

Modification de surface par un silane

Introduction

Les nanomatériaux hybrides inorganiques-polymères présentent les propriétés à la fois de la base inorganique et aussi du polymère en combinant stabilité thermique, résistance mécanique, électronique et des propriétés optiques [69]. Par conséquent, ces particules nanocomposites offrent de nombreuses applications potentielles dans divers domaines tels que la photocatalyse [70], la lithographie [71], l'optique [72], la biotechnologie [73] et les appareils électroniques [74]. Cependant, les nanoparticules inorganiques sont très faciles à agglomérer et montrent une faible dispersion dans les polymères. Ainsi, les applications de nombreuses particules de taille nanométrique sont en grande partie limitées [75]. Pour éviter la formation de nanoparticules agglomérées dans les polymères, la combinaison de particules inorganiques avec des polymères est habituellement réalisée par modification de surface. La modification de surface des substrats avec des organosilanes peut générer des avantages de performance suivants [76-77]:

- . Amélioration de la stabilité dimensionnelle
- . Caractéristiques de surface modifiée (hydrofuge ou hydrophobie)
- . Amélioration des adhérences entre les résines et le substrat
- . Diminution de la transmission de vapeur d'eau
- . Propriétés rhéologiques contrôlées (charges plus élevées sans augmentation de la viscosité)
- . Amélioration de la dispersion de substrat (pas d'agglomérats de substrat)

. Des propriétés mécaniques améliorées et une forte rétention dans des environnements défavorables.

. Amélioration des propriétés électriques

La partie principale de ce chapitre est la modification de surface des particules de boehmite par un organosilane de référence le 3-aminopropyltriéthoxysilane. L'objectif visé est l'étude de la stabilité de la suspension après le greffage de cet organosilane. Ce greffage n'est en fait que la première étape de la modification de surface de la boehmite. Mais pour la suite du traitement de surface, il est nécessaire d'avoir une particule fonctionnalisée stable en suspension. Après cette étude, les paramètres permettant d'avoir les suspensions les plus stables seront retenus pour la prochaine étape.

II.1. L'APS

II.1.1. Présentation

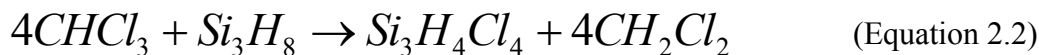
La modification de surface de la boehmite a été réalisée avec du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS) de la famille des silanes. En règle générale, une molécule de silane contient un atome de silicium au centre avec quatre groupes substituants. Ces groupes peuvent être non réactifs ou réactifs, inorganiques ou organiques. Par conséquent, les propriétés des silanes sont polyvalentes et dépendent étroitement du type des groupes substituants. Les silanes sont largement utilisés dans l'industrie comme promoteurs d'adhérence, agents de couplage, agents de réticulation, agents hydrophobiques et modificateurs de surface. Le marché mondial des silanes utilisés dans le traitement du substrat est divisé environ comme suit: Europe 25%, Asie 13%, Amériques 60% et reste du monde 2% [78].

Les silanes subissent facilement des réactions pour former des halogénures (Equation 2.1). Ces réactions sont très importantes, car les halogénures sont les moins onéreux des composés covalents de silicium disponibles ; ils sont donc largement utilisés comme réactif de départ pour la synthèse de nombreux autres composés de silice pure et de silicium. Il existe peu de réactions de chloration des silanes. Les méthodes courantes utilisent le chlorure

d'hydrogène ou le bromure d'hydrogène. Le chlorure d'aluminium est utilisé en tant que catalyseur même à des températures élevées



L'autre façon, plus répandue, est la réaction directe entre le silicium et le chlorure d'hydrogène anhydre (Equation 2.2). A 350-450°C, il donne un mélange de tétrachlorure de silicium, le trichlorosilane, et des chlorures supérieurs de silicium qui peuvent être distillés pour les séparer l'un de l'autre. On peut aussi obtenir un hydruure par la réaction du silane avec du chloroforme ou le tétrachlorure de carbone comme source d'halogène. Cependant, ce ne sont que les hydrures élevés qui subissent ce processus. La réaction est explosive et violente sans présence d'oxygène.



Les hydrures sont la base pour la production d'une famille complète de dérivés de silane. Ils réagissent avec les alcools (formant des esters, des orthosilicates organiques), l'ammoniac (formant des amines) ou par l'hydrolyse (formant une longue série de siloxanes) [79].

L'APS est un aminosilane, liquide incolore ou jaune pâle avec une masse molaire de 221,4 g/mol. L'APS a deux groupes fonctionnels différents, dont un qui peut réagir avec une substance inorganique. Il se compose de silicium comme atome central, lié à trois groupements éthyles par les ponts d'oxygène. La quatrième liaison du silicium attachée à un groupe NH₂ peut fournir une réactivité avec un composé organique (fig. 2.1.1.). Par conséquent, l'APS est souvent utilisé comme un agent de couplage de matières organiques à une inorganique [80].

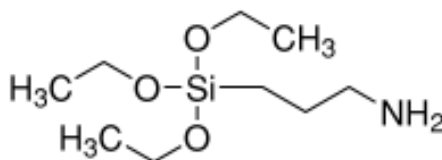


Figure 2.1.1. 3-aminopropyltriethoxysilane

L'APS est soluble dans le toluène, l'acétone et l'éthanol ; il est corrosif, très toxique par inhalation. Pour cette étude, un 3-aminopropyltriéthoxysilane à 99% fourni par Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Allemagne) a été utilisé. Il a été stocké dans une bouteille en verre et maintenu à température ambiante 20°C.

II.1.2 Différentes études sur le greffage de l'APS

Dans le but d'élaborer des matériaux idéaux, pour des applications structurales, à la fois résistants et avec une dureté élevée, Lorenz Bonderer et al [81] proposent des matériaux hybrides s'inspirant de la nature et possédant des propriétés inorganiques et organiques. En effet, les matériaux céramiques et polymères ont généralement au moins une de ces propriétés. La céramique est généralement mécaniquement résistante et rigide mais fragile, alors que la plupart des polymères sont très ductiles. Une des façons dont la nature a surmonté ce problème, est la combinaison de blocs de construction inorganiques avec des molécules organiques à différentes échelles de longueur pour former des matériaux raisonnablement solides et rigides tels que les os, les dents ou les coquillages. Les propriétés mécaniques sont en corrélation avec la microstructure sous-jacente avant et après sollicitation mécanique. Les matériaux de base de cette étude sont des nano-plaquettes d'alumine qui constituent la base inorganique des hybrides. Pour introduire la partie organique, un organosilane, l'APS, est utilisé pour fonctionnaliser la surface. L'APS est, dans un premier temps, hydrolysé dans un mélange eau : méthanol (3 :1) pendant 1h. Puis le greffage a lieu à une température de 40°C pendant 30 minutes. L'APS sert ensuite d'attache au perfluorophenyl-azide fonctionnalisé (PFPA) contenant un groupe ester actif permettant l'attache sur l'APS (figure 2.1.2.1)

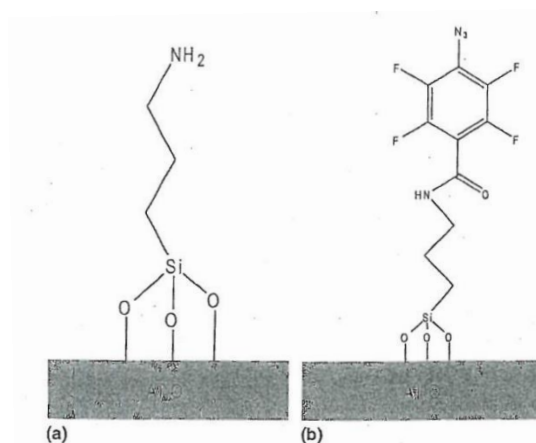


Figure 2.1.2.1 Schéma de greffage [81].

La figure 2.1.2.2 (a) montre que les plaquettes fonctionnalisées par l'APS adsorbent l'eau dans une moindre mesure par rapport aux plaquettes nues, comme indiqué par la forte chute de la tension superficielle en présence de la surface modifiée. Ce qui est, d'après Lorenz Bonderer, vraisemblablement causé par l'hydrophobie plus élevée de plaquettes recouvertes avec l'APS. Le déplacement du point isoélectrique des plaquettes traitées par l'APS est une indication supplémentaire que l'organosilane est bien adsorbé à la surface des plaquettes (Fig. 2.1.2.2 (b)). L'analyse XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry ou spectrométrie par photoélectron X) montre que le PFPA est présent sur la surface de l'oxyde (Fig. 2.1.2.2 (c)), d'où la présence de l'APS. La présence de groupes azides dans les molécules PFPA à la surface des plaquettes est confirmée par FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF) (Fig. 2.1.2.2 (d)).

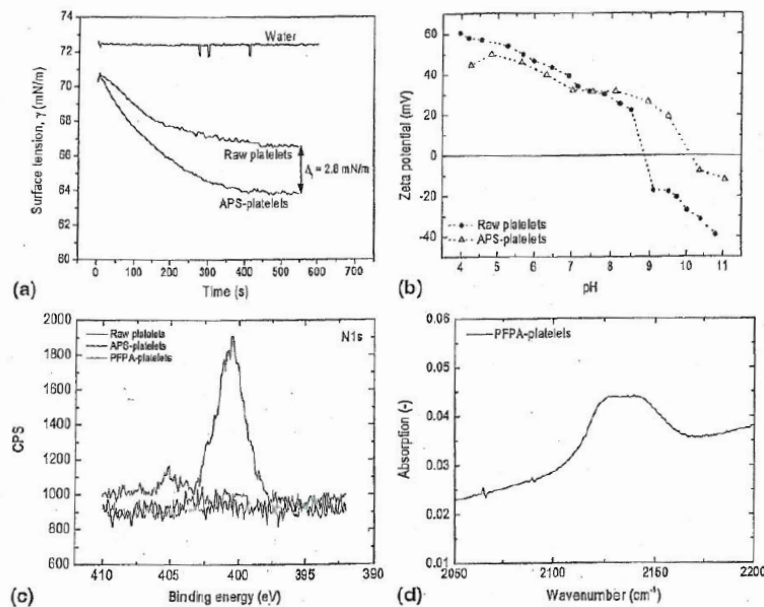


Figure 2.1.2.2 Mesure de tension de surface (a) de potentiel zêta (b) de XPS (c) et Infra-rouge (d) des plaquettes d'alumine nues et des plaquettes greffées [81].

La résistance à la traction, à l'allongement et à la rupture des composites préparés dans cette étude dépasse celle de la nacre, alors que le module d'élasticité atteint des valeurs similaires à celles des os. Les principes de conception appliquée dans cette étude peuvent être étendus à d'autres types de plaquettes pour obtenir de nouveaux matériaux hybrides ayant des propriétés mécaniques ajustables.

Ozkan Demirbas et al. étudient la modification de surface par l'APS de certains minéraux argileux (les sépiolites) pour des applications pratiques telles que l'absorption et le remplissage [82]. La sépiolite est un minéral du groupe des argiles à structure fibreuse. Le nom de ce minéral dérive d'un terme grec ancien, francisé en sépion et qui désigne l'os de seiche. La sépiolite utilisée est constituée de SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et NiO . Le résultat de la modification est schématisé ci-dessous (fig.2.1.2.3).

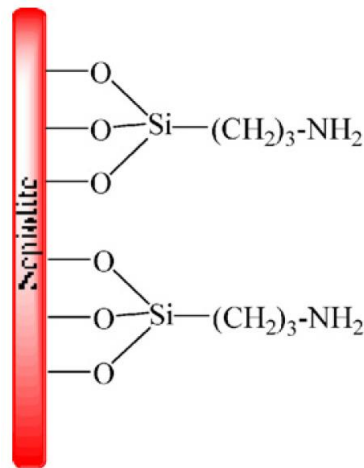


Figure 2.1.2.3 Schéma représentant la modification des sépiolites.[82]

Les analyses par potentiel zêta (fig.2.1.2.4) montrent que la surface des sépiolites est modifiée.

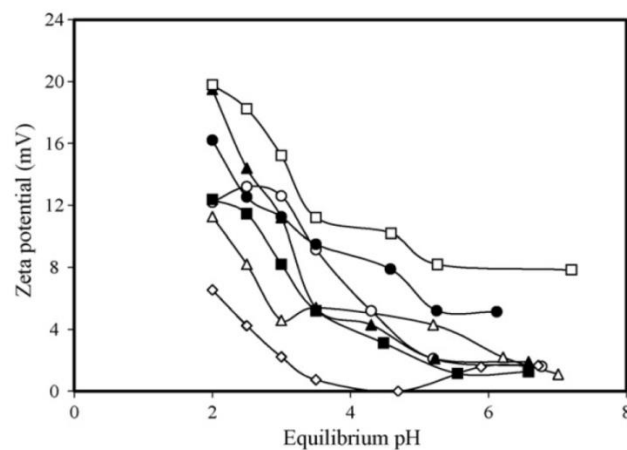


Figure 2.1.2.4 Potentiel zêta en fonction du pH des différentes sépiolites modifiées par l'APS avec différentes concentrations.[82]

Les travaux de Patricia I.Ponton et al. [83] portent sur l'amélioration de l'interaction entre les nanotubes de titanate et les matrices polymères par le greffage d'APS à la surface des nanotubes. Les clichés TEM (Microscopie électronique en transmission) (fig.2.1.2.5) montrent en a) et b) les nanotubes de titanate initiaux et les clichés c) et d), les nanotubes greffés. Des phases amorphes sont visibles sur les clichés c) et d), elles sont attribuées à une fine couche d'APS à la surface des nanotubes.

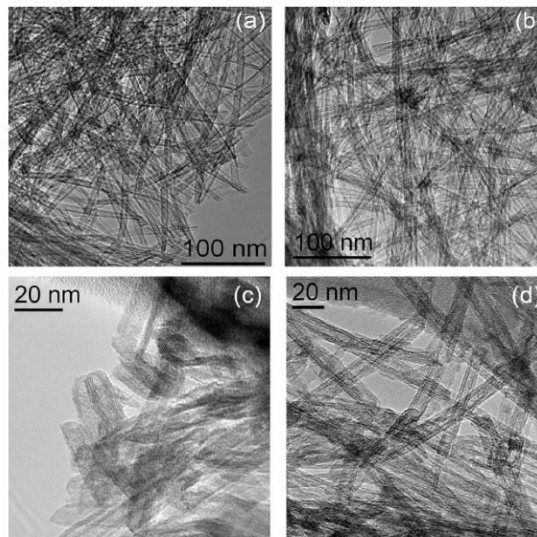


Figure 2.1.2.5 Cliché TEM des nanotubes de titanate (a), (b) et des nanotubes de titanate greffés (c) et (d).[83]

La modification de surface par l'APS est d'autant plus confirmée par les mesures de potentiel zêta (fig.2.1.2.6). Le point isoélectrique des nanotubes de titanate augmente de pH 2.4 à pH 6.5. La modification est attribuée, dans cet article, à l'augmentation de la densité de charge positive due à la protonation des groupements amines aux pH acides.

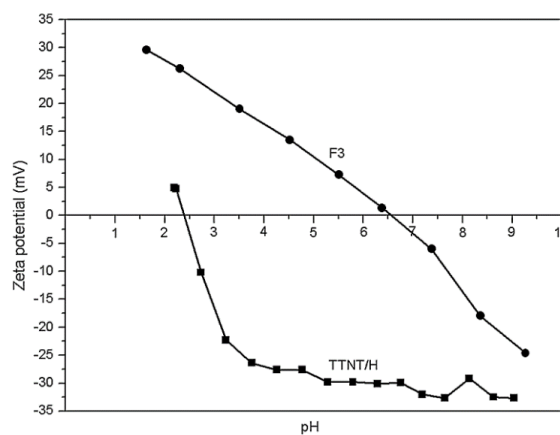


Figure 2.1.2.6 Potentiel zêta en fonction du pH des nanotubes de titanate (TTNT/H) et des nanotubes greffés (F3).[83]

Mohamed M.Chehimi et al.[84] se penchent dans leurs analyses en grande partie sur des mesures XPS de surface de quartz greffées par l'APS (fig.2.1.2.8).

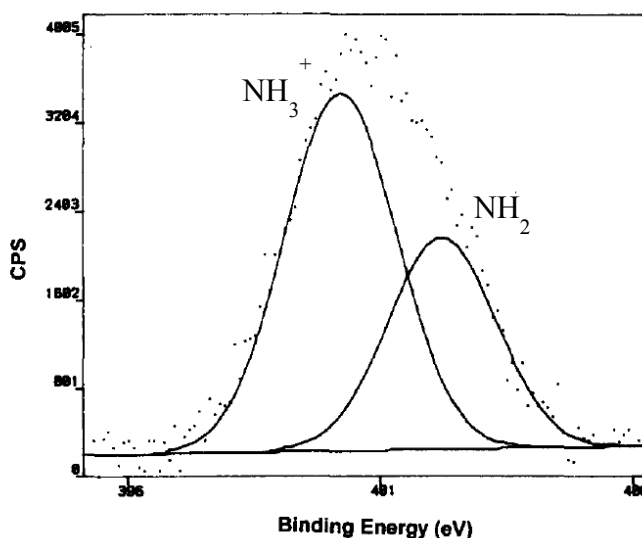


Figure 2.1.2.7 Spectre du niveau N 1s des surfaces de quartz greffées. [84]

Ainsi, la présence de 2 pics est observée sur le niveau d'énergie N 1s. Le premier pic est identifié comme étant relatif aux groupements amine libres c'est-à-dire en bout de chaîne. Le second, un peu plus inattendu, est lié à une liaison entre la surface et les groupements amines. De ce fait, les auteurs schématisent les différents mécanismes de greffage de l'APS de la manière suivante (fig.2.1.2.8).

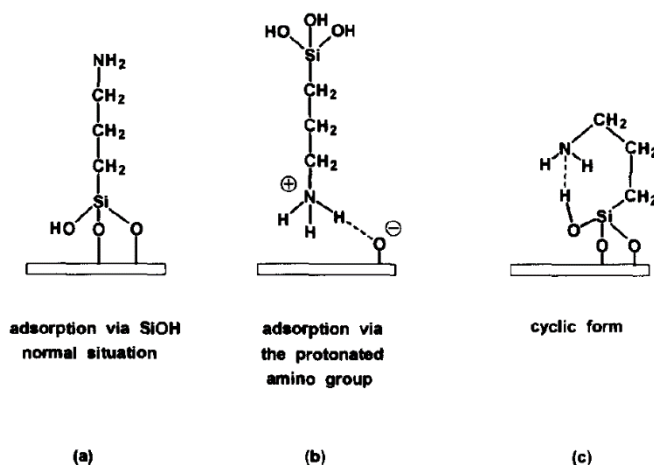


Figure 2.1.2.8 Schéma des différents types de greffage de l'APS potentiellement possibles. [84]

- a) Le greffage attendu est le plus constaté.
- b) Attachement moins solide par les groupes hydroxyles de surface et les groupements amines protonés.
- c) Ce greffage mélange les deux précédents. Les groupements amines protonés forment des liaisons hydrogènes avec les silanols n'ayant pas réagi avec la surface.

H.Sardon et al.[85] procèdent avec beaucoup de réussite à un greffage d'APS sur des hybrides de polyuréthanes à température ambiante 20°C ; cependant ils se sont heurtés à de rapides gélifications. Les résultats des mesures de potentiel zêta (fig.2.1.2.9) montrent que pour de faibles concentrations en APS (5-9.7 % masse), les valeurs de potentiel zêta sur toute la gamme de pH tendent vers celles de la silice colloïdale. Ces résultats suggèrent que le comportement de la surface greffée devient de plus en plus similaire à celui de la silice colloïdale. Cependant, pour des concentrations trop élevées telles que 18.4% masse, la courbe se rapproche plus de celle de la surface nue. L'explication choisie par les auteurs se dirige vers une condensation trop rapide pour ces concentrations élevées.

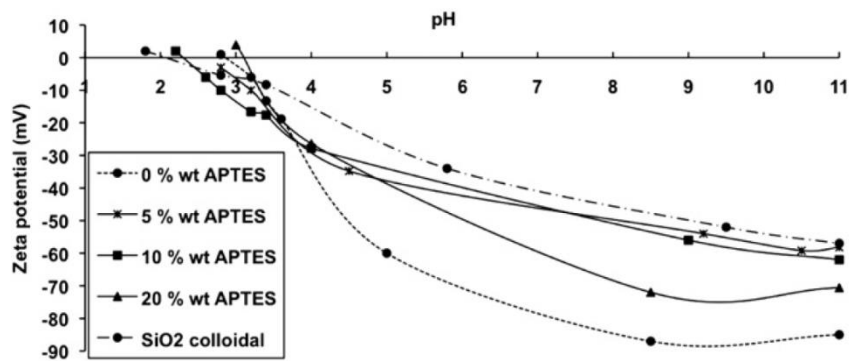


Figure 2.1.2.9 Potentiel zêta en fonction du pH des surfaces de polyuréthanes greffées avec différentes concentrations d'APS (nommé APTES).[85]

Ces constatations sont confirmées avec les mesures RMN (fig.2.1.2.10) sur le spectre ^{29}Si . Deux pics sont évidents à -55 et -66 ppm. Ils représentent respectivement les atomes de silicium avec deux ou trois liaisons siloxanes. Cependant, quand la concentration d'APS augmente, la contribution du pic à -66 ppm devient plus importante. Ces résultats montrent encore une fois que les fortes concentrations en APS conduisent à favoriser la condensation.

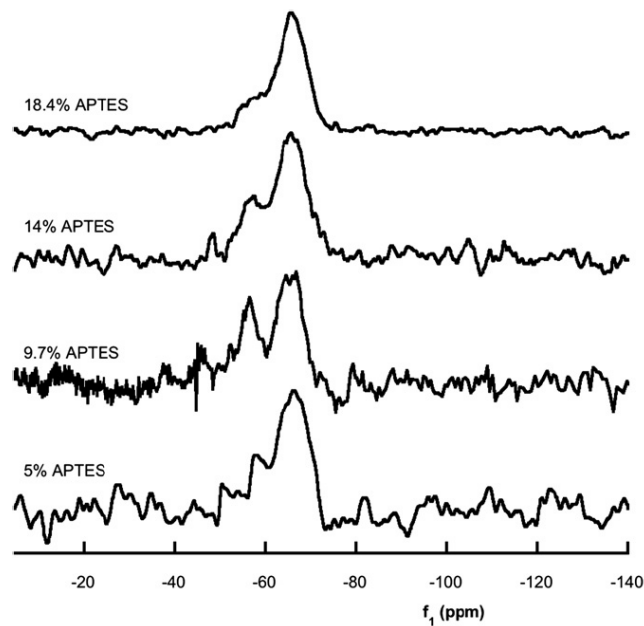


Figure 2.1.2.10 Spectre RMN des surfaces de polyuréthanes greffées par l'APS selon différentes concentrations.[85]

Martin Wählender et al. [86] utilisent des nanoparticules d' Al_2O_3 sur lesquelles ils greffent de l'APS dans différents mélanges eau : éthanol. Pendant 3h et à 80°C , l'APS est ajouté au goutte à goutte. Ils proposent un modèle de greffage de l'APS sur des nanoparticules d'alumine (fig.2.1.2.11) qu'ils comparent à un modèle théorique.

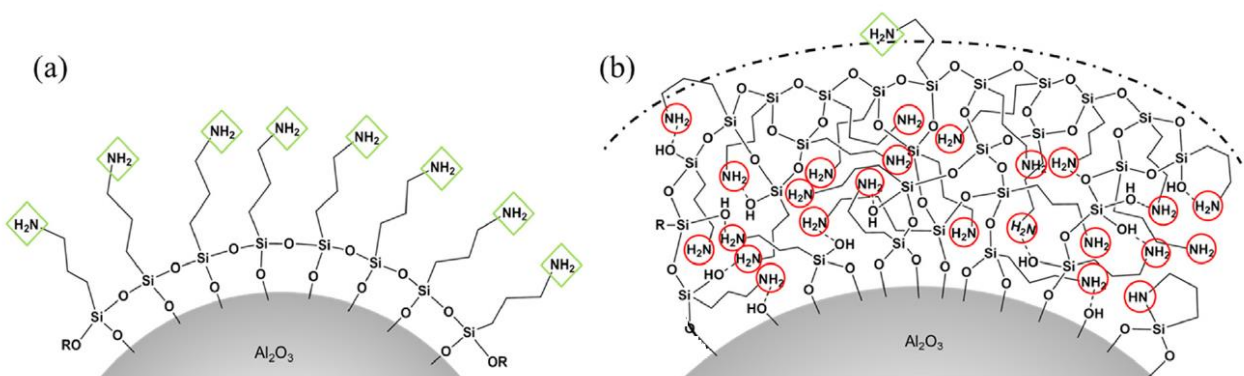


Figure 2.1.2.11 Schéma illustrant différentes structures de greffage : monocouche et multicouche de silane. Les amines primaires accessibles sont encadrées en vert et les amines inaccessibles sont encerclées en rouge. (a) montre une monocouche hypothétique d'APS sur une nanoparticule et (b) représente un greffage multicouche [86].

Comme décrit par Choi et al. [87], le réseau 3D complexe d'APS contient des structures cycliques résultant des liaisons hydrogènes des amines primaires et des groupes hydroxyles. En outre, ils étudient aussi la formation intramoléculaire rapide de structures cycliques à cinq chaînons (Fig. 2.1.2.11 (b)). Les amines cycliques et les amines structurées piègent par effet stérique les groupes amines pouvant encore réagir, les rendant inaccessibles. Cette hypothèse est illustrée sur la figure 2.1.2.11 (b) : les losanges verts indiquent les groupes amines accessibles, tandis que les groupes amines inactifs dans la multicouche sont marqués par les cercles rouges.

La Figure 2.1.2.12 regroupe différents greffages utilisant l'alumine fonctionnalisée par l'APS comme ancrage pour des greffages supplémentaires.

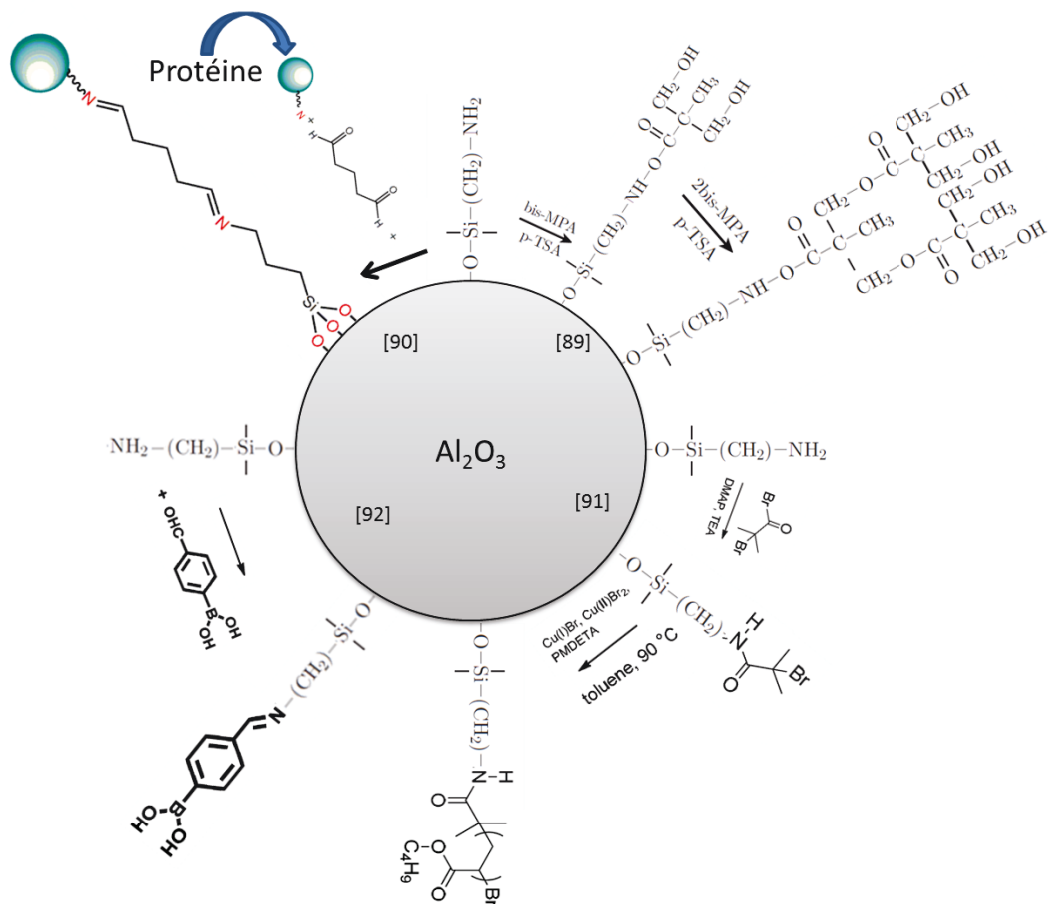


Figure 2.1.2.12 Différents types de greffage utilisant l'alumine fonctionnalisée par l'APS [88-91].

Un domaine d'application évident des silices modifiées est la catalyse [92-94]. En effet, immobiliser des catalyseurs sur support d'oxyde permet de combiner les avantages des catalyseurs hétérogènes et homogènes. De plus, la grande diversité des fonctions utilisées (amino, thiol, isocyanate, phosphine difonctionnelle [96-100]...) pour modifier la silice permet de catalyser de nombreuses réactions organiques [84] telles que l'addition énantiosélective du diéthylzinc sur le benzaldéhyde [101-102]. Les complexes de métaux (Pt, Pd, Rh, Hg, Ni, ...) catalysent, par exemple, l'hydrogénation d'oléfines ; les silices sulfonées catalysent l'estérification du glycérol [103].

Un autre domaine d'application très développé est le renforcement de polymères. Dans ce cas, le greffage de silane modifie les propriétés de surface des particules et par conséquent, les interactions et les propriétés mécaniques du substrat [104-105].

Plus récemment, les silices fonctionnalisées ont trouvé leur place dans le domaine de la biologie. Des particules modifiées par des fonctions amines ont ensuite été utilisées pour immobiliser des protéines [106] dans l'objectif de réaliser des bioréacteurs [107].

II.2. Hydrolyse de l'APS

II.2.1 Hydrolyse 1

La réaction d'hydrolyse est souvent rapidement suivie d'une réaction de condensation. Pour l'éviter, il était important d'avoir au moins 60% du volume total d'éthanol. En effet, il est nécessaire d'éviter une trop grande proportion d'eau qui peut accélérer le processus de condensation de l'APS. Dans le cas contraire, un effet inverse sera obtenu, le silane ainsi condensé ne serait pas réactif avec la surface de boehmite. Selon la littérature [108], une heure de réaction est suffisante pour l'hydrolyse complète du silane en évitant une trop grande condensation.

Lors de l'hydrolyse, des groupes éthoxy se forment, remplacés ensuite par des groupes hydroxyles. Au cours du processus de greffage, ils sont responsables de la fixation de la chaîne d'APS à la surface de la boehmite. Le schéma général de réaction d'hydrolyse est présenté sur la figure. 2.2.1.1 [109].

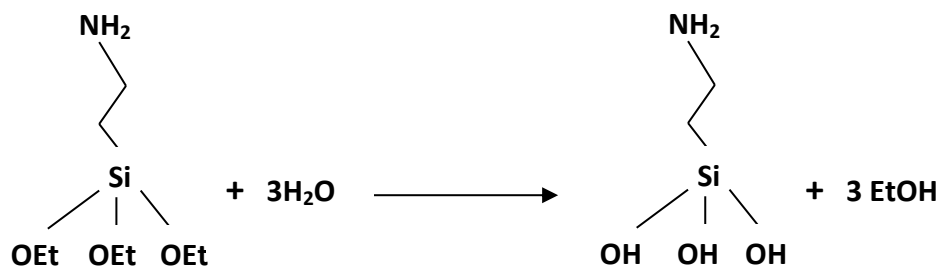


Figure 2.2.1.1 Mécanisme de l'hydrolyse de l'APS

Le montage ci-dessous est utilisé (fig. 2.2.1.2.):

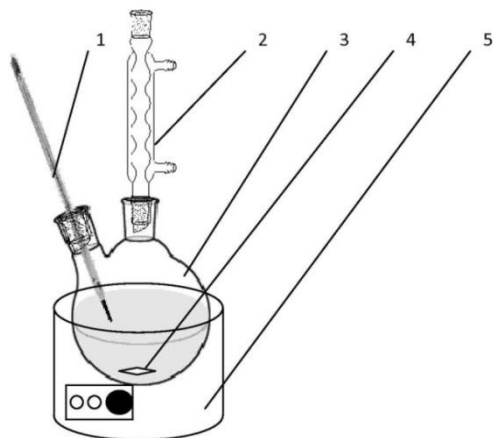


Figure 2.2.1.2. Montage réactionnel

La réaction a lieu dans un ballon (3), chauffé par un chauffe-ballon (5). Une colonne de refroidissement, ayant pour réfrigérant l'eau froide commerciale, (2) est assemblée pour éviter l'évaporation du solvant. Quand l'hydrolyse a lieu, la solution est agitée (4) et la température est contrôlée (1). Le processus a été réalisé à la température ambiante 20°C pendant 1 heure.

II.2.2 Hydrolyse 2

Une autre voie a été choisie pour assurer l'activation de l'APS lors de l'hydrolyse. Les conditions de l'hydrolyse et la quantité de substrats ont été modifiées en fonction des travaux de R.Pena-Alonso et al. [110]. Les volumes de réactifs ont été calculés selon les rapports molaires suivants:

[Rapport volumique (Ethanol: APS) = 4,5; Rapport volumique (H₂O: APS) = 3]

La seconde innovation est le choix du milieu acide lors de l'hydrolyse en utilisant du HCl à 37%. Les réactifs sont mélangés en deux parties. La quantité appropriée de l'APS et la moitié de l'éthanol sont versées dans le ballon et agitées. Dans un second récipient, la solution d'hydrolyse est préparée, contenant H₂O, l'autre moitié de l'éthanol et l'acide chlorhydrique. La seconde solution est ajoutée dans le ballon et le mélange est agité pendant une heure. 200 ml d'éthanol pur sont introduits dans le milieu réactionnel avant d'effectuer finalement l'adjonction de la suspension de boehmite. Le schéma suivant présente l'idée générale de l'hydrolyse modifiée et révèle les quantités calculées utilisées lors de ce greffage (fig. 2.2.2.1):

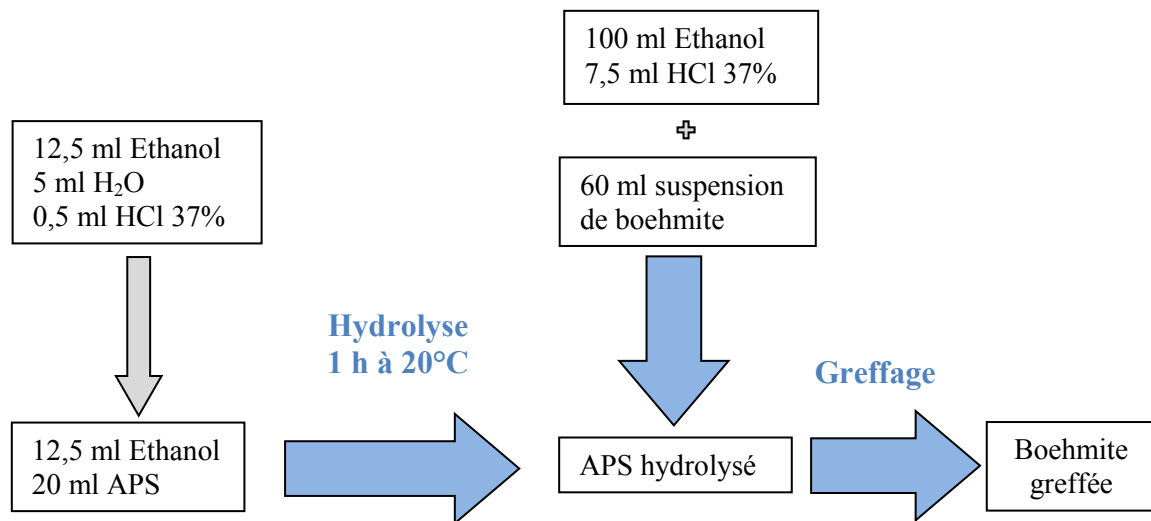


Figure 2.2.2.1. Schéma représentant les modifications apportées à l'hydrolyse.

En comparaison avec les conditions de l'hydrolyse 1, les volumes ont considérablement changé. La nouvelle procédure a permis de diminuer la quantité d'éthanol absolu qui est un solvant coûteux.

Après 40 minutes de réaction, la solution transparente devient grise. En outre, un gel blanc est apparu. Selon la littérature, l'hydrolyse et l'auto-condensation de l'APS se produisent simultanément [111], un gel se forme, ce qui tendrait à prouver la prédominance de la réaction de condensation dans ces conditions.

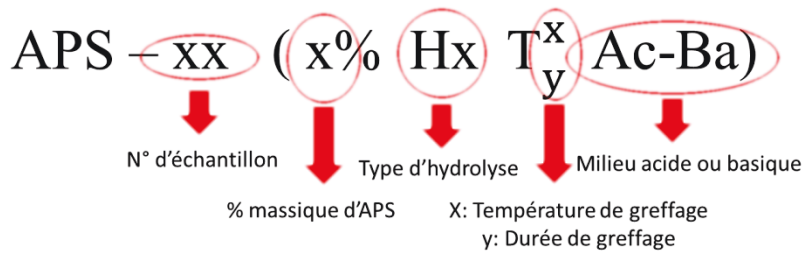
La recherche d'un meilleur milieu de dispersion a été poursuivie avec ces nouvelles conditions d'hydrolyse. Pour ralentir la formation du gel dans ces conditions, il est nécessaire de choisir un milieu acide [112]. Une quantité supplémentaire de 7,5 ml de HCl est utilisée pour diminuer le pH du milieu à 3, après l'hydrolyse. Ainsi, la suspension de boehmite reste donc dans son domaine de dispersion ce qui privilégiera un greffage plus uniforme. Il est

important d'ajouter l'acide lentement (au « goutte à goutte ») car une trop grande quantité d'acide fait apparaître des filets de gel très difficiles à éliminer.

Dans la suite de ce chapitre, l'hydrolyse utilisée initialement sera nommée hydrolyse 1 H₁ et celle énoncée ci-dessus sera nommée hydrolyse 2 H₂.

II.3. Greffage

Le greffage est une étape cruciale dans cette recherche. Quatre facteurs déterminent le processus : la quantité de silane, le pH, la température et la durée de réaction. Pour faciliter la lecture et pour une compréhension plus rapide de l'évolution des paramètres, un code est mis en place :



Echantillons	Volume d'APS (%m)	Condition de l'hydrolyse	Température de greffage (°C)	Temps (min)	Milieu	Code
APS-00	Suspension de boehmite sans modification, échantillon de référence					
APS-01	7	1	40	30	basique	7% H ₁ T _{30 min} ^{40°C} Ba
APS-02	13	1	40	30	basique	13% H ₁ T _{30 min} ^{40°C} Ba
APS-03	18	1	40	30	basique	18% H ₁ T _{30 min} ^{40°C} Ba
APS-04	3.5	1	40	30	basique	3.5% H ₁ T _{30 min} ^{40°C} Ba
APS-05	7	1	40	60	basique	7% H ₁ T _{60 min} ^{40°C} Ba
APS-06	7	1	40	120	basique	7% H ₁ T _{120 min} ^{40°C} Ba

APS-07	7	1	40	30	acide (pH 3)	7% H ₁ T _{30 min} ^{40°C} Ac
APS-08	7	1	40	180	basique	7% H ₁ T _{180 min} ^{40°C} Ba
APS-09	7	1	40	60	basique	7% H ₁ T _{60 min} ^{40°C} Ba
APS-10	7	1	40	30	acide (pH 3)	7% H ₁ T _{30 min} ^{40°C} Ac
APS-11	7	2	40	30	basique	7% H ₂ T _{30 min} ^{40°C} Ba
APS-12	7	2	40	60	acide (pH 3)	7% H ₂ T _{60 min} ^{40°C} Ac
APS-13	7	2	50	60	acide (pH 3)	7% H ₂ T _{60 min} ^{50°C} Ac
APS-14	7	2	60	60	acide (pH 3)	7% H ₂ T _{60 min} ^{60°C} Ba

Tableau 2.3.1 Récapitulatif des paramètres de greffage

La suspension de boehmite a été préparée juste avant le greffage à partir de la nanopoudre et de l'eau osmosée. La poudre a été désagglomérée en utilisant des ultrasons pulsés (sonicator Vibra cellulaire 75041 Bioblock Scientific, Illkirch, France) pendant 40 secondes avec une amplitude de 50%. La suspension de boehmite a été ajoutée dans le ballon après l'hydrolyse de l'APS. Pendant le greffage, la température et la durée sont contrôlées. Lorsque le processus est terminé, le solide est séparé de la phase liquide par centrifugation.

La poudre est lavée quatre fois avec de l'éthanol pour éliminer les silanes n'ayant pas réagi. Le traitement a été réalisé dans une centrifugeuse Hermle Z 383, 12 000 FCR (force centrifuge relative). Après la centrifugation, la poudre humide a été placée sur une capsule et laissée dans une étuve à 70°C pendant 2 jours.

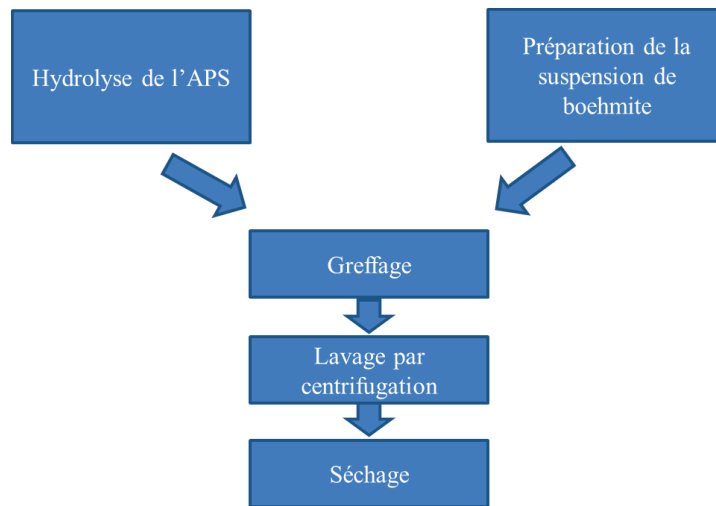


Figure 2.3.1. Schéma représentant le procédé de modification de surface de la boehmite

II.4. Méthodes de caractérisation

Les mesures de la taille des grains et le potentiel zêta ont permis de comparer les échantillons greffés et les conditions appliquées. La granulométrie est déterminée à l'aide d'un Malvern Instruments Zetasizer Nano S90 (annexe). Cet instrument est basé sur la diffusion dynamique de lumière (Dynamic Light Scattering). Les poudres de l'échantillon sont très diluées pour obtenir un bon indice atténuateur et la bonne position de mesure. Tous les échantillons ont été désagglomérés pendant 40 secondes par des ultrasons pulsés. Les distributions de taille ont été déterminées à pH 3 qui est le pH naturel de la boehmite pure, et à 9,4 qui correspond au pH naturel de la poudre avec des chaînes greffées APS. La diminution du pH a été réalisée avec une solution de HNO_3 à 1M.

Le potentiel zêta a été examiné avec colloïdal Dynamics AcoustoSizer II, utilisé lors des mesures du chapitre I (Annexe). Cette technique de l'électroacoustique ne nécessite pas de diluer la suspension.

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la morphologie des poudres. Il a été possible d'observer les agglomérats ainsi que de déterminer approximativement la taille des grains élémentaires. Les photos ont été prises avec un Jeol MEB FEG 7400F (Annexe)

Enfin, la détermination de la présence d'APS à la surface de la boehmite a été effectuée avec la spectroscopie de photoélectrons X. La recherche a été effectuée sur la KRATOS Axis Ultra DLD (Annexe) qui est un dispositif semi-quantitatif. Par ailleurs, les analyses XPS ont permis de déterminer le type de liaison chimique entre le silane et la surface de la boehmite et, en conséquence, le mécanisme de greffage. Les données ont été obtenues avec l'aluminium comme source monochromatique. L'énergie de liaison des éléments cibles (O 1s, N 1s, C 1s, Si 2p, 2p Al) a été déterminée à 20 eV par pas de 0,1 eV.

II.5. Résultats expérimentaux

II.5.1. Evolution générale

Après un greffage de polymère, on pourrait s'attendre à une augmentation de la taille des grains. Néanmoins, on remarque que la poudre greffée APS-01 (7% H₁ T_{30 min}^{40°C} Ba) possède une distribution de taille de valeurs plus faibles mais tout de même très similaires voire dans l'ordre de l'erreur de mesure (fig. 2.5.1.1). Cette tendance est particulièrement importante dans un environnement basique. A pH 3,5 la boehmite pure forme des agglomérats d'une taille moyenne de 164 nm. Le procédé de greffage a diminué cette taille à 152 nm. Cependant à pH 9,4, la différence dans la distribution de taille a augmenté sensiblement. La poudre greffée forme des agglomérats plus grands avec une taille moyenne de 177 nm. La boehmite a commencé à coaguler et gélifier (voir chapitre I). Comme précisé dans le chapitre I, la taille des grains augmente jusqu'à 454 nm ce qui souligne le caractère instable de cette poudre de boehmite en milieu basique.

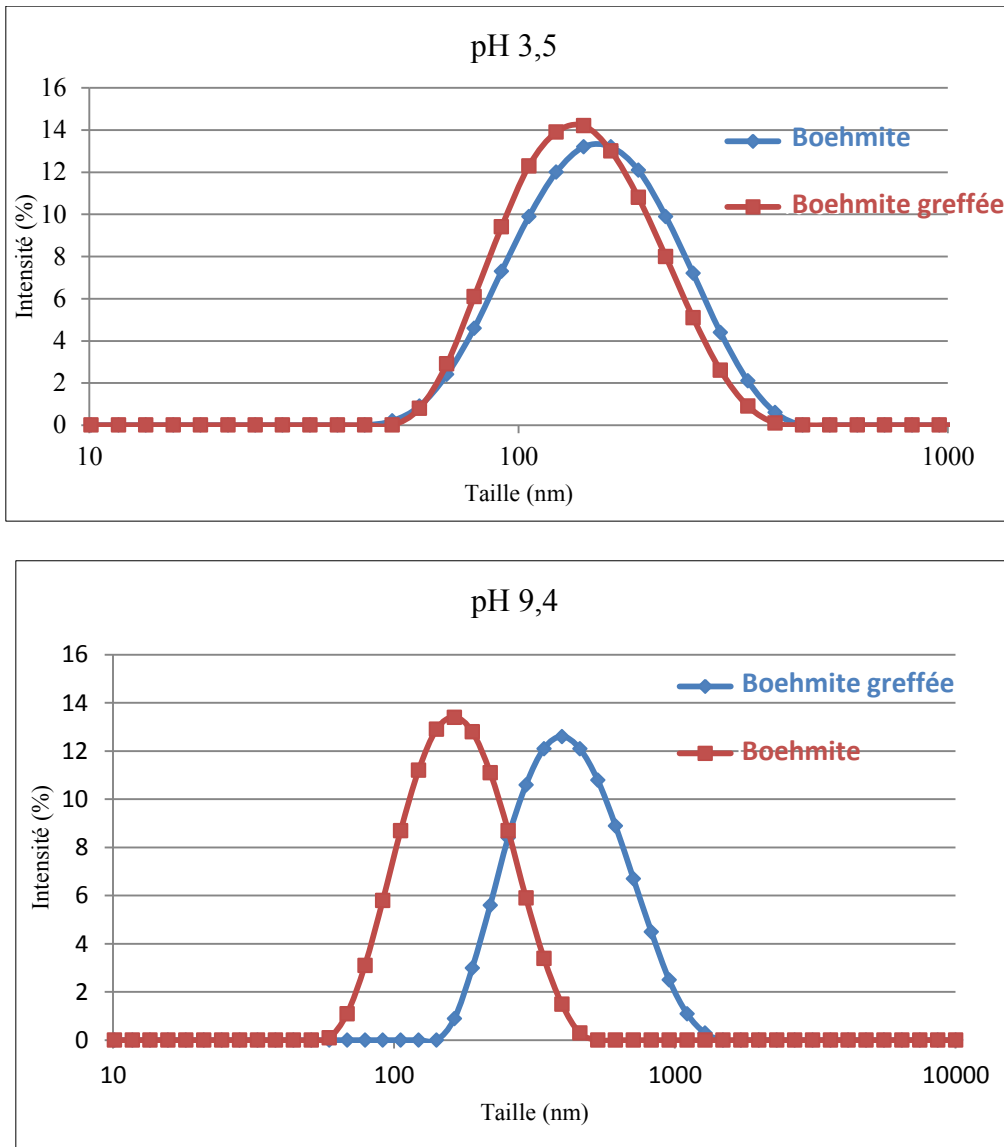


Figure 2.5.1.1. Distribution de taille de la suspension de boehmite pure et greffée 7% H_1
 $T_{30\text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba à pH=3,5 et pH=9,4

Le procédé de greffage a modifié le domaine de stabilité de la boehmite. L'APS greffé 7% H_1 $T_{30\text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba a diminué le potentiel zêta d'environ 10 mV en milieu acide (fig. 2.5.1.2). Les pH initiaux correspondent aux pH de la boehmite pure et de la boehmite greffée après la fin du greffage.

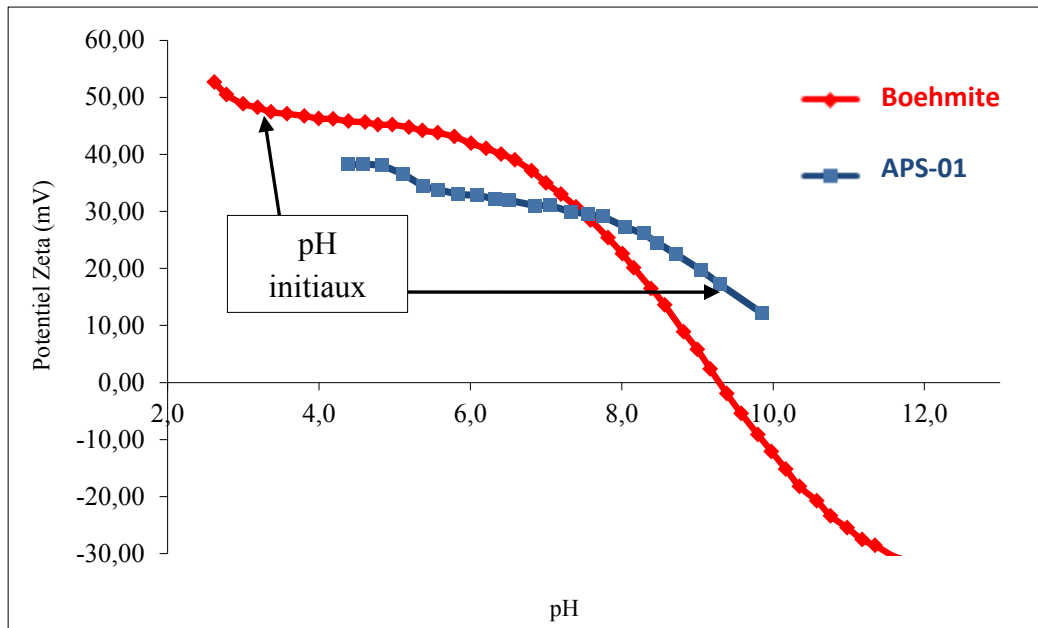


Figure 2.5.1.2. Potentiel zêta de la boehmite pure et de la boehmite greffée

(APS-01 7% $H_1 T_{30 min}^{40°C}$ Ba) en fonction du pH.

D'autre part, les particules recouvertes de silane sont beaucoup plus stables en milieu basique. Concernant la diminution du potentiel zêta dans le domaine acide, on peut expliquer cela par un effet d'écrantage dû à la présence des polymères à la surface des particules. Ainsi malgré la présence des groupes NH_3^+ qui auraient pu faire augmenter la charge de surface [113], la diminution est visible à pH acide. Bien que ces résultats ne soient pas suffisants pour confirmer un bon greffage à la surface, ils montrent cependant que le procédé de greffage a un impact sur les propriétés électrocinétiques (déplacement du PIE), et donc que la surface a été modifiée.

II.5.2 Influence de la concentration de silane

Le volume de silane approprié est un facteur important pour procéder à un greffage efficace. D'autre part, l'excédent d'APS pourrait interrompre le processus. Avec une température élevée et en présence d'eau, le silane peut réagir avec lui-même au lieu de réagir avec la surface de la boehmite [114]. Condensé, l'APS ne réagira pas seulement avec la boehmite, mais formera aussi une suspension gélifiée.

Les poudres greffées ont des dimensions moyennes inférieures à celles de la boehmite pure (fig. 2.5.2.1). Cependant, chaque ajout supplémentaire de silane n'a pas changé la taille

des agrégats de manière significative. Il semble que la quantité de silane n'a pas d'influence sur l'ensemble des procédures de traitement.

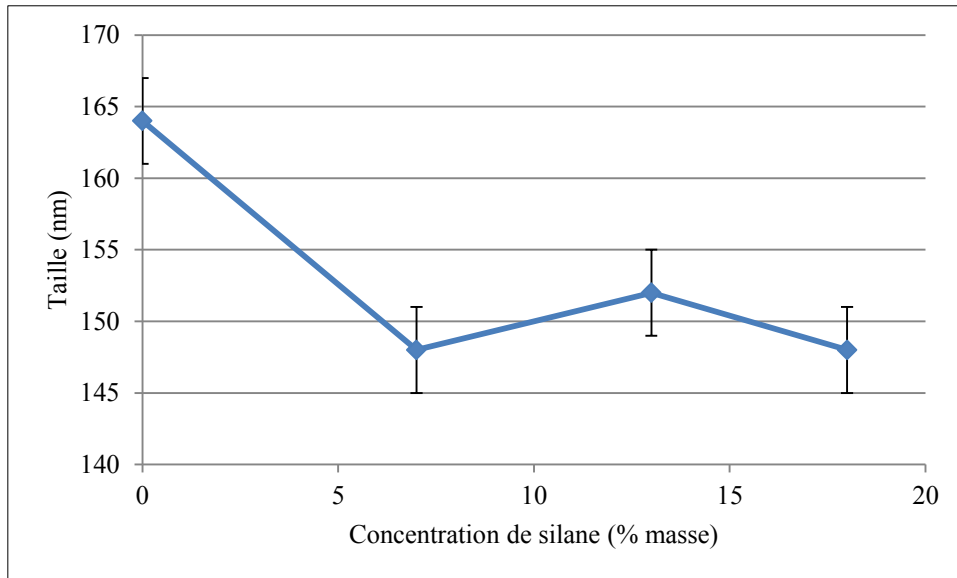


Figure 2.5.2.1. Taille moyenne en fonction du volume d'APS ajouté à pH 3.

Le potentiel zêta a été mesuré et comparé avec celui de la boehmite pure (fig. 2.5.2.2). Le procédé de greffage a déplacé le point isoélectrique de 9,3 à 10,7. Cette variation indique une modification de surface. Les courbes APS-01 (7% H_1 $T_{30 min}^{40°C}$ Ba) et APS-03 (18% H_1 $T_{30 min}^{40°C}$ Ba) se superposent. La taille des agrégats et les valeurs de potentiel zêta incitent à la même conclusion : l'augmentation du volume de silane n'a pas influé sur la modification de surface. Toutefois, aucune gélification ne s'est produite dans l'échantillon avec une quantité supplémentaire d'APS. Il y a toujours un risque que la grande quantité de polymère n'ayant pas réagi, puisse subsister après la centrifugation. Un volume trop grand peut aussi amener à un problème ultérieur de traitement de la poudre, en cas de présence substantielle d'APS n'ayant pas réagi, sans omettre les aspects économiques et écologiques d'un excès d'utilisation de l'APS. 7% masse d'APS doit être un volume suffisant.

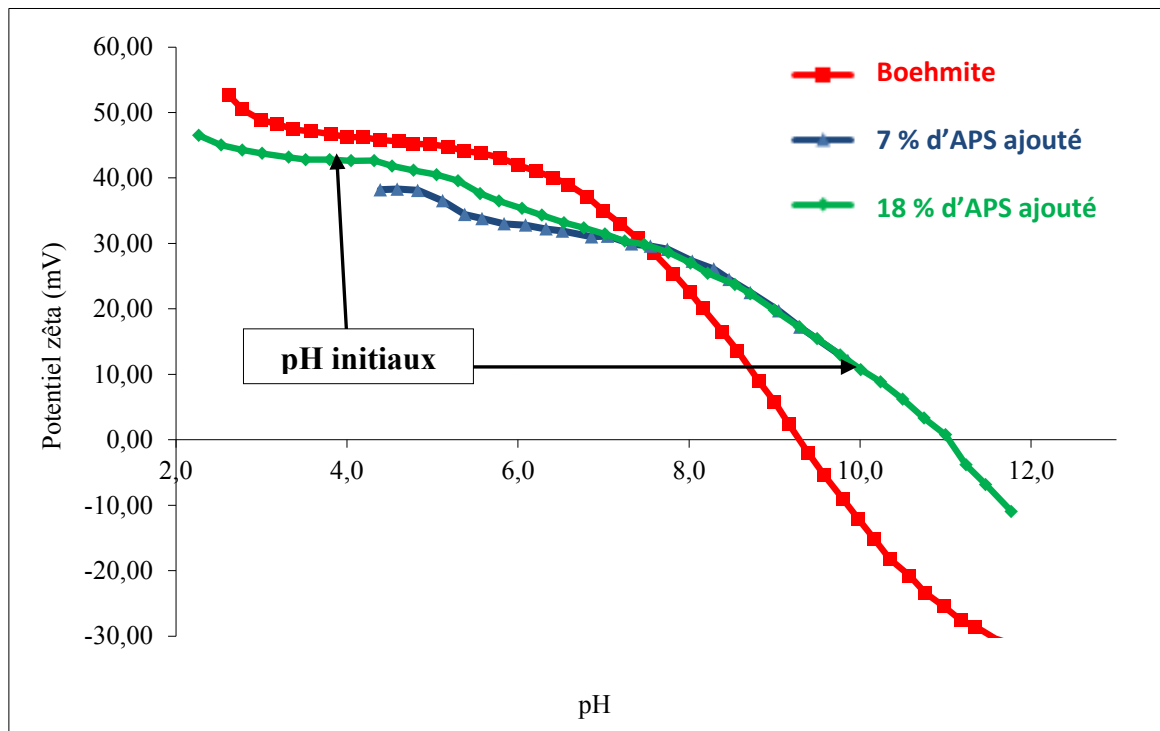


Figure 2.5.2.2. Potentiel zêta de la boehmite des nanopoudres modifiée APS-01 (7% H_1

$T_{30\text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) et APS-03 (18% H_1 $T_{30\text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) en fonction du pH

II.5.3. Influence du temps de greffage

L'influence du temps de greffage sur la taille des agglomérats a été examinée avec différentes durées de greffage 30, 60, 120 et 180 minutes. Le pH et la température de greffage sont les mêmes pour ces échantillons (pH basique et 40°C).

Le temps de greffage influe légèrement sur la taille d'agrégats (fig.2.5.3.1.). Il n'y a pas de tendance claire lorsque l'on augmente le temps de réaction. En outre, il peut être remarqué que la distribution de tailles reste dans les écarts de mesure.

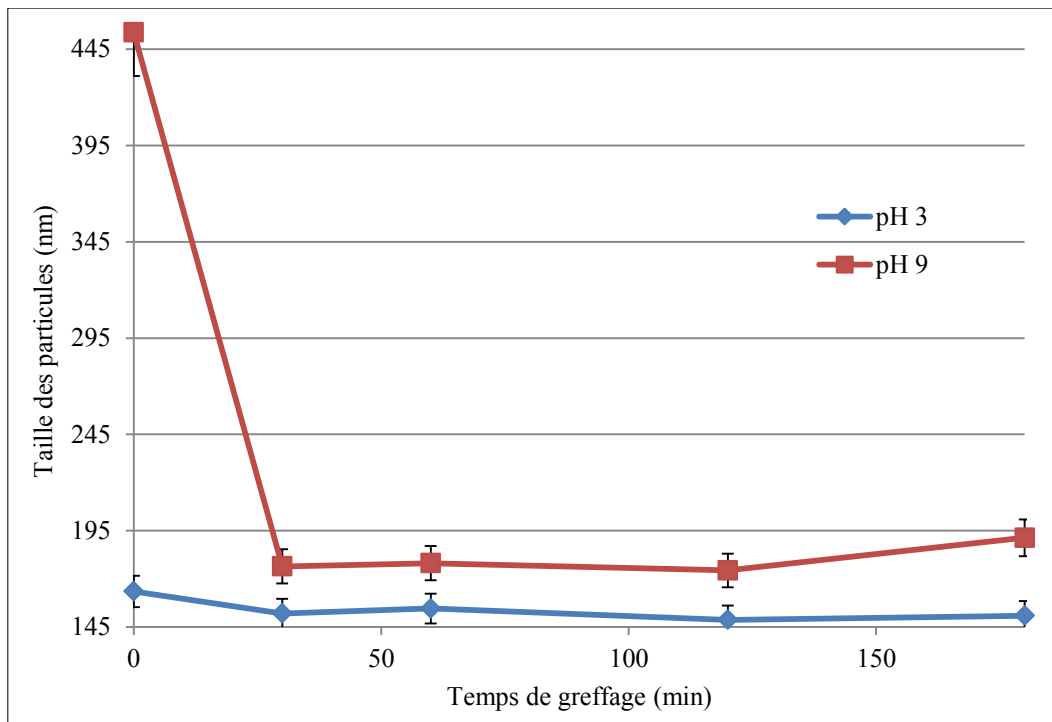


Figure 2.5.3.1. Taille moyenne des particules en fonction du temps de greffage.

On remarque un comportement similaire à pH 9. Toutes les poudres greffées forment des agglomérats plus petits que la boehmite pure dans des conditions basiques de pH. Les tailles de particules modifiées varient entre 170-200 nm. Par rapport aux conditions acides (150-160 nm), les agglomérats sont plus gros et la gamme de tailles est plus large.

Dans le cas du potentiel zêta, il n'y a pas de relation forte avec le temps de greffage (fig. 2.5.3.2).

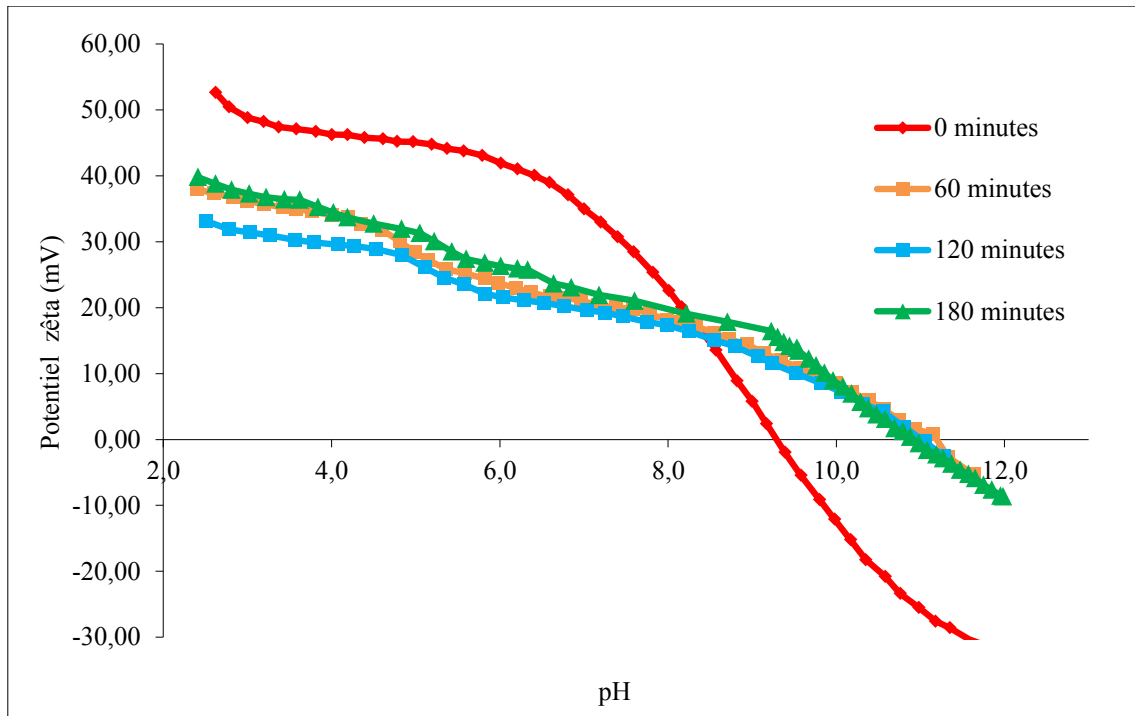


Figure 2.5.3.2. Potentiel zêta en fonction du pH pour différents temps de greffage.

Les courbes en fonction du pH se superposent et les points isoélectriques sont très similaires (Tableau 2.5.3.1) :

Echantillons	Temps de greffage (min)	Point Isoelectrique
APS-05 7% H ₁ T _{60 min} ^{40°C} Ba	60	pH=10,8
APS-06 7% H ₁ T _{120 min} ^{40°C} Ba	120	pH=11,0
APS-08 7% H ₁ T _{180 min} ^{40°C} Ba	180	pH=10,9

Tableau 2.5.3.1. Point isoélectrique des poudres en fonction du temps de greffage.

L'ensemble des résultats ci-dessus indique qu'il n'y a pas de forte influence du temps de greffage et que 30-60 minutes de processus est un temps nécessaire et suffisant pour fixer le silane à la surface. Le déplacement du point isoélectrique montre une modification de surface.

II.5.4. Influence de la température de greffage

Les échantillons APS-12 ($7\% \text{H}_2 \text{T}_{60 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}} \text{Ac}$), APS-13 ($7\% \text{H}_2 \text{T}_{60 \text{ min}}^{50^\circ\text{C}} \text{Ac}$) et APS-14 ($7\% \text{H}_2 \text{T}_{60 \text{ min}}^{60^\circ\text{C}} \text{Ac}$), greffés à 40°C , 50°C et 60°C respectivement, ont été préparés selon les conditions de l'hydrolyse 2 en milieu acide. L'hydrolyse 2 est choisie pour cette étude pour éviter la formation d'un gel épais à forte température.

On peut remarquer en priorité que le greffage fait diminuer la taille moyenne et que la température de greffage fait augmenter la taille moyenne des agrégats (fig.2.5.4.1). Une augmentation de taille de 5 nm (de l'ordre de l'erreur de mesure) pour chaque augmentation de 10°C est constatée dans des conditions de pH acide.

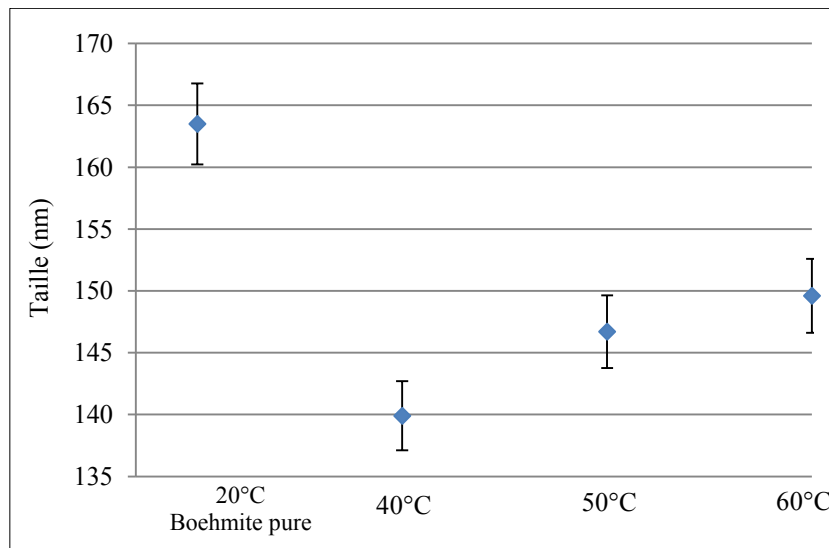


Figure 2.5.4.1. Taille des agrégats des échantillons greffés avec différentes températures APS-12 ($7\% \text{H}_2 \text{T}_{60 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}} \text{Ac}$), APS-13 ($7\% \text{H}_2 \text{T}_{60 \text{ min}}^{50^\circ\text{C}} \text{Ac}$) et APS-14 ($7\% \text{H}_2 \text{T}_{60 \text{ min}}^{60^\circ\text{C}} \text{Ac}$).

Des mesures granulométriques sont effectuées sur une large gamme de pH allant de 3 à 9 (fig.2.5.4.2). Les deux suspensions APS-13 (7% H₂ T_{60 min}^{50°C} Ac) et APS-14 (7% H₂ T_{60 min}^{60°C} Ac) ont les mêmes tailles moyennes sur toute la gamme de pH, elles sont donc regroupées dans la même courbe. Les poudres greffées en milieu acide ont tendance à former de plus gros agglomérats proportionnellement à l'augmentation du pH. Ce qui pourrait être expliqué par un greffage des molécules plus espacées à la surface des nanoparticules traitées à plus haute température. En effet, dans le cas de l'APS-01, les conditions d'hydrolyse et les températures sont différentes, ces deux paramètres suffisent pour obtenir un comportement différent à pH basique. Ce changement peut être expliqué par une plus grande agitation thermique lors du greffage et donc une présence à la surface plus espacé diminuant la possibilité d'encombrement stérique entre les particules.

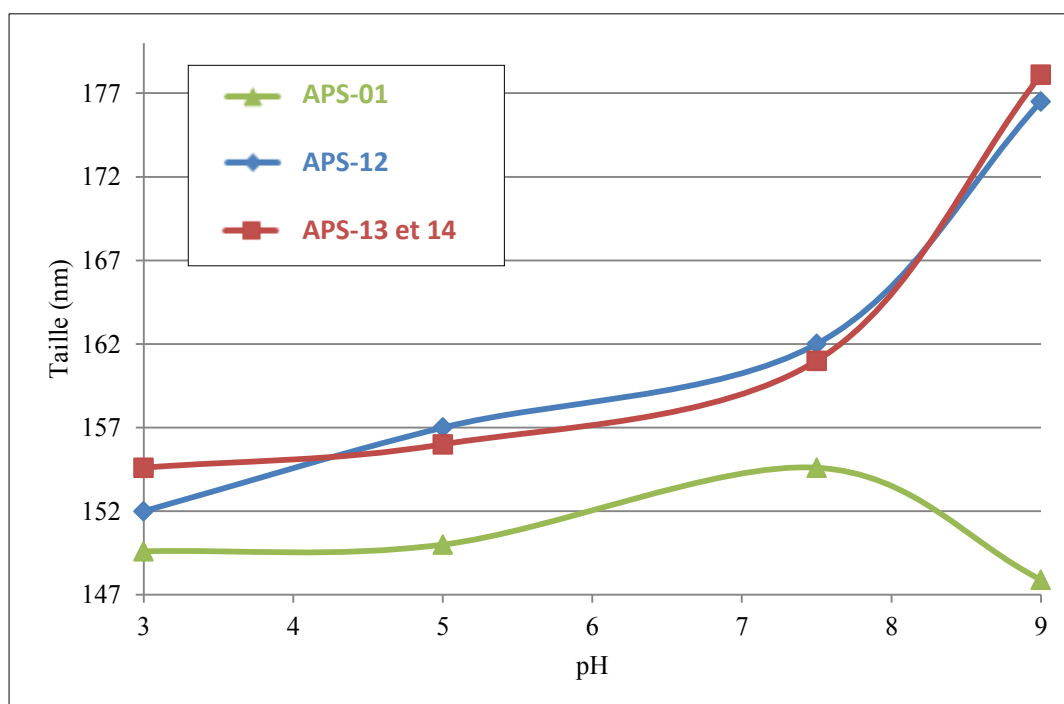


Figure 2.5.4.2 Tailles moyennes en fonction du pH de APS-01 (7% H₁ T_{30 min}^{40°C} Ba) APS-12 (7% H₂ T_{60 min}^{40°C} Ac), APS-13 (7% H₂ T_{60 min}^{50°C} Ac) et APS-14 (7% H₂ T_{60 min}^{60°C} Ac).

La courbe de potentiel zêta de l'APS-14 (7% H₂ T_{60 min}^{60°C} Ac) (fig.2.5.4.3) montre un maintien de la stabilisation à des potentiels zêtas élevés jusqu'au pH 8. En comparaison, les autres échantillons greffés décrochent à des pH inférieurs. De plus, le déplacement du PIE

s'accroît de plus en plus en augmentant la température et passe de pH 9.4 pour la boehmite nue à 11.2 après greffage à 40 °C, 11.3 à 50°C et 11.7 à 60°C ; ce qui confirme un meilleur greffage et une meilleure stabilité dans ces conditions de greffage (H₂).

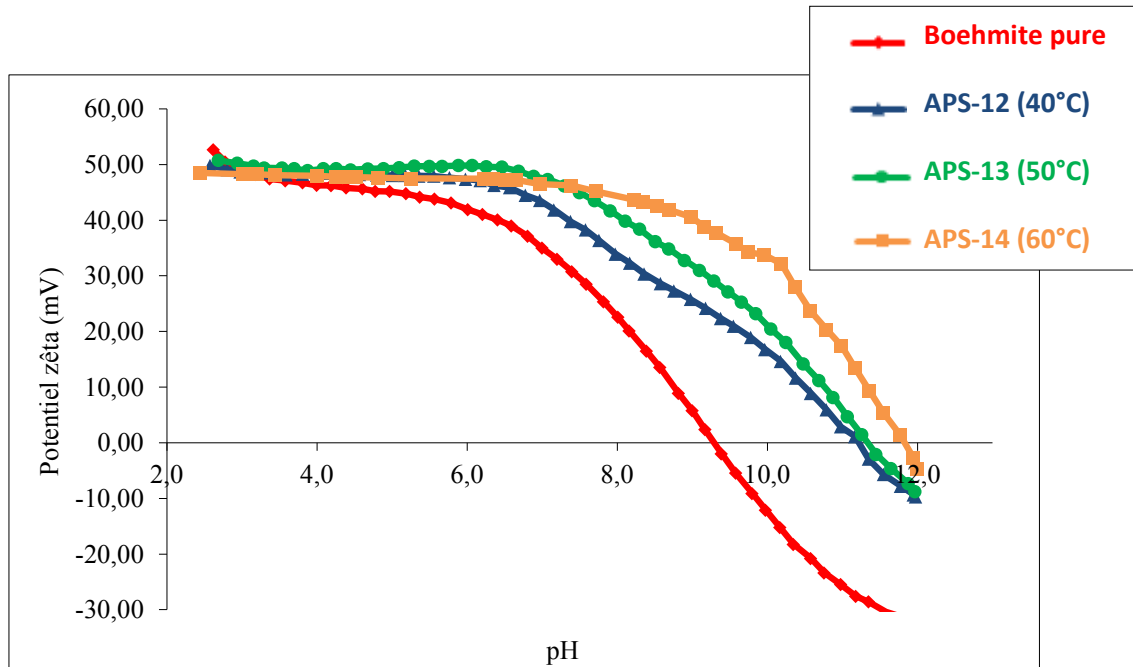


Figure 2.5.4.3. Potentiel zêta de la boehmite pure et des échantillons greffés APS-12 (7% H₂ T_{60 min}^{40°C} Ac), APS-13 (7% H₂ T_{60 min}^{50°C} Ac) et APS-14 (7% H₂ T_{60 min}^{60°C} Ac) en fonction du pH.

Par conséquent, on peut conclure que l'APS à la surface de l'APS-14 (7% H₂ T_{60 min}^{60°C} Ac) fournit une stabilisation des charges de surface plus complète. L'augmentation de la température permet donc un meilleur maintien du potentiel zêta et un léger décalage du point isoélectrique.

Cependant, la taille des particules greffées à plus haute température augmente à partir de pH 6. En mettant en relation ces deux résultats, on peut supposer que le greffage à ces températures et selon les conditions d'hydrolyse 2, donne à la fois des nanoparticules possédant un effet électrorépuilif assez persistant sur une large gamme de pH et à la fois des tailles plus élevées. Cette augmentation de la taille peut venir à la fois de la présence de chaînes de polymères confirmant un greffage plus efficace, ou d'une agglomération due à un greffage espacé.

En outre, on peut observer qu'au niveau du point isoélectrique de la boehmite pure à pH 9,3, le potentiel zêta d'APS-14 (7% H₂ T_{60 min}^{60°C} Ac) est d'environ 40 mV. Il est à

remarquer que l'augmentation de température de greffage est l'un des facteurs les plus efficaces sur la dispersion. Le facteur température de greffage permet d'obtenir de nouvelles propriétés, impossibles à obtenir à 40°C. Les corrélations ci-dessus tendent à indiquer que l'APS greffé à température plus élevée et dans ces conditions de greffage (H₂) permet de stabiliser les nanoparticules de boehmite dans une large gamme de pH.

II.5.5 Influence du pH de greffage

Après l'hydrolyse de l'APS, la suspension de boehmite est versée dans le ballon pour débiter le greffage. Cependant, une sédimentation rapide et une gélification ont été remarquées (fig.2.5.5.1).



Figure 2.5.5.1. Observation de la gélification lors du greffage.

Pour écarter tout risque de perte, le milieu réactionnel est agité à grande vitesse pendant quelques secondes pour bien mélanger les deux suspensions au cours de l'ajout. L'APS activé a un pH de 11 et déstabilise les particules de boehmite. Comme vu dans le chapitre I, la suspension de boehmite a tendance à gélifier au-delà de pH 7. La suspension dans cette configuration est moins susceptible de bien réagir avec le silane et les particules ne seraient que partiellement recouvertes voire pas du tout. En effet, moins la suspension est dispersée, moins la surface d'échange est grande et ainsi moins le greffage sera effectif. Et réciproquement, plus la suspension est dispersée, plus la surface des particules est grande et

plus le greffage sera effectif. Le domaine de dispersion de la suspension de boehmite se trouve à pH acide. Il pourrait donc être préférable pour améliorer le greffage de se placer à ce pH.

Dans ce but, le pH de la suspension a été diminué de 11 à 3 après l'hydrolyse, juste avant l'ajout de la suspension de boehmite.

La distribution de taille réalisée confirme une diminution de la taille des agglomérats pour l'échantillon obtenu dans un milieu acide (APS-07 7% H₁ T_{30 min}^{40°C} Ac):

Echantillons	Tailles moyennes (nm)
APS-00	164
APS-01 7% H ₁ T _{30 min} ^{40°C} Ba	152
APS-07 7% H ₁ T _{30 min} ^{40°C} Ac	141

Tableau 2.5.5.1 Tailles moyennes des agglomérats de poudres greffées en milieu acide

L'APS-07 (7% H₁ T_{30 min}^{40°C} Ac) a été réalisé avec 7% masse d'APS, pour 30 minutes de greffage à 40°C, soit dans les mêmes conditions qu'APS-01 (7% H₁ T_{30 min}^{40°C} Ba). La différence entre ces deux échantillons concerne le pH du mélange qui est donc acide pour APS-07 (7% H₁ T_{30 min}^{40°C} Ac). Le choix du milieu acide de cet échantillon permet de diminuer la taille des agglomérats de plus de 10 nm. La diminution atteint 20 nm par rapport à la boehmite pure ce qui correspond à une valeur significative à l'échelle nanométrique. Les particules sont bien dispersées pendant tout le greffage ce qui permet d'améliorer les résultats. En outre, aucune sédimentation ou gélification n'est constatée dans le milieu réactionnel, comme précédemment, ce qui devrait augmenter le rendement de greffage.

APS-07 (7% H₁ T_{30 min}^{40°C} Ac) est la première poudre modifiée avec un potentiel zêta plus élevé que celui de la boehmite dans le domaine acide de pH (fig. 2.5.5.2.).

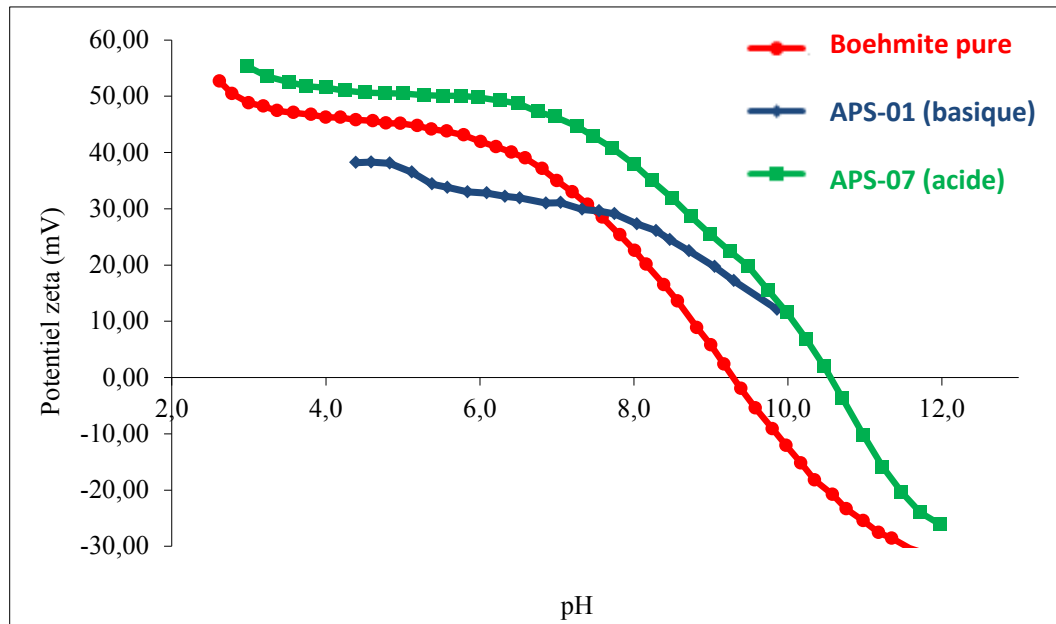


Figure 2.5.5.2. Potentiel zêta des suspensions de boehmite pure et greffée en milieu acide et basique APS-07 (7% $H_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}} \text{Ac}$) et APS-01 (7% $H_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}} \text{Ba}$) en fonction du pH.

La différence est d'environ 5 mV seulement (très peu significative cependant mais constante), elle tend à prouver que la stabilité colloïdale de la boehmite peut encore être améliorée dans toute la gamme de pH. Pour les pH plus élevés, l'APS-07 (7% $H_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}} \text{Ac}$) se comporte de la même façon que les autres échantillons greffés. La comparaison entre les pH initiaux (en fin de synthèse) et le point isoélectrique sont présentés dans le tableau 2.5.5.2. Malgré un pH initial plus acide que les autres, l'APS-07(7% $H_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}} \text{Ac}$) obtient un point isoélectrique très similaire aux autres poudres. Cependant, le potentiel zêta de l'APS-07 montre que l'environnement de greffage acide a permis non seulement de bien disperser les nanoparticules mais également d'éviter une sédimentation. Il semble que, contrairement au cas des poudres greffées précédemment, le greffage des molécules d'APS dans APS-07 n'a pas réduit la charge de surface élevée de la boehmite.

Echantillon	pH initial	PIE
APS-01 (7% H ₁ T _{30 min} ^{40°C} Ba)	9,8	pH=11,2
APS-03 (18% H ₁ T _{30 min} ^{40°C} Ba)	9,8	pH=10,7
APS-05 (7% H ₁ T _{60 min} ^{40°C} Ba)	9,5	pH=10,8
APS-06 (7% H ₁ T _{120 min} ^{40°C} Ba)	10,4	pH=11,0
APS-07 (7% H ₁ T _{30 min} ^{40°C} Ac)	3,0	pH=10,6
APS-08 (7% H ₁ T _{180 min} ^{40°C} Ba)	9,5	pH=10,9

Tableau 2.5.5.2. pH initiaux et points isoélectriques des poudres greffées.

La stabilisation de la charge électrique est beaucoup mieux soutenue par les chaînes de silane pour le greffage en milieu acide. On peut donc établir le fait que dans les poudres précédentes, la quantité de silanes à la surface des particules de boehmite était moins importante qu'à la surface de l'APS-07.

II.5.6. Influence des paramètres d'hydrolyse

II.5.6.1 Température d'hydrolyse

Afin d'accroître l'efficacité de l'hydrolyse, les conditions de celle-ci ont été modifiées. Le premier essai comprend l'augmentation de la température d'hydrolyse de APS-09 (7% $H_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba). Une température élevée devrait pouvoir augmenter la cinétique du procédé. La température est fixée à 40°C dès le début de l'hydrolyse. La granulométrie de ces échantillons est étudiée (fig.2.5.6.1.1.)

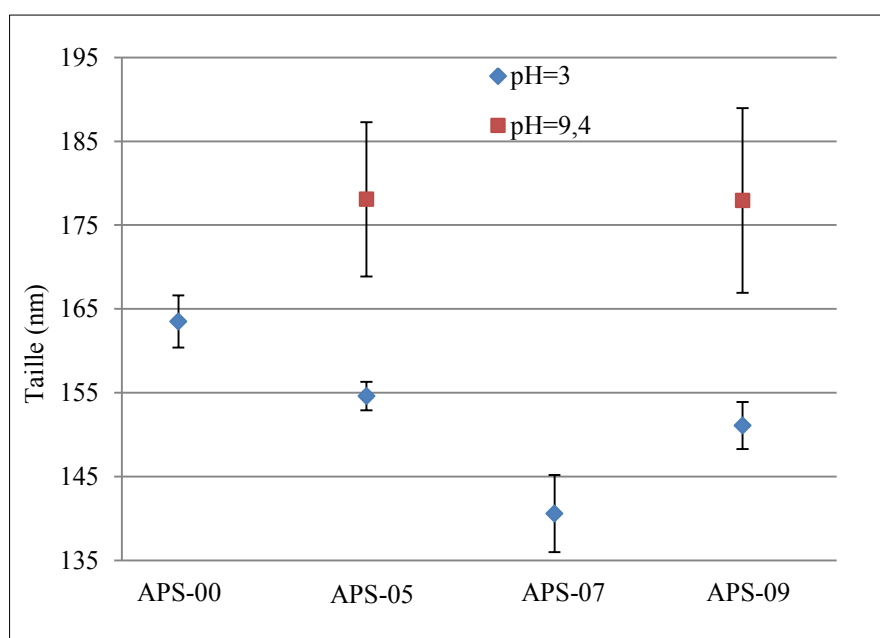


Figure 2.5.6.1.1. Taille moyenne des échantillons provenant d'un milieu basique APS-05 (7% $H_1 T_{60 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba), d'un milieu acide APS-07 (7% $H_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ac) et de l'échantillon issu d'une hydrolyse à condition modifiée APS-09 (7% $H_1 T_{60 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba et hydrolyse à 40°C).

Le greffage d'APS-09 a été réalisé en 60 minutes, soit le même temps de greffage qu'APS-05 (7% $H_1 T_{60 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba). Il n'y a pas de différence remarquable entre les deux échantillons réalisés en milieu basique (APS-05 et APS-09), malgré l'augmentation de la température d'hydrolyse.

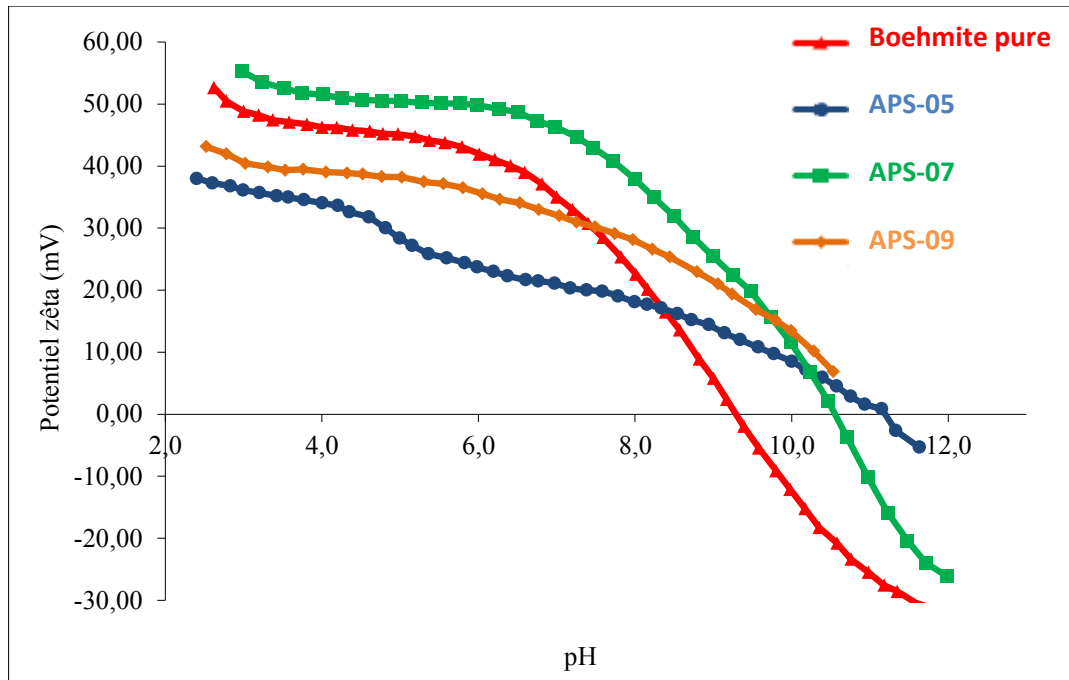


Figure 2.5.6.1.2. Potentiel zêta des échantillons APS-05 (7% H_1 $T_{60 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba), APS-07 (7% H_1 $T_{60 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ac) et de l'échantillon issu d'une hydrolyse à condition modifiée APS-09(7% H_1 $T_{60 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba et hydrolyse à 40°C) en fonction du pH.

Les caractéristiques du potentiel zêta pour APS-05 et APS-09 ont un comportement analogue avec un écart constant de quelques mV entre les deux jusqu'à pH 11. Aucune évolution réelle n'est à remarquer. L'augmentation de la température n'a pas amélioré suffisamment l'hydrolyse.

II.5.6.2. Type d'hydrolyse

Les échantillons ont, respectivement deux à deux, subi une hydrolyse de type 1 et 2. L'APS-05 (7% H_1 $T_{60 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) et l'APS-11 (7% H_2 $T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) ont la même température de greffage ; l'APS-07 (7% H_1 $T_{60 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ac) et l'APS-12 (7% H_2 $T_{60 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ac) ont le même environnement acide lors du greffage. La comparaison de ces deux paires pourrait confirmer ou réfuter le sens de la nouvelle hydrolyse (fig.2.5.6.2.1).

Le potentiel zêta de l'APS-11 est supérieur à celui de l'APS-05 sur toute la gamme de pH étudiée. En milieu acide jusqu'à pH 6, les valeurs de potentiel zêta sont similaires à celles

de la boehmite pure. Pour des pH supérieurs à 6, le potentiel zêta des poudres greffées est plus élevé que celui de la boehmite pure ce qui conduit à déplacer le PIE vers des valeurs plus élevées que 8.7. Les deux APS-11 (7% H₂ T_{30 min}^{40°C} Ba) et APS-12 (7% H₂ T_{60 min}^{40°C} Ac) présentent le même comportement en milieu basique.

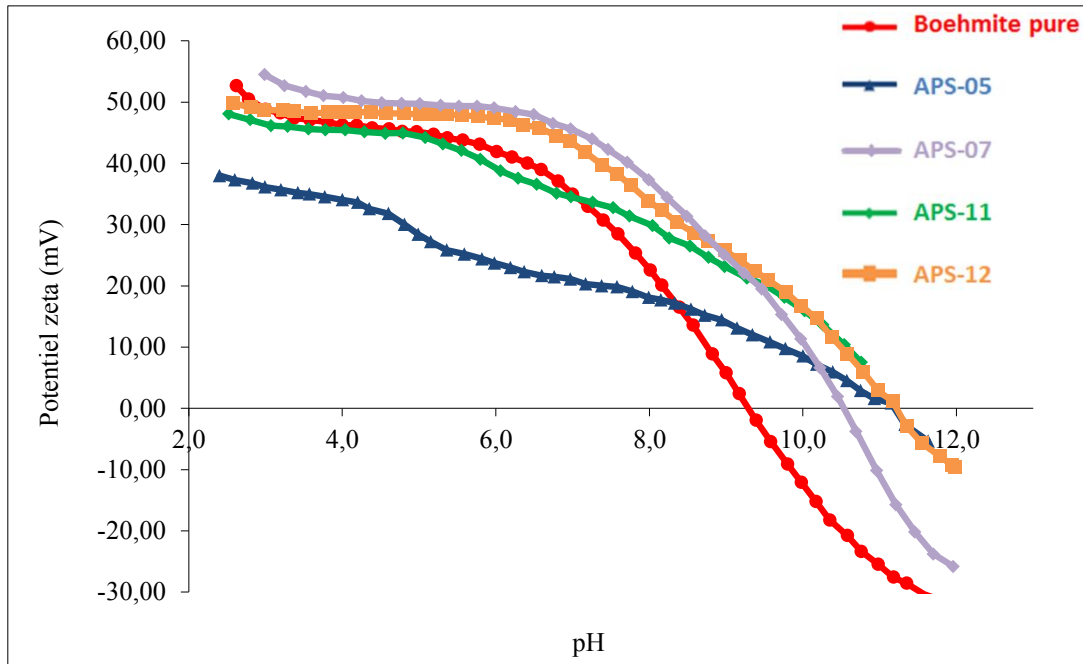


Figure 2.5.6.2.1. Potentiel zêta des échantillons issus de différentes hydrolyses APS-05 (7% H₁ T_{60 min}^{40°C} Ba), APS-07 (7% H₁ T_{60 min}^{40°C} Ba), APS-11 (7% H₂ T_{30 min}^{40°C} Ba) et APS-12 (7% H₂ T_{60 min}^{40°C} Ac).

Les deux poudres greffées en milieu acide sont les seules plus stables que la boehmite pure dans toute la gamme de pH acide. La différence avec la boehmite pure est d'environ quelques mV à pH acide mais augmente avec le pH. Le potentiel zêta d'APS-07 (7% H₁ T_{60 min}^{40°C} Ba) chute aussi rapidement que celle de la boehmite pure, tandis que la courbe d'APS-12 (7% H₂ T_{60 min}^{40°C} Ac) diminue plus lentement. En conséquence, le point isoélectrique de la poudre greffée en milieu acide avec la nouvelle hydrolyse se situe à pH 11,8, par rapport à 10,6 pour APS-07 (7% H₁ T_{60 min}^{40°C} Ba). La différence de potentiel zêta dans les conditions de base peut indiquer que la nouvelle hydrolyse a permis de greffer plus d'APS ou que le silane a été mieux greffé.

II.6. Liaisons de surface: analyses XPS

Les deux poudres greffées APS-01 (7% $H_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) et APS-04 (3.5% $H_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) ont été analysées par XPS. Les spectres XPS montrent les principales liaisons présentes à la surface de la boehmite (Fig. 2.6.1). Le pic C 1s détecté à 285 eV vient des contaminations par les hydrocarbures (CH_x , C-O et liaisons C = O) qui est typique pour les analyses XPS lorsque les échantillons sont exposés à l'air. Les échantillons, l'APS-01 et l'APS-04 possèdent un pic notable à 400 eV. Il se réfère à la configuration électronique de l'azote N 1s qui indique la présence de l'APS.

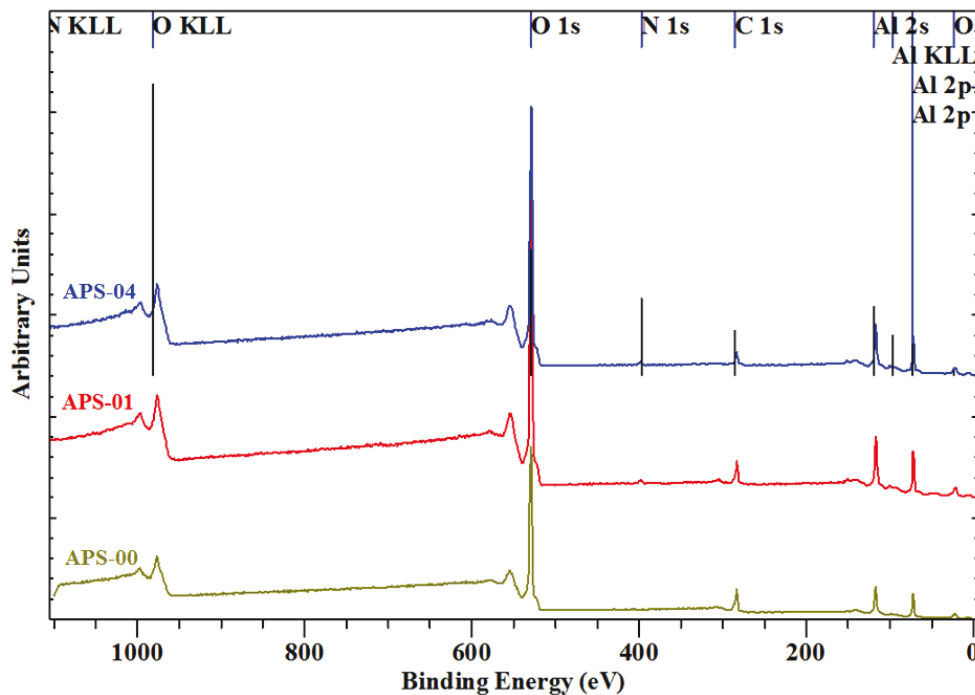
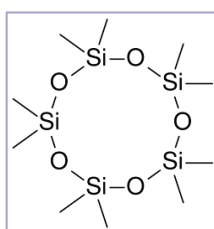
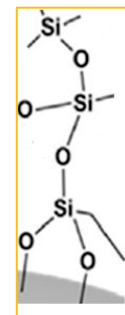


Figure 2.6.1. Spectres XPS de la boehmite, APS-01 (7% $H_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) et APS-04 (3.5% $H_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba).



Polysiloxane

La confirmation du greffage est observée à 150 et 103 eV (Fig. 2.6.2). En effet, ces signaux peuvent correspondre à la liaison covalente Si-O-Si qui est attendue entre les chaînes de silanes fixées à la surface. Cependant, ces pics peuvent aussi être attribués aux silanols n'ayant pas réagi et à la formation de groupes siloxanes indépendants



(Polysiloxanes). Concernant les silanols, l'hypothèse est peu probable car la suspension obtenue après greffage est centrifugée plusieurs fois à l'éthanol absolu provoquant l'élimination des silanols. Pour écarter l'hypothèse de groupes siloxanes, il faut considérer le fait que ces molécules sont peu nombreuses à pH basique [115-117]. Ils peuvent donc exister mais difficilement former des cycles complets. Les liaisons Si-O-Si entre les chaînes greffées restent les plus probables car celles-ci sont proches entre elles et ont la possibilité de se lier facilement. Cependant ces pics peuvent aussi être considérés comme des pics plasmon de l'aluminium.

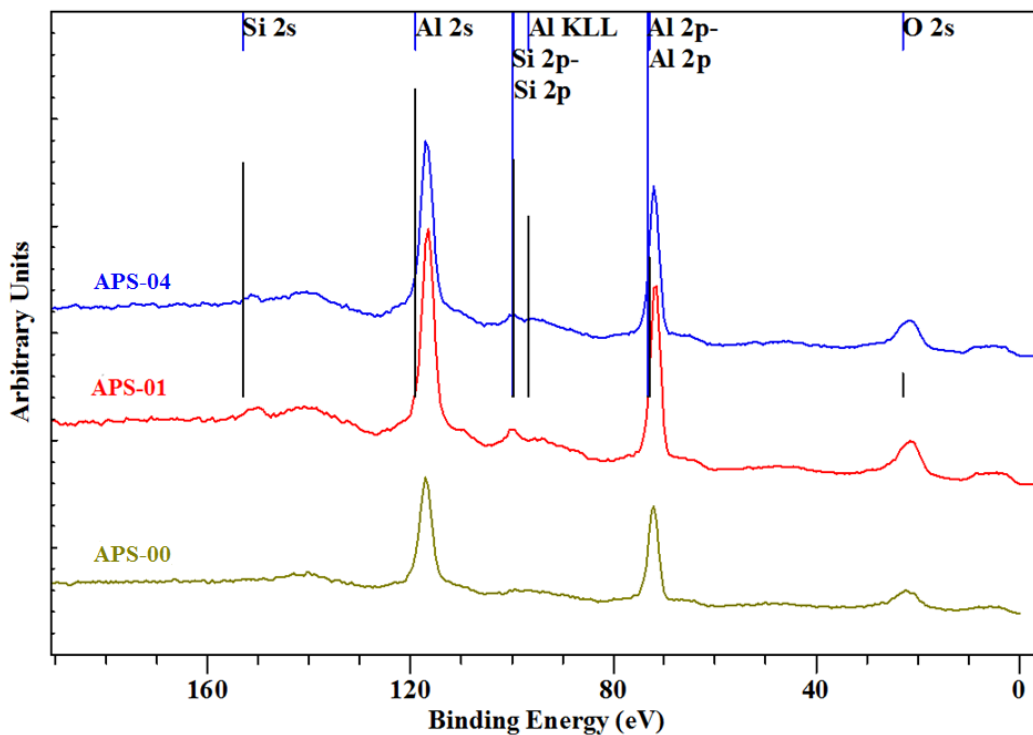


Figure 2.6.2. Spectres XPS de la boehmite, APS-01 (7% H_1 $T_{30\text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) et APS-04 (3.5% H_1 $T_{30\text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) de 0 à 200 eV.

Les trois échantillons ont donné des signaux à 75 eV et 120 eV. Ils sont liés aux niveaux d'énergie Al 2p et Al 2s. Ces pics sont présents avant et après le greffage. On peut en conclure que le processus de greffage n'a pas influencé la liaison alumine.

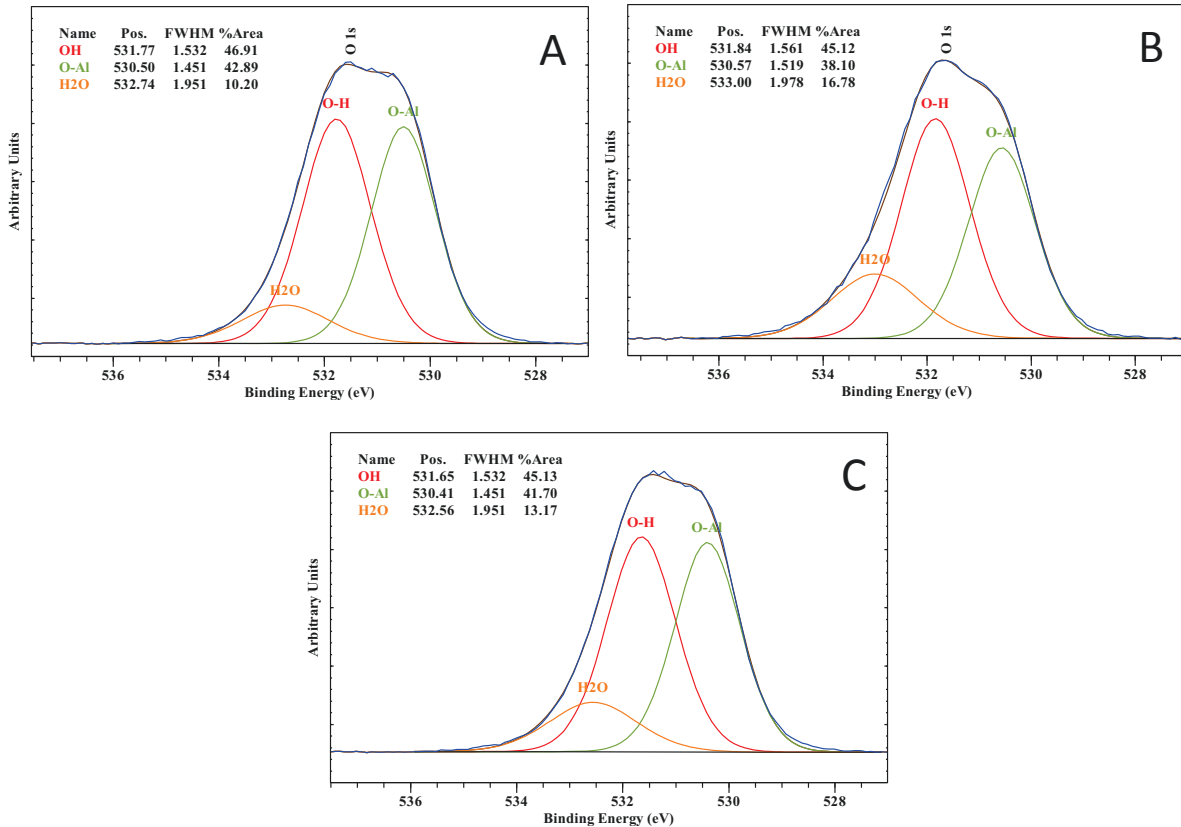


Figure 2.6.3. Spectres du niveau d'énergie O 1s pour APS-01 (7% H₁ T_{30 min} 40°C Ba) (A), APS-04 (3.5% H₁ T_{30 min} 40°C Ba) (B) et la boehmite pure (C)

La figure 2.6.3 montre les spectres de configuration O 1s. Les deux pics à 530 et 531 eV peuvent être identifiés comme étant les liaisons Al-OH. Cependant, l'intensité de ces pics varie entre les échantillons greffés et la boehmite. Pour la boehmite, les intensités de ces pics sont de 70x10² et 80x10² CPS respectivement et pour les poudres modifiées, de 143x10² et 165x10² CPS, soit plus de deux fois supérieures à l'intensité de la boehmite nue, ce qui peut être expliqué par la présence de l'APS à la surface, greffé aux groupes -OH. En outre, un petit pic apparaît à 533 eV, il peut être attribué aux molécules de H₂O physisorbées à la surface.

NH₃⁺ Les données détaillées pour le niveau d'énergie N 1s déterminent les liaisons des atomes d'azote présentes à la surface des échantillons (fig. 2.6.4 AB). Le pic net à 399 eV est attribué aux groupes NH₂ libres présents à l'extrémité de la molécule APS qui est adsorbée à la surface par l'intermédiaire de la liaison covalentes Al-O-Si. Il est aussi important de noter que dans la plupart des articles étudiant le spectre N 1s le pic situé à 402 eV est souvent attribué aux NH₃⁺ [118]. Cependant, ce second pic à 402 eV peut aussi indiquer une liaison Al-O-N. Cette liaison appelée «reverse attachment» ou «attachment

inverse » est en fait une liaison des silanes à la surface par les groupes NH_2 [119]. Ce greffage inverse fera l'objet d'une discussion dans la partie suivante et constitue une hypothèse, certes probable mais minoritaire dans la littérature.

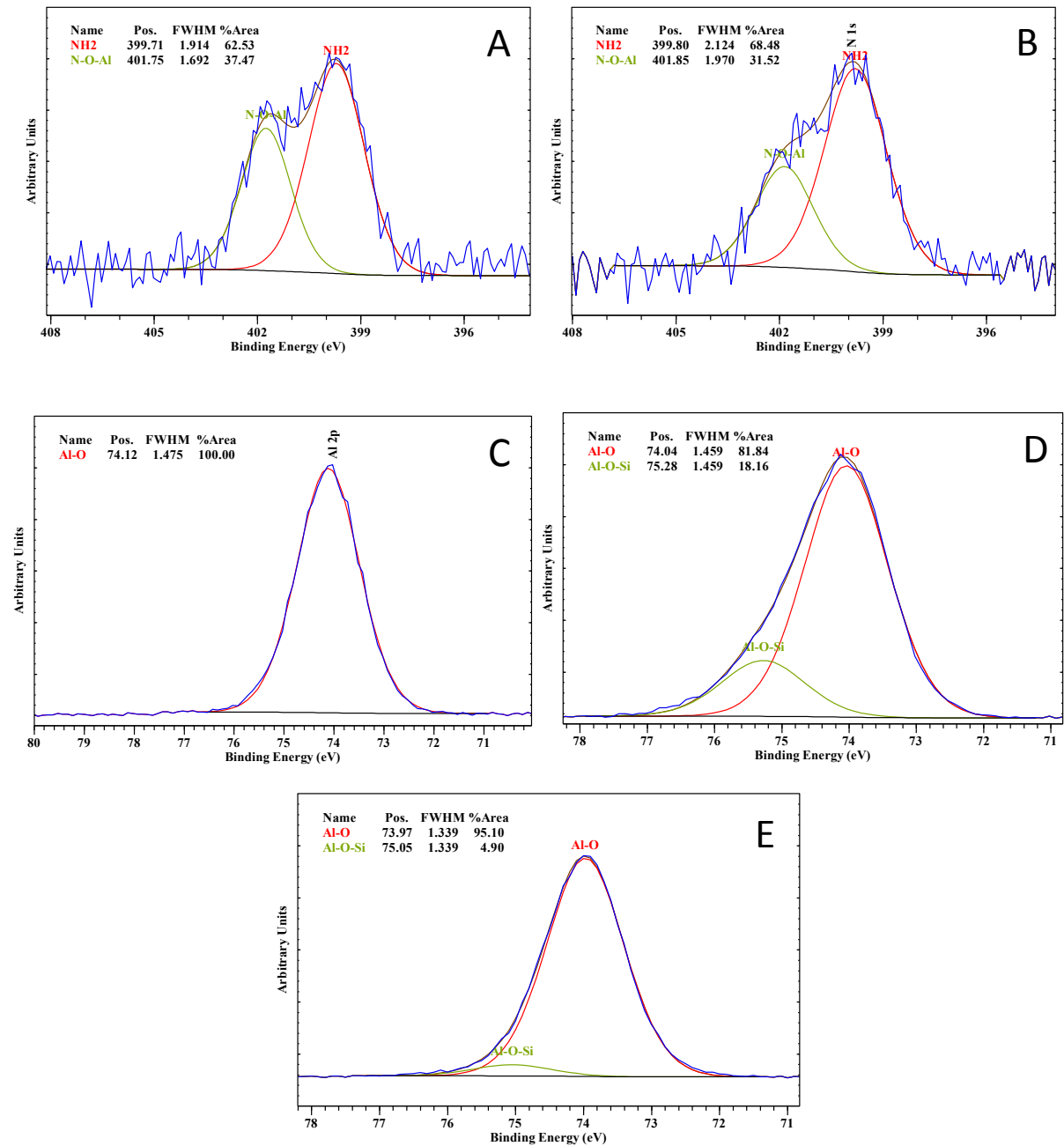


Figure 2.6.4. Spectres du niveau d'énergie $\text{N } 1s$ pour APS-01 (7% $\text{H}_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) (A), APS-04 (3.5% $\text{H}_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) (B) et spectre du niveau $\text{Al } 2p$ pour APS-01 (7% $\text{H}_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) (C), APS-04 (3.5% $\text{H}_1 T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) (D) et de la boehmite pure (E)

La figure 2.6.4. (E) indique un pic donné par la configuration électronique Al 2p. Elle se réfère à une liaison covalente Al-O forte. Cependant, un pic supplémentaire apparaît sur les spectres des deux poudres greffées (C) et (D). Ces pics sont interprétés comme une influence du silicium. Ces pics à 75 eV sont attribués à la liaison Al-O-Si, liaison qui est attendue pour confirmer définitivement le succès du greffage [120-121].

II.7 Interprétation

II.7.1. Le mécanisme de greffage

Les analyses XPS ont donc montré des liaisons Al-O-Si à 75 eV (voir fig. 2.6.4). On peut donc supposer que les molécules APS activées lors de l'hydrolyse ont été greffées avec trois groupes d'hydroxyles.

Selon la littérature, lors du greffage, des liaisons hydrogène entre le silane et la surface inorganique sont formées. Les liaisons hydrogènes résiduelles sont ensuite remplacées par des liens solides, chimiques. Le mécanisme le plus probable du greffage de l'APS est présenté sur la figure 2.7.1.1 [120].

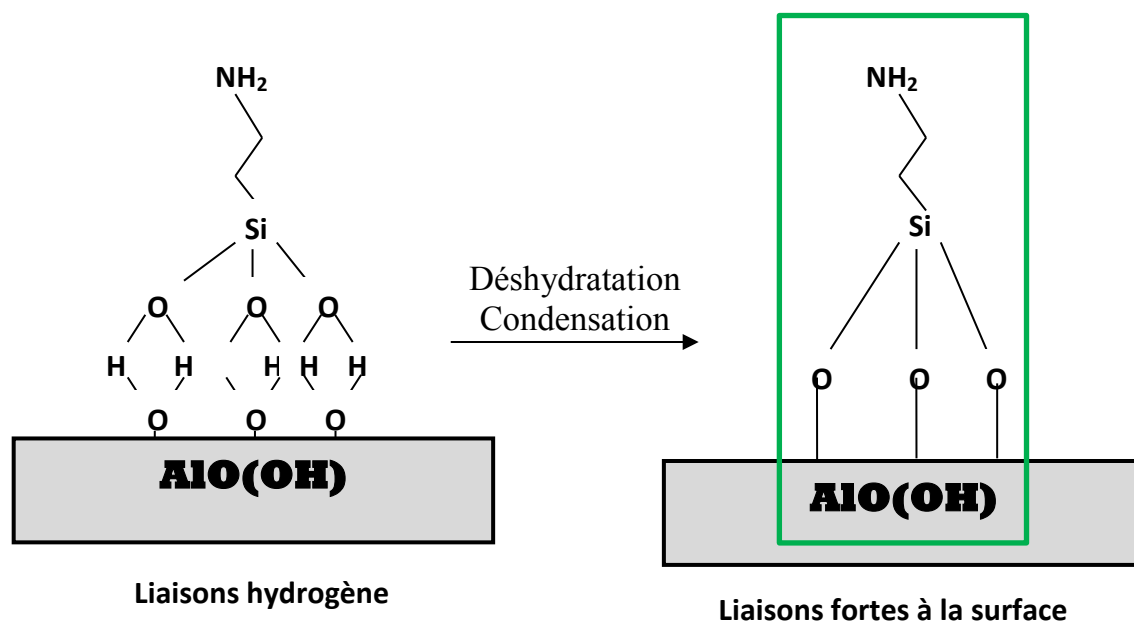


Figure 2.7.1.1. Mécanisme de greffage.

L'hypothèse la plus probable est, comme dans la figure 2.1.2.11 (b) [86], un recouvrement en multicouche. En effet, dans ce cas, il est tout à fait logique alors d'avoir le pic à 399 eV attribué aux NH_2 en bout de chaîne à l'extrémité des couches et le pic à 402 eV attribué à NH_3^+ provenant des groupements amines actifs à l'intérieur de la multicouche ou à Al-O-N pouvant constitué un greffage inverse étudié dans la partie suivante.

II.7.2. Hypothèse du greffage inverse

Toutefois, le pic constaté à 402 eV (voir fig. 2.6.4 AB), correspondant probablement aux liaisons Al-O-N, peut indiquer une autre possibilité. Selon la littérature, cette liaison pourrait correspondre à un greffage inversé, la molécule d'APS serait greffée à la surface par les groupes amino [121].

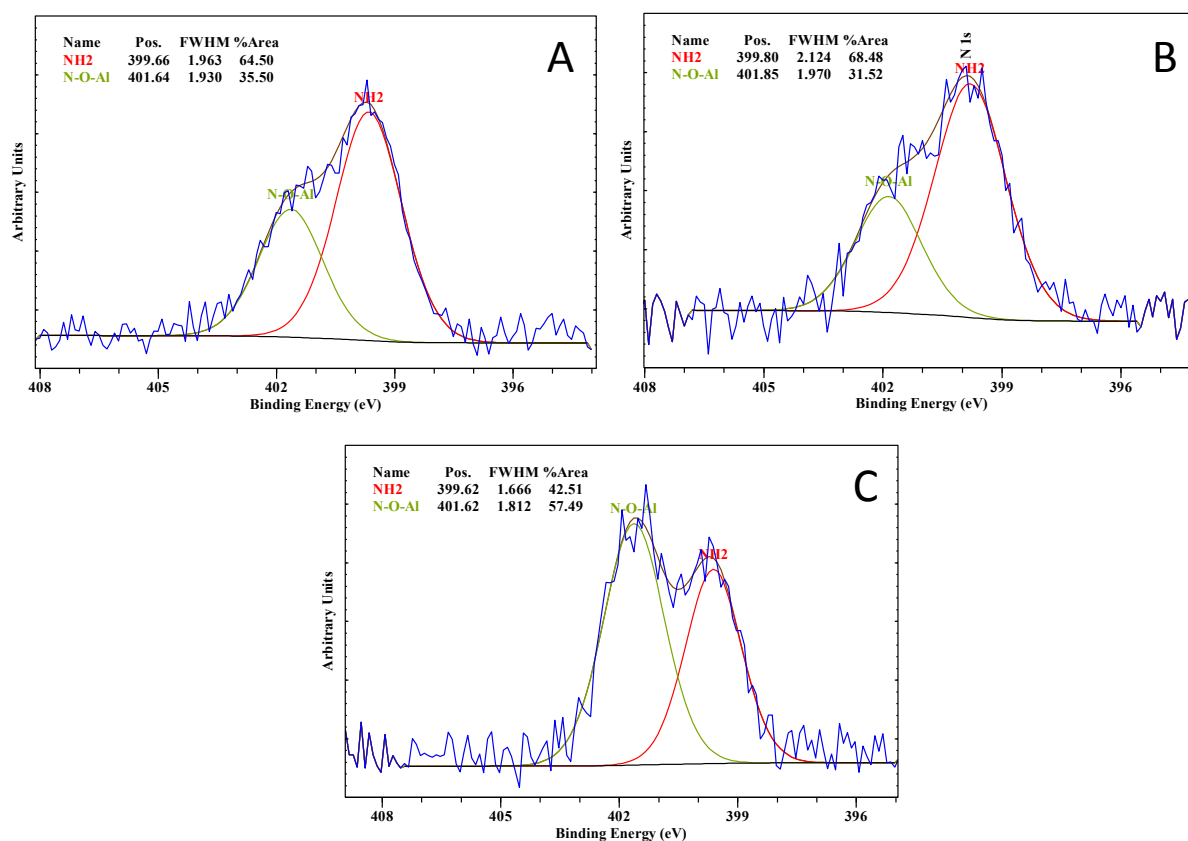
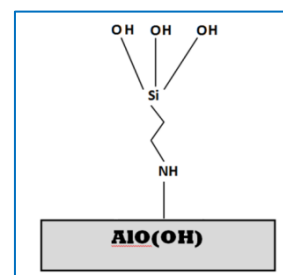


Figure 2.7.2.1. Spectres XPS de niveau N 1s pour APS-01 (7% H_1 $T_{30 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) (A), APS-05 (7% H_1 $T_{60 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ba) (B) et APS-07 (7% H_1 $T_{60 \text{ min}}^{40^\circ\text{C}}$ Ac) (C).

L'analyse des spectres N 1s (fig.2.7.2.1) pour les poudres greffées n'a montré aucune variation dans un environnement basique. Les proportions entre les pics à 399 eV et 402 eV étaient respectivement d'environ 65:35. Le greffage par le biais des liaisons Si-O-Al domine alors largement. La différence a été remarquée pour les poudres greffées à pH acide. Le rapport entre 399 eV et 402 eV, est de 48:52. On peut remarquer que plus de molécules d'APS ont été greffées avec des groupes amino que de groupes hydroxyles. Deux hypothèses sont alors possibles : soit le greffage inverse est devenu plus dominant au détriment de la liaison attendue Si-O-Al, soit les molécules ont été greffées par les deux extrémités. Il convient de rappeler que le greffage des poudres modifiées a diminué en milieu acide la taille moyenne d'agrégats de manière significative et augmenté le potentiel zêta ce qui signifie que le greffage était plus efficace. Donc la seconde hypothèse reste la plus probable.

Selon la littérature, le groupe amino de l'APS peut fournir des liaisons plus fortes avec des molécules organiques plutôt qu'avec des matières inorganiques [122]. Par conséquent, on peut supposer que le greffage seulement avec le groupe NH_2 ne pourrait pas améliorer la granulométrie et le potentiel zêta. Elle conduit à la conclusion que le greffage avec les deux extrémités de molécule APS est effectivement la plus probable ; ce qui pourrait expliquer la plus grande efficacité de dispersions des échantillons greffés à pH acide.

Cependant, la possibilité d'un greffage inverse pourrait être sujet à caution. En effet, en général les pics à 399 et 402 eV sont plutôt attribués à la contribution des groupements amines protonées C-NH_3^+ . On peut effectivement mettre en doute le greffage inverse sur le domaine des pH basiques. Cependant, la présence de ce pic lors d'un greffage en pH acide renforce la possibilité d'une liaison Al-O-N. Cette hypothèse pourrait être totalement confirmée ou réfutée par l'utilisation d'un XPS pouvant faire varier les angles de l'échantillon.

II.7.3 Schéma récapitulatif toutes les hypothèses de liaisons

Bien qu'étant sujettes à discussion dans les parties précédentes, tant par leur possibilité que par leur probabilité, les hypothèses de liaisons découlant des résultats XPS peuvent toutes coexister dans un réseau tridimensionnel à la surface de la boehmite qui peut être schématisé comme ceci :

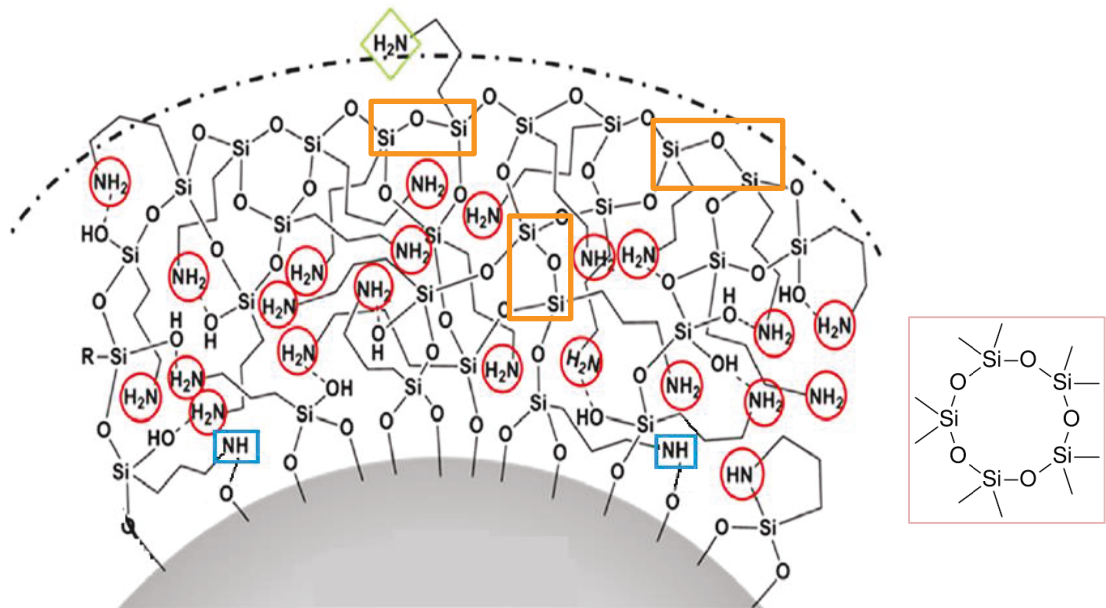


Figure 2.7.3.1 Schéma récapitulatif toutes les hypothèses de liaisons rencontrées précédemment.

II.7.4 Interprétation des propriétés électrocinétiques

Dans un milieu acide, la boehmite est bien dispersée grâce à la charge positive à la surface des particules. L'APS améliore nettement la dispersion par l'intermédiaire des groupements NH_3^+ ionisés. Néanmoins, dans un milieu basique la charge de surface est réduite et les particules commencent à coaguler, la structure des agrégats est désormais désorganisée atteignant ainsi une taille assez élevée. Malgré la désorganisation de la suspension de boehmite pure, due à la gélification, le greffage de l'APS ne s'accompagne pas d'une augmentation aussi grande de la taille et elle permet, néanmoins, d'éviter la gélification de la suspension à pH élevé en utilisant l'hydrolyse 2. En milieu acide, on peut donc

considérer que l'APS joue bien son rôle de dispersion des agrégats par son effet de charge naturelle due à la présence des groupements NH_3^+ , et par son effet stérique, dû à son caractère polymérique. Cependant en milieu basique, l'effet de charge n'est plus présent, seul l'effet stérique permet la dispersion. Dans cette configuration, on peut tout de même remarquer que, malgré une augmentation de la taille des agrégats entre les suspension à pH 3 et à pH 9, l'effet stérique de l'APS est tout de même présent et effectif. On peut considérer que le silane se comporte comme un agent à effet stérique fort.

L'APS n'est pas un copolymère séquencé de type non-ionique, son effet stérique sur la surface est prépondérant [110,112]. Néanmoins, dans les conditions proches du point isoélectrique de boehmite, l'APS à la surface améliore légèrement la dispersion. Cette relation peut être illustrée comme suit:

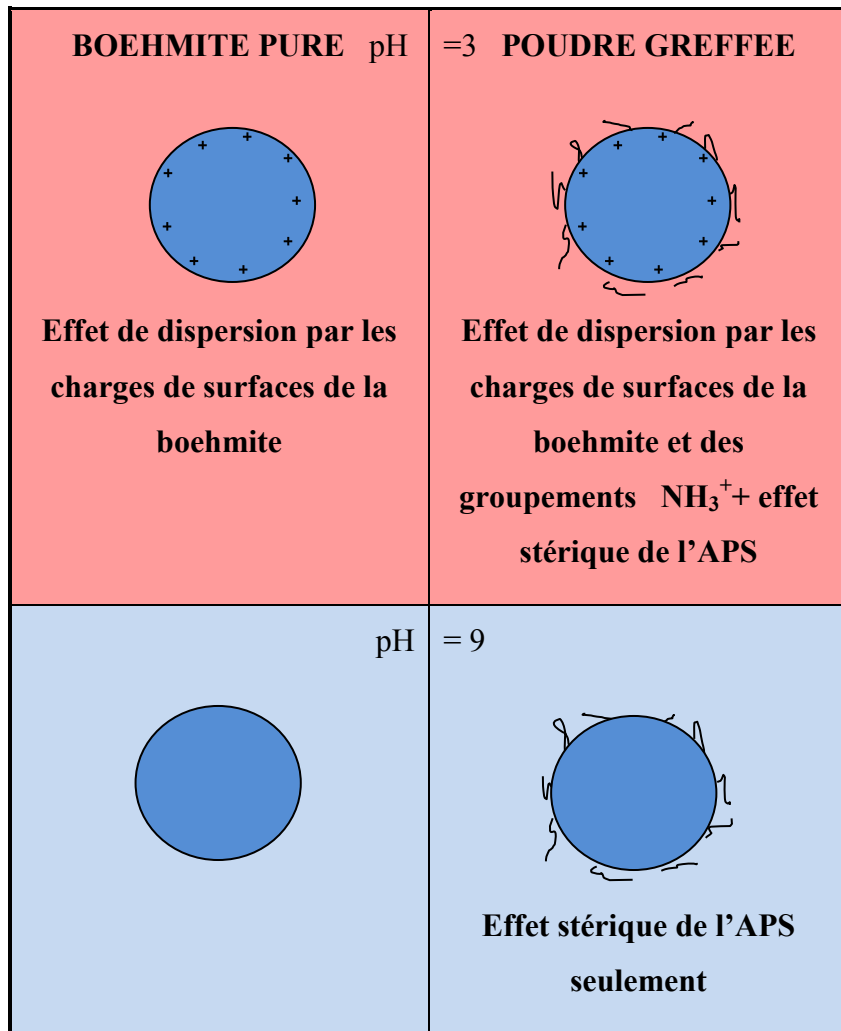


Figure 2.7.4.1. Mécanisme probable de la stabilisation de la poudre de boehmite par l'APS selon le pH.

Du point de vue électrocinétique les groupes $-\text{NH}_3^+$ ne jouent un rôle prépondérant qu'à partir du pH 7, au moment où les courbes se croisent. A partir de ce moment, la charge de surface de la boehmite a déjà commencé à diminuer, ce qui maintient la boehmite greffée à un potentiel zêta supérieur à celui de la boehmite pure et la présence des groupes NH_3^+ . Cependant, plus on s'approche du milieu basique et plus la charge de surface diminue. En effet, la présence de $-\text{NH}_3^+$ diminue car le pKa de l'APS est situé à 10.37 [111]. Ainsi les $-\text{NH}_3^+$ regagnent une forme neutre $-\text{NH}_2$ et ne permettent plus la répulsion électronique. Ce qui conforte la présence d'une force de répulsion stérique à ce pH.

On peut remarquer la réussite du greffage au vu de la différence entre les distributions de taille. Le milieu basique est l'environnement du point isoélectrique de la boehmite (Chapitre 1). Les forces d'attraction de Van der Waals deviennent dominantes et ils conduisent les grains à s'attirer et à former de gros agglomérats. En conséquence, la coagulation et la sédimentation ont lieu. Les chaînes de l'APS sur la surface de la boehmite empêchent les particules d'avoir un tel comportement. Par conséquent, cette modification est particulièrement bénéfique pour un pH basique, où elle aide à maintenir une faible taille des grains.

Il est également intéressant de prêter attention aux variations de taille pour chaque poudre en milieu acide et basique. A pH 3, les écarts pour chaque mesure sont de l'ordre de 2-4 nm (très peu significatif), tandis qu'à pH 9 les tailles moyennes varient autour de 8-9 nm. Les écarts de tailles en milieu acide sont très satisfaisants. De même, les écarts concernant le milieu basique sont bons mais l'augmentation entre les deux pH montre une tendance à la déstabilisation. La stabilité des particules à pH acide est la conséquence de la charge de surface naturelle des particules de boehmite, alliée aux propriétés de l'APS à ce pH : effet de charge due aux groupements $-\text{NH}_3^+$ et effet stérique des chaînes de polymères. Or, à pH basique, seul les effets stériques des chaînes de polymères greffés sont prépondérants. Ainsi, au vu de l'augmentation des écarts de taille à pH basique, on peut supposer que la stabilité due à l'effet stérique n'est pas uniforme. En effet, les chaînes greffées pourraient avoir des tailles différentes à la surface des particules ou même ne pas être présentes à certains endroits de la surface. Les disparités aux surfaces peuvent expliquer ainsi les différences entre certaines mesures.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de modifier les propriétés de surface des nanoparticules de boehmite avec un organosilane de référence, l'APS, pour en tirer les paramètres conduisant à la meilleure dispersion. Le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS) est hydrolysé et intégré à la surface au cours du processus de greffage. On a supposé que les molécules de silane pourraient désactiver les groupes hydroxyles de surface qui sont responsables de la formation de ponts entre les particules, conduisant à la coagulation et la gélification. C'est un problème majeur lorsqu'il s'agit de suspensions concentrées de colloïdes.

Les résultats de cette expérience montrent que la surface de la boehmite a été modifiée avec succès avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane. Les spectres XPS ont prouvé la présence de chaînes de silane sur la surface des nanoparticules. Les molécules de l'APS activé ont semble-t-il été greffées à la céramique par des groupes hydroxyle et amino. Le silane a permis de modifier les propriétés électrocinétiques en fonction du pH. Au début, le pH initial = 10, du fait des groupes amino, a réduit la charge de surface positive de la boehmite. Cet obstacle a été surmonté en se plaçant en milieu acide lors du greffage. En outre, le traitement a diminué la taille moyenne des agrégats, en particulier en milieux basiques.

L'étude décrit l'influence des différents paramètres de greffage des molécules d'APS sur la surface de la céramique. Les résultats par rapport aux temps de greffage, la température et le volume de silane ont permis de déterminer la cinétique optimale et le meilleur ratio des réactifs. La température de greffage, le pH de l'environnement et de l'hydrolyse du silane semblent avoir le plus grand impact sur l'efficacité du procédé. Ces paramètres permettent de préserver un potentiel zêta élevé et la dispersion des particules en milieu basique. En outre, l'étude a donné une intéressante analyse de l'hydrolyse de l'APS. Ce travail présente l'itinéraire optimal pour ainsi activer le silane, ce qui est nécessaire pour obtenir un bon greffage. L'addition précise des volumes de réactifs et la façon appropriée d'introduire un acide fort, ont évité la gélification et fourni une forte liaison à la surface de la nanoparticule céramique.

La modification de surface a permis d'augmenter la dispersion de la poudre à certains pH dans des conditions initialement impossibles pour la boehmite complètement instable à ces pH. Le pH basique est l'environnement dans lequel la surface de la boehmite manque de

charge positive et s'agglomère, alors que les particules recouvertes de molécules APS restent dispersées.

L'observation importante au cours de ce chapitre, est l'attachement inverse détecté avec la spectroscopie électronique XPS. Ce phénomène est assez peu décrit dans la littérature. L'analyse XPS a déterminé les paramètres qui influencent et contrôlent le greffage inverse, que sont le pH et la température du greffage. C'est l'une des conclusions les plus importantes et utiles de cette étude. En outre, il a été constaté que l'attachement inverse est bénéfique pour l'efficacité des processus et améliore les résultats. Une des théories au sujet de cette relation est que la molécule de silane flexible peut s'attacher à la surface de la céramique par ses deux extrémités.

La technique de modification de surface par greffage de silane est très prometteuse, compte tenu des applications industrielles d'alumine de taille nanométrique. Cependant, il est encore trop tôt pour percevoir comme une alternative possible aux méthodes courantes de stabilisation des suspensions colloïdales, comme l'effet stérique et l'augmentation de la densité de la charge de surface. Le greffage d'un matériau synthétique à la céramique est un processus beaucoup plus complexe et il apporte des problèmes tels que la toxicité, les coûts élevés ou le retrait de l'additif après la formation. En outre, il convient de souligner que la forte liaison entre l'alumine et le silicium du silane exclut l'application dans certaines techniques de mise en forme.

L'utilisation de l'APS pour modifier la surface de la boehmite ne permet pas d'augmenter la teneur en solide maximale. Il est donc nécessaire de changer d'approche par l'utilisation d'une nouvelle méthode de mise en forme par voie colloïdale : la granulation. Pour ce faire, un autre silane, le MPS, sera utilisé au Chapitre suivant. Ce silane est capable de copolymériser et donc de permettre d'obtenir une particule hybride. Les paramètres mis en évidence lors du greffage de l'APS pour optimiser la dispersion seront réutilisés pour ce nouveau greffage.