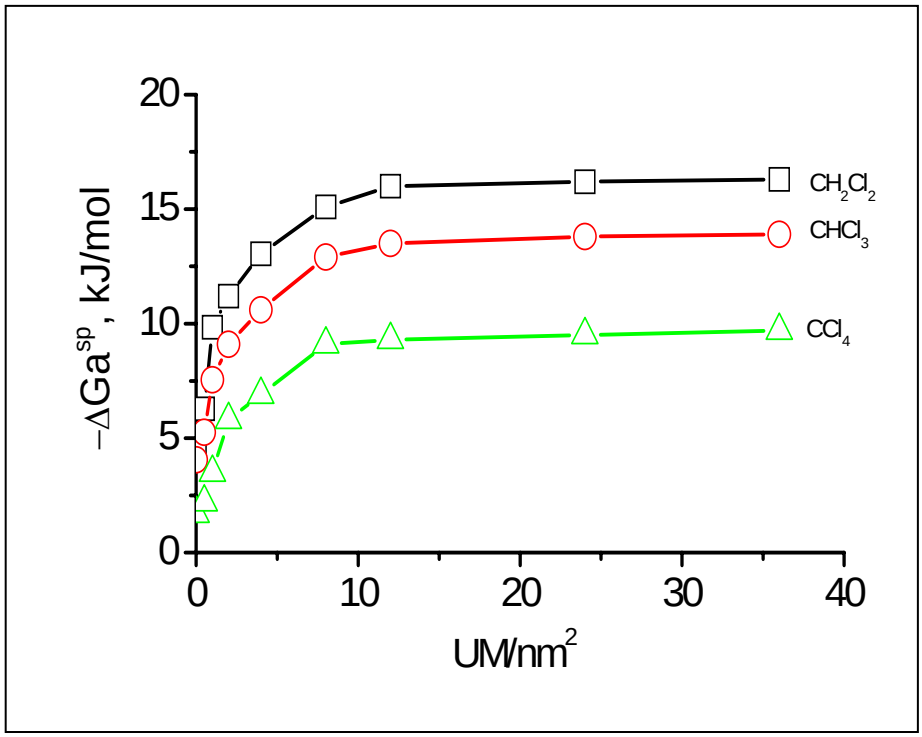


Figure **VI**-26. Variation de ΔG_a^{sp} des sondes acides en fonction du taux de recouvrement de la surface de la silice en PMMA.

VII-VARIATION DE L'ENTHALPIE SPECIFIQUE ΔH_a^{sp} EN FONCTION DU TAUX DE RECOUVREMENT DE LA SURFACE DE LA SILICE EN PMMA.

La variation de ΔG_a^{sp} obtenue pour la silice et la silice modifiée par du PMMA a montré que les interactions dépendent du caractère acido-basique de la sonde utilisée et du taux de recouvrement de la silice en PMMA.

Pour estimer l'acidité de la surface de la surface de la silice modifiée par du PMMA nous avons déterminé l'enthalpie d'adsorption due aux interactions spécifiques des mêmes molécules sondes utilisées précédemment. Pour cela, nous avons tracé sur les figures **VI**-27 à **VI**-31 le diagramme de rétention RLn(Vn) ou $-\Delta G_a^{sp}/T$ en fonction de 1/T pour la silice seule et la silice modifiée par du PMMA à différents taux d'imprégnation.

La pente de la droite détermine l'enthalpie d'adsorption et l'ordonnée à l'origine permet de calculer l'entropie.

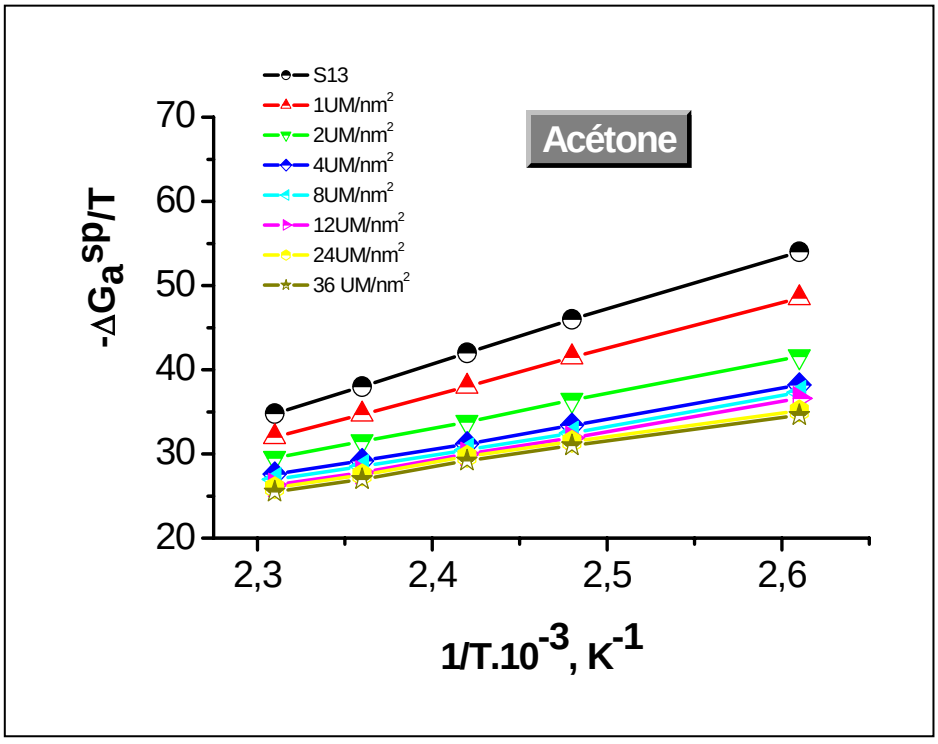


Figure **VI**-27. Evolution de $(-\Delta G_a^{sp}/T)$ en fonction de 1/T de l'acétone à différents taux de recouvrement en PMMA de la surface de la silice S13.

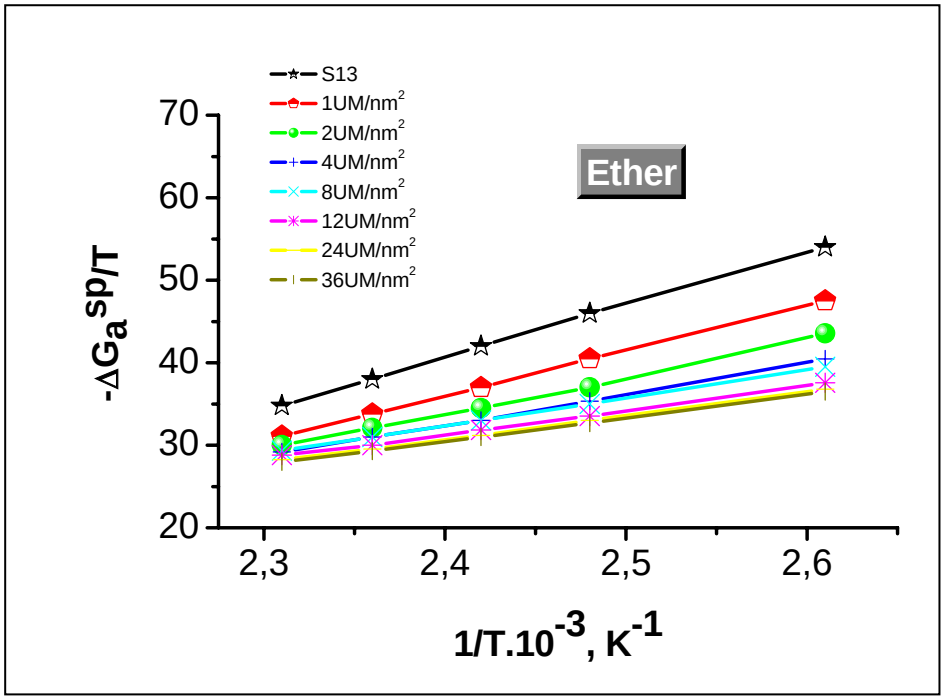


Figure **VI**-28. Evolution de $(-\Delta G_a^{sp}/T)$ en fonction de 1/T de l'éther à différents taux de recouvrement en PMMA de la surface de la silice S13.

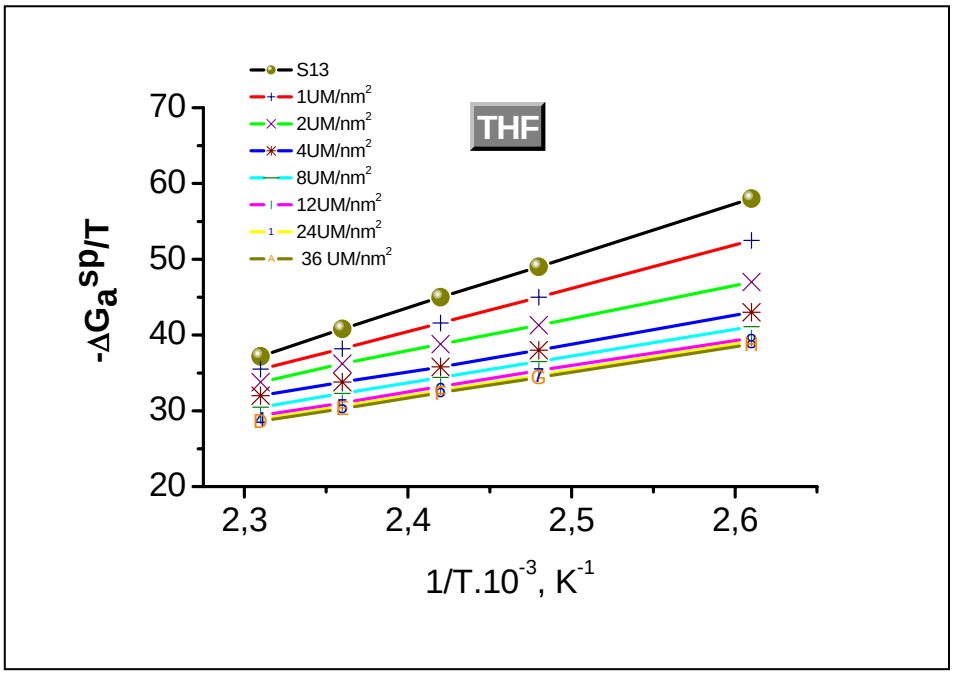


Figure **VI**-29. Evolution de $(-\Delta G_a^{sp}/T)$ en fonction de 1/T de THF à différents taux de recouvrement en PMMA de la surface de la silice S13.

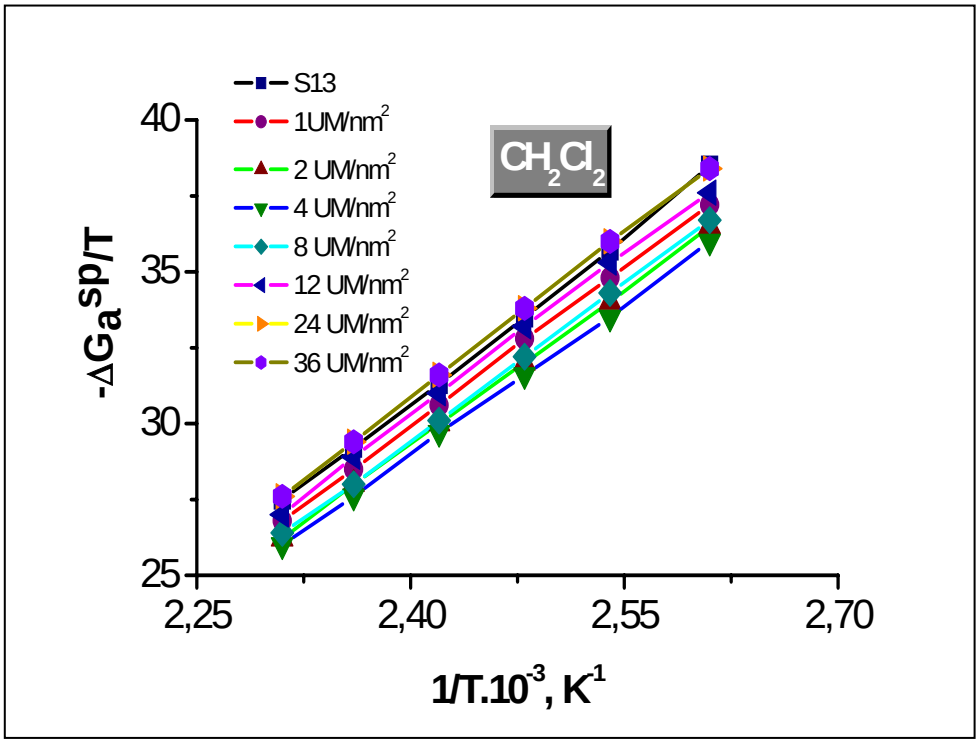


Figure **VI**-30. Evolution de $(-\Delta G_a^{sp}/T)$ en fonction de 1/T de THF à différents taux de recouvrement en PMMA de la surface de la silice S13.

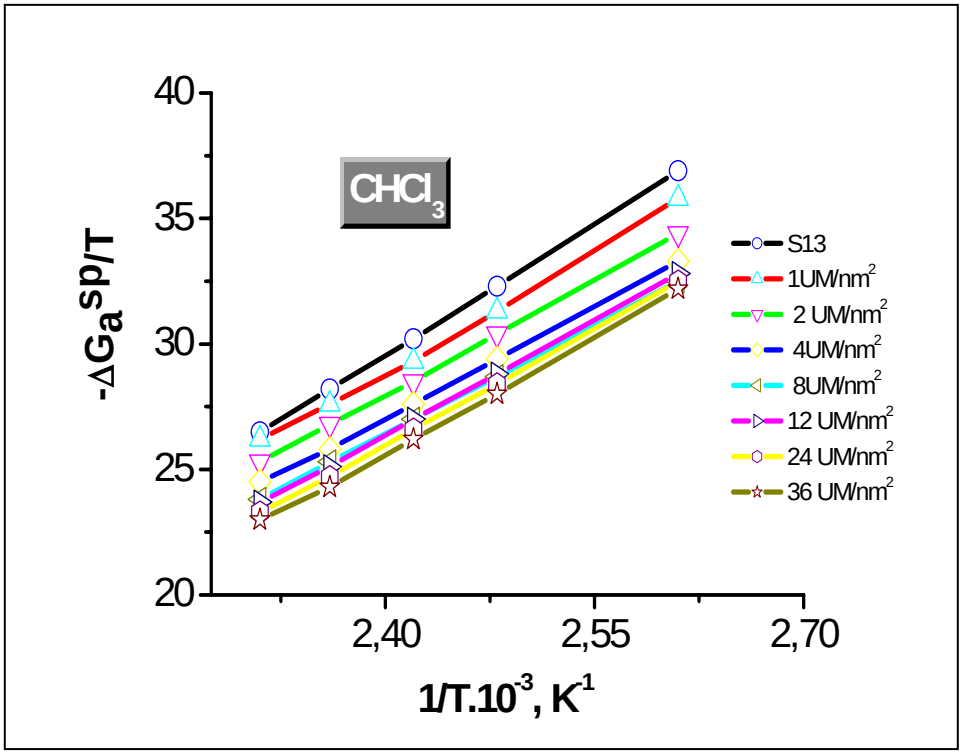


Figure **VI**-31. Evolution de $(-\Delta G_a^{sp}/T)$ en fonction de 1/T de THF à différents taux de recouvrement en PMMA de la surface de la silice S13.

Ces figures ci-dessus montrent des comportements linéaires des différents molécules sondes et différents taux de recouvrement en PMMA.

Pour les sondes basiques une nette différence entre la silice seule et les échantillons de silice avec le PMMA. Pour des taux de recouvrement élevé en PMMA, les droites sont presque confondues. Les variations de l'enthalpie d'adsorption dues aux interactions spécifiques ainsi obtenues sont répertoriées dans le tableau **VI**-3

Tableau **VI**-3

Enthalpie d'adsorption spécifique ΔH_a^{sp} en kJ/mol des différentes molécules sondes utilisées en fonction du taux de recouvrement de la silice en PMMA

Molécules sondes	S13	Nombre d'Unité par nm^2						
		1	2	4	8	12	24	36
CH_3Cl_3	34,4	32,6	30,5	29,25	28,95	30,41	30,7	30,5
CH_2Cl_2	36,5	35,01	34,02	33,12	34,6	35,3	35,85	35,6
Acétone	64,12	55,1	40,2	36,1	35,5	34,6	34,45	34,35
Ether	64,12	54,82	44,95	37,51	33,12	29,13	28,65	28,5
THF	69,1	56,80	43,6	36,7	35,05	34,25	34,32	34,3

Nous avons par ailleurs porté sur la figure **VI**-32 la variation de l'enthalpie d'adsorption ΔH_a^{sp} due aux interactions spécifiques en fonction du taux de recouvrement de la surface de la silice en PMMA.

Nous remarquons que quel que soit le caractère acido-basique des molécules sondes utilisée, la chaleur d'adsorption de la silice seule est nettement supérieure aux chaleurs d'adsorption des échantillons de silices imprégnée par du PMMA.

D'autre part, nous observons sur la même figure 18 que la pente de décroissance de la chaleur d'adsorption est importante pour les sondes basiques par rapport aux sondes acides. A partir de la monocouche au environ de 5UM/nm^2 la pente diminue sensiblement jusqu'à s'annuler à partir de 12 UM/nm^2 qui correspond à la formation d'un film épais en macromolécule. La chaleur d'adsorption obtenue peut être assimilée à la chaleur de dissolution du polymère. Notons que les molécules qui ont un pouvoir de solvatation important du PMMA comme le dichlorométhane, la chaleur d'adsorption à la formation du film en PMMA est plus grande que la chaleur d'adsorption quand le taux de recouvrement est inférieur à la monocouche. Ce phénomène est lié certainement aux fortes interactions CH_2Cl_2 –PMMA résultats que nous avons confirmés avec les enthalpies libres d'adsorption.

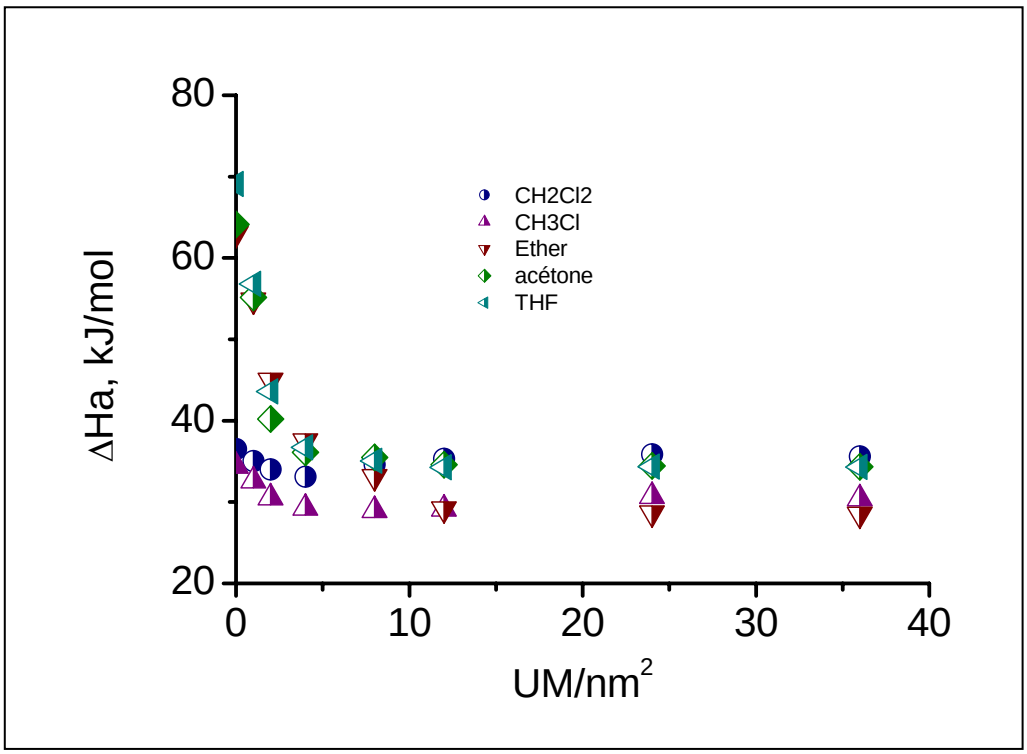


Figure **VI**-32. Evolution des chaleurs d'adsorption spécifique ΔH_a^{sp} en fonction du taux de recouvrement de la silice en PMMA.

VIII- EVOLUTION DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUE DE LA SURFACE DE LA SILICE AVEC LE TAUX DE RECOUVREMENT EN PMMA.

Nous avons appliqué la méthode proposée dans le chapitre **III** (43, 44) pour étudier les propriétés acido-basiques de la silice seule et à différents taux de recouvrement en PMMA. Pour cela, nous avons tracé sur les figures **VI**-34 à **VI**-40 $\left(-\frac{\Delta H_a^{sp}}{N.A}\right)$ des molécules à caractère acide et base en fonction de $\left(\frac{ND}{NA}\right)$. Nous avons obtenu des droites linéaires dont le coefficient de corrélation est voisin de 99.9. La pente de ces droites permet de déterminer la constante d'acidité KA et l'ordonnée à l'origine de la constante de basicité KB.

La linéarité des droites montre bien la validité de ce modèle classique. En effet, quelque soit le taux d'imprégnation, nous avons obtenu des droites linéaires.

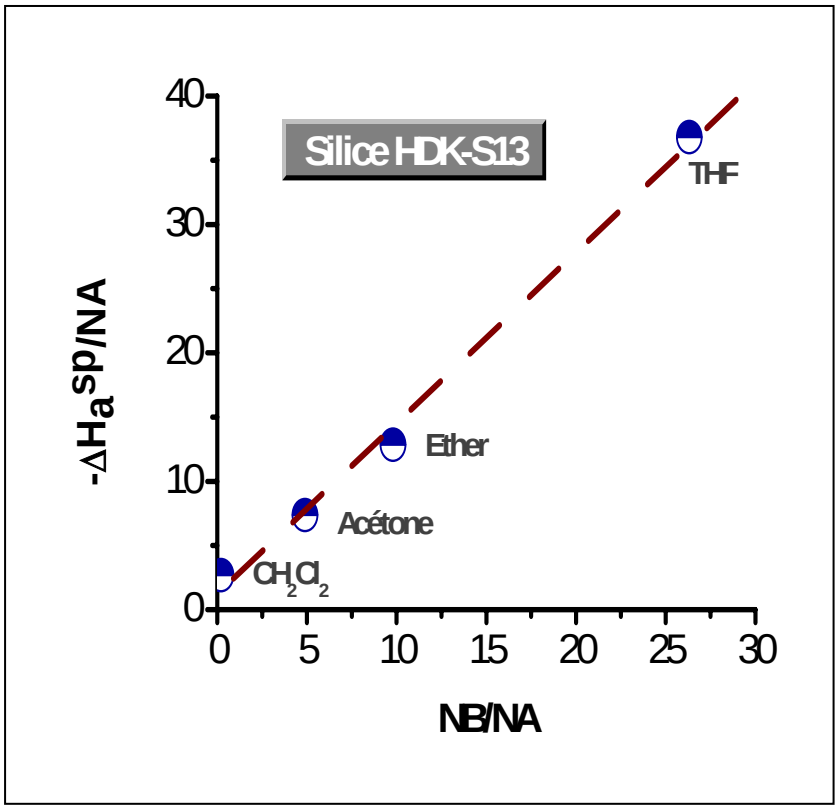


Figure **VI**-33. Diagramme $\left(-\frac{\Delta H_a^{sp}}{N.A}\right)$ en fonction $\left(\frac{ND}{NA}\right)$ pour la silice seule

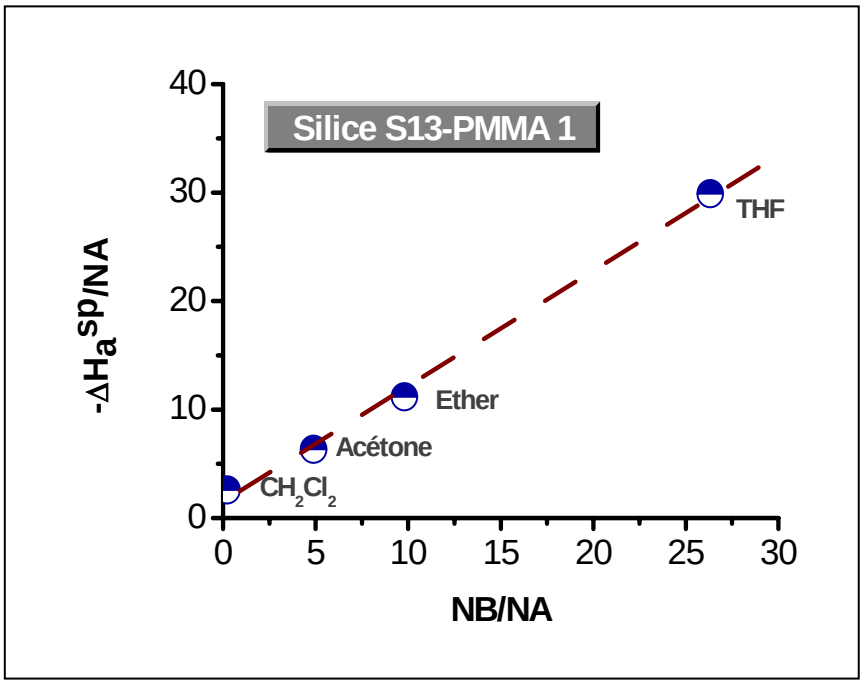


Figure V**I**-35.diagramme $\left(-\frac{\Delta H_a^{sp}}{N.A}\right)$ en fonction $\left(\frac{ND}{NA}\right)$ pour le système silice PMMA 1 UM/nm^2

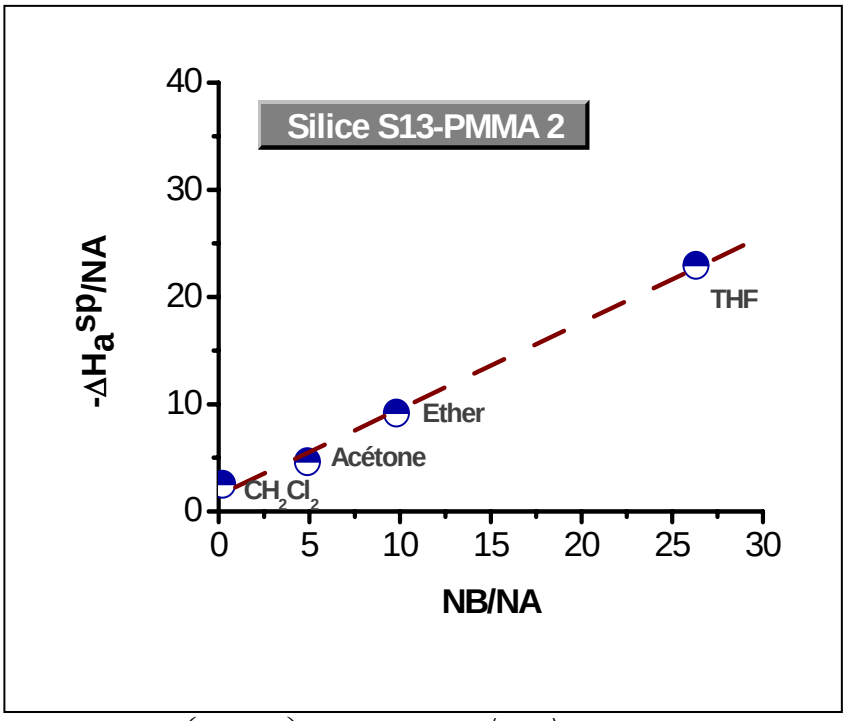


Figure **VI**-36.diagramme $\left(-\frac{\Delta H_a^{sp}}{N.A}\right)$ en fonction $\left(\frac{ND}{NA}\right)$ pour le système silice PMMA 2 UM/nm^2

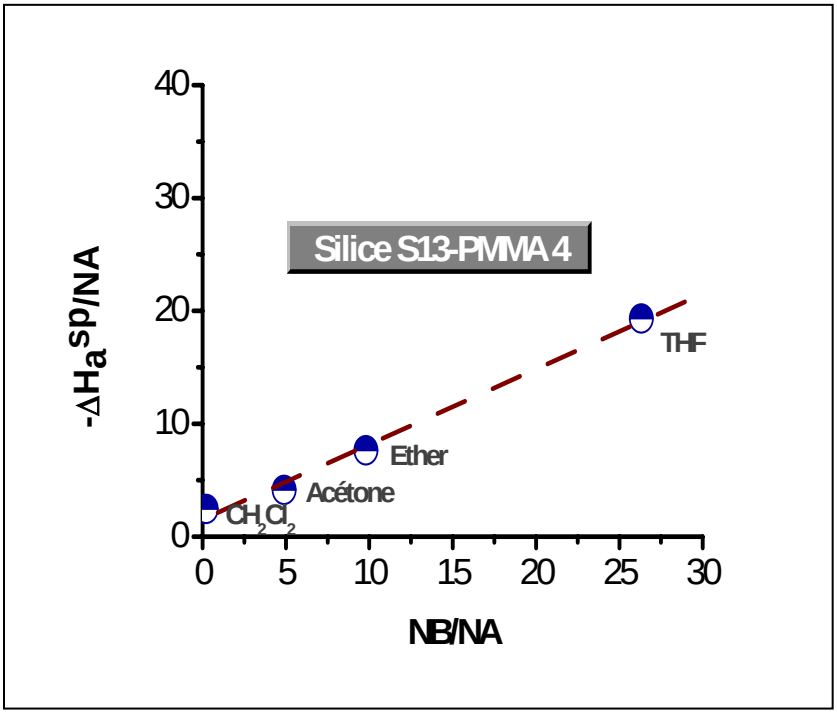


Figure **VI**-37.diagramme $\left(-\frac{\Delta H_a^{sp}}{N.A}\right)$ en fonction $\left(\frac{ND}{NA}\right)$ pour le système silice PMMA 4UM/nm^2

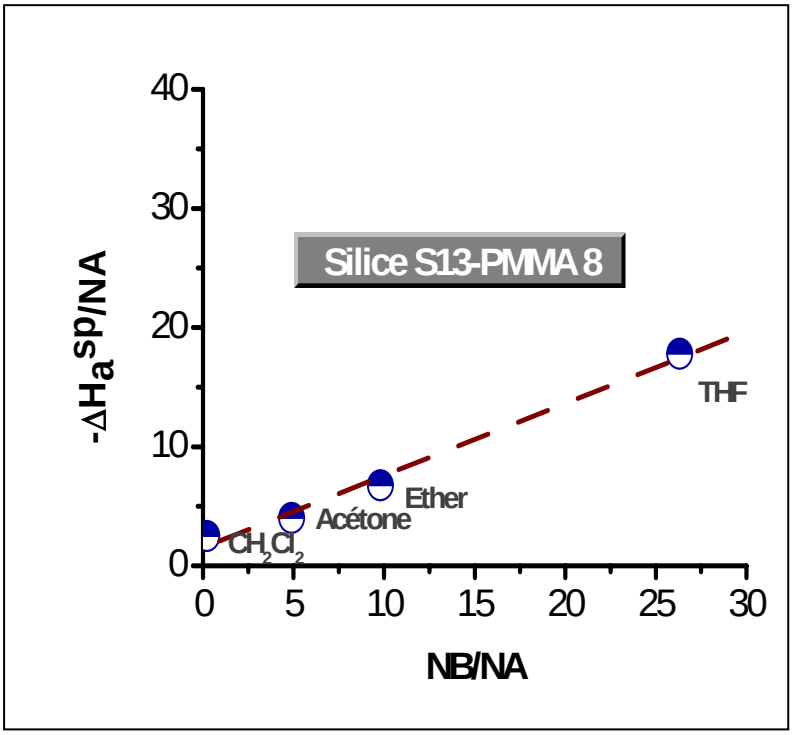


Figure **VI**-38. Diagramme $\left(-\frac{\Delta H_a^{sp}}{N.A}\right)$ en fonction $\left(\frac{ND}{NA}\right)$ pour le système silice PMMA 8 UM/nm^2

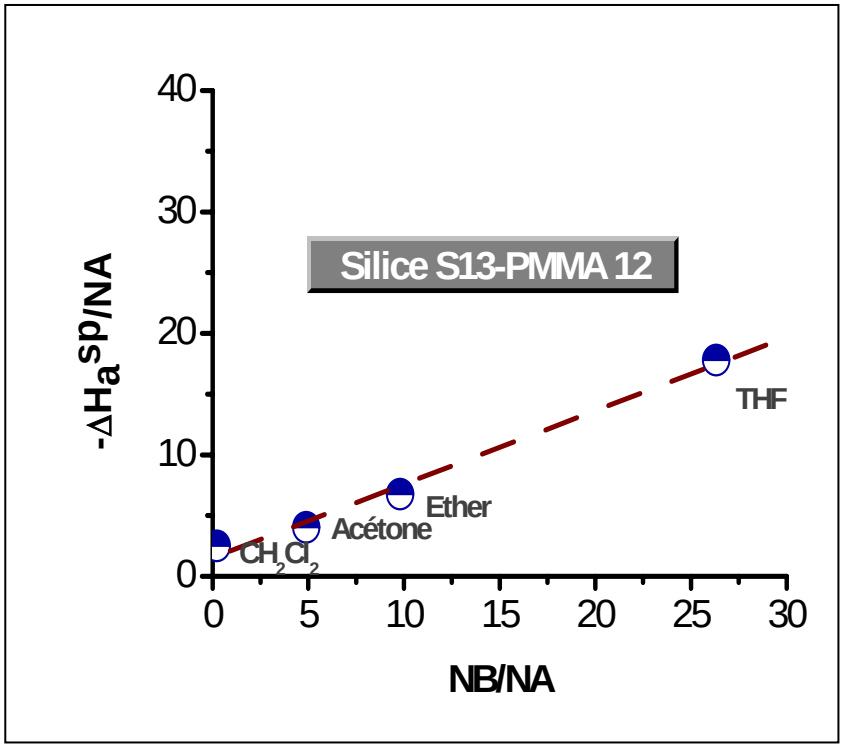


Figure **VI**-39.diagramme $\left(-\frac{\Delta H_a^{sp}}{N.A}\right)$ en fonction $\left(\frac{ND}{NA}\right)$ pour le système silice PMMA 12 UM/nm^2

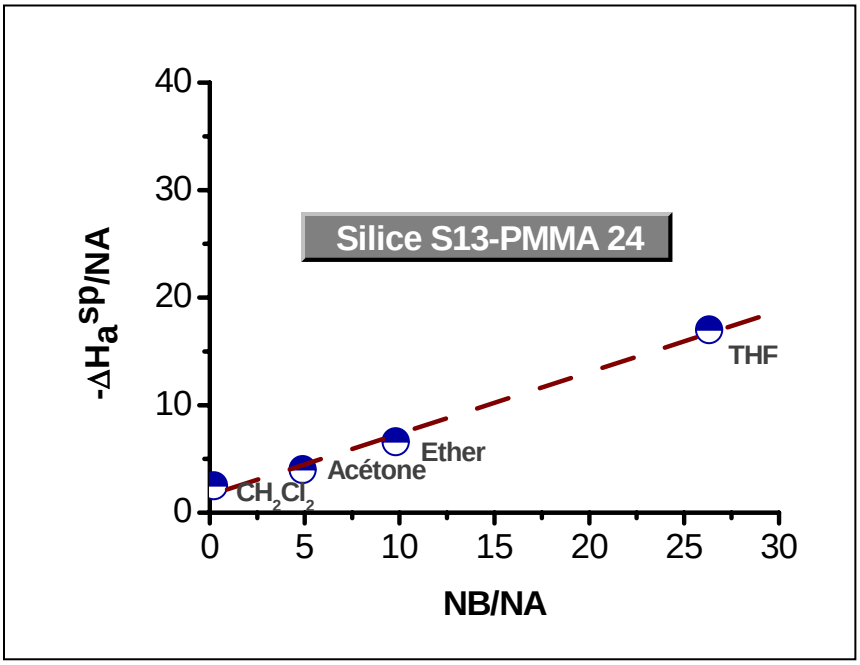


Figure VI-40.diagramme $\left(-\frac{\Delta H_a^{sp}}{N.A}\right)$ en fonction $\left(\frac{ND}{NA}\right)$ pour le système silice PMMA 24 UM/nm^2

Une fois les constantes d'acidité et de basicité sont déterminées, nous avons porté sur la figure VI-41 l'évolution de KA et KB en fonction du taux de recouvrement de la surface en PMMA.

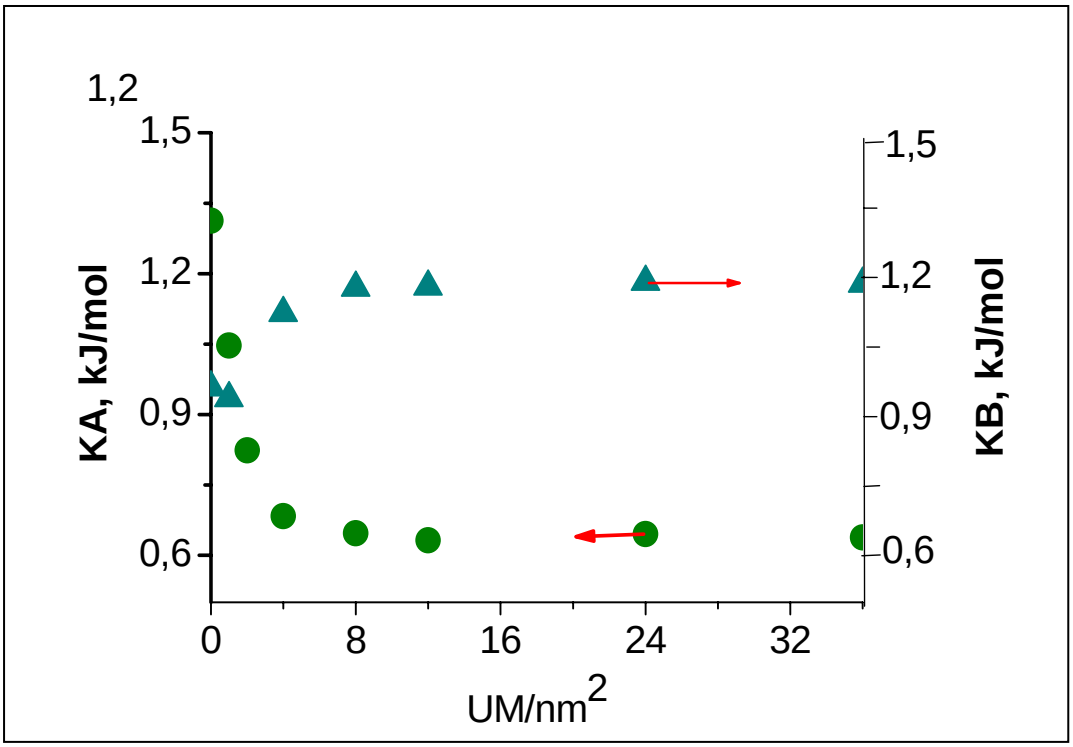


Figure VI-41. Variation de la constante d'acidité KA et la constante de basicité KB de la silice avec le taux de recouvrement en PMMA

Nous observons clairement que le caractère acide de la silice diminue avec le recouvrement de la surface en PMMA jusqu'à atteindre une valeur limite à 10 UM/nm^2. A l'opposé le caractère basique de la surface augmente avec le recouvrement de la surface en PMMA jusqu 'à atteindre une valeur constante à la formation du film en macromolécule.

IX - DISCUSSION

Les surfaces de deux types de silices de la société Wacker Chemie S13 et la T30 seules et en présence de PMMA ont été caractérisées par étude de processus d'adsorption de diverses sondes polaires acides (CCl_4, CH_2Cl_2, $CHCl_3$), basique (éther, acétone et THF) et amphotères toluène, au moyen de la chromatographie gaz inverse à dilution infinie. L'adsorption de PMMA sur la surface de la silice est associée à des variations importantes de toutes les grandeurs thermodynamiques ($\Delta H_a^{sp}, \Delta S_a^{sp}, \Delta G_a^{sp}$) des différentes sondes polaires utilisées.

Pour étudier le comportement de PMMA en surface vis à vis des sondes polaires, nous avons commencé à estimer la variation de l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_a^{sp}
Liées aux interactions spécifiques avec les molécules polaires. Pour cela, nous avons utilisé le modèle ST-Flour Papiper, modèle le plus utilisé dans la littérature pour estimer les interactions spécifiques avec les surfaces solides. A la lumière des résultats obtenus, nous avons constaté que pour tous les modèles silice-PMMA, l'ensemble des sondes polaires est situé largement au dessus de la droite des alcanes, ce qui montre que l'intensité des interactions de ces molécules sondes que peuvent échanger avec nos solides sont supérieures à celles des molécules apolaires hydrocarbonées. Leur fonctionnalité ainsi que leur structure font augmenter leur cohésion grâce à des interactions supplémentaires de nature différente que celles de London.

Cet écart aux interactions de dispersion (London) ou ces interactions supplémentaires diminuent sensiblement la pression de vapeur saturante Po de ces molécules. L'emploi de LogPo comme échelle de comparaison implique donc un décalage vers les faibles pressions de l'ensemble des sondes polaires.

La pénétration des sondes polaires dans la masse du solide conduit à l'augmentation du volume de rétention avec la température à cause de leur faible vitesse de diffusion dans le substrat solide et par conséquent l'ensemble des sondes polaires se place au-dessus de la droite des alcanes.

Le calcul de $-\Delta G_a^{sp}$ des différentes molécules sondes et à différents taux de recouvrement a montré que les interactions des molécules sondes polaires sont dominées par le caractère acide – base. La surface de la silice seule est acide due à la présence de groupements silanols interagit fortement avec les sondes basiques (THF, acétone et éther) contrairement aux sondes acides (CH_2Cl_2, $CHCl_3$ et CCl_4). Avec le recouvrement de la surface de la silice en PMMA, l'intensité des interactions des sondes acides augmente et diminue avec les sondes basiques. Cette évolution antagoniste tend vers une saturation à la formation d'un film de macromolécules en PMMA. En effet, au delà de 10 UM/nm^2, les interactions des sondes acides ou basiques se font directement avec la matrice polymère. Dans ces conditions l'effet de la surface chimique, et même géométrique, de la surface de la silice sur les interactions avec le milieu environnant est complètement négligeable.

Le calcul des variations d'enthalpie d'adsorption spécifique $-\Delta H_a^{sp}$ a permis également de montrer le comportement de PMMA en surface de la silice. L'étude a montré que la chaleur d'adsorption des sondes polaires sur la silice seule est nettement supérieure aux chaleurs d'adsorption des mêmes molécules sur la silice modifiée par du PMMA. Pour l'ensemble des molécules sondes utilisées, la diminution de la chaleur d'adsorption est accentuée entre 1 et 5 UM/nm^2. Entre 5 et 12 UM/nm^2 (monocouche) la diminution $-\Delta H_a^{sp}$ est moins importante. Au delà de 12 UM/nm^2, la chaleur d'adsorption reste constante.

L'étude de l'évolution du caractère acido-basique de la surface de la silice en fonction du taux de recouvrement en PMMA a montré que plus le taux en PMMA augmente plus l'acidité superficielle diminue jusqu'à atteindre une valeur limite correspondant à une surface complètement organique composé essentiellement du polymère. Et inversement, le caractère basique de la surface augmente jusqu'à la saturation. De ce fait, on est passé d'une surface acide hydrophile vers une surface basique hydrophobe. Dans le cas des surfaces d'oxydes de silicium, les sites de Brönsted sont les groupements hydroxyles adsorbés. Le caractère acide d'une surface résulte de l'ensemble des sites de surface (sites de Brönsted et de Lewis). Il détermine sa réactivité chimique, qui est particulièrement importante dans le domaine de la catalyse où les oxydes de silicium ont été considérés comme des surfaces de références actives .

Le comportement du PMMA en surface peut être représenté par le schéma indiqué sur la figure **VI**-42.

Cette représentation peut être utilisée pour modéliser le comportement de la surface de la silice à différents taux de recouvrement en PMMA.

Le domaine [A] correspond à des taux de recouvrement inférieurs à 5 UM/nm^2, c'est à dire à des taux inférieurs à la monocouche, autrement dit à une surface recouverte de macromolécules isolées. Dans ce domaine, la contribution principale des interactions représentées par les paramètres thermodynamiques de surface est due à la surface de la silice libre. Les valeurs des paramètres thermodynamiques de surfaces $-\Delta H_a^{sp}$, $-\Delta G_a^{sp}$, … décroient rapidement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface par les macromolécules isolées.

Le domaine [B}, qui s'étend de 5 à 12 UM/nm^2, correspond à une couverture d'une couche continue de macromolécule en contact les unes des autres et avec la surface de la silice. La molécule sonde n'interagit plus avec la surface qu'au travers de cette monocouche de macromolécules dont l'épaisseur croît, d'où une diminution des interactions des sondes basiques et une augmentation des sondes acides.

Enfin, au delà de 12UM/nm^2, domaine [C], la densité superficielle en macromolécules devient trop importante pour que toutes les macromolécules puissent être au contact de la surface solide, et un film épais de PMMA commence à se construire. La surface est alors entièrement masquée par le polymère et les propriétés de surface deviennent constantes.
Nous pouvons remarquer aussi que le passage du domaine [A] au domaine [B] se traduit par un saut de propriété plus visible et plus marqué.

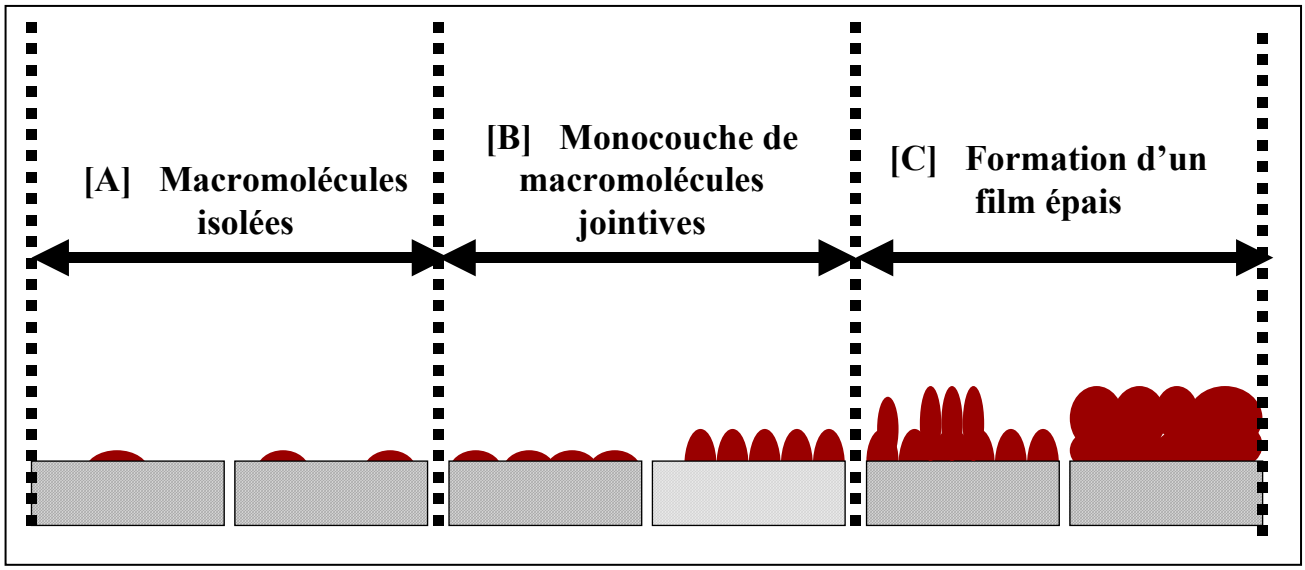


Figure **VI**-42 Représentation schématique de l'évolution de la surface de silice avec le taux de recouvrement par les macromolécules.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

01 H. Balard, E. Papirer, A. Khalfi, H. Barthel
Composite Interfaces, **1999**, 6, 19-25

2 H.Barthel, J. Rosch, J. Weis, A. Khalfi, H. Balard, E. Papirer
Composite Interfaces, **1999**, 6, 27-34

3 H. Barthel , Colloids Surfaces, A : Physicochem. Engng Aspects, **1995**, 101, 21.

4 F. M. Fowkes, M. A. Mostefa, IEC Prod R1D., **1978**, 17 , 3.

5 K. Konstadinis, B. Thakhar, A. Chakraborty, L.W. Potts, R. Tannenbaum, M. Tirrel, Langmuir, **1992**, 8, 1307-1317.

6 H. Balard, E. Papirer, Y .Rahmani, A. P. Legrand, H. Hommel, Bull. Soc ; **1985,** 6, pp 1139-1142.

7 S. Hamdi, B. Hamdi, Z. Kessaissia, H. Barthel, H. Balard, Influence of PMMA impregnation on the surface properties of fume silica using IGC analysis First Conference International of IGC, Londre (Grande Bretagne) 17-19 Septembre **2001.**

8- S. Hamdi, B. Hamdi, Z. Kessaissia, H. Barthel, H. Balard, Influence of PMMA impregnation on the surface properties of fume silica using IGC analysis, SILICA **2001**, Mulhouse (France) 1-4 Septembre **2001.**

9 M.P.Comard, R.Calvet, S.Delconfetto, J.Dodds , H.Balard
Macromolecular symposium, **2001**,169, 19-34 .

10 M.P.Comard, R.Calvet, J.Dodds , H.Balard
Inverse gas chromatographic study of the surface properties of talc impregnated with different acidic and basic polymers. 3rd French colloquium

on powder science and technologie ed.J. DODDS and MUHR-H, ed Powder-technology. **2002**,128 (2-3) : 262-267 .

11 A.L. Clellan, M.F. Harnsberger, J. Colloid Interface Sci., **1967**, 23, 577

12 S. Hamdi, B. Hamdi, Z. Kessaissia, Use of gas inverse of Chromatography at Infinite Dilution to Characterise the fillers.
14th International Symposium of Surfactants Barcelone juin **2002.**

13 T. Hamieh, M. Rezzaki, Y. Grohens, J. Schultz, J. Chim. Phys., **1998**, 95, 1954-1990.

14 GA. Gouari, M. Bendaoud, J. Polym. Phys. Ed. , 1**985**, 23, 889-916.

15 M. Galin, J.E. Guillet, J. Polym. Sci. Lett. Ed. , **1973**, 11, 233.

16 J. R. Wallace, P. J. Kozlk, F. Noel, SPEJ. , **1974,** 26, 43

17 G. Perralt, M. Bedard, G. Duchesne, R. Voyzelle, Eur. Polym. J., **1974**, 10, 143.

18 G. J. Gourval, D. C. Gray, Can J. Chem. , **1976**, 54, 3496.

19 J. M. Braun, J.E. Guillet, Macromolecules, **1975,** 8, 882.

20 D.C. Gray, J.E. Guillet, Macromolecules, **1974**, 7, 244.

21 G. J. Gourval, D. C. Gray, Macromolecules, **1975**, 8, 916.

22 S. Galassi, G. Audisto, Makromol. Chem. **1974**, 175, 2975.

23 O. Smisörfd, J.E. Guillet, Macromolecules, **1969**, 2, 272.

24 J. M. Braun, A. Lavoie, J. Z. Guillet, Macromolecules, 1**975**, 8, 311.

25 P. L. Hsiung, D. M. Cates, J. Appl. Polym. Sci. , **1975**, 19, 3051.

26 M. A. Llorente, C. Menduira, J. Polym. Sc. **1979,** 17, 189.

27 C. Ouder, Polymères : Structure et Propriétés, Masson, **1994**, Paris, France.

28 J. B. Donnet, H. Balard, Z.T.Zhang , J.F.Pilard, Kautchuk Gummi und Kunststoffe **2004**, 57 (4) : 151-159.

29 E. Papirer,E .Brendle,H.Balard and F.Ozil
Carbon, **1999**, 37, 1265-1274.

30 E. Papirer, E. Brendle, H. Balard, C. Vergelati
J.Adhesion Science and Technology, **2000**, 14 (3), p 321-337.

31 B. Hamdi, Z. Kessaissia, J .B Donnet , T. K. Wang, Ann. Chim. Sci. Mat. **2000**, 25, 481-494.

32 S. Hamdi**,** B.Hamdi, Z. KessaissiaIGC Study of silica surface modified by PMMA, Word Polymer Congress Macro2004, Paris(France), **2004**, 4-9/07.

33 T. Hamieh, M.Rageul-Lescouet, M. Nardin, M. Rezzaki, J. Schultz, J.
Chim. Phys. **1997**, 94, 503.

34 D.G. Gray,J.E. Guillet, Macromolecules, **1971**, 4, 129.

35 J.E. Guillet, A.N. Stein Macromolecules, **1970**, 3, 102.

36 Mc. Gum, M. Read, G.B.E. Willions, "Anelastic and dielectric effets en olymeric solides", wiley, New Yok, **1967**.

37 K. M. Sinnot, J. Polymer. Sci., **1960**, 42, 3.

38 K. Deutsch, E. A. W. Hoff, W. Reddish. J. Polymer. Sci. **1954**, 13, 565.

39 S. Hamdi, B.Hamdi, Z. Kessaissia, H. Barthel, H. Balard, J.B. Donnet, J. Chromatogr, **2002**, 969, 143-151.

40 C. Saint Flour, E. Papirer, Ind. Eng. Chem. Prod Res. Dev. **1982**, 21(2), 337.

41 C. Saint Flour, E. Papirer, Ind. Eng. Chem. Prod Res. Dev., **1982**, 21(4), 1982.

42 C. Saint Flour, E. Papirer, Ind. Eng. Chem. Prod Res. Dev., **1982**, 21(4), 1982.

43 C. Saint Flour, E. Papirer, J. Colloid Interface Sci. **1990**, 134(2), 69.

44 H. Balard, E. Brendle, E. Papirer
Determination of Acid-Base properties of Solids Surfaces using Inverse Gas Chromatography: Advantages and Limitations in " Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology ", K. Mittal ed., VSP, Utrecht (Nederlands) **2000**, pp: 299-316 .

CHAPITRE VII

ADSORPTION DE PMMA EN SOLUTION SUR LES SILICES

I-INTRODUCTION

L'importance de l'étude fondamentale de l'adsorption à l'interface solide-polymère est liée au grand nombre de domaines technologiques où ce phénomène est rencontré (matériaux composites, matériaux polyphasés,…) (1, 2).

Au cous des chapitres précédents (IV, V et VI), nous avons caractérisé la surface chimique, morphologique et énergétique par diverses techniques expérimentales (notamment la chromatographie gaz inverse à dilution infinie) des oxydes de silicium. La connaissance de la surface solide, sous toutes ses formes, permet de comprendre et de prévoir le comportement de nos silices avec le milieu environnant, notamment dans l'adsorption liquide solide ou gaz solide. En effet, la compréhension du mécanisme d'adsorption nécessite la caractérisation la plus fine possible de l'interface étudiée que ce soit au niveau de son étendue, de sa porosité ou de la nature chimique des sites d'adsorption (3, 4).

L'adsorption polymère-solide dépend à l'évidence des caractéristiques intrinsèques des constituants, du milieu réactionnel mais aussi du comportement de l'interface: zone de dimension moléculaire séparant le solide et la matrice polymère. En effet, pour que la charge puisse jouer un rôle d'agent de renforcement, il est indispensable que les contraintes imposées au système lui soient correctement transmises. Or cela n'est possible que s'il existe une forte adsorption entre le polymère et la charge. La bonne adhésion de cette interface peut être obtenue de deux manières différentes, soit par création de liens covalents par coréticulation (5) ou copolymérisation, soit par un degré d'enchevêtrement suffisant entre les macromolécules liées et celles constituant la matrice, ce qui suppose une masse moléculaire suffisamment élevée et une bonne compatibilité des macromolécules liées (6).

D'une manière générale, l'adsorption de polymères en solution sur des solides en poudre est complexe. En effet, plongé dans un solvant, le polymère et le solide acquièrent de nouvelles propriétés (formation de charges superficielles, mobilité des chaînes polymériques, ….)

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles d'influencer l'adsorption d'un polymère en solution en surface silicique. Les contraintes externes d'un tel système sont nombreuses. Parmi les plus importantes, on peut mentionner:

- la cinétique d'adsorption,
- la nature du solvant,
- la disposition et le nombre des groupements silanols superficiels,
- la morphologie superficielle de la silice,
- la température, la concentration et la masse moléculaire du polymère.

L'objectif de cette partie consiste à étudier l'influence des paramètres cités ci-dessus sur la variation de la quantité adsorbée sur le PMMA en surface des 5 oxydes de silicium et d'examiner, d'autre part, la conformation des chaînes du PMMA adsorbé sur la surface d'une silice plane à l'échelle moléculaire.

II. PROCEDE EXPERIMENTAL D'ADSORPTION DU PMMA SUR LES SILICES

II-1. Mode opératoire de l'adsorption (7)

Dans un premier temps, l'échantillon est placé dans une pastilleuse(Φ 12 mm) et comprimé dans un vérin hydraulique (100MPa) durant quelques minutes ; les pastilles, ainsi préparées, sont broyées dans un mortier puis tamisées et la fraction retenue est comprise entre 80 et 400 µm.
Une fois la silice est granulée, est séchée à l'étuve à une température de 105°C pendant 24 heures.

Par ailleurs, une quantité de PMMA est mise en solution avec des solvants : dichlorométhane, chloroforme, acétone et THF dans des fioles de 25 ml.
Les solvants utilisés sont des produits FLUKA de pureté de l'ordre de 99,98 %.
La silice et le PMMA ont été respectivement dispersés dans des béchers de 50 ml et maintenus sous agitation modérée à différents temps à température ambiante. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique.

Une fois la réaction de greffage est terminée, il convient de séparer la charge adsorbée de la solution polymère. Pour cela, le mélange est soumis à un lavage continu par un des solvants utilisés initialement. La séparation a été assurée par centrifugation dans des tubes à centrifuger en corex).

Afin de déterminer le taux réel d'adsorption du polymère sur la surface de la silice, il est nécessaire d'extraire l'éventuel polymère libre qui se trouve en solution et proche de l'interface. Nous avons donc soumis les échantillons à une série de lavages et de centrifugations pour accéder à la quantité de polymère retenue de manière irréversible à la surface de la silice. Les échantillons de silices, ainsi traités, ont été récupérés, séchés à l'étuve à 110 °C, puis conservés au dessiccateur.

Le procédé expérimental de fixation du PMMA sur la surface de la silice est schématisé sur l'organigramme de la figure **VII**-1 (7).

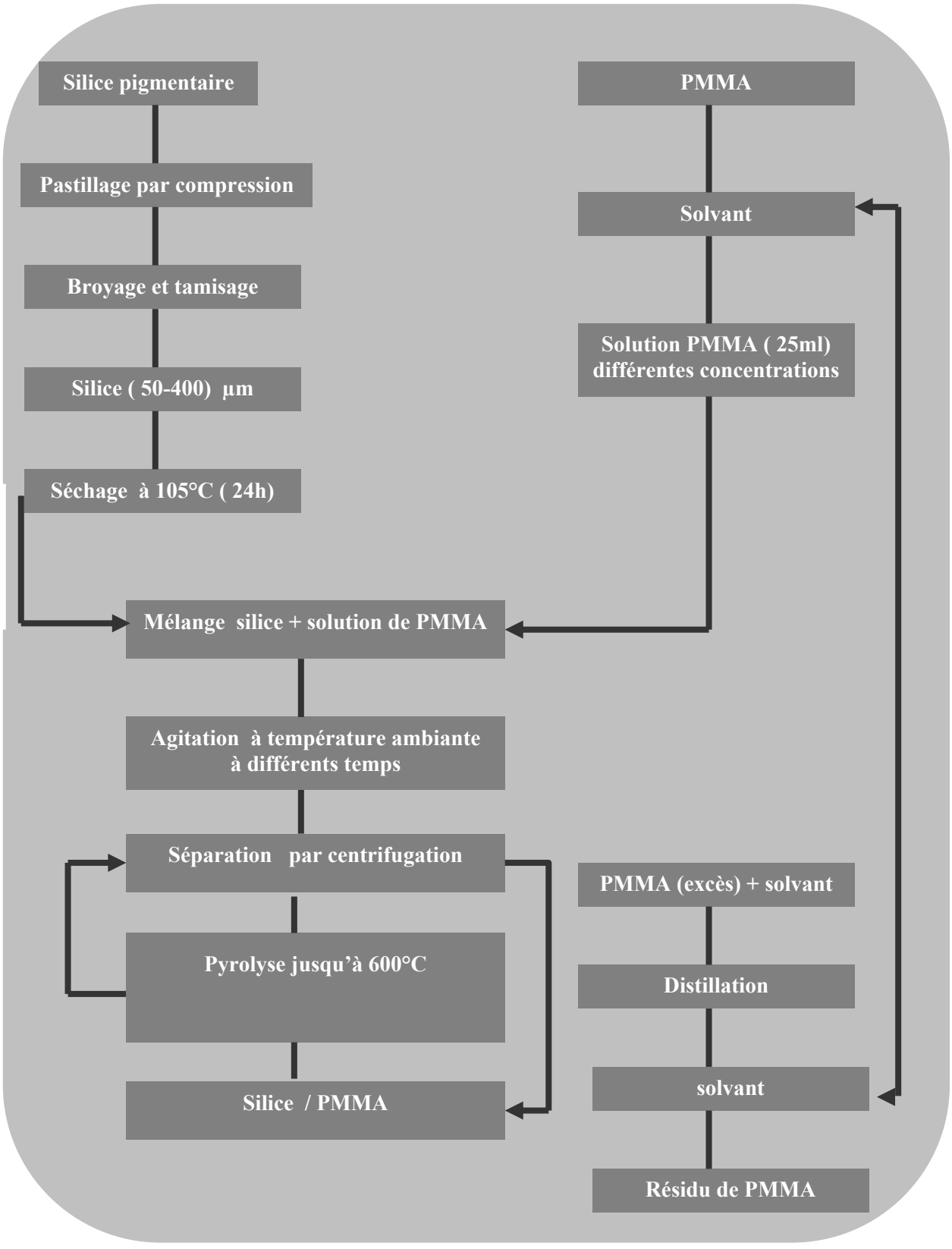


Figure **VII**-1 : Procédé expérimental de préparation de matériaux composites (silice/PMMA).

La quantité de polymère liée chimiquement a été effectuée par gravimétrie après pyrolyse des échantillons en plaçant une quantité connue dans un creuset en alumine et l'introduisant dans un four. Les échantillons de silice – polymère sont chauffés de 25°C à 600°C, le chauffage est interrompu et on laisse revenir les échantillons à 150°C. Les creusets sont alors pesés immédiatement. La différence de masse avant et après pyrolyse, déterminée par une balance analytique permet d'accéder à la teneur en polymère lié.

Le four utilisé est de type tubulaire contenant un tube en alumine alimenté par un courant d'air à débit modéré (Figure **VII**-2). Pour minimiser les erreurs expérimentales dues à la perte de masse, l'expérience a été reproduite 3 fois.
La perte en poids de l'échantillon après pyrolyse permet d'accéder à la quantité de PMMA chimiquement liée sur la silice.

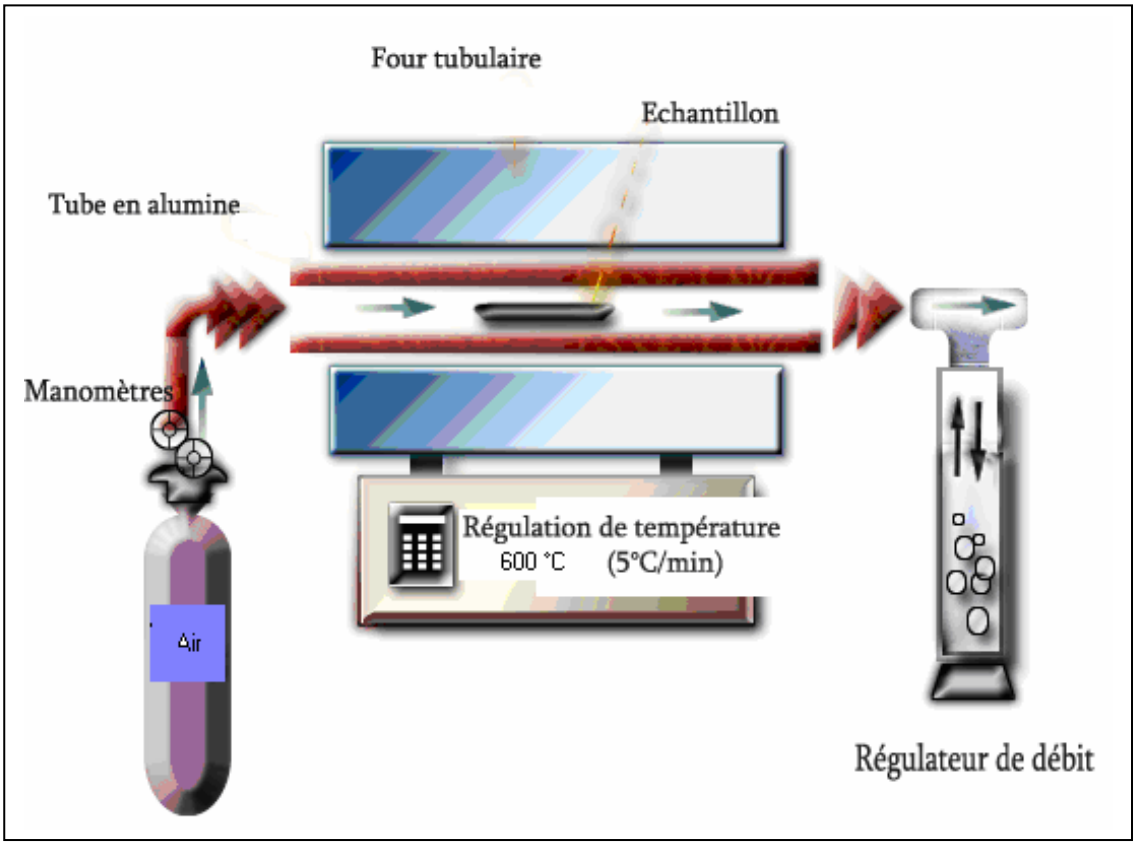


Figure **VII**-2 : Four utilisé pour la pyrolyse.

La quantité adsorbée irréversiblement sur la silice peut être obtenue par analyse par spectroscopie IR de la solution surnageante en utilisant la variation de l'aire du pic de la bande caractéristique du groupement carbonyle considéré comme un excellent vibrateur infra rouge.

II-2. Taux de polymère chimiquement lié sur le solide

Le taux de PMMA fixé irréversiblement sur la surface de la silice peut s'exprimer en taux de greffage pondéral, taux de greffage moléculaire et taux de greffage numéral. Les équations ont été développées dans le chapitre **II** (équations : [**II**-2], [**II**-3] et [**II**-4].

III- RESULTATS DE L'ADSORPTION DE PMMA EN SOLUTION SUR LES SILICES

III-1. Détermination du nombre de lavage

Les échantillons ont été soumis à une série de lavages et centrifugations afin d'accéder à la quantité de polymère retenue de manière irréversible à la surface des silices. Ce nombre de lavage est obtenu à partir de l'instant où le taux de polymère n'évolue plus avec d'autres lavages.

Nous avons réalisé différents essais pour avoir accès à cette valeur, Les résultats sont présentés sur les figures **VII**-3 et **VII-**4.

Il apparaît clairement sur ces les figures que la quantité de polymère retenue sur la surface de la silice HDK-S13 et HDK-T30 ne semble plus évoluer après trois lavages. En conséquence, toutes les déterminations faites dans la suite de ce travail se feront sur des échantillons ayant subi trois lavages. Il est intéressant de noter que le taux du polymère lié chimiquement (taux de greffage pondéral et moléculaire) après les lavages successifs est quasiment constant quel que soit le type de silice (8).

Pour l'ensemble des autres opérations, nous avons à chaque fois, procédé à 3 lavages successifs.

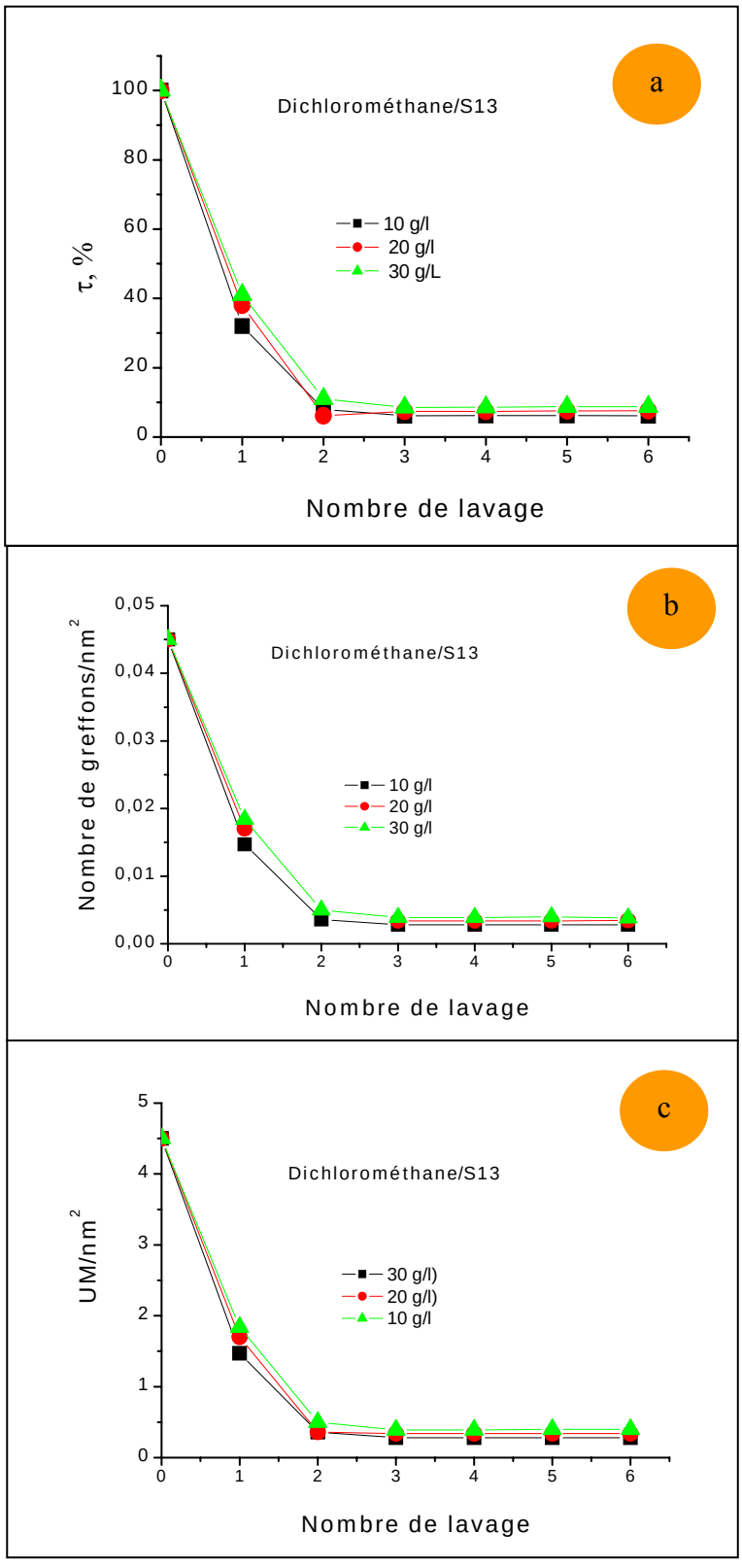


Figure **VII**-3. Evolution de la quantité adsorbée de PMMA dans le dichlorométhane sur la silice S13 en fonction du nombre de lavage (a= taux d'adsorption pondérale, b : taux d'adsorption moléculaire, c : taux d'adsorption numéral)

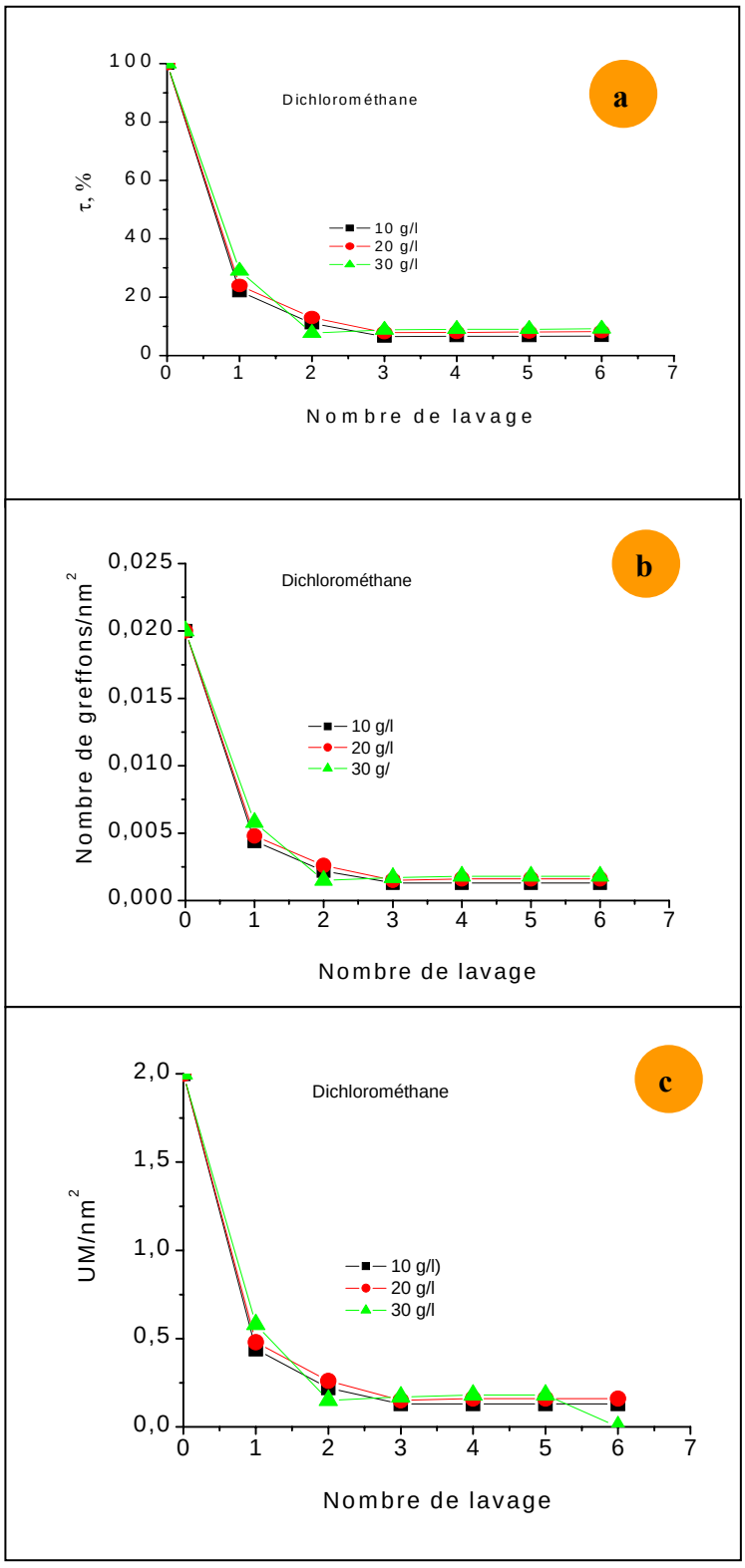


Figure **VII**-4. Evolution de la quantité adsorbée de PMMA dans le dichlorométhane sur la silice T30 en fonction du nombre de lavage (a= taux d'adsorption pondérale, b : taux d'adsorption moléculaire, c : taux d'adsorption numéral)

III-2. Cinétique d'adsorption

Sur les figures **VII-**5 et **VII**-6, nous avons tracé la quantité de PMMA fixée irréversiblement sur la surface de deux silices HDK-T30 et HDK S13 en fonction de la durée de contact dans les conditions isothermes (T= 298 K) pour 4 solvants différents (THF, dichlorométhane, chloroforme et acétone).

Nous constatons que quelque soit le solvant utilisé l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 2 heures de contact. Cette cinétique est considérée rapide puisque en 120 minutes pratiquement, on atteint déjà le plateau de saturation. La capacité totale d'adsorption ne change presque plus du fait qu'on obtient la même valeur de fixation au delà de ce temps, indiquant que tous les sites actifs ont été atteints (9).
Par ailleurs, nous constatons que pour les deux charges utilisées (S13 et T30), l'adsorption du dichlorométhane dans le PMMA est nettement supérieure à celles de PMMA dans d'autres solvants. Ce phénomène démontre l'effet du solvant dans l'adsorption de PMMA sur la silice ; ce paramètre sera développé ultérieurement.

Nous pouvons dire que la cinétique d'adsorption de PMMA sur ces deux silices se décompose en trois processus :

- le transfert de masse de PMMA de la solution vers la surface,
- l'accrochage du PMMA à la surface à travers des interactions fortes et irréversibles avec les groupements silanols de la silice.
- la modification de la conformation des chaînes de PMMA adsorbée.

La cinétique de transfert de masse est prédominante dans la plus part des cas. En effet, Djit (10) a montré que jusqu'à 75 % de la quantité adsorbée est gouvernée par le transfert de masse. La cinétique de greffage est peu connue et nécessite la formation d'un lien de valence entre le polymère et la surface solide comme dans le cas de PEG avec la silice. Dans ce cas, Balard et Coll. (11) et Kessaissia et Coll (12) Ont montré que le taux de greffage est maximal au bout de 2 heures de contact à 200°C et sous atmosphère inerte.

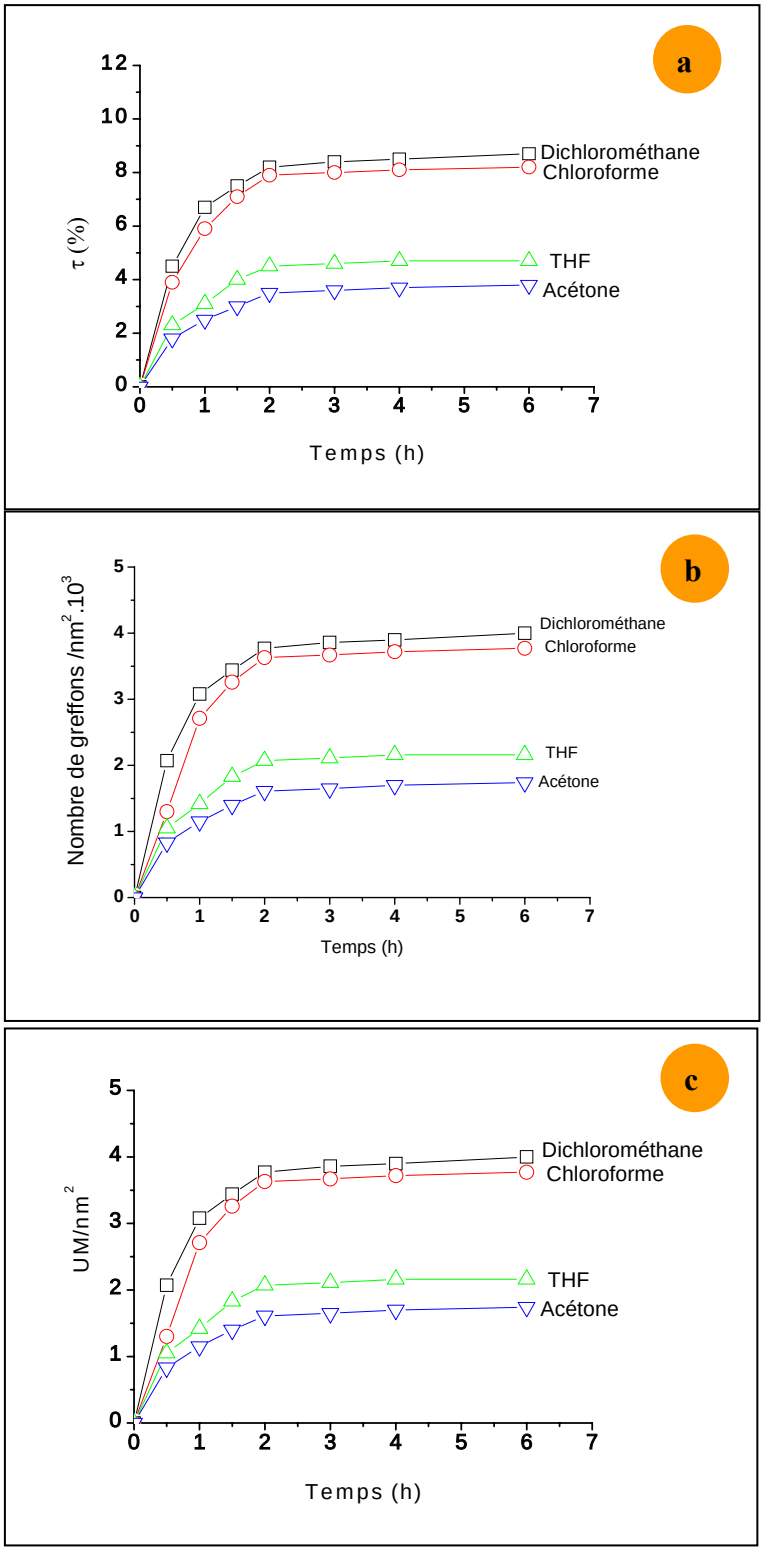


Figure **VII**-5 Cinétique d'adsorption de PMMA en solution sur la silice HDK-S13 dans les solvants : THF, acétone, dichlorométhane et chloroforme (30 g/l) (a= taux d'adsorption pondérale, b : taux d'adsorption moléculaire, c : taux d'adsorption numéral)

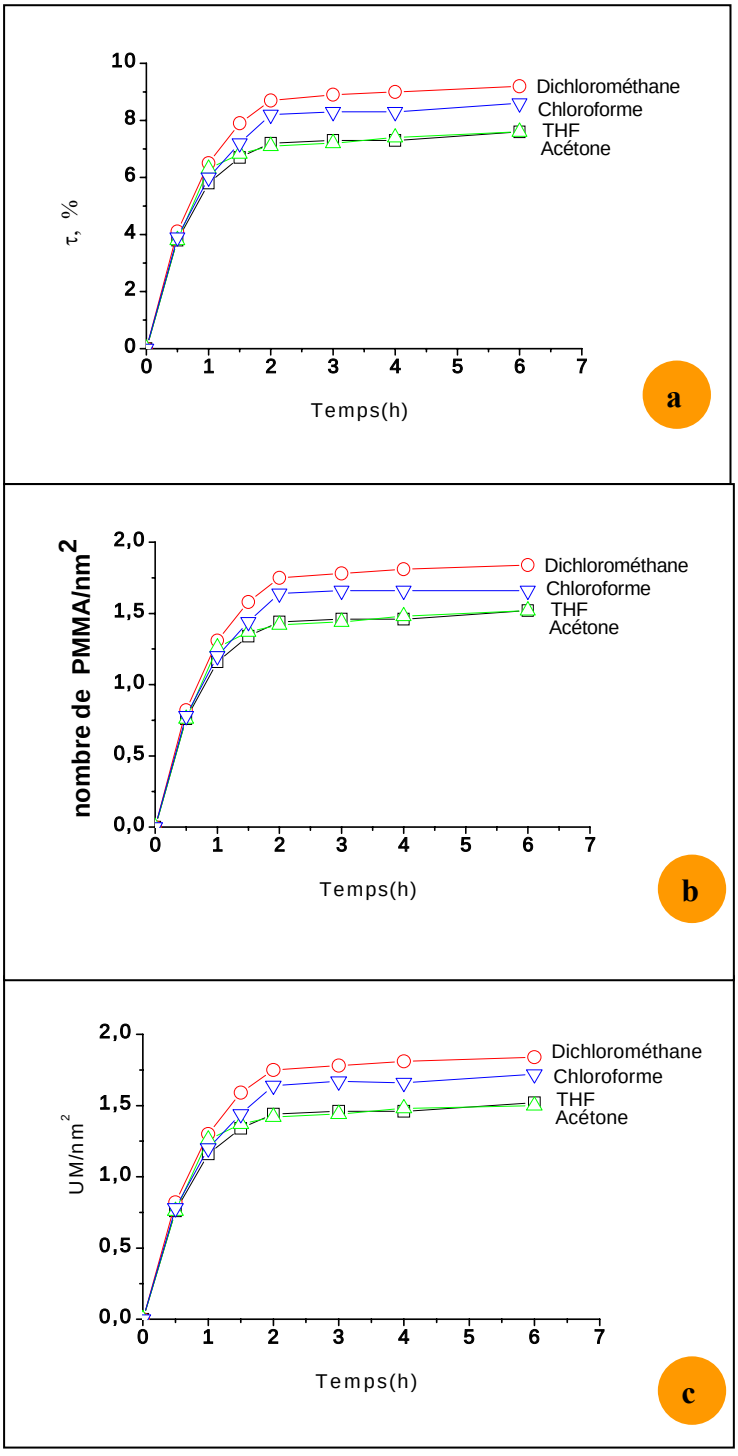


Figure **VII**-6 Cinétique d'adsorption de PMMA en solution sur la silice HDK-T30 dans les solvants : THF, acétone, dichlorométhane et chloroforme (30 g/l) (a= taux d'adsorption pondérale, b : taux d'adsorption moléculaire, c : taux d'adsorption numéral)

La durée de fixation de PMMA sur la surface de la silice est liée certainement à la mobilité des chaînes du polymère à l'interface solide-polymère et aux interactions interfaciales. En effet Sakai et Imamura (13) ont montré par résonance électronique qu'il existe trois types de segments de mobilités différentes :

- segments très mobiles dues aux longues boucles et aux queux,
- segments de mobilité restreinte attribués à des boucles,
- segments immobiles dus aux trains,

Dans la majorité des études théoriques et expérimentales, les chaînes adsorbées sont supposées être en équilibre thermodynamique à la fin du processus.

Par ailleurs, les figures ci dessous montrent clairement le rôle que joue le solvant dans l'adsorption des chaînes de PMMA au voisinage du solide. L'adsorption de PMMA en solution sur la silice est gouvernée par les interactions interfaciales solvant- polymères-surface comme il est illustré par la figure **VII**-7 (14, 15)

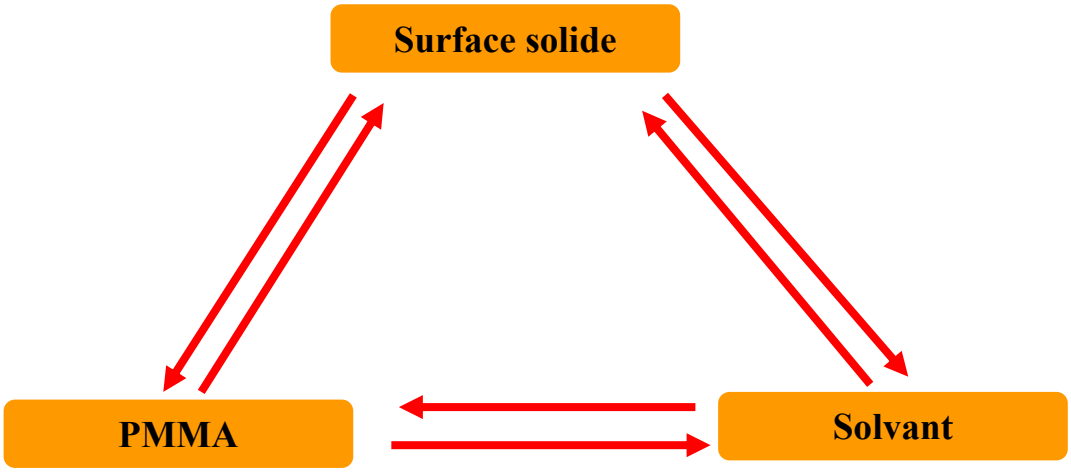


Figure **VII**-7 : Interactions PMMA- solvant – surface solide

III-3. Influence de la nature du solvant sur la quantité adsorbée.

III- 3. 1 Isothermes d'adsorption

On appelle isotherme d'adsorption à l'interface solide – liquide la courbe représentant la quantité adsorbée à l'interface en fonction de sa fraction molaire dans la phase liquide en équilibre pour une température fixée.
D'une manière plus générale, les isothermes d'adsorption relient pour une température donnée le nombre de molécules d'un composé situées dans la région de l'interface, en fonction d'une grandeur caractéristique de leur population dans la phase en regard de l'interface. Un classement des isothermes d'adsorption a été établi par Giles et Ewan (16, 17). Ce dernier est basé sur la pente initiale de l'isotherme et sur sa forme aux concentrations plus élevées. Ces isothermes d'adsorption dépendent de beaucoup de paramètres notamment la température, la nature du solvant, la nature de la surface, …

Dans le but d'étudier l'effet du solvant sur l'adsorption du PMMA, nous avons choisi quatre solvants différents ayant des caractéristiques acido-basiques différentes et souvent utilisés dans la dissolution des PMMA de haute masse. Il s'agit : du chloroforme ($CHCl_3$), du dichlorométhane (CH_2Cl_2), de l'acétone (CH_3COCH_3) et du tétrahydrofurane (THF).

La figure V**II**-8 représente la quantité adsorbée du PMMA sur la silice HDK-S13 en fonction de la concentration à l'équilibre. Nous remarquons que l'adsorption du PMMA dans le dichlorométhane et le chloroforme est plus favorable par rapport aux deux autres solvants.

Ce phénomène peut être expliqué par le caractère acido-basique des interactions surface solide/solvant. En effet, les interactions entre solvant/polymère/surface solide peuvent être mises en évidence par la comparaison entre les différents systèmes solvant/polymère, polymère/surface et solvant/surface.

Il est bien établi que la surface silicique a un caractère acide liée directement à la présence des groupements silanols superficiels (18-20). Dans ce cas, pour des solvants acides, la quantité adsorbée diminue quand les interactions solvant-polymère augmentent. Les solvants basiques, quant à eux, sont susceptibles d'interagir avec les sites de surface et la quantité adsorbée diminue quand leurs interactions avec la surface deviennent plus fortes. Pour des solvants ayant une très forte affinité avec la surface, il peut ne peut y avoir adsorption.

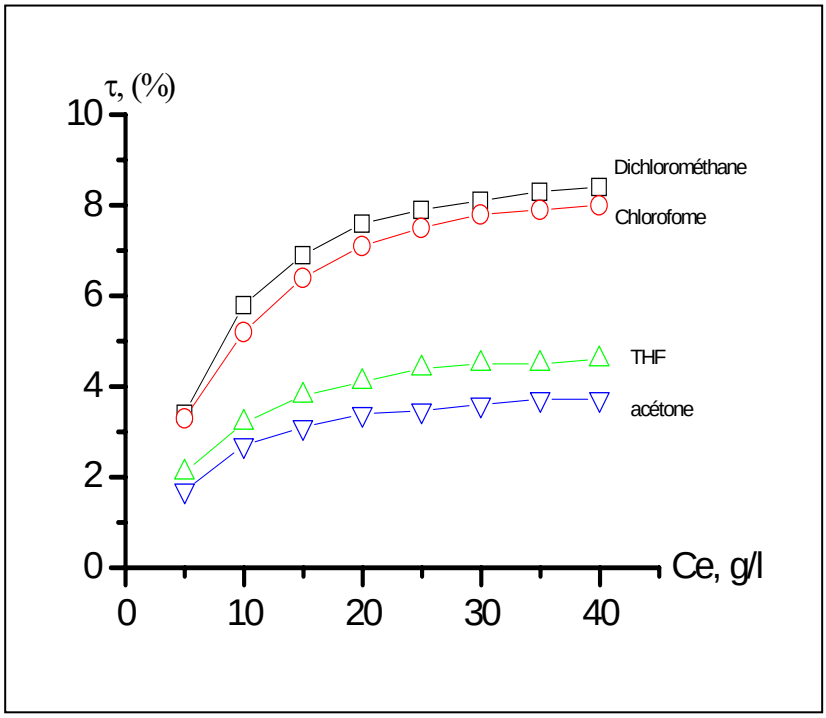


Figure **VII**-8. Isothermes d'adsorption du PMMA (100 M) dans différents solvants Sur la silice HDK-S13 à 298 K

La comparaison avec le caractère acido-basique des solvants employés, selon Gutmann (21), conforte les résultats obtenus. En effet, l'évolution du caractère acide des solvants utilisés est donnée par l'allure suivante : $CH_2Cl_2 > CHCl_3 > THF > CH_3COCH_3$ ce qui résulte que l'adsorption du PMMA dans le dichlorométhane est la plus importante.

En effet, la caractérisation de la surface énergétique des silices par chromatographie gaz inverse à dilution infinie a montré que les interactions silices –sondes basiques comme le THF, l'acétone sont plus importantes que celles des interactions silices-sondes acides comme le dichlorométhane et le chloroforme (22,23).

D'une manière générale, l'adsorption polymère – surface silice dépend du caractère acido- basique du solvant. Plus le solvant est basique, plus la compétition est importante entre les chaînes polymères – surface et solvant-surface.

Ces résultats sont en en accord avec les travaux de Fowkes et Mostafa (24, 25). Ces derniers se sont intéressés à quantité adsorbée de PMMA sur un carbonate de calcium et Ils ont montre différencie les solvants acides (famille de produits chlorés monocarbonés) où la modification prédominante de l'interaction solvant- polymère, des solvants basiques (au sens de Lewis) où c'est l'interaction solvant-surface qui est modifiée de façon prédominante. Pour les solvants acides, la quantité adsorbée diminue quand l'interaction solvant-polymère augmente.

Par ailleurs, nous pouvons noter que l'allure des isothermes d'adsorption du PMMA en solution dans les quatre solvants sur la T30 est comparable à celle de la S13 (figure **VII**-9). Néanmoins, la différence de la capacité d'adsorption du PMMA n'est pas aussi nette que sur la S13. Cette différence est liée certainement à l'hétérogénéité physique de la surface de la T30.

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons confirmer que l'adsorption du PMMA en solution sur des silices synthétiques est favorisée par des solvants ayant un caractère acide (26).

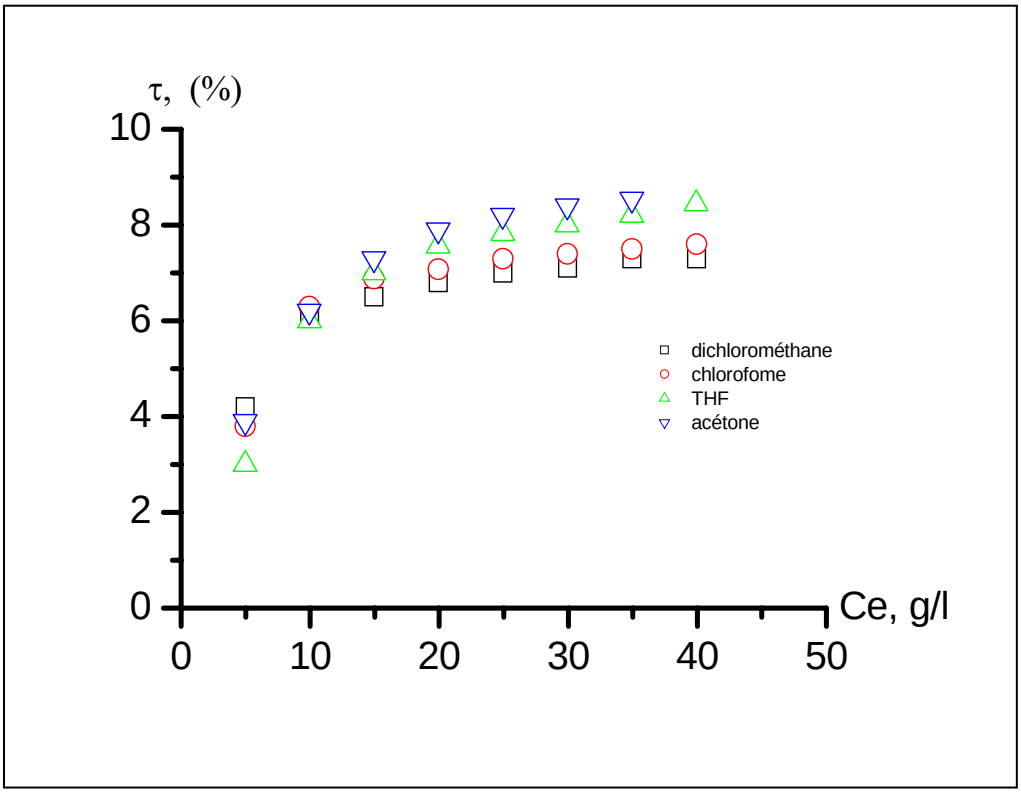


Figure V**II**-9. Isothermes d'adsorption du PMMA (100M) dans différents solvants sur la silice HDK-T30.

D'autre part, nous constatons que la quantité adsorbée du PMMA augmente avec la concentration du polymère à l'équilibre d'adsorption, et semble tendre vers un palier pour des concentrations voisines de 20 g/l. Ce palier correspond à un recouvrement total de la surface de la silice par les macromolécules du PMMA. Avant la formation de la monocouche en PMMA, l'adsorption a préférentiellement lieu sur les sites de plus haute énergie. A la saturation, les macromolécules forment un film continu à la surface du solide.

A partir des isothermes d'adsorption de PMMA en solution sur les deux silices, on peut avoir accès à la quantité adsorbée par unité de surface et approcher ainsi la

conformation du polymère à l'interface solide-polymère (27-29). Ces isothermes peuvent être décomposées en trois parties et prennent la forme suivante (figure **VII**-10)

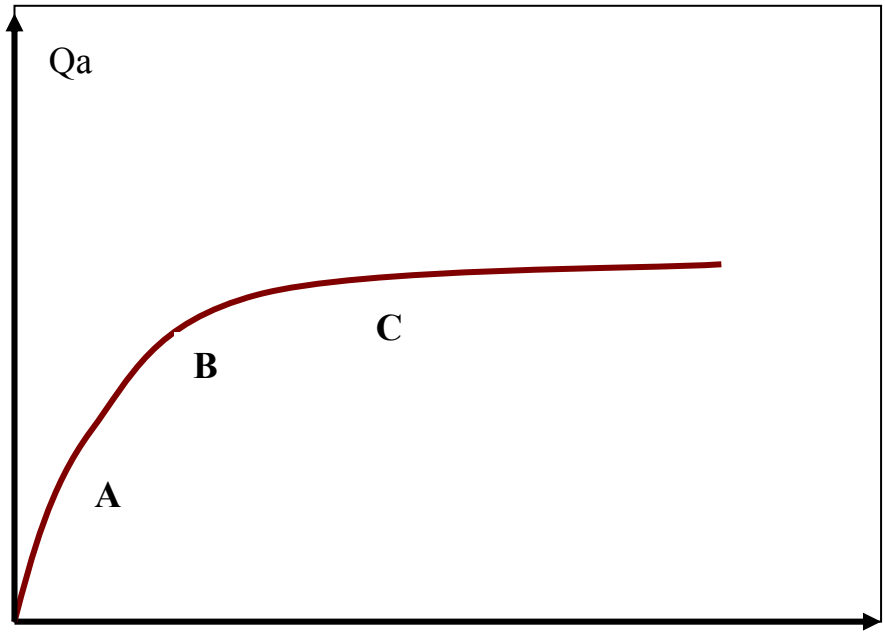


Figure **VII**-10. Forme des isothermes d'adsorption obtenues

- La région A correspond à l'adsorption des molécules isolées en configuration queue- boucle- train.
- La région B est obtenue lorsque les interactions latérales entre les molécules adsorbées deviennent plus nombreuses, avec l'augmentation du recouvrement de la surface. En fait l'adsorption de molécules isolées se fait de moins en moins, la formation de trains diminue mais l'épaisseur de la couche adsorbée augmente.
- Pour la région C, l'adsorption de polymère peut s'effectuer et un plateau apparaît.

III- 3. 2. Modélisation de l'adsorption de PMMA sur les silices.

Comme on il a été constaté, les isothermes d'adsorption semblent tendre vers un plateau pour des concentrations supérieures à 20g/l pour les deux types de silices correspondant à la formation de la monocouche. On peut alors prévoir que l'isotherme

d'adsorption du PMMA sur les deux silices est de type Langmuir (30) dont l'équation usuelle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\tau}{\tau_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \qquad [\textbf{VII}\text{-}1]$$

Où: τ est le taux massique d'adsorption,

τ_m est taux d'adsorption formant la monocouche,

b représente la constante caractéristique des interactions adsorbat/adsorbant,

Ce est la concentration du polymère en solution à l'équilibre,

Nous assimilons dans cette étude la quantité adsorbée habituellement exprimée en mol/g ou mg/g au taux de d'adsorption pondérale.

Le tracé de $1/\tau$ en fonction de $1/C_e$ donne une droite dont la pente est égale à $1/\tau_m.b$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $1/\tau_m$.

Pour interpréter davantage les isothermes d'adsorption du PMMA sur les silices HDK-S13 et HDK-T30 dans les différents solvants, nous avons tracé sur les figures **VII**-11 et **VII**-12 $1/\tau$ en fonction de $1/C_e$. Nous obtenons des droites linéaires de coefficient de corrélation de l'ordre de 99%. Ce qui prouve que l'adsorption du PMMA en solution sur ce type de silice est régie par le modèle de Langmuir.

A partir des transformées Langmuir, nous avons déterminé la constante b caractéristique des interactions polymère - solvant/surface silicique.

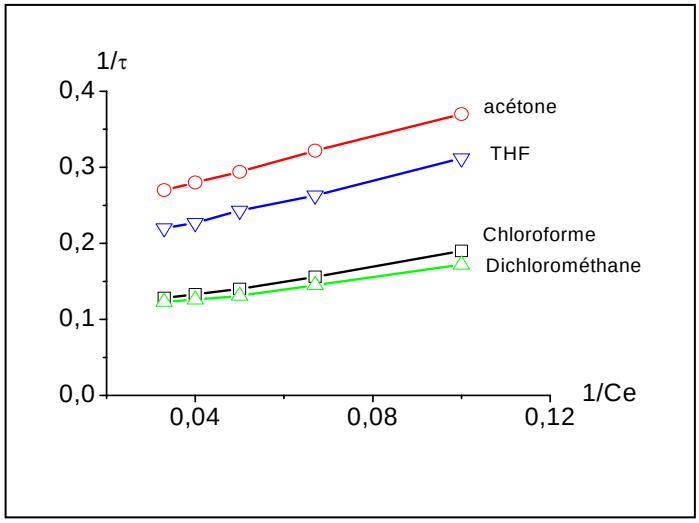


Figure **VII**-11. Transformées Langmuir des isothermes d'adsorption du PMMA Dans les différents solvants sur la silice HDK-S13.

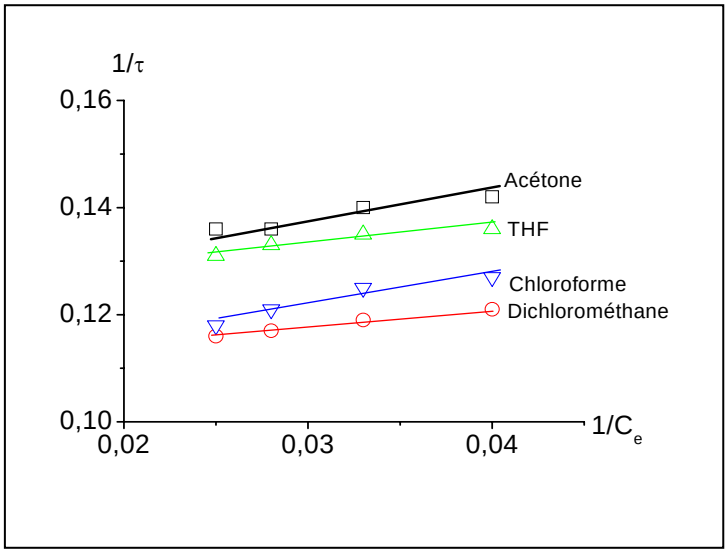


Figure **VII-**12. Transformées Langmuir des isothermes d'adsorption du PMMA Dans les différents solvants sur la silice HDK-T30.

Les valeurs de la constante b pour les deux types de silice sont consignées dans le tableau **VII**-1

Tableau **VII-**1.
Constantes b de l'équation Langmuir pour les systèmes PMMA – solvant / HDK-S13 et PMMA – solvant / HDK-T30

	HDK-S13	HDK-T30
CH_2Cl_2	0,11	0,317
$CHCl_3$	0,12	0,383
THF	0,14	0,625
CH_3COCH_3	0,15	0,702

Les valeurs de la constante b pour les deux types de silices indiquent que les interactions solvant - surface varient de la manière suivante : CH_2Cl_2< $CHCl_3$ <THF < CH_3COCH_3. Cette tendance conforte les résultats obtenus précédemment.

D'autre part, nous constatons que les valeurs de la constante b du système PMMA -solvant/HDK-T30 sont supérieures à celles de la silice HDK-S13. La différence peut être

expliquée par l'existence des micropores sur la T30. En effet, la présence de micropores, considérés comme champ attracteur, augmente l'intensité des interactions moléculaires.

Par conséquent, nous pouvons conclure que plus le solvant est basique plus les interactions avec la surface silicique sont grandes.

III-4. Effet de la morphologie de surface sur la quantité adsorbée en PMMA.

Les silices HDK-S13 et HDK-T30 constituent des modèles intéressants pour élucider le rôle joué par la surface morphologique sur l'adsorption de macromolécules. En effet, il a été signalé que la silice HDK-S13 est plane à l'échelle atomique dépourvue de micropores. Par contre, la surface de la silice HDK-T30 est hétérogène, caractérisée par des micropores et un nombre important de défauts structuraux.

Les résultats de l'adsorption du PMMA, exprimés en nombre de macromolécules du PMMA lié par nm^2 de surface, sont représentés sur les figures **VII**-13 et **VII**-14. Cette deuxième façon d'exprimer le taux d'adsorption a un sens physique plus immédiat que la précédente dans la mesure où elle fait appel à une grandeur géométrique relative.

Nous observons une nette différence du comportement du PMMA sur la silice HDK-S13 par rapport à la HDK-T30 pour un même solvant; la capacité de retenir irréversiblement des PMMA par unité de surface sur la silice HDK-S13 est double de celle de HDK-T30. Cette différence est liée, certainement, à la structure morphologique des deux silices. La capacité d'adsorption de la HDK-S13 vis à vis du PMMA est plus importante car elle ne contient pas de micropores et les groupements silanols sont plus exposés et plus disponibles à interagir avec les chaînes de PMMA.

Nous pouvons conclure que la planéité superficielle de la silice, liée à la disposition homogène des groupements silanols et à l'absence de défauts structuraux favorise l'adsorption du PMMA.

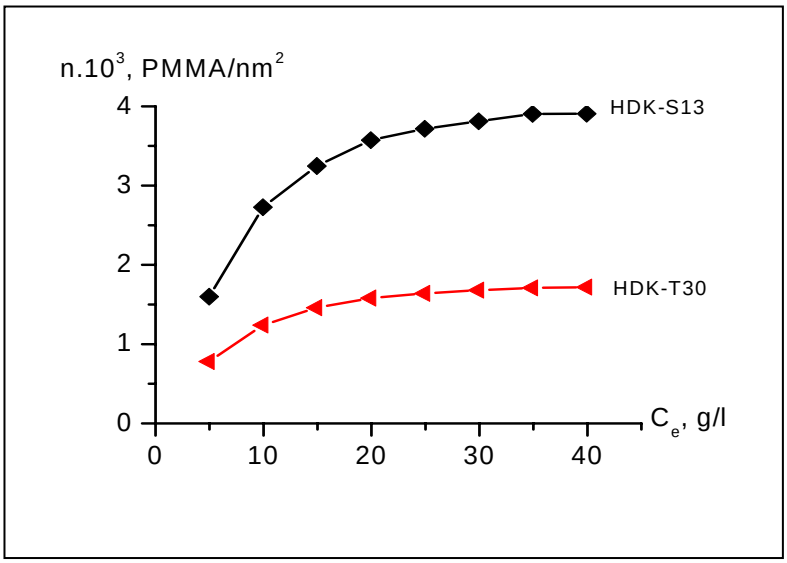


Figure **VII**-13 Adsorption moléculaire du PMMA (100M) en solution dans le dichlorométhane sur les silices: HDK-S13 et sur la HDK-T30.

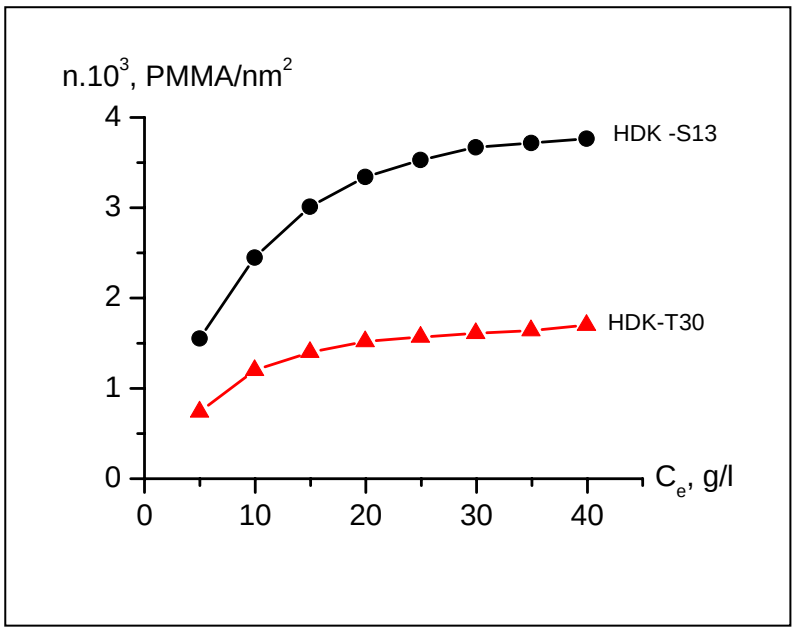


Figure **VII**-14. Adsorption moléculaire du PMMA (100M) en solution dans le chloroforme sur les silices: HDK-S13 et sur la HDK-T30

III-5. Effet du caractère acido-basique de la surface silicique sur la quantité adsorbée en PMMA.

Afin d'étudier le caractère acido-basique de la surface des silices sur la quantité adsorbée du PMMA, nous avons introduit trois autres silices : silice 60, Sphérosil XOB075 et diatomite naturelle. Le nombre de macromolécules du PMMA lié par nm^2 de silice est représenté sur *la* figure **VII**-15.

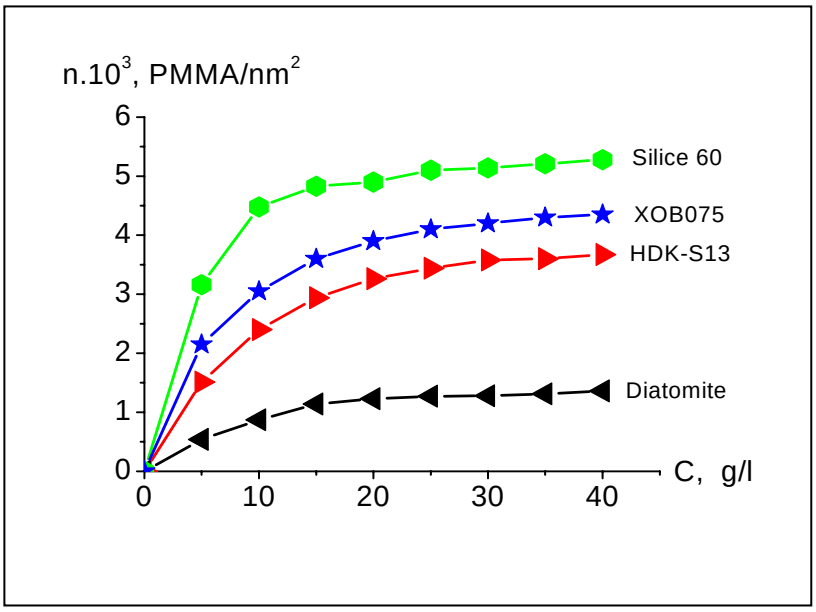


Figure **VII**-15. Isothermes d'adsorption du PMMA en solution dans le chloroforme sur les silices: silice 60, HDK- S13, Sphérosil XOB075 et diatomite.

Nous remarquons que la capacité sorptionnelle de la silice 60 est plus importante que les autres silices. Ce résultat peut être expliqué par le caractère acido-basique de la surface silicique. En effet, la silice 60 est caractérisée par une forte teneur en OH superficiels ce qui favorise la formation des liaisons hydrogène avec le PMMA. A l'opposé, la faible quantité d'adsorption sur la diatomite peut être liée à la basicité de sa surface due à la présence des carbonates de calcium en grande quantité (31,32).

Le PMMA qui peut être considéré comme un polymère basique au sens de Lewis du fait de la présence des groupes esters, s'adsorbe en quantité plus importante sur la surface acide de la silice de précipitation que sur la surface de la diatomite légèrement basique (33-34)

En effet, Fowkes et Coll. (25) ont montré que le PMMA s'adsorbe en quantité quarante fois plus importante sur la surface acide de la silice que sur la surface basique du

carbonate de calcium. Allara et Coll. (35) ont mesuré par diverses méthodes la quantité de PMMA adsorbée (masse 8500) à partir de chlorobenzène sur des silices planes de couches mixtes silice/alumine obtenues par voie sol/gel. Ces auteurs ont constaté que le PMMA est adsorbé par l'intermédiaire de liaison hydrogène sur la silice, et qu'il ne s'adsorbe pas ou très peu sur l'alumine ou sur la couche silice/alumine (50/50). Dans ces deux derniers cas, la bande ν(CO) n'apparaît pas sur le spectre IR. Cependant, d'une part, ces mêmes auteurs signalent que de nombreuses pollutions organiques sont présentes sur les surfaces composées de la silice et l'alumine.

Par conséquent, nous pouvons conclure que l'adsorption du PMMA en solution sur la surface silicique est d'autant plus grande que le nombre de groupements silanols est plus important à l'exception de la T30.

Pou corroborer ces résultats, nous avons tracé sur la figure **VII**-16 la quantité adsorbée en PMMA en fonction du nombre de OH/nm^2 qui caractérise la surface chimique des silices utilisées. Nous observons bien une excellente relation linéaire entre la quantité adsorbée est le nombre de OH/nm^2; ce qui prouve que l'adsorption du PMMA est directement liée à la densité des groupes silanols superficiels. Inversement, la quantité adsorbée en PMMA décroît sensiblement avec le caractère basique de la surface (Figure **VII**-17).

Ce résultat est en bon accord avec l'étude menée par Kobayashi et Coll. (36) qui ont montré que la quantité adsorbée en polymère augmente avec la densité en groupes silanols.

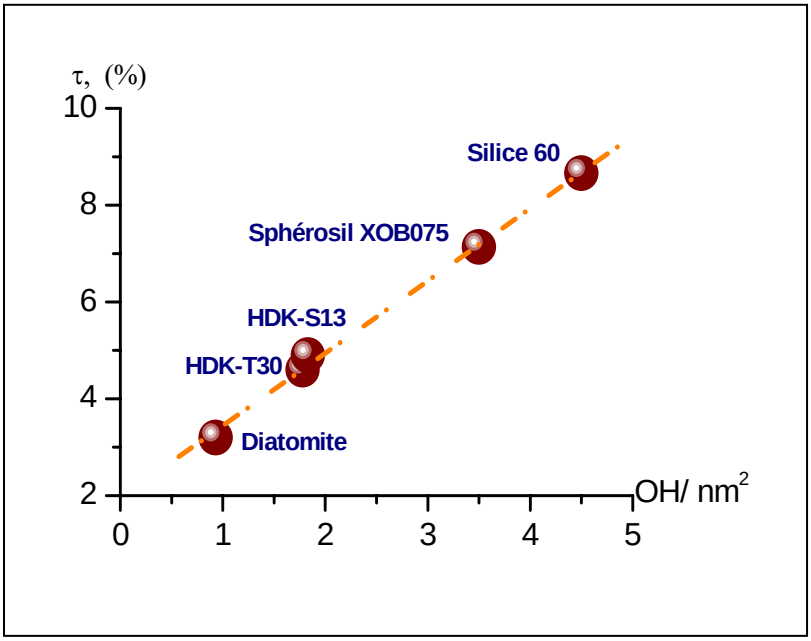


Figure **VII**-16. Corrélation entre le taux d'adsorption du PMMA et le nombre de OH/nm^2 sur les silices: Silice 60, T30, S13, Sphérosil XOB075 et diatomite. Pour une concentration Ci = 25 g/l

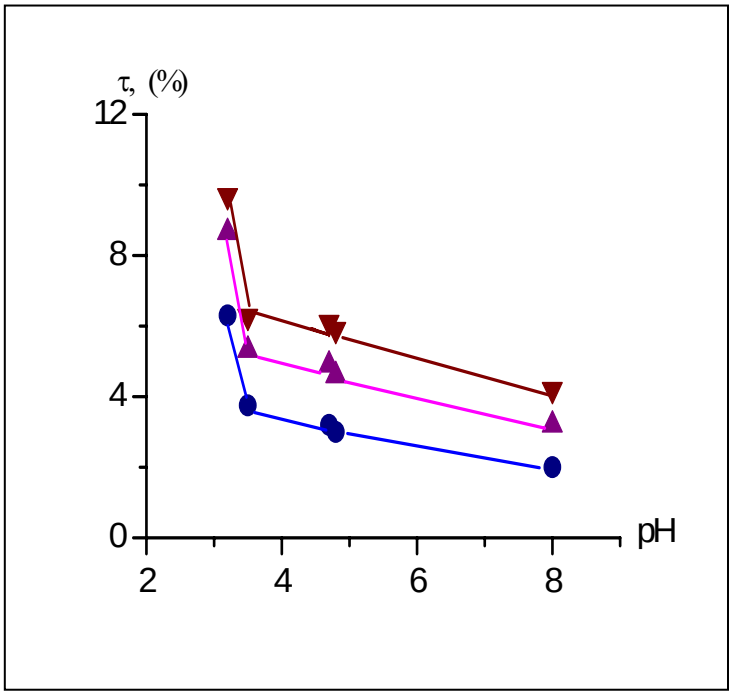


Figure **VII-**17. Corrélation entre le taux d'adsorption et le pH des mêmes silices.

III-6. Effet de la masse moléculaire sur le taux d'adsorption.

Les résultats de l'adsorption du PMMA de masses respectives 5.10^4, 10.10^4 et 20.10^4 g/mol dissout dans le dichlorométhane sur la silice HDK-S13 sont représentés sur la figure **VII**-18.

Nous pouvons constater que le taux d'adsorption, exprimé en gramme de polymère par cent grammes de silice, croît avec la masse moléculaire du PMMA. Une bonne corrélation est obtenue entre la quantité adsorbée et la masse moléculaire (figure **VII**-19). En effet, la quantité pondérale liée chimiquement sur la surface silicique varie linéairement avec la masse moléculaire du PMMA

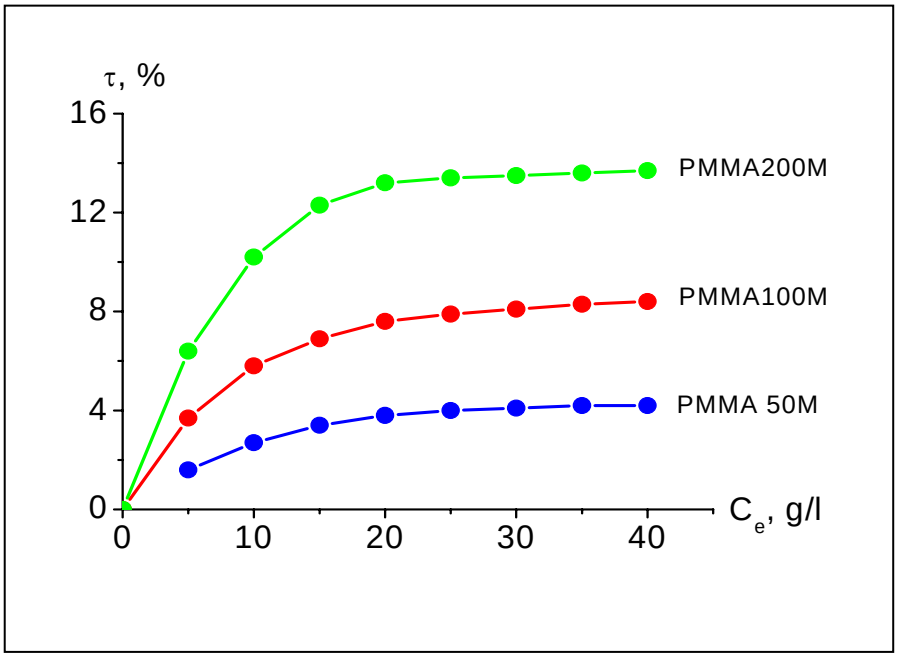


Figure **VII**-18**.** Influence de la masse moléculaire "M" sur le taux d'adsorption du PMMA dans le dichlorométhane adsorbé sur la silice HDK-S13 à 298K.

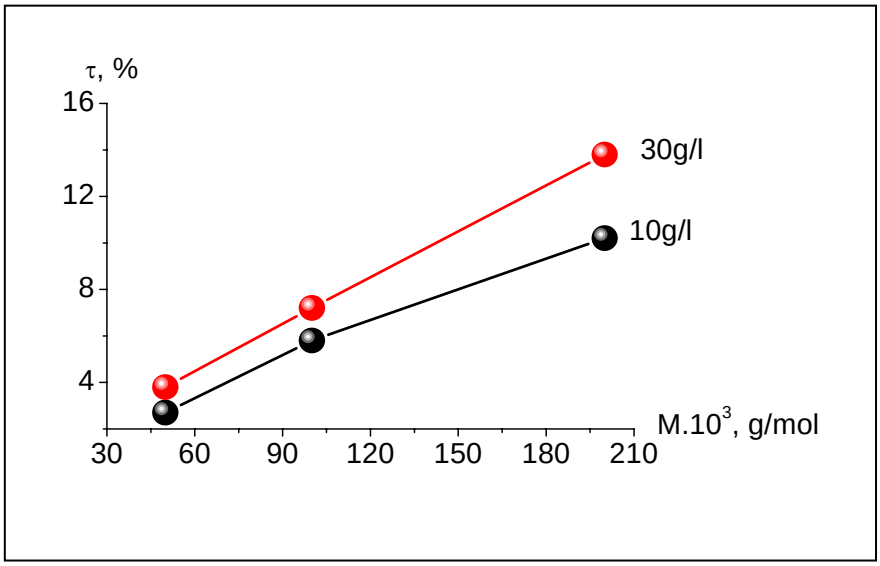


Figure **VII**-19. Corrélation entre la quantité pondérale d'adsorption du PMMA sur la silice HDK-S13 avec la masse moléculaire.

IV- CONFORMATION DU PMMA SUR LA SURFACE DE LA SILICE HDK-SI3

La connaissance de la conformation de macromolécules adsorbées à la surface d'un solide est d'une grande importance tant du point de vu pratique que fondamental (37,38).

On conçoit aisément que la quantité de polymère adsorbée irréversiblement en surface de solides dépendra de la forme géométrique et chimique des macromolécules adsorbées.

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour se rendre compte de ce phénomène (37, 11, 39-41) le plus ancien, celui de N'guyen (39), basé sur des résultats expérimentaux, admet que les macromolécules forment un empilement compacte de sphères à la surface du solide.

Dans cette étude nous avons expérimenté le modèle de Balard et Coll. (11). Ce modèle est basé sur le greffage du POE sur une silice non poreuse. Il suppose que les macromolécules adoptent en surface du solide la forme d'une demi ellipsoïde de révolution.

Nous examinons si un tel modèle peut rendre compte de l'influence de la masse moléculaire et du solvant sur le taux d'adsorption du PMMA sur la silice HDK-S13.

Ce modèle est valable si la surface du solide est plane à l'échelle atomique comme c'est le cas de la silice HDK-S13.

Nous admettons, d'autre part, que la densité en unités monomères est constante dans l'ensemble du volume occupé par la macromolécule et que l'interpénétration des macromolécules en surface du solide est faible. Dans ce cas, le volume Vm d'une macromolécule est directement proportionnel au nombre d'unités monomères N qu'il contient.

Balard et Coll. (11) ont montré qu'il existe une relation linéaire sous forme logarithmique entre le taux de greffage et la masse moléculaire pour un polymère linéaire de type poly(oxide)ethylene (POE) fixé chimiquement sur une silice de combustion Aérosil 130A de la société Degussa de même type que la silice HDK-S13.

$$Ln(\tau) = a + bLn(M)$$

Où:

τ: taux d'adsorption en polymère,

M: masse moléculaire du polymère,

a: constante dépendante d'excentricité de l'ellipsoïde,

La démonstration de cette relation est donnée en annexe.

Sur la figure V**II**-20, nous avons porté Ln (τ) en fonction de Ln(M) pour trois solutions du PMMA de concentrations : 10g/l, 20g/l et 30g/l dans le dichlorométhane. Les PMMA utilisés ont des masses respectives de 50 M, 100M et 200M g/mol.

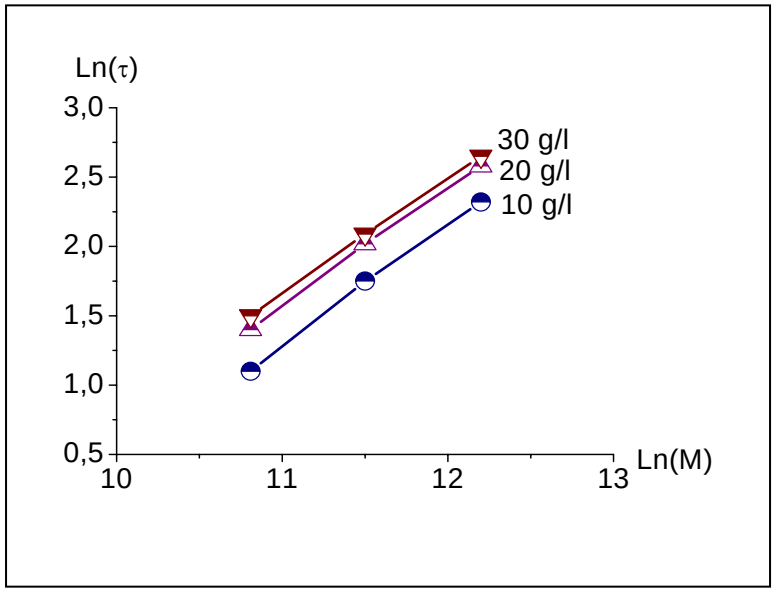


Figure V**II**-20. Relation entre le taux d'adsorption pondérale "τ" et la masse moléculaire "M" du PMMA à 298K. Masses du PMMA : 50M, 100M et 200M g/mole.

Nous obtenons trois droites linéaires de pentes voisines et de coefficients de corrélation de l'ordre de 99%. L'existence d'une relation linéaire entre Ln (τ) et Ln(M) vérifie le modèle de Balard. Cela signifie que les chaînes du PMMA adoptent une conformation en demi-ellipsoïde sous forme de pelotes en surface de cette silice formant une couche monomoléculaire compacte (figure **VII**-21) (42-43).

V- DISCUSSION

Au cours de cette partie, nous avons fixé irréversiblement le PMMA en solution en régime statique sur des charges siliciques de différentes morphologies et topologies.

Nous avons déterminé, en premier, les conditions optimales d'extraction liquide permettant de fixer irréversiblement le PMMA en surface silicique.

On s'est intéressé ensuite au temps d'équilibre d'adsorption sur les deux silices de flamme (HDK-S13 et HDK-T30). La durée d'interactions à partir de laquelle l'équilibre entre le PMMA en solution et les silices est obtenu au bout de deux heures de contact à 298 K ; La limite d'adsorption semble être indépendante de la morphologie superficielle des silices et de la nature des solvants utilisés. Nous pouvons dire que la cinétique d'adsorption de PMMA sur ces deux silices se décompose est due au transfert de masse de PMMA de la solution vers la surface, l'accrochage du PMMA à la surface par des liaisons moléculaires très fortes.

Une fois l'équilibre thermodynamique est atteint, nous avons examiné les paramètres influençant la fixation du PMMA sur la surface des oxydes de silicium comme la nature du solvant, la nature morphologique de la silice, le caractère acido-basique de la silice, la masse moléculaire du PMMA.

Les résultats des isothermes d'adsorption sur les différentes silices semblent tendre vers un plateau pour des concentrations correspondant à la monocouche. On peut alors prévoir que l'adsorption du PMMA est régie par le modèle de Langmuir. Pour éclaircir ce point, nous avons tracé les transformées Langmuir de ces isothermes. La linéarité de ces transformées prouve la validité de cette isotherme. Par l'utilisation de la transformée linéaire de l'isotherme, nous avons déterminé la quantité adsorbée nécessaire à la formation de la monocouche et le paramètre d'interaction b.
L'interprétation des isothermes d'adsorption obtenue montrent que les interactions de PMMA en solution sur la surface silicique sont de type acido-basique .Au regard du caractère acide de la surface de la silice, plus le solvant est acide plus l'adsorption de PMMA est importante et inversement avec un solvant basique la compétition solvant – silice et polymère-silice devient prépondérante. L'adsorption est optimale avec le dichlorométhane, solvant à caractère acide selon la classification de Gutman.

Cette étude a montré que les groupements silanols jouent un rôle très important dans la fixation irréversible du PMMA. Les isothermes d'adsorption de PMMA dans le dichlométhane sur la S13 et la T30 montrent que la disposition des groupements silanols sur la S13 favorisent la fixation de PMMA contrairement à la T30 qui contient des défauts de surface et des micropores. L'étude par ailleurs montre que la fixation de PMMA est d'autant plus importante que le nombre de OH/nm^2 est grand.
Enfin, l'étude a montré que la quantité de PMMA est d'autant plus importante que la masse moléculaire en PMMA est grande.

En fait, si l'on considère que les isothermes d'adsorption obtenue sont régies par le modèle de Langmuir caractéristiques d'une adsorption en monocouche, on peut dire au niveau de la conformation des chaînes polymères adsorbées qu'elle ressemble à celle d'une chaîne adsorbée selon le modèle en demi ellipsoïde. En effet, cette conformation présentant une aire importante d'interaction avec la surface conforte les hypothèses de Langmuir.

Dans la dernière partie, nous avons étudié la conformation des chaînes de PMMA en surface de la silice HDK S13 (silice de surface plane à l'échelle atomique). Nous avons expérimenté le modèle de Balard et Coll. (11). Les résultats obtenus montrent clairement que les chaînes en PMMA en absence du solvant adoptent une conformation en demi ellipsoïde sur l'ensemble de l'étendue de la surface de la silice.

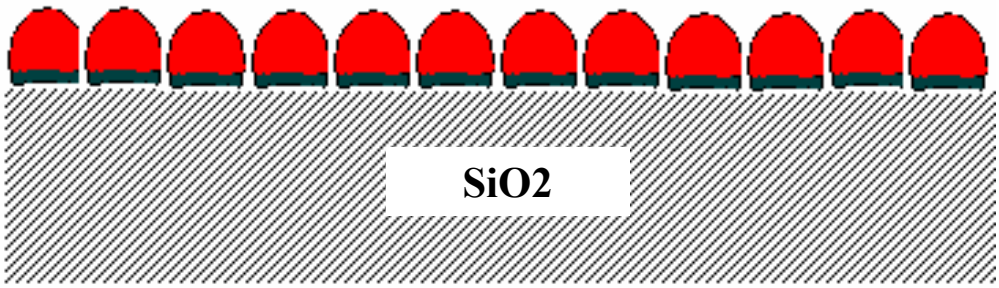


Figure **VII**- 21 : Schéma illustrant la formation d'une monocouche en demi- ellipsoïde de PMMA sur une surface silicique plane.

VI- CONCLUSION

A la lumière des résultats obtenus, l'étude a montré que :

- la limite d'adsorption est indépendante de la nature de la surface de la silice et du solvant utilisés,
- l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 2 heures de contact à 298 K,
- L'adsorption de PMMA en solution sur la silice est favorisée par un solvant acide comme le dichlorométhane ou le chloroforme,
- L'adsorption dépend des interactions polymère- solvant et solvant-polymère et polymère-surface,
- L'adsorption est favorisée par le nombre de groupements OH superficiels et leurs dispositions à interagir,
- L'adsorption est affectée par la morphologie de surface (la surface plane à l'échelle atomique favorise l'adsorption),
- L'adsorption est d'autant plus importante que la masse moléculaire de PMMA est grande.

Par ailleurs, l'étude a montré que l'adsorption du PMMA sur la silice est régie par le modèle de Langmuir caractéristique d'une adsorption en monocouche. Notons que ce type d'isotherme permet de prédire la formation d'une adsorption irréversible sur la surface de la silice (chimisorption).

Enfin, l'étude de la conformation de PMMA en surface de la silice de surface plane a montré une que les chaînes polymériques adoptent une conformation en demi ellipsoïde, résultat qu'il faut confirmer par des techniques comme la RMN et la RPE.

VII- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 **J. B. Donnet, S. Rebouillat, T. K. Wang, J. C. M. Peng, Carbon Fibers, Third Edition, Revised and Expanded, M. D. Inc Ed., New York,** 1998**, pp.25.**

2 H. E. Bergna , The Colloid Chemistry of Silica, American Chemical Society, Washington, **1994**, pp. 123.

3 G. McKay. "Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters". Industrial Pollutants. C. R. Press **1996**.

4 D. M. Young, A. D. Growell, Physical adsorption of gases, Butterwoths, **1960**.

5 K. Kendall, Brit. Polymer J. , **1978**,10, 35.

6 K. Kendall, F. R. Sherliker, Brit. Polymer J. , **1980**, 12, 12.

7 S. Hamdi, Z. Kessaissia, Z. Kessaissia, Adsorption Poly(methylmethacrylate)in solution on silica oxides, 4th EUROPEAN Congress of Chemical Engneering, Granada(Espagne), **2003**, 20-25.

8 S. Hamdi, Z. Kessaissia, Z. Kessaissia , Etude des propriétés Physico-Chimiques d'une silice modifiée par le polymethacrylate de methyle « PMMA » 3ème Colloque National sur l'Elaboration et la Caractérisation des Matériaux (ELACAM) Briskra (Algérie) 11,11 Avril **2001.**

9 S. Hamdi, Z. Kessaissia, B. Hamdi, Etude des propriétés physico-chimiques de la surface d'une silice modifiée par le PMMA, VII ^{ème} Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux « JMSM2000 », Kénitra (Maroc) du 20 au 21 Septembre **2000**.

10 J. C. Dijt, M. A. Cohen-Stuart, J. H. Hofmann, G. J. Fler,, Colloids Surfaces, **1990**, 51, 141

11 H. Balard, E. Papirer, Y .Rahmani, A. P. Legrand, H. Hommel, Bull. Soc., **1985**, 6, 1139-1142.

12 B. Hamdi- Z. Kesaïssia, J. Soc. Alg. Chim, **1994** , 4(1),25.

13 H. Sakai, Y. Imamura, Bull. Chem. Soc. Jpn, **1987,** 60, 1261 .

14 S. Hamdi, , Z. Kessaissia, B. Hamdi, Etude des propriétés physico-chimiques de la surface d'une silice de pyrogénation modifiée par un polymethacrylate de methyle, Congrès Arabe des Matériaux, Rabat 5maroc) 25-28 Octobre **2001.**

15 S. Hamdi, Z. Kessaissia, B. Hamdi, Etude du comportement du polyméthacrylate de methyle PMMA en surface silicique. 3ème Congrès Algérien de Génie des Procédés, Ouargla, 18-20 Décembre **2001**.

16 . H. Giles. A. P. D'Silva, A. Easton, General treatment and classification of the solute adsorption isotherm, J. Colloid inters Sci., **1974**, 47(1), 755.

17 G. H. Giles, T. W. Mc Ewan, S. Nakawa, D Smith, J. Chem. Soc., **1960**, 7, 3973.

18 Z. Kessaissia, E. Papirer et J.B. Donnet, J. Colloid Interface Sci, **1981**, 82, 526.

19 R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", J. Wiley & Sons, NY, **1979**.

20 B. Burneau , J. P. Gallas dans " the surface properties of silica" Ed Legrand A. P. J. Wiley, Chichester, **1994.**

21 V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction", Plenum , Press, New York, **1978**.

22 S. Hamdi, Z. Kessaissia, B. Hamdi, H. Balard, Etude des propriétés superficielles des silices par Chromatographie gaz inverse, 1 er Colloque Franco-Algrien sur la Chromatographie, Alger , 01 au 03 décembre **2004.**

23 S. Hamdi, Z. Kessaissia, B. Hamdi , use of inverse gas chromatography at infinite dilution to characterize the fillers .
22 nd European Conference on Surface Science, 7-11 septembre **2003**.

24 **F. M. Fowkes, M. A. Mostefa, IEC Prod R1D.,** 1978**, 17 , 3.**

25 F. M. Fowkes, J. Adh. Sci. Technol., **1987**,1 ,7.

26 S. Hamdi, Z. Kessaissia, B. Hamdi, H. Balard, J. Soc. Alg. Chim., **2004**.

27 B. Vincent, Adv. Colloid Interface. Sci. , **1974**, 4, 193.

28 R. J. Roe, J. Chem. Phys. **1974**, 60, 4192

29 A. Silberg, Pure Appl. Chem. , **1971**, 26, 583.

30 I. Langmuir, the adsorption of gazes on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc, **1918**, 40, 1361.

31 **B. Hamdi., Z. Kessaissia, J.B Donnet, T. K. Wang, Analusus,** 1998**, 26, 8-13.**

32 B. Hamdi., Z. Kessaissia, J.B Donnet, T.K. Wang, Structure and texture changes of Kieselguhrs during decalcification SILICA **2001**, 1-4.

33 M. Rezzaki, Thèse Doctorat, Université de Haute Alsace (Mulhouse, France), **1998**.

34 T. Hamieh , M. Rezaki, Y. Grohens, J. Schultz, J. Chim. Phys, **1998**, 95,1964.

35 D. L. Allara, Z. Wang, C.G. Pantano, J.Non-Crystalline, **1990,** 120, 93.

36 K. Kobayashi, K. Araki, Y. Imamura, Bull.Chem.Soc.Jpn,, **1989**, 62 ,3421

37 E. Papirer, H. Balard, Y. Rahmani, A. P. Legrand, L. Facchini, H. Hommel, Chromatographia, **1987**, 23 (9), 639.

38 M. Sidqi, H. Balard, E. Papirer, A. Tuel, H. Hommel, A.P. Legrand, **Chromatohgraphia,** 1989**, 27 (7) , 311.**

39 N'Guyen, thèse Doctorat es Sciences, Université Louis Pasteur Strasbourg (France) , **1972.**

40 M. A. Cohen Stuart, T. Cosgrove, Vincent, Adv. Colloid Interface Sci., **1986**, 24, 143.

41 H. Hommel, A. P. Legrand, H . Balard, E. Papirer, Polymer, **1984**, 25, 1297-1301.

42 S. Hamdi, Z. Kessaissia, B. Hamdi Etude de la conformation du PMMA adsorbé sur une silice, Matériaux Fibreux , Boumerdès (Algérie) du 23 au 24 Octobre **2000**.

43 S. Hamdi, Z. Kessaissia, B. Hamdi , Etude du comportement du PMMA en surface de silices. 1ère Séminaire National sur les Polymères et les Matériaux Minéraux, Béjaia 10-11 septembre **2003.**

CONCLUSION

CONCLUSION

De nos jours, l'utilisation de solides divisés dans le domaine industriel est fréquent. Le comportement de ces poudres dépend en grande partie des propriétés de surface, mais il est difficile d'établir des liens entre le comportement des poudres dans les procédés et les mesures physiques. En effet, peu de techniques d'analyses sont adaptées à la caractérisation de la surface de ces poudres. La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI) est une méthode de choix pour les études de surfaces homogènes car elle ne nécessite ni une surface spécifique importante, ni un compactage du matériau. Cependant, cette technique est surtout sensible aux sites de haute énergie par rapport à une sonde donnée, ce qui constitue une limitation importante dans le cas de solides hétérogènes.

L'objectif de ce travail a été de mettre au point une méthode permettant d'étudier les propriétés de surface de solides hétérogènes par CGI-DI. Cette méthode est basée sur le couplage entre la chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie et une imprégnation contrôlée de la surface du solide par du polyméthacrylate de méthyle. Effectivement, en choisissant du PMMA qui a une affinité acido-basique pour les sites actifs de haute énergie par rapport à une sonde donnée, on peut suivre leur disparition au fur et mesure du recouvrement de la surface par les unités monomères du polymère et ainsi accéder aux sites moins énergétiques. En imprégnant progressivement la surface, nous avons accès à l'ensemble des sites superficiels. L'imprégnation se fait à partir de PMMA dans un solvant adéquat (dichlorométhane).

Dans un premier temps , nous avons étudie par CGI-DI les propriétés superficielles de 05 types de silices de diverses origines. L'adsorption de sondes d'alcanes linéaires, de sondes à caractère acide, basique ou amphotère est associée à des variations importantes d'entropie ainsi qu'à des enthalpies et énergies libres d'adsorption élevées. On a montré que les silices de précipitation (S60, XOB075) échangent avec l'ensemble des sondes utilisées des interactions plus fortes que les silices de flamme (HDK-S13 et HDK-T30) ainsi que la silice naturelle (diatomite). Cette différence est expliquée par la forte réactivité de la surface de ces silices. En effet, les silices de précipitation sont caractérisées par une densité importante en groupements silanol atteignant 5OH /nm^2 et une hétérogénéité morphologique liée à la présence de micropores et des défaut de structures. La CGI-DI a révélé que les interactions de la surface silicique avec son environnement

immédiat sont de type acido-basique. Plus la sonde est basique plus l'interaction est importante.

Dans la deuxième partie de cette étude, le couplage entre la CGI-DI et une imprégnation contrôlée sur deux silices modèles a montré que la variation des grandeurs thermodynamiques de surface ΔHa, ΔSa, ΔGa, γ_s^d, γ_s^{sp}… en fonction du taux de recouvrement en PMMA sont liées à trois domaines de recouvrement :
Le domaine [A] correspond à des taux de recouvrement inférieurs à 5 UM/nm^2, c'est à dire à des taux inférieurs à la monocouche, autrement dit à une surface recouverte de macromolécules isolées. Dans ce domaine, la contribution principale des interactions représentées par les paramètres thermodynamiques de surface est due à la surface de la silice libre. Les valeurs des paramètres thermodynamiques de surfaces $-\Delta H_a^{sp}$, $-\Delta G_a^{sp}$, … décroisent rapidement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface par les macromolécules isolées
Le domaine [B], qui s'étend de 5 à 12 UM/nm^2, correspond à une couverture d'une couche continue de macromolécules en contact les unes des autres et avec la surface de la silice. La molécule sonde n'interagit plus avec la surface qu'au travers de cette monocouche de macromolécules dont l'épaisseur croît, d'où une diminution des interactions des sondes basiques et une augmentation des sondes acides.
Domaine [C] au delà de 12 UM/nm^2, la densité superficielle en macromolécules est très importante et toutes les chaînes de PMMA sont en contact de la surface solide, et un film épais de polymère commence à se construire. La surface est alors entièrement masquée par le PMMA et les propriétés de surface deviennent constantes.

La dernière partie de cette étude a montré que l'adsorption irréversible du PMMA sur des silices dépend étroitement des facteurs suivants:nature du solvant, nombre et disposition des groupements silanol superficiels sur la silice, la morphologie superficielle de la silice, masse moléculaire du PMMA, et conformation du polymère en surface. Par ailleurs, l'étude a montré que les macromolécules du PMMA adoptent la forme de demi ellipsoïde de révolution

Enfin, ce travail confirme la puissance de la Chromatographie Gaz Inverse qui demeure et de loin la technique la mieux adapté pour l'étude des poudres et des polymères adsorbés en surface solide. D'une manière générale, les résultats obtenus ont contribue certainement à mieux connaître la surface des silices et le comportement du PMMA dont les applications industrielles sont indéniables. Par ailleurs, nos résultats pourraient contribuer au développement technologique de la CGI.

ANNEXE 1

ASPECT THEORIQUE DE MESURE DE SURFACE SPECIFIQUE

Un solide divisé contient généralement des pores de dimensions variables qui débouchent à sa surface externe, le plus souvent caractérisés par leur rayon r. La description de la texture poreuse d'un solide fait intervenir des grandeurs telles que la surface spécifique S, la porosité, la distribution de la porosité **(3-4)** ..
La mesure de la surface spécifique S d'un solide se ramène le plus fréquemment, à la détermination du nombre Nm de molécules nécessaires pour constituer une couche monomoléculaire **(5)**.
Les méthodes de détermination de Nm sont fondées sur la théorie de BET .

Rappels théoriques

La théorie de l'adsorption multimoléculaires proposée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller dite BET **(6),** repose sur les principes hypothèses suivants:

- L'adsorption est due aux forces de Van Der Waals,
- Il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées,
- Le nombre de couches adsorbées peut tendre vers l'infini,
- L'énergie d'adsorption en première couche à la valeur E1
- L'énergie d'adsorption pour les couches de rang n ≥2 est égale à la chaleur de liquéfaction El

Les calculs conduisent à l'équation:

$$\frac{a}{a_m} = \frac{C.x}{1-x} \cdot \frac{1-(n+1)x^n + nx^{n+1}}{1+(C-1)x - Cx^{n+1}} \qquad [A1\text{-}1]$$

Dans laquelle les notations sont les suivantes:
X= P/Po pression relative, rapport de la pression P à la pression de vapeur saturante Po de l'adsorbat.
a: exprimé en mmol/g, est le la quantité d'azote adsorbé sous la pression relative x
ao le nombre de mole d'azote formant la monocouche
C est un nombre donné approximativement par:

$$C = e^{(E1-El)/RT} \qquad [A1\text{-}2]$$

La valeur de C fournit une estimation grossière des interactions entre le solide et le gaz. Lorsque n tend vers l'infini, l'équation [IV-1] se réduit à l'expression usuelle:

$$\frac{a}{a_0} = \frac{C.x}{(1-x)[1+(C-1).x]} \qquad [A1\text{-}3]$$

La théorie BET ( ) rend compte des cinq types classiques d'isothermes d'adsorption.

Détermination de ao

Les mesures physiques de la quantité de gaz en fonction de la pression relative à température fixe permet par conséquent le calcul de ao, Quantité de gaz nécessaire pour former une couche d'une molécule d'épaisseur.

L'équation peut être mise sous forme linéaire:

$$\frac{x}{a(1-x)} = \frac{C-1}{a_o.C}.x + \frac{1}{a_0.C} \qquad [A1\text{-}4]$$

Le tracé de x(a(1-x) en fonction de x donne une droite dont la pente est C-1/aoC et l'ordonnée à l'origine 1/ao.C.

Cette courbe donnant ce qu'on appelle une isotherme d'équation BET, est presque toujours linéaire dans le domaine $0,05 \leq x \leq 0,35$

Le nombre de mole formant la couche monomoléculaire en azote est établi en utilisant cette section de droite:

en utilisant les surface occupée par une molécules d'azote gazeux ($Å^2$) par la relation :

$$S = Nm.\sigma$$

Où: Nm est le nombre de molécule d'azote formant la nonocouche

σ est l'aire de la molécule d'azote à la température de mesure (16,2 $Å^2$)

$$S = \frac{N_m\sigma}{m} = \frac{a_0 N}{m}\sigma = \frac{V_o N}{m}\sigma \qquad [A1\text{-}5]$$

Où m: masse du solide

No: nombre de molécule formant la mocouche

ao: nombre de mole formant la monocouche

Vo : Volume du gaz formant la monocouche

Une fois la courbe tracé, la surface spécifique des échantillons exprimée en m^2/g est calculée:

[A1-6]

$$a_o = \frac{1}{(\text{pente} + \text{ordonnée})}$$

La détermination de la surface spécifique implique de laisser entrer un gaz adsorbant extrêmement pur (azote) dans un échantillon de solide divisé de poids connu qui a été au préalable séché, pesé et débarassé de gaz adsorbés et de vapeurs ramassées dans l'atmosphère ceci par chauffage et mise sous vide. Le gaz est admis par quantité croissante dans un système de tuyauterie de distribution.

L'appareil utilisé dans cette étude est de type **ASAP 2010** (Image de la figure IV-4) de la société américaine Micromeritics. L'appareil est constitué d'un assemblage de plusieurs composants ayant chacun une fonction spécifique, ce sont:

- Un système de distribution par tuyauterie permet l'interconnexion des échantillons, , comporte un générateur de vide, un système de pression et les sources de gaz adsorbats.
- Un système de vide (vide primaire et secondaire)
- Un capteur de pression numérique à affichage numérique
- Un système de chauffage pour aider au dégazage de l'échantillon
- Des contrôleurs de températures
- Un unité temps pression
- L'ensemble est piloté par ordinateur comportant un logiciel de traitement et de gestion de données.

FigureIV-4. photo montrant l'appareil ASAP2010

L'adsorption de l'azote de pureté N60 (99,9999%) est effectué à la température de l'azote liquide (77K). Une masse connu d'échantillon est placé dans une cellule et raccordé à l'appareil . L'échantillon est dégazé pendant 12 heures au moyen d'une pompe à l'huile et à diffusion. On réalise un vide de l'ordre de 10^{-6} mmHg. Une fois l'échantillon est dégazé, on amène la température de la cellule à 77K au moyen d'un vase Dewar contenant de l'azote liquide. Le gaz est introduit dans l'échantillon par programmation automatique.

ANNEXE 2

MODELE D'ADSORPTION

Ce modèle est valable si la surface du solide est plane à l'échelle atomique. La silice S13 est caractérisée par une surface qui contient moins de défauts. Nous allons admettre d'autre part que la densité en unités monomères est constante dans l'ensemble du volume occupé par la macromolécule.

Si nous faisons aussi l'hypothèse que l'interpénétration des macromolécules en surface du solide est faible, alors le volume Vm d'une macromolécule va être directement proportionnel au

nombre d'unités monomères N qu'il contient.

$$V_m = N \cdot V_{um} \qquad [A2\text{-}1]$$

Où V_{um} est le volume occupé par une unité monomère .

Mais :

$$V_{um} = \frac{M_{um}}{N_A \cdot d} \qquad [A2\text{-}2]$$

Avec M_{um} : masse moléculaire de l'unité monomère.

NA est le nombre d'Avogadro et d, la densité du polymethacrylate de methyle que nous prendrons égale à.

$$V_m = \frac{N}{N_A} \cdot \frac{M_{um}}{d} = \frac{M}{N_A \cdot d} \qquad [A2\text{-}3]$$

Où M est la masse moléculaire du pol

Si nous supposons maintenant que la macromolécule greffée va prendre la forme d'un ellipsoïde de révolution à la surface de la silice.

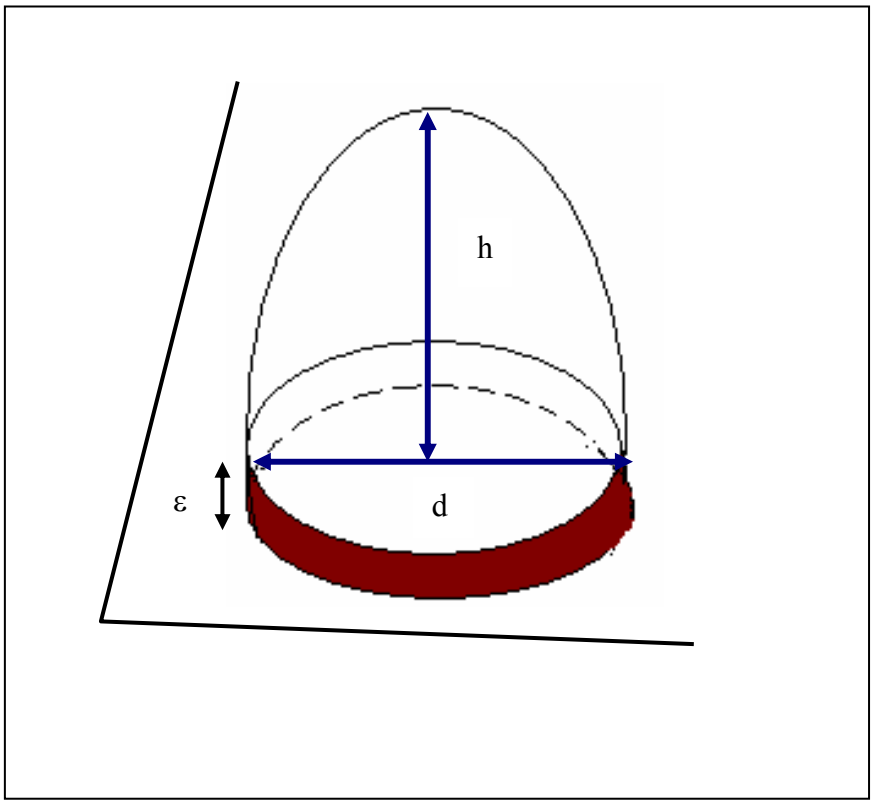


Figure 1. Demi ellipsoïde équivalent **d'une macromolécule greffée en surface d'après Balard (1).**

Son volume sea égal à:

$$V_m = \frac{2}{3}\pi . hr^2 \qquad [A2\text{-}4]$$

L'excentricité de l'ellipsoïde

$$e = \frac{h}{r} \qquad [A2\text{-}5]$$

Alors que le volume d'une demi-ε ı sera :

$$V_m = e.\frac{2}{3}\pi r^3 \qquad [A2\text{-}6]$$

Par ailleurs, la surface occupée par une macromolécule Sm est donnée par :

$$s_m = \pi.\left[\frac{2.V_m}{2\pi.e}\right]^{2/3} \qquad [A2\text{-}7]$$

Ou, en fonction de la masse r

$$s_m = \pi.\left[\frac{2.M}{2\pi.e.N.d}\right]^{2/3} \qquad [A2\text{-}8]$$

Le taux de greffage n est exprimé en nombre de macromolécules par unité de surface est égale à :

$$n = \frac{\pi}{2\sqrt{3}.S_m} \qquad [A2\text{-}9]$$

Le facteur $\frac{\pi}{2\sqrt{3}}$ introduit pour tenir compte des espaces interstitiels existant dans un remplissag t de la surface entre les domaines circulaires qu'occupent les macromolécules.

Si nous remplaçons Sm par sa valeur en fonction de M nous obtenons l'équation suivante :

$$n = \frac{\sqrt{3}}{6}\left(\frac{2\pi.N.d.e}{3.M}\right)^{2/3} \qquad [A2\text{-}10]$$

En remplaçant les constantes par leurs valeurs, nous obtenons l'équation finale :

$$n = 36,6\left(\frac{e}{M}\right)^{2/3} \qquad [A2\text{-}11]$$

Où n = nombre de greffons par nm^2
M= masse moléculaire du greffon
e : excentricité de l'ellipsoïde de révolution

Soit en prenant le logarithme de chacun des mêmes de cette relation :

$$Ln(n) = 1{,}56 + 0{,}667Ln(e) - 0{,}667Ln(M) \qquad [A2\text{-}12]$$

Si au lieu de considérer le taux de greffage exprimé en nombre de greffons par unité de surface, nous considérons le taux de greffage pondéral alors nous obtenons la relation :

$$Ln(\tau) = 0{,}07 + 0{,}667Ln(e) + 0{,}333Ln(M) \qquad [A2\text{-}13]$$

Ce qui conduit à la relation suivante :

$$Ln(\tau) = a + bLn(M) \qquad [A2\text{-}14]$$

Où : $a = 0{,}07 + 0{,}667Ln(e)$ et $b = 0{,}333$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1- H. Balard, E. Papirer, Y .Rahmani, A. P. Legrand, H. Hommel, Bull. Soc ; **1985,** 6, pp 1139-1142.