Interaction Organosilanes / Silice de précipitationDu milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux

Sophie de Monredon - Senani

▶ **To cite this version:**

Sophie de Monredon - Senani. Interaction Organosilanes / Silice de précipitationDu milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT : . tel-00012113

HAL Id: tel-00012113

https://theses.hal.science/tel-00012113

Submitted on 11 Apr 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE de DOCTORAT de L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité **: Physique et Chimie des Matériaux**

Interaction Organosilanes / Silice de précipitation

Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux

Présentée par

M^{me} Sophie de Monredon - Senani

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS VI

Soutenue le 7 décembre 2004

Devant le jury composé de :

M. Dominique Massiot	Rapporteurs
M. Etienne Duguet	
M. Daniel Brunel	Examinateurs
M. Thierry Chopin	
M. Christian Bonhomme	
M^{elle} Florence Babonneau	

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au sein du ***Laboratoire Chimie de la Matière Condensée*** *de* ***l'Université Pierre et Marie Curie****. Je tiens à remercier* ***Clément Sanchez*** *de m'y avoir accueilli pour préparer cette thèse. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a accordée dès mes "premiers pas", (il y a bien longtemps !), en tant que stagiaire au laboratoire.*

Je tiens tout particulièrement à remercier M.M. ***Dominique Massiot*** *et* ***Etienne Duguet*** *d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie également M.M.* ***Daniel Brunel*** *et* ***Thierry Chopin*** *de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.*

Je tiens à remercier chaleureusement ***Florence Babonneau*** *pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail. Ces quatre années, sous sa direction, m'ont appris à conjuguer la rigueur scientifique et l'efficacité. Je la remercie également pour le soutien qu'elle m'a apporté afin de terminer ce travail dans les meilleures conditions.*

Je voudrais exprimer ici mes plus chaleureux remerciements à ***Christian Bonhomme*** *et* ***François Ribot.*** *Semblables et si différents à la fois, ils ont su partager et me communiquer leur savoir, leur dynamisme et leur bonne humeur au travers de nos discussions scientifiques et de leurs boutades incessantes. Merci à François (alias El Rybot) de m'avoir transmis la passion de la recherche alors que je n'étais encore qu'une petite stagiaire, mais, aussi, pour nos discussions techniques sur les méthodes de chauffage de biberons. Merci à Chrisbee (alias Post-it Man) pour ses messages fluo éparpillés sur mon bureau le matin : rien de tel pour bien commencer la journée. Leurs qualités scientifiques et humaines, à tous les deux, ont fait de ce travail un divertissement quotidien et passionnant.*

Cette thèse a été financée dans le cadre d'une BDI ***CNRS – RHODIA****. Mes contacts réguliers avec mes encadrants,* ***Agnès Pottier*** *et* ***Julien Hernandez,*** *du Centre de Recherches d'Aubervilliers, m'ont permis de mesurer l'intérêt qu'ils portent à ce travail. Je les remercie également d'avoir su m'encourager et me donner confiance pour continuer dans la recherche.*

Je voudrais adresser de vifs remerciements à ***Jocelyne Maquet*** *et* ***Marie-Noëlle Rager*** *qui m'ont chacune transmis les ficelles de leurs spectros respectifs. Un merci tout particulier à* ***Marie Cozic*** *qui a partagé ce sujet avec moi pendant quelques semaines. J'ai beaucoup apprécier de travailler avec elle et j'espère que son stage ne l'aura pas traumatisée … Je remercie également* ***Nora Abdoul-Aribi*** *pour son aide à la paillasse au cours de ces derniers mois pendant lesquels une légère "surcharge pondérale" passagère m'a contrainte à m'éloigner des "manip".*

Je tiens également à remercier chaleureusement ***Nathalia "Steunova"*** *et* ***Thibaud Coradin*** *pour leurs remarques pertinentes lors de la relecture de ce manuscrit, mais aussi pour leur amitié respectivement expansive et discrète tout au long de ces années.*

Sans oublier "les filles du bureau" qui ont contribué à l'excellente ambiance de ces années. Je remercie les deux jeunes mamans ***Sophie Cassaignon*** *et* ***Laurence Rozes*** *pour ces heures passées à me donner des conseils sur de nombreux sujets allant du choix du prénom, aux principes d'éducation et bien d'autres encore … Merci également à la Miss* ***Nadine Nassif*** *et* ***Christelle Gervais*** *qui, en plus de leur amitié, ont contribué à faire mon éducation musicale.*

J'ajoute des remerciements groupés à tous les membres du laboratoire. Ces années passées auprès de vous ont été riches en évènements et en amitié. J'ai trouvé ici une deuxième famille qu'il me sera difficile de quitter.

Pour finir, mes remerciements sans limites vont à mes ***Parents*** *qui m'ont donné la chance d'arriver jusqu'ici, ainsi qu'à* ***Abdel*** *qui m'a supporté et répété sans cesse depuis plus de 10 ans : "L'école, l'école …". Enfin, un merci très spécial à mon fils* ***Assim*** *qui a attendu la fin du plus gros de la rédaction de ce manuscrit pour venir au monde et qui a laissé ses parents dormir assez vite pour que je puisse finir les dernières corrections rapidement.*

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I : Rappels Bibliographiques 7

INTRODUCTION **9**

I SURFACE DE LA SILICE **9**

1- INTRODUCTION 9
2- PREPARATION DES SILICES AMORPHES 10
3- LA CHIMIE DE SURFACE 11
a- Groupements chimiques présents en surface *11*
b- Identification des groupements de surface *12*
c- Quantification des silanols *13*
d- Réactivité de surface *15*

II LES ORGANOSILANES **16**

1- DEFINITION D'UN ORGANOSILANE 16
2- REACTIVITE CHIMIQUE D'UN ORGANOSILANE : HYDROLYSE / CONDENSATION 16
a- Mecanisme d'hydrolyse d'un organoalcoxysilane *17*
b- Mecanisme de condensation d'un organoalcoxysilane *19*
c- Autres facteurs *21*
d- Techniques de caractérisation *22*

III MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DE LA SILICE PAR GREFFAGE D'ORGANOSILANE **24**

1- MECANISMES DE GREFFAGE D'ORGANOSILANES SUR LA SILICE 24
a- Mécanisme "classique" *25*
b- Mécanisme par ouverture de ponts siloxanes *27*
2- PARAMETRES INFLUENCANT LE GREFFAGE D'ORGANOALCOXYSILANES 28
a- Influence du solvant *28*
b- Fonctionnalité et nature des substituants organiques du silane *30*
c- Concentration et solubilité de l'organosilane en solution *31*
d- Influence du catalyseur *32*
e- Post-traitement - séchage *33*
f- Temps de réaction et influence de la température *33*
g- Pré-hydrolyse *34*
h- Hydratation du substrat / Prétraitement de la silice *34*
i- Conclusion *35*
3- TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU RECOUVREMENT DE SURFACE 36

IV APPLICATION DES SILICES GREFFEES **39**

CONCLUSION **40**

BIBLIOGRAPHIE **40**

Chapitre II : Réactivité des précurseurs par RMN ^{29}Si en solution 53

INTRODUCTION 55

I HYDROLYSE – CONDENSATION DES ORGANOALCOXYSILANES EN MILIEU MIXTE 56

1- MODE OPERATOIRE DES CINETIQUES 56
2- NOMENCLATURE DES UNITES M, D, T ET Q 59
3- CINETIQUES D'HYDROLYSE – CONDENSATION DU TRIMETHYLETHOXYSILANE (TMES) 60
4- CINETIQUES D'HYDROLYSE – CONDENSATION DU DIMETHYLDIETHOXYSILANE (DMDES) 64
5- CINETIQUES D'HYDROLYSE – CONDENSATION DU METHYLTRIETHOXYSILANE (MTES) 68
6- CINETIQUES D'HYDROLYSE – CONDENSATION DU MERCAPTOPROPYLTRIETHOXYSILANE (SHPTES) 74
7- RESUME DES RESULTATS ET CONCLUSION 78

II HYDROLYSE – CONDENSATION DU DMDES PAR RMN ^{29}Si-^{1}H DEPT 80

1- PRINCIPE DE L'EXPERIENCE DEPT (DISTORTIONLESS ENHANCEMENT BY POLARISATION TRANSFER) 80
2- PARTIE EXPERIMENTALE 83
a- Mise au point des conditions expérimentales *83*
b- Mode opératoire des cinétiques *87*
3- IDENTIFICATION DES ESPECES 88
4- CINETIQUES D'HYDROLYSE – CONDENSATION DU DMDES EN MILIEU MIXTE 93
a- Influence du pH *93*
b- Influence du taux d'eau *95*
c- Résumé des résultats *98*
5- CINETIQUES D'HYDROLYSE – CONDENSATION DU DMDES EN MILIEU AQUEUX 100
6- CONCLUSION A L'ETUDE PAR DEPT DU DMDES 103

CONCLUSION 104

BIBLIOGRAPHIE 105

Chapitre III : Fonctionnalisation de particules de silice 109

INTRODUCTION 111

I PRESENTATION DE L'ETUDE 112

1- METHODOLOGIE SUIVIE 112
a- Identification des espèces *112*
b- Quantification des espèces *113*
i Quantification du taux de recouvrement par analyse chimique 113
ii RMN ^{29}Si à l'état solide 114
2- ETUDE DES PROPRIETES DE SURFACE - HYDROPHOBICITE 116
a- Adsorption – désorption d'azote *116*
b- Caractérisation par mesure de reprise en eau *118*
c- Mesure du "méthanol number" *119*
3- LES SILICES UTILISEES 120
a- Détermination du taux de silanols par la méthode Karl Fischer *120*
b- Détermination du taux de silanols par analyse thermogravimétrique *123*
c- RMN ^{29}Si MAS : mesure de T_1 *123*

II GREFFAGE EN MILIEU MIXTE – COMPARAISON ENTRE SILANES 127

1- PARTIE EXPERIMENTALE 127
a- Préparation de particules fonctionnalisées en milieu mixte eau / éthanol *127*
b- Conditions d'acquisition des spectres RMN ^{29}Si solide *127*
2- GREFFAGE DU SILANE MONOFONCTIONNEL : LE TRIMETYLETHOXYSILANE (TMES) 128
3- GREFFAGE DE SILANES DI- OU TRIFONCTIONNELS 130
a- Greffage en milieu mixte du diméthyldiéthoxysilane (DMDES) *131*
b- Greffage en milieu mixte du méthyltriéthoxysilane (MTES) *133*
c- Greffage en milieu mixte du mercaptopropyltriéthoxysilane (SHPTES) *134*
4- QUANTIFICATION DU RECOUVREMENT 135

a- Problématique des éthoxy *135*
b- Influence dfe la nature du silane sur le taux de recouvrement *137*
5- CONCLUSION 138

III ETUDE DETAILLEE DE LA FONCTIONNALISATION DES SILICES PAR LE DMDES 139

1- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES 139
2- GREFFAGE EN MILIEU MIXTE EAU / ETHANOL 142
a- Préparation de particules fonctionnalisées en milieu mixte eau / éthanol *142*
b- Influence du pH *143*
c- Influence de la température *145*
d- Influence de la concentration initiale de silane *147*
e- Influence du lavage *150*
f- Influence du taux d'eau *150*
g- Bilan de l'influence des paramètres étudiés *153*
3- GREFFAGE EN MILIEU AQUEUX 153
a- Méthode de synthèse en milieu aqueux *153*
b- Influence du pH *153*
c- Influence de la température *155*
4- HYDROPHOBICITE DES SILICES MODIFIEES PAR LE DMDES 157
a- Influence du pH *157*
b- Influence de la température *159*
c- Influence du milieu aqueux ou mixte *160*
5- CONCLUSION 161

CONCLUSION 162

BIBLIOGRAPHIE 164

Conclusion générale **167**

Annexes **175**

Annexe 1 : Calcul du taux de greffage en nombre de greffons / nm² 177

Annexe 2 : Calcul du taux maximum théorique d'unités greffées 179

Annexe 3 : Spectres RMN ^{29}Si de la silice modifiée par le DMDES 180

1 Influence de la température 180

2 Influence de la concentration initiale 181

3 Influence du lavage 182

4 Influence du taux d'eau 183

Annexe 4 : Résumé des espèces issues de l'hydrolyse - condensation du DMDES :

déplacement chimique ^{29}Si et facteur de transfert DEPT 186

Annexe 5 : Expériences complémentaires 187

I RMN ^{29}Si en solution

1 Aspect quantitatif de la partie inverse gate

2 Influence du pH entre 7,6 et 9 en présence de silice

3 Espèces pré-existantes en solution

4 Ajout du silane en 3 fois

5 Espèces inconnues en solution

II RMN ^{29}Si sur poudre

1 Où se fait le greffage ?

2 Réactivité des 2 silices utilisées

Introduction générale

Introduction générale

L'incorporation de charges dans les polymères est une pratique industrielle courante. Ces composés sont souvent indispensables afin de conférer au matériau des propriétés optiques (opacité, couleur), mécaniques (résistance aux chocs, à l'abrasion) ou encore chimiques (propriétés de barrière : anti-feu, anti-corrosion, anti-UV, etc). Cependant, la plupart des pigments et charges minérales ne sont pas compatibles avec les polymères. Ainsi, l'adjonction de composés inorganiques dans des matrices organiques requiert en général des opérations de mise en œuvre coûteuses en énergie et parfois préjudiciables aux propriétés finales du matériau. C'est pourquoi depuis de nombreuses années, les chimistes s'intéressent à la fonctionnalisation des particules par des groupements organiques, afin d'en moduler les propriétés physiques et/ou chimiques de façon contrôlée[1].

Les agents de modification de surface les plus couramment employés dans l'industrie des composites sont les silanes. Nous appellerons ceux-ci indifféremment greffons, agents de couplage ou organosilanes. L'hydrolyse de ces derniers conduit à la formation de groupes silanols qui réagissent avec les surfaces minérales de type oxyde, tandis que leur fonctionnalité est choisie en fonction de leur compatibilité et de leur réactivité vis-à-vis de la phase organique. Ainsi, les silanes agissent comme des ponts moléculaires à l'interface entre la matrice polymère et les particules de renfort et confèrent aux matériaux composites des performances accrues (adhésion, renforcement mécanique …)[2-5].

C'est autour de cette problématique posée par la fonctionnalisation de nanocharges minérales que s'est construite cette étude.

Avec un marché global estimé en 1999 à 1,7 milliard de dollars et un volume de production annuelle de 1,03 millions de tonnes, la silice est un matériau incontournable dans de nombreux domaines industriels. Elles est traditionnellement utilisée dans une large gamme de produits et rentre notamment dans la composition des pneus[6], des revêtement anti-rayures[7], des pâtes dentifrice, des médicaments ou encore des composants pour la microélectronique. Elle est également utilisée comme abrasif, mais aussi comme substrat en catalyse ou en chromatographie. La silice est donc le support le plus utilisé pour réaliser de la modification de surface.

Bien qu'il existe de nombreux travaux relatifs au greffage des particules de silice, ceux-ci se placent quasi-exclusivement en milieu purement organique ou en présence d'une faible quantité d'eau. De plus, les mécanismes de réactions, ainsi que la nature du lien formé entre les particules et l'agent de couplage, sont généralement omis.

Les propriétés de ces particules fonctionnelles seront directement liées à la nature de l'interface entre les greffons et les particules. C'est dans ce cadre que nous avons orienté notre travail, en focalisant tout particulièrement notre attention sur la nature du lien organosilane – silice.

Le principal objectif de ce travail est de caractériser le mode "d'accrochage" de plusieurs organosilanes $R_xSi(OEt)_{4-x}$ (x = 1,2,3) à la surface de silices de précipitation, selon la nature du groupement R et ceci en phase majoritairement aqueuse. Il s'agit, tout d'abord, de caractériser le type de liaisons formées à partir de l'organosilane (greffage à la surface ou homocondensation), mais aussi d'étudier la réactivité de l'organosilane en solution afin de mieux comprendre le type d'espèces présentes dans le milieu et potentiellement en interaction avec la surface de silice.

Une première approche a été de travailler dans un milieu eau/éthanol, assurant la miscibilité de l'organosilane. Dans un second temps, afin de répondre aux exigences toujours plus strictes des industriels concernant la restriction sur l'utilisation de solvants organiques, l'étude du greffage a évolué d'un milieu mixte eau / éthanol (homogène) vers un milieu purement aqueux, beaucoup plus complexe si l'on veut étudier de manière fine la réactivité des organosilanes. Nous avons donc cherché à mieux comprendre la réactivité des organosilanes en solution dans le but de comprendre et d'expliquer les réactions de greffage de ceux-ci sur les particules.

L'incorporation de la silice au sein d'une matrice polymère est rendue difficile de par son hydrophilie. Afin de pallier ce problème, nous avons cherché à modifier une silice de précipitation par plusieurs organoéthoxysilanes méthylés, qui devraient rendre hydrophobes les particules. Par ailleurs, un silane porteur d'une fonction thiol a également été utilisé. La fonction thiol peut être utile pour réticuler le caoutchouc par la formation de ponts disulfures.

Les principaux paramètres de cette étude sont : le pH du milieu, la température, la concentration des précurseurs ou encore le taux d'eau dans le mélange réactionnel. Ceux-ci influencent fortement les réactions d'hydrolyse et de condensation des organosilanes. Nous avons donc choisi, d'une part, d'étudier leur impact de façon indépendante par une étude de la réactivité des précurseurs en solution. La RMN ^{29}Si s'est révélée être une technique bien

adaptée pour mettre en évidence les espèces présentes au cours de la réaction. D'autre part, une étude des poudres après modification a été menée, afin de caractériser le greffage des silanes sur les particules. La RMN ^{29}Si en phase solide a été mise en œuvre pour décrire l'interface greffon – particule. Des techniques simples de mesure de reprise en eau, de "méthanol number" et d'adsorption d'azote ont également permis d'évaluer les propriétés d'hydrophobie des silices modifiées.

Ce travail s'articule selon trois chapitres :

Le chapitre I présente une étude bibliographique sur la nature chimique de la surface de silice, ainsi que sur les organosilanes et leur réactivité. Un bilan des travaux portant sur la fonctionnalisation de particules de silice est également présenté.

Le chapitre II présente une étude détaillée des de la réactivité des organosilanes par RMN ^{29}Si en solution. Nous tenterons de préciser la nature des espèces formées, au cours des réactions d'hydrolyse-condensation, en nous appuyant sur des études antérieures. L'étude se déroulera en deux étapes. Dans un premier temps, une étude cinétique des précurseurs sera menée, puis une étude en présence de particules de silice. Cette approche nous permettra de nous placer dans les conditions de synthèse du greffage et d'étudier la réactivité des organosilanes "*in situ*".

Dans le cadre d'un milieu majoritairement aqueux, nous montrerons que les cinétiques sont très rapides. Des problèmes de temps d'acquisition viennent alors s'ajouter et les séquences classiques sont insuffisantes pour détecter toutes les espèces. En nous inspirant des travaux de Brunet *et coll*[8], nous montrerons donc l'intérêt d'une séquence de transfert de polarisation, telle que le DEPT, afin de nous affranchir de ces problèmes.

Nous montrerons les spécificités de cette séquence et les méthodes développées pour l'appliquer à l'étude de la réactivité des organosilanes. Nous montrerons dans le cas du diméthyldiéthoxysilane (DMDES) qu'il est possible, en utilisant cette technique, d'identifier précisément la nature des espèces en solution et d'interpréter les résultats de façon quantitative.

Le chapitre III est consacré à l'étude à proprement dit du greffage de particules par les organosilanes étudiés dans le chapitre précédent. Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la caractérisation par RMN ^{29}Si à l'état solide du lien greffon –

particule. En nous appuyant sur l'étude en solution, nous nous attacherons à démontrer la pertinence d'une donnée, simple à obtenir, telle que le déplacement chimique comme caractérisation de la covalence du lien entre le silane et la particule.

La seconde partie du chapitre III est une approche détaillée par RMN des particules modifiées par le DMDES. Celui-ci a été préféré au triméthyléthoxysilane (TMES) et au méthyltriéthoxysilane (MTES). En effet, le premier (TMES) ne conduit qu'à une unique espèce hydrolysée et un unique dimère. Ce système est donc trop simple du point de vue de la possibilité "d'accrochage" sur les particules. En revanche, le second (MTES) conduit à de trop peu nombreuses espèces dérivées, ce qui rend l'étude beaucoup trop complexe pour une première approche.

Compte tenu des faibles concentrations en organosilane, nous avons orienté notre étude vers la RMN ^{29}Si CP MAS en phase solide. Nous montrerons que même dans ces conditions de très faibles concentrations, l'étude par RMN ^{29}Si reste pertinente et que de nombreuses informations structurales peuvent être déduites.

Nous aborderons le problème essentiel de la caractérisation précise du lien DMDES – silice. De plus, nous tenterons d'interpréter les résultats concernant les propriétés d'hydrophobie des particules déduites des mesures de reprise en eau, du "méthanol number"et de l'adsorption d'azote, afin de les mettre en relation avec ceux déduits de la RMN ^{29}Si en phase solide.

Bibliographie

1. M.L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, **1969**, 73, 2372-2378, Reactions of chlorosilanes with silica surfaces.
2. E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1998**, 197, 293-308, Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media.
3. E.P. Plueddemann, *Interfaces in polymer matrix composites*, Academic Press, New-York, **1974.**
4. T.J. Pinnavaia, J.G.-S. Lee, M. Abedini, S*ililated Surfaces*, **1980**, 7, 333-347, Use of silane coupling agents for the immobilization of metal complex catalysts on inorganic supports.
5. P.M. Price, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 101-110, Modified silicas for clean technology.
6. P. Robert, *Actualités Groupe Français d'études et d'Applications des polymères*, **2004**, 98, 4-6, Nanoparticules dans les pneumatiques.

7. J. Biteau, Y. Leclaire, C. Biver, *Actualités Groupe Français d'études et d'Applications des polymères*, **2004**, 98, 7-10, Revêtements nanocomposites pour les verres ophtalmiques.
8. F. Brunet, *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, 231, 58-77, Polymerization reactions in methyltriethoxysilane studied through ^{29}Si NMR with polarization transfer.

Chapitre I

Rappels Bibliographiques

INTRODUCTION **9**

I SURFACE DE LA SILICE **9**

1- INTRODUCTION 9
2- PREPARATION DES SILICES AMORPHES 10
3- LA CHIMIE DE SURFACE 11
a- Groupements chimiques présents en surface *11*
b- Identification des groupements de surface *12*
c- Quantification des silanols *13*
d- Réactivité de surface *15*

II LES ORGANOSILANES **16**

1- DEFINITION D'UN ORGANOSILANE 16
2- REACTIVITE CHIMIQUE D'UN ORGANOSILANE : HYDROLYSE / CONDENSATION 16
a- Mécanismes d'hydrolyse d'un organoalcoxysilane *17*
b- Mécanismes de condensation d'un organoalcoxysilane *19*
c- Autres facteurs *21*
d- Techniques de caractérisation *22*

III MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DE SILICE PAR GREFFAGE D'ORGANOSILANES **24**

1- MECANISMES DE GREFFAGE D'ORGANOALCOXYSILANES SUR LA SILICE 24
a- Mécanisme "classique" *25*
b- Mécanisme par ouverture de ponts siloxanes *27*
2- PARAMETRES INFLUENÇANT LE GREFFAGE D'ORGANOALCOXYSILANES 28
a- Influence du solvant *28*
b- Fonctionnalité et nature des substituants organiques du silane *30*
c- Concentration et solubilité de l'organosilane en solution *31*
d- Influence du catalyseur *32*
e- Post-traitement – séchage *33*
f- Temps de réaction et influence de la température *33*
g- Pré-hydrolyse *34*
h- Hydratation du substrat / Prétraitement de la silice *34*
i- Conclusion *35*
3- TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU RECOUVREMENT DE SURFACE 36

IV APPLICATIONS DES SILICES GREFFEES **39**

CONCLUSION **40**

BIBLIOGRAPHIE **40**

Introduction

La fonctionnalisation de surface d'un solide consiste à former un lien covalent entre celle-ci et une molécule, afin de modifier ses propriétés physiques ou chimiques de façon contrôlée. De nombreux oxydes métalliques tels que l'alumine, l'oxyde de titane, la magnésie, etc… peuvent servir de support de fonctionnalisation. Toutefois, le plus largement utilisé de par ses nombreuses applications (catalyse, chromatographie, …), est sans doute, l'oxyde de silicium. En effet, la silice présente l'avantage d'être inerte chimiquement et thermiquement ; elle a une bonne tenue mécanique et est peu chère. Il existe de nombreuses silices commerciales ayant des caractéristiques variées (taille de pore, diamètre des particules …).

La surface des matériaux siliciques est couverte de ponts siloxanes et de groupements silanols. La condensation entre deux groupements ≡Si-OH étant une réaction relativement facile, les principales molécules utilisées pour modifier les surfaces de silice sont généralement les organosilanes.

Afin de mieux comprendre le contexte et la complexité du greffage d'organosilanes sur la silice, ce chapitre présente, dans un premier temps, une étude bibliographique sur les deux partenaires du greffage : d'une part, la surface de silice et sa nature chimique (§ I), d'autre part les organosilanes et leur réactivité (§ II). Le dernier paragraphe (§ III) présentera l'analyse des travaux portant sur la fonctionnalisation elle-même.

I Surface de la silice

1- Introduction

La silice ou dioxyde de silicium est un solide minéral de formule brute SiO_2, constitué de tétraèdres $[SiO_4]$ liés par les sommets. Elle peut être naturelle ou synthétique, cristalline (quartz, trydimite, cristobalite) ou amorphe. C'est un matériau très largement répandu à l'état naturel dans les minéraux (ex : quartz-sable) et dans les plantes (ex : bambou). Mais pour son usage industriel, la silice a une origine synthétique et est amorphe.

La connaissance des structures cristallines est une aide précieuse dans la compréhension de la structure de volume et de surface de la silice amorphe. La silice cristalline peut présenter des structures différentes suivant la température et la pression. Ainsi, le quartz est la forme cristalline stable en dessous de 430°C, la cristobalite en dessous de 1310°C et la trydimite en dessous de 1430°C. Le passage au dessus de cette température transforme la trydimite en verre de silice amorphe. Le polymorphisme de la silice provient des différentes architectures à base de tétraèdres $[SiO_4]$. Mais toutes les formes de silice contiennent des liaisons Si-O-Si qui sont les plus stables de toutes les liaisons Si-X. Dans le cas de la

silice amorphe, la structure de volume, à l'opposé de la silice cristalline, est un enchaînement aléatoire des unités [SiO_4].

Contrairement aux silices cristallines qui présentent une surface spécifique équivalente à leur surface géométrique, les silices de synthèse présentent des surfaces spécifiques importantes, compte tenu de leur géométrie et de leur porosité. Elles sont alors beaucoup plus réactives, à l'opposé des premières qui sont limitées par la surface externe des cristaux.

2- Préparation des silices amorphes

Il existe un large éventail de silices amorphes de synthèse[1,2], dont les propriétés sont liées au procédé de fabrication utilisé.

Les ***silices d'hydropyrogénation***, très pures, sont fabriquées à haute température à partir du tétrachlorure de silicium, dans un arc, un plasma ou plus communément une flamme, selon la réaction suivante :

$$SiCl_4 + 2H_2 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 4HCl$$

Les ***silices*** synthétisées par ***voie sol-gel*** restent les plus étudiées[3,4]. L'une des voies de synthèse les plus usuelles consiste à faire l'hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane (TEOS). On obtient des sols de silice, c'est-à-dire des suspensions aqueuses stables de particules. Des gels de silice, dont la caractéristique physico-chimique essentielle est de présenter une surface spécifique élevée (de 300 à 1000 $m^2.g^{-1}$), sont alors formés.

Les ***silices de précipitation*** sont obtenues par acidification d'une solution de silicates de sodium. Ces silices sont caractérisées par une porosité importante et sont les plus répandues (40% de la production mondiale des silices amorphes). **Ce sont ces silices qui constitueront le support de notre étude.**

Enfin, les ***fumées de silice*** sont obtenues comme sous produits de différents procédés, tels que la fabrication du silicium, du ferro-silicium et des silico-alliages[5], sans aucune purification ultérieure. Elles sont utilisées principalement pour le renfort des semelles de chaussures.

3- La chimie de surface

La surface du solide SiO_2 est constituée de deux types d'atomes silicium : les ponts siloxanes Si-O-Si et les groupements silanols Si-OH. Ce sont ces derniers qui pourront être à l'origine d'interactions et/ou de réactions chimiques (greffage) entre les particules de silice et des chaînes de polymères déjà formées, ou des composés possédant une fonction réactive vis-à-vis des silanols. Dans des conditions particulières, les ponts siloxanes peuvent être "activés", ce qui leur confère alors une certaine réactivité.

De plus, en contact avec l'atmosphère ambiante, la surface de silice se recouvre de plusieurs couches d'eau. Selon Tripp et Hair[6], la quantité d'eau adsorbée serait de 2,5 à 4 molécules d'eau/nm². Mais cette valeur varie en fonction du type de silice étudié, d'un prétraitement thermique éventuel et surtout de l'état d'hydroxylation de la surface. Ces molécules d'eau sont liées entre elles par liaisons hydrogène et constituent un réseau sur la surface de silice. La déshydratation de la surface a lieu à partir de 120°C pour les molécules faiblement liées et à partir de 200°C pour la couche en interaction forte. Au-delà de 450°C, les groupements silanols se condensent pour former des liaisons siloxanes en libérant une molécule d'eau : c'est la déshydroxylation. Cependant cette condensation est lente. En effet, il faut atteindre des températures proches de 1100°C pour que leur disparition soit totale[7].

a- Groupements chimiques présents en surface

L'étude de la surface de la silice consiste essentiellement à déterminer la nature et la répartition des fonctions silanols, ainsi que la quantité d'eau physisorbée sur la surface. Pour une silice donnée, le nombre maximum de silanols superficiels dépendra non seulement du nombre d'atomes de silicium par unité de surface, mais également du nombre de groupements hydroxyles susceptibles d'être portés par un atome de silicium.

Hormis les **ponts siloxanes** Si-O-Si, on distingue trois types de groupements silanols de surface (Figure 1) qui possèderont des réactivités différentes[2,7] :

- les groupements **silanols isolés ou libres**, pour lesquels l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de coeur et une quatrième avec un hydroxyle de surface.

- les groupements **silanols vicinaux ou pontants**, où deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par liaisons hydrogène.

- les groupements **silanols géminés**, où deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ils sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène. Ces silanols sont minoritaires[8].

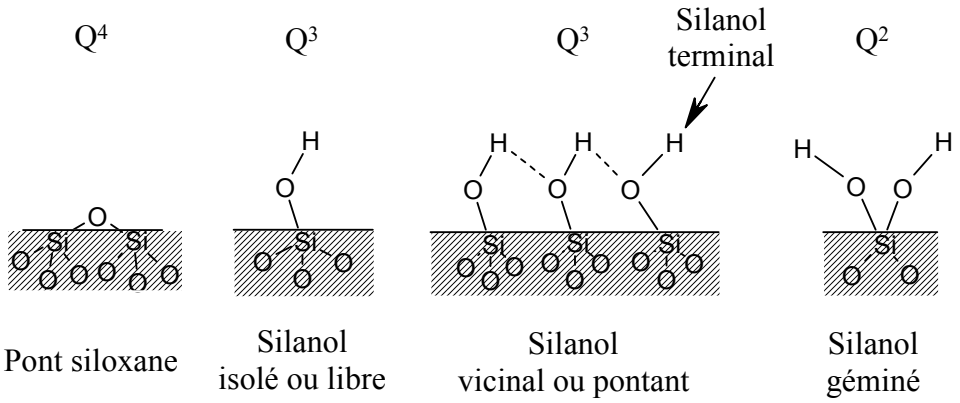


Figure 1 : Différents groupements en surface de la silice

En spectroscopie RMN ^{29}Si, les différents atomes de silicium de la silice sont désignés par la terminologie Q^n, où *n* représente le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome central de silicium[9] (Figure 1).

b- <u>Identification des groupements de surface</u>

Afin de caractériser la surface de la silice, deux techniques spectroscopiques sont principalement utilisées : la spectroscopie infrarouge[10-16] qui a permis de mettre en évidence l'existence de silanols libres ou géminés, et la RMN[17-20] à l'état solide, qui a permis d'identifier, non seulement les silanols géminés, mais également les silanols libres et vicinaux. De plus, il semble possible de différencier les silanols qui possèdent ou non des liaisons hydrogènes par une mesure de montée de polarisation en RMN ^{29}Si CP MAS[21] (deux temps de relaxation croisés T_{SiH} différents sont alors mis en évidence).

La spectroscopie infrarouge fournit de nombreuses informations sur la surface de la silice. La région 3660 -3750 cm^{-1} est la plus souvent étudiée car elle contient les vibrations d'élongation des silanols. Celles-ci sont différentes, non seulement selon la nature du site (isolé, géminé), mais le nombre d'onde de la vibration d'élongation d'un hydroxyle est aussi particulièrement sensible à son environnement[22,23]. Notamment, la présence de liaisons hydrogène entre silanols voisins implique deux types de groupes hydroxyles :

- ceux capables de former une liaison H supplémentaire (terminaux ~ 3720 cm^{-1} ou géminés sans interaction par liaison H ~ 3747 cm^{-1})

- ceux impliqués dans au moins une liaison hydrogène : ceux-ci ont une absorption très large dont le maximum est vers 3660 cm^{-1}. Un silanol, donneur de proton dans une liaison hydrogène, voit sa distance moyenne d(O-H) augmenter et ν_{OH} décroître. Grâce à l'effet coopératif, les hydroxyles à la fois donneur et accepteur de protons ont un nombre d'onde encore inférieur.

La région du proche IR[16] permet de différencier les silanols libres et vicinaux. En dessous de 1200 cm^{-1} sont situées les différentes vibrations des ponts siloxanes.

Le Tableau 1 récapitule les déplacements chimiques en RMN du ^{29}Si[21,24] et les bandes IR caractéristiques des différents types de silanols[10,11,25] et des ponts siloxane[13-15].

Silanol	Géminé	Isolé	Vicinal	Siloxane
RMN ^{29}Si	Q^2 ≈ - 90 ppm	Q^3 ≈ - 100 ppm	Q^3 ≈ - 100 ppm	Q^4 ≈ - 110 ppm
IR proche IR	ν_{OH} ≈ 3 747 cm^{-1} (sans liaison H) ν_{OH} ≈ 3 740 cm^{-1} (une liaison H) ν_{OH} ≈ 7330 cm^{-1}	ν_{OH} ≈ 3 747 cm^{-1} ν_{OH} ≈ 7330 cm^{-1}	ν_{OH} ≈ 3 660 cm^{-1} ν_{OH} ≈ 3720 cm^{-1} terminaux ν_{OH} ≈ 7246 cm^{-1} $2\nu_{OH}$ ≈ 7290 cm^{-1}	δ_{Si-O} ≈ 470 cm^{-1} ν_{Si-O} ≈ 810 cm^{-1} ν_{Si-O} ≈ 1110 cm^{-1} ν_{Si-O} ≈ 1050-1085 cm^{-1}

Tableau 1 : Données caractéristiques en RMN ^{29}Si et IR de différents types de silanols de surface et des ponts siloxanes

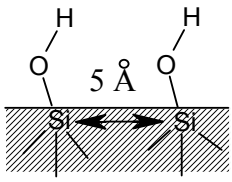
On remarque que l'infrarouge permet de différencier les silanols isolés et vicinaux qui ont, environ, le même déplacement chimique en RMN du ^{29}Si. Toutefois, ces résultats ne doivent pas être considérés comme définitifs et exhaustifs car la différentiation par IR des silanols libres et géminés n'est pas acquise, de même que la distinction entre silanols de surface "internes" (c'est-à-dire qui ne s'échangent pas en SiOD en présence d'eau lourde) et "externes". En particulier, dans la zone 3690 -3750 cm^{-1}, l'interprétation des spectres n'est pas complète. La situation se complique d'ailleurs encore, du fait des interactions entre les silanols et les molécules d'eau adsorbées : il y a alors, superposition des absorptions caractéristiques.

c- Quantification des silanols

Comme nous l'avons dit précédemment, l'interaction entre les composés organiques et la surface de la silice se fait par l'intermédiaire des silanols de surface. Il est donc important de pouvoir les quantifier. Les différentes techniques utilisées peuvent être classées en trois grandes catégories : calculs théoriques, méthodes physiques et méthodes chimiques. Chacune présente certaines difficultés, ce qui implique que les résultats doivent être considérés avec précaution.

- Les calculs théoriques précis se sont limités à des silices possédant une structure cristalline bien définie, du type cristobalite, où il est possible de développer un modèle simple[26]. Pour des silices amorphes, le taux de silanols peut être estimé sur la base de la surface spécifique mesurée, en considérant l'hypothèse d'une distribution homogène des hydroxyles sur la surface[26,27] et en considérant

une distance moyenne de 5,0 Å (1 OH ~ 20 Å²)[28] entre les atomes de silicium de deux SiOH adjacents (comme représenté ci-dessous).



- La méthode physique la plus utilisée est la spectroscopie **infrarouge**[29] par transformée de Fourier. Dans la zone du moyen infrarouge (400-4000 cm^{-1}), il est difficile de distinguer l'eau physisorbée sur les silanols en interaction et d'attribuer les différentes bandes qui se superposent. La zone du proche infrarouge (4000-8000 cm^{-1}), ne présentant pas ce type d'inconvénients, est plus adaptée à des fins de quantification[30].

La spectroscopie **Raman**[31-33] est aussi une technique qui permet de caractériser les silices amorphes. Les silanols sont détectés par les vibrations d'élongation O-H et Si-(OH) situées respectivement dans la zone des 3400–3800 cm^{-1} et 960–990 cm^{-1}. La spectroscopie Raman ne permet pas de déterminer la proportion des silanols géminés. La zone 200–620 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons Si-O des ponts siloxanes.

L'analyse thermogravimétrique[3,34] est également très utilisée pour estimer la densité de silanols, même s'il est parfois difficile de distinguer la déshydratation de la déshydroxylation. Cependant, il est possible de distinguer les deux phénomènes par déconvolution de la courbe de thermogravimétrie différentielle. Enfin, plus récemment, des études par **RMN MAS du ^{29}Si** [1,18,21,24,34] ont permis d'évaluer des densités de silanols malgré le recouvrement des signaux qui limite la précision de la mesure.

- Les méthodes chimiques[35] consistent à faire réagir les silanols de surface avec des composés chimiques, puis à doser la quantité fixée à la surface. De très nombreux composés chimiques ont été utilisés, tels que le trichlorure de bore, le tétrachlorure de titane, le diazométhane, $LiAlH_4$[34] ou différents organosilanes. Une variante de cette méthode est le dosage chimique de l'éthane libéré lors de la réaction avec $AlEt_3$[36]. Cependant, du fait des encombrements stériques des différents groupes, il existe une limite supérieure de l'ordre de 2,5 OH/nm² au delà de laquelle cette méthode n'est plus applicable[1].

Le titrage **Karl Fischer**[37-39], basé sur le dosage de l'eau, est aussi utilisé pour quantifier les silanols, les groupements Sn-OH et Ti-OH. En effet, dans un mélange pyridine-méthanol, l'estérification entre le

méthanol[3,8,40,41] et les hydroxyles (SiOH + MeOH → SiOMe + H_2O) libère de l'eau qui peut alors être dosée.

De son côté, **Sears**[42] a développé une méthode de titrage acido-basique des silanols[43,44]. Il a déterminé une relation linéaire entre la quantité de soude consommée entre pH 4 et 9, selon la réaction suivante : ≡SiOH + OH^- → ≡SiO^- + H_2O, et la surface spécifique des particules colloïdales de silice.

Enfin, la **deutération** par échange à l'eau lourde ou d'autres molécules, telles que des alcools deutérés[7,45,46,47], est aussi utilisée, couplée avec une méthode de détection physique telle que l'infrarouge ou la spectrométrie de masse[48]. Zhuravlev[7,45], par exemple, a réalisé des études systématiques où la quantité de silanols échangés est déterminée à partir du rapport des concentrations des isotopes [H]/[D] présents dans la phase gazeuse après la réaction d'échange. L'avantage de cette méthode est que, sous certaines conditions, l'échange avec le deutérium se limite à la surface et n'affecte pas le cœur des particules[45]. Toutefois, l'échange isotopique ne permet pas de déterminer séparément la proportion d'eau adsorbée et les différents types de silanols. Pour cela, on utilise l'analyse thermique couplée à la spectrométrie de masse ou la spectroscopie infrarouge.

Les silanols de surface disponibles pour les réactions de silylation sont caractérisés, non seulement par la concentration des silanols de surface, mais aussi par leur accessibilité. La concentration en hydroxyles de surface, exprimée en nombre de OH par unité de surface (τ_{OH} en OH/nm^2), varie beaucoup selon le type de silice et est fortement influencée par la méthode de synthèse[25,40,49].

Silice Pyrogénée[35,40,50]: 2-4 OH/nm²

Gel de Silice[11,18,45] : 3-5 OH/nm²

Silice de précipitation[40] : 7-8 OH/nm²

Ces valeurs ne sont qu'indicatives et peuvent être très différentes selon les traitements thermiques ou en atmosphère à humidité contrôlée subits par la silice.

d- <u>Réactivité de surface</u>

La réactivité de la silice s'explique principalement par la présence et la nature des silanols de surface, les ponts siloxanes étant très peu réactifs chimiquement à température ambiante[22,51]. Les silanols de surface présentent en effet un pKa de 7,0±0,2 [2,52] et le point isoélectrique (PIE) de la silice se situe

vers pH 2 ; le pH du milieu va donc modifier l'état de protonation des groupements hydroxyles et la charge de la surface et, par conséquent, influencer sa réactivité.

De plus, vis-à-vis des composés fonctionnels, la réactivité des sites de surface est différente selon le type d'hydroxyle de surface[8,11,36,45]. En effet, les silanols libres et géminés sont les sites les plus réactifs[51], contrairement aux silanols vicinaux qui interagissent plus faiblement à cause du réseau de liaisons hydrogènes formé entre eux. Les réactions qu'ils sont susceptibles de donner sont utilisées non seulement pour modifier les propriétés de surface des silices mais également, comme décrit ci-dessus, pour la quantification des diverses espèces de silanols.

L'activité chimique de la surface dépend donc de la concentration et de la distribution des différents types de groupements hydroxyles qui doivent être bien répartis et accessibles[7].

II Les organosilanes

1- Définition d'un organosilane

Un organosilane est un composé organo fonctionnel de formule générale $\mathbf{R_nSiX_{(4-n)}}$ (n=1, 2, 3) où **X** désigne un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxylate $R'CO_2^-$)[53,54], et **R** un groupement organique non hydrolysable pouvant être porteur d'une fonction potentiellement intéressante pour interagir avec le milieu d'application. Le terme de **fonctionnalité** de l'organosilane désigne le nombre de groupements hydrolysables présents sur la molécule. Par la suite, nous nous focaliserons principalement sur les organoalcoxysilanes de formule $\mathbf{R_nSi(OR')_{(4-n)}}$.

2- Réactivité chimique d'un organosilane : hydrolyse / condensation

La réactivité des organosilanes a largement été décrite dans la littérature[54-57]. Lorsqu'un organoalcoxysilane se trouve en présence d'eau, la première réaction qui a lieu est l'hydrolyse (Figure 2-1) des groupements alcoxy en silanols ; dès la première hydrolyse réalisée, le silane peut condenser (Figure 2-2) sur lui-même (homocondensation) pour former des oligomères, ou sur une surface d'oxyde (greffage) afin d'en modifier les propriétés.

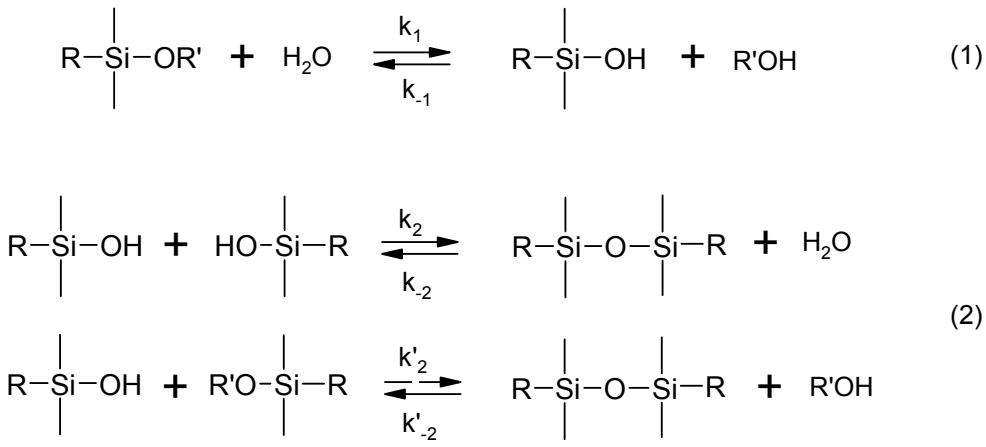


Figure 2 : Hydrolyse (1) et condensation (2) d'un organoalcoxysilane

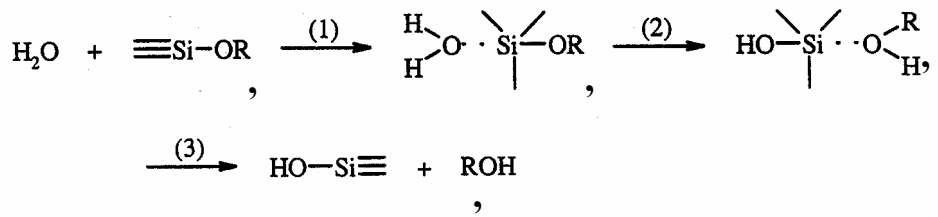
Dans le cas de silanes multifonctionnels, l'obtention d'un réseau tridimensionnel va être fonction des vitesses relatives (k_i).

On notera que l'étape d'hydrolyse génère des molécules d'alcool ; elle est donc gênante d'un point de vue industriel, selon les nouvelles normes écologiques.

Afin d'utiliser au mieux ces silanes comme agent de couplage, il est nécessaire de pouvoir contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation. Dans ce but, nous allons maintenant détailler les mécanismes des réactions d'hydrolyse et de condensation, ainsi que les facteurs influençant les cinétiques de ces deux réactions dans le cas d'un organoéthoxysilane.

a- <u>Mécanismes d'hydrolyse d'un organoalcoxysilane</u>

L'hydrolyse est une étape d'initiation ou d'activation conduisant à l'obtention de groupements silanols réactifs. Cette réaction correspond à la substitution nucléophile (SN_2) d'un ligand OR' par un ligand OH et peut être décrite par un mécanisme en trois étapes qui implique un atome de silicium pentavalent dans l'état de transition (Figure 3).



(1) addition nucléophile de la molécule d'eau sur l'atome de silicium
(2) transfert d'un proton de la molécule d'eau à un groupement alcoxo
(3) élimination de la molécule d'alcool

Figure 3 : Mécanisme général de l'hydrolyse d'un alcoxysilane[55,56]

Un certain nombre de paramètres influencent ce mécanisme et, par conséquent, la cinétique de cette réaction d'hydrolyse ; le plus important est le type de catalyse utilisé qui joue sur la première étape d'induction. En effet, l'hydrolyse est catalysée en milieu acide ou basique[58-60]. Elle est minimisée autour de pH 7 et favorisée en milieu acide. En revanche, en milieu basique, l'hydrolyse est en compétition avec la condensation et constitue, dans ce cas, l'étape limitante[61,62]. Les Figures 4 et 5 présentent respectivement les mécanismes couramment proposés lors de l'hydrolyse du silane en milieu acide et basique[55,56,63]. De plus, les effets inductif, mésomère ou stérique des groupements R et R' jouent sur l'attaque nucléophile des molécules d'eau sur l'atome de silicium, ce qui modifie les cinétiques d'hydrolyse du groupe alcoxo OR'[51,64-67].

- *Catalyse acide de l'hydrolyse*

La première étape de la réaction d'hydrolyse consiste en un équilibre de protonation rapide du groupe partant OR' du silane (Figure 4-1), qui va favoriser l'addition nucléophile de la molécule d'eau par l'augmentation de la charge positive de l'atome de silicium[55,68].

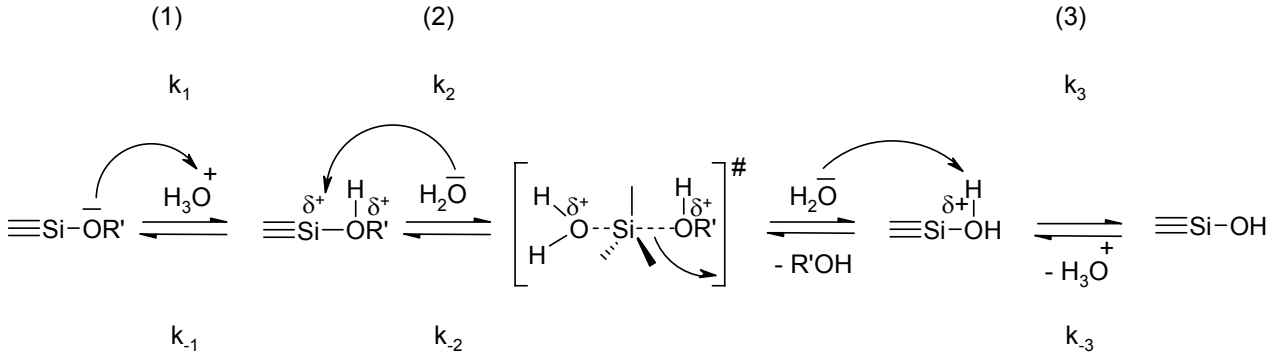


Figure 4 : Catalyse acide de l'hydrolyse[55]

La cinétique de l'hydrolyse est ensuite gouvernée par la nature des différents groupements du silane. La présence d'un groupement électro-attracteur (ex : aryle) sur la fonction alcoxy du silane diminue l'électronégativité de l'oxygène, ce qui ralentit l'étape de protonation[64-67,69]. En revanche, le caractère électro-attracteur de ces groupements rend la forme protonée du groupement partant plus réactive ; la seconde étape de l'hydrolyse sera alors plus rapide. Par ailleurs, la présence de groupements non hydrolysables permet de stabiliser la charge positive du silicium, ce qui accélère les réactions électrophiles[68,70,71]. De plus, l'encombrement stérique de l'état de transition diminue la vitesse d'hydrolyse, c'est pourquoi, la substitution d'un groupement alcoxo par un phényle a peu d'effet sur l'hydrolyse, probablement à cause de la combinaison des deux effets (stérique et inducteur)[68]. En revanche, la substitution du radical méthyle du $MeSi(OMe)_3$ par un vinyle ou un phényle ralentit l'étape d'hydrolyse[55].

- *Catalyse basique de l'hydrolyse*

La catalyse basique de la réaction d'hydrolyse procède par un mécanisme nucléophile bimoléculaire avec un intermédiaire pentacoordiné (Figure 5-1). Le mécanisme proposé suggère une charge négative importante développée par l'atome de silicium dans l'état de transition. Ainsi, à l'opposé de la catalyse acide, tout groupement qui stabilise la charge négative développée dans l'état de transition, diminue l'énergie de cet état et accélère la cinétique de réaction[55].

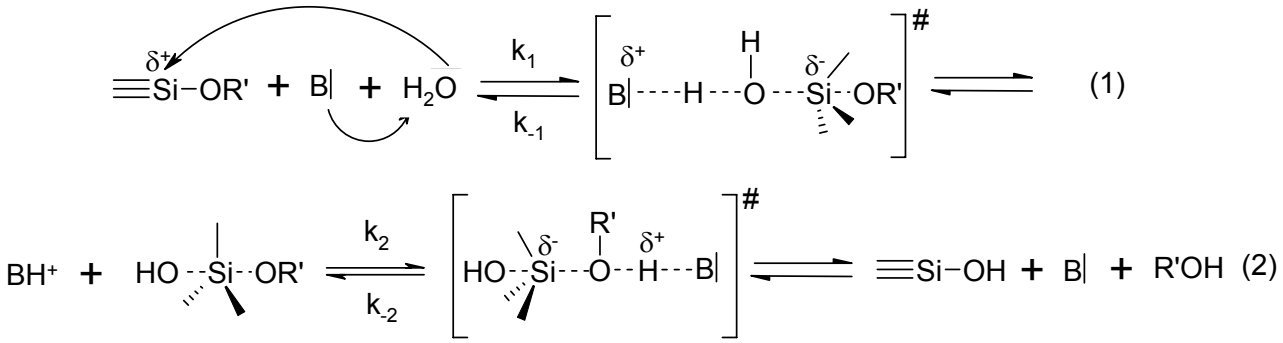


Figure 5 : Catalyse basique de l'hydrolyse[55]

Ainsi, une augmentation importante de la cinétique d'hydrolyse des organosilanes est observée pour les systèmes possédant des groupements électro-attracteurs. De même, les réactions nucléophiles sont défavorisées par la présence de groupements non hydrolysables (ex : méthyle, vinyle) qui augmentent la charge négative du silicium[70,71]. Ainsi, à pH=10 l'hydrolyse de MTES (méthyltriéthoxysilane) est presque complètement inhibée[71].

Par ailleurs, l'hydrolyse basique de $R_nSi(OR')_{4-n}$ est plus lente que pour les tétraalcoxydes car l'encombrement stérique dû aux substituants rend l'attaque nucléophile plus difficile[70,72]. Choi *et coll.*[72] ont montré que l'ordre des cinétiques d'hydrolyse suivant : $MeSi(OMe)_3 > PhSi(OMe)_3 > MeSi(OEt)_3$ pouvait être attribué à l'encombrement stérique des groupements phényle et éthoxy.

b- <u>Mécanismes de condensation d'un organoalcoxysilane</u>

Les réactions de condensation mettent en jeu les fonctions silanols formées lors de l'hydrolyse du silane et conduisent à la formation de liaisons siloxanes Si-O-Si. Deux types de réactions peuvent se produire : soit une réaction d'oxolation, soit une réaction d'alcoxolation (Figure 6).

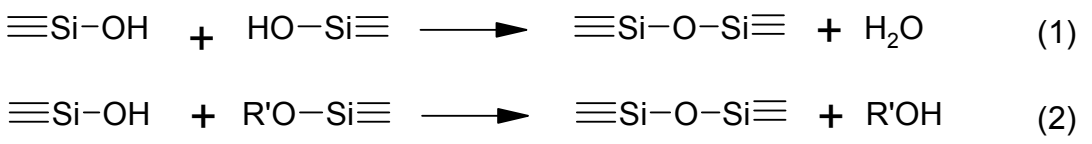


Figure 6 : Réaction d'oxolation (1) et d'alcoxolation (2)

Il s'agit de réactions de substitutions nucléophiles qui procèdent selon des mécanismes similaires à ceux de l'hydrolyse (attaque nucléophile suivie d'un transfert de proton) et qui s'accompagnent du départ d'une molécule d'eau (oxolation) ou d'alcool (alcoxolation). De façon analogue aux réactions d'hydrolyse, la condensation est aussi fortement dépendante du pH[56,59,63,71,73] (Figure 7) avec un minimum autour de pH=2 [74,75].

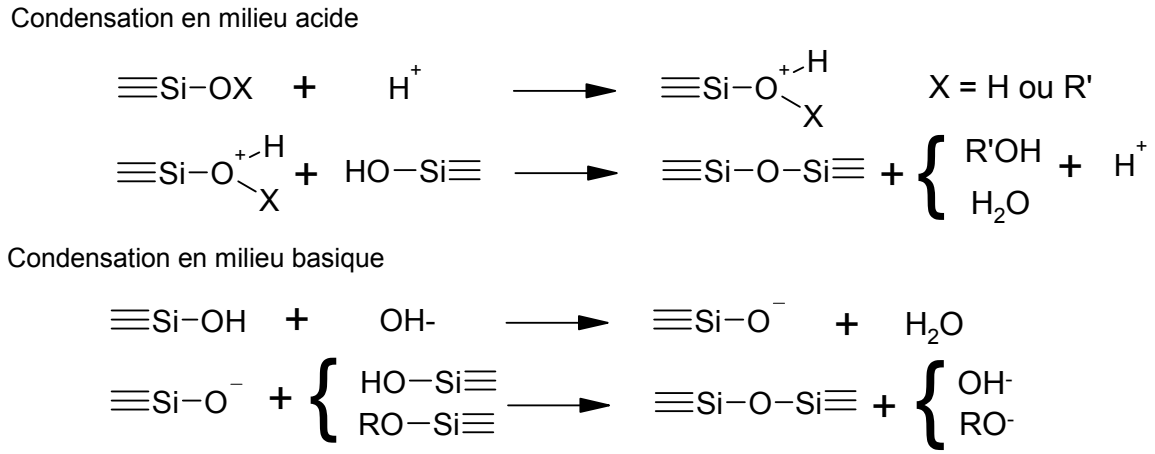


Figure 7 : Catalyses acide et basique des réactions de condensation[56]

La différence de réactivité des organoalcoxysilanes vis-à-vis de la condensation est aussi liée à la charge du silicium qui est le paramètre clé lors des réactions nucléophiles[70,71]. C'est pourquoi les groupements méthyles ou vinyles diminuent la vitesse de condensation par rapport au phényles[71,72,74].

Par ailleurs, la structure des espèces condensées formées dépend du type de catalyse utilisée[76-80]. Dans le cas des tétraalcoxydes, une catalyse acide favorise la formation de chaînes linéaires car la protonation des groupements alcoxo et hydroxo est d'autant plus facile que les espèces sont peu condensées (charge négative des groupes OR et OH plus faible). Le développement de structures plus ramifiées et plus denses est, en revanche, observé en milieu basique. En effet, la charge partielle positive δSi augmente lorsque la connectivité croît, ce qui facilite l'addition nucléophile des fonctions Si-O- sur les atomes de silicium correspondants.

c- Autres facteurs

L'hydrolyse et la condensation sont deux réactions compétitives qu'il est difficile de caractériser séparément[58]. C'est pourquoi la plupart des études de la littérature traitent les deux simultanément. Les silanes sont moins réactifs vis-à-vis de l'eau que les alcoxydes d'autres métaux[81,82] et les temps d'hydrolyse et de condensation sont très variables selon les conditions expérimentales. Ils peuvent aller de quelques minutes[83] à plusieurs semaines[84].

Nous avons vu précédemment que le type de catalyse et la nature des substituants du silane ont une forte influence sur les mécanismes et donc sur les cinétiques de ces réactions. Dans un deuxième temps, la concentration du catalyseur et celle du silane, ainsi que la composition du milieu réactionnel (solvant organique ou mixte) et la présence ou non de particules de silice sont à prendre en considération.

- *Concentration du catalyseur*

Il faut aussi préciser que le pH n'est pas le seul paramètre influençant les réactions d'hydrolyse et de condensation. En milieu basique, il apparaît que la nature de la base influe peu sur les cinétiques de condensation[55] (celles-ci étant régies par la concentration en ions hydroxyles). En revanche, en milieu acide, la nature de l'acide (acide acétique) peut jouer un rôle significatif[58]. Ainsi, l'acide acétique forme un ester avec l'alcool généré pendant la réaction d'hydrolyse. L'ester formé permet de déplacer l'équilibre de la réaction et d'accélérer de façon significative la cinétique d'hydrolyse du silane à pH constant. De plus, il a été montré que l'augmentation de la concentration de catalyseur accélère les réactions d'hydrolyse et de condensation[72,85].

- *Nature et concentration du silane*

Plusieurs études reportent une accélération de l'hydrolyse et du début de la condensation lorsque la concentration en silane augmente ([silane] ≈ 0,1 à 1,5 M)[72,74,86].

- *Composition du solvant : organique ou mixte (organique / eau)*

La très grande majorité des études a été réalisée en milieu purement organique, dans des solvants de type hydrocarbures (jusque dans les années 1990) car l'on croyait que les intermédiaires réactionnels étaient différents en milieu alcoolique ou aqueux[70]. De plus, la plupart des silanes ne sont pas miscibles avec le milieu dès que la proportion d'eau est trop importante et les réactions mises en jeu sont probablement trop complexes. Cependant, depuis quelques années, des études en milieu mixte (eau/alcool)[84,85], voire totalement aqueux[72], ont été publiées.

En absence d'eau, les groupements Si-OR' sont plutôt stables. Toutefois, à reflux, il peut y avoir condensation entre deux Si-OR' et élimination d'une molécule d'éther[70]. En revanche, dans les systèmes riches en eau, la condensation entre deux Si-OH est favorisée[85].

En présence d'un solvant protique (ex : propan-2-ol), le solvant lui-même peut catalyser l'hydrolyse, ce qui n'est pas le cas avec des solvants aprotiques (ex : acétone, dioxane, ou éther) ; La cinétique de la réaction d'hydrolyse passe alors du 1er ordre selon la concentration en eau à un ordre supérieur[86]. La polarité du solvant est un paramètre relativement influent sur la vitesse d'hydrolyse, du fait de la forte différence de solvatation entre l'état initial et l'état de transition.[86].

Comme nous l'avons vu précédemment, le mécanisme d'hydrolyse est constitué d'une succession d'équilibres. L'augmentation de la concentration en eau permet donc de les déplacer et accélère les vitesses d'hydrolyse jusqu'à l'irréversibilité de la réaction lorsque l'on est en excès d'eau[84,87].

En milieu purement aqueux, les gouttelettes de silane, initialement non miscibles dans l'eau, finissent par se solubiliser grâce à l'alcool formé au cours de l'hydrolyse, qui agit comme co-solvant. Ces gouttelettes constituent alors un réservoir de matière pour la condensation[72].

- *Présence de particules de silice*

Quelques travaux ont montré que la présence de particules de silice dans le milieu réactionnel affecte les vitesses d'hydrolyse et de condensation des organosilanes[59,84]. La surface de SiO_2 agit comme catalyseur hétérogène de la réaction grâce à l'acidité de ses silanols, ce qui accélère la cinétique de réaction[59,84,88].

d- Techniques de caractérisation

Les premières études de cinétique d'hydrolyse-condensation des alcoxysilanes utilisaient des techniques analytiques (distillation/titrage de l'alcool produit, titrage colorimétrique ou chromatographie sur couche mince)[56], qui, depuis les quinze dernières années, ont été supplantées par la **RMN ^{29}Si en solution**. Cette technique spectroscopique permet, en effet, de différencier la plupart des atomes de silicium selon leur environnement chimique. La gamme de déplacement chimique ^{29}Si est bien adaptée, puisque les signaux des différents types d'unités ne se recouvrent pas (Figure 8). De même que l'on utilise la notation Q^n, définie précédemment (§ I 3-a) pour les atomes de silicium de la silice, ceux des organosilanes sont désignés selon la fonctionnalité de la molécule : M^n, D^n ou T^n respectivement pour un composé mono- $R_3Si(OR')$, di- $R_2Si(OR')_2$ ou trifonctionnel $RSi(OR')_3$ (n étant le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome central).

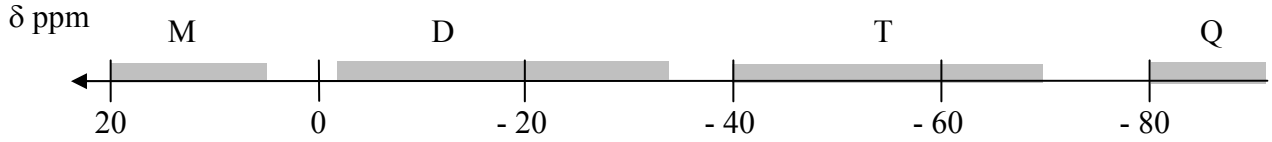


Figure 8 : Echelle de déplacement chimique en RMN ^{29}Si

La faible abondance naturelle (4,7%) du silicium-29, son rapport gyromagnétique moyen (-5,3188 rad.T^{-1}.s^{-1}) et les temps de relaxation généralement longs, font *a priori* de la RMN ^{29}Si une technique peu adaptée pour le suivi "*in situ"* des réactions d'hydrolyse-condensation. Pourtant, elle permet de suivre les différents sites de silicium de façon quantitative et de déterminer la concentration et la distribution des petits oligomères (linéaires, branchés ou cycliques) présents dans le milieu. En effet, la plupart des études reportées dans la littérature utilisent l'accumulation de nombreuses FID (Free Induction Decay) afin d'accroître le rapport signal/bruit, et l'ajout de complexes paramagnétiques tels que l'acétylacétonate de chrome ($Cr(acac)_3$) au système pour diminuer les temps de relaxation[71,84,89]. Malgré cela, le temps d'acquisition d'un spectre reste relativement long[59]. Les conditions expérimentales de cette technique sont donc plutôt adaptées à des systèmes où les réactions d'hydrolyse-condensation sont relativement lentes. Malgré cela, Rankin *et al*.[60] ont tenté de mesurer des constantes cinétiques et de modéliser les réactions de plusieurs éthoxysilanes méthylés à forte concentration (2 mol.L^{-1}) et en milieu eau/éthanol.

L'utilisation de certaines séquences de transfert de polarisation, telles que l'INEPT ou le DEPT[90-94], permettent de s'affranchir de ce problème et d'obtenir des données en quelques minutes.

Par ailleurs, la RMN du carbone-13 est parfois associée, à celle du silicium-29, afin d'étudier l'avancement de l'hydrolyse *via* l'observation des groupements alcoxy[84].

Les spectroscopies **Infrarouge et Raman** sont deux méthodes bien adaptées pour l'identification "*in situ"* des espèces chimiques présentes dans les solutions aqueuses d'alcoxysilanes. Ces deux techniques donnent des informations complémentaires sur les vibrations des différents groupes. La spectroscopie Raman a déjà été utilisée afin d'étudier l'hydrolyse-condensation de $Si(OMe)_4$ et $Si(OEt)_4$[32]. D'autre part, l'IR a largement été utilisé pour étudier les gels de silices, mais l'on trouve peu de travaux concernant l'identification des espèces siliciées en solution. Ce manque de données est dû au fait qu'en milieu eau/alcool, l'eau absorbe fortement les radiations dans plusieurs régions des proches et lointains IR. Cependant, depuis le milieu des années 1980, grâce à un dispositif expérimental particulier (non détaillé ici), l'IR est devenu une technique de routine pour analyser les espèces présentes en solutions aqueuses[74,95]. Des données quantitatives ont même pu être obtenues pour des suspensions colloïdales stables. Les processus d'hydrolyse sont suivis par la libération de molécules d'alcool

provenant des alcoxydes. A différents degrés d'hydrolyse, les espèces siliciées auront des symétries différentes, et par conséquent, des vibrations IR différentes[95].

III Modification chimique de la surface de silice par greffage d'organosilanes

Il existe différentes méthodes pour modifier chimiquement la surface de la silice par une fonction organique[51,96]. Les principales sont :

- la réaction entre un organosilane ou une molécule organique et les fonctions de surface de silice.

- la chloration d'une surface de silice, suivie de la modification de la liaison Si-Cl par un réactif fonctionnel approprié.

Par la suite, nous limiterons notre discussion à la première méthode et plus particulièrement à la fonctionnalisation de particules par un organoalcoxysilane. Cependant, de nombreux résultats reportés ici font référence à la fonctionnalisation des silices mésoporeuses (matériaux minéraux qui possèdent une distribution périodique de pores homogènes en taille (2 à 10 nm) et de formes variables (sphériques ou cylindriques) ; leur surface spécifique est élevée et peut dépasser 1000 m²/g). En effet, ceux–ci sont, le plus souvent, similaires ou transposables à ceux obtenus lors de la modification de particules.

1- Mécanismes de greffage d'organoalcoxysilanes sur la silice

Selon les applications visées, les cahiers des charges pourront être très différents, notamment en ce qui concerne la nature des fonctions à immobiliser sur la surface. Dans la plupart des cas, un recouvrement optimal, c'est-à-dire maximal et homogène, est recherché. L'obtention d'un tel recouvrement étant également notre objectif, la compréhension des mécanismes mis en jeu, ainsi que les paramètres influents, semblent indispensables.

Cependant, assez peu de travaux dans la littérature sont consacrés aux mécanismes de greffage proprement dit. Il est généralement admis que le greffage d'une molécule organique sur la silice a lieu *via* son interaction avec les silanols de la surface. Pourtant, dans certaines conditions, un mécanisme de fonctionnalisation par ouverture des ponts siloxanes est postulé[51,97].

a- Mécanisme "classique"

Le mécanisme (Figure 9) consiste tout d'abord en l'hydrolyse des groupements alcoxy du silane. Celui-ci peut alors se condenser sur lui même et/ou peut simultanément s'adsorber par liaisons hydrogène sur la surface de la silice. Dans une dernière étape, il y a condensation entre le silane hydrolysé et les groupements silanols de la silice[64,98-100].

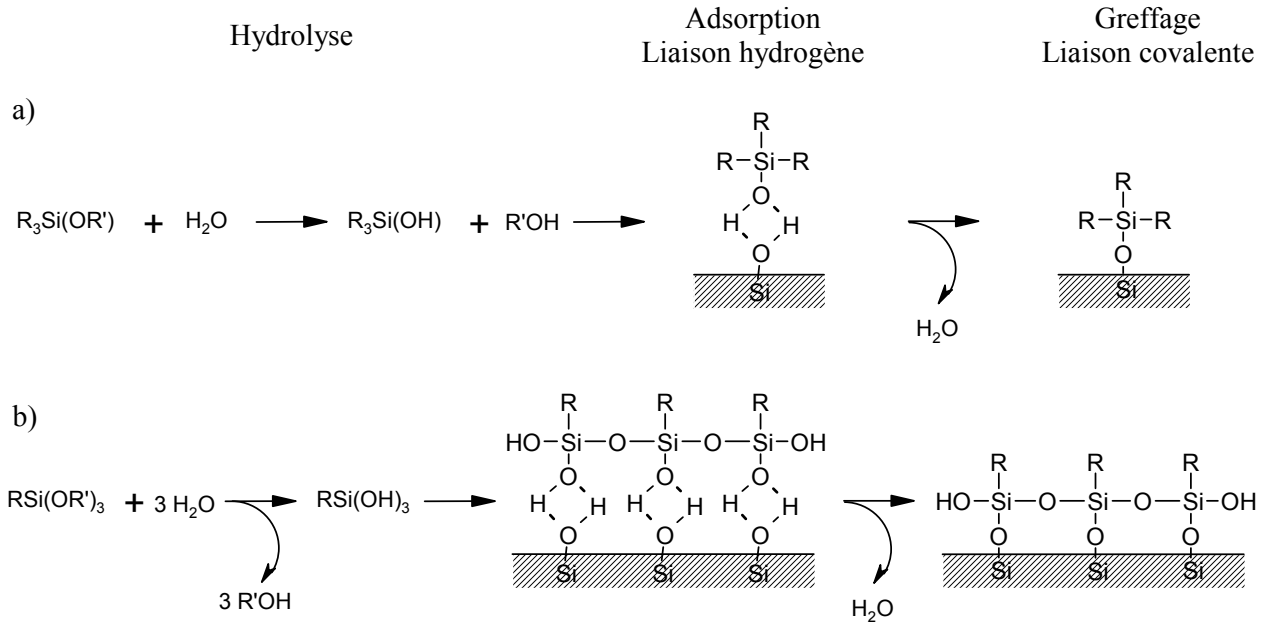


Figure 9 : Mécanisme de greffage d'un a) mono et b) trialcoxysilane à la surface de la silice[64,99,101]

Il faut souligner que cette représentation est totalement idéalisée et certainement non représentative de la complexité des réactions possibles. En effet, pour les silanes multifonctionnels, les fonctions qui n'ont pas réagi sont généralement hydroxylées par l'eau présente dans le milieu. Ces groupements hydroxyles sont à nouveau susceptibles d'induire des condensations ultérieures. Ainsi, les silanes polyfonctionnels s'accrochent non seulement à la surface, mais peuvent aussi réticuler. On parle alors de polymérisation "horizontale" par rapport à la surface de la silice pour un recouvrement idéal, comme représenté sur la Figure 9b. Mais ils peuvent aussi conduire à des structures totalement anarchiques de couches tridimensionnelles sur la surface[64,100] : on parle alors de polymérisation "verticale". Ce type de structures peut être limité par le choix des conditions expérimentales, comme nous le détaillerons plus loin, ou éliminé lors des étapes de lavage. Généralement, c'est le greffage linéaire (Figure 9b) qui semble avoir lieu[102], formant ainsi une monocouche de silane en surface de la silice. Ceci a bien été observé par Maciel *et coll.*[18]. Il est nécessaire de rappeler ici que ces deux études[18,102] ont été réalisées en solvant anhydre, l'hydrolyse du silane ne s'effectuant qu'au voisinage de la surface de silice grâce à l'eau d'hydratation de celle-ci. Le mode de synthèse choisi permet ici de contrôler la formation de la

monocouche de silane en surface de la silice. Ceci est beaucoup plus difficile à réaliser en milieu purement aqueux.

D'autre part, le mode d'ancrage des réactifs di- ou trifonctionnels est aussi sujet à discussion. La condensation de 3 silanols d'un même silane n'est plausible que lors de la fonctionnalisation à l'intérieur des pores de silices mésoporeuses, de par la proximité des silanols adjacents (5 Å)[27]. De façon plus générale, sur des particules ou des surfaces planes (wafers), seules deux fonctions alcoxy au maximum peuvent se lier avec les silanols. Pour des raisons stériques, et compte tenu du nombre limité de silanols de surface, la réaction avec un 3ème silanol est impossible[28] (Figure 10). En effet, la distribution des silanols sur la surface est hétérogène et la probabilité d'avoir trois Si-OH suffisamment proches est très faible[36,103,104]. Ceci est confirmé par RMN du silicium-29 sur des systèmes pour lesquels les espèces T^1 et T^2 sont majoritaires à faible taux de recouvrement, alors que les espèces T^3 apparaissent uniquement pour des recouvrements plus importants. En effet, l'augmentation de la densité de silanes à la surface implique une diminution de la distance entre deux silanes adjacents ce qui augmente la probabilité d'une condensation entre voisins. Il existe donc au moins une liaison entre deux silanes adjacents (les notations T^1, T^2 et T^3 sont présentées sur la Figure 10)[36].

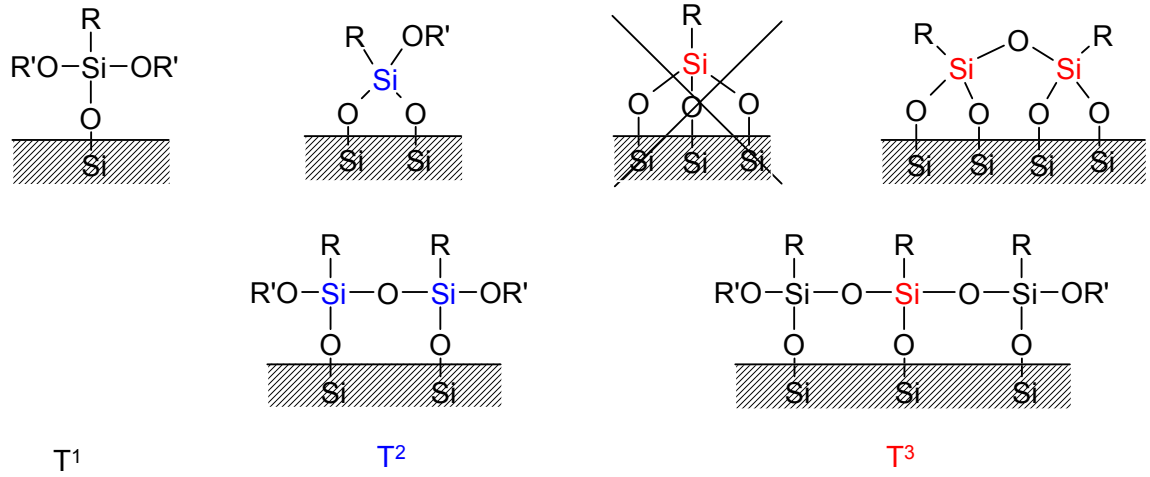


Figure 10 : Différents modèles d'interactions silane trifonctionnel / silice[36]

L'intérêt du greffage est la formation d'un lien covalent entre la structure inorganique et le groupement organique afin d'éviter le relargage de l'agent immobilisé dans le milieu, contrairement à l'adsorption[52]. Le schéma présenté sur la Figure 9 montre que la création de liaisons covalentes silane / silice n'est pas un processus immédiat. Il peut donc coexister, en surface de la silice, des espèces organosilanes déjà chimisorbées et des espèces simplement physisorbées (Figure 11)[1,88,105]. La plupart des auteurs considèrent la covalence du lien formé comme acquise quelles que soient les conditions expérimentales[102].

Cependant, lors de la réaction avec des silanes multifonctionnels, un grand nombre d'interconnections entre molécules sont possibles. Les différentes techniques de caractérisation ont permis de montrer que les molécules s'adsorbent, condensent et interagissent avec les silanols de surface de différentes manières[88]. Dans la plupart des cas, la proportion de molécules réellement liées à la surface n'est pas connue[83] et une forte saturation du recouvrement peut être due, soit à l'adsorption compacte d'une monocouche d'organosilanes ou à de la polymérisation verticale des molécules (greffage d'oligomères)[83].

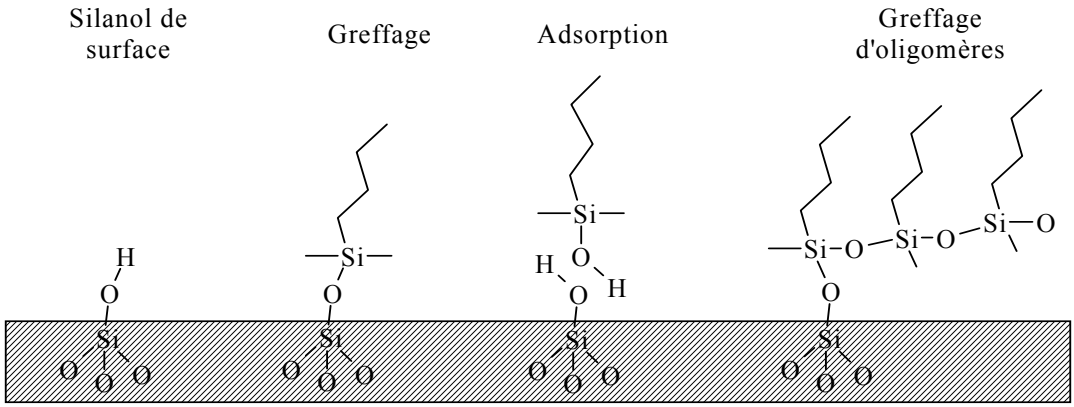


Figure 11 : Interactions possibles entre un organosilane et une surface de silice[88]

b- <u>Mécanisme par ouverture de ponts siloxanes</u>

Le mécanisme classique fait intervenir de l'eau qui peut provenir du solvant ou de la couche d'hydratation de la silice. Lorsque la fonctionnalisation est réalisée en milieu organique totalement anhydre sur une surface parfaitement déshydratée, l'absence d'eau empêche l'hydrolyse du silane. La réaction doit alors se produire directement entre la surface et les groupements réactifs de l'organosilane. En phase gazeuse, il a été mis en évidence que le silane réagit exclusivement sur les ponts siloxanes selon le mécanisme[51,97,98,106] décrit ci-dessous (Figure 12). Dans la première étape, l'ouverture de ponts siloxanes selon une attaque nucléophile concertée d'un atome d'oxygène du pont siloxane et d'un oxygène du groupe alcoxy du silane a lieu. Selon ce mécanisme, le rapport Q^3/Q^4 n'est pas modifié, ce qui implique alors, qu'il y a condensation d'un second alcoxy sur un silanol voisin. C'est le mécanisme qui semble avoir lieu en milieu apolaire et anhydre[97,98].

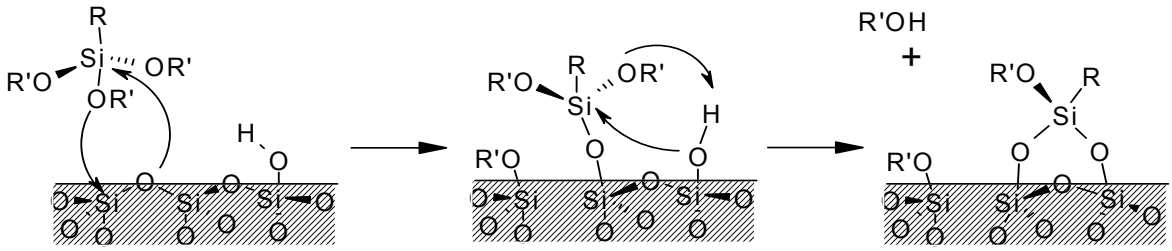


Figure 12 : Mécanisme de silylation par ouverture de pont siloxane[106]

2- Paramètres influençant le greffage d'organoalcoxysilanes

Les propriétés physico-chimiques des oxydes fonctionnalisés sont définies par la nature chimique du groupe organique du silane et le type de liaison établie avec la surface. Le choix du silane, qui régit la densité du greffage, l'orientation des molécules en surface, et l'épaisseur de la couche greffée est directement lié à la morphologie du dépôt recherché (polymérisation horizontale pour les greffons polyfonctionnels, recouvrement dense, homogène ou en îlot)[1,106,107]. Toutefois, on trouve dans la littérature plusieurs paramètres facilement modifiables (état de surface, polarité du solvant, etc…) qui influencent fortement les réactions de greffage d'organosilanes.

a- Influence du solvant

La majorité des études sont réalisées en milieu organique, afin d'éviter les difficultés du greffage en milieu aqueux, que nous détaillerons plus loin. Ces milieux permettent de contrôler de manière précise l'étape d'hydrolyse du silane et d'éviter sa polycondensation avant le greffage. Ainsi, le contrôle de la nature des espèces greffées, ainsi que celui de la couche de silane en surface de la silice, sont facilités.

La nature du solvant joue un rôle crucial durant la silanisation sur le rendement et le nombre de liaisons siloxanes formées[107]. Sa constante diélectrique et son encombrement stérique influencent les réactions d'hydrolyse-condensation de l'organosilane et la solubilité des espèces hydrolysées. Lorsque la constante diélectrique diminue, la solubilité des espèces hydrolysées diminue. Behringer *et coll.*[107] ont montré que l'utilisation de solvants apolaires (isooctane) conduit à un fort taux de recouvrement de la surface, mais par des espèces faiblement condensées (T^1), alors qu'en augmentant la polarité du solvant (toluène ou CCl_4) le taux de recouvrement diminue jusqu'à une inhibition complète du greffage (triglyme, diéthyléther, acétone).

En milieu purement organique, le toluène qui est communément utilisé, n'est donc pas le solvant le plus favorable puisque les rendements sont meilleurs avec l'isooctane ou le pentane. Ces deux solvants sont indicatifs de l'influence de la viscosité du solvant sur le nombre de liaisons siloxanes formées. Le moins visqueux permet une meilleure mobilité du silane lié sur la surface, ce qui facilite la formation de liaisons siloxanes supplémentaires. Enfin, l'encombrement stérique du solvant retarde la diffusion des espèces hydrolysées[108], ce qui explique qu'en absence de solvant (*ie* : le silane fait office de solvant), le recouvrement soit maximum[107].

La présence d'eau, à l'état de traces ou en plus grande proportion, reste un paramètre critique dans l'efficacité du greffage. Pourtant, le rôle du solvant lors des réactions de greffage ne se limite pas

seulement à son taux d'eau, mais aussi à sa capacité de solubiliser les molécules d'eau. En effet, si la quantité d'eau n'est pas suffisante pour hydrolyser toutes les molécules de silane directement, elle peut néanmoins, une fois régénérée après la condensation par oxolation, compléter la réaction, en réagissant plusieurs fois, si sa mobilité est favorisée par une bonne solubilisation des molécules dans le solvant[83].

Jusqu'à une période récente, les études réalisées en milieu purement aqueux sont restées limitées, probablement en raison de l'insolubilité des silanes (à l'exception des aminoalkylsilanes) qui implique des problèmes d'interface silane/eau. C'est pourquoi dans la majorité des cas, afin de s'affranchir de ce problème, un co-solvant polaire, de type acétone ou éthanol, est ajouté. La proportion éthanol/eau choisie peut varier de 95/5 à 50/50[73,87,88,108-110]. De plus, l'addition d'un co-solvant est mise en avant comme permettant d'améliorer le contrôle et la reproductibilité de la structure de la couche de silane : néanmoins, de par la difficulté de caractériser le greffage, peu d'études valident ou infirment la structure adsorbée et/ou greffée de cette couche[100,105].

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent (Figure 9), en présence d'eau, il y a compétition entre l'homo-condensation du silane et les réactions de greffage en surface de la silice. La difficulté réside alors dans le contrôle du degré de polycondensation du silane (fortement dépendant du pH), qui influence son adsorption sur la silice[59]. C'est pourquoi, très peu de publications traitent des conditions optimales du greffage des silanes en phase aqueuse. La plupart évoquent seulement les conditions optimales d'hydrolyse ou de condensation du silane (conditions de pH acide ou basique) en systèmes mixtes éthanol / eau[59,109].

Malgré la complexité des réactions mises en jeu, le premier article[49] qui évoque les conditions optimales de greffage en phase aqueuse utilise une variation du pH. L'hydrolyse du vinyltriéthoxysilane est réalisée, dans un premier temps, en milieu acide (pH = 2,5) ; puis le pH est remonté vers une zone favorisant la condensation sur la silice (pH = 10,5). Le taux de greffage est multiplié par trois par rapport à un mode de greffage réalisé à pH constant (pH = 5). Cet article confirme qu'il est possible de maîtriser la fonctionnalisation d'un support minéral par un silane en milieu aqueux, en optimisant les conditions opératoires afin de limiter l'homo-condensation du silane.

Bien que le problème de la distinction par des méthodes analytiques entre la polycondensation du silane et le greffage en surface de la silice ne soit pas résolu, on constate une augmentation des études réalisées en milieu purement aqueux[111,112]. Ce nouvel intérêt provient très certainement de la pression du milieu industriel soumis à des normes de plus en plus strictes sur le retraitement des solvants. L'eau est un solvant à la fois économique et écologique, ce qui incite de plus en plus les industriels à se tourner vers des synthèses en milieu "tout aqueux".

Une réaction parasite, souvent évoquée en présence d'alcool, est le greffage de fonctions alcoxy sur la surface. La réaction d'estérification entre un silanol de surface de la silice et un alcool est un équilibre. La première étape est la physisorption de l'alcool sur la surface par liaison hydrogène, suivie d'une réaction de condensation :

$$\equiv Si\text{-}OH + ROH \longleftrightarrow \equiv Si\text{-}OR + H_2O$$

L'élimination de l'eau produite au cours de la réaction déplace l'équilibre. De plus, l'estérification est une réaction endothermique qui est donc favorisée avec l'augmentation de température. Par ailleurs, elle peut être catalysée par les amines ou les acides. En évitant ces conditions, la présence de groupements éthoxy provenant du solvant sur des silices fonctionnalisées peut donc être évitée. De plus, un simple chauffage sous vide élimine les molécules d'alcool physisorbées[113,114].

b- Fonctionnalité et nature des substituants organiques du silane

La densité de greffage (*ie* : taux de greffons par unité de surface ou de masse de silice, molécules/nm² ou molécules/g) est fonction de la réactivité des silanes. Le mécanisme « classique » de greffage implique que l'organosilane soit sous sa forme hydrolysée avant de pouvoir se condenser sur la surface des particules. La nature et le nombre de groupements R et R' des organosilanes ($R_nSi(OR')_{4-n}$), ont une influence capitale sur les cinétiques d'hydrolyse-condensation. La fonctionnalité du silane choisi oriente dans un premier temps la morphologie du dépôt par le nombre de points d'ancrage entre la molécule et la particule. En effet, avec des silanes monofonctionnels (R_3SiOR'), on obtient une couche monomoléculaire sur le solide ; avec des silanes multifonctionnels, la diversité des modes d'ancrage du silane induit une structure finale du recouvrement plus complexe[115]. De plus, selon Derouet *et coll.*[36], lorsque le nombre de groupements hydrolysables augmente, l'encombrement stérique diminue et la possibilité de liaisons entre greffons adjacents, conduit à un recouvrement plus dense ou multicouches.

L'influence du groupement R sur les cinétiques de condensation est liée à ses propriétés stériques et électroniques[36,64-67,70]. L'encombrement stérique du substituant organique gêne en particulier l'approche des fonctions silanols sur la surface, lors de la condensation, ce qui implique très souvent que les silanes n'occupent pas la totalité des sites silanols disponibles.

Un autre paramètre important est la structure électronique du groupement R. La présence d'un ou plusieurs hétéroatomes ainsi que les liaisons multiples (fonctions allyle ou vinyle) modifient fortement la polarité de la chaîne et par conséquent sa réactivité. Certaines fonctions, telles que les groupements amino, thiol ou acide malonique, sont susceptibles d'interagir avec la surface de la silice ou avec d'autres parties de l'organosilane[1,116,117] et/ou de catalyser les réactions d'hydrolyse-condensation[118,119]. Ainsi, la comparaison des cinétiques de condensation de différents alcoxysilanes[120] (Figure 13) a montré que la présence de terminaisons de type amino ou cyano accélèrent les réactions de condensation.

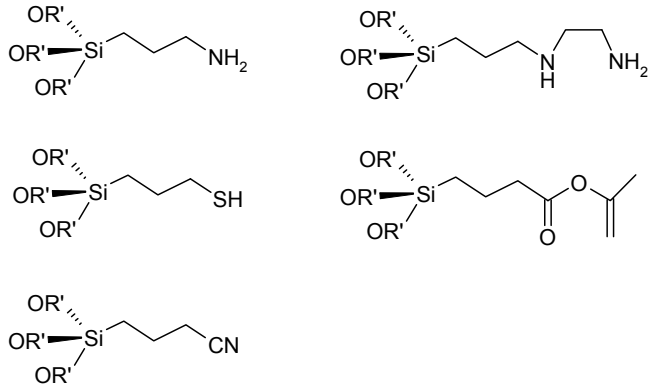


Figure 13 : Exemple de différents organoalcoxysilanes

En effet, il est reconnu que la fonction amine a un effet catalytique sur le greffage du silane[121,122]. De fortes liaisons hydrogène seraient établies entre amines et silanols de surface. Compte tenu de son caractère basique (pKa=10,8 pour une amine primaire), l'amine est aisément protonée par les groupements hydroxyles de la silice catalysant ainsi la formation de liaisons siloxanes[1].

c- Concentration et solubilité de l'organosilane en solution

La formation des couches dépend aussi de la concentration du silane en solution. Augmenter la concentration de silane en solution permet d'augmenter le taux de recouvrement de surface[111]. Toutefois, il n'est pas nécessaire d'être en large excès pour atteindre le recouvrement maximum[123], comme cela peut être suggéré dans la littérature[57,124]. En effet, il existe une concentration optimale qui correspond à l'encombrement stérique maximum de la surface, au-delà de laquelle le taux de couverture ne varie plus[52,111]. La concentration optimale en solution est variable selon la nature chimique et la fonctionnalité du silane[65,125] et peut se calculer en tenant compte uniquement de l'encombrement stérique du greffon[111] (ex : aminopropyltriéthoxysilane ≈ 50Å² [52], $MeSi(OMe)_3$ ≈ 25-50Å² [111], Me_3Si ~ 40-45Å² [11,16]) et de la surface spécifique des particules de silice.

L'augmentation de la concentration en solution influence non seulement la densité du silane à la surface, mais aussi l'état de condensation et la répartition des greffons. En effet, l'augmentation de la densité du silane conduit à une diminution de la distance entre deux silanes adjacents. Dans le cas de silanes multifonctionnels, cela augmente la probabilité d'une condensation entre voisins et favorise ainsi l'apparition d'espèces plus condensées en surface[36].

Par ailleurs, la conformation des molécules à la surface de la silice change avec la densité de surface. A faible concentration, les molécules ont tendance à couvrir une large surface ; elles adoptent alors plutôt une configuration repliée. A forte concentration, elles ont tendance à se regrouper en

paquets avec les chaînes carbonées orientées vers l'extérieur. Lorsque la concentration est inférieure « à la monocouche », les molécules se regroupent en îlots plutôt que de façon statistique et isolée[88].

La plupart des alcoxysilanes commerciaux ont une solubilité très faible dans l'eau. Cependant, leur hydrolyse permet de l'améliorer. Les organosilanes possédant des chaînes alkyles supérieures à 6 carbones, demeurent néanmoins insolubles même après hydrolyse[54]. La dispersion dans l'eau de ces organosilanes conduit ainsi à une émulsion. L'hydrolyse des fonctions alcoxy est alors fortement dépendante de la taille de cette émulsion. Plus l'émulsion sera fine, plus la surface de contact silane - eau sera importante et plus la vitesse d'hydrolyse sera grande. Il faut également noter que la formation d'une émulsion favorise les réactions de polycondensation du silane à la périphérie de l'émulsion.

d- Influence du catalyseur

La nature et la concentration du catalyseur sont aussi des paramètres importants. L'ajout d'un acide ou d'une base au mélange réactionnel permet, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, d'accélérer les réactions d'hydrolyse et de condensation[55,58] et ainsi de catalyser la fonctionnalisation de surface. Par ailleurs, la catalyse peut se faire de façon intramoléculaire par l'intermédiaire d'une fonction présente sur l'organosilane lui-même (ex : acide malonique) qui catalyse les réactions de condensation, ce qui réduit la formation d'espèces polycondensées autour des particules[118].

Plus récemment, Kwon *et coll.*[108] ont montré que la condensation est minimale au PIE des particules. Afin de favoriser l'interaction particules-organosilanes, il faut donc maintenir le pH du milieu réactionnel éloigné du PIE des particules **modifiées**. Par exemple, la modification de particules par l'APTES (aminopropyltriéthoxysilane) et le VTMS (vinyltriméthoxysilane) doivent se faire respectivement en milieu acide et basique[108].

Il faut aussi préciser que le pH n'est pas le seul paramètre influençant les réactions d'hydrolyse et de condensation. D'autres catalyseurs sont également connus pour accélérer les réactions de polymérisation. Notamment, la présence de **nucléophiles** (ions fluorures F^- ou amines) permet d'accroître la réactivité chimique des alcoxydes de silicium par activation nucléophile. En effet, il est reconnu que la fonction amine possède une certaine affinité pour la surface de la silice et catalyse à la fois les réactions d'hydrolyse et de condensation[10,121]. Ainsi, les organosilanes aminés, très fréquemment utilisés, possèdent un effet catalytique intra et/ou intermoléculaire[83]. Sinon, l'amine (ex : ammoniac ou triéthylamine) peut être ajoutée au milieu réactionnel. Les amines portant un proton échangeable présentent un caractère catalytique plus marqué que celles qui n'en ont pas. Deux mécanismes catalytiques sont proposés[121].

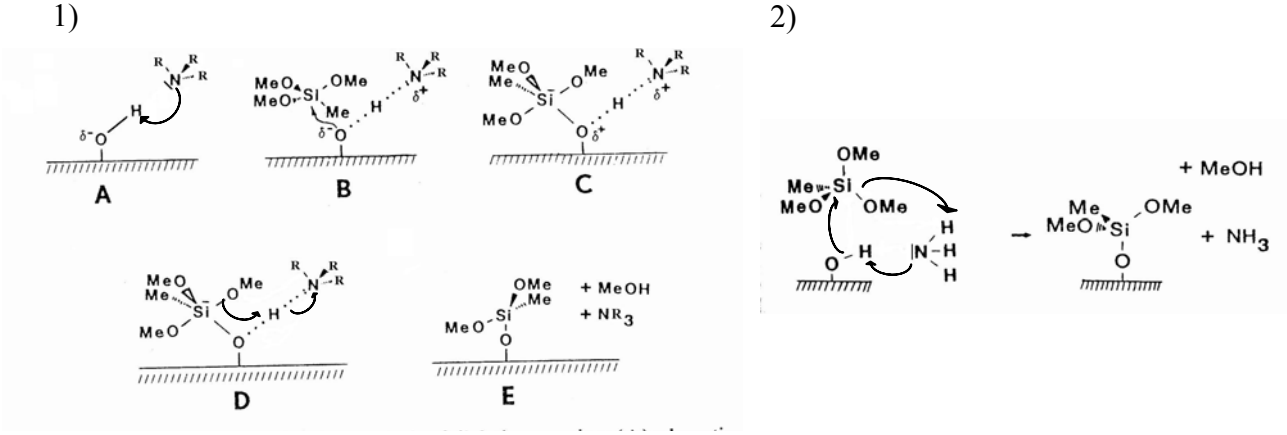


Figure 14 : Mécanisme général de silylation catalysé par une amine 1) qui ne porte pas de proton labile 2) qui porte un proton labile[121]

Le premier (Figure 14-1) implique un intermédiaire pentacoordiné (C) résultant de l'attaque nucléophile de SiO(δ^-) sur le silicium du silane (B), suivi de la protonation du groupe partant alcoxy *via* l'assistance électrophile de l'ammoniac (D). La génération d'une molécule d'alcool et la restitution du catalyseur conduisent à la silylation de la surface (E). Le second (Figure 14-2) implique un état de transition cyclique à six centres de faible énergie. Les amines qui ne possèdent pas de proton échangeable ne peuvent pas catalyser la réaction selon le 2ème mécanisme. Celles qui en ont un peuvent faire les deux[121]. On notera que ce sont deux mécanismes d'alcoxolation.

e- <u>Post-traitement – séchage</u>

Le mécanisme présenté à la Figure 9 montre que la création de liaisons covalentes silane / silice n'est pas un processus immédiat[105]. Ainsi, certains auteurs pensent qu'effectuer une dernière étape de chauffage des poudres ou des suspensions à des températures comprises entre 80°C et 200°C, favorise les réactions de condensation[88,102,115,126]. Ce traitement thermique permet ainsi d'augmenter le degré de condensation de la couche entre molécules de silanes adjacentes et d'obtenir un recouvrement lié chimiquement à la surface et non pas simplement adsorbé[52].

f- <u>Temps de réaction et influence de la température</u>

Le temps de réaction est un paramètre fortement dépendant de la nature et de la réactivité du silane choisi[127], les cinétiques d'hydrolyse et de condensation étant extrêmement variables : de l'ordre de la minute ou l'heure pour l'APTES (aminopropyltriéthoxysilane)[83] et pouvant aller de 12 heures à 3 jours pour le VTES (vinyltriéthoxysilane) [107].

Toutefois, pour un même type de greffage et de silane, le temps de réaction peut aussi varier de quelques minutes à plusieurs heures[128]. En effet, la réactivité du silane dépend alors de nombreux autres paramètres tels que l'hydratation de la surface[127] en milieu organique, ou la température du milieu qui favorise à la fois les réactions d'hydrolyse et de condensation[129].

Une augmentation du temps de réaction favorise la qualité de la couche formée en améliorant son taux de condensation[107]. Pourtant, il a été montré qu'un temps de reflux prolongé peut inverser la réaction de condensation et diminuer le taux de greffage[130]. Les conditions expérimentales doivent donc être optimisées par un choix judicieux des paramètres temps-température.

g- Pré-hydrolyse

La plupart des études sont réalisées en une étape et à pH constant. Pourtant, dans le cas de silanes peu réactifs par exemple, une préhydrolyse permet d'une part, de diminuer le temps de réaction en se plaçant dans les conditions optimale d'hydrolyse[49], et d'autre part de contrôler le taux et le type d'espèces greffées (petits ou gros oligomères) selon la durée de la préhydrolyse[111]. Après cette étape de préhydrolyse, la condensation peut être poursuivie à pH constant[111] ou en effectuant un saut de pH pour atteindre une zone favorisant la condensation du silane sur la silice[49]. Cette méthode permet de limiter la formation de polysiloxanes et de multiplier le taux de greffage par rapport à un mode de greffage réalisé à pH constant.

Une autre stratégie réalisée avec succès, est basée sur la physisorption des molécules de silanes sur la surface anhydre de silice, suivie de l'addition d'une quantité contrôlée d'eau acide. Le but d'une telle procédure n'est pas seulement de contrôler l'organisation moléculaire, mais aussi de contrôler à la fois les réactions de l'organosilane avec les silanols de surface et la polymérisation horizontale entre les silanols latéraux des silanes[123].

h- Hydratation du substrat / Prétraitement de la silice

Un facteur critique lors du greffage est le type de support utilisé[51]. Les groupes hydroxyles présents à la surface de la silice (nombre, type, etc...) ont une influence prépondérante sur les propriétés de surface du substrat puisqu'ils représentent les sites potentiels de greffage. La nature et l'hydratation de la surface de silice avant le dépôt influencent alors l'efficacité du greffage.

La modification d'une surface hydratée conduit à un recouvrement plus important qu'en milieu purement anhydre[131]. En effet, les traitements de déshydratation de la silice conduisent à une re-condensation des silanols en ponts siloxanes ce qui conduit à une diminution du nombre de sites d'ancrage pour l'agent de couplage et donc à une diminution du taux de recouvrement[130]. Pourtant, même sur une silice traitée sous vide à 500°C, il reste des silanols libres et géminés réactifs vis-à-vis des organosilanes[21]. Par ailleurs, au-delà de 600°C, les ponts siloxanes formés sont très réactifs ce qui explique la possibilité de réaliser un greffage même en absence totale d'eau[97,106].

Afin de générer un maximum de silanols, la silice peut subir un prétraitement avant la silylation (30 minutes au reflux dans l'eau[130]). Les ponts siloxanes les plus tendus, donc réactifs, sont hydrolysés et augmentent la concentration de SiOH réactifs[130]. La présence d'eau d'hydratation permet aussi de favoriser la condensation entre silanes voisins[52,130], ce qui contribue à augmenter la stabilité de la couche greffée, sans pour autant conduire à la formation de multicouches[52] comme cela a été avancé par Silberzan[132].

i- Conclusion

De très nombreux paramètres (nature de la surface, contrôle de l'eau dans la solution, température, temps de réaction, concentration et nature de l'organosilane dans la solution…) interviennent sur l'efficacité du greffage. De plus, ils sont dépendants de la nature chimique et de la structure du silane considéré. Il est donc difficile de déduire, à partir des données bibliographiques, un protocole universel de greffage. La Figure 15 résume les différents paramètres dont il faut tenir compte lors de la fonctionnalisation d'une surface de silice.

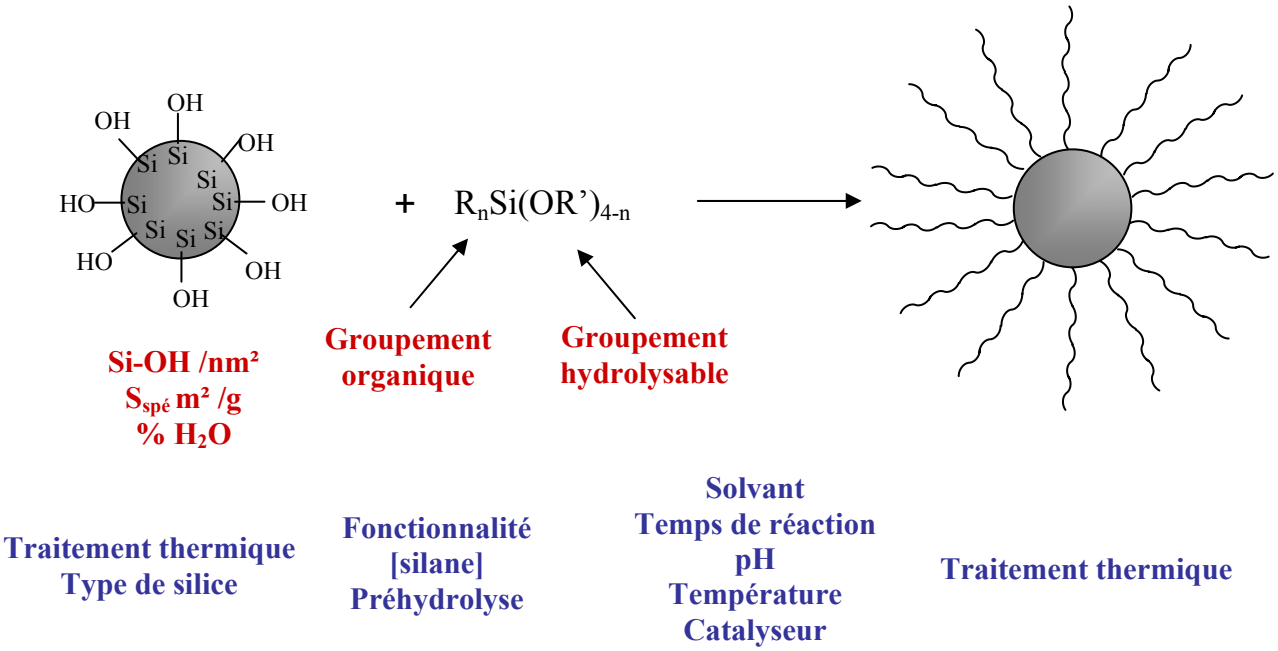


Figure 15 : Paramètres pertinents lors de la fonctionnalisation de particules de silice par un organoalcoxysilane

Le **type de silice** utilisée est caractérisé par sa surface spécifique et son taux de silanols de surface qui déterminent le nombre de sites potentiels de greffage ; son taux d'hydratation influence la nature des silanols et donc leur réactivité, et peut influencer les cinétiques d'hydrolyse-condensation de l'agent de couplage lorsque la réaction a lieu en milieu organique.

Le choix de l'**organosilane** conditionne, par sa fonctionnalité, la nature de ses différents groupements organiques ainsi que sa concentration dans le milieu, les cinétiques d'hydrolyse-condensation et l'homogénéité du milieu.

Par ailleurs, le choix du **solvant** (organique ou mixte), la **température** de réaction, le type de **catalyse** (acide, basique ou assistance nucléophile) permettent aussi de contrôler l'hydrolyse-condensation de l'organosilane et par conséquent la structure de la couche formée.

Le contrôle du greffage d'alcoxysilanes sur la silice nécessite donc d'optimiser ces différents paramètres afin de maîtriser au mieux les réactions de greffage.

3- Techniques de caractérisation du recouvrement de surface

Le recouvrement de surface peut être caractérisé de façon quantitative, mais aussi structurale (taux de condensation et répartition spatiale des greffons). Pour cela, il existe une large variété de techniques chimiques, spectroscopiques et physiques.

Le premier paramètre qui peut caractériser le recouvrement de surface est la **densité de chaînes greffées** par unité de masse ou unité de surface du solide. La mesure de cette densité est beaucoup plus complexe qu'il n'y paraît. En effet, les techniques classiques de dosage de la fraction organique (analyse thermogravimétrique ou analyse élémentaire)[14,106,118] ne suffisent pas pour obtenir une mesure précise. Il faut, en effet, s'assurer (par une technique spectroscopique par exemple) de l'élimination de tout solvant physisorbé, tout agent de silanisation non attaché à la surface, mais aussi de l'absence de groupements alcoxy résiduels sur les chaînes greffées ou sur la surface. De plus, l'analyse thermogravimétrique nécessite une précaution supplémentaire lors de l'interprétation liée à la déshydroxylation des silanols formés après l'élimination des chaînes organiques. Enfin, le détail des calculs de densité de greffons est rarement donné dans les articles et les comparaisons sont difficiles.

En plus des difficultés de dosage décrites ci-dessus, cette mesure ne donne pas d'indication sur les recouvrements de surface obtenus. S'il s'agit d'un agent de silanisation avec une seule fonction hydrolysable, les études de Kirkland *et coll.*[133,134] ont montré que l'utilisation de groupements organiques stériquement encombrés permet d'augmenter le recouvrement de surface malgré une densité de greffons plus faible. Pour des agents de silanisation avec plusieurs fonctions hydrolysables, le recouvrement de surface dépend de la nature de la polymérisation (horizontale ou verticale) de la couche. Une polymérisation verticale conduit à une densité de greffons très élevée qui peut donner un recouvrement de surface très hétérogène pouvant laisser une grande accessibilité vis-à-vis de la surface de silice.

Hormis l'aspect quantitatif, même si les techniques chimiques ne fournissent pas d'indications directes sur la nature de l'interface silane-silice, la **résistance chimique de la liaison formée** peut être évaluée par immersion de la silice modifiée dans différents solvants organiques, acide, base ou eau à haute température pendant plusieurs heures. La présence des greffons sur le solide ou son relargage dans le surnageant est ensuite détecté et/ou dosé par différentes techniques spectroscopiques telles que l'UV[126], l'IR[15] ou la RMN[135].

La description structurale de la couche greffée se fait généralement en utilisant les spectroscopies RMN du solide du silicium-29 et l'Infrarouge.

La **RMN du solide ^{29}Si** est très largement utilisée afin de prouver qu'il y a eu greffage[11,27,36,98,136]. Cette technique permet facilement de mettre en évidence la présence de l'organosilane (greffé ou adsorbé) sur la surface de la silice *via* la séquence de polarisation croisée (décrite dans le chapitre III §I-1-ii). De plus, selon le mécanisme de silylation dit "classique" (Figure 9) les sites Q^3 et Q^2 de la silice deviennent respectivement des sites Q^4 et Q^3. La variation des intensités des signaux correspondants en RMN ^{29}Si MAS peut alors permettre de mettre en évidence la liaison covalente[11,27]. En revanche, lorsque la réaction se fait selon le mécanisme d'ouverture de ponts siloxanes (Figure 12), notamment en milieu totalement anhydre, le rapport d'intensité Q^3/Q^4 ne varie pas[43,55,98]. C'est donc une technique bien adaptée pour déterminer la structure des espèces présentes à la surface. Cependant, le greffage est difficile à quantifier, hormis sur des silices à hautes surfaces spécifiques ou de types mésoporeuses qui présentent de forts taux de greffage, ce qui permet d'augmenter considérablement le rapport signal/bruit. La RMN solide 2D ^{29}Si-^{1}H peut aussi fournir des informations sur la distribution et les connectivités des différentes espèces par la présence de taches de corrélation entre les protons des groupements R de l'agent de couplage et les unités Q de la silice[137].

D'autre part, Daniels *et coll*. ont suivi, par RMN ^{29}Si en solution, la réaction du GPS (glycidoxypropyltiméthoxysilane) sur silice ; la perte de signal observée est directement attribuée à l'interaction du silane avec les particules[88].

Le silicium-29 est le noyau le plus caractéristique de la surface ; quant à la RMN du carbone-13, elle est utilisée exclusivement afin de s'assurer de l'élimination de tout solvant physisorbé ou de l'absence de groupements alcoxy résiduels sur les chaînes greffées ou sur la surface. Pourtant Bourgeat-Lami[136] affirme mettre en évidence la nature covalente du lien entre le MPS (triméthoxysilylpropylméthacrylate) et la surface de silice par le décalage de 4 ppm du signal du carbone-α du silane greffé par rapport au silane libre. Cependant, elle ne fait pas de comparaison avec les déplacements chimiques des espèces homo-condensées.

La seconde technique la plus utilisée pour caractériser la structure du recouvrement est **l'infrarouge**. La plupart des auteurs s'appuient uniquement sur la diminution de la bande caractéristique des silanols libres (3740 cm^{-1}) pour affirmer qu'il y a formation d'un lien covalent[11,73,118,138]. Pourtant, la diminution de cette bande peut aussi bien être due au greffage qu'à l'adsorption du silane[88]. Le signal des silanols liés (3550-3670 cm^{-1}) diminue aussi, accompagné d'une augmentation des bandes caractéristiques du silane[11,52,138]. Le rapport d'intensité de ces dernières avec celle des ponts siloxanes peut être utilisé pour quantifier la concentration en silane sur la surface[10].

De même que la RMN, la spectroscopie infrarouge ne permet d'être quantitatif que pour des taux de greffage relativement importants.

La **Microscopie à Force Atomique** (AFM) est utilisée afin de cartographier l'arrangement spatial des groupes fonctionnels sur une surface. Son utilisation sur des silices fonctionnalisées est encore marginale, car c'est une technique généralement appliquée sur des surfaces planes. La limitation majeure pour l'utilisation de cette technique réside surtout sur sa résolution, de l'ordre de 20 nm, qui limite son usage à la détection de molécules du type ADN, protéines ou qui possèdent des chaînes carbonées longues (n>22)[139-141].

Directement en relation avec les problèmes pratiques rencontrés dans le domaine de la **chromatographie**, deux types de tests permettant de caractériser le recouvrement de surface des phases stationnaires ont été développés. Le premier type de test utilise la séparation de composés basiques pouvant développer des interactions particulières avec les silanols de surface. Les temps de rétention de ces composés sont anormalement élevés et les pics déformés à cause de la rétention spécifique sur les silanols résiduels. Les tests classiques de séparation utilisent essentiellement des amines ou des acides aminés[133,134,142-148]. Le deuxième type de test concerne la stabilité des colonnes en milieu basique : la présence d'un bon recouvrement de surface empêche la dégradation de la surface silicique des phases stationnaires. C'est ainsi que la qualité d'un recouvrement de surface est souvent revendiquée dans les brevets.

D'autres méthodes physiques sont développées pour caractériser la nature du recouvrement de la surface. Jaroniec *et coll*. ont réalisé la comparaison de nombreuses phases stationnaires inverses par adsorption d'azote[149-153]. L'analyse de la forme de **l'isotherme d'adsorption d'azote** à basse pression fournit des renseignements sur la nature et la force des sites de surface interagissant avec l'azote. Grâce à la résolution numérique de l'équation décrivant ces phénomènes d'adsorption[154], il est possible d'extraire un profil des énergies d'adsorption sur la surface. La comparaison des profils permet alors de distinguer les différents types de recouvrement de surface[123]. De plus, cette même équation permet de

déterminer la constante C_{BET}. Celle-ci, liée à l'énergie d'adsorption de la première couche de gaz, peut être considérée comme un indicateur de polarité de surface pour les molécules polarisables adsorbées telles que l'azote. Le paramètre C_{BET} peut quantifier l'interaction adsorbant-surface et être corrélé à l'hydrophobicité de la surface. Dans le cas d'un greffage de chaînes hydrophobes, plus la valeur du paramètre C_{BET} est faible, plus le recouvrement est important. Pour une silice "nue", C_{BET} est de l'ordre de 80-100 et diminue vers 20 pour des surfaces hydrophobes[106,123,155].

De même, il est possible d'étudier le comportement du matériau vis-à-vis de l'eau par les isothermes d'adsorption[156] à température ambiante. Comme avec l'azote, la forme de l'isotherme donne des renseignements sur la nature des interactions entre le matériau et l'adsorbant, permettant ainsi de caractériser la nature de la surface et son recouvrement[106,157]. D'autre part, la **mesure de l'angle de contact** entre le matériau et l'eau est couramment utilisée pour des surfaces planes. Elle devient plus délicate dans le cas de poudres où la rugosité de la surface peut devenir une source importante d'incertitude. Cependant, certains auteurs ont obtenu des résultats de mesures d'angles de contact cohérents avec les expériences d'adsorption d'eau réalisées sur les mêmes matériaux[156]. Enfin, pour des matériaux poreux fortement greffés, l'angle de contact est supérieur à 90° et il faut exercer une pression extérieure pour faire pénétrer l'eau à l'intérieur de la porosité. La mesure de cette pression permet, elle aussi, de caractériser la nature du recouvrement de surface et l'hydrophobie de la surface modifiée[156,158].

Enfin, le test du "methanol number" permet d'estimer très simplement le caractère hydrophobe de la silice. Celui-ci sera présenté dans le chapitre III (§ I-6)[159].

IV Applications des silices greffées

Jusqu'à récemment, les silices modifiées étaient principalement utilisées comme phases stationnaires en **chromatographie**[51,96] gazeuse et liquide pour la séparation de produits organiques. Les silices fonctionnalisées ont ensuite été développées pour des applications plus écologiques, telles que la **séparation sélective** d'ions ou de métaux à l'état de traces dans les eaux naturelles[51,52,96,131,160,161].

Un domaine d'application évident des silices modifiées est la catalyse[51,96]. 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[27,73,131,162], phosphine difonctionnelle[135,163] …) pour modifier la silice permet de catalyser de nombreuses réactions organiques[161] telle que l'addition énantiosélective du diéthylzinc sur la benzaldéhyde[164,165]. Les

complexes de métaux (Pt, Pd, Rh, Hg, Ni, …) catalysent, par exemple, l'hydrogénation d'oléfines ; les silices sulfonées catalysent l'estérification du glycérol[131].

Un autre domaine d'application très développé est le renforcement de polymères. Dans ce cas, le greffage d'agents de couplage modifie de façon radicale les propriétés de surface des particules et par conséquent les interactions avec l'élastomère et les propriétés mécaniques du vulcanisat[36,136,166,167].

Plus récemment, les silices fonctionnalisées ont trouvées leur place dans le domaine de la biologie. Des particules modifiées par des fonctions amines ont ensuite été utilisées pour immobiliser des protéines[168] dans l'objectif de réaliser des bioréacteurs[14].

Conclusion

Ce chapitre s'est attaché à présenter l'état de l'art sur la fonctionnalisation des silices par les organosilanes. La littérature sur ce sujet est abondante et progresse rapidement depuis les quinze dernières années. Certains aspects moins généraux et en rapport plus direct avec les objectifs de ce travail seront abordés dans les chapitres suivants.

Bibliographie

1. E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vranken, *Characterization and chemical modification of the silica surface,* in *Studies in Surface Science and Catalysis*, ed Amsterdam, **1995**, 79-91.
2. R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979.**
3. A.P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H.V. Damme, *Advances in Colloid and Interface Science*, **1990**, 33, 91-330, Hydroxyls of silica powders.
4. K.D. Unger, *Journal of Chromatography Library*, **1979**, 16, Porous silica.
5. J.L. Vignes, G. André, F. Kapala, *Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*, Union des Physiciens SFC, Cachan, **1997-1998,** 134.
6. C.P. Tripp, M.L. Hair, *Langmuir*, **1992**, 8, 1120-1126, An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica.
7. L.T. Zhuravlev, *Colloïds and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**, 173, 1-38, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model.
8. B.A. Morrow, M.A. Farlen, *J. Non-Cryst. Solids*, **1990**, 120, 61-71, Chemical reactions at silica surfaces.

9. R.H. Glaser, G.L. Wilkes, *J. Non-Cryst. Solids*, **1989**, 113, 73-87, Solid-state ^{29}Si NMR of TEOS-based multifunctionnal sol-gel materials.

10. J.P. Blitz, R.S.S. Murthy, D.E. Leyden, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 7141-7145, Ammonia-catalyzed silylation reactions of Cab-O-Sil with methoxymethylsilanes.

11. X.S. Zhao, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 1556 - 1561, Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study.

12. Thèse de J.P. Blitz, Université de Colorado State, **1987**, DRIFT spectroscopy of organosilane-modified silica surface (FTIR).

13. J. Gonzalez-Benito, J.C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, J. Baselga, *J. Applied Polymer Sci.*, **1996**, 62, 375-384, Surface characterization of silanized glass fibers by labeling with environmental sensitive fluorophores.

14. M.A. Ramos, M.H. Gil, E. Schacht, G. Matthys, W. Mondelaers, M.M. Figueiredo, *Powder Technol.*, **1998**, 99, 79-85, Physical and chemical characterization of some silicas and silica derivatives.

15. D. Xu, L. Sun, H. Li, L. Zhang, G. Guo, X. Zhao, L. Gui, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 300-306, Hydrolysis and silanization of the hydrosilicon surface of freshly prepared porous silicon by an amine catalytic reaction.

16. A.C. Zettlemoyer, H.H. Hsing, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1977**, 58, 263-274, Water on organosilane-treated silica surfaces.

17. G.E. Maciel, D.W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7606-7607, ^{29}Si CP MAS NMR study of the surface silica gel by CP and MAS.

18. D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 1487-1493, ^{29}Si NMR Study of dehydrated/rehydrated Silica Gel using CP and MAS.

19. D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 5208-5219, Cross Polarization Magic-Angle Spinning silicon-29 NMR study of silica gel using trimethylsilane bonding as a probe of surface geometry and reactivity.

20. D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 5516-5521, Silicon-29 NMR study of hydroxyl sites on dehydrated silica gel surfaces, using silylation as a probe.

21. I.-S. Chuang, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 401-406, Probing hydrogen bonding and the local environment of silanols on silica surfaces via nuclear spin cross polarization dynamics.

22. Thèse de S. Migliorini, Université de Montpellier II, **2000**, Agent de couplage et surfaces modèles de silice. Suivi en infrarouge ATR du greffage d'organosilanes sur oxyde de silicium.

23. Thèse de N. Garin, Université de Louis Pasteur-Strasbourg I, **1999**, Caractérisation par RMN de l'interaction matrice-élastomère-particules de silice en présence d'agent de couplage.

24. S. Léonardelli, L. Facchini, C. Fretigny, P. Tougne, A.P. Legrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6412-6418, Silicon-29 NMR Study of Silica.

25. P. Van der Voort, E.F. Vansant, *Polish J. Chem.*, **1997**, 71, 550-567, Modification of the silica surface with aminosilanes.

26. J.B. Peri, A.L. Hensley Jr, *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 2926-2933, The surface structure of silica gel.

27. L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 500-503, Access in Mesoporous Materials : Advantages of a Uniform Pore Structure in the Design of a Heavy Metal Ion Adsorbant for Environmental Remediation.

28. L.H. Lee, *J. Coll. Surf. Sci.*, **1968**, 27, 751-760, Wettability and conformation of reactive polysiloxanes.

29. M.L. Hair, C.P. Tripp, *Fine Particles Sci. Technol.*, **1996**, 12, 209-224, Water, Hydrophobes and Silica Particles.

30. E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken, *Chapter 4 : Quantification of silanol number,* in *Characterization and chemical modification of the silica surface*, ed E.S.B.V., Amsterdam, **1995**, 79-91.

31. B. Humbert, *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**, 191, 29-37, Estimation of hydroxyl density at the surface of pyrogenic silicas by complementary NMR and Raman experiments.

32. J. Gnado, P. Dhamelincourt, C. Pélégris, M. Traisnel, A.L.M. Mayot, *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, 208, 247-258, Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation process.

33. T. Czuryszkiewicz, J. Ahvenlammi, P. Kortesuo, M. Ahola, F. Kleitz, M. Jokinen, M. Linden, J.B. Rosenholm, *J. Non-Cryst. Solids*, **2002**, 306, 1-10, Drug release from biodegradable silica fibers.

34. R. Mueller, H.K. Kammler, K. Wegner, S.E. Pratsinis, *Langmuir*, **2003**, 19, 160-165, OH surface density of SiO_2 and TiO_2 by thermogravimetric analysis.

35. C.G. Armistead, A.J. Tyler, F.H. Hambleton, S.A. Mitchell, J.A. Hockey, *J. Phys. Chem.*, **1969**, 73, 3947-3953, The surface hydroxylation of silica.

36. D. Derouet, S. Forgeard, J.-C. Brosse, J. Emery, J.-Y. Buzare, *J. Polym. Sci. A*, **1998**, 36, 437-453, Application of Solid-State NMR (^{13}C and ^{29}Si CP/MAS NMR) Spectroscopy to the Characterization of Alkenyltrialkoxysilane and Trialkoxysilyl-Terminated Polyisoprene Grafting onto Silica Microparticles.

37. K. Fischer, *Angew. Chem.*, **1935**, 26, 394-396, Neues verfahren zur massanalytischen bestimmung des wassergehaltes von flüssigkeiten und festen körpern.

38. H. Gilman, L.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 2367-2368, The determination of silanols with the Karl Fischer reagent.

39. F.F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 4317-4324, The Polycondensation of Phenylsilanetriol.

40. A. Tuel, H. Hommel, A.P. Legrand, Y. Chevallier, J.C. Morawski, *Colloids and Surfaces*, **1990**, 45, 413-426, Solid State NMR Studies of Precipitated and Pyrogenic Silicas.

41. O. Sneh, S.M. George, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 4639-4647, Thermal stability of hydroxyl groups on a well-defined silica surface.

42. G.W. Sears, *Anal. Chem.*, **1956**, 28, 1981-1983, Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide.

43. G.E. Kellum, J.R. Hahn, *Analytical Chemistry*, **1968**, 40, 952-956, A surface area-hydroxyl correlation employing trimethylsiloxy-treated ammonium silicates.

44. H. Kobayashi, *J. of Colloid and Interface science*, **1993**, 156, 294-298, Surface treatment of fumed silica with oligodimethylsiloxane-α−ω-diol.

45. L.T. Zhuravlev, *Langmuir*, **1987**, 3, 316, Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas.

46. L.T. Zhuravlev, *Colloïds and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1993**, 74, 71-90, Surface characterization of amorphous silica-a review of work from the former USSR.

47. B.A. Morrow, A.J. Mc Farlan, *Langmuir*, **1991**, 7, 1695-1701, Infrared and gravimetric study of an Aerosil and a precipited silica using chemical and H/D exchange probes.

48. A. Van Blaaderen, A. Vrij, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1993**, 156, 1-18, Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres.

49. M. Chaimberg, Y. Cohen, *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, 134, 576-579, Note on the silylation of inorganic oxide supports.

50. N. Tsubokawa, K. Saitoh, Y. Shirai, *Polymer Bulletin*, **1995**, 35, 399-406, Surface grafting of polymers onto ultrafine silica. Cationic polymerization initiated by benzylium perchlorate groups introduced onto ultrafine silica surface.

51. P.M. Price, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 101-110, Modified silicas for clean technology.

52. M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta*, **2003**, 59, 1173-1188, Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium.

53. L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, *Silicon Compounds, Organic,* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed VCH, **1993**, 21-23.

54. E.P. Plueddemann, *Interfaces in polymer matrix composites*, Academic Press, New-York, **1974,**

55. F.D. Osterholtz, E.R. Pohl, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1992**, 6, 127-149, Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofuntional alkoxysilanes : a review.

56. C.J. Brinker, G.W. Scherrer, *Sol-Gel Science " The physics and chemistry of the Sol-Gel Processing"*, Academic Press, San Diego, **1989,**

57. C.R. Kessel, S. Granick, *Langmuir*, **1991**, 7, 532-538, Formation and characterization of a highly ordered and well-anchored alkylsilane monolayer on mica by self-assembly.

58. J.A. Pope, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, 87, 185,

59. M.W. Daniels, J. Sefcik, L.F. Francis, A.V. Mc Cormick, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 219, 351, Reactions of a trifunctional silane coupling agent in the presence of colloidal silica sols in polar media.

60. S.E. Rankin, J. Sefcik, A.V. Mc Cormick, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 3191-3198, Similarities in the hydrolysis pseudoequilibrium behavior of methyl-substituted ethoxysilanes.

61. C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, R.A. Assink, B.D. Kay, C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids.*, **1984**, 63, 45-59, Sol-gel transition in simple silicates. II.

62. C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.X. Schaefer, C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**, 48, 47-64, Sol-gel transition in simple silicates.

63. J.E. Mark, *Heterogen. Chem. Rev.*, **1996**, 3, 307-326, The sol-gel route to inorganic-organic composites.

64. B. Arkles, *Chemtech*, **1977**, 7, 766-768, Tailoring surfaces with silanes.

65. G. Tesoro, Y. Wu, *J. Adhesion Sci. Techn.*, **1991**, 5, 771-784, Silane coupling agents: the role of the organofunctional group.

66. M. Guglielmi, G. Carturan, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 16-30, Precursors for sol-gel preparations.

67. K.C. Chen, T. Tsuchiya, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, 81, 227-237, Sol-gel processing of silica. I. The role of the starting compounds.

68. Y. Sugahara, T. Inoue, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 53-59, ^{29}Si NMR study of co-hydrolysis processes in $Si(OEt)_4$-$RSi(OEt)_3$-EtOH-water-HCl systems (R= Me, Ph) : effect of R groups.

69. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem* . **1988**, 18, 259-341, Sol-gel chemistry of transition metal oxides.

70. H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 63, 1-11, Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes.

71. F. Devreux, J.P. Boilot, F. Chaput, *Phys. Rev. A*, **1990**, 41, 6901-6909, Sol-Gel condensation of rapidly hydrolysed silicon alkoxydes : A joint ^{29}Si NMR and small-angle x-ray scattering study.

72. J.Y. Choi, C.H. Kim, D.K.Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, 81, 1184-1188, Formation and charaterization of monodisperse, spherical organo-silica powders from organo-alkoxysilane-water system.

73. C. Pathmamanoharan, P. Wijkens, D.M. Grove, A.P. Philipse, *Langmuir*, **1996**, 12, 4372-4377, Paramagnetic Silica Particles : Synthesis and Grafting of a silane coupling Agent Containing Nickel Ions onto Colloidal Silica Particles.

74. B.-J. Jeon, H.-J. Hah, S.-M. Koo, *Ceramic Transactions*, **2001**, 112, 35-40, The preparation of surface modified silica particles by two-step process.

75. C.J. Brinker, G.W. Scherrer, *Sol-Gel Science "The physics and chemistry of the Sol-Gel Processing"*, Academic Press, New York, **1990,** 141.

76. C.J. Brinker, G.W. Scherrer, *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**, 70, 30,

77. C.J. Brinker, R.A. Assink, *J. Non-Crist. Solids*, **1989**, 11, 48-54, Spinnability of silica sols. Structural and rheological criteria.

78. K.D. Keefer, *Advances in Chemistry Series*, **1990**, 224, 227-240, Structure and growth of silica condensation polymers.

79. K.D. Keefer, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **1984**, 32, 15-24, The effect of hydrolysis conditions on the structure and growth of silicate polymers.

80. C.R. Silva, C. Airoldi, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 195, 381, Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol–Gel Process.

81. J. Blanchard, M. In, B. Schaudel, C. Sanchez, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **1998**, 8, 1115-1127, Hydrolysis and condensation reactions of transition metal alkoxides. Calorimetric study and evaluation of the extent of reaction.

82. C. Sanchez, F. Ribot, *New Journal of Chemistry*, **1994**, 18, 1007-1047, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry.

83. R. Denoyel, J.C. Glez, P. Trens, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002**, 197, 213-223, Grafting γ-aminopropyl triethoxysilane onto silica: consequence on polyacrylic acid adsorption.

84. N. Nishiyama, K. Horie, T. Asakura, *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 129, 113-119, Adsorption Behavior of a Silane Coupling Agent onto a Colloidal Silica Surface Studied by ^{29}Si NMR Spectroscopy.

85. Y. Sugahara, S. Okada, S. Sato, K. Kuroda, C. Kato, *J. Non-Cryst. Solids*, **1994**, 167, 21-28, ^{29}Si NMR study of hydrolysis and initial polycondensation processes of organoalkoxysilanes. II. Methyltriethoxysilane.

86. J.R. Chipperfield, G.E. Gould, *J. S. C. Perkin II*, **1974**, 1324-1330, Nucleophilic cleavage of the silicon-oxygen bond : acid catalysed hydrolysis of tributylphenoxysilanes in aqueous organic solvents.

87. N. Nishiyama, K. Horie, T. Asakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1987**, 34, 1619-1630, Hydrolysis and Condensation Mechanisms of a Silane Coupling Agent Studied by ^{13}C and ^{29}Si NMR.

88. M.W. Daniels, L.F. Francis, *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, 205, 191-200, Silane adsorption behavior, microstructure, and properties of glycidoxypropyltrimethoxysilane-modified colloidal silica coatings.

89. S.E. Rankin, C.W. Macosko, A.V. Mc Cormick, *American Institute of Chemical Engineers*, **1998**, 44, 1141-1156, Sol-gel polycondensation kinetic modeling methylethoxysilanes.

90. F. Brunet, *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, 231, 58-77, Polymerization reactions in methyltriethoxysilane studied through ^{29}Si NMR with polarization transfer.

91. F. Brunet, B. Cabane, M. Dubois, B. Perly, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 945-951, Sol-Gel polymerization studied through ^{29}Si NMR with polarization transfer.

92. P. Lux, F. Brunet, J. Virlet, B. Cabane, *Magn. Reson. Chem.*, **1996**, 34, 173-180, Combined DEPT 1D and INEPT DQF COSY 2D experiment in ^{29}Si NMR spectroscopy of alkylsilane polymers.

93. T.M. Alam, R.A. Assink, S. Prabakar, D.A. Loy, *Magn. Res. Chem.*, **1996**, 34, 603-609, Identification and characterization of the hydrolysis in TMOS and MTMES monomers using ^{29}Si NMR and polarization transfer techniques.

94. Y. Sugahara, S. Okada, K. Kuroda, C. Kato, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 139, 25-34, ^{29}Si NMR study of hydrolysis and initial polycondensation processes of organoalkoxysilanes. I. Dimethyldiethoxysilane.

95. M.I. Tejedor-Tejedor, L. Paredes, M.A. Anderson, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3410-3421, Evaluation of ATR-FTIR Spectroscopy as an "*in situ*" Tool for Following the Hydrolysis and Condensation of Alkoxysilanes under Rich H_2O Conditions.

96. A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1403-1419, Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates - nanoscopic reactors coming of age.

97. J. Blümel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2112-2113, Reactions of ethoxysilanes with silica : a solid state NMR study.

98. P. Sutra, F. Fajula, D. Brunel, P. Lentz, G. Daelen, J.B. Nagy, *Colloids and Surfaces : A*, **1999**, 158, 21-27, ^{29}Si and ^{13}C MAS-NMR characterization of surface modification of micelle-templated silicas during the grafting of organic moieties and end-capping.

99. R. Rosset, *Analysis*, **1987**, 15, 1-21, Chemical nature, structure and dynamics of bonded silica gels: correlation with the liquid chromatography approach.

100. U. Johansson, A. Holmgren, W. Forsling, R.L. Frost, *Clay Minerals*, **1999**, 34, 239-246, Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces.

101. M.J. Azzopardi, H. Arribart, *The Adhesion Society*, **1993**, 310-313, An *in situ* FTIR study of the formation of the organosilane layer at the silica/solution interface.

102. A.P. Philipse, A. Vrij, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1989**, 128, 121-136, Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres.

103. C.H. Lochmüller, A.S. Colborn, M.L. Hunnicutt, J.M. Harris, *Anal. Chem.*, **1983**, 55, 1344-1348, Organization and distribution of molecules chemically bound to silica.

104. C.H. Lochmüller, A.S. Colborn, M.L. Hunnicutt, J.M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4077-4082, Bound pyrene excimer photophysics and the organization and distribution of reaction sites on silica.

105. G.S. Caravajal, D.E. Leyden, G.R. Quinting, G.E. Maciel, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 1776-1786, Structural characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified silicas by silicon-29 and carbon-13 nuclear magnetic resonance.

106. D. Brunel, A. Cauvel, F.D. Renzo, F. Fajula, B. Fubini, B. Onida, E. Garrone, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 807-813, Preferential grafting of alkoxysilane coupling agents on the hydrophobic portion of the surface of micell-templated silica.

107. K.D. Behringer, J. Blümel, *J. Liquid Chromatogr. & Rel. Technol.*, **1996**, 19, 2753-2765, Reactions of ethoxysilanes with silica : a solid state NMR study.

108. H.J. Kwon, S.Y. Park, S.M. Koo, *Ceramic transactions*, **2001**, 41-46, Effect of catalyst and alcohol solvent on the surface modification of silica particles with organosilanes.

109. L. Chu, M.W. Daniels, L.F. Francis, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2577-2582, Use of (glucidoxypropyl)trimethoxysilane as a binder in colloidal silica coatings.

110. N. Nishiyama, T. Asakura, K. Horie, *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, 124, 14-21, Condensation behavior of a silane coupling agent in the presence of colloidal silica studied by ^{29}Si and ^{13}C NMR.

111. M.P.J. Peeters, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2000**, 19, 131-135, An NMR study of MeTMS based coatings filled with colloidal silica.

112. E. Bourgeat-Lami, J.-L. Luna-Xavier, A. Guyot, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **2000**, 628, CC3.5.1-CC3.5.7, Hybrid silica/polymer nanoparticles through emulsion polymerization.

113. G.C. Ossenkamp, T. Kemmitt, J.H. Johnston, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3975-3980, New approaches to surface-alkoxylated silica with increased hydrolytic stability.

114. G.C. Ossenkamp, T. Kemmitt, J.H. Johnston, *Langmuir*, **2002**, 18, 5749-5754, Toward functionalized surfaces through surface esterification of silica.

115. C.P. Tripp, M.L. Hair, *Langmuir*, **1995**, 11, 149-155, Reaction of methylsilanols with hydrated silica surfaces : the hydrolysis of trichloro-, dichloro-, and monochloromethylsilanes and the effects of curing.

116. H. Okabayashi, I. Shimizu, E. Nishio, C.J. O'Connor, *Colloid Polym. Sci.*, **1997**, 275, 744-753, Diffuse reflectance infrared Fourier-transform spectral study of the interaction of 3-aminopropyltriethoxysilane on silica gel. Behavior of amino groups on the surface.

117. J.K. Yee, D.B. Parry, K.D. Caldwell, J.M. Harris, *Langmuir*, **1991**, 7, 307-313, Modification of quartz surfaces via thiol-disulfide interchange.

118. F. Bauer, A. Freyer, H. Ernst, H.-J. Gläsel, R. Mehnert, *Applied Surface Science*, **2001**, 179, 119-122, Application of temperature-programmed oxidation, multinuclear MAS NMR and DRIFT spectroscopy to the surface characterization of modified silica nanoparticles.

119. Thèse de P. Trens, Université de Aix - Marseille I, **1994**, Adsorption comparée de molécules du type organosilane par des surfaces siliceuses.

120. N. Husing, U. Schubert, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1999**, 576, 117-127, Composition-structure relations in organically modified silica gels.

121. J.P. Blitz, R.S. Shreedhara-Murthy, D.E. Leyden, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1988**, 126, 387-392, The role of amine structure on catalytic activity for silylation reactions of Cab-O-Sil.

122. K.S. Smirnov, *Vibrational Spectroscopy*, **1993**, 4, 255-259, Vibrational spectrum of the geminal hydroxyl groups on a silica surface. A molecular dynamics study.

123. T. Martin, A. Galarneau, D. Brunel, V. Izard, V. Hulea, A.C. Blanc, S. Abramson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 135, 4621-4628, Towards total hydrophobisation of MCM-41 type silica surface.

124. W.M. Van Rhijn, D.E. De Vos, B.F. Sels, W.D. Bossaert, P.A. Jacobs, *Chem. Comm.*, **1998**, 317-318, Sulfonic acid functionalised ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions.

125. J.M. Chovelon, L.E. Aarch, M. Charbonnier, M. Romand, *The Adhesion Society*, **1994**, 119-122, An X-ray emission spectrometry study of the adsorption of organosilanes onto stainless steel substrates.

126. T.G. Waddell, D.E. Leyden, M.T. De Bello, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 5303-5307, The nature of organosilane to silica-surface bonding.

127. S.R. Wasserman, Y.-T. Tao, G.M. Whitesides, *Langmuir*, **1989**, 5, 1074-1087, Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates.

128. J. Ruehe, V.J. Novotny, K.K. Kanazawa, T. Clarke, G.B. Street, *Langmuir*, **1993**, 9, 2383-2388, Structure and tribological properties of ultrathin alkylsilane films chemisorbed to solid surfaces.

129. M.W. Colby, A. Osaka, J.D. Mackenzie, *J. Non-Crist. Solids*, **1988**, 99, 129-139, Temperature dependence of the gelation of silicon alkoxides.

130. B. Lindlar, M. Lüchinger, A. Röthlisberger, M. Haouas, G. Pirngruber, A. Kogelbauer, R. Prins, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 528-533, Chemical modification of high-quality large-pore M41S materials.

131. W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. VanRhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Catal.*, **1999**, 182, 156-164, Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthese of monoglycerides.

132. P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserré, J.J. Benattar, *Langmuir*, **1991**, 7, 1647-1651, Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers.

133. J.J. Kirkland, C.H. Dilks, J.E. Henderson, *LC-GC International*, **1993**, 6, 436-440, Technologies for an improved C18 stationary phase in reverse-phase HPLC separations.

134. J.J. Kirkland, J.L. Glachj, R.D. Farlee, *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 2-11, Synthesis and characterization of highly stable bonded phases for high performance liquid chromatography column packings.

135. C. Merckle, J. Blümel, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3617-3623, Bifunctional phosphines immobilized on inorganic oxides.

136. E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1998**, 197, 293-308, Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media.

137. C.A. Fyfe, Y. Zhang, P. Aroca, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3252-3255, An alternative preparation of organofunctionalized silica gels and their characterization by two-dimensional high-resolution solid-state heteronuclear NMR correlation spectroscopy.

138. A.Y. Fadeev, Y.V. Kazakevich, *Langmuir*, **2002**, 18, 2665-2672, Covalently attached monolayers of oligo(dimethylsiloxane)s on silica : a siloxane chemistry approach for surface modification.

139. C.E.H. Berger, K.O. Van der Werf, R.P.H. Kooyman, B.G.d. Grooth, J. Greve, *Langmuir*, **1995**, 11, 4188-4192, Functional group imaging by adhesion AFM applied to lipid monolayers.

140. S. Navarre, F. Choplin, J. Bousbaa, B. Bennetau, L. Nony, J.-P. Aime, *Langmuir*, **2001**, 17, 4844-4850, Structural Characterization of Self-Assembled Monolayers of Organosilanes Chemically Bonded onto Silica Wafers by Dynamical Force Microscopy.

141. H. Takano, J.R. Kenseth, S.-S. Wong, J.C. O'Brien, M.D. Porter, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2845-2890, Chemical and biochemical analysis using Scanning Force Microscopy.

142. H. Engelhardt, P. Orth, *J. Liq. Chrom.*, **1987**, 10, 1999-2022, Alkoxysilanes for the preparation of silica based stationary phases with bonded functional groups.

143. W.A. Aue, H.R. Corazon, *J. Chrom.*, **1969**, 42, 319-335, Preparation and chromatographic uses of surface-bonded silicons.

144. R.W.P. Fairbank, Y. Xiang, M.J. Wirth, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 3879-3885, Use of methylspacers in a mixed horizontally polymerized stationary phase.

145. M.J. Wirth, R.W.P. Fairbank, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, **1996**, 19, 2799-2810, Preparation of mixed C18/C1 horizontally polymerized chromatographic phases.

146. H. Engelhardt, H. Löw, W. Götzinger, *J. Chromatography*, **1991**, 544, 371-379, Chromatographic characterization of silica based reversed phases.

147. T. Welsch, H. Frank, *J. Chromatography*, **1983**, 267, 39-48, Characterization of a new dehydroxylated reversed-phase material.

148. T. Welsch, H. Frank, *J. Chromatography*, **1990**, 506, 97-108, Silanol effects in reversed-phase liquid chromatography.

149. C.P. Jaroniec, M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 5503-5510, Tailoring surface and structural properties of MCM-41 silicas by bonding organosilanes.

150. M. Kruk, M. Jaroniec, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, 44-45, 725-732, characterization of modified mesoporous silicas using argon and nitrogen adsorption.

151. Y. Bereznitski, M. Jaroniec, M. Kruk, *J. of Liquid Chromatography and Related Technologies*, **1996**, 19, 2767-2784, Adsorption characterization of octyl bonded phases for high performance liquid chromatography.

152. Y. Bereznitski, M. Jaroniec, M.E. Gangoda, *J. Chromatographie A*, **1998**, 828, 59-73, Characterization of silica-based octyl phases of different bonding density. Part II. Studies of surface properties and chromatographic selectivity.

153. M. Kruk, M. Jaroniec, R.K. Gilpin, Y.W. Zhou, *Langmuir*, **1997**, 13, 545-550, Nitrogen adsorption studies of coated and chemically modified chromatographic silica gels.

154. M.V. Szombathely, P. Braüner, M. Jaroniec, *Journal of Computational Chemistry*, **1992**, 13, 17-32, The solution of adsoption integral equation by means of the regularization method.

155. B.L. Newalkar, S. Komarneni, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2000**, 18, 191-198, Synthesis and characterization of microporous silica prepared with sodium silicate and organosilane compounds.

156. L.A. Belyakova, A.M. Varvarin, *Colloids and Surfaces A*, **1999**, 154, 285-294, Surfaces properties of silica gels modified with hydrophobic groups.

157. T. Takei, A. Yamazaki, T. Watanabe, M. Chikazawa, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1997**, 188, Water adsoption properties on porous silica glass surface modified by trimethylsilyl groups.

158. C. Poncet-Legrand, B. Bordes, F. Lafuma, *Colloid Polym. Sci.*, **2001**, 279, 114-121, Surface modification of colloidal silica particles.

159. F. Parmentier, J. Persello, Europeen patent n° EP 0 287 418 A1, **1988,** Silice de précipitation hydrophobe, son procédé de précipitation et son application au renforcement des élastomères silicones.

160. J. Kramer, W.L. Driessen, K.R. Koch, J. Reedijk, *Hydrometallurgy*, **2002**, 64, 59-68, Highly selective extraction of platinum group metals with silica-based (poly)amine ion exchangers applied to industrial metal refinery effluents.

161. D. Brunel, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 27, 329-344, Functionalized micell-templated silicas (MTS) and their use as catalyst for fine chemicals.

162. J. Liu, X. Feng, G.E. Fryxell, L.-Q. Wang, A.Y. Kim, M. Gong, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 161-164, Hybrid mesoporous materials with functionalized monolayers.

163. J. Blümel, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5050-5056, Reactions of phosphines with silica : a solid state NMR study.

164. S. Abramson, M. Laspéras, A. Galarneau, D. Desplantier-Giscard, D. Brunel, *Chem. Commun.*, **2000**, 1773-1774, Best design of heterogenized beta-aminoalcohols for improvement of enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde.

165. S. Abramson, N. Bellocq, M. Laspéras, *Topics in catalysis*, **2000**, 13, 339-345, Heterogeneous enantioselective carbon-carbon bond formation : role of the inorganic support in the synthesis and activity of supported chiral auxiliaries.

166. C. Perruchot, M.A. Khan, A. Kamitsi, S.P. Armes, *Langmuir*, **2001**, 17, 4479-4481, Synthesis of Well-Defined Polymer-Grafted Silica Particles by Aqueous ATRP.

167. L.S. Penn, T.F. Hunter, Y. Lee, R.P. Quirk, *Macromolecules*, **2000**, 33, 1105-1107, Grafting Rates of Amine-Functionalized Polystyrenes onto Epoxidized Silica Surfaces.

168. V. Bartzoka, M.A. Brook, M.R. Mc Dermott, *Langmuir*, **1998**, 14, 1887-1891, Protein-silicone interactions: how compatible are the two species?

Chapitre II

Réactivité des précurseurs par RMN ^{29}Si en solution

INTRODUCTION 55

I HYDROLYSE-CONDENSATION DES ORGANOALCOXYSILANES EN MILIEU MIXTE 56

1 MODE OPERATOIRE DES CINETIQUES 56
2 NOMENCLATURE DES UNITES M, D, T ET Q 59
3 CINETIQUES D'HYDROLYSE-CONDENSATION DU TRIMETHYLETHOXYSILANE (TMES) 60
4 CINETIQUES D'HYDROLYSE-CONDENSATION DU DIMETHYLDIETHOXYSILANE (DMDES) 64
5 CINETIQUES D'HYDROLYSE-CONDENSATION DU METHYLTRIMETHOXYSILANE (MTES) 68
6 CINETIQUES D'HYDROLYSE-CONDENSATION DU MERCAPTOPROPYLTRIETHOXYSILANE (SHPTES) 74
7 RESUME DES RESULTATS ET CONCLUSION 78

II HYDROLYSE-CONDENSATION DU DMDES PAR RMN ^{29}SI-^{1}H DEPT 80

1 PRINCIPE DE L'EXPERIENCE DEPT (DISTORTIONLESS ENHANCEMENT BY POLARIZATION TRANSFER)[18,33] 80
2 PARTIE EXPERIMENTALE 83
a- Mise au point des conditions expérimentales 83
b- Mode opératoire des cinétiques 87
3 IDENTIFICATION DES ESPECES 88
4 CINETIQUES D'HYDROLYSE-CONDENSATION DU DMDES EN MILIEU MIXTE 93
a- Influence du pH 93
b- Influence du taux d'eau 95
c- Résumé des résultats 98
5 CINETIQUES D'HYDROLYSE-CONDENSATION DU DMDES EN MILIEU AQUEUX 100
6 CONCLUSION A L'ETUDE PAR DEPT DU DMDES 103

CONCLUSION 104

BIBLIOGRAPHIE 105

Introduction

Les réactions d'hydrolyse-condensation des organosilanes sont largement étudiées dans le cadre de la synthèse de matériaux sol-gel[1-16]. Ces travaux sont principalement menés en milieu alcoolique à forte concentration en silane (> 2 $mol.L^{-1}$) avec un taux d'eau le plus souvent limité, à la stoechiométrie nécessaire pour l'hydrolyse. Notre étude se situe dans le cadre de l'étude des mécanismes du greffage de ces composés sur des particules de silice, ce qui comme nous le verrons modifie les conditions expérimentales (diminution de la concentration en silane, taux d'eau dans le milieu plus important …). Il s'agit donc d'étudier la réactivité des précurseurs en solution dans les conditions de greffage afin de mieux comprendre le type d'espèces présentes dans le milieu et potentiellement en interaction avec la surface des particules.

Le principal objectif de ce travail est de modifier la surface de particules de silice en milieu purement aqueux. Pour des raisons pratiques dues au caractère non miscible des organosilanes dans l'eau à la concentration étudiée, l'étude des réactions d'hydrolyse-condensation des précurseurs a tout d'abord été étudiée en présence d'un cosolvant (éthanol) afin d'être en présence de systèmes monophasés. Dans une deuxième approche, la réactivité du diméthyldiéthoxysilane (DMDES) a été étudiée en milieu totalement aqueux.

Les organoalcoxysilanes étudiés ici ont été choisi afin de rendre hydrophobe les particules de silice. Il présentent différentes fonctionnalités : le triméthyléthoxysilane (TMES), le diméthyldiéthoxysilane (DMDES) et le méthyltriéthoxysilane (MTES). Ils vont conduirent respectivement aux unités M (Me_3SiO-), D ($Me_2Si(O-)_2$), et T ($MeSi(O-)_3$). Ce sont des agents de couplage méthylés qui devraient permettre de rendre hydrophobe les particules après greffage. Le mercaptopropyltriéthoxysilane (SHPTES) a été ajouté en raison de la présence de la fonction thiol. En effet, la fonction mercapto facilite la vulcanisation des élastomères. C'est donc une fonction intéressante dans le domaine d'application du caoutchouc.

Afin de nous placer dans les conditions mêmes du greffage, la réactivité des quatre organosilanes a aussi été étudiée en présence de particules de silice.

Par ailleurs, en solution, les cinétiques de réaction sont difficilement accessibles par RMN du ^{29}Si, compte tenu de la faible réceptivité de ce noyau et des longs temps de relaxation T_1. Après avoir utilisé, dans un premier temps, une séquence d'acquisition directe, nous nous sommes tournés vers une séquence de transfert de polarisation de type DEPT, faisant intervenir le proton. Un protocole expérimental très précis a été mis au point, permettant une approche quantitative des cinétiques réactionnelles du DMDES présentées en seconde partie de ce chapitre. La première partie présente les cinétiques des autres silanes en milieu mixte.

I Hydrolyse-Condensation des organoalcoxysilanes en milieu mixte

La première approche que nous avons envisagée au cours de ce travail pour étudier la réactivité des organosilanes a été réalisée en utilisant une séquence d'acquisition directe des spectres RMN ^{29}Si avec découplage ^{1}H : la séquence **inverse gate**. Même si cette méthode s'est avérée être moins sensible que le DEPT, comme nous le verrons dans la seconde partie de ce chapitre, les résultats obtenus pour les quatre silanes, le triméthyléthoxysilane (TMES), le diméthyldiéthoxysilane (DMDES), le méthyltriéthoxysilane (MTES) et le mercaptopropyltriéthoxysilane (SHPTES) permettent tout de même d'obtenir des indications sur leur réactivité.

1 Mode opératoire des cinétiques

La miscibilité dans l'eau des silanes étudiés est relativement faible. En effet, 50 % (en volume) de co-solvant (éthanol) sont nécessaires pour obtenir une solution homogène de MTES ou de DMDES de concentration 1,2 mol.L^{-1} et 75 % dans les cas du TMES et du SHPTES. Afin d'observer par RMN en solution les espèces dans un milieu homogène, nous avons choisi de travailler dans un milieu H_2O/EtOH = 25/75 (v/v) quel que soit le silane, équivalent à un taux d'hydrolyse H_2O/Si = 8,4, pour une concentration en silane de 1,2 mol.L^{-1} (EtOH/Si ~ 8). Le volume total du mélange étudié est de 60 mL.

♦ Préparation des échantillons

Le protocole d'étude des cinétiques d'hydrolyse-condensation des quatre silanes (TMES, DMDES, MTES, et SHPTES (Fluka)) est le suivant :

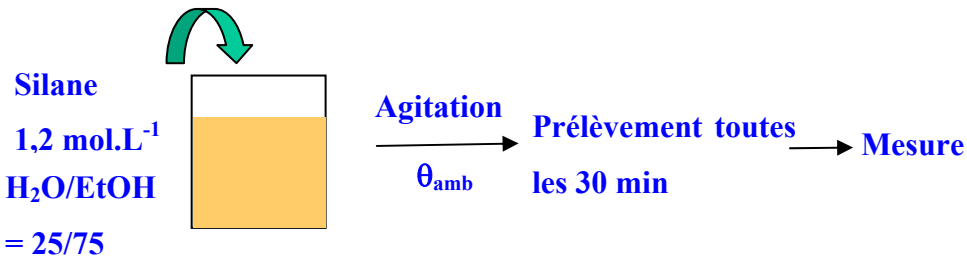


Figure 1 : Protocole des cinétiques d'hydrolyse / condensation

On introduit le silane (concentration 1,2 mol.L^{-1}) dans le mélange H_2O/EtOH = 25/75 (en volume) (pH de l'eau utilisée 1, 3 ou 9). L'ensemble est mis sous agitation à température ambiante. Puis on effectue un prélèvement toutes les 30 minutes.

Afin d'étudier l'influence de la silice sur la réactivité des silanes, nous avons réalisé les mêmes études cinétiques en présence de 2 g de silice (10% en masse), selon le même protocole. La silice utilisée est une silice de précipitation Rhodia dont la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote est de 360 m²/g (méthode BET) et 260 m²/g par adsorption de CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium)[17] et qui contient 4 % d'eau (en masse).

La valeur mesurée du pH du milieu est légèrement modifiée lors de l'ajout de l'éthanol. La variation correspond à la dilution (pH = 1,5 ; 3,5 et 9,4). L'addition de la silice n'a pas d'influence sur le pH du système en milieu acide. En revanche, le système basique voit son pH diminuer jusqu'à 7,6. Cette diminution correspond à l'apport de protons contenus dans les 4% d'eau d'hydratation des particules. En effet, à la fin du procédé de synthèse avant le séchage, celles-ci se trouvent en milieu acide (~ pH 3).

- **Enregistrement des spectres**

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 400 MHz ($\nu_0(^{29}Si)$=79,5 MHz). La mesure se fait à l'aide d'un tube de 8 mm qui contient la solution à étudier, placé à l'intérieur d'un tube de 10 mm dans lequel se trouve de l'eau deutérée (D_2O). Chaque expérience est accumulée 128 fois avec une impulsion de 6,5 µs (correspondant à un angle de 30°) et un délai de répétition optimisé à 10 s (<< durée de l'acquisition 2,06 ms) en utilisant une séquence "inverse gate"[18] (Figure 2). Chaque mesure dure ~22 minutes. Le temps de référence indiqué sur les figures correspond au temps du prélèvement de l'échantillon après le début de l'hydrolyse.

La séquence "inverse gate" est une séquence d'acquisition directe simple impulsion avec découplage du proton pendant l'acquisition. En effet, lors d'une expérience hétéronucléaire, la saturation exercée sur le proton lors du découplage peut induire un effet Overhauser qui va affecter l'intensité des signaux d'un facteur du même signe que le rapport gyromagnétique. Donc pour les noyaux dont le rapport gyromagnétique est négatif, comme le silicium-29, l'intensité des signaux peut être diminuée. Pour s'affranchir de l'effet NOE, il suffit de maintenir éteint le découplage suffisamment longtemps (t > 5Aq) entre chaque impulsion[18].

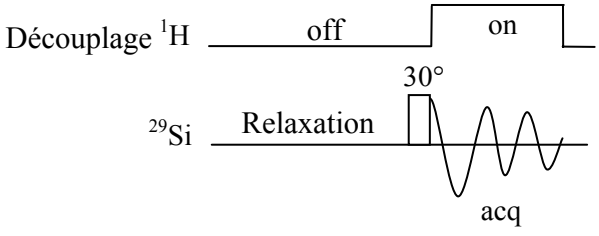


Figure 2 : Séquence inverse gate[18]

Dans ces conditions, cette séquence nous permet d'effectuer des mesures quantitatives. Cependant, en absence de référence interne, la quantitativité n'est que relative. Lors du traitement des données, un facteur de normalisation des spectres, imposé par le programme WinNMR, s'est révélé être différent pour quelques uns d'entre eux. Ceux-ci ne pouvant alors plus être comparés de manière quantitative au reste des séries. Il ne nous a donc pas été possible de déterminer la concentration absolue de chaque espèce. Afin de pallier à ce problème, une référence interne sera utilisée avec la séquence DEPT dans la 2ème partie de ce chapitre.

2 Nomenclature des unités M, D, T et Q

En spectroscopie RMN ^{29}Si, il existe une nomenclature usuelle[19] pour désigner les différents atomes de silicium selon leurs fonctionnalités.

On utilise respectivement la terminologie M^n, D^n et T^n pour les silanes mono-, di- et trifonctionnels où *n* représente le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome central de silicium. Afin de faciliter la lecture, nous ajouterons en indice le nombre de fonction hydroxyles et éthoxy portées par l'atome de silicium (Figure 3).

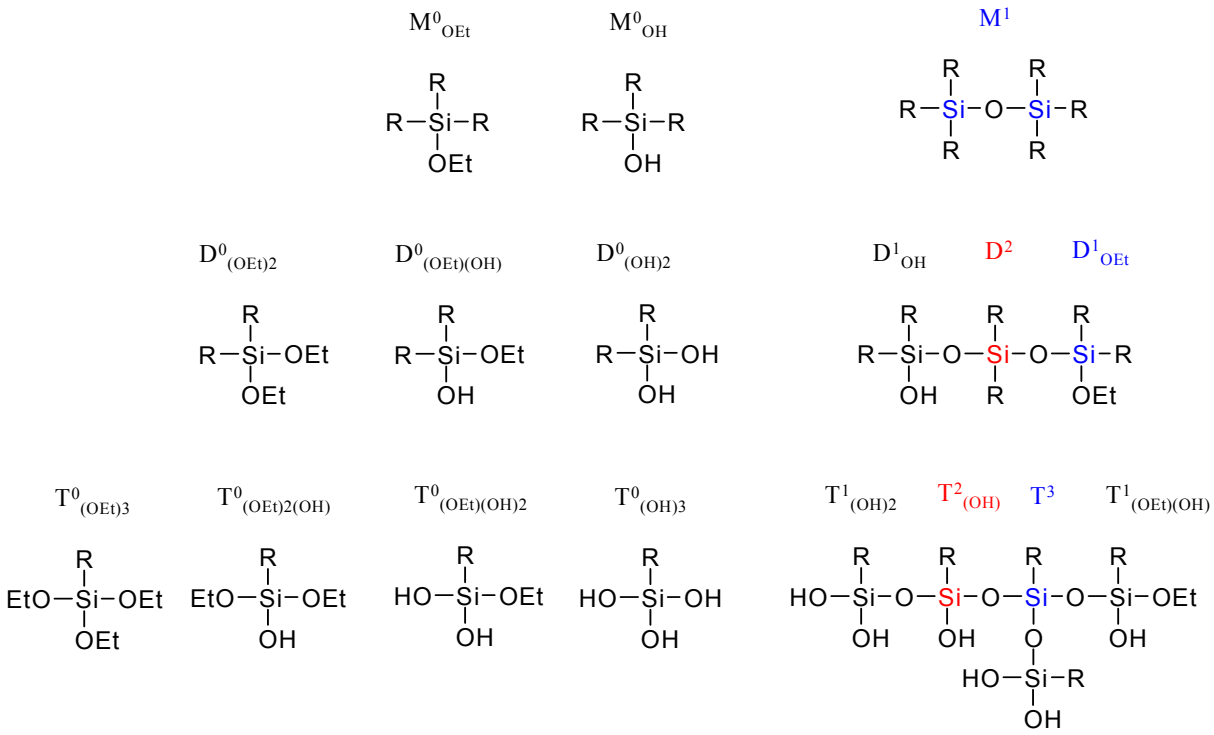


Figure 3 : Nomenclature des unités M, D et T

Les organosilanes étudiés TMES et DMDES seront donc respectivement notés M^0_{OEt} et $D^0_{(OEt)2}$, et $T^0_{(OEt)3}$ pour les organosilanes MTES et SHPTES.

3 Cinétiques d'hydrolyse-condensation du Triméthyléthoxysilane (TMES)

Le TMES est un agent de couplage monofonctionnel. C'est le système le plus simple parmi ceux que nous avons choisi d'étudier, puisqu'il ne peut donner lieu qu'à 3 espèces différentes : TMES, $Me_3Si(OH)$ et $Me_3SiOSiMe_3$, notées respectivement M^0_{OEt}, M^0_{OH} et M^1M^1.

♦ TMES seul

En milieu basique (Figure 4, pH 9,4), le signal du TMES se situe à 18,0 ppm et évolue extrêmement lentement au cours du temps.

A pH 3,5 le TMES disparaît presque instantanément au profit de l'espèce M^0_{OH}, situé à 14,9 ppm. Ce dernier commence à diminuer dès 30 min de réaction, tandis que le signal du dimère (M^1M^1) à 7,6 ppm augmente.

Le système à pH 1,5 semble ne pas évoluer au cours du temps. La composition du système est donc stabilisée dès l'instant initial. On note la présence de l'espèce hydrolysé M^0_{OH}, du dimère (majoritaire) ainsi que d'une nouvelle espèce située à 6,8 ppm. Ce pic a déjà été observé par Rankin *et coll.*[13] lors d'une étude similaire à la nôtre, sans pour autant réussir à l'attribuer de façon claire. Il a simplement émis l'hypothèse d'une interaction entre le dimère et l'eau présente dans le système *via* des liaisons hydrogène.

Attribution		$\delta \pm 0,1$ ppm $H_2O/Si=8,4$	Dans EtOH $H_2O/Si=6$ pH=2,6 [13]
Me_3SiOEt	M^0_{OEt}	18,0	17,5
$Me_3Si(OH)$	M^0_{OH}	14,9	14,3
$Me_3SiOSiMe_3$	M^1M^1	7,6	7,3
	Non identifiée	6,8	~ 6,5

Tableau 1 : Attribution des signaux lors de l'hydrolyse-condensation du TMES

Les cinétiques d'hydrolyse condensation du TMES sont donc accélérées par la diminution du pH du milieu. Cette évolution correspond à celle couramment observée dans la littérature[20].

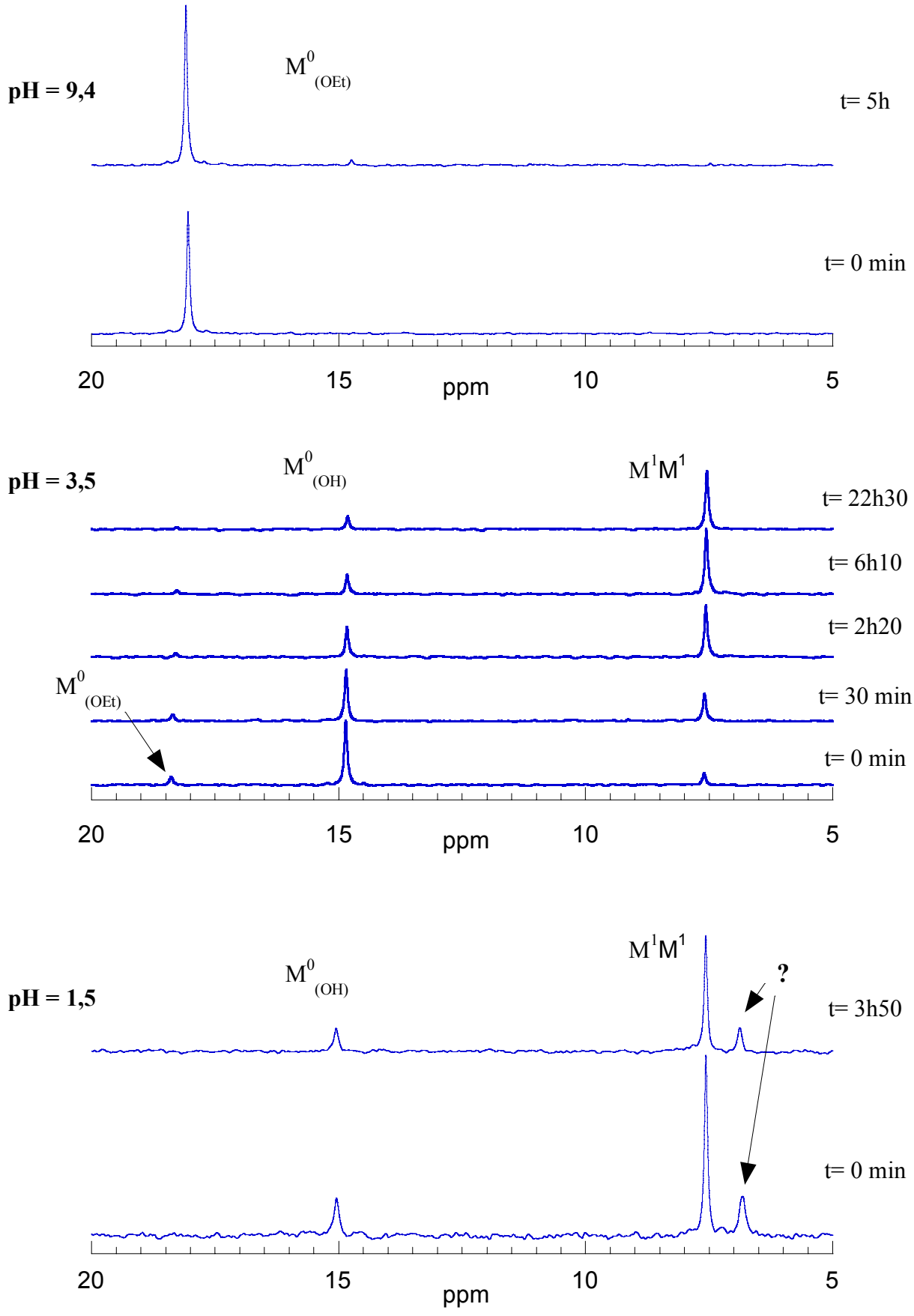


Figure 4 : Cinétique d'hydrolyse-condensation du TMES seul

- **TMES en présence de silice**

A pH 7,6 (Figure 5), on retrouve les mêmes espèces qu'à pH 1,5 en absence de silice. Il faut toutefois remarquer l'évolution de l'espèce non identifiée qui apparaît, disparaît puis augmente à nouveau. Cette évolution laisse penser qu'il s'agirait d'un intermédiaire réactionnel donnant lieu au dimère. La cinétique d'hydrolyse du TMES est donc fortement accélérée. Elle n'est alors plus limitante pour la condensation qui est alors très nettement favorisée. Ceci est probablement dû à un effet de pH (9,4 → 7,6) plutôt qu'à la présence de la silice dans le milieu.

A pH 3,5 le système semble figé dès l'instant initial. On observe le pic du TMES peu intense, celui du M^0_{OH} qui est majoritaire et le pic du dimère très peu intense. Le retard de l'apparition du signal du dimère, qui était détecté sans silice, peut avoir deux origines. Soit la présence des particules inhibe les réactions de condensation, ce qui implique que sa concentration est très faible dans le milieu. Cependant le signal global détecté diminue, ce qui nous laisse penser qu'une fois hydrolysée, l'espèce M^0_{OH} condense avec les silanols de la silice. Une fois immobilisée sur les particules ces espèces ne sont alors plus détectées par RMN en solution.

En milieu très acide (Figure 5, pH 1,5), on retrouve des spectres analogues à ceux obtenus sans silice excepté le pic de l'espèce non identifiée.

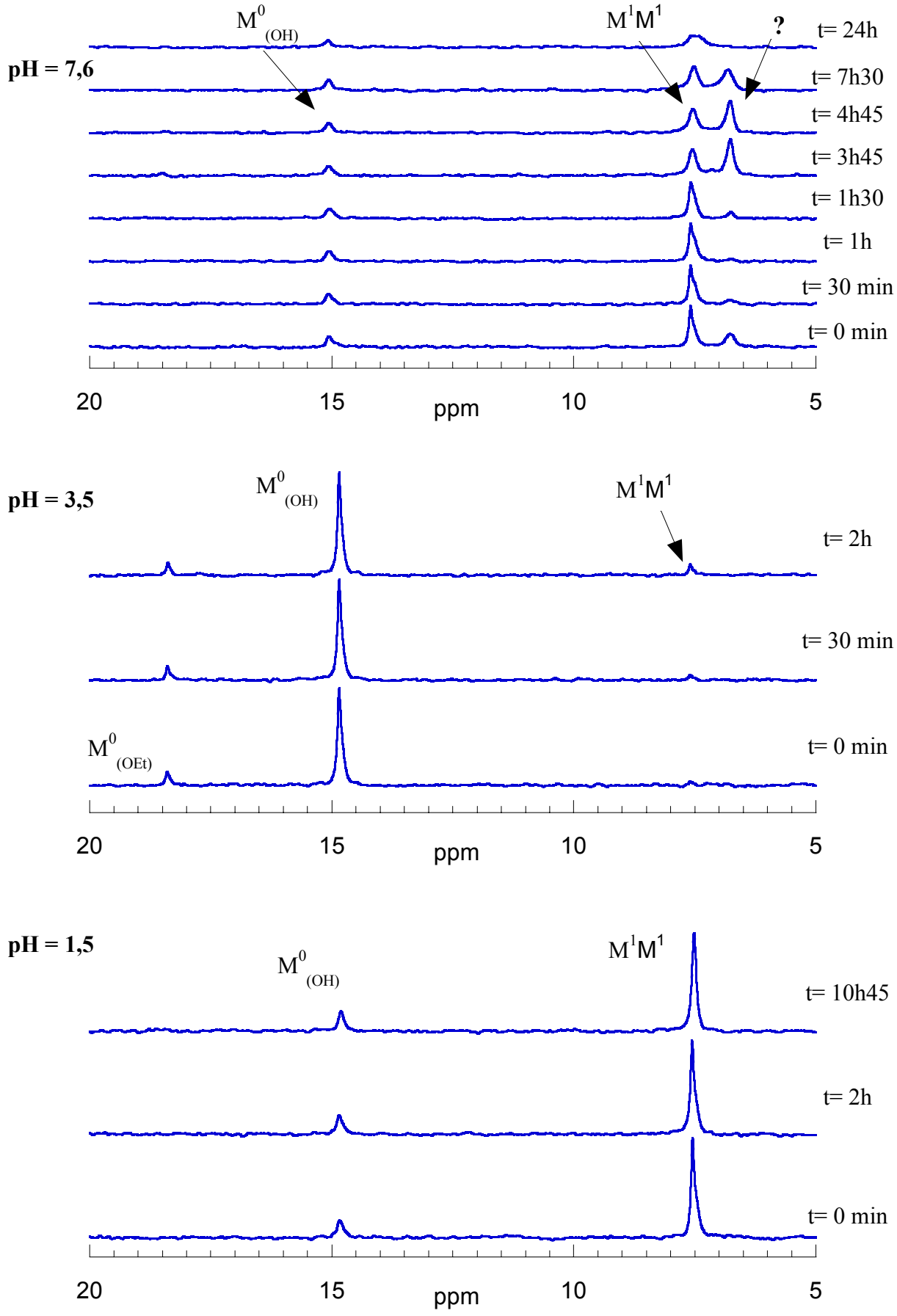


Figure 5 : Cinétique d'hydrolyse-condensation du TMES en présence de SiO_2

4 Cinétiques d'hydrolyse-condensation du Diméthyldiéthoxysilane (DMDES)

Le DMDES est un organosilane difonctionnel, très utilisé dans la préparation de nombreux matériaux hybrides. Celui-ci donne lieu à plusieurs produits d'hydrolyse et un grand nombre d'espèces condensées linéaires et cycliques. Les résultats présentés ci-dessous permettent de faire une première identification des espèces et de leurs réactivités. Cependant, grâce à l'utilisation de la séquence DEPT, nous ferons dans la deuxième partie de ce chapitre une étude beaucoup plus détaillée de ce précurseur.

♦ DMDES seul

En milieu basique (Figure 6, pH 9), l'évolution des 3 signaux situés à -2,5, -3,2 et -3,8 ppm permet de les attribuer respectivement au DMDES et à ses produits d'hydrolyse, $D^0_{(OEt)(OH)}$ et $D^0_{(OH)2}$. Au cours du temps, on observe un décalage des signaux vers les hautes fréquences, dû sans doute à un effet de solvant, comme cela a déjà été reporté par Sugahara *et coll.*[21]. Le DMDES est le seul silane étudié dont on peut suivre l'évolution de l'hydrolyse en milieu basique.

A pH 3, le DMDES est déjà au moins une fois hydrolysé dès l'instant initial et les unités D^1 (-12,2 ppm) sont elles aussi déjà présentes. On observe au cours du temps, la décroissance des espèces D^0 au profit des D^1 (-11 à -14 ppm) et des D^2 (-18 à -23 ppm) qui apparaissent très faiblement après 1h. De même qu'à pH 9, un léger déplacement vers les hautes fréquences, dû aux effets de composition du milieu, affecte les signaux des unités D^0. Bien que souvent observés, ils restent mal compris[22,23].

En milieu très acide (Figure 6, pH 1), seules les espèces condensées, D^1 et D^2, sont observées. Les pics des unités D^1 diminuent au profit de ceux des unités D^2. Deux pics fins situés à -18,8 et -19,6 ppm sont présents. Dans la littérature, Sugahara situe le signal du D^2_{4c} à -18,8 ppm[21] (Figure 7), alors que Lux le situe à -19,42 ppm et ce, quel que soit le taux d'hydrolyse[22]. Le gain de sensibilité obtenu grâce à l'utilisation de la séquence DEPT, nous permettra, dans la seconde partie de ce chapitre, d'attribuer ces deux pics respectivement aux espèces cycliques D^2_{4c} et D^2_{5c}.

Attribution	δ ± 0,1 ppm $H_2O/Si=8,4$	$H_2O/Si=1,5$ pH=2,4[22] δ ± 0,02 ppm
$D^0_{(OEt)2}$	-2,5	-3,47
$D^0_{(OEt)(OH)}$	-3,2	-4,03
$D^0_{(OH)2}$	-3,8	-4,47
D^1	[-11 ; -14]	
D^2	[-18 ; -23]	
D^2_{4c} (cycle)	-18,8	-19,42
D^2_{5c} (cycle)	-19,6	

Tableau 2 : Attribution des signaux lors de l'hydrolyse-condensation du DMDES

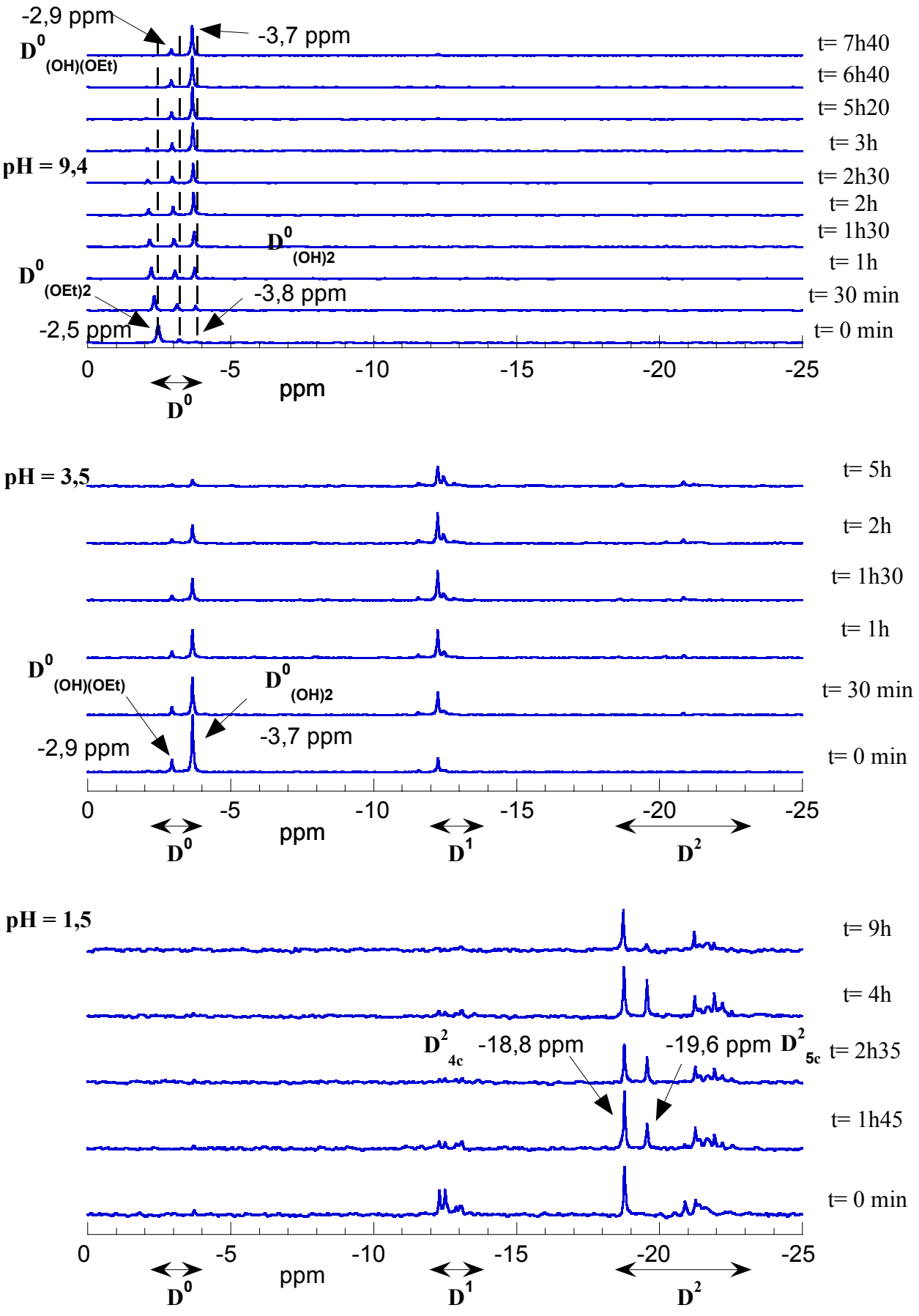
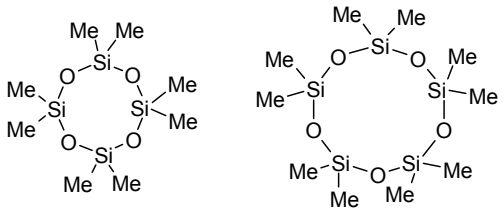


Figure 6 : Cinétique d'hydrolyse-condensation du DMDES seul



D^2_{4c} D^2_{5c}

Figure 7 : espèces cycliques[21,23]

- **DMDES en présence de silice**

En milieu basique (Figure 8, pH 7,6), la présence de silice ne semble avoir aucune influence sur la vitesse d'hydrolyse du DMDES.

A pH 3,5 la présence de la silice semble ralentir l'apparition des espèces D_1. On peut donc penser, comme pour le TMES, que la présence de la silice dans le milieu inhibe la condensation ou encore qu'il y a bien greffage sur la surface. A ce stade de l'étude, les données ne nous permettent pas de trancher.

En milieu acide (Figure 8, pH 1,5), il n'y a, là non plus, pas de différence visible sur les espèces présentes et leurs évolutions.

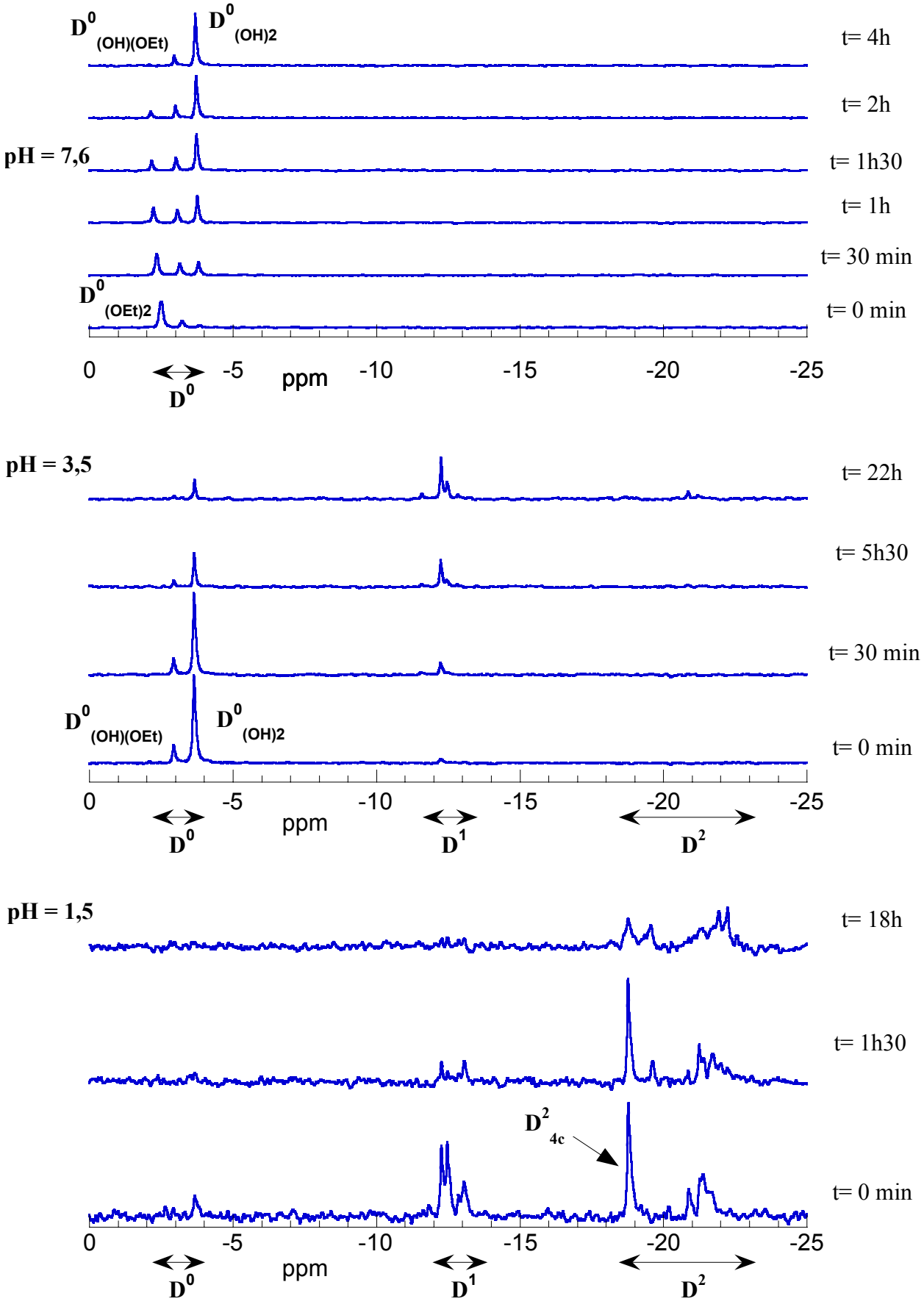


Figure 8 : Cinétique d'hydrolyse-condensation du DMDES en présence de SiO_2

5 Cinétiques d'hydrolyse-condensation du Méthyltriméthoxysilane (MTES)

Après avoir étudier les cinétiques des unités M et D, nous allons envisager celles du MTES qui est un organosilane trifonctionnel. Cet agent de couplage est très utilisé pour modifier les particules de silices. Pourtant, très peu d'études présentent les réactions d'hydrolyse-condensation de ce précurseur.

♦ MTES seul

En milieu basique (Figure 9, pH 9,4), le signal situé à -42,1 ppm relatif au précurseur non hydrolysé[24] $T^0_{(OEt)3}$ présente une évolution extrêmement lente, puisque le premier produit hydrolysé $T^0_{(OEt)2(OH)}$ n'apparaît qu'après 23 heures de réaction.

A pH 3,5 (Figure 9), on observe, dès le début de la réaction, la présence du MTES et de ses trois produits d'hydrolyse $T^0_{(OEt)2(OH)}$ à -40,4 ppm, $T^0_{(OEt)(OH)2}$ à -39,2 ppm et $T^0_{(OH)3}$ à -38,0 ppm. Leur attribution est faite selon leur évolution au cours de la réaction et en accord avec les données de la littérature[24]. La première espèce condensée qui apparaît est le signal situé à -47,2 ppm attribué par Brunet[24] au trimère cyclique T^2_{3c} hydrolysé (Figure 10) bien qu'il se trouve dans la région des unités T^1. La contrainte du cycle induit l'augmentation de la valeur du déplacement chimique. Au cours de la réaction, l'intensité des signaux des espèces hydrolysées décroît au profit des espèces condensées T^1 (-46 à -49 ppm), puis des unités T^2 linéaires (-55 à -60 ppm) qui apparaissent au bout d'une heure. La diminution du pH du milieu induit donc une accélération de l'hydrolyse permettant alors la condensation des espèces.

Par ailleurs, dans les conditions[24] $H_2O/Si=6$ et pH=2,4, le précurseur disparaît en 30 minutes, le maximum d'intensité pour les T^1 est atteint en 3h (1h30 dans notre cas) et le signal des T^2 linéaires apparaît en 4h (1h pour notre système). Bien que le pH soit légèrement supérieur dans notre cas, on constate que la plus grande quantité d'eau ($H_2O/Si=8,4$) ne modifie pas la cinétique d'hydrolyse des espèces T^0, mais favorise une condensation plus rapide.

En milieu très acide (Figure 9, pH1,5), on observe uniquement des espèces condensées dès l'instant initial. L'hydrolyse est donc très rapide, de même que la condensation, puisque les espèces T^1 ont quasiment disparu après 1h10 au profit des espèces T^2 et T^3 (-63 à -68 ppm). Le rapport signal/bruit est moins bon que précédemment du fait de la distribution des atomes de silicium sur un plus grand nombre d'espèces issues de la condensation et probablement de la disparition d'une partie du signal associé aux espèces de trop grosse taille.

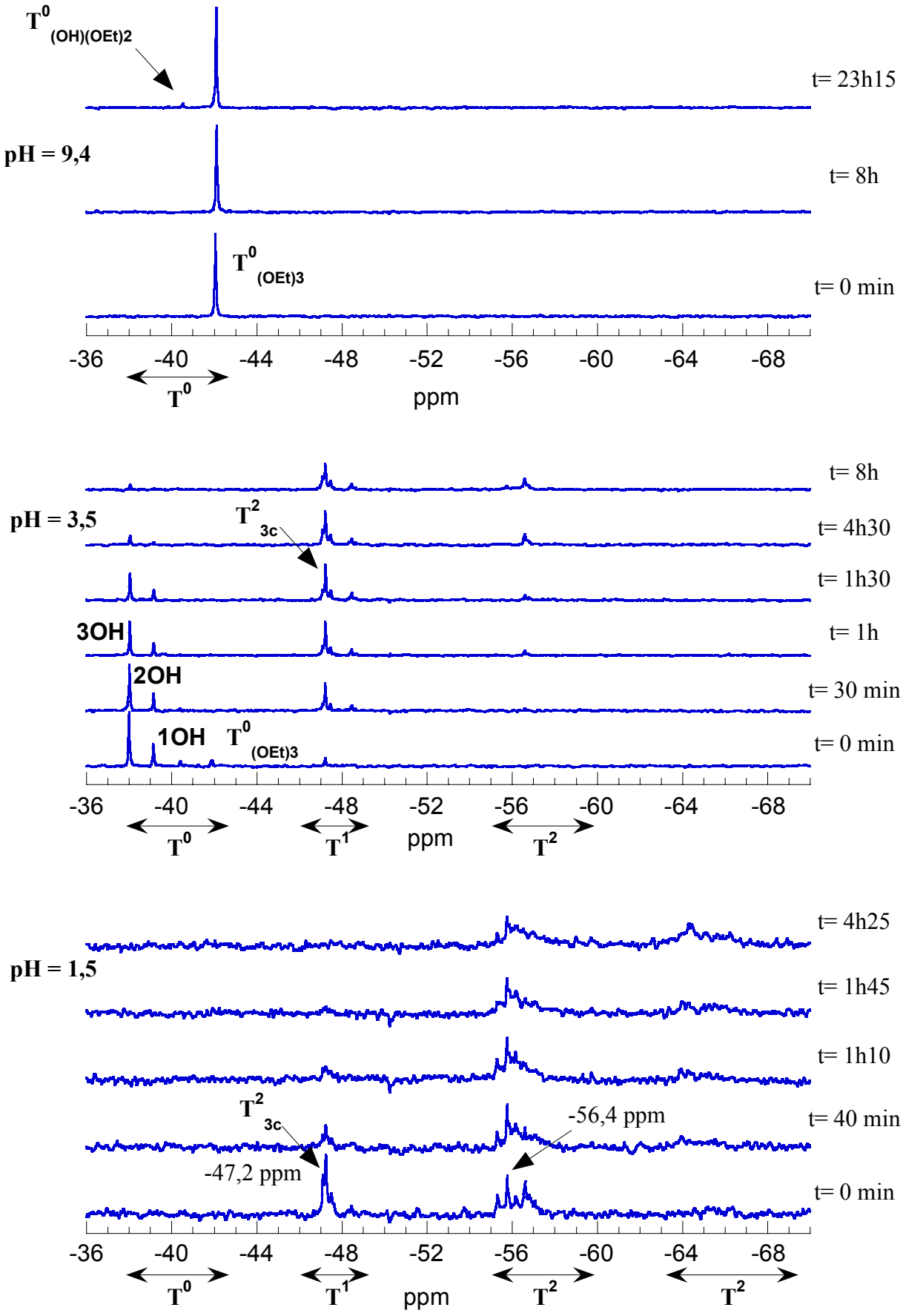
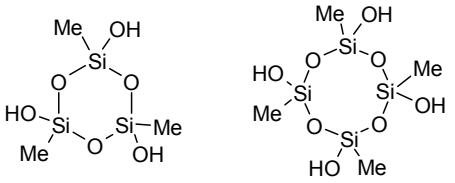


Figure 9 : Cinétique d'hydrolyse-condensation du MTES seul

Le trimère cyclique T^2_{3c} est présent ainsi que le tétramère cyclique T^2_{4c} hydrolysé (Figure 10) dont le pic est situé à - 56,4 ppm, en accord avec la littérature[24]. L'étude du même précurseur[8] à pH=1,2 et H_2O/Si=2 montre que les unités T^0 et T^1 sont encore présentes respectivement, à 3 minutes et 3h. Les unités T^3 apparaissent en 3h (2h dans notre cas). L'excès d'eau accélère donc la condensation des espèces.



T^2_{3c} T^2_{4c}

Figure 10 : Trimère et tétramère cyclique[24]

La diminution du pH du milieu augmente donc, la vitesse d'hydrolyse du MTES (inerte plusieurs heures en milieu basique et instantanément totalement hydrolysé en milieu fortement acide).

Attribution		δ ± 0,1 ppm	Dans EtOH H_2O/Si=6 pH=2,4[24]
$MeSi(OEt)_3$	$T^0_{(OEt)3}$	-42,1	-42,1
$MeSi(OEt)_2(OH)$	$T^0_{(OEt)2(OH)}$	-40,4	-40,7
$MeSi(OEt)(OH)_2$	$T^0_{(OEt)(OH)2}$	-39,2	- 39,4
$MeSi(OH)_3$	$T^0_{(OH)3}$	-38,0	-38,3
	T^1	[-46 ; -49]	[-47,3 ; -49,1]
	T^2	[-55 ; -60]	[-55,5 ; -57,4]
	T^2_{3c} (cycle)	-47,2	-47,8
	T^2_{4c} (cycle)	-56,4	-56,4
	T^3	[-63 ; -68]	

Tableau 3 : Attribution des signaux lors de l'hydrolyse-condensation du MTES

Les déplacements chimiques des différentes espèces sont résumés ci-dessus (Tableau 3). Ceux-ci sont tout à fait en accord avec ceux de la littérature[24].

- **MTES en présence de silice**

A pH 7,6 (Figure 11), la silice semble avoir un effet, qui reste toutefois très limité, puisque le signal relatif au $T^0_{(OEt)2(OH)}$, qui apparaît après 1h de réaction, n'évolue plus pendant plusieurs heures.

A pH 3,5 on observe l'évolution des différentes unités T^0. Celle-ci semble pourtant moins rapide qu'en l'absence de silice. De plus, la seule espèce condensée détectée correspond au trimère cyclique $T^2{}_3c$ et les unités T^1 n'apparaissent qu'après 8h de réaction. Comme précédemment pour le TMES, soit la présence de la silice dans le milieu inhibe la condensation soit il y a greffage sur la surface.

En milieu très acide (Figure 11, pH 1,5), l'hydrolyse est instantanée et la condensation très rapide. Les espèces présentes et leur évolution ne diffèrent pas de la cinétique réalisée en absence de silice.

De façon générale, la silice semble avoir une influence sur l'hydrolyse-condensation du MTES. Toutefois, il est difficile de déterminer de façon certaine s'il y a une diminution de l'intensité des signaux en présence de silice due à du greffage sur la surface ou si celle-ci n'a aucune influence du fait de la rapidité de la condensation.

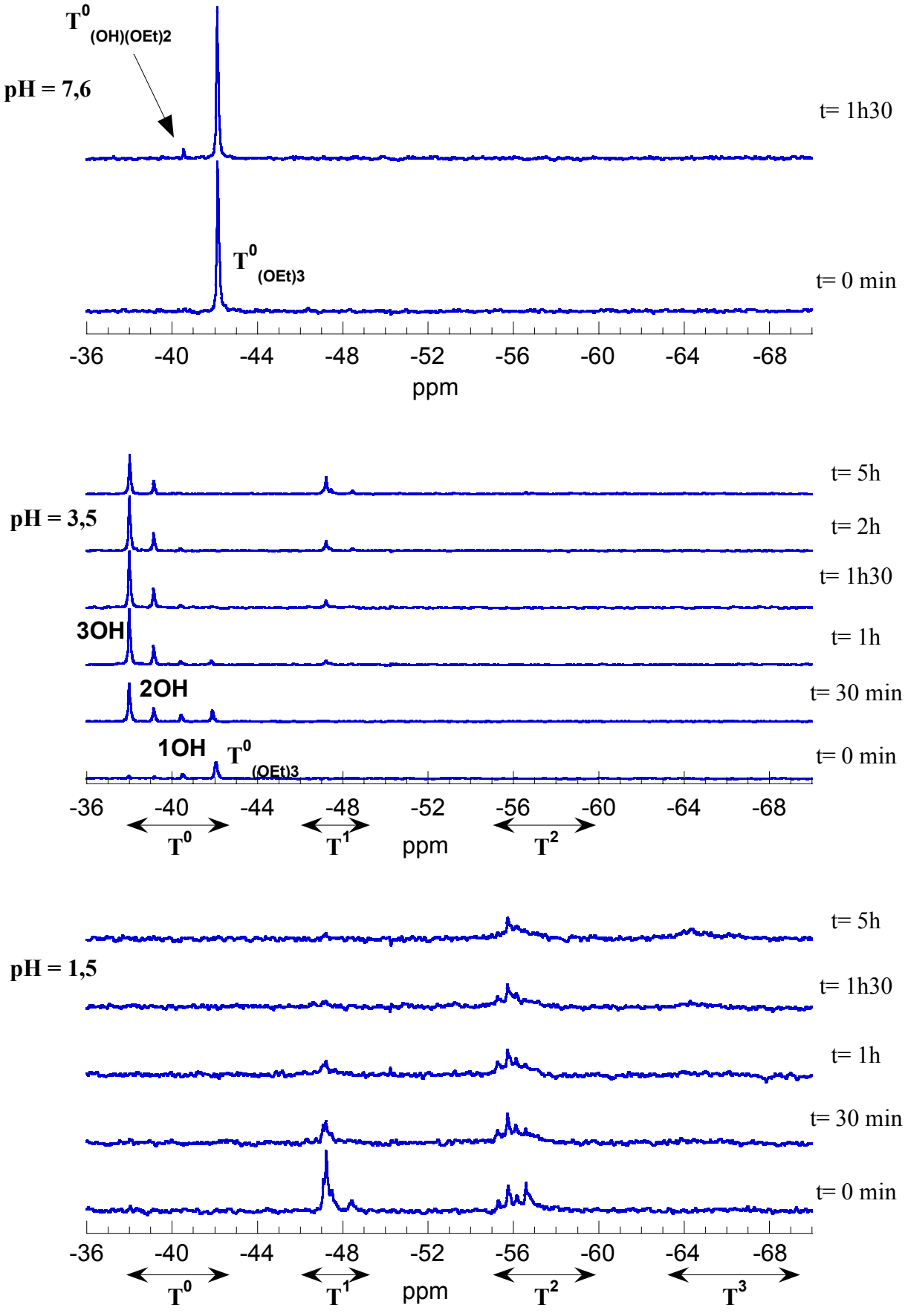


Figure 11 : Cinétique d'hydrolyse-condensation du MTES en présence de SiO_2

6 Cinétiques d'hydrolyse-condensation du Mercaptopropyltriéthoxysilane (SHPTES)

Le mercaptopropyltriéthoxysilane (SHPTES) est un agent de couplage assez fréquemment utilisé pour fonctionnaliser la silice[25-31]. En effet, la fonction mercapto peut facilement être transformée, en acide sulfonique par exemple. De plus, dans l'application pneumatique, cette fonction facilite la vulcanisation du caoutchouc et améliore ses propriétés mécaniques[32].

Cependant, à notre connaissance, aucune étude concernant sa réactivité vis-à-vis des réactions d'hydrolyse-condensation n'a été reportée. Le SHPTES est un silane trifonctionnel, nous utiliserons donc la même notation que pour le MTES.

- **SHPTES seul**

En milieu basique (Figure 12, pH 9,4), le signal situé à – 45,4 ppm est attribué au précurseur non hydrolysé $T^0_{(OEt)3}$. Son intensité évolue extrêmement lentement pendant près de 6 heures. A t=21h30, un deuxième signal situé à -45,8 ppm est présent. Ce signal n'est pas l'un des produits d'hydrolyse, qui sont aisément identifiés à pH 3,5. Comme suggéré par Rankin *et coll.*[13], dans le cas du TMES, l'origine de cette espèce pourrait être due à des interactions faibles entre les molécules d'eau présentes dans le milieu et le précurseur.

Lors de la diminution du pH du milieu (Figure 12, pH 3,5), les trois groupements éthoxy du SHPTES (-45,4 ppm) s'hydrolysent successivement pour donner trois signaux situés à -43,3 ppm ($T^0_{(OEt)2(OH)}$), -41,6 ppm ($T^0_{(OEt)(OH)2}$) et -40,1 ppm ($T^0_{(OH)3}$). L'hydrolyse est quasi complète en 1 heure. Au delà, le premier signal situé à -49,4 ppm correspondant à une espèce condensée apparaît puis plusieurs signaux entre -48 et -51 ppm correspondant aux unités T^1 augmentent. Le premier signal situé -58,8 ppm dans la région des unités T^2 n'apparaît qu'après 18h30 de réaction.

En milieu très acide (Figure 12, pH 1,5), le monomère totalement hydrolysé $T^0_{(OH)3}$ est déjà en très faible concentration dès le début de la réaction. Les trois hydrolyses sont donc instantanées. D'autre part, les signaux des espèces condensées T^1 (-48 à -52 ppm) décroissent rapidement au profit des espèces T^2 (-56 à -61 ppm).

Globalement, comme pour le MTES, la diminution du pH du milieu augmente les vitesses d'hydrolyse et de condensation du SHPTES. Toutefois, aucun signal relatif aux espèces T^3 (~ 64 ppm) n'est observé. La condensation complète n'est donc pas atteinte, même après 18h de réaction en milieu fortement acide, alors que de telles espèces T_3 commencent à apparaître après 1h pour le MTES à pH 1,5.

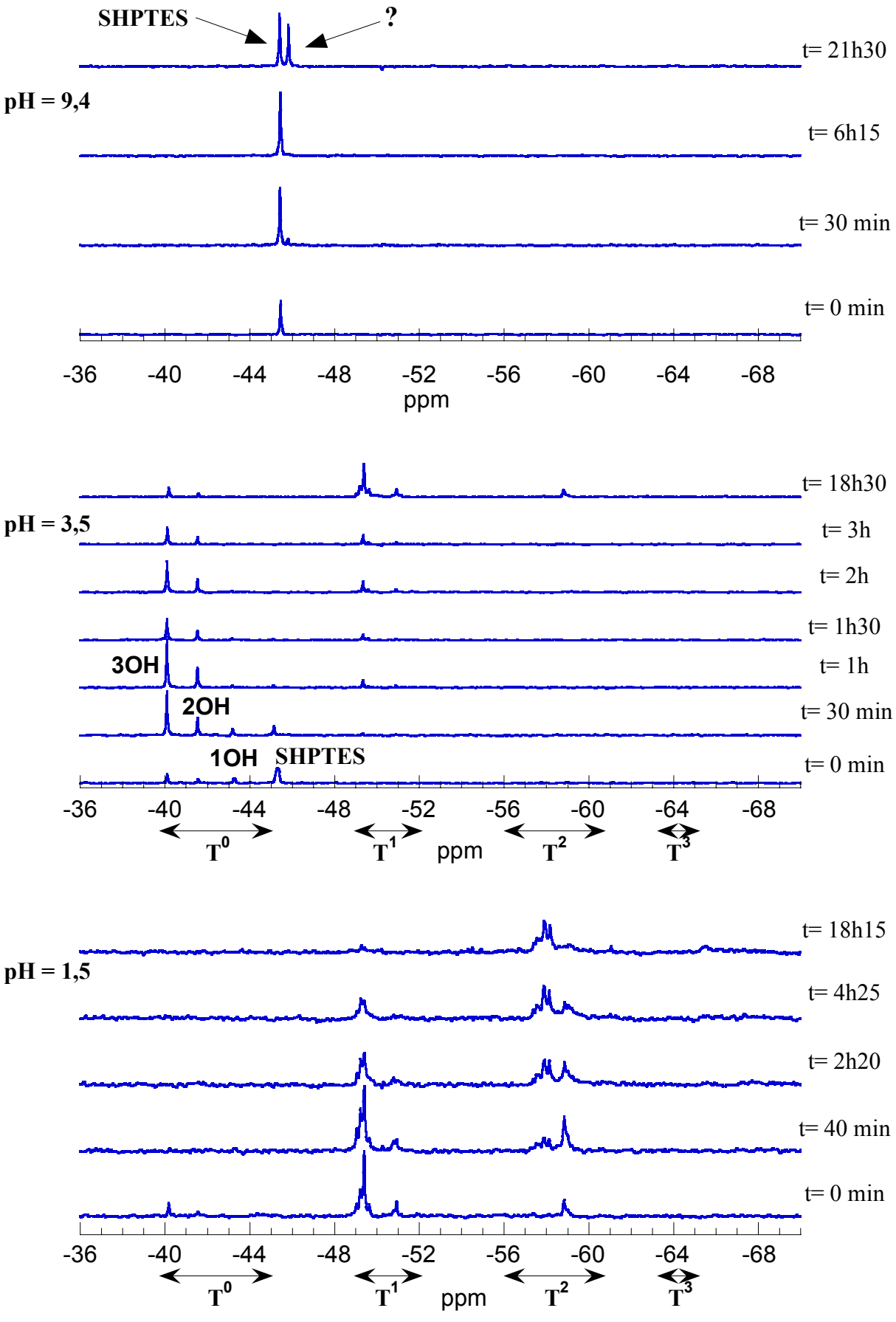


Figure 12 : Cinétique d'hydrolyse-condensation du SHPTES seul

Les déplacements chimiques des différentes espèces sont résumés ci-dessous (Tableau 4) :

Attribution		δ ± 0,1 ppm
	non déterminée	-45,8
$SHPrSi(OEt)_3$	$T^0_{(OEt)3}$	-45,4
$SHPrSi(OEt)_2(OH)$	$T^0_{(OEt)2(OH)}$	-43,3
$SHPrSi(OEt)(OH)_2$	$T^0_{(OEt)(OH)2}$	-41,6
$SHPrSi(OH)_3$	$T^0_{(OH)3}$	-40,1
	T^1	[-48 ; – 52]
	T^2	[-56 ; -61]

Tableau 4 : Attribution des signaux lors de l'hydrolyse-condensation du SHPTES

- **SHPTES en présence de silice**

A pH 7,6 (Figure 13), les deux pics à -45,4 et -45,8 ppm correspondant au précurseur non hydrolysé et à l'espèce « non déterminée » sont présents en proportions quasi-égale pendant une heure, puis le précurseur est majoritaire après 2h30 de réaction. Bien que les raisons restent encore mal définie, la silice a un effet, notamment sur la présence de cette espèce inconnue.

En présence de silice à pH 3,5 seules les espèces correspondant au précurseur et aux différents produits d'hydrolyse sont observées. Toutefois, la croissance de ces unités est beaucoup moins rapide qu'en absence de silice. En effet, le précurseur est toujours très nettement majoritaire après 3h30 de réaction alors qu'il était complètement hydrolysé en 1h en absence de silice. La présence des particules dans le milieu semble, avoir le même effet que pour les autres silanes. Soit les espèces hydrolysées se condensent immédiatement sur les particules sans s'accumuler dans le milieu et ne sont alors plus assez mobiles pour être détectées. Soit l'hydrolyse est extrêmement ralentie car il reste du $T^0_{(OEt)3}$ et limite la condensation.

A pH 1,5 la présence de la silice n'implique aucune différence, les mêmes espèces T^1 et T^2 sont présentes. Comme pour le MTES, les difficultés rencontrées lors de l'intégration des spectres ne nous permettent pas de trancher.

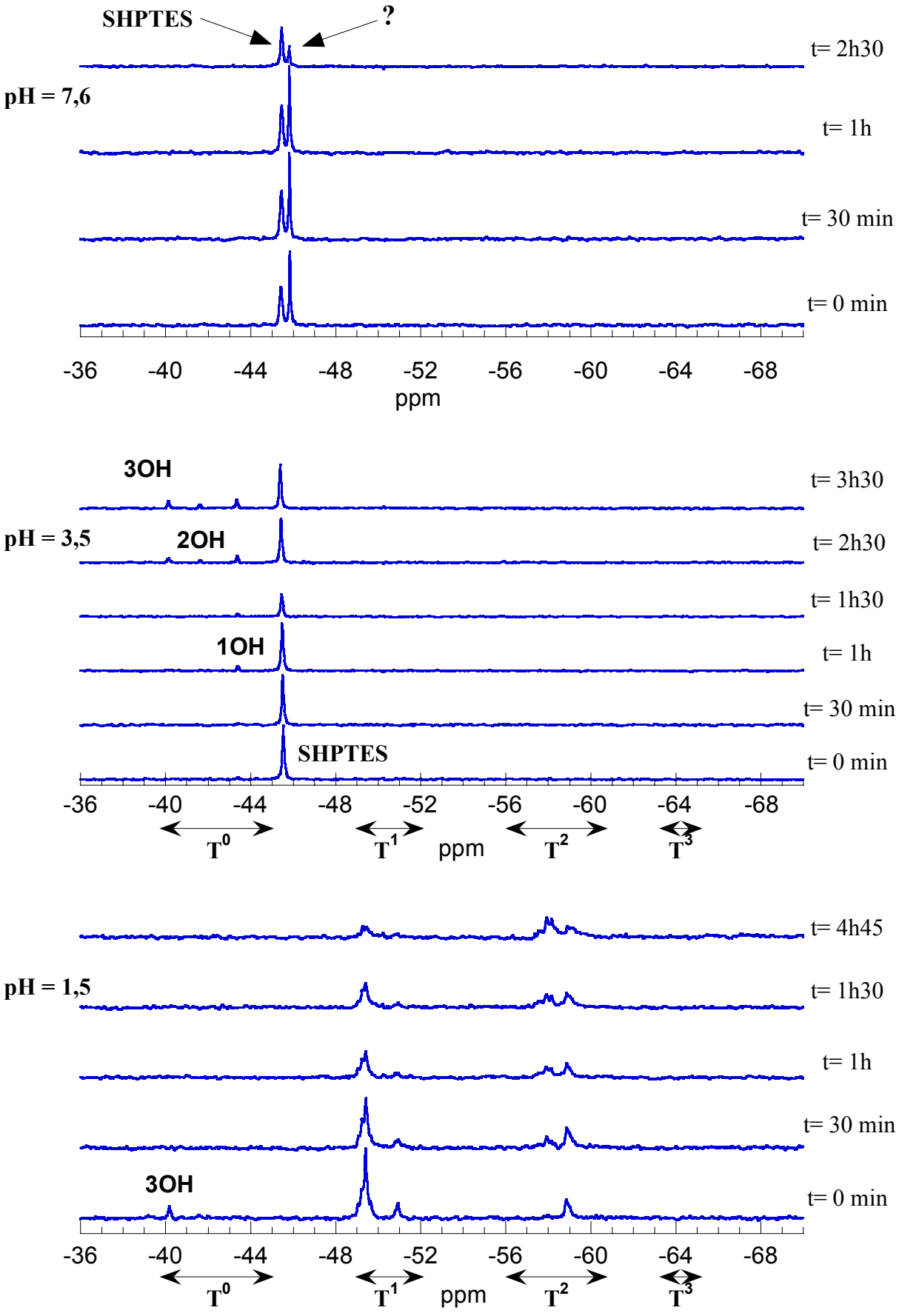


Figure 13 : Cinétique d'hydrolyse-condensation du SHPTES en présence de SiO_2

7 Résumé des résultats et conclusion

La première partie de ce chapitre décrit la réactivité du TMES, du DMDES, du MTES et du SHPTES. La Figure 14 et le Tableau 5 résument brièvement les résultats que nous venons d'exposer. Ce travail a montré qu'en milieu basique, seul le DMDES s'hydrolyse et les trois autres silanes étudiés sont inertes pendant plusieurs heures. Dans tous les cas, la diminution du pH accélère les vitesses d'hydrolyse et de condensation, jusqu'à atteindre à pH 1 une hydrolyse instantanée et une condensation très rapide. Cependant, dans le cas du SHPTES, la condensation n'est pas complète, même après 18 heures de réaction puisque aucun signal correspondant aux unités T^3 n'est détecté.

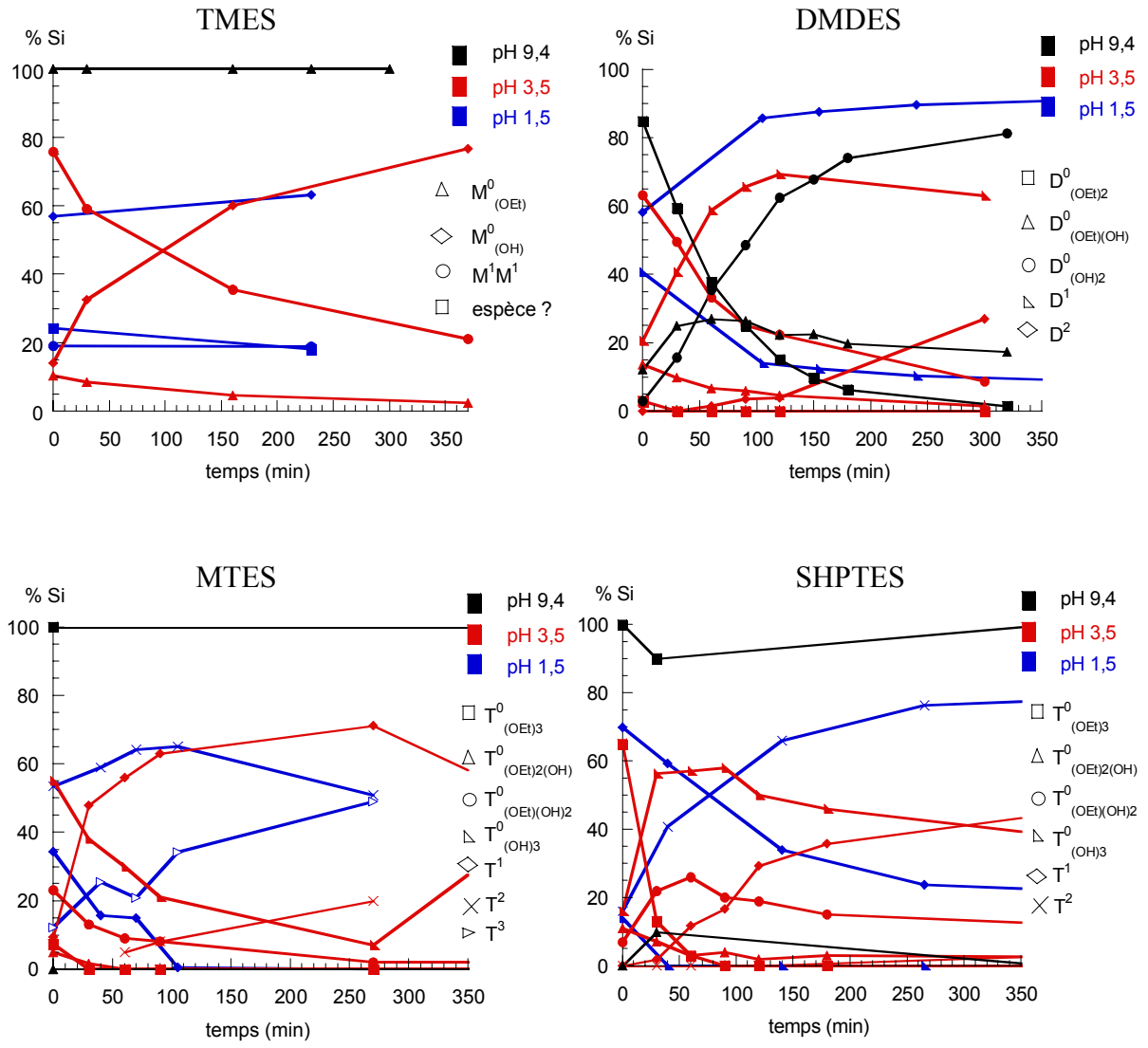


Figure 14 : Degré de condensation des espèces en fonction du temps

La présence des particules de silice dans le milieu accélère de façon très nette la réactivité du TMES en modifiant le pH du milieu de 9,4 à 7,6. L'effet est beaucoup moins marqué pour les autres silanes. En milieu acide, les réactions de condensation "apparaissent" totalement inhibées. Cependant, la disparition d'une partie du signal en fonction du temps, implique qu'elle a lieu à la surface des particules. Pourtant, il ne nous a pas été possible de comparer quantitativement toutes les séries de cinétiques.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter une étude beaucoup plus précise de ces réactions dans le cas du DMDES.

	Sans SiO_2			Avec SiO_2		
pH	1	3	9	1,5	3,5	7,6
MTES			-			-
SHPTES			Espèce ?			Espèce ?
DMDES						
TMES	Espèce ?					Espèce ?

Hydrolyse

Hydrolyse - Condensation

Condensation

Pas d'évolution

Tableau 5 : Résumé des résultats

II Hydrolyse-Condensation du DMDES par RMN ^{29}Si-^{1}H DEPT

Parmi les quatre silanes considérés, nous avons choisi d'étudier de façon plus approfondie la réactivité du diméthyldiéthoxysilane (DMDES). En effet, celui-ci ne peut conduire qu'à des espèces linéaires ou cycliques, moins complexes que les structures branchées formées par les unités trifonctionnelles et plus intéressantes que la dimérisation d'un silane monofonctionnel. La séquence RMN DEPT, couramment utilisée pour le carbone-13, mais moins développée dans le cas du silicium-29, a été utilisée. Après avoir présenté cette méthode et l'optimisation des différents paramètres de la séquence pour notre système, les résultats obtenus lors de l'étude du DMDES seront présentés.

1 Principe de l'expérience DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)[18,33]

Afin d'accroître la sensibilité du silicium, on utilise la séquence DEPT (Figure 15) basé sur le transfert de l'aimantation des protons (I) vers les noyaux à plus faible γ (S) par l'intermédiaire du couplage scalaire J. L'intérêt fondamental de cette technique est de multiplier l'intensité du signal par un facteur de l'ordre de $|\gamma_I/\gamma_S|$, c'est-à-dire ~ 5 dans le cas du couple (^{1}H, ^{29}Si). Un autre avantage est que le temps de répétition des impulsions est géré par le temps de relaxation T_1 du proton, qui est en général beaucoup plus rapide que celui du silicium-29 : ceci diminue considérablement le temps d'expérience. L'utilisation la plus courante de cette séquence est l'édition spectrale (*ie* l'identification des espèces). Cependant, l'analyse quantitative, moyennant le calcul du coefficient de transfert, permet aussi de déterminer la composition d'une solution à partir des intensités des pics observés.

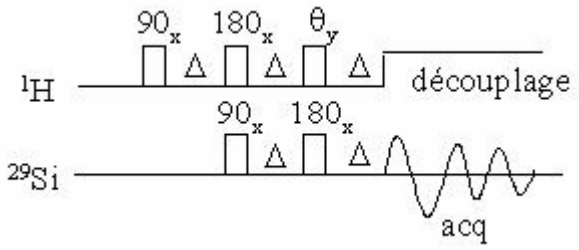


Figure 15 : Séquence ^{29}Si-^{1}H DEPT[18,33,34]

Pour un système de spins $\mathbf{I_nS}$ (n étant le nombre de spins I (ici ^{1}H) couplés au spin S (ici ^{29}Si)), l'augmentation théorique du signal ^{29}Si en DEPT (E_{DEPT} =Enhancement) dépend de trois variables : Δ (temps de transfert), θ (angle d'impulsion) et n :

$$E_{DEPT}(\theta,\Delta) = \frac{\gamma_{^1H}}{|\gamma_{^{29}Si}|} F(\theta,\Delta) = n \frac{\gamma_{^1H}}{|\gamma_{^{29}Si}|} \sin\theta (\cos\theta)^{n-1} \sin(\pi J\Delta)$$

Le transfert optimal est obtenu pour Δ_{opt}=1/(2J) (où J est la constante de couplage ^{1}H-^{29}Si) et

$$\theta_{opt} = \arcsin\left(\frac{1}{n}\right)^{1/2}$$

Le choix des paramètres expérimentaux de la séquence DEPT (temps de transfert Δ et angle d'impulsion θ) n'est pas aussi évident dans le cas d'un système de spins plus complexe, tel que **$I_nI'_mI''_pS$** pour lequel il y a trois types de protons couplés au silicium. Dans le cas du DMDES, I_n représente les 6 protons des groupements méthyles liés au silicium ($^2J_{\mathbf{SiCH_3}}$). I'_m sont les m protons des groupements CH_2 des fonctions éthoxy ($^3J_{\mathbf{SiOCH_2}CH_3}$) et I''_p, les p protons des groupements CH_3 des éthoxy. Le couplage homonucléaire $^3J_{SiOCH_2\mathbf{CH_3}}$ des éthoxy (~ 7,3 Hz) est comparable au couplage hétéronucléaire $^2J_{\mathbf{SiCH_3}}$ (Tableau 6) et intervient également dans la modulation du transfert. Il ne peut donc pas être négligé. Par contre, le couplage $^4J_{\mathbf{SiOCH_2CH_3}}$ est trop faible et n'intervient pas dans la modulation du transfert. Par ailleurs, les protons des groupements Si-OH ne participent pas à la modulation du transfert à cause de leur grande labilité[34].

La fonction de transfert F(Δ,θ) d'un système $I_nI'_mI''_pS$ pour la séquence DEPT, décrite en détails par Lux *et coll.*[22], est donnée ci dessous :

$$F(\Delta,\theta) = n \sin\theta \sin^2(\pi J_{IS}\Delta)\left[\cos^2(\pi J_{IS}\Delta) + \cos\theta \sin^2(\pi J_{IS}\Delta)\right]^{n-1}$$
$$\left[\cos^2(\pi J_{I'S}\Delta) + \cos\theta \sin^2(\pi J_{I'S}\Delta)\right]^{m} + m \sin\theta \sin^2(\pi J_{I'S}\Delta)\cos^3(2\pi J_{I'I''}\Delta)$$
$$\left[\cos^2(\pi J_{I'S}\Delta) + \cos\theta \sin^2(\pi J_{I'S}\Delta)\right]^{m-1}\left[\cos^2(\pi J_{IS}\Delta) + \cos\theta \sin^2(\pi J_{IS}\Delta)\right]^{n}$$

Avec $J_{IS} = {}^2J_{\mathbf{SiCH_3}}$, $J_{I'S} = {}^3J_{\mathbf{SiOCH_2}CH_3}$, $J_{I'I''} = {}^3J_{SiOCH_2\mathbf{CH_3}}$,

La réalisation d'expériences DEPT nécessite donc de connaître les valeurs des constantes de couplage J. Celles-ci peuvent être déterminées à partir d'un spectre non découplé. Les valeurs de ces constantes, pour le DMDES et ses produits d'hydrolyse, tirées de la littérature[5,23], sont résumées dans le Tableau 6.

Espèce		$^2J_{\mathbf{SiCH_3}}$ (Hz)	$^3J_{\mathbf{SiOCH_2}CH_3}$ (Hz)	$^3J_{SiOCH_2\mathbf{CH_3}}$ (Hz)
$Me_2Si(OEt)_2$	D^0_0	7,0	3,3	7,3
$Me_2Si(OEt)(OH)$	$D^0_{(OEt)(OH)}$	7,0	3,3	7,3
$Me_2Si(OH)_2$	$D^0_{(OH)2}$	7,4	-	-

Tableau 6 : Constantes de couplage J (Hz) du DMDES et de ses dérivés d'hydrolyse

Ainsi, le calcul des fonctions de transfert (F(Δ) ou F(θ)), selon le temps de transfert Δ ou l'angle d'impulsion θ, donne l'intensité relative de chaque pic en fonction de la nature chimique de chaque espèce.

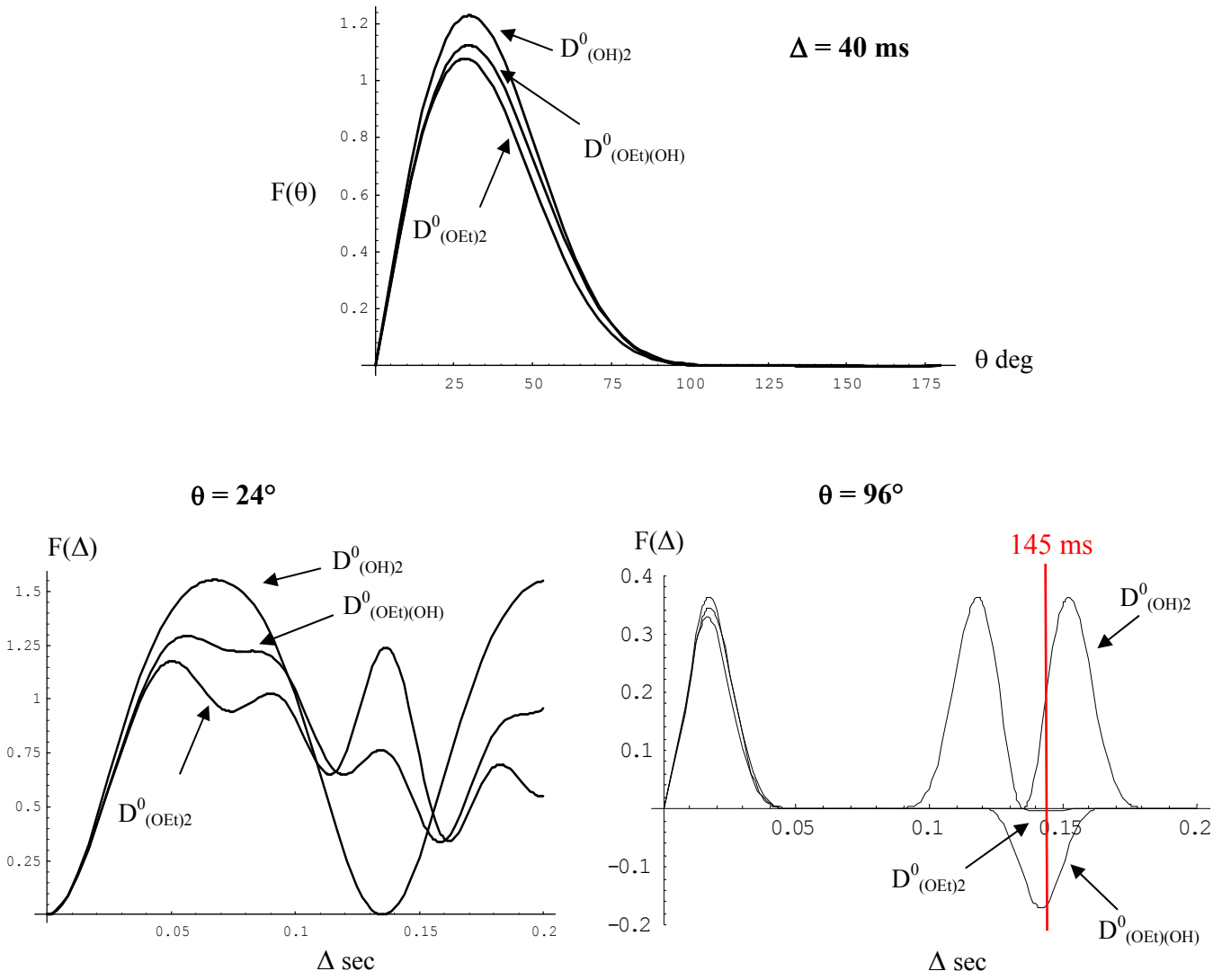


Figure 16 : Fonctions de transfert calculées du DMDES et de ses dérivés hydrolysés a) pour Δ= 40ms fixé b) pour θ= 24° fixé c) pour θ= 96° fixé

On observe sur la Figure 16 que l'on peut moduler, annuler, voire inverser le signal de certaines espèces en fonction des conditions choisies pour θ et Δ. Selon les valeurs choisies, les fonctions de transfert des différentes espèces peuvent être très similaires (Figure 16 a) ou très différentes (Figure 16 b et c). Pour θ et Δ fixés, on pourra donc sélectionner les espèces que l'on désire observer et masquer les autres. On peut ainsi discriminer les espèces en présence en solution en connaissant leurs fonctions de transfert. Par exemple, pour θ = 96° et Δ =145 ms (Figure 16 c), le signal de $D^0_{(OH)2}$ sera positif, celui de $D^0_{(OEt)(OH)}$ sera négatif et celui du DMDES sera quasiment nul et négatif. L'application de cette séquence dans ces conditions consiste donc à faire de l'édition spectrale.

L'analyse des systèmes est alors qualitative. C'est d'ailleurs dans cet objectif que Lux *et coll*. l'ont utilisée[23].

Par ailleurs, pour les trois jeux de paramètres présentés Figure 16, on observe qu'il existe des zones pour lesquelles les courbes de transfert des trois espèces sont confondues. Dans ces conditions d'acquisition, l'intégration des signaux est directement quantitative.
Pour obtenir des données quantitatives lorsque les fonctions de transfert sont différentes, l'intégrale de chaque signal doit être corrigée par la valeur du facteur de transfert $F(\Delta,\theta)$ correspondant à chaque espèce. On détermine alors les concentrations relatives des espèces en présence.

2 Partie expérimentale

a- Mise au point des conditions expérimentales

Afin d'être dans les conditions optimales pour la séquence DEPT, quelques précautions expérimentales sont nécessaires. Le réglage des impulsions $t_{90}(^1H)$ et $t_{90}(^{29}Si)$ s'avère crucial et nécessite une précision de 0,1 µs. De plus, les effets de relaxation du ^{29}Si (T_2^*) et les effets d'inhomogénéité des champs RF $B_1(^1H)$ et $B_1(^{29}Si)$ lors du découplage peuvent avoir une influence sur l'intensité des raies. Lorsque T_2^* devient court devant le temps de transfert, il y a une perte d'intensité due à la relaxation. Sur un spectre RMN ^{29}Si, les largeurs de raies de l'ordre de 1 Hz correspondent à un T_2^* d'environ 300 ms. Pour une largeur de raie de 5 Hz, le T_2^* est de l'ordre de 60 ms ce qui devient court par rapport au temps de transfert utilisé dans cette séquence : en effet, dans le cas de ^{29}Si, les couplages ^{2}J et ^{3}J (^{29}Si-^{1}H) sont faibles et les valeurs de 1/2J (~ 70 ms pour J = 7 Hz) sont importantes. Il est donc important de régler l'homogénéité du champ afin d'obtenir des raies les plus fines possibles (de 1 à 2 Hz).

Afin de vérifier l'accord entre théorie et expérience, nous avons confronté les résultats expérimentaux et les courbes de transfert calculées pour différents organosilanes (MTES, DMDES, TMES et TEOS). Sur la Figure 17 sont représentées deux des courbes obtenues. La valeur de Δ est fixée de façon à obtenir un transfert d'aimantation maximal : $\Delta_{opt} = 1/(2J)$. Soit 71 ms pour le DMDES (Figure 17 a) et 73 ms pour le produit hydrolysé du TMES (Figure 17 b, $^2J_{SiCH3} = 6,8$ Hz[35]). On observe un bon accord entre les courbes mesurées et la théorie. Ceci a aussi été vérifié pour les autres silanes cités ci-dessus.

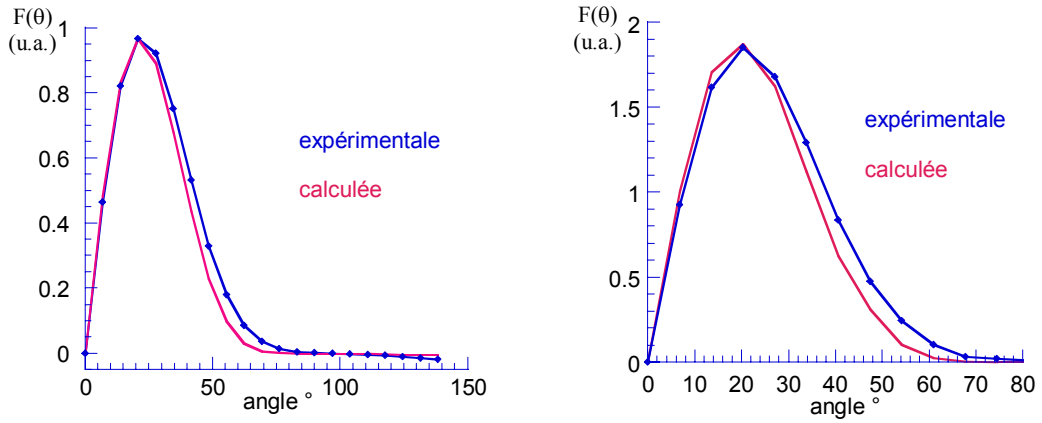
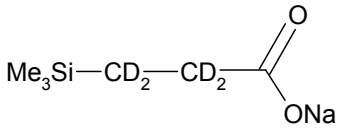


Figure 17 : Courbes de transfert pour : a) DMDES avec Δ= 71ms et pour : b) Me_3SiOH avec Δ= 73ms

L'analyse quantitative des expériences DEPT *via* les facteurs de transfert donne des concentrations relatives des espèces en solution. Afin d'obtenir des mesures quantitatives absolues, nous avons choisi d'utiliser une référence interne de concentration connue. Notre choix s'est porté sur le $TMSPD_4$ ((3-triméthylsilyl) propionate-2,2,3,3-d4 de sodium - Aldrich), représenté sur la Figure 18. Il présente plusieurs avantages. C'est un composé soluble dans l'eau, ce qui permet de l'introduire dans le tube contenant le solvant de lock (D_2O voir § I-2b plus loin). Il est donc physiquement séparé de la solution à étudier, ce qui garantit la stabilité de sa concentration. De plus, son déplacement chimique ^{29}Si est de 1,4 ppm, il n'interfère donc pas avec la gamme de déplacements chimiques des espèces observées.



$^2J_{SiCH_3}$ = 6,4 Hz

Figure 18 : Formule chimique du $TMSPD_4$

Sur la Figure 19, sont représentées deux des courbes obtenues, pour le $TMSPD_4$ et un mélange de DMDES et MTES (θ fixé). Jusqu'à 50 ms environ, les courbes expérimentales sont tout à fait comparables aux courbes calculées. Au delà, on observe une déviation, dont l'origine, probablement inhérente au spectromètre, n'a pas pu être déterminée avec certitude.

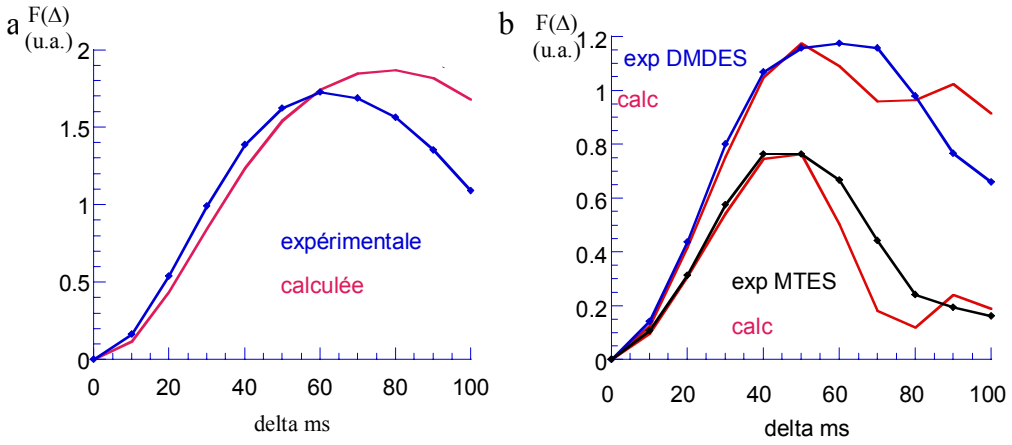


Figure 19 : Courbes de transfert pour : a) TMSPD4 avec θ= 20° b) un mélange de DMDES et MTES avec θ= 24°

Par ailleurs, afin de diminuer l'incertitude sur les calculs de concentration des espèces, nous avons constaté que les facteurs de transfert des différentes espèces doivent être relativement proches et au moins égaux à 0,7. Les paramètres calculés pour le DMDES, afin d'obtenir le transfert optimal, sont $\theta = 24°$ et $\Delta = 71$ms. Toutefois, en raison du problème évoqué ci-dessus, les paramètres Δ et θ que nous avons choisis pour la suite de l'étude sont $\theta = 24°$ et $\Delta = 40$ ms. Dans ces conditions, les valeurs des facteurs de transfert du DMDES et de ses dérivés hydrolysés, sont comparables et de l'ordre de 1 (Figure 16).

Afin de vérifier la pertinence de ces paramètres, nous avons préparé un mélange de silanes en concentrations connues. Les concentrations mesurées par une séquence classique inverse gate avec 30 minutes de délai entre impulsions et celles calculées à partir d'une expérience DEPT avec $\theta = 24°$ et $\Delta = 40$ ms ont été comparées. Le facteur de transfert est normalisé par rapport à celui du $TMSPD_4$. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 7.

θ et Δ	$TMSPD_4$	DMDES	MTES	TMES
F(24°, 40ms)	1,316	1,045	0,747	1,315
$C_{réelle}$ et $C_{inverse\ gate}$ mol.L^{-1}	0,47	0,55	0,35	0,86
C_{DEPT} mol.L^{-1}	0,47	0,58	0,35	0,88

Tableau 7 : Concentrations d'un mélange connu calculées à partir d'une expérience DEPT (θ = 24° et Δ = 40 ms)

Les conditions choisies nous permettent d'obtenir des résultats quantitatifs avec une précision de ± 0,03 mol.L^{-1}.

Par rapport à une séquence d'acquisition directe comme la séquence inverse gate, (présentée au § I-2), la séquence DEPT présente deux avantages. Tout d'abord, le facteur de transfert et le rapport $|\gamma^1_H/\gamma^{29}_{Si}| \sim 5$ permettent d'augmenter considérablement le rapport signal/bruit. De plus, on constate aussi une amélioration de la résolution pour un même traitement de la transformée de Fourier (Figure 20). D'autre part, le DEPT étant une séquence de transfert de polarisation, le temps de mesure est très nettement diminué (de 22 à 6 minutes), pour un même nombre de transients. Le gain de temps est considérable, ce qui est un paramètre important lors d'une étude cinétique.

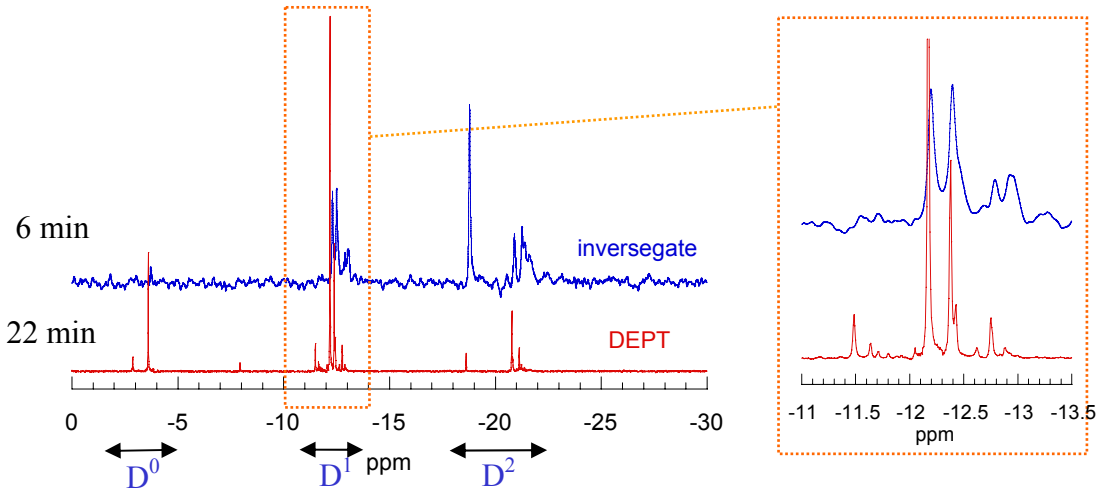


Figure 20 : Spectres RMN ^{29}Si d'une solution hydrolysée de DMDES à pH 1. Délai entre impulsion 10 s, Inversegate NS=128 , DEPT NS=32

Par ailleurs, l'INEPT (Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer)[18,36] est aussi une séquence de transfert de polarisation utilisée pour le carbone-13 et qui a été étendue au silicium-29[4,22,23,37,38]. Dans la séquence DEPT, l'angle variable d'impulsion θ est indépendant de J, alors que pour l'INEPT, celui-ci est relié au temps de transfert ($\Delta = \theta/(\pi J)$). L'INEPT n'a donc qu'un seul paramètre indépendant ajustable par l'expérimentateur, alors que le DEPT en a deux. C'est le principal avantage du DEPT[18]. De plus, le DEPT est moins sensible aux variations de J. Son seul inconvénient est sa plus grande sensibilité aux temps de relaxation[33].

b- Mode opératoire des cinétiques

- **Préparation des échantillons**

- Milieu mixte : eau / éthanol

On introduit le silane en concentration 1,2 mol.L^{-1} (15,33 g) dans le mélange H_2O/EtOH (les proportions volumiques sont précisées sur les figures – le volume total est de 60 mL) (eau à pH 1, 3 ou 9), en présence ou non de silice (2 g - 10% en masse). La silice utilisée est une silice de précipitation Rhodia dont la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote est de 360 m²/g (méthode BET) et 260 m²/g par adsorption de CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium)[17] et qui contient 4 % d'eau (en masse).

La valeur mesurée du pH du milieu est réajustée avant l'ajout du silane. En toute rigueur, le pH, qui correspond à une concentration de protons disponibles dans le milieu, est un terme utilisé en phase purement aqueuse. Par abus de langage, dans tout ce qui suit, les différents milieux seront notés pH 1, 3 et 9. Le système est mis sous agitation à température ambiante. Puis on effectue un prélèvement toutes les 15 minutes.

- Milieu aqueux

Les cinétiques ont été réalisées selon un protocole identique. Toutefois, le DMDES n'est pas miscible à cette concentration dans l'eau. Ces expériences ont donc été réalisées au Centre de Recherches d'Aubervilliers, à plus grande échelle dans des réacteurs de 3L, afin de pouvoir séparer au mieux les deux phases du milieu réactionnel (faible volume pour la phase organique). Pour les suivis en présence de silice, la silice utilisée (S_{BET}=195 m²/g) est différente de celle utilisée en milieu mixte, en raison des quantités importantes à mettre en œuvre.

Chaque prélèvement est stocké (environ 48 heures) en pilulier fermé, maintenu à 4°C dans de l'eau glacée, afin de stopper la réaction, jusqu'à l'enregistrement du spectre, dans les mêmes conditions que décrites ci dessus. Il a été vérifié, par plusieurs mesures, que l'échantillon n'évolue plus dans ces conditions de conservation.

- **Enregistrement des spectres et traitement des données**

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 400 MHz ($\nu_0(^{29}Si)$=79,5 MHz). La mesure se fait avec un tube de 10 mm qui contient la solution à étudier, à l'intérieur duquel est placé un tube de 5 mm. Dans ce dernier se trouve en référence du $TMSPD_4$ ((3-triméthylsilyl) propionate-2,2,3,3-d4 de sodium), dissout en concentration connue, dans de l'eau deutérée, afin de servir d'étalon interne et de réaliser des mesures quantitatives. Chaque expérience est accumulée 32 fois, ce qui correspond au cycle de phases minimum de la séquence DEPT, avec une impulsion de 7µs (correspondant à un angle θ de 24°), un temps de transfert Δ de 40ms et un délai de répétition optimisé à 10 s. Chaque acquisition dure donc 320 secondes.

Une fois identifié, chaque signal est intégré puis corrigé par le facteur de transfert qui lui est associé afin de déterminer sa concentration. Les différents pics qui composent les massifs correspondant aux unités D^1 ou D^2 pourront, par la suite, être considérés individuellement ou sommés, pour une approche plus globale. Pour les cinétiques réalisées sans silice, il a été vérifié que la somme des signaux représente 100% du silane introduit. L'incertitude sur chaque point est inférieure à 10%.

3 Identification des espèces

Les différents pics présents sur la Figure 21 ont été attribués selon leurs évolutions et par comparaison avec plusieurs études. En accord avec la littérature[14,20,21,23,39], les unités D^0, D^1 et D^2 observées se situent respectivement dans les régions (-2 à -4 ppm), (-11 à -14 ppm) et (-18 à -23 pm). L'évolution des trois signaux (a, b et c, Figure 21, pH 3) situés à -2,0 ppm, -2,9 ppm et -3,6 ppm permet de les attribuer sans ambiguïté respectivement au DMDES, $D^0_{(OEt)(OH)}$ et $D^0_{(OH)2}$.

Le gain de sensibilité apporté par la séquence DEPT (Figure 20) permet de distinguer clairement les différents signaux des massifs correspondant aux unités D^1 et D^2. Leur évolution au cours de la réaction permet leur identification de façon formelle et en accord avec les travaux précédents[21,22].

Sur la Figure 21 (pH 3), trois signaux (e, g et i) sont présents dans la région des D^1 et leurs intensités augmentent au cours du temps alors qu'aucun signal n'est présent dans la région des D^2. Ils peuvent donc être attribués à des espèces dimères D^1D^1. Le pic noté g apparaît le premier alors que le signal de $D^0_{(OH)2}$ est majoritaire. La condensation entre deux molécules $D^0_{(OH)2}$ est donc la

réaction la plus probable. Le pic g est donc attribué à l'espèce $D^1_{OH}D^1_{OH}$. De plus, les signaux e et i ayant des intensités similaires, ils correspondent à deux atomes différents d'une même entité dimérique : $D^1_{OEt}D^1_{OH}$. Dans le cas des unités D, le silicium portant le groupement éthoxy est plus déblindé (e) que celui portant l'hydroxyle (i)[21].

D'autre part, après 1h de réaction, deux nouveaux signaux, h et m, respectivement dans les régions des D^1 et D^2, apparaissent et croissent simultanément. De plus, l'intensité du pic h est approximativement le double du signal m (mêmes facteurs de transfert). Ils sont donc représentatifs d'un trimère dont les extrémités D^1 sont identiques : $D^1_{OH}D^2D^1_{OH}$.

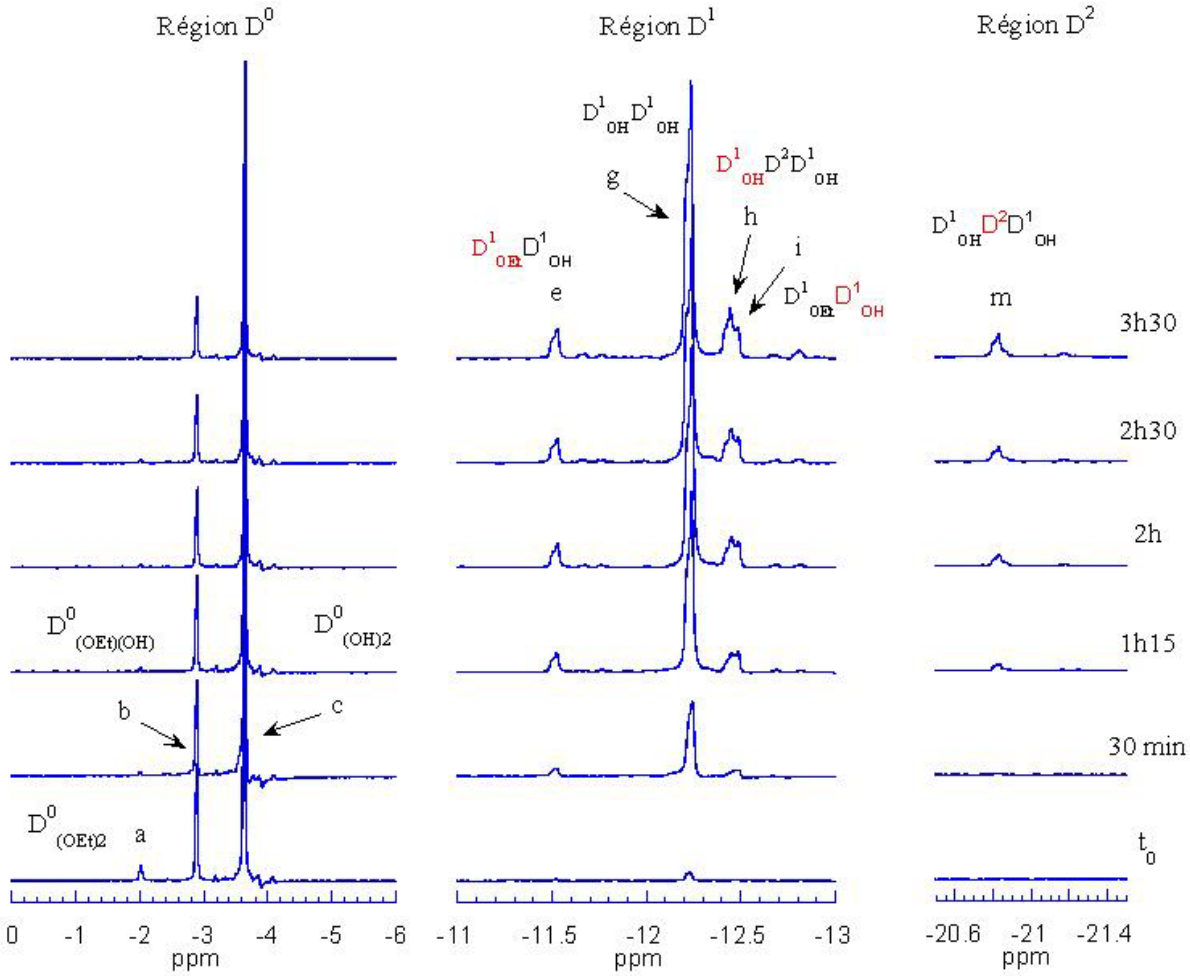


Figure 21 : Cinétique d'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu H_2O/EtOH=25/75 à pH 3

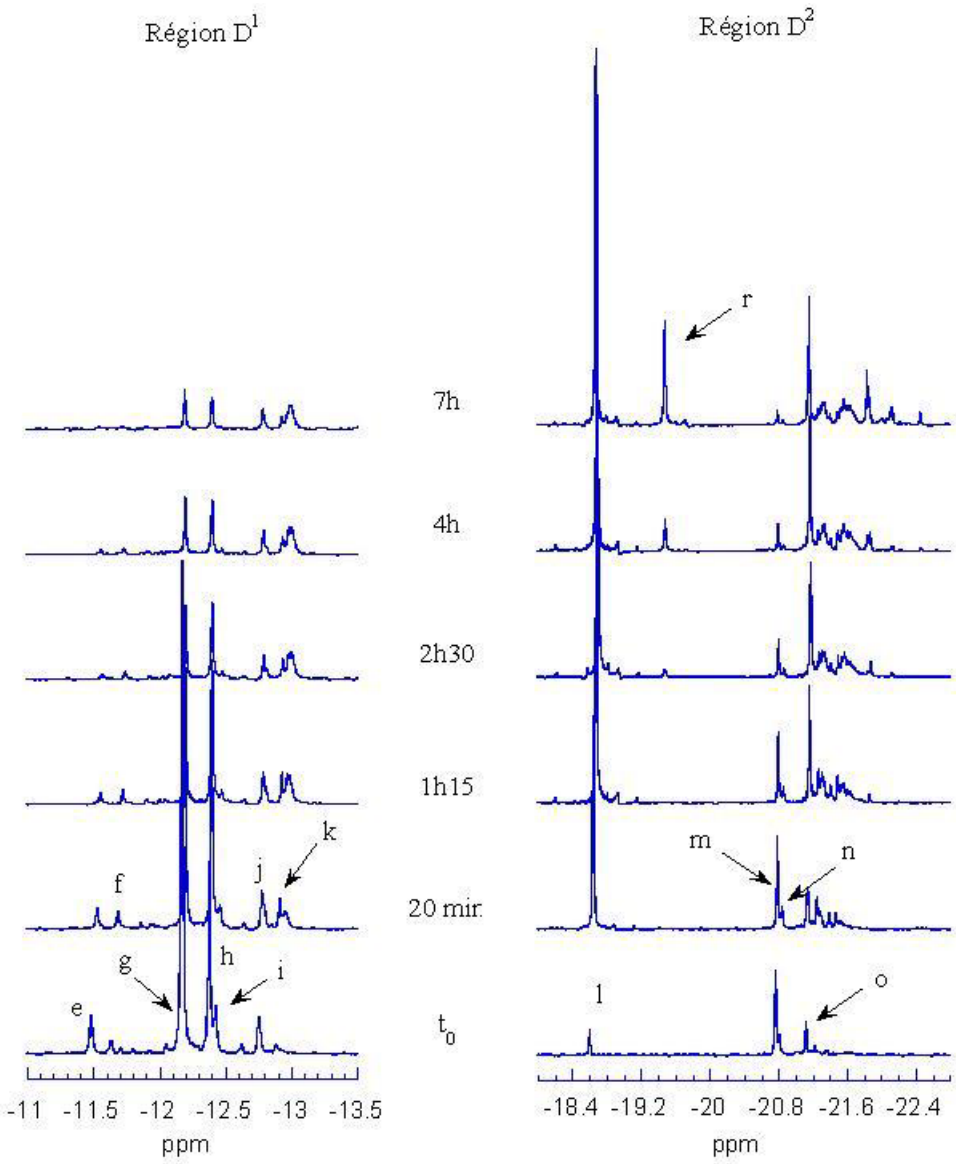


Figure 22 : Cinétique d'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu H_2O/EtOH=25/75 à pH 1

Sur la Figure 22 (pH 1), dès le début de la réaction, il n'y a pas d'espèces D^0 et trois pics supplémentaires (f, j et k) correspondant à des unités D^1 et quatre (l, m, n et o) correspondant à des unités D^2 sont visibles. Ces signaux peuvent être associés entre eux : d'une part, (f, k et n) et d'autre part, (j et o) qui ont la même intensité. La position du signal f est proche de celle du signal e, ce qui indique qu'il correspond sans doute à un silicium D^1_{OEt}. De même, la position du signal k indique qu'il s'agit d'une unité D^1_{OH}. On en déduit que l'espèce $D^1_{OEt}D^2D^1_{OH}$ correspond à ces trois pics (f, k et n). Le même raisonnement est appliqué aux signaux j et o. La position de j indique un silicium de type D^1_{OH} et comme j et o ont des intensités similaires (facteurs de transfert identiques), l'espèce qu'ils représentent doit contenir le même nombre d'atomes de type D^1 et D^2. De plus, aucun signal correspondant n'est détecté dans la région des D^1_{OEt}. Les pics j et o sont donc attribués au tétramère $D^1_{OH}(D^2)_2D^1_{OH}$. Les signaux situés au-delà du pic o correspondent aux espèces D^2 des pentamères

et hexamères, $D^1(D^2)_3D^1$ et $D^1(D^2)_4D^1$, les D^1 associés étant situés à plus basses valeurs de déplacement chimique que le pic k[23].

Trois signaux supplémentaires (d (non représenté), l et r) fortement décalés dans la région des unités D^2, correspondent aux espèces cycliques[21,23] D^2_{3c} (-8 ppm), D^2_{4c} (-18,7 ppm), très rapidement l'espèce majoritaire, et D^2_{5c} (-19,6 ppm) (Figure 23).

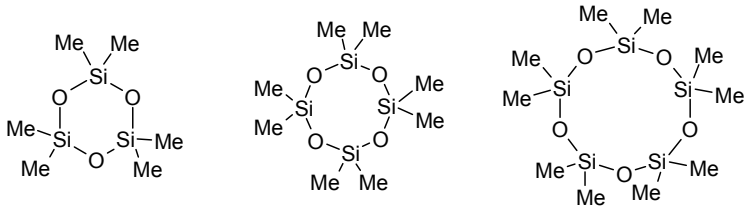


Figure 23 : Espèces cycliques[21,23]

L'attribution des espèces D^1 et D^2 est résumée sur la Figure 24 et en annexe 4. L'identification précise de chaque espèce nous permettra par la suite d'établir les courbes quantitatives représentant individuellement les unités D^1 et D^2. Le signal correspond à l'atome de silicium notée en rouge.

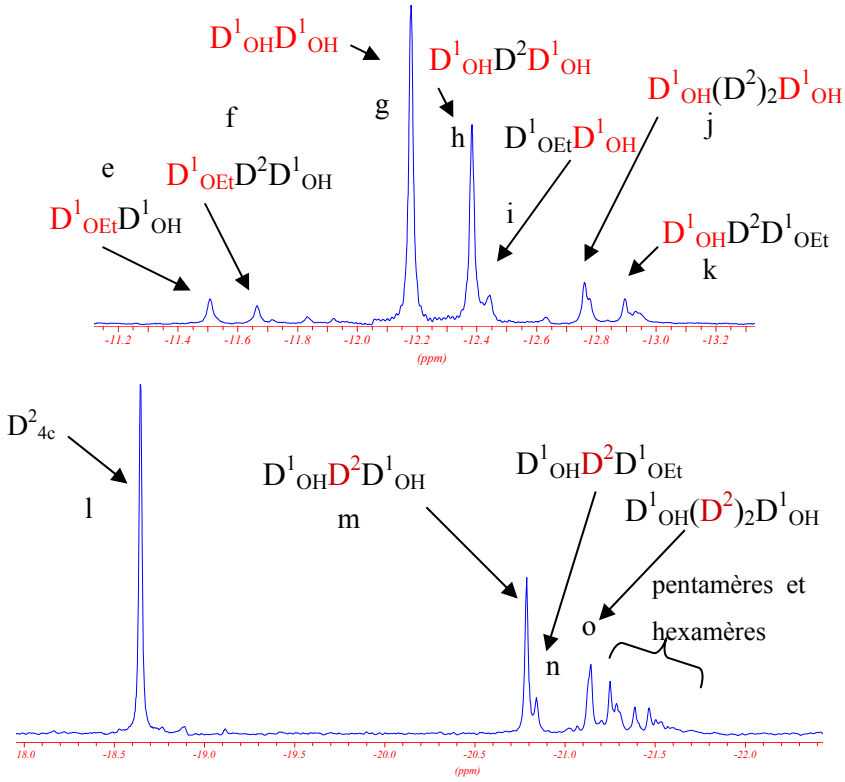
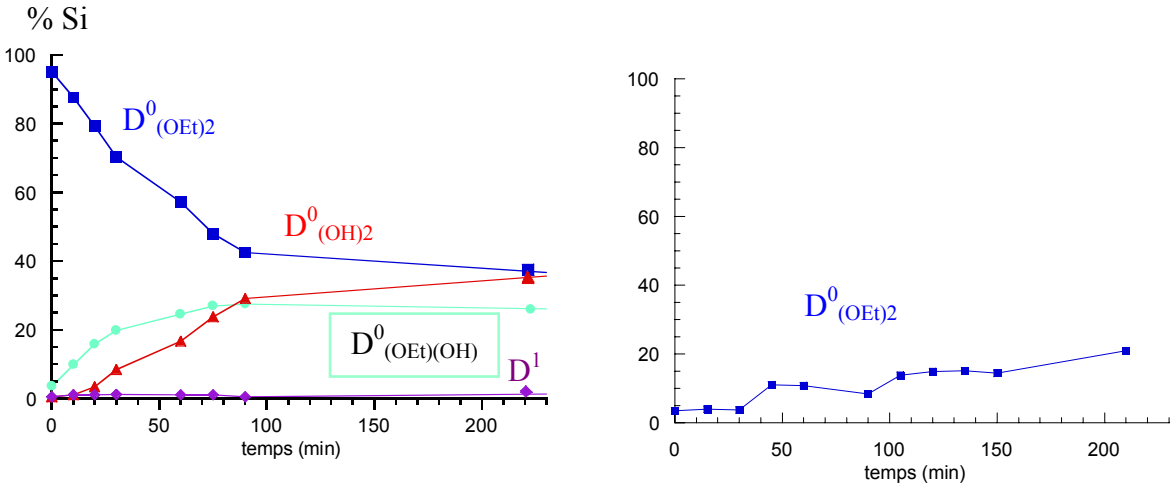


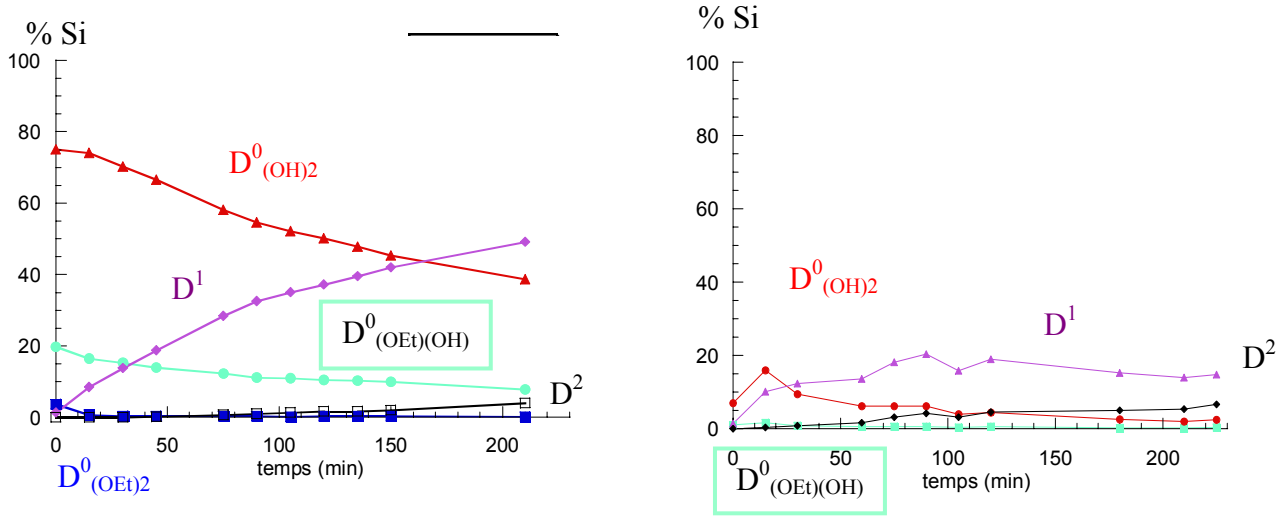
Figure 24 : Attribution des signaux des espèces D^1 et D^2 pour les dérivés hydrolysés du DMDES en milieu H_2O/EtOH=25/75

a) DMDES seul **b) DMDES en présence de silice**

pH 9



pH 3



pH 1

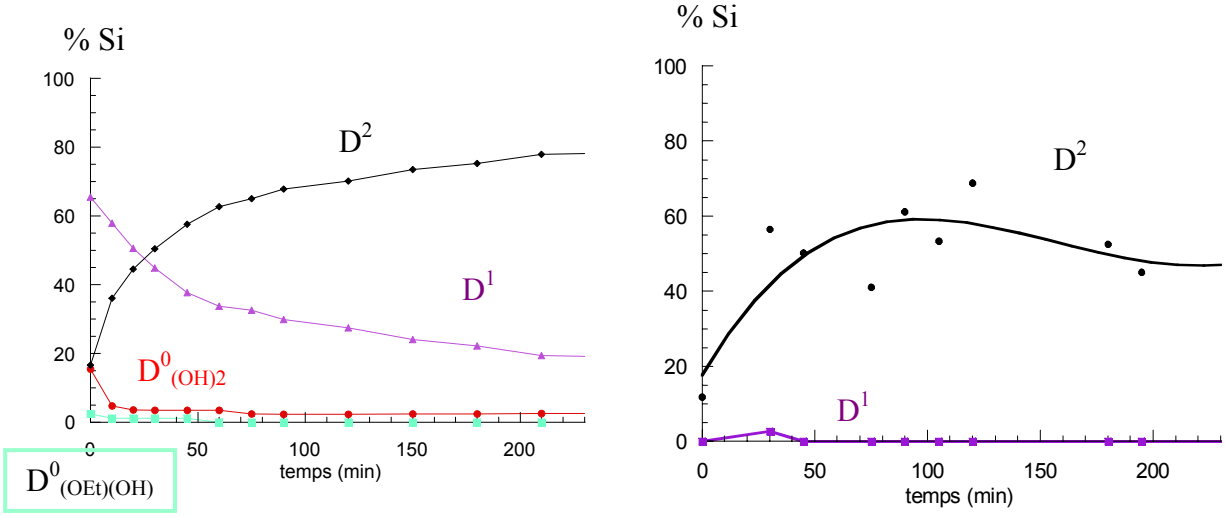


Figure 25 : Cinétiques d'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu H_2O/EtOH=25/75 (H_2O/Si = 9)

4 Cinétiques d'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu mixte

a- Influence du pH

Sur la Figure 25 est représentée l'évolution des différentes espèces lors de l'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu mixte H_2O/EtOH=25/75, pour les différents pH.

- **DMDES seul**

En milieu basique (Figure 25 a, pH 9), on observe la décroissance du signal du précurseur au profit des deux espèces hydrolysées $D^0_{(OEt)(OH)}$ et $D^0_{(OH)2}$. L'évolution est relativement rapide au départ, puis semble atteindre un palier après deux heures de réaction (avec $D^0_{(OEt)2}$ 43%, $D^0_{(OEt)(OH)}$ 26% et $D^0_{(OH)2}$ 29%). Au-delà, les cinétiques sont extrêmement lentes, même après de 3 heures de réactions, il n'y a pas de condensation ($D^1 < 5\%$).

A pH 3 (Figure 25 a), le DMDES est minoritaire dès les premières minutes (< 5%) et l'on observe une diminution régulière des espèces $D^0_{(OEt)(OH)}$ et $D^0_{(OH)2}$ au profit des unités D^1, composées majoritairement du dimère totalement hydrolysé $D^1_{OH}D^1_{OH}$ (Figure 26a). Cette évolution est assez lente puisque après trois heures de réaction, les unités D^1 ne représentent que 50 % de la concentration totale. La proportion d'eau dans le milieu étant en excès par rapport à l'éthanol, les espèces détectées sont largement hydrolysées (Figure 26 a).

En milieu plus acide (Figure 25 a, pH 1), l'hydrolyse est instantanée et les espèces condensées sont majoritaires dès le début de la réaction. Les espèces D^2 représentent d'ailleurs plus de 50 % de la concentration totale en moins de 40 minutes, et se composent principalement de l'espèce cyclique D^2_{4c} (Figure 26 b).

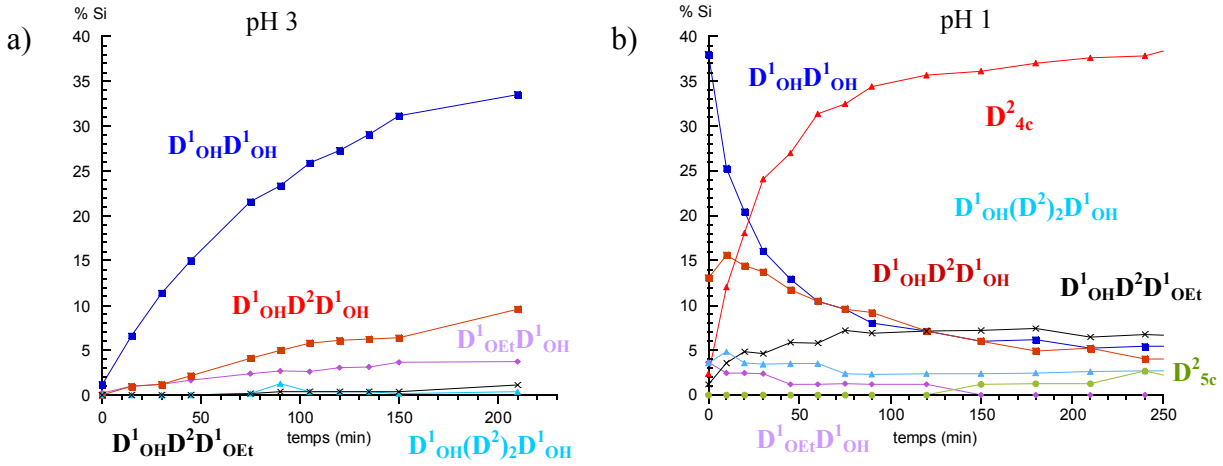


Figure 26 : Composition des signaux D^1 et D^2 lors de l'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu mixte H_2O/EtOH=25/75 : a) pH 3 et b) pH 1

On retrouve donc l'évolution connue pour l'hydrolyse-condensation du DMDES, à savoir que plus le pH de l'eau diminue, plus l'hydrolyse est rapide et plus on favorise les espèces condensées dans le milieu.

- **DMDES en présence de silice**

En milieu mixte, le silane et la phase solvant forment un milieu homogène. En présence de silice dans le milieu, on observe une très forte diminution de la concentration totale en silicium détectée (< 20% à pH 9 et 3 et < 60% en milieu acide) (Figure 25 b). Cette diminution du signal global est attribuée à une adsorption des espèces sur la surface des particules[40]. En effet, la RMN en solution ne permet d'observer que les objets suffisamment mobiles, ce qui implique que les espèces greffées ou adsorbées à la surface de la particule ne sont plus détectées. On peut donc penser qu'une majorité du silane est en interaction avec la surface de la silice et l'on suppose que ce sont sensiblement les mêmes espèces que celles observées lors des cinétiques du silane seul.

En milieu basique (Figure 25 b), il semble que toutes les espèces présentes en solution s'adsorbent sur les particules. Puis, au cours du temps, une partie du précurseur désorbe et repasse en solution. Le silane étant en large excès, il semble que celui-ci s'organise pour former une multicouche autour des particules. L'organisation d'un tel recouvrement reste inexpliqué jusqu'à lors. A pH 3 (Figure 25 b), la diminution de la concentration totale des espèces en solution implique, ici aussi, une interaction avec les particules. Les espèces D^1 sont plus rapidement majoritaires, ce qui suggère que les particules de silice accélèrent les cinétiques d'hydrolyse et de condensation. Les espèces libres en solution (Figure 27 a) sont peu condensées (dimères et trimères) et totalement hydrolysés : $D^1_{OH}D^1_{OH}$ et $D^1_{OH}D^2D^1_{OH}$. Il est raisonnable de penser que les oligomères en interaction avec la silice sont du même type. A pH 1 (Figure 25 b), on observe majoritairement des espèces D^2 et plus précisément des espèces trimères linéaires ou tétramères cycliques (Figure 27 b). Ces dernières (Figure 23) ne possèdent pas de fonctions susceptibles d'interagir avec la surface des particules. Il semblerait donc que ce soit les unités D^1 qui interagissent avec la silice. Dans ce cas, il serait intéressant d'ajouter la silice bien après le début de la réaction afin de vérifier cette hypothèse.

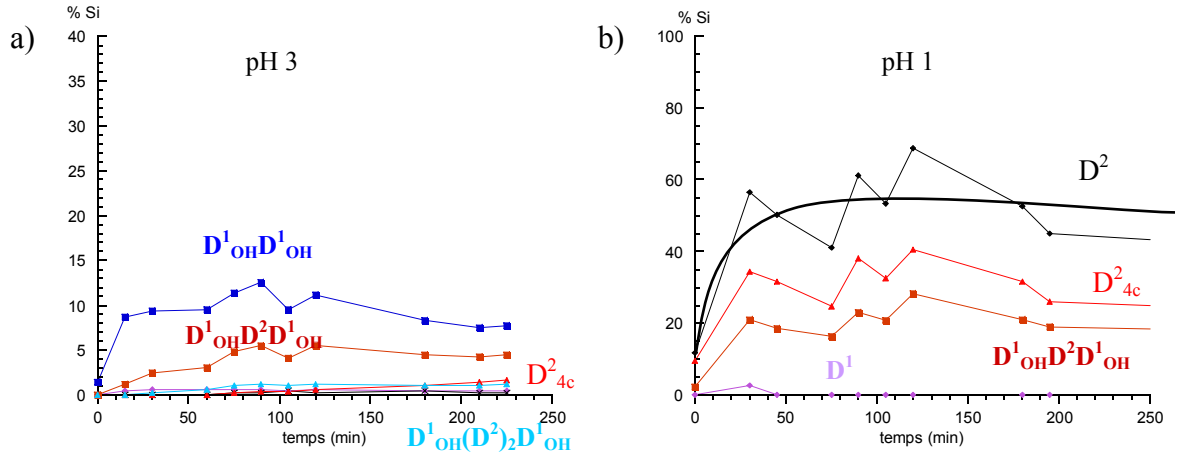


Figure 27 : Composition des signaux D^1 et D^2 lors de l'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu mixte H_2O/EtOH=25/75 en présence de SiO_2 : a) pH 3 et b) pH 1

b- Influence du taux d'eau

Sur la Figure 29 (ci-contre) est représentée l'évolution des différentes espèces lors de l'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu mixte H_2O/EtOH en proportions variables10/90, 40/60 et 60/40, à pH 3.

- **DMDES seul**

En présence d'une faible quantité d'eau (Figure 29 a, 10 %), on observe la disparition de 90 % du précurseur en moins d'une heure au profit des deux espèces hydrolysées $D^0_{(OEt)(OH)}$ et $D^0_{(OH)2}$. Après cela, l'évolution de la condensation est très lente (D^1 <10% en plus de 3 h, exclusivement composé de $D^1_{OH}D^1_{OH}$).

Lorsqu'on augmente la proportion d'eau, on observe une hydrolyse quasi complète dès les premiers instants (Figure 29 a), puis une diminution régulière des espèces $D^0_{(OEt)(OH)}$ et $D^0_{(OH)2}$ au profit des D^1 linéaires et totalement hydrolysés, $D^1_{OH}D^1_{OH}$ et $D^1_{OH}D^2D^1_{OH}$ (Figure 28 a). On remarque que le profil des espèces est identique pour 25 % (Figure 25 a, pH 3) et 40 % d'eau (Figure 29 a).

Lorsqu'on atteint 60 % d'eau (Figure 29 a), les espèces présentes sont semblables mais l'évolution de la condensation est sensiblement plus rapide, ce qui est visible sur la composition des unités D^1, puisque les espèces linéaires vont du dimère au tétramère (Figure 28 b). De plus, la proportion de tétramère est supérieure à celle du trimère car l'augmentation du taux d'eau favorise la condensation entre deux dimères $D^1_{OH}D^1_{OH}$.

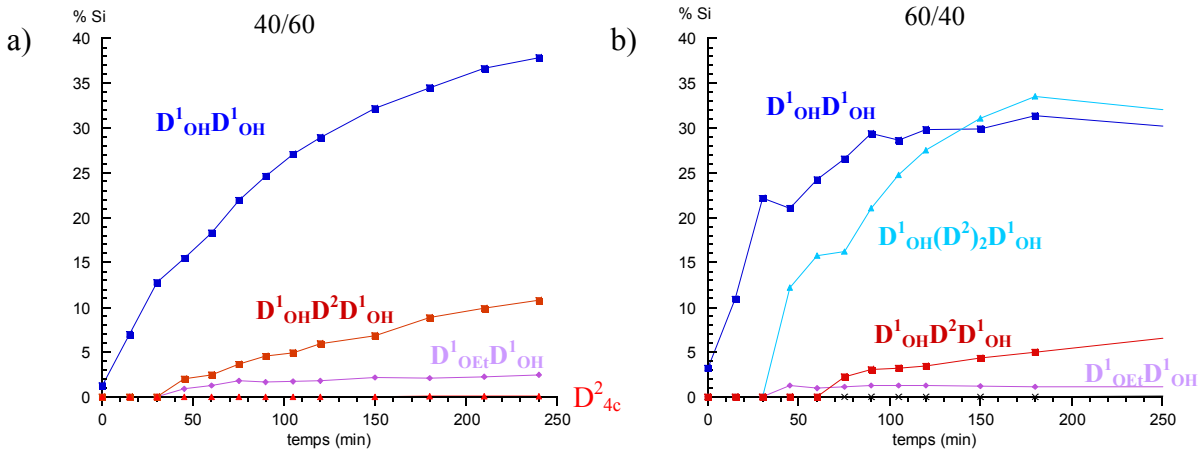
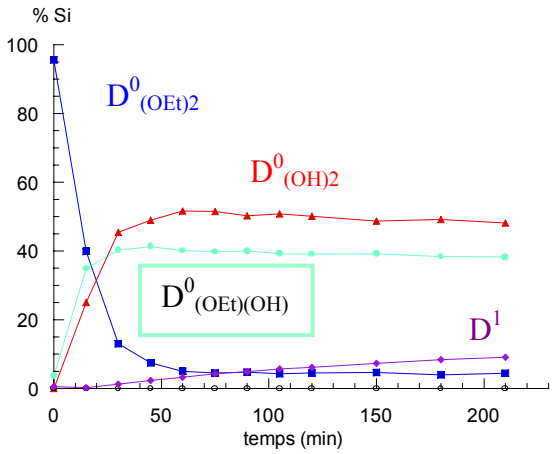
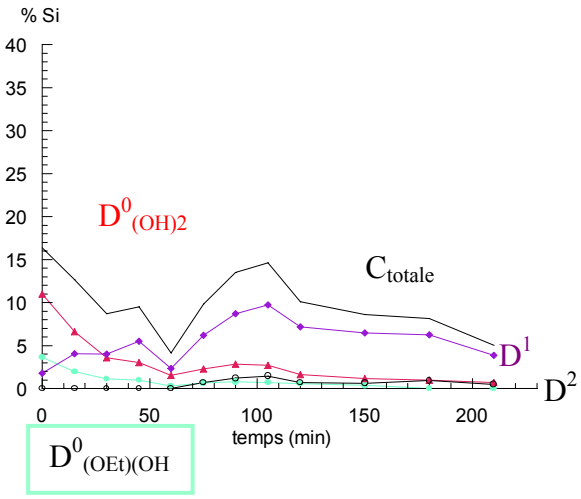


Figure 28 : Composition des signaux D^1 et D^2 lors de l'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu mixte H_2O/EtOH : a) 40/60 et b) 60/40 à pH 3

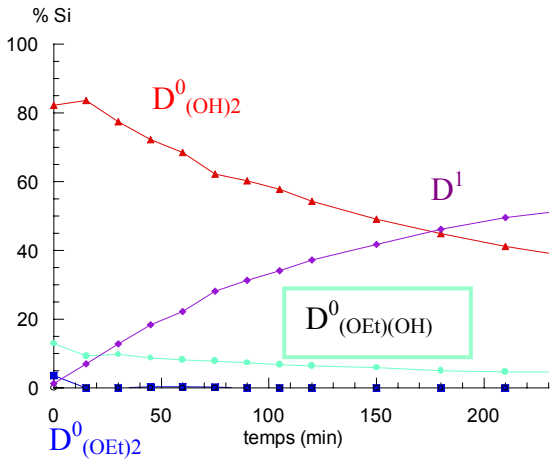
a) DMDES seul **b) DMDES en présence de silice**

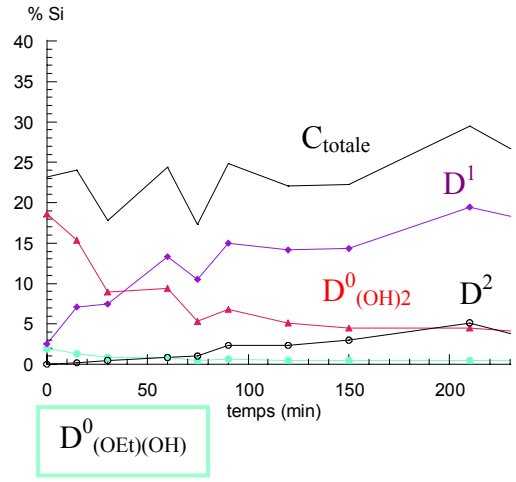
H_2O/EtOH=10/90 **H_2O/Si=4**



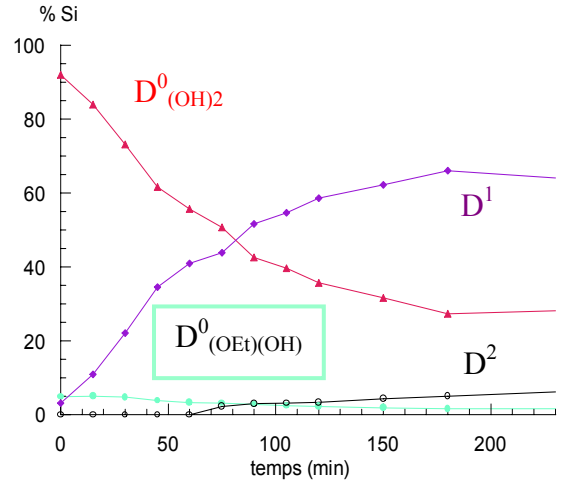


H_2O/EtOH=40/60 **H_2O/Si=14**





H_2O/EtOH=60/40 **H_2O/Si=22**



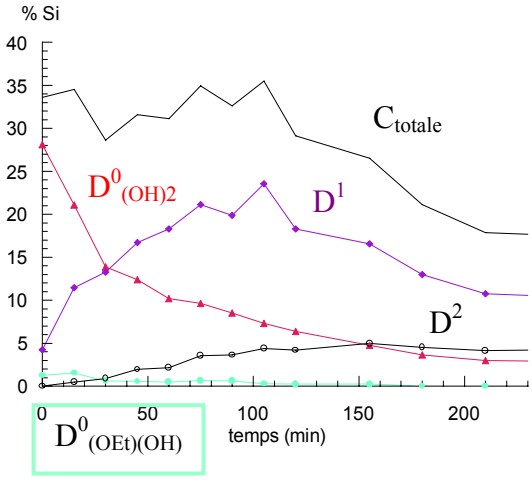


Figure 29 : Cinétiques d'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu H_2O/EtOH variable à pH 3

- **DMDES en présence de silice**

Comme précédemment, la concentration totale des espèces observées diminue fortement quel que soit le taux d'eau. Il y a donc là encore une forte interaction entre le DMDES et ses dérivés et la surface des particules.

Pour une faible quantité d'eau (Figure 29 b, 10 %), le DMDES est absent de la solution et les concentrations des $D^0_{(OEt)(OH)}$ et $D^0_{(OH)2}$ diminuent alors qu'elles augmentaient en absence de particules. De plus, les espèces D^1 sont très rapidement majoritaires. Il semble que la surface de la silice adsorbe préférentiellement des unités monomères D^0, hydrolysées ou non. Ainsi ce sont les espèces faiblement condensées et complètement hydrolysées, $D^1_{OH}D^1_{OH}$ et $D^1_{OH}D^2D^1_{OH}$, libres en solution qui sont majoritaires (Figure 30 a). Lorsque la quantité d'eau augmente, (Figure 29 b, 40 %) les particules accélèrent les réactions de condensation sans modifier la composition des unités présentes en solution (Figure 30 b). Ici aussi, ce sont les espèces D^0 qui semblent s'adsorber sur les particules.

En présence de 60 % d'eau, la quantité d'espèces siliciées détectées est plus importante que pour une proportion d'eau plus faible. De plus, la présence de silice parait n'avoir d'influence que sur la concentration des espèces en solution, mais pas sur leur nature (Figure 29 b). Pourtant la composition des unités D^1 est différente (Figure 30 c). Le tétramère $D^1_{OH}(D^2)_2D^1_{OH}$, prépondérant en absence de silice (Figure 28 b), a quasiment disparu alors que deux nouveaux signaux attribués au pentamère $D^1_{OH}(D^2)_3D^1_{OH}$ sont présents. Cependant les espèces cycliques D^2_{4C} sont très minoritaires. C'est donc le tétramère qui semblerait s'adsorber sur les particules. La concentration du dimère $D^1_{OH}D^1_{OH}$ diminue de façon similaire à la concentration totale en solution après 1 heure de réaction. Ceci semble indiquer que c'est cette entité qui interagit préférentiellement avec la surface. On obtiendra alors majoritairement des greffons de type dimère sur les particules, ce qui sera vérifié dans le chapitre III lors de la caractérisation des poudres.

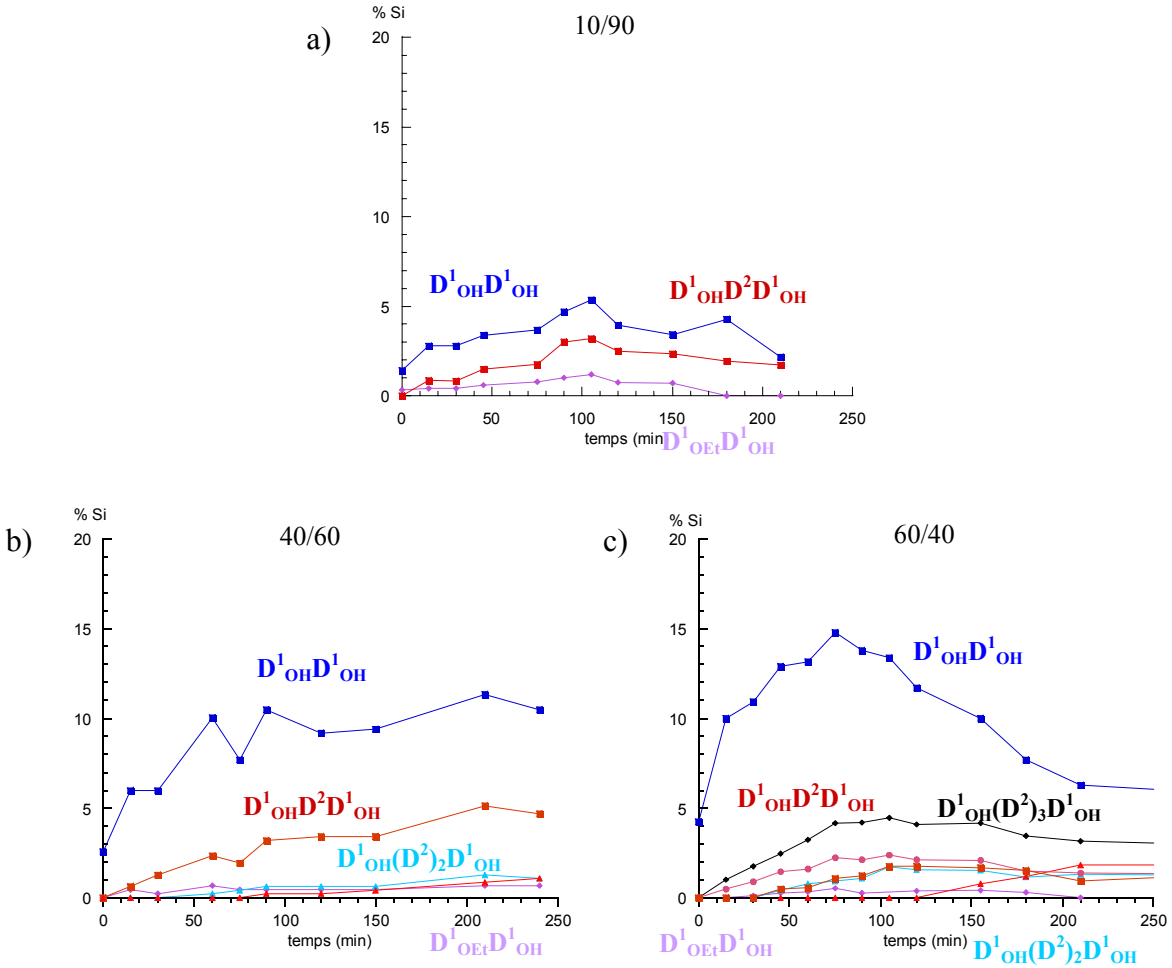


Figure 30 : Composition des signaux D^1 et D^2 lors de l'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu mixte H_2O/EtOH : a) 10/90 b) 40/60 et c) 60/40 à pH 3 en présence de SiO_2

c- *Résumé des résultats*

Les tableaux 8 et 9 résument les résultats obtenus lors des cinétiques du DMDES en milieu mixte H_2O/EtOH.

La diminution du pH du milieu et l'augmentation du taux d'eau influencent de la même façon la nature des espèces présentes en solution. Les grandes tendances à retenir sont résumées ci-dessous :

- En milieu basique ou avec seulement 10 % d'eau, le DMDES s'hydrolyse, mais ne condense pas ou très peu.
- A pH 3 et pour un taux d'eau allant de 25 à 60 %, l'hydrolyse du précurseur est complète dès le début de la réaction. La condensation peut donc avoir lieu, mais se limite principalement à la formation de dimères.

- En milieu très acide (pH 1), l'hydrolyse est instantanée et la première condensation très rapide. C'est donc la deuxième condensation qui peut avoir lieu. Toutefois, ce sont des espèces peu condensées qui sont présentes (≤ tétramère).

			Sans silice			Avec silice		
pH			30 min	120 min	210 min	30 min	120 min	210 min
Hydrolyse Pas de condensation	9	$D^0_{(OEt)2}$	70 %	43 %	41 %	4 %	15 %	21 %
		$D^0_{(OEt)(OH)}$	20 %	26 %	26 %	-	-	-
		$D^0_{(OH)2}$	8 %	29 %	32 %	-	-	-
		D^1	1 %	1 %	1 %	-	-	-
Hydrolyse + 1ère condensation	3	$D^0_{(OEt)(OH)}$	15 %	10 %	8 %	2 %	2 %	2 %
		$D^0_{(OH)2}$	70 %	50 %	39 %	3 %	3 %	3 %
		D^1	14 %	37 %	49 %	12 %	19 %	14 %
		D^2	0 %	1 %	4%	1 %	5 %	6 %
2ème condensation	1	$D^0_{(OH)2}$	3 %	2 %	3 %	-	-	-
		D^1	45 %	27 %	19 %	3 %	-	-
		D^2	50 %	70 %	78 %	56 %	68 %	45 %

Tableau 8 : % des espèces lors de l'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu H_2O/EtOH=25/75

			Sans silice			Avec silice		
H_2O/EtOH			30 min	120 min	210 min	30 min	120 min	210 min
Hydrolyse Pas de condensation	10/90	$D^0_{(OEt)2}$	13 %	4 %	4 %	-	-	-
		$D^0_{(OEt)(OH)}$	40 %	39 %	38 %	1 %	0,5 %	0 %
		$D^0_{(OH)2}$	45 %	50 %	48 %	4 %	2 %	1 %
		D^1	1 %	6 %	9 %	4 %	7 %	4 %
Hydrolyse + 1ère condensation	40/60	$D^0_{(OEt)(OH)}$	10 %	6 %	5 %	9 %	5 %	5 %
		$D^0_{(OH)2}$	77 %	54 %	41 %	7 %	14 %	19 %
		D^1	13 %	37 %	50 %	1 %	2 %	5 %
Hydrolyse + 1ère condensation	60/40	$D^0_{(OEt)(OH)}$	5 %	2 %	1 %	-	-	-
		$D^0_{(OH)2}$	73 %	36 %	27 %	14 %	6 %	3 %
		D^1	22 %	59 %	66 %	13 %	18 %	10 %
		D^2	0 %	3 %	5 %	1 %	4 %	4 %

Tableau 9 : % des espèces lors de l'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu H_2O/EtOH variable à pH 3

L'influence de la présence des particules de silice est incontestable sur la concentration des espèces détectables en solution. En effet, dans tous les cas, la très nette diminution du signal global implique bien qu'il y a une forte adsorption des espèces sur le solide. Il semblerait que ce soit préférentiellement les unités de petites tailles (D^0 et dimère) qui interagissent avec la surface de la silice. Cependant, le type des espèces "visibles" en solution ne parait pas modifiée par les particules. Pourtant, la réactivité des molécules libres en solution semble inhibée par la présence de silice.

5 Cinétiques d'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu aqueux

On rappelle que le DMDES n'est pas miscible dans l'eau à la concentration utilisée. Le milieu réactionnel forme une émulsion instable lorsque l'on stoppe l'agitation. Sur la Figure 31 est représentée l'évolution des différentes espèces, présentes dans la *phase aqueuse*, lors de l'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu purement aqueux aux différents pH.

Influence du pH

- **DMDES seul**

En milieu basique ou très acide (pH 1), la phase organique se sépare aisément de la phase aqueuse, alors qu'à pH 3, l'émulsion est relativement fine et stable, et par conséquent difficile à séparer.

En milieu basique, la phase organique extraite ne comporte que du DMDES, elle représente environ 80 % de la quantité de silane introduite initialement. Une fois le précurseur hydrolysé, les espèces sont solubles en phase aqueuse (Figure 31 a). L'hydrolyse est complète et très rapide, puisque c'est l'espèce $D^0_{(OH)2}$ qui est majoritaire et le signal D^1 correspond exclusivement au dimère $D^1_{OH}D^1_{OH}$. Toutefois, il semble que la composition du milieu n'évolue plus au delà de 50 minutes et qu'un palier soit atteint. L'hydrolyse est donc facilement complétée en présence d'excès d'eau, mais la vitesse de condensation reste extrêmement lente.

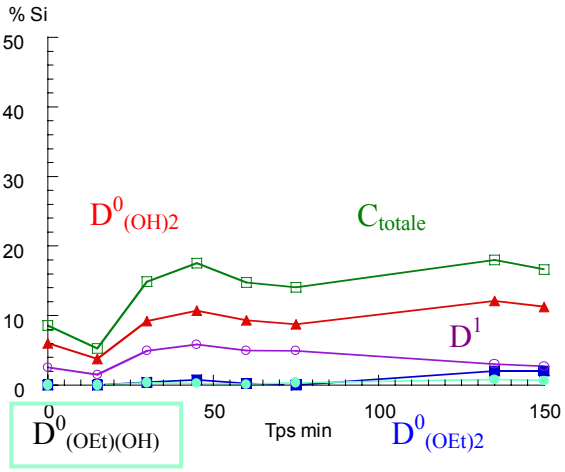
Comme en milieu mixte, la diminution du pH à 3 accélère encore l'hydrolyse et la condensation puisque ce sont les espèces condensées D^1 et D^2 qui sont très rapidement majoritaires. La composition de ces unités condensées va du dimère à l'hexamère linéaire à terminaisons OH. De plus, ici aussi, il semble que l'on atteigne un palier dans l'évolution des concentrations en moins de 30 minutes. Malgré le fait que l'on ne puisse pas séparer la phase organique de la phase aqueuse, la totalité du silicium présent dans le milieu n'est pas détecté, puisque la concentration totale est inférieure à 40 % (Figure 31 a). Ceci indique bien que les résultats obtenus en milieu hétérogène sont à considérer avec précaution.

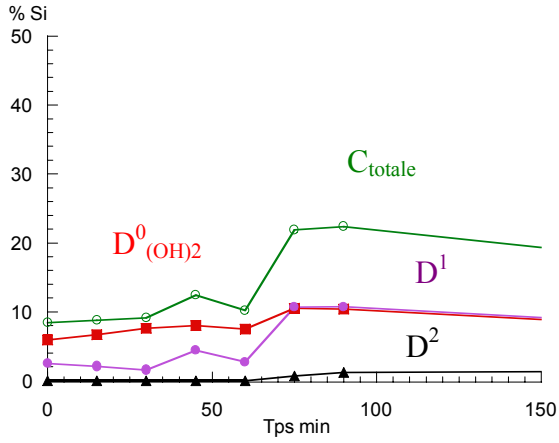
En milieu très acide (pH 1), c'est la phase aqueuse qui contient des espèces condensées D^1 et D^2, principalement composées du pentamère $D^1_{OH}(D^2)_3D^1_{OH}$ et des espèces cycliques D^2_{4C} et D^2_{5C} (miscibles en faible proportion). La phase organique est, cette fois-ci, constituée d'huiles silicones linéaires et cycliques insolubles en forte proportion en phase aqueuse.

a) DMDES seul

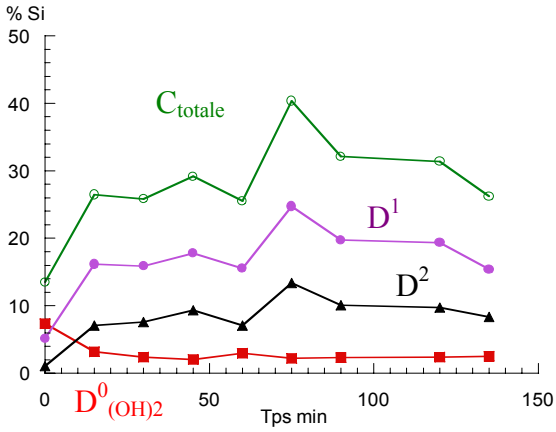
b) DMDES en présence de silice

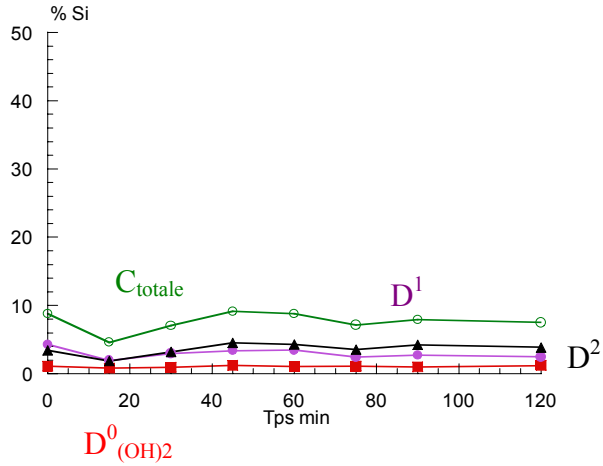
pH 9





pH 3





pH 1

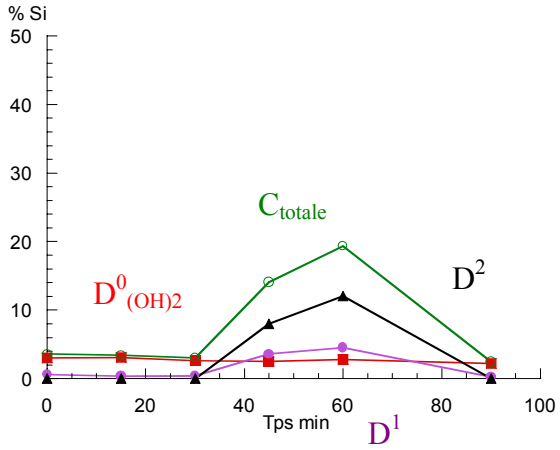


Figure 31 : Cinétiques d'hydrolyse-condensation du DMDES en milieu 100 % H_2O (phase aqueuse)

- **DMDES en présence de silice**

Dans ce cas, il n'est pas possible de distinguer si la diminution de la concentration des espèces en solution est due à la non miscibilité du DMDES et des huiles silicones dans le milieu ou à l'adsorption des espèces sur les particules.

A pH 9 et 3 (Figure 31 b), les espèces observables et leur évolution sont similaires à celles obtenues en l'absence de silice. De plus, la phase organique extraite du milieu à pH 9 est constituée uniquement de DMDES alors qu'à pH 3, l'émulsion formée est stable et les deux phases ne peuvent pas être séparées. Dans ce cas, ce sont plutôt les $D^0_{(OH)2}$ et les D^1 linéaires présents qui vont interagir avec les particules.

A pH 1, le milieu est relativement visqueux et il est même difficile de séparer la phase liquide de la silice. Le signal obtenu représente moins de 8 % de la concentration initiale et correspond uniquement à des unités D^2 cycliques. La polycondensation est donc extrêmement rapide et a lieu avant même l'interaction avec les particules.

6 Conclusion à l'étude par DEPT du DMDES

L'utilisation de la séquence de transfert de polarisation DEPT ^{1}H-^{29}Si nous a permis, dans la deuxième partie de ce chapitre, d'étudier finement et quantitativement l'influence de nombreux paramètres sur la réactivité du DMDES vis-à-vis des réactions d'hydrolyse et de condensation. L'identification et la quantification précise des oligomères formés au cours de la réaction ont été possibles grâce à la grande sensibilité de cette méthode.

Le pH et la proportion d'eau présente dans le milieu ont une forte influence sur la nature et la proportion des espèces formées. La diminution du pH du milieu accélère les réactions d'hydrolyse-condensation, de même que l'augmentation de la proportion d'eau.

Un milieu basique permet d'hydrolyser le DMDES tout en limitant sa condensation. Celle-ci n'a lieu que lorsque le pH diminue. En milieu très acide, l'hydrolyse est instantanée, ce qui permet de favoriser non seulement la première, mais également la seconde condensation.

A pH 3, le contrôle de la proportion d'eau permet de réguler, de la même façon qu'avec le pH, la nature des espèces en solution. En dessous de 10 % d'eau, la condensation est inhibée. De 25 à 60 % d'eau, les vitesses d'hydrolyse sont augmentées, c'est alors la première condensation qui est limitante pour la seconde. Même en milieu purement aqueux, la deuxième condensation ralentie très rapidement.

L'intérêt des cinétiques réalisées en présence de particules de silice était de pouvoir étudier le comportement de l'agent de couplage dans les conditions même de la fonctionnalisation de surface. La caractérisation des poudres ainsi modifiées est présentée dans le chapitre III. Dans tous les cas, nous avons observé une très forte diminution du signal global caractéristique de l'interaction des espèces avec les particules.

La nature des espèces "visibles" en solution sont identiques à celles observées en absence de silice. La présence des particules accélère néanmoins, les cinétiques d'hydrolyse condensation des espèces libres en solution. La surface semble jouer le rôle de catalyseur hétérogène et semble adsorber plutôt les unités D^0 ou dimères lorsqu'elles sont présentes dans le milieu. Les unités D^2 hydrophobes n'interagissent pas sur la surface. Cependant l'équilibre d'adsorption parait être déplacé en milieu acide lorsque leur concentration est importante.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu étudier par RMN ^{29}Si en solution, la réactivité de différents éthoxysilanes vis-à-vis des réactions d'hydrolyse-condensation. Contrairement aux travaux déjà publiés, nous avons cherché à explorer des conditions expérimentales beaucoup plus larges. En effet, l'étude des réactions d'hydrolyse-condensation des organosilanes est généralement réalisée avec un taux d'hydrolyse très faible ($H_2O/Si=2$) et en milieu acide (pH = 1–2). Dans ces conditions, les réactions d'hydrolyse sont relativement lentes. C'est donc principalement l'hydrolyse qui est étudiée puisque les réactions de condensation sont très limitées. Une forte proportion d'eau dans le milieu ($4 \leq H_2O/Si \leq 22$) et une gamme de pH étendue ($1 \leq pH \leq 9$) ont permis à notre travail d'aborder un nouvel aspect de ces réactions.

Dans un premier temps, nous avons confirmé l'évolution des espèces en fonction du pH du milieu. Pour les quatre silanes étudiés, les réactions d'hydrolyse s'accélèrent lorsque celui-ci diminue. Une fois l'hydrolyse amorcée, les réactions de condensation sont possibles. Celles-ci aussi sont accélérées par la diminution du pH.

Par ailleurs, la présence de particules de silice dans le milieu influence la réactivité des silanes. Pour le DMDES, la concentration totale d'espèces libres en solution est diminuée par la présence de la silice, ce qui signifie qu'il y a une forte adsorption sur les particules.

D'autre part, l'originalité de ce travail se situe aussi du côté méthodologique. En effet, les réactions sont beaucoup plus rapides dans nos conditions, par rapport aux travaux de la littérature. Afin d'approfondir notre travail, nous avons donc été amenés à utiliser la séquence RMN DEPT, très peu connue pour le silicium-29. A notre connaissance, seule, F. Brunet l'a adaptée à ce noyau, principalement dans le but de réaliser de l'édition spectrale. Cependant, comme pour les autres auteurs, ce sont essentiellement les cinétiques d'hydrolyse qui sont étudiées. Notre travail a démontré l'intérêt d'une telle séquence pour une étude détaillée, non seulement des produits d'hydrolyse des organosilanes, mais aussi des produits de condensation. En effet, le gain considérable sur le rapport signal/bruit a permis de distinguer et de suivre l'évolution, principalement des différentes espèces D^1, mais aussi des unités D^2 au cours de l'hydrolyse-condensation du DMDES.

Les résultats recueillis sur la réactivité des organosilanes selon les conditions du milieu, vont pouvoir être corrélés, dans le chapitre suivant, avec les résultats de greffage obtenus directement sur les poudres. En particulier, les cinétiques en présence de silice représentent exactement le milieu

réactionnel d'une synthèse de particules fonctionnalisées. Ces mesures "*in situ"* devraient nous permettre d'expliquer la nature des espèces qui constituent le recouvrement de la surface.

Bibliographie

1. H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 63, 1-11, Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes.
2. F. Babonneau, *Polyhedron*, **1994**, 13, 1123-1130, Hybrid siloxane-oxide materials *via* sol-gel processing : structural characterization.
3. S. Bilda, G. Röhr, D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1988**, 564, 155-160, Die basenkatalysierte kondensation von organodimethylsilanolen in dioxan/wasser.
4. T.M. Alam, R.A. Assink, D.A. Loy, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2366-2374, Hydrolysis and esterification in organically modified alkoxysilanes : a ^{29}Si NMR investigation of methyltrimethoxysilane.
5. J. Brus, J. Dybal, *Polymer*, **1999**, 40, 6933-6945, Copolymerization of tetraethoxysilane and dimethyl(diethoxy)silane studied by ^{29}Si NMR and ab initio calculations of ^{29}Si NMR chemical shifts.
6. J.Y. Choi, C.H. Kim, D.K.Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, 81, 1184-1188, Formation and charaterization of monodisperse, spherical organo-silica powders from organo-alkoxysilane-water system.
7. M.W. Daniels, J. Sefcik, L.F. Francis, A.V. Mc Cormick, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 219, 351, Reactions of a trifunctional silane coupling agent in the presence of colloidal silica sols in polar media.
8. L. Delattre, F. Babonneau, *Mat. Res.Soc. Symp. Proc.*, **1994**, 346, 365-370, Influence of the nature of the R group on the hydrolysis and condensation process of trifunctional silicon alcoxides, R-Si(OR')$_3$.
9. D.A. Loy, B.M. Baugher, C.R. Baugher, D.A. Schneider, K. Rahimiam, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3624-3632, Substituent effects on the sol-gel chemistry of organotrialkoxysilanes.
10. Y. Sugahara, Y. Tanaka, S. Sato, K. Kuroda, C. Kato, *Mat. Res.Soc. Symp. Proc.*, **1992**, 271, 231-236, Silicon-29 NMR study on the initial stage of the co-hydrolysis of tetraethoxysilane and methyltriethoxysilane.
11. S. Prabakar, R.A. Assink, N.K. Raman, S.A. Myers, C.J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, 202, 53-60, Identification of self- and cross-condensation products in organically modified silica sols by ^{29}Si and ^{17}O NMR spectroscopy.

12. S. Prabakar, R.A. Assink, N.K. Raman, C.J. Brinker, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1994**, 979-984, Cross-condensation reactions in an organically modified silica sol-gel.

13. S.E. Rankin, J. Sefcik, A.V. Mc Cormick, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 4233-4241, Trimethylethoxysilane liquid-phase hydrolysis equilibrium and dimerization kinetics : catalyst, nonideal mixing, and the condensation route.

14. S.E. Rankin, A.V. Mc Cormick, *Magn. Reson. Chem.*, **1999**, 37, S27-S37, ^{29}Si NMR study of based-catalysed polymerization of dimethyldimethoxysilane.

15. M. Brand, A. Frings, P. Jenkner, R. Lehnert, H.J. Metternich, J. Monkiewicz, J. Schram, *Z. Naturforsch*, **1999**, 54b, 155-164, NMR-spektroskopische untersuchungen zur hydrolyse von funktionellen trialkoxysilanen.

16. F. Babonneau, L. Bois, J. Livage, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1992**, 271, 237-242, Structural characterization of gels prepared from co-hydrolysis of tetraethoxysilane and dimethyldiethoxysilane.

17. J. Jansen, G. Kraus, *Rubber Chemistry and Technology*, **1971**, 44, 1287-1296, Specific surface area measurements on carbon black.

18. A.E. Derome, *Modern NMR techniques for chemistry research.,* in ed P. Press, **1987**.

19. R.H. Glaser, G.L. Wilkes, *J. Non-Cryst. Solids*, **1989**, 113, 73-87, Solid-state ^{29}Si NMR of TEOS-based multifunctionnal sol-gel materials.

20. S.E. Rankin, J. Sefcik, A.V. Mc Cormick, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 3191-3198, Similarities in the hydrolysis pseudoequilibrium behavior of methyl-substituted ethoxysilanes.

21. Y. Sugahara, S. Okada, K. Kuroda, C. Kato, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 139, 25-34, ^{29}Si NMR study of hydrolysis and initial polycondensation processes of organoalkoxysilanes. I. Dimethyldiethoxysilane.

22. P. Lux, F. Brunet, J. Virlet, B. Cabane, *Magn. Reson. Chem.*, **1996**, 34, 173-180, Combined DEPT 1D and INEPT DQF COSY 2D experiment in ^{29}Si NMR spectroscopy of alkylsilane polymers.

23. P. Lux, F. Brunet, J. Virlet, B. Cabane, *Magn. Reson. Chem.*, **1996**, 34, 100-108, Combined DEPT 1D and INEPT DQF COSY 2D experiments in ^{29}Si NMR spectroscopy of alkoxysilane polymers. 1 New Polarization Transfert NMR Methods.

24. F. Brunet, *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, 231, 58-77, Polymerization reactions in methyltriethoxysilane studied through ^{29}Si NMR with polarization transfer.

25. C. Baleizao, A. Corma, H. Garcia, A. Leyva, *Chem. Commun.*, **2003**, 606-607, An oxime-carbapalladacycle complex covalently anchored to silica as an active and reusable heterogeneous catalyst for suzuki cross-coupling in water.

26. C.E. Fowler, S.L. Burkett, S. Mann, *Chem.Comm.*, **1997**, 18, 1769-1770, Synthesis and characterization of ordered organo-silica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture.

27. M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta*, **2003**, 59, 1173-1188, Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium.

28. X. Feng, G.E. Fryxell, L.-Q. Wang, A.Y. Kil, J. Liu, K.M. Kemner, *Science*, **1997**, 276, 923-926, Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports.

29. J. Liu, X. Feng, G.E. Fryxell, L.-Q. Wang, A.Y. Kim, M. Gong, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 161-164, Hybrid mesoporous materials with functionalized monolayers.

30. L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 500-503, Access in Mesoporous Materials : Advantages of a Uniform Pore Structure in the Design of a Heavy Metal Ion Adsorbant for Environmental Remediation.

31. W.M. Van Rhijn, D.E. De Vos, B.F. Sels, W.D. Bossaert, P.A. Jacobs, *Chem. Comm.*, **1998**, 317-318, Sulfonic acid functionalised ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions.

32. J.L. Vignes, G. André, F. Kapala, *Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*, Union des Physiciens SFC, Cachan, **1997-1998,** 97.

33. D.T. Pegg, D.M. Doddrell, M.R. Bendall, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 2745-2752, Proton-polarization transfer enhancement of a heteronuclear spin multiplet with preservation of phase coherency and relative component intensities.

34. F. Brunet, B. Cabane, M. Dubois, B. Perly, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 945-951, Sol-Gel polymerization studied through ^{29}Si NMR with polarization transfer.

35. T.M. Alam, *Spectrochimica Acta Part A*, **1997**, 53, 545-552, DEPT polarization transfer in ^{29}Si NMR investigations of organically modified alkoxysilanes.

36. G.A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 760-762, Enhancement of Nuclear Magnetic Resonance signals by polarization transfer.

37. T.M. Alam, R.A. Assink, D.A. Loy, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1996**, 435, 421-426, Investigation of hydrolysis and condensation in organically modified sol-gel systems : ^{29}Si NMR and the INEPT sequence.

38. F. Brunet, P. Lux, J. Virlet, *New J. Chem.*, **1994**, 18, 1059-1064, New NMR tools for the characterization of hybrid systems.

39. S.E. Rankin, C.W. Macosko, A.V. Mc Cormick, *American Institute of Chemical Engineers*, **1998**, 44, 1141-1156, Sol-gel polycondensation kinetic modeling methylethoxysilanes.

40. M.W. Daniels, L.F. Francis, *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, 205, 191-200, Silane adsorption behavior, microstructure, and properties of glycidoxypropyltrimethoxysilane-modified colloidal silica coatings.

Chapitre III

Fonctionnalisation de particules de silice

INTRODUCTION 111

I PRESENTATION DE L'ETUDE 112

1 Méthodologie suivie 112

a- Identification des espèces 112

b- Quantification des espèces 113

i ..... Quantification du taux de recouvrement par analyse chimique 113

ii ..... RMN ^{29}Si à l'état solide 114

2 Etude des propriétés de surface – hydrophobicité 116

a- Adsorption-désorption d'azote 116

b- Caractérisation par mesure de reprise en eau 118

c- Mesure du "methanol number" 119

3 Les silices utilisées 120

a- Détermination du taux de silanols par la méthode Karl Fischer 120

b- Détermination du taux de silanols par analyse thermogravimétrique 123

c- RMN ^{29}Si MAS : mesure de T_1 123

II GREFFAGE EN MILIEU MIXTE – COMPARAISON ENTRE SILANES 127

1 Partie expérimentale 127

a- Préparation des particules fonctionnalisées en milieu mixte : eau/éthanol 127

b- Conditions d'acquisition des spectres RMN ^{29}Si solide 128

2 Greffage du silane monofonctionnel : le triméthyléthoxysilane (TMES) 128

3 Greffage en milieu mixte de silanes di- ou trifonctionnels 130

a- Greffage en milieu mixte du diméthyldiéthoxysilane (DMDES) 131

b- Greffage en milieu mixte du méthyltriéthoxysilane (MTES) 133

c- Greffage en milieu mixte du mercaptopropyltriéthoxysilane (SHPTES) 134

4 Quantification du taux de recouvrement 135

a- Problématique des éthoxy 135

b- Influence de la nature du silane sur le taux de recouvrement 137

5 Conclusion 138

III ETUDE DETAILLEE DE LA FONCTIONNALISATION DES SILICES PAR LE DMDES 139

1 Rappels Bibliographiques 139

2 Greffage en milieu mixte eau/éthanol 142

a- Préparation des particules fonctionnalisées en milieu mixte : eau/éthanol 142

b- Influence du pH 143

c- Influence de la température 145

d- Influence de la concentration initiale de silane 147

e- Influence du lavage 150

f- Influence du taux d'eau 150

g- Bilan de l'influence des paramètres étudiés 153

3 Greffage en milieu aqueux 153

a- Méthode de synthèse en milieu aqueux 153

b- Influence du pH 153

c- Influence de la température 155

4 Hydrophobicité des silices modifiées par le DMDES 157

a- Influence du pH 157

b- Influence de la température 159

c- Influence du milieu aqueux ou mixte 160

5 Conclusion 161

CONCLUSION 162

BIBLIOGRAPHIE 164

Introduction

Ce chapitre traite de la fonctionnalisation de la surface de particules de silice. Comme nous l'avons présenté dans le premier chapitre, de très nombreux paramètres interviennent lors des réactions de greffage. La complexité de ces phénomènes limite leur rationalisation de façon simple. C'est pourquoi la plupart des travaux de la littérature présentent des particules modifiées en milieu organique en présence d'une faible quantité d'eau, sans s'attacher à la nature précise des interactions entre les particules et l'agent de couplage utilisé.

Pour notre part, l'objectif principal de notre étude est de comprendre la fonctionnalisation des particules de silice par des organosilanes en milieu aqueux. Cependant, plusieurs difficultés sont immédiates. Tout d'abord, les organosilanes sont non miscibles avec l'eau. Nous avons donc choisi dans un premier temps de travailler en milieu mixte (eau/éthanol) afin de nous affranchir des difficultés liées aux émulsions. L'éthanol est choisi comme co-solvant car c'est l'alcool parent libéré par les silanes étudiés. Dans un second temps, nous avons abordé le greffage en milieu purement aqueux. En plus des problèmes inhérents au système biphasique, nous avons vu dans le chapitre précédent (§ II- 4 et 5) que la réactivité des précurseurs était modifiée par la présence de la silice.

Les particules de silice ont été modifiées par trois organosilanes méthylés dans le but d'hydrophober les particules. Le triméthyléthoxysilane (TMES), le diméthyldiéthoxysilane (DMDES) et le méthyltriéthoxysilane (MTES) ont été choisis afin d'étudier l'influence de la fonctionnalité sur les réactions de greffage. Le mercaptopropyltriéthoxysilane (SHPTES) a été ajouté car la fonction thiol est intéressante, notamment dans l'application pneumatique. La réactivité de ces différents silanes a été présentée dans le chapitre précédent.

Le chapitre III présente deux études distinctes de la modification de surface. La première présente l'influence de la nature de l'agent de couplage sur le greffage de la silice à trois pH différents (pH 1, 3 et 9). La seconde partie présente l'influence de différents paramètres sur le greffage du DMDES.

Une fois fonctionnalisées, deux aspects ont été envisagés pour caractériser les poudres. D'une part, l'identification des espèces présentes sur la surface a été entreprise et plus particulièrement dans le but de différencier les espèces greffées, liées par une liaison covalente avec la surface, des espèces simplement adsorbées par des liaisons faibles. D'autre part, la quantification de ces espèces et leur influence sur les propriétés d'hydrophobie des poudres qui en résultent, ont été étudiées.

I Présentation de l'étude

1 Méthodologie suivie

Afin de caractériser l'interaction entre une silice et un agent de couplage, la RMN du silicium-29 en phase solide est une technique qui permet de sonder directement l'environnement des atomes de silicium. Cependant, les espèces présentes en surface (silanols et molécules greffées) sont largement minoritaires par rapport aux espèces du cœur de la silice, ce qui accroît la difficulté de leur observation.

a- Identification des espèces

La RMN est une méthode de choix pour caractériser l'interaction organosilane/silice. En effet, plusieurs axes d'étude semblent *a priori* envisageables pour identifier les espèces présentes sur la surface des particules.

Le **silicium-29** (I=1/2) est le noyau le plus adapté dans nos conditions de travail. C'est tout simplement la valeur du déplacement chimique ^{29}Si qui devrait nous permettre d'identifier les espèces présentes sur les particules. En effet, des études précédentes ont montré la possibilité de différencier respectivement les unités homo-condensées D-D et T^1-T^1 des espèces co-condensées D-Q et T^1-Q [1-3]. Cependant, en RMN solide, la largeur des signaux est beaucoup plus importante qu'en solution. La différence entre les déplacements chimiques doit donc être suffisante pour les distinguer, ce qui semble difficile surtout pour les unités T.

Par ailleurs, l'utilisation de séquences à deux dimensions ^{29}Si-^{1}H peut être envisagée. L'expérience **HETCOR ^{29}Si-^{1}H** (HETeronuclear CORrelation) permet de corréler une dimension ^{29}Si résolue à une dimension ^{1}H. La corrélation est assurée par le processus de polarisation croisée tel que nous le décrirons au paragraphe I-2-b. C'est donc le couplage dipolaire qui gère l'expérience. Celui-ci résulte de l'interaction entre spins, c'est-à-dire entre dipôles magnétiques voisins. Cependant, c'est une interaction spatiale qui reste donc ambiguë dans l'objectif de différencier espèces greffées ou adsorbées sur la silice.

L'acquisition d'un spectre ^{29}Si CP MAS (pour nos systèmes) nécessite au moins 4 heures, ce qui implique une durée totale d'expérience de plusieurs jours pour les deux dimensions.

L'expérience **INADEQUATE ^{29}Si-^{29}Si** [4] permet aussi d'effectuer des corrélations entre deux atomes de silicium qui ont lieu, grâce au couplage scalaire J. La corrélation entre les deux atomes est, cette fois ci sans aucune ambiguïté puisque le couplage scalaire passe par la liaison covalente. Toutefois, l'utilisation de cette séquence est limitée. En effet, la faible abondance naturelle du silicium-29 (4,67 %) limite le nombre de paire de noyaux ^{29}Si qui sont en interaction scalaire. Ceci s'ajoute aux difficultés de détection particulières à nos systèmes où les espèces présentes en surface (molécules greffées) sont largement minoritaires par rapport aux espèces du cœur de la silice. Malgré les conditions défavorables dans notre cas, le caractère irréfutable de cette preuve du greffage nous a poussé à tenter l'expérience. Cependant, la valeur de la constante de couplage scalaire J est très faible (~ 1 Hz) dans le cas des unités T-Q. Le signal dû à ces corrélations "retombe" avant l'acquisition et n'est donc pas détectable. Les techniques de corrélation à 2D ne sont donc pas appropriées à notre étude.

La **RMN de l'oxygène-17** à l'état solide a aussi permis de montrer qu'il est possible de différencier l'homo-condensation (unité T-T et Q-Q) de l'hétéro-condensation (unité T-Q) sur des gels de silice élaborés à partir d'un mélange de TEOS (tétraéthoxysilane) et MTES[5]. Cependant, au vue de la très faible abondance naturelle de l'oxygène-17 (≈ 0,04 %), il est nécessaire d'enrichir la surface de la silice. Cette technique est donc envisageable en milieu organique, mais pas en milieu aqueux ou à forte proportion d'eau comme dans notre cas.

b- Quantification des espèces

Le taux de recouvrement de surface peut être déterminé de deux façons différentes. La première, basée sur l'analyse chimique élémentaire de chaque échantillon, donne le nombre de chaînes greffées à la surface des particules par unité de surface : n_g. La seconde s'appuie sur la déconvolution des spectres RMN ^{29}Si MAS.

i Quantification du taux de recouvrement par analyse chimique

La présence d'un hétéroélément sur la chaîne du silane greffé (par exemple le soufre pour le SHPTES) permet de calculer directement le taux de greffage n_g. En absence d'hétéroatome, l'analyse chimique élémentaire seule ne suffit plus. En effet, la teneur massique du carbone peut être surestimée par la quantité de carbone provenant des groupements éthoxy non hydrolysés ou de la présence de solvant adsorbé sur la surface. La RMN du ^{13}C permet d'estimer la proportion de

carbone provenant des chaînes greffées. Le taux de greffage n_g peut être calculé directement selon la formule suivante (dont le détail est donné en Annexe 1) :

$$n_g = \frac{\%X * 2{,}47 * 10^5}{S_{BET}\left[M_X * n_X \%Si - 28 * \%X\right]} \quad [\text{molécule/nm}^2 \pm 1]$$

avec :

- S_{BET}, la surface spécifique BET en m²/g de la silice initiale

- % Si et % X, les teneurs massiques respectivement du silicium et de l'élément X (au besoin corrigées à partir des spectres RMN pour le carbone), déterminées par analyse élémentaire.

- n_X, le nombre d'atomes de X présents dans la chaîne greffée.

- M_X, la masse molaire de l'élément X.

ii RMN ^{29}Si à l'état solide

La RMN ^{29}Si solide en rotation à l'angle magique (MAS) est un outil très puissant pour caractériser et quantifier les différentes unités siliciées de nos matériaux. La déconvolution des spectres **RMN ^{29}Si MAS simple impulsion** permet de déterminer les proportions de chaque type d'unités présentes sur la silice. Les rapports M/Q, D/Q ou T/Q, selon la fonctionnalité de l'agent de couplage nous renseignent sur le nombre de molécules par unités Q de la silice. La variation du rapport Q^3/Q^4 indique la proportion d'atomes de siliciums Q^3 de surface transformés en Q^4 lors du greffage. Cependant, la détection des espèces par RMN MAS simple impulsion est limitée par des problèmes de sensibilité et de temps d'acquisition, dus à la faible abondance naturelle du noyau silicium et aux temps de relaxation spin–réseau relativement longs (quelques dizaines de secondes).

De plus, même dans le cas d'un greffage optimal, la quantité d'espèces siliciées en surface des particules reste très faible. Si l'on considère un recouvrement de 2 greffons/nm² (pour S_{BET} = 300 m²/g), le signal des unités de surface sera au maximum de 6 % par rapport à celui des unités Q des particules. De plus, celui-ci sera réparti sur 1, 2 ou 3 pics, selon la fonctionnalité du silane (calcul annexe 2).

Pour résoudre ces problèmes, la **séquence de polarisation croisée** couplée avec la rotation à l'angle magique (RMN CP MAS ^{29}Si, Figure 1) est généralement utilisée. La séquence de polarisation croisée est sensible au couplage dipolaire ^{1}H-^{29}Si. Cette séquence consiste à transférer une partie de l'aimantation des spins abondants (^{1}H) vers les spins rares (^{29}Si) *via* l'interaction dipolaire ^{1}H-^{29}Si pendant un temps de contact (t_c) choisi par l'expérimentateur. Le couplage dipolaire ^{1}H-^{29}Si est inversement proportionnel au cube de la distance entre les deux noyaux : plus

les noyaux sont proches et plus le transfert sera efficace. Cette séquence permet ainsi d'améliorer nettement la sensibilité des spectres. Elle permet aussi de réduire le temps d'acquisition car ce sont les protons qui gèrent la dynamique de polarisation et leur temps de relaxation est plus court (de l'ordre de quelques secondes). L'inconvénient de cette technique est que l'on perd la quantitativité des espèces et notamment des espèces Q^4 (siloxanes) présentes au cœur des particules de silice. En effet, celles-ci sont éloignés des silanols de surface et donc insensibles au couplage dipolaire. Elles ne peuvent donc pas participer au transfert d'aimantation.

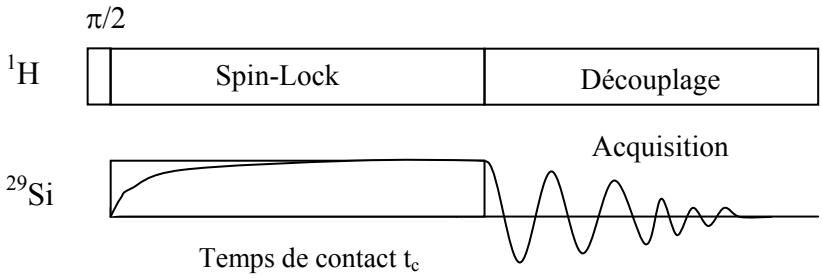


Figure 1 : Séquence CP MAS ^{1}H-^{29}Si

La première étape de la séquence de polarisation croisée consiste en une impulsion de 90° qui amène l'aimantation des spins abondants dans le plan xOy (l'axe z étant celui du champ statique). On applique immédiatement après un champ B_{1H} parallèlement à l'aimantation crée, c'est à dire déphasé de 90° par rapport au champ nécessaire à la première impulsion. Les spins nucléaires des protons se trouvent ainsi verrouillés (spin-locked) le long de B_{1H} dans le référentiel tournant. L'étape suivante consiste à "mettre en contact" les deux systèmes de spins en appliquant un champ B_{1Si} sur les spins Si satisfaisant à la condition de Hartmann-Hahn ($\gamma_{1H} B_{1H} = |\gamma_{29Si}| B_{1Si}$). Un transfert d'énergie s'établit alors entre les spins ^{1}H et ^{29}Si.

L'interprétation des courbes (variation de l'aimantation en fonction du temps de contact) n'est pas présentée ici, mais elle est décrite dans différents ouvrages[6,7]. Succinctement, les courbes obtenues se simulent grâce à l'équation ci-dessous qui met en jeu trois paramètres ajustables :

$$M(t_c) = \frac{\gamma_{^1H}}{|\gamma_{^{29}Si}|} M_0 \frac{1}{1-\lambda}\left[1 - \exp\left(-\frac{(1-\lambda)t_c}{T_{SiH}}\right)\right]\exp\left(-\frac{t_c}{T_{1\rho}^H}\right), \text{ avec } \lambda = \frac{T_{SiH}}{T_{1\rho}^H}$$

- la montée de polarisation est gérée par un temps de relaxation croisée $T_{Si\text{-}H}$ qui caractérise la force du couplage dipolaire.
- la perte d'aimantation est gérée par la relaxation des protons $T_{1\rho}{}^H$ dans le repère tournant.

- M_o caractérise l'aimantation du système à l'équilibre. C'est la valeur que l'on recherche pour quantifier les espèces détectées par la séquence CP.

Il est donc possible d'obtenir des mesures quantitatives, pour peu que l'on prenne garde à l'interprétation des paramètres dynamiques impliqués et qu'une mesure indépendante de $T_{1\rho}{}^H$ soit effectuée[8].

2 Etude des propriétés de surface – hydrophobicité

La fonctionnalisation de surface des particules à pour but d'en modifier les propriétés. Ce paragraphe va s'attacher à présenter les méthodes que nous utiliserons par la suite pour estimer l'hydrophobie de nos échantillons.

a- Adsorption-désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K permettent de caractériser les propriétés texturales des matériaux. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2010. Les échantillons sont préalablement dégazés pendant un minimum de 3 heures à 150°C sous une pression de 3 μm de mercure.

La théorie BET a été formulée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller afin de formaliser les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface[9]. Cette théorie a été construite sur un certain nombre d'hypothèses résumées ici :

- la surface est supposée plane et uniforme. Tous les sites d'adsorption sont identiques, ce qui implique une chaleur d'adsorption constante pour chaque couche quel que soit le taux de recouvrement.

- l'adsorption est décrite comme le remplissage de différentes couches de sites d'adsorption possédant deux niveaux d'énergie : E_1 pour les sites d'adsorption de la surface (correspondant à la première couche) et E_L pour les sites de toutes les couches suivantes (assimilée à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat à la température de l'adsorption).

- la probabilité d'occupation des sites est indépendante de l'occupation des sites voisins. En somme, on considère qu'il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées.

- il existe un état d'équilibre entre les molécules adsorbées à la surface et celles dans la phase gaz pour chaque courbe.

Cette théorie aboutit alors à l'équation dite BET :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}\left(1-P/P_0\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

avec V_{ads} : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous une pression P

P_0 : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température de l'expérience

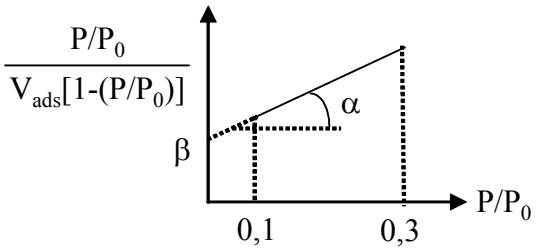
V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface de solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant

C_{BET} : constante caractéristique de l'interaction adsorbant-adsorbat qui peut être évaluée approximativement par l'expression suivante :

$$C_{BET} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

où E_1 est donc l'énergie d'adsorption de la première couche et E_L l'énergie d'adsorption des couches suivantes. E_L est prise égale à l'énergie de liquéfaction de l'azote.

L'application de cette équation est couramment utilisée pour calculer la surface spécifique d'un solide. La zone de validité de l'équation est limitée à l'adsorption monocouche-multicouche. Ce domaine est souvent reporté dans la littérature comme correspondant à $0,05 < P/P_0 < 0,35$. En pratique, il est souvent nécessaire de réduire ce domaine à $0,1 < P/P_0 < 0,3$. Le tracé de l'équation BET en fonction de P/P_0 donne une droite :



$$\begin{cases} C_{BET} = \dfrac{\alpha}{\beta} + 1 \\ V_m = \dfrac{1}{\alpha + \beta} \end{cases}$$

L'ordonnée à l'origine β et la pente α de la droite permettent de calculer les valeurs de C_{BET} et V_m. Dans la suite de l'étude, les résultats issus de ces calculs ne seront donnés que pour des coefficients de régression linéaire R supérieur à 0,9999. En effet, une faible déviation sur la droite peut entraîner de grandes variations de C_{BET}.

La surface spécifique est alors donnée par la relation suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m . N_A . A_m}{V_{N_2}}$$

avec V_{N2} = Volume molaire de l'azote (22 414 $cm^3.g^{-1}$)

N_A = Nombre d'Avogadro

A_m = Surface recouverte par une molécule d'azote dans un arrangement compact

A_m dépend fortement de l'interaction entre la molécule et la surface[10]. En effet, les interactions adsorbant-adsorbat de forces différentes engendrent des agencements plus ou moins denses des molécules d'azote à la surface. Sur une surface de silice, où l'interaction avec la molécule d'azote est forte, A_m = 13,5 Å² ; pour une surface couverte de composés organiques, la valeur classique est de 16,2 Å².

L'interaction de l'azote avec la surface peut être quantifiée par la valeur C_{BET}, qui dépend de l'énergie d'adsorption de l'azote sur cette surface. En effet, la variation de cette énergie est reliée, pour un même adsorbat (*ie* gaz), au changement de nature de la surface[11]. Elle peut, en particulier, apporter des renseignements sur le recouvrement de surface obtenu par fonctionnalisation. Un bon recouvrement de la surface par des molécules organiques change la nature des interactions mises en jeu avec l'azote. La surface est beaucoup moins polaire ce qui entraîne une diminution de E_1 et donc de C_{BET}[11]. Pour une silice "nue", C_{BET} est supérieure à 80 et diminue vers 20 pour des surfaces hydrophobes[12-14].

b- *Caractérisation par mesure de reprise en eau*

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre (§ I-2), la surface de silice est recouverte de plusieurs couches d'eau adsorbée *via* les silanols de surface. Une méthode pour estimer l'hydrophobicité des silices fonctionnalisées est d'en mesurer la reprise en eau sous atmosphère contrôlée[15].

Le principe de ce procédé est de déshydrater l'échantillon à 200°C pendant 3 heures, puis de le placer en atmosphère à humidité relative contrôlée (HR), à une température constante, jusqu'à ce que la masse de l'échantillon se stabilise. La reprise en eau correspond au rapport de la masse d'eau retenue par l'échantillon sur la masse de silice déshydratée. Afin d'assurer une atmosphère dont l'humidité relative est constante, on place dans le fond d'un dessiccateur une solution aqueuse saturée par différents sels selon le taux d'humidité choisi.

Pour tracer une isotherme d'adsorption d'eau d'un échantillon, la reprise en eau est mesurée à trois taux de HR différents à 25°C. Les sels utilisés sont le chlorure de calcium, le nitrate de calcium et le chlorure de sodium, qui permettent d'obtenir respectivement des taux de HR de 32,5 % ; 67,5 % et 76%.

La fonctionnalisation de la surface des particules par un agent de couplage conduit à la diminution du nombre de silanols. Plus le recouvrement de surface est important, moins il y aura de groupements hydroxyles pour interagir avec les molécules d'eau. La reprise en eau des silices

fonctionnalisées sera donc d'autant plus faible que le greffage est important et homogène (Figure 2).

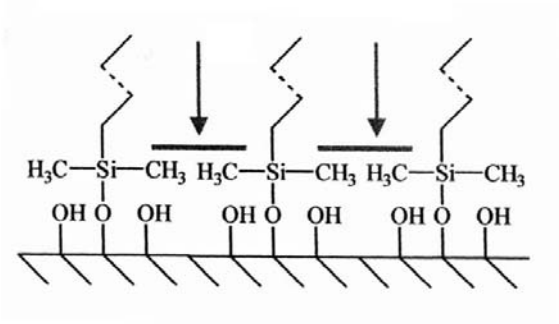


Figure 2 : Neutralisation des sites de surface de la silice

c- *Mesure du "methanol number"*

La fonctionnalisation de la silice confère à celle-ci un caractère hydrophobe. Le test du "methanol number" permet d'évaluer l'hydrophobicité d'un matériau silicique. Il consiste à ajouter 200 mg de poudre dans 50 mL d'un mélange eau/méthanol et de constater si la poudre est mouillée ou reste à la surface du liquide[16] (des précautions expérimentales sur la verrerie utilisée sont à considérées afin d'éviter d'éventuels "effets de bords"). Dans le but d'affiner le test, on considère deux valeurs du "méthanol number" (Figure 3), l'une minimale qui correspond à la proportion massique de méthanol nécessaire pour qu'une faible fraction de la poudre soit mouillée par le mélange et une valeur maximale correspondant à la proportion massique de méthanol nécessaire pour que la totalité de la poudre soit mouillée par le liquide.

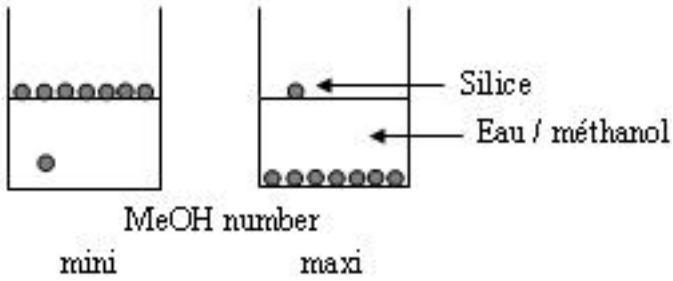


Figure 3 : Test du "methanol number"

3 Les silices utilisées

La fonctionnalisation des particules est réalisée sur des silices de précipitation fournies par la société Rhodia. Comme nous l'avons présenté dans le premier chapitre (§ I-3), il est difficile de bien cerner les propriétés de surface des silices. Ce sont pourtant celles-ci qui influencent la réactivité des particules. Les principales caractéristiques d'une silice se résument à sa surface spécifique, son taux d'eau, son taux d'hydroxyles et la distribution de ses sites de surface et de coeur Q^2, Q^3 et Q^4.

Afin de limiter les incertitudes liées à la silice, nous avons minimisé le nombre de lots de silice utilisés pour ce travail à deux. Ce sont deux silices de haute surface spécifique afin de maximiser le nombre d'hydroxyles de surface qui sont les sites potentiels de greffage. De nombreuses techniques sont utilisées pour quantifier les silanols (chapitre I § I-3-c). Chacune d'entre elles présente ses difficultés, ce qui rend difficile la détermination précise du taux de silanols de surface. Parmi les méthodes possibles nous avons choisi d'utiliser le titrage Karl Fischer et l'analyse thermogravimétrique présentés ci-dessous.

a- Détermination du taux de silanols par la méthode Karl Fischer

La méthode de titrage Karl Fischer est basée sur la réaction entre le diiode et le dioxide de soufre, en présence d'eau :

$$2\ H_2O + SO_2 + I_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$$

Cette réaction appelée réaction de Bunsen, utilisée pour doser le dioxide de soufre, a été transposée par Karl Fischer en milieu non aqueux pour doser de l'eau dans des milieux organiques. Pour cela il propose comme solvant le mélange pyridine-méthanol. Cette réaction peut se décomposer en deux étapes :

$$ROH + SO_2 + R'N \rightleftharpoons RSO_3^- + R'NH^+ \quad (1)$$

$$H_2O + I_2 + (R'NH)SO_3R + 2R'N \rightleftharpoons (R'NH)SO_4R + 2(R'NH)^+ + 2I^- \quad (2)$$

Pour déplacer l'équilibre décrit par la réaction (1) vers la droite, il faut que 1'alcool utilisé favorise la formation de l'ester sulfonique. Pour cela il convient de choisir un alcool dont le groupement alkyle est peu volumineux. L'alcool le plus favorable est le méthanol. De la même façon, pour favoriser le déplacement de la réaction (1) vers la droite, il faut une base azotée ayant une bonne capacité tampon. La pyridine (pKa = 5,25) utilisée pendant très longtemps a été remplacée par de l'imidazole (pKa = 6,95) pour des raisons d'odeur et de toxicité.

- **Mode opératoire**

L'appareil utilisé est un 701 KF Titrino. Nous avons choisi d'utiliser le mode de titrage volumétrique. Dans ce mode de dosage, la solution de titrage est ajoutée dans la cellule (Figure 4) jusqu'au point équivalent déterminé de la façon suivante : on impose aux bornes de l'électrode double de platine une tension telle que cette électrode soit traversée par un courant de 25 μA. A la cathode, le diiode présent dans la solution est réduit en iodure. A l'anode, l'iodure est oxydé en diiode. Pour déterminer le point équivalent, on mesure la tension que l'on doit appliquer pour maintenir le courant de 25 μA.

Tant que l'iode est en défaut, il est totalement réduit sous forme d'iodure et le courant passe difficilement ; la tension à appliquer pour maintenir la valeur de 1'intensité à 25 μA est élevée.

Quand toute l'eau a réagi, l'iode reste en excès dans la cellule, le courant passe facilement ce qui entraîne une chute de la tension. C'est cette chute de tension qui détermine le point équivalent.

Le réactif que l'on utilise est à une composante : il contient tous les éléments réactifs (iode, dioxide de soufre, imidazole et comme solvant de l'éther méthylique) dans une même solution. Le titre de ce réactif est d'environ 5 mg d'eau par mL de solution.

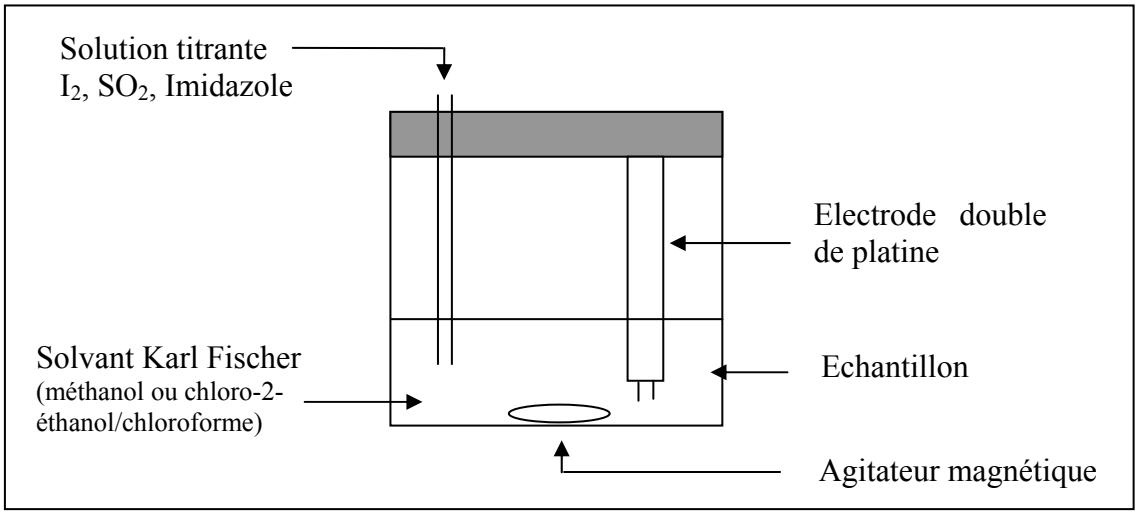


Figure 4 : Cellule de dosage de 1'eau par la méthode Karl Fischer

Pour réaliser le dosage, le choix du solvant est important. Le méthanol est couramment utilisé. Cependant, Riedel-de-Haën[i] signale que le dosage de l'eau dans les polydiméthylsiloxanediols HO-[Si$(CH_3)_2$-O]$_n$-H est rendu difficile par l'existence d'une réaction secondaire : les silanols réagissent avec le méthanol pour former l'alcoxyde[17]. Cette réaction est en général négligeable par

[i] Riedel-de-Haën : fournisseur des produits pour Karl Fischer

rapport à la réaction d'hydrolyse puisque le caractère nucléophile de l'oxygène du méthanol est inférieur à celui de l'eau. Par contre, lors du titrage, le méthanol est le solvant, et sa forte concentration déplace l'équilibre (3) vers la droite :

$$...SiOH + MeOH \rightleftharpoons ...SiOMe + H_2O \quad (3)$$

Cette réaction a déjà été utilisée pour doser les silanols, les groupements Sn-OH et les groupements Ti-OH[18,19]. Elle contribue à surestimer la quantité d'eau présente dans le système. L'existence de cette réaction secondaire explique pourquoi le dosage de l'eau par la méthode Karl Fischer a jusqu'ici été peu utilisé en présence d'alcoxydes ou d'oxydes[20]. Ces réactions secondaires peuvent être réduites en utilisant un solvant autre que le méthanol : pour le dosage de l'eau en présence de groupements silanols, Riedel-de-Haën préconise un solvant à base de chloro-2-éthanol et de chloroforme.

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation des deux solvants, méthanol et choro-2-éthanol/chloroforme va nous permettre d'estimer non seulement la teneur en eau des silices, mais aussi le nombre de groupements silanols accessibles en surface de la silice.

- **Solvant spécial à base de Chloro-2-éthanol et de chloroforme**

Pour déterminer la **teneur en eau** des silices, environ 800 mg de poudre sont introduits dans la cellule de titrage. En choisissant un temps d'extraction nul (temps d'attente entre l'ajout de la silice et le début du dosage), on constate que la fin du titrage est lente et que sa dérive (quantité de réactif à ajouter par minute pour maintenir la cellule conditionnée) est inférieure à 100 µL par minute à la fin du dosage.

- **Solvant : méthanol**

Dans le cas du dosage en solvant méthanol, on cherche au contraire à favoriser les réactions secondaires entre la fonction alcool du méthanol et les groupements silanols de surface. Pour cela un temps d'extraction de 10 minutes est choisi (dérive en fin de dosage de 5 µL/min). Cette mesure dose l'eau d'hydratation des silices, mais aussi celle formée lors de la réaction avec les silanols accessibles par le méthanol.

La différence entre les teneurs en eau des silices déterminées en solvant méthanol et chloro-2éthanol / chloroforme permet d'évaluer le nombre de groupements silanols de surface.

b- Détermination du taux de silanols par analyse thermogravimétrique

Les mesures sont réalisées sur un appareil TA instrument SPT 2960. Les échantillons (environ 10 mg de poudre) sont placés dans un creuset en alumine et chauffés entre 20°C et 1100°C avec une vitesse de montée de 5°C/min sous flux d'oxygène (100 mL/min). La référence est un creuset en alumine vide.

Jusque 150°C, l'eau moléculaire physisorbée par liaison hydrogène sur les groupes de surface est éliminée. Au delà, et jusque vers 700°C, les groupes hydroxyles condensent tant qu'ils sont adjacents et conduisent au départ d'une molécule d'eau. Lorsqu'il ne reste plus que des groupements isolés, toute déshydratation ultérieure ne peut s'effectuer tant que la température n'est pas suffisante pour permettre leur migration par diffusion sur la surface. Cette migration intervient dans un domaine de température allant de 800°C jusque vers 1100°C[21]. Le nombre d'hydroxyles total est donc estimé à partir de la perte de masse mesurée entre 150 et 1100°C.

c- RMN ^{29}Si MAS : mesure de T_1

Nous avons caractérisé par RMN ^{29}Si MAS simple impulsion les deux silices utilisées avant greffage. Nous avons effectué une mesure de T_1 (temps de relaxation spin-réseau) des différentes unités siliciées par une séquence de saturation progressive (Figure 5).

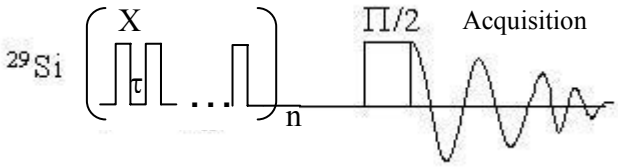


Figure 5 : Séquence de saturation progressive utilisée pour la mesure des temps de relaxation spin–réseau.

La séquence de saturation progressive consiste à réaliser une série de plusieurs impulsions successives qui permet d'annuler l'aimantation résultante. Le système évolue ensuite pendant un temps d'évolution τ, choisi par l'expérimentateur. Une impulsion à $\pi/2$ permet alors de détecter l'aimantation des noyaux. Les courbes de variation de l'aimantation $M_z(\tau)$ (Figure 6) tracées en fonction du temps d'évolution τ, peuvent être analysées par une exponentielle croissante (Tableau 1) qui est fonction de deux paramètres, T_1 le temps de relaxation spin-réseau et M_0 l'aimantation maximale d'un site donnée. M_0 est proportionnelle à la quantité de noyaux de ce site. Par ailleurs, lors de l'enregistrement d'un spectre MAS simple impulsion, il est nécessaire de connaître les valeurs maximales de T_1 si l'on veut être quantitatif. Cette étude nous a permis de caractériser et de quantifier les différentes unités Q^2, Q^3 et Q^4 de nos silices.

La Figure 6 présente la variation de l'aimantation des unités Q^3 et Q^4 en fonction du temps d'évolution τ pour les deux silices. Ces courbes sont simulées par une exponentielle croissante. Les valeurs des T_1 et M_0 sont reportées dans le Tableau 1. Les pourcentages de chaque site sont estimés à partir de la valeur de M_0 obtenues après simulation des courbes d'aimantation.

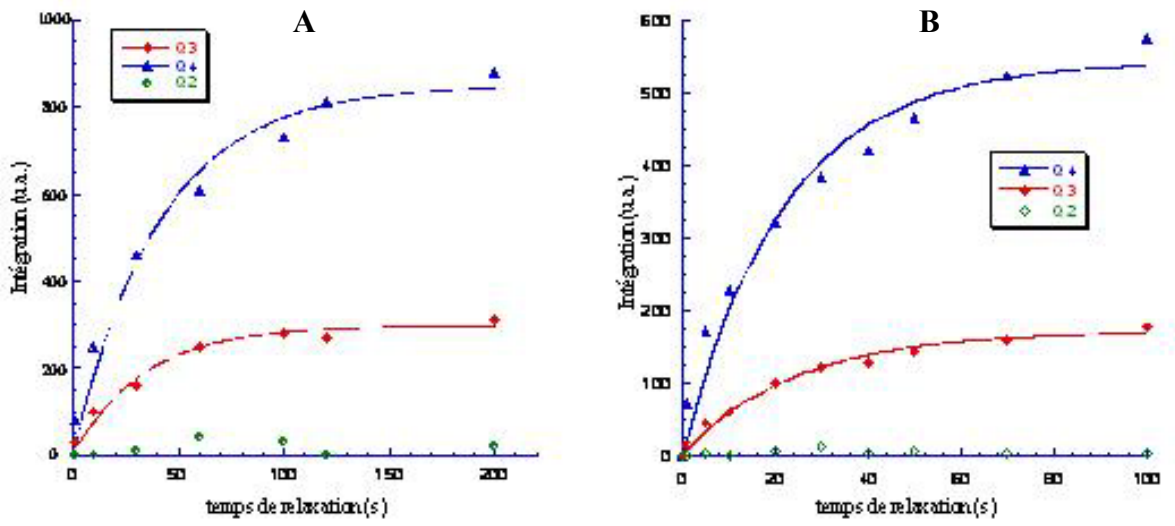


Figure 6 : Variation de l'aimantation des pics Q^3 et Q^4 en fonction du temps d'évolution τ des 2 SiO_2 avant greffage

$$M_z(\tau) = M_0\left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)\right]$$

Silice	A		B	
	Q^3	Q^4	Q^3	Q^4
M_0	295	847	169	541
T_1 (s)	**33**	**40**	**24**	**22**
R (facteur d'accord)	0,986	0,987	0,993	0,985
I %	22	74	23	76

Tableau 1 : Analyse des courbes de variation de l'aimantation des différentes unités siliciées en fonction du temps de d'évolution par une exponentielle croissante

Dans le cas des unités Q^4, l'interprétation peut être plus complexe. En effet, la courbe peut être simulée par une double exponentielle croissante caractéristique de deux populations de siloxanes différentes : les uns "proches" de la surface, les autres, plus au cœur des particules. Cette approche n'a pas été approfondie puisque pour notre étude, c'est la valeur maximale du temps de relaxation des différentes unités qui nous intéressent.

Le Tableau 2 résume les propriétés des deux silices utilisées dans la suite de ce travail.

Silice	A	B
S_{BET}	300 m²/g	290 m²/g
S_{CTAB}[22]	260 m²/g	-
C_{BET}	-	167
% H_2O (ATG)	4,8 %	4,8 %
% H_2O (Karl Fischer)	4,7 %	4,6 %
n_{OH} (ATG)	6,8 OH/nm²	5,4 OH/nm²
n_{OH} (Karl Fischer)	1,0 OH/nm²	1,8 OH/nm²
Q^2	4 %	1 %
Q^3	22 %	23 %
Q^4	74 %	76 %

Tableau 2 : Caractéristiques des silices utilisées lors de la fonctionnalisation

La surface S_{CTAB} est la surface externe déterminée par l'adsorption de bromure de céthyltriméthylammonium (CTAB) à pH 9 selon la méthode exposée par Jansen[22]. Elle correspond à une surface "accessible" pour les greffons.

Le taux de silanols déterminé par ATG est toujours supérieur à celui mesuré par titrage Karl Fischer. En effet, le titrage Karl Fischer mesure les hydroxyles accessibles par les molécules de méthanol, alors que l'ATG mesure une déshydroxylation totale des particules (qui peut aussi être surestimée).

La surface spécifique et la constante C_{BET} caractéristique de la nature de la surface et de ses interactions avec un adsorbat, sont déterminées selon la méthode BET (présentée au § 2-a). Les courbes d'adsorption et de désorption de la silice B sont présentées sur la Figure 7.

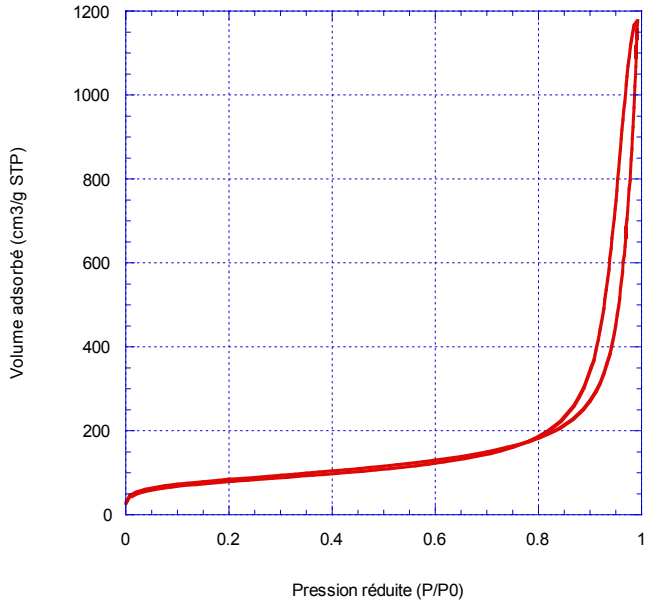


Figure 7 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de la silice B

Cette isotherme comprend différentes zones correspondant aux phénomènes suivants :

- $P/P_0 < 0,8$: adsorption monocouche-multicouche sur la totalité de la surface du matériau. Cette zone nous renseigne sur la surface totale du matériau.
- $P/P_0 \sim 0,9$: remplissage des pores par condensation capillaire, caractérisé par une augmentation du volume pour une même pression.

La condensation capillaire s'accompagne souvent d'un phénomène d'hystérésis car elle ne se produit pas strictement à la même pression en adsorption et en désorption. La forme de l'hystérésis nous renseigne sur le type de porosité du matériau. Ainsi l'isotherme de la silice étudiée se caractérise par un cycle d'hystérésis et surtout par l'absence d'un palier à haute pression ($P/P_0 \sim 1$). Ceci pourrait s'expliquer par une porosité dite secondaire qui résulte de l'agrégation de particules laissant des espaces inter-agrégats vides (Figure 8).

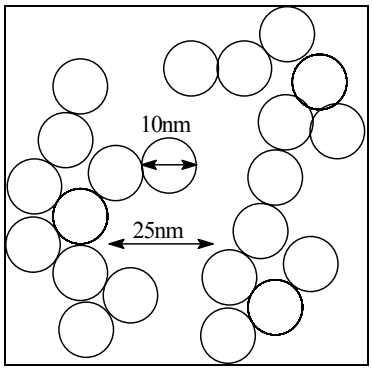


Figure 8 : Forme et taille présumées des particules de la silice étudiée

La surface spécifique calculée par la méthode α-plot est de 280 m²/g, valeur très proche de celle calculée par BET ce qui indique l'absence de microporosité dans la particule. D'autre part le volume microporeux calculé par l'α-plot ne représente que 1%, on peut donc considérer que la silice étudiée ne possède pas de micropores (1,2 – 1,4 nm < d < 3 – 3,2 nm). Quand à l'espace inter agrégats, il serait de 25 nm de diamètre environ. On calcule ce diamètre à partir de la valeur du volume adsorbé (STP) au plateau (supposé dans notre cas) sur la Figure 7 en considérant que les pores sont cylindriques. Le volume dans les conditions standards lu sur l'isotherme doit être convertit en un volume de liquide par un facteur 0,0015468.

$$D_{pores} = \frac{4 * V_{ads(plateau)}}{S_{BET}} = 25 \ nm$$

D'après la surface spécifique calculée par BET et en prenant une densité de silice moyenne (d=2,2) ; on peut calculer le diamètre moyen des particules qui est donc d'une dizaine de nanomètres.

$$S_{BET} = \frac{S_{sphère}}{d * V_{sphère}} \quad d'où \; D_{particule} = \frac{6}{S_{BET} * d} = 9 \; nm$$

La silice étudiée se présente sous forme d'agrégats de particules supposées sphériques, sans porosité et de 10 nm de diamètre environ.

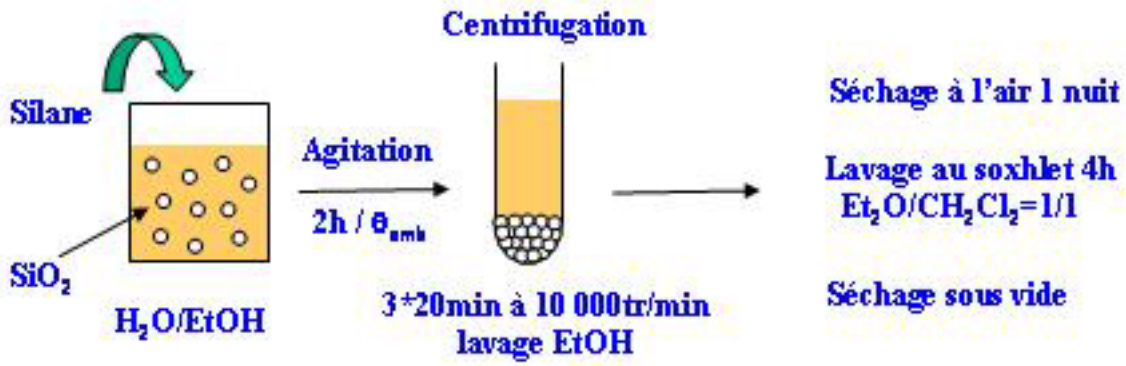
II Greffage en milieu mixte – Comparaison entre silanes

Dans cette partie, le greffage des quatre silanes de fonctionnalités différentes sera étudié. L'influence de la nature de l'agent de couplage et du pH de synthèse seront mis en évidence. De plus, la nature de leurs interactions avec la surface (greffés ou adsorbés) sera étudiée puis quantifiée.

1 Partie expérimentale

a- Préparation des particules fonctionnalisées en milieu mixte : eau/éthanol

2 g de particules de silice A (10% en masse) sont dispersées à température ambiante sous agitation magnétique dans un mélange eau/éthanol (eau à pH 1, 3 ou 9), puis le silane est ajouté en concentration 1,2 mol.L^{-1}. Le système est maintenu sous agitation pendant 2h (flacon fermé). Le solide est isolé puis lavé à l'éthanol par centrifugation (3 fois 20 minutes à 10 000 tours/min), et enfin séché à l'air pendant une nuit. La silice ainsi modifiée est lavée au soxhlet pendant 4h avec 100 mL d'un mélange diéthyléther/dichlorométhane = 1/1 (v/v), et séchée sous vide (P=10^{-1} bar) à température ambiante.



De même qu'au cours de l'étude en solution (chapitre II § I-1), l'eau d'hydratation des particules de silice modifie le pH basique du milieu réactionnel. Celui-ci vaut alors 7,6 au lieu de 9.

b- *Conditions d'acquisition des spectres RMN ^{29}Si solide*

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 300. Le rotor de 7 mm est mis en rotation à 4 kHz. Pour les spectres CP MAS, chaque expérience est accumulée environ 3600 fois avec une impulsion 90°(^{1}H) de 6,2 µs, un temps de contact de 5 ms et une durée entre impulsions de 5 s. Pour les spectres SPE MAS (simple impulsion), chaque expérience est accumulée environ 160 fois avec une impulsion 90°(^{29}Si) de 6 µs et une durée entre impulsions de 5 min (>> 5 T_1). Les spectres obtenus sont déconvolués avec le programme de D. Massiot dm2002[23].

2 Greffage du silane monofonctionnel : le triméthyléthoxysilane (TMES)

Dans un premier temps, nous commençons par le greffage du TMES qui est un cas simple. Celui-ci est un organosilane monofonctionnel, c'est-à-dire qu'il ne possède qu'une seule fonction d'ancrage sur la silice. S'il n'est pas en interaction avec la surface, il ne peut former qu'une seule espèce : le dimère $Me_3SiOSiMe_3$. La Figure 9 présente les spectres RMN ^{29}Si MAS simple impulsion et CP MAS de la silice modifiée par le **TMES** en milieu mixte eau/éthanol=25/75 à pH 1 ainsi que ceux de la silice initiale. On observe, d'une part, le massif correspondant aux unités Q de la silice situé entre -90 et -125 ppm, mais aussi un signal faible situé à 13,1 ppm inexistant sur les spectres de la silice avant greffage.

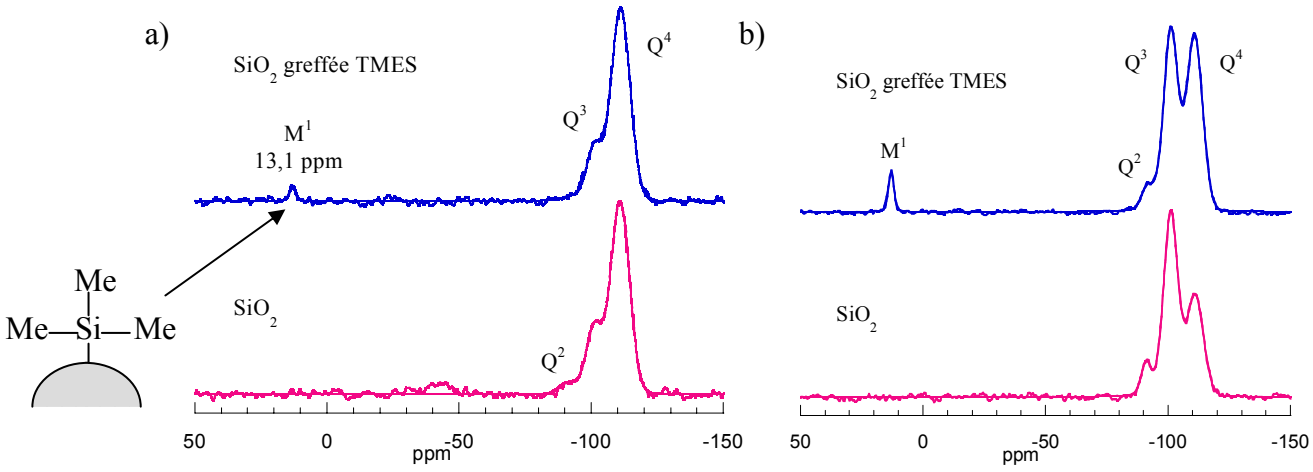


Figure 9 : Spectres RMN ^{29}Si a) MAS et b) CP MAS de la silice modifiée par le TMES en milieu H_2O/EtOH=25/75 à pH 1 et de la silice initiale

Attribution	M^1	Q^2	Q^3	Q^4
δ ppm	13,1	-91,6	-101,1	-111,0
%	2	1	21	76

Tableau 3 : Déplacements chimiques et % respectifs des différents pics de la silice modifiée par le TMES en milieu mixte H_2O/EtOH=25/75 à pH 1 (les δ sont issus du spectre ^{29}Si CP MAS, et les % du spectre ^{29}Si MAS)

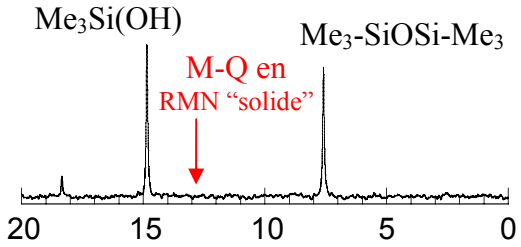


Figure 10 : RMN ^{29}Si d'une solution hydrolysée de TMES

Nous avons vu lors de l'étude en solution (chapitre II §-I-5) que les unités dimères M^1-M^1 du TMES sont caractérisées par un signal à 7,5 ppm (Figure 10), très éloigné de 13 ppm. De plus, les unités M^1 du composé cubane $[Me_3SiOSiO_{1,5}]_8$, représenté schématiquement sur la Figure 11, sont caractérisées par un signal situé à 12,6 ppm en RMN du solide ^{29}Si. Le signal situé à 13,1 ppm est donc attribué aux unités M^1 liées à des unités Q^4 ($\mathbf{M^1}$-Q^4) et correspondent donc à des espèces greffées par un lien covalent à la surface de la silice et non pas seulement homo-condensées et adsorbées en surface.

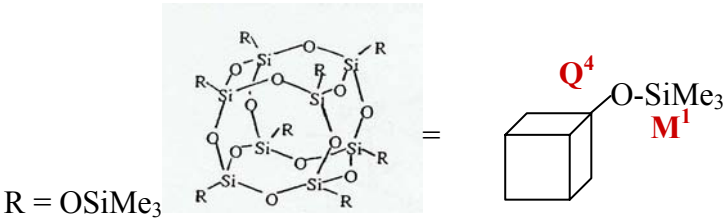


Figure 11 : $[Me_3SiOSiO_{1,5}]_8$

Par ailleurs, on remarque sur le spectre RMN ^{29}Si CP MAS de la silice greffée à pH 1, une très forte diminution du signal des unités Q^3 et une forte augmentation de celui des unités Q^4 par rapport au spectre de la silice de départ (Figure 9). Ceci est dû à la transformation des atomes de silicium Q^3 en Q^4 lors du greffage[24,25], comme nous l'avons évoqué lors de la présentation du mécanisme de greffage (chapitre I § III-1-a) d'un organoalcoxysilane sur la surface de la silice.

Sur la Figure 12 sont représentés les spectres RMN ^{29}Si CP MAS des silices modifiées par le TMES. Seule la silice modifiée en présence d'eau à pH 1 présente le pic à 13,1 ppm correspondant aux unités M^1. Le TMES ne pouvant se lier à la silice que par une seule liaison, l'absence d'unités

M^1 pour les silices modifiées avec de l'eau à pH 3 ou 7,6 confirme que le lavage au soxhlet permet d'éliminer les espèces qui ne seraient qu'adsorbées à la surface.

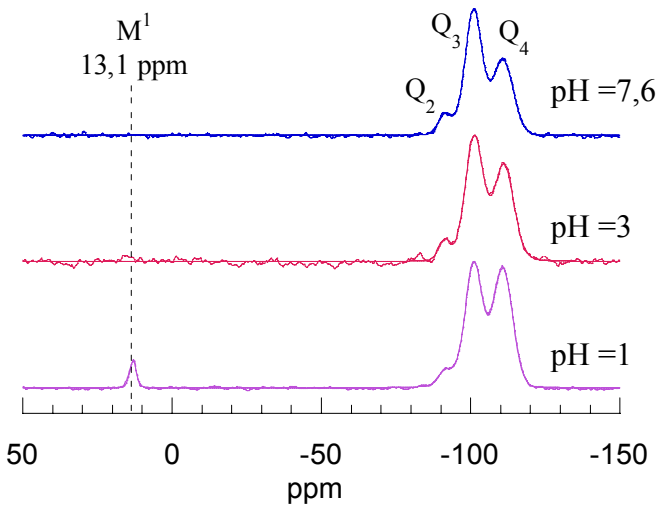


Figure 12 : Spectres RMN ^{29}Si CP MAS des silices modifiées par le TMES en milieu H_2O/EtOH=25/75

Plusieurs arguments significatifs justifient la **formation d'une liaison covalente entre le TMES et la surface** :

- décalage du déplacement chimique supérieur à 5 ppm par rapport à celui du dimère en solution
- déplacement chimique de l'ordre de celui du composé "cubane" de référence (Figure 11)
- la diminution significative des unités Q^3 au profit des Q^4 à pH 1
- l'absence de signal dû au silane greffé à pH 3 et 7,6 ce qui démontre l'efficacité du protocole expérimental pour éliminer les espèces non liées aux particules.

Le lien covalent entre l'agent de couplage et les particules de silice a donc clairement été mis en évidence. Cependant, le très faible recouvrement de la surface pose le problème de la détection quantitative des espèces, impossible en dessous de 2 % d'unités M.

3 Greffage en milieu mixte de silanes di- ou trifonctionnels

Le greffage de silanes multifonctionnels est plus complexe que le cas du TMES. En effet, ces agents de couplage possèdent 2 ou 3 fonctions réactives. Il y a donc possibilité de co-condensation selon de multiples arrangements. Par ailleurs, le greffage sur les particules peut se faire par l'intermédiaire d'une ou plusieurs liaisons. De nombreuses espèces peuvent donc être présentes sur

la surface, d'où une distribution des signaux détectés par RMN. La proportion d'espèces greffées en surface étant très faible par rapport aux espèces de cœur des particules, la distribution de l'intensité sur plusieurs signaux va défavoriser non seulement leur détection, mais surtout leur quantification.

a- *Greffage en milieu mixte du diméthyldiéthoxysilane (DMDES)*

Sur la Figure 13 sont représentés les spectres RMN ^{29}Si CP MAS des silices modifiées par le **DMDES**. Dans tous les cas, on observe deux pics de faible intensité, situés à -7,6 et -15,4 pm, respectivement attribués aux unités D^1 et D^2 en accord avec la littérature[26]. Le pH de l'eau influence le type d'espèces greffées : à pH 7,6, ce sont principalement des espèces faiblement condensées D^1 que l'on retrouve en surface de la silice, alors que le pH acide favorise les espèces plus condensées D^2, qui sont alors majoritaires. Le pH 3 est intermédiaire, puisque les espèces D^1 et D^2 sont en quantités approximativement égales. Cette évolution, du degré de condensation des unités en surface en fonction du pH, est en accord avec les espèces détectées lors de l'étude en solution au chapitre II (§ I-4). A pH 7,6 seules les unités D^0 étaient présentes alors que les espèces D^2 n'apparaissent qu'à pH 1.

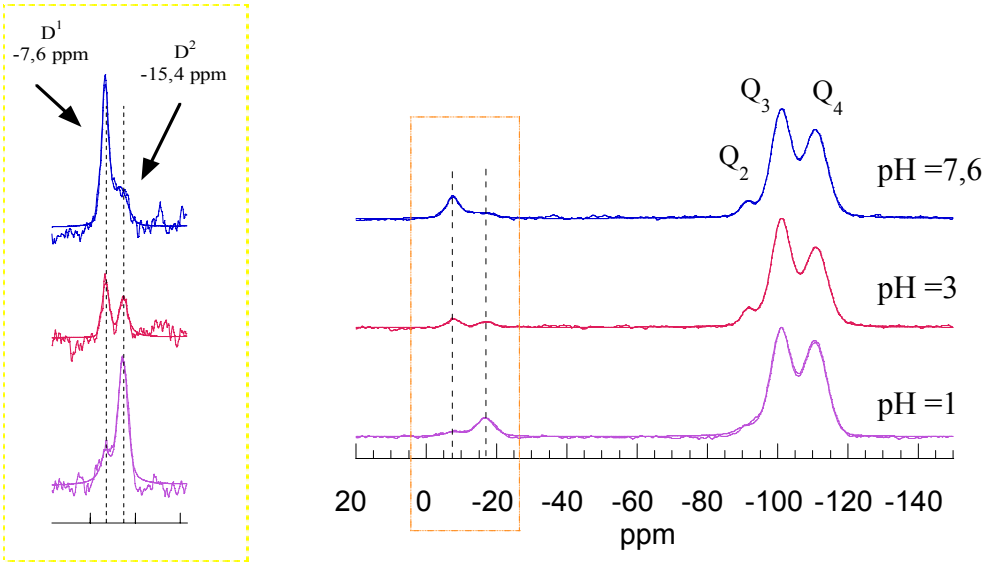


Figure 13 : RMN ^{29}Si CP MAS des silices modifiées par le DMDES en milieu H_2O/EtOH=25/75

Toujours par comparaison avec l'étude réalisée en solution dans le chapitre précédent (§ I-4), les valeurs des déplacements chimiques sont déblindées par rapport aux espèces D^1-D et D^2-D observées (Figure 14). Ce décalage provient, sans doute, de la proximité des unités Q.

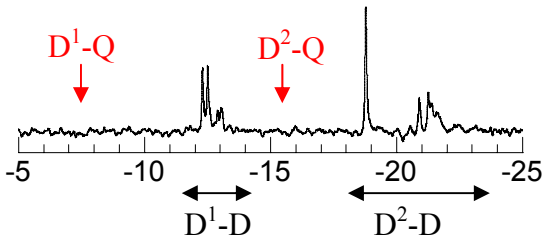


Figure 14 : RMN ^{29}Si d'une solution hydrolysée de DMDES

En effet, Hasegawa[26] a montré que le solide résultant de la condensation du diméthyldichlorosilane sur le composé cubane $[Si_8O_{20}]^{8-}$ est caractérisé (entre autres) par deux signaux à –8,5 ppm et –16,5 ppm en RMN du solide ^{29}Si, correspondant respectivement aux sites D^1-Q^4 et D^2-Q^4 (Figure 15).

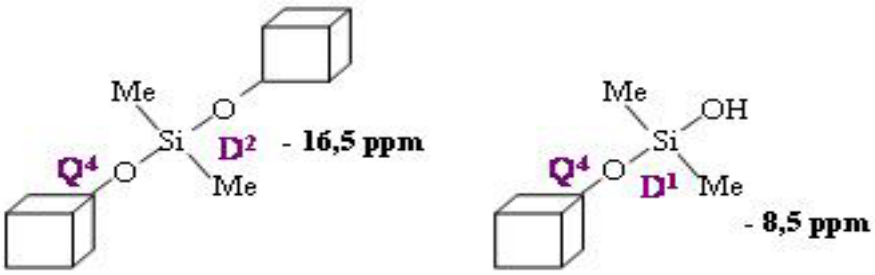
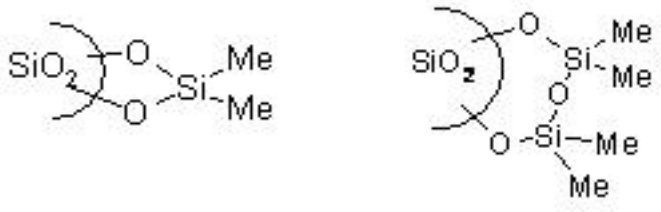


Figure 15 : Enchaînements présents dans le solide résultant de la condensation du diméthyldichlorosilane sur le "cube" $[Si_8O_{20}]^{8-}$ [26]

Selon la même démarche que pour le TMES, plusieurs arguments nous permettent de conclure que **le DMDES est greffé à la surface par l'intermédiaire de liaisons covalentes**.

- le décalage supérieur à 3 ppm des valeurs des déplacements chimiques D^1-Q^4 et D^2-Q^4 par rapport à celles des espèces homo-condensées en solution
- l'accord entre les valeurs des déplacements chimiques des composés "cubanes" de référence (Figure 15)

Cependant, à ce stade de l'étude, ces informations ne nous permettent pas de déterminer si les unités D^2 sont liées *via* 1 ou 2 liaisons directement sur la surface (ci-dessous). Cette question plus pointue sera abordée de façon plus approfondie à la partie III.



b- *Greffage en milieu mixte du méthyltriéthoxysilane (MTES)*

Sur la Figure 16 sont représentés les spectres correspondant aux silices modifiées par le **MTES**. On observe la présence de signaux à -44,3 ppm, -53,7 ppm et -65,6 ppm respectivement attribués aux unités T^1, T^2 et T^3 du silane.

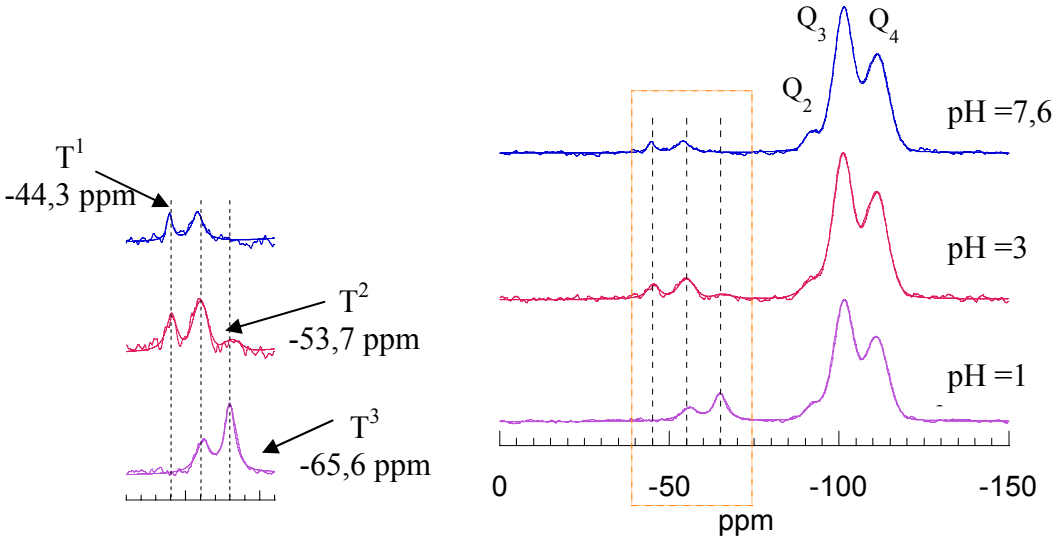


Figure 16 : Spectres RMN ^{29}Si CP MAS des silices modifiées par le MTES en milieu H_2O/EtOH=25/75

Une fois encore, le pH du milieu influence très nettement sur la nature des espèces T présentes sur la silice. En effet, à pH 7,6 ce sont les unités faiblement condensées T^1 et T^2 qui sont favorisées, alors que le milieu fortement acide (pH 1) favorise les unités plus condensées T^2 et T^3. Globalement, la diminution du pH dans le milieu augmente le taux de condensation des espèces. Ces observations sont cohérentes avec l'évolution du MTES en solution, présentée dans le chapitre précédent (§ I-5) (quasiment inerte en milieu basique – évolution de l'hydrolyse et 1ère condensation à pH 3 – Hydrolyse complète instantanément et évolution de la condensation à pH 1).

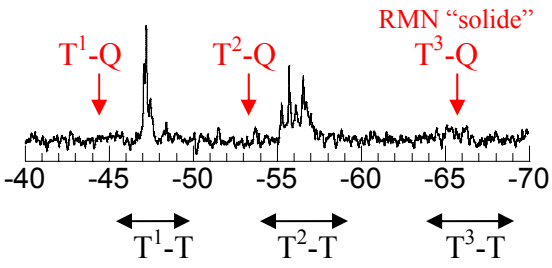


Figure 17 : RMN ^{29}Si d'une solution hydrolysée de MTES

Les déplacements chimiques des unités T^1 et T^2 présentes sur la silice ne correspondent pas à ceux des unités T^1-T ou T^2-T en solution (chapitre II § I-5), mais sont déblindés par rapport à ceux-ci (Figure 17). De plus les signaux des unités T^2 et T^3 obtenus pour un gel synthétisé à partir de méthyltriméthoxysilane (17 % T^2 et 83 % T^3) sont situés respectivement à -55,9 ppm et -64,9 ppm[8]. Il n'y a donc pas d'effet de solvant entre la RMN liquide et solide sur les valeurs des déplacements chimiques. Par analogie avec le raisonnement fait pour le TMES et le DMDES, ce décalage des déplacements chimiques, bien que moins significatif, est attribué à la proximité des espèces Q, ce qui signifie ici aussi que **les dérivés hydrolysés du MTES sont greffés à la surface de la silice**.

c- *Greffage en milieu mixte du mercaptopropyltriéthoxysilane (SHPTES)*

Sur la Figure 18 sont représentés les spectres RMN ^{29}Si CP MAS des silices modifiées par le **SHPTES**. Dans tous les cas, on observe deux pics de très faible intensité, situés à -47,5 et -56,9 ppm, respectivement attribués aux unités T^1 et T^2. Cette fois-ci, le pH de l'eau lors de la synthèse semble n'avoir aucune influence sur la nature des espèces greffées, mais joue très légèrement sur leurs proportions.

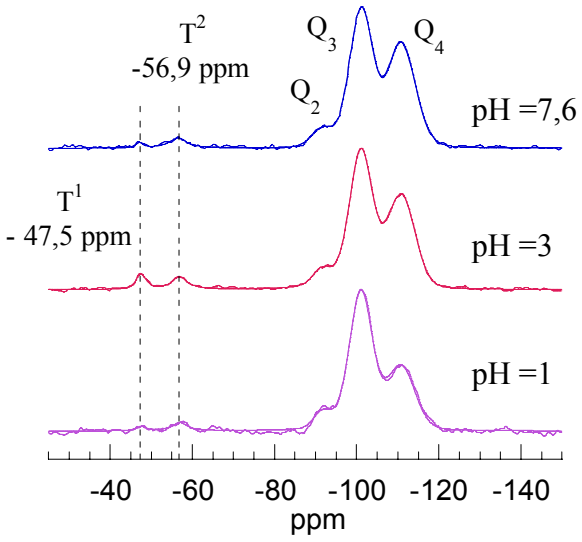


Figure 18 : Spectres RMN ^{29}Si CP MAS des silices modifiées par le SHPTES en milieu H_2O/EtOH=25/75

Comme pour le MTES, les déplacements chimiques sont déblindés par rapport aux espèces T^1 et T^2 observés lors de l'étude en solution (Figure 19). Nous pouvons donc, ici aussi, penser que le **SHPTES est lié à la surface *via* une ou deux liaisons covalentes**. De plus, on remarque qu'il n'apparaît pas d'unité T^3 comme cela avait déjà été observé au cours de l'étude en solution ($\delta(T_3)$ ~ -65 ppm, chapitre II § I-6).

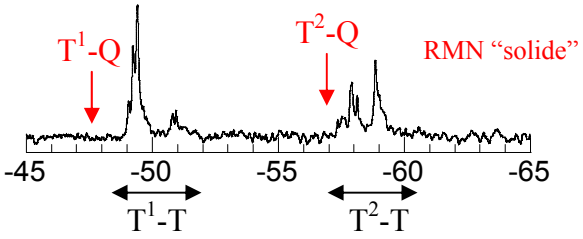


Figure 19 : RMN ^{29}Si d'une solution hydrolysée de SHPTES

4 Quantification du taux de recouvrement

Contrairement aux unités M qui possèdent une fonction unique de greffage avec la surface, les silanes multifonctionnels peuvent être greffés sur la surface par l'intermédiaire d'une ou plusieurs liaisons. En RMN ^{29}Si, l'intensité du signal sera alors distribué sur 2 ou 3 signaux respectivement pour les espèces D et T. Par ailleurs, la présence de fonctions éthoxy doit être prise en compte lors du calcul de n_g.

a- Problématique des éthoxy

La présence des groupements éthoxy peut avoir plusieurs origines. D'une part, ils peuvent être des groupements résiduels non hydrolysés du silane, notamment en milieu basique. D'autre part, une partie du solvant peut rester adsorbé sur la surface.

Sur le spectre RMN CP MAS ^{13}C (Figure 20) de la silice A ayant subit le traitement complet du greffage en absence de silane, on observe deux signaux fins situés à 57,8 ppm et 16,1 ppm attribués respectivement à Si-OH···HO-**C**H_2-CH_3 et Si-OH···HO-CH_2-**C**H_3 provenant de l'adsorption de l'éthanol à la surface.

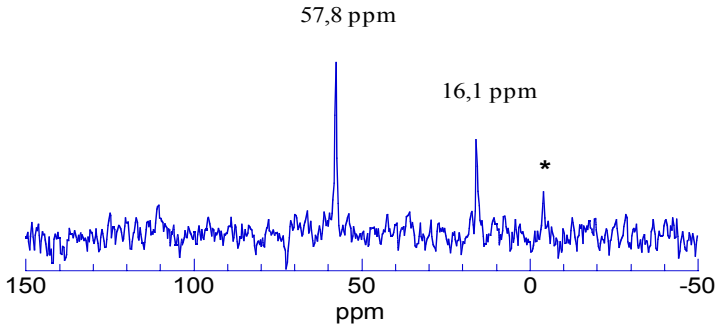


Figure 20 : RMN CP MAS ^{13}C de la silice après traitement complet du greffage (pH3). B=7,05T, Ω_C=75,47 MHz, ω=6kHz, durée d'impulsion T_{90}=6µs, durée entre impulsion=3s, temps de contact=5ms, NS=2380 (* octaméthyl-pentacyclo-octylsyloxane en référence en vue d'être quantitatif)

Sur la Figure 21, sont représentés les spectres RMN ^{13}C CP MAS des silices modifiées à pH 1 par les quatre silanes étudiés. Sur chacun des spectres, on observe, les signaux correspondants à la chaîne greffée, Me_3Si- (-0,7 ppm), Me_2Si- (-1,8 ppm), MeSi- (-4,3 ppm) et SH-CH_2-**C**H_2-CH_2-Si- (27,8 ppm), SH-CH_2-CH_2-**C**H_2-Si- (11,0 ppm). De même qu'en RMN ^{29}Si, le greffage du groupement MeSi- induit un décalage du déplacement chimique ^{13}C par rapport au MTES "libre" qui se situe à -7,0 ppm[27,28].

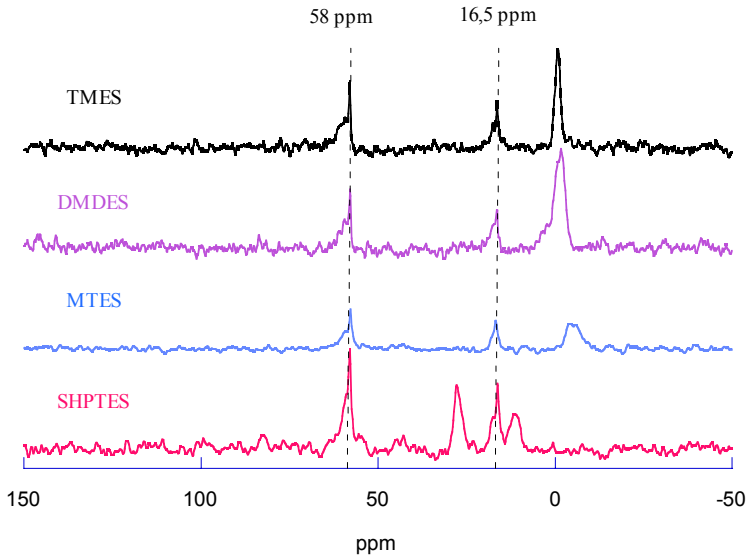


Figure 21 : RMN CP MAS ^{13}C des silices modifiées. B=7,05T, Ω_C=75,47 MHz, ω=4kHz, durée d'impulsion T_{90}=6,2µs, durée entre impulsion=2s, temps de contact= 3ms, NS > 3800

D'autre part, les deux signaux à 58 et 16,5 ppm présente une distribution plus large que sur la Figure 20. Ceux-ci peuvent être déconvolués par deux composantes. L'une fine, provenant, comme nous l'avons dit plus haut, de l'adsorption du solvant. L'autre large, correspondant aux groupements éthoxy greffés sur la surface (Si-O-CH_2-CH_3). La mobilité réduite de ces espèces par rapport à celle des molécules de solvant adsorbées explique la largeur de ces signaux. De plus, il existe sans doute des interactions faibles entre les groupements méthyles greffés et éthoxy adjacents qui modifient leur environnement chimique. Une distribution variée de ces interactions contribue donc sans doute aussi à l'élargissement des pics.

La proportion de carbone provenant de ces groupements éthoxy est de l'ordre de l'incertitude sur la valeur du dosage élémentaire. Celle-ci sera donc négligée lors du calcul de n_g. Par ailleurs, il a été vérifié qu'il n'y a pas de réaction de l'éthanol sur la silice B.

b- *Influence de la nature du silane sur le taux de recouvrement*

La nature du silane (fonctionnalité et groupement SH) et son encombrement stérique ont une importance sur les interactions avec les particules et par conséquent sur le taux de greffage.

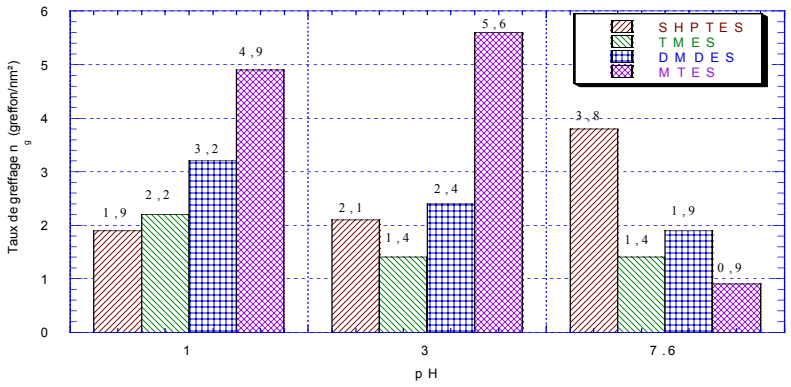


Figure 22 : Influence de la nature du silane en milieu mixte H_2O/EtOH=25/75 [silane]=1,2M sur le taux de greffage à partir de l'analyse chimique

En milieu acide, l'évolution du taux de greffage n_g (Figure 22) diminue avec l'encombrement stérique croissant de la chaîne greffée (MTES > DMDES > TMES)[29-31]. De plus, contrairement au TMES, l'absence de groupements méthyles latéraux du MTES permet le rapprochement des greffons sur la surface grâce à la polymérisation horizontale (*ie* co-condensation entre deux silanes adjacents). Ceci induit une densité de greffons supérieure. Le DMDES ne possède que deux groupements méthyles : son encombrement stérique est donc intermédiaire. Le SHPTES est encore plus encombré que les silanes méthylés par la chaîne mercaptopropyle. Cependant, à pH 7,6, le taux de recouvrement atteint 3,8 greffons/nm² ce qui est nettement supérieur aux silanes méthylés (< 2 greffons/nm²). La fonction thiol favorise donc l'interaction du silane avec la surface, certainement par la formation de liaison hydrogène.

Dans le cas du TMES, la déconvolution des différents pics (Tableau 3) permet de remonter à la valeur du rapport M/Q=2%. Sur les spectres RMN ^{29}Si MAS des autres silices modifiées, c'est-à-dire pour le MTES, le DMDES et le SHPTES aux 3 pH ainsi que pour le TMES à pH 3 et 7,6 aucun signal autre que ceux de la silice n'est détecté. La RMN MAS ne nous permet donc pas ici de quantifier les espèces en surface de la silice. Nous sommes donc en limite de sensibilité de la technique en raison du très faible taux de couverture de nos matériaux et de la distribution de cette faible quantité de silicium sur plusieurs signaux.

Compte tenu des taux de recouvrement issus de l'analyse chimique, on peut déterminer la limite de sensibilité de le RMN MAS comme suit :

≈ 2 greffons/nm² si le signal est distribué sur 1 site (M)

≈ 4 greffons/nm² si le signal est distribué sur 2 sites (D)

≈ 6 greffons/nm² si le signal est distribué sur 3 sites (T)

5 Conclusion

Mis à part les silices modifiées par le TMES à pH 3 et 7,6 la formation de liaisons covalentes entre l'agent de couplage et la surface des particules a été mise en évidence dans tous les cas. En effet, la présence d'atomes de silicium de type Q à proximité provoque systématiquement un décalage de la valeur du déplacement chimique par rapport à celle des espèces homo-condensées. L'amplitude de ce décalage est influencée par la fonctionnalité du silane selon l'ordre suivant : M (~5 ppm) > D (~3 ppm) > T (~1 ppm). Le Tableau 4 résume les déplacements chimiques des différents signaux observés.

Silane	MTES			SHPTES		DMDES		TMES
Attribution	T^1-Q	T^2-Q	T^3-Q	T^1-Q	T^2-Q	D^1-Q	D^2-Q	M^1-Q
δ ± 0,1 ppm	-44,3	-53,7	-65,6	-47,5	-56,9	-7,6	-15,4	13,1

Tableau 4 : Attributions des déplacements chimiques des espèces greffées en surface de la silice

Nous avons aussi observé une très nette influence du pH du milieu sur le taux de condensation des espèces présentes sur les particules sauf pour le SHPTES. A pH 7,6 c'est plutôt le greffage d'espèces peu condensées pour les trois organosilanes méthylés qui est favorisé. En effet, comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent (§ I-7), l'hydrolyse des précurseurs est extrêmement lente en milieu basique, ce qui limite la formation d'espèces plus condensées. En revanche, en milieu acide, l'hydrolyse étant instantanée les unités greffées sont plus condensées.

Compte tenu du faible taux de recouvrement, dû en partie à la faible quantité de point d'ancrage de la silice utilisée, seule l'analyse élémentaire nous a permis de quantifier le greffage.

III Etude détaillée de la fonctionnalisation des silices par le DMDES

Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence la nature covalente de la liaison formée entre l'organosilane et la particule lors des réactions de greffage. Cependant, dans le cas des silanes multifonctionnels, il ne nous a pas été possible de différencier le nombre de liaisons directes avec la particule. L'objectif de cette partie consiste à déterminer de façon précise l'arrangement structural des greffons dans le cas particulier du DMDES.

Bien que les silanes trifonctionnels soient les plus utilisés pour modifier les surfaces de silice, notre choix pour cette partie de l'étude, s'est porté sur un silane difonctionnel. En effet, le DMDES présente déjà un grand nombre d'espèces possibles à la surface. De plus, la variation du déplacement chimique entre silane-particule par rapport aux espèces homo-condensées et plus sensible pour les unités D que pour les unités T. L'influence de différents paramètres expérimentaux sera discutée, après avoir brièvement rappelé quelques données de la littérature et présenté les différents modes d'accrochage du DMDES.

1 Rappels Bibliographiques

Lors de sa thèse, Laurence Bois[32] a étudié, par RMN ^{29}Si du solide, la structure de xérogels provenant d'une part, de la réticulation de chaînes de polydiméthylsiloxane (PDMS) par du tétraéthoxysilane (TEOS), et d'autre part, de la co-condensation du DMDES et du TEOS pour diverses proportions des deux constituants. Ses conclusions sont résumées ci-dessous et nous serviront de références pour exploiter nos résultats liés aux sites D^1 et D^2.

Dans le cas des gels PDMS-TEOS (Figure 23), deux composantes sont observées en RMN ^{29}Si solide : l'une, fine (à -22,5 ppm), attribuée couramment aux chaînes d'unités D^2 du PDMS ($n \geq 5$ unités)[33-35] et l'autre, plus large, autour de –17 ppm dont l'intensité et le déplacement chimique varient avec la proportion de PDMS. La proportion de cette composante augmente de 20 à 70 %, pour les gels de PDMS courts (5 unités D), lorsque le taux D/Q diminue de 2 à 0,5. Dans le même temps, le déplacement chimique augmente de plus de 2 ppm (de –18,9 à –16,7 ppm). Ce signal est donc attribué à l'existence de sites D proches des points de réticulation Q (unités D^2-Q). Ceci correspond tout à fait à la valeur des unités (-16,5 ppm) du composé "cubane" d'Hasegawa (Figure 15)[26].

Par ailleurs, la comparaison des spectres simple impulsion et polarisation croisée confirme ces attributions. En effet des zones très mobiles, comme les chaînes de PDMS (n≥5 unités), moyennent partiellement l'interaction dipolaire hétéronucléaire et rendent la séquence CP très peu efficace ; le signal est donc beaucoup moins intense en CP MAS. Par contre, la composante large à -17 ppm, caractéristique des sites D^2 dans un environnement contraint par le voisinage des sites Q, est plus intense sur les spectres CP.

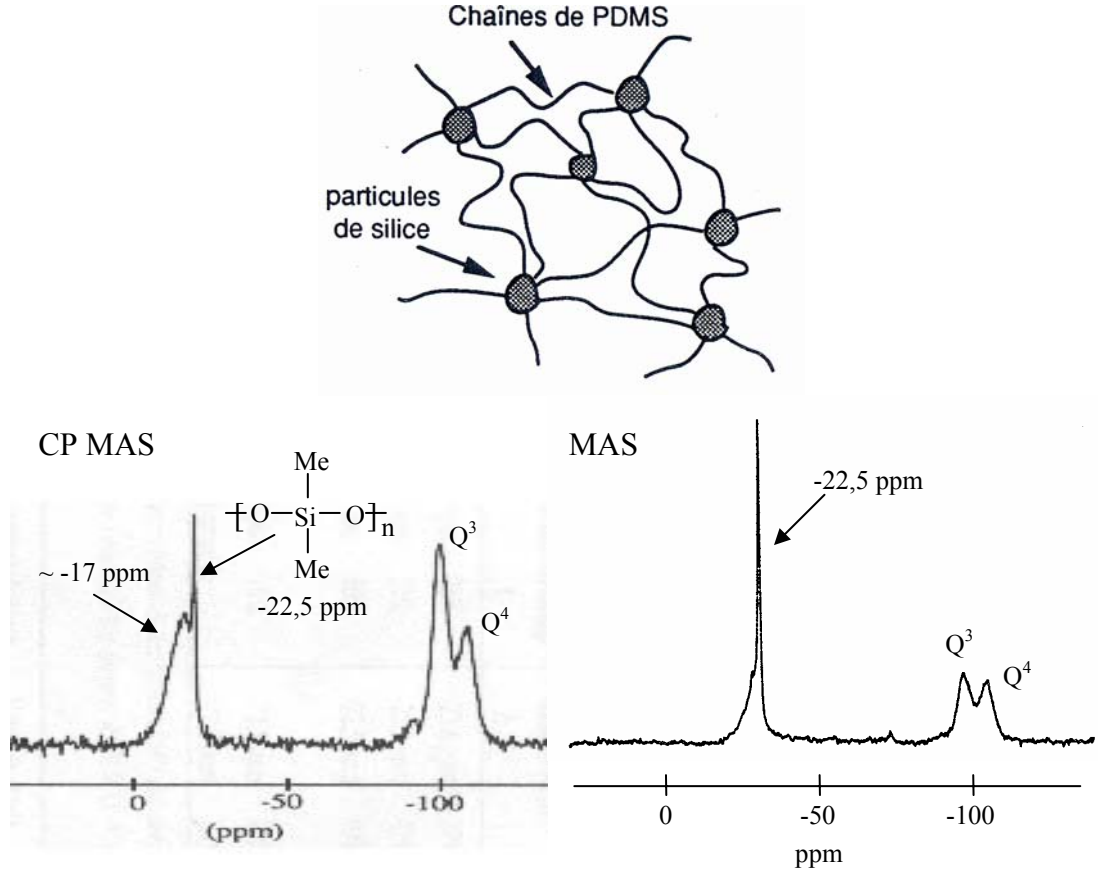


Figure 23 : Représentation de la structure d'un gel PDMS-TEOS et spectres RMN ^{29}Si CP MAS et MAS (D/Q=1)[36]

Dans le cas des gels DMDES-TEOS, le déplacement chimique moyen (Figure 24) des sites D^2 diminue de façon très nette (de –16 à –20,7 ppm) lorsque la proportion de DMDES augmente, c'est à dire lorsque le nombre de connectivités D-Q diminue. La variation importante du déplacement chimique (environ 5 ppm) est due à un effet chimique (nature des voisins), mais aussi à un effet de géométrie contrainte (voisin SiO_4)[37].

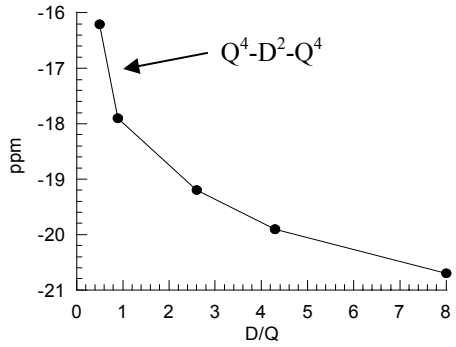


Figure 24 : Evolution du déplacement chimique moyen des sites D^2 en fonction du taux D/Q [38]

En ce qui concerne les sites D^1, l'attribution des espèces est plus délicate car il y a peu de références publiées dans la littérature. Le travail décrit par Hasegawa[26] (Figure 15) situe le signal d'une unité D^1-Q à -8,5 ppm. Par ailleurs l'étude par RMN ^{29}Si en solution de la co-condensation du DMDES et du TEOS (tétraéthoxysilane) en milieu acide[32] laisse apparaître des pics supplémentaires par rapport à ceux observés lors de l'hydrolyse des deux silanes seuls. Le signal situé à -11,5 ppm est attribué à une espèce D^1-Q^1. De même que pour les unités D^2 la proximité d'espèces Q conduit à l'augmentation de la valeur du déplacement chimique. Toutefois, la deuxième liaison Si-O peut être hydrolysée ou non et l'on sait[39] que l'hydrolyse du groupement éthoxy fait diminuer le déplacement chimique.

La Figure 25 présente les différentes possibilités d'ancrage du DMDES sur les particules de silice.

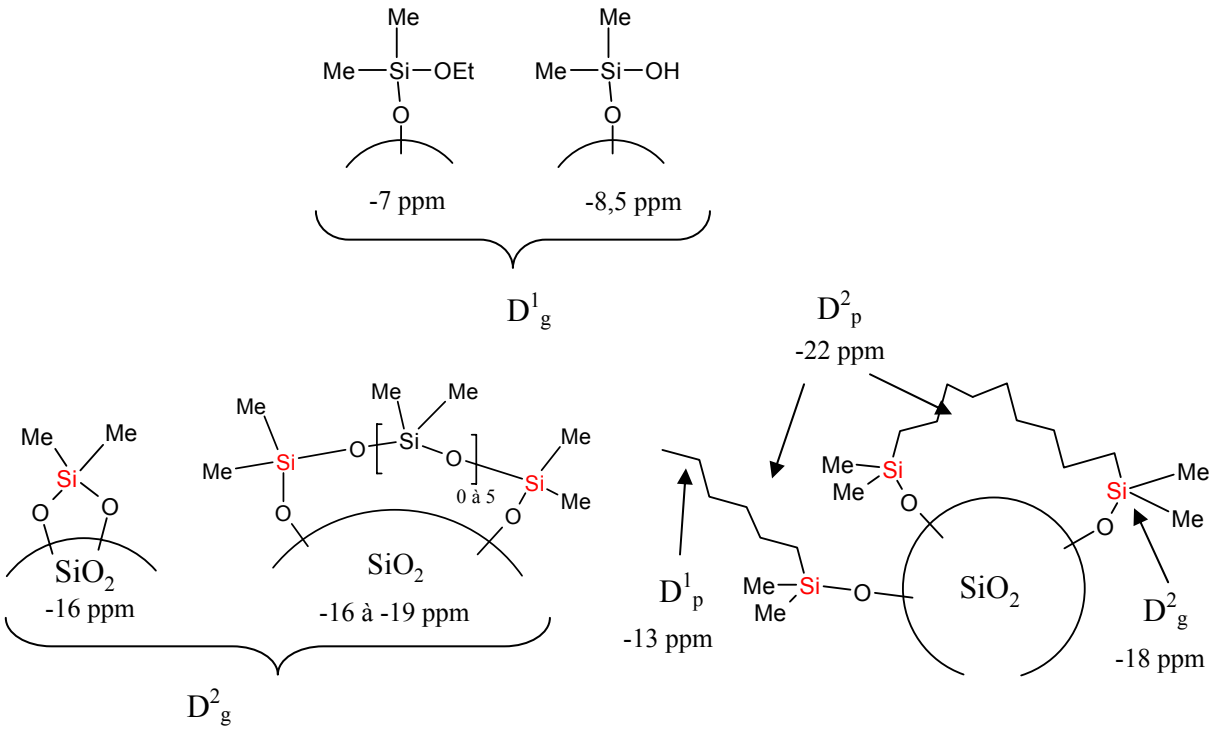


Figure 25 : Représentation schématique des unités D^1_g, D^2_g, D^2_p et D^1_p

Le DMDES lié par une seule liaison à la particule peut être hydrolysé ou non. Ce sont les unités D^1_g. Leur déplacement chimique est d'environ de -8,5 ppm. Les unités que nous noterons D^2_g correspondent aux atomes de siliciums liés par une ou deux liaisons directes avec la particule. Leur déplacement chimique est environ de -16 à -19 ppm. Cependant, les unités D^2 situées dans de petits chaînons ($n \leq 3$) liés à la particule verront leur déplacement chimique déblindés par la proximité d'unités Q par rapport à une chaîne libre. Il n'est donc pas possible de les différencier de ceux qui possèdent au moins une liaison avec la surface et seront donc aussi notés D^2_g.

Les chaînes comprenant plus de 5 unités correspondent aux espèces notées D^2_p. Comme nous l'avons vu, leur signal en RMN ^{29}Si solide est de -22 ppm et correspond à un pic fin plus intense sur les spectres simple impulsion que sur les spectres en polarisation croisée à cause de la mobilité des chaînes. Ces chaînes peuvent être liées à la particule *via* une ou deux extrémités, comme représenté sur la Figure 25. Les unités à l'extrémité "libre" de la chaîne sont notées D^1_p. Ces espèces aussi mobiles que les unités D^2_p sont en très faible quantité, puisqu'elles sont dans un rapport maximum de 1/5= D^1_p/ D^2_p. Elles donneront lieu, elles aussi, à un signal fin situé à -13 ppm.

2 Greffage en milieu mixte eau/éthanol

a- Préparation des particules fonctionnalisées en milieu mixte : eau/éthanol

2 g de particules de silice (10% en masse) sont dispersées à température ambiante ou à 60°C sous agitation magnétique dans un mélange eau/éthanol (proportions en volume variables) (eau à pH 1, 3 ou 9). Le pH de la suspension est ensuite réajusté à 1, 3 ou 9 avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou de soude, avant d'ajouter le silane en concentration 1,2 mol.L^{-1}. Le système est maintenu sous agitation pendant 2h (flacon fermé). Le solide est isolé puis lavé à l'éthanol par centrifugation (3 fois 20 minutes à 10 000 tours/min), et enfin séché à l'air pendant une nuit. La silice ainsi modifiée est lavée au soxhlet pendant 4h avec 100 mL d'un mélange diéthyléther/dichlorométhane = 1/1 (v/v), et séchée sous vide (P=10^{-1} bar) à température ambiante.

Les proportions eau/éthanol étudiées sont 10/90, 25/75, 40/60 et 60/40 (v/v).

La silice utilisée est référencée B. Ses caractéristiques sont résumées § I-3 Tableau 2.

b- *Influence du pH*

Les spectres des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH= 25/75 (Figure 26) comportent tous 2 ou 3 signaux situés entre -92 et -111 ppm, attribués aux unités Q de la silice et un massif déblindé, dû aux unités D du silane.

On remarque tout d'abord une forte différence avec la silice A présentée au § II-3-a (Figure 13). Ces différences montrent l'importance de la surface de silice sur les interactions avec le silane. La différence principale, visible en milieu basique provient aussi de la variation de pH du milieu lors de la synthèse dû à l'eau d'hydratation de la silice.

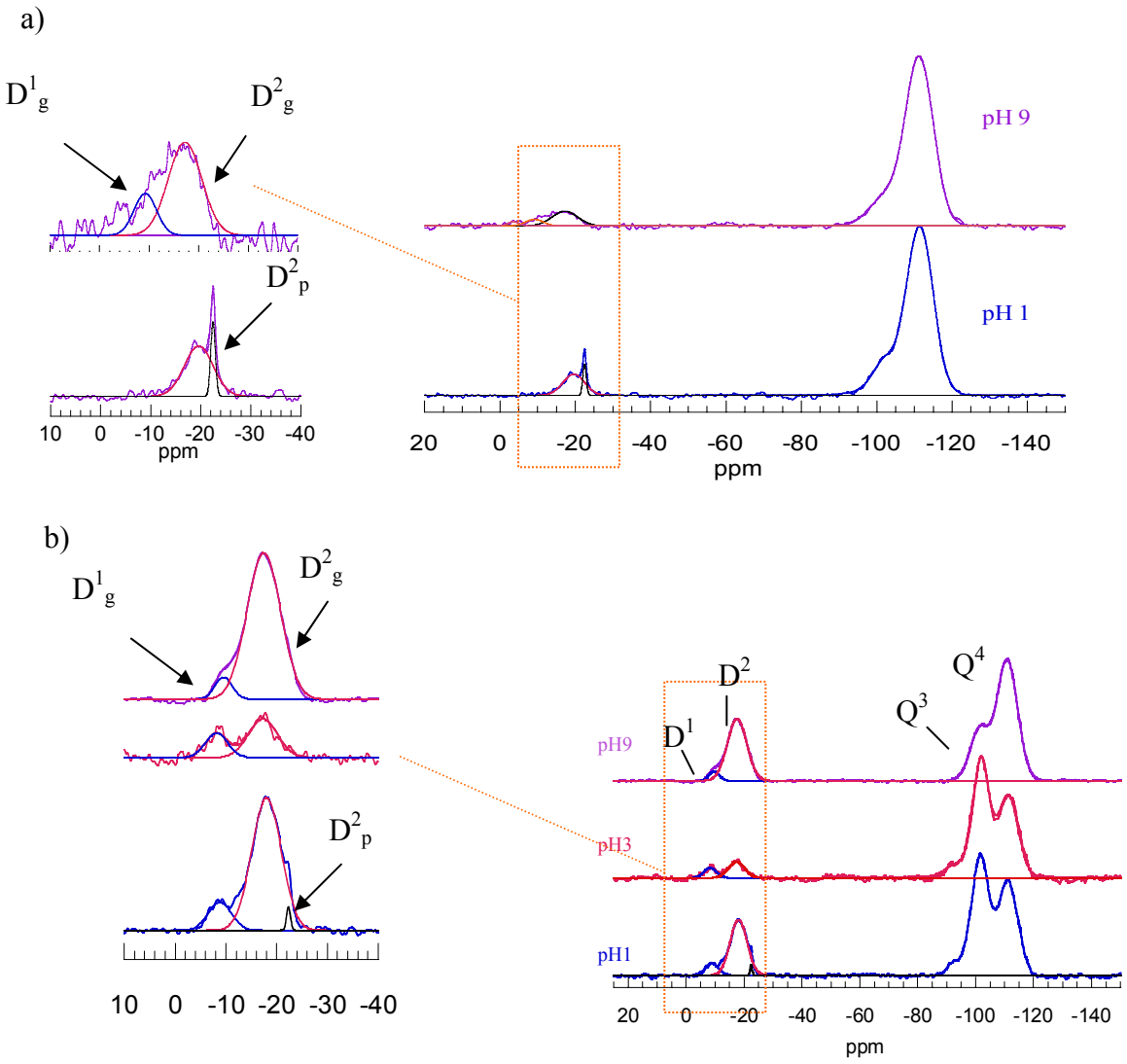


Figure 26 : Spectres RMN ^{29}Si a) MAS et b) CP MAS des silices modifiées par le DMDES en milieu H_2O/EtOH= 25/75

	Q^4		Q^3		D^2_p		D^2_g		D^1_g	
	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %
pH 9	-110,8	80,2	-101,1	10,7	-	-	- 17,2	6,3	- 9,5	1,9
pH 3	-111,2	-	-101,8	-	-	-	- 17,3	-	- 8,7	-
pH 1	-111,4	73,8	-102,0	16,9	- 22,4	1,8	- 18,8	7,5	-8,8	-

Tableau 5 : Déplacements chimiques, et intensités des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH = 25/75 (les δ sont issus de la simulation des spectres ^{29}Si CP MAS et les I des spectres MAS)

Sur les spectres simple impulsion (Figure 26) le massif correspondant aux unités D est très peu intense ce qui explique la nécessité de les enregistrer en polarisation croisée. Le spectre RMN MAS de la silice modifiée à pH 3 n'est pas représenté car aucun autre signal que les unités Q des particules n'est détecté. A pH 3, même avec le transfert d'aimantation dû au CP, les signaux des unités D restent peu intenses, ce qui implique qu'il y a peu d'espèces greffées sur la surface. Le greffage est donc peu efficace à pH 3.

A pH 1, un signal fin apparaît très nettement à –22,4 ppm, beaucoup plus intense sur le spectre MAS (Figure 26 a). Selon les attributions exposées au paragraphe précédemment, il s'agit de sites D^2 situés dans des chaînes polymérisées (D^2_p). En effet, comme nous l'avons vu dans la partie sur les cinétiques (chapitre II § II-4-c), la formation de chaînes de PDMS est très rapide à pH 1. Celles ci peuvent ensuite facilement s'adsorber puis se greffer sur la surface des particules de silice.

Dans tous les cas, on observe deux composantes larges situées vers –17 ppm et –9 ppm attribués aux unités greffées sur la silice D^2_g et D^1_g. La largeur des raies relativement importante (environ 8 ppm) et la distribution de la valeur du déplacement chimique pour un même signal suggèrent une large diversité des espèces.

En milieu acide, le déplacement chimique (Tableau 5) des unités D^1_g est tout à fait en accord avec celui de -8,5 ppm annoncé par Hasegawa (Figure 15). En revanche, en milieu basique le déplacement chimique (-9,5 ppm) légèrement blindé par rapport au milieu acide, correspond toujours à une unité liée à la surface D^1_g. Cette valeur assez faible peut sans doute provenir de la déprotonation de la fonction silanol résiduelle.

Le déplacement chimique des unités D^2_g correspond au greffage de petites entités inférieures à 5 unités. Cependant, la variation du déplacement chimique et l'apparition du pic fin indiquent bien un allongement des chaînons lorsque l'on passe du milieu basique au milieu acide (Figure 27).

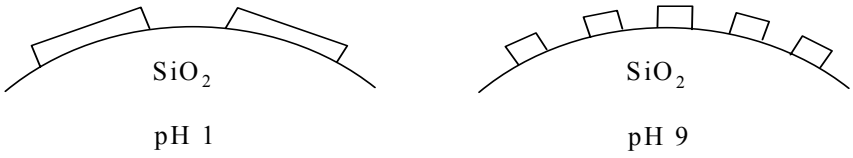


Figure 27 : Représentation schématique des greffons D^2_g.

Même si la RMN CP MAS n'est pas directement quantitative, l'intensité des sites D est principalement due au transfert d'aimantation des protons des groupements méthyles portés par les atomes de silicium. Leurs intensités relatives sont donc directement comparables s'ils ont la même mobilité, ce qui est vrai pour les D^1_g et D^2_g.

Les sites D^2 sont beaucoup plus intenses que les sites D^1, ce qui est d'ailleurs confirmé par la RMN MAS (Tableau 5). De plus, le signal des unités Q^3 diminue très fortement par rapport à la silice de départ (Q^3 23 %, Tableau 2). Cependant, l'augmentation du signal des unités Q^4 est beaucoup plus importante en milieu basique (de 76 à 88 % après normalisation des unités Q) qu'en milieu acide (de 76 à 81 %), ce qui est très nettement visible sur le spectre en polarisation croisée. Cette variation implique, qu'il y a eu transformation des unités Q^3 en unités Q^4 par le greffage du silane. En effet, **il a été vérifié que le traitement de la silice, aux trois pH étudiés, ne conduisait pas à une restructuration de la surface**. Il n'y a donc pas de modification des proportions des unités Q^2, Q^3 et Q^4. Cette variation des unités Q^3 et Q^4 est tout à fait en accord avec le type de greffons proposés pour les unités D^2_g, c'est-à-dire directement liés avec la surface.

L'augmentation des unités Q^4 correspond au nombre de points d'ancrage des greffons. Ensuite la proportion d'unités D permet d'estimer la longueur des chaînes. L'eau "basique" ou "très acide" permet donc la formation de liaisons D^2-Q. Cependant, le milieu basique favorise le greffage de petites entités, ce qui implique un plus grand nombre de liaisons directes D^2-Q qu'en milieu acide. De plus, la condensation de l'agent de couplage est plus lente, ce qui se traduit concrètement par l'absence de chaînes polymérisées sur les particules.

c- Influence de la température

Les spectres RMN ^{29}Si des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH= 25/75 à 60°C sont rassemblés en annexe 3.

L'élévation de température accélère les réactions d'hydrolyse-condensation[40]. Pourtant le signal vers –22 ppm n'est pas observé quel que soit le pH. On peut penser que la polymérisation des chaînes est tellement rapide qu'elle a lieu dans l'espace inter particules dans le milieu réactionnel. Les chaînes sont ensuite éliminées par les différents lavages.

	Q^4		Q^3		D^2_g		D^1_g	
	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %
pH 9	-111,1	77,6	-101,3	15,9	- 15,3	2,0	- 8,4	2,6
pH 3	-111,2	-	-101,2	-	- 16,7	-	- 8,2	-
pH 1	-111,9	76,0	-102,0	16,2	-18,2	3,6	-10,2	3,4

Tableau 6 : Déplacements chimiques et intensité des signaux des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH= 25/75 à 60°C (les δ sont issus de la simulation des spectres ^{29}Si CP MAS et les I des spectres MAS)

Seuls les deux composantes larges des unités D^1_g et D^2_g sont présentes (Tableau 6). Les déplacements chimiques de ces deux espèces varient respectivement de -15,3 à -18,2 ppm et de -8,4 à -10,2 ppm, lorsque le pH diminue de 9 à 1. Ceci signifie que la taille des greffons s'allonge lorsque le pH diminue, ce qui confirme l'influence de ce paramètre sur les réactions de condensation.

En milieu basique, les valeurs de -15,3 et -8,4 ppm correspondent à celles du solide cubane (Figure 15) et sont plus déblindés qu'à température ambiante (-17,2 et -9,5 ppm ; Tableau 5). Les greffons sont donc plus courts qu'à 25°C, ce qui est en accord avec l'élévation de température qui accélère la condensation du silane sur les particules. La proportion d'unités D^1 est plus grande qu'à 25°C, alors que celle des D^2_g est beaucoup plus faible. Le taux de greffage étant moins important, ceci va bien dans le sens d'une diminution de la longueur des greffons.

Les rapport D/Q et Q^3/Q^4 nous renseignent sur l'aspect quantitatif du greffage. La variation du rapport Q^3/Q^4 indique la proportion d'atomes de siliciums Q^3 de surface transformés en Q^4 lors du greffage. La valeur initiale pour la silice avant modification est de $Q^3/Q^4 = 0,3$. Contrairement aux silanes monofonctionnels qui possèdent une fonction unique de greffage avec la surface, le DMDES peut être présent sur la surface selon plusieurs modes de liaisons. On différencie alors les deux rapports D/Q et D_g/Q. Le rapport D/Q correspond à un taux de recouvrement de la surface, qui ne correspond pas forcément au nombre global de points d'ancrage avec la surface, mais au nombre d'espèces D présentes et qui ne sont pas éliminées au lavage. Le rapport D_g/Q correspond à un taux de recouvrement d'espèces D qui sont greffées avec la surface.

Milieu	T °C	pH	D/Q %	D_g/Q %	Q^3/Q^4 %	n_g greffons/nm²
H_2O/EtOH = 25/75	25	9	9	9	13	3,4
		1	10	8	23	3,9
	60	9	5	5	21	2,1
		1	7	7	21	2,8

Tableau 7 : Estimation du recouvrement de surface à partir des spectres RMN ^{29}Si MAS et de l'analyse chimique

Les valeurs de D_g/Q sont légèrement supérieures à 25°C (Tableau 7) ce qui signifie que le taux de recouvrement des particules est plus faible à 60°C, ce qui est en accord avec les données de l'analyse chimique (n_g Tableau 7). De plus, le rapport Q^3/Q^4 diminue moins fortement à 60°C qu'à 25°C en milieu basique.

L'élévation de température permet donc de greffer des chaînons plus courts qu'à température ambiante, mais diminue le taux de recouvrement des particules.

d- *Influence de la concentration initiale de silane*

Les synthèses décrites dans la littérature se font quasi-exclusivement en excès de silane. En effet, dans un milieu riche en eau, quelle sera la force motrice du greffage du silane sur les particules par rapport aux réactions d'homo-condensation ? L'excès de réactif vis-à-vis du faible nombre de sites potentiels de greffage (~ 5 OH/nm²) ne s'appuie que sur un effet de probabilité de rencontre entre les molécules de précurseurs et les particules.

Les spectres RMN montrant l'influence de la concentration initiale de DMDES dans le milieu pour des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH= 25/75 à pH 9 sont rassemblés en annexe 3.

Le taux de greffons/nm² introduits indiqué est calculé sur la base de l'encombrement stérique du DMDES (~ 40Å)[41]. A titre indicatif, 2,5 greffons/nm² correspond à un recouvrement monocouche de particules de silice de surface spécifique de 290 m²/g.

- **Milieu basique**

greffons/nm² introduits	$[DMDES]_0$ mol.L^{-1}	D^2_g δ ppm	D^1_g δ ppm	n_g greffons/nm²
25	1,2	- 17,5	- 9,5	3,4
10	0,4	- 14,2	- 6,8	1,4
2,5	0,1	-	-	1,1
1	0,04	-	-	1,4

Tableau 8 : Déplacements chimiques des signaux des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH= 25/75 à pH 9 issus de la simulation des spectres ^{29}Si CP MAS et taux de recouvrement issus de l'analyse chimique

En milieu basique, l'excès de DMDES (25 greffons/nm²) est nécessaire pour obtenir un recouvrement suffisant. Nous avons vu dans le chapitre II (§ II-4-a) qu'en milieu basique, même avec une concentration de 1,2 mol.L^{-1}, l'hydrolyse du DMDES est relativement lente. Or les

réactions d'hydrolyse-condensation des silanes sont des équilibres. La diminution de la concentration du silane en solution déplace probablement ces équilibres vers la gauche. En dessous de 0,4 mol.L^{-1}, la concentration des espèces hydrolysées dans le milieu est trop faible : le greffage est alors médiocre ou inexistant.

De plus, pour 0,4 mol.L^{-1} le déplacement chimique (Tableau 8) des espèces D^1_g et D^2_g sont fortement déblindés (-14,2 et -6,8 ppm) par rapport à une concentration plus forte (-17,5 et -9,5 ppm). La diminution de la concentration implique le greffage d'unités D^2_g plus "courtes" et d'unités monomère probablement pas totalement hydrolysées $D^1_{g(OEt)}$ par rapport à une concentration de 1,2 mol.L^{-1}.

- **Milieu acide**

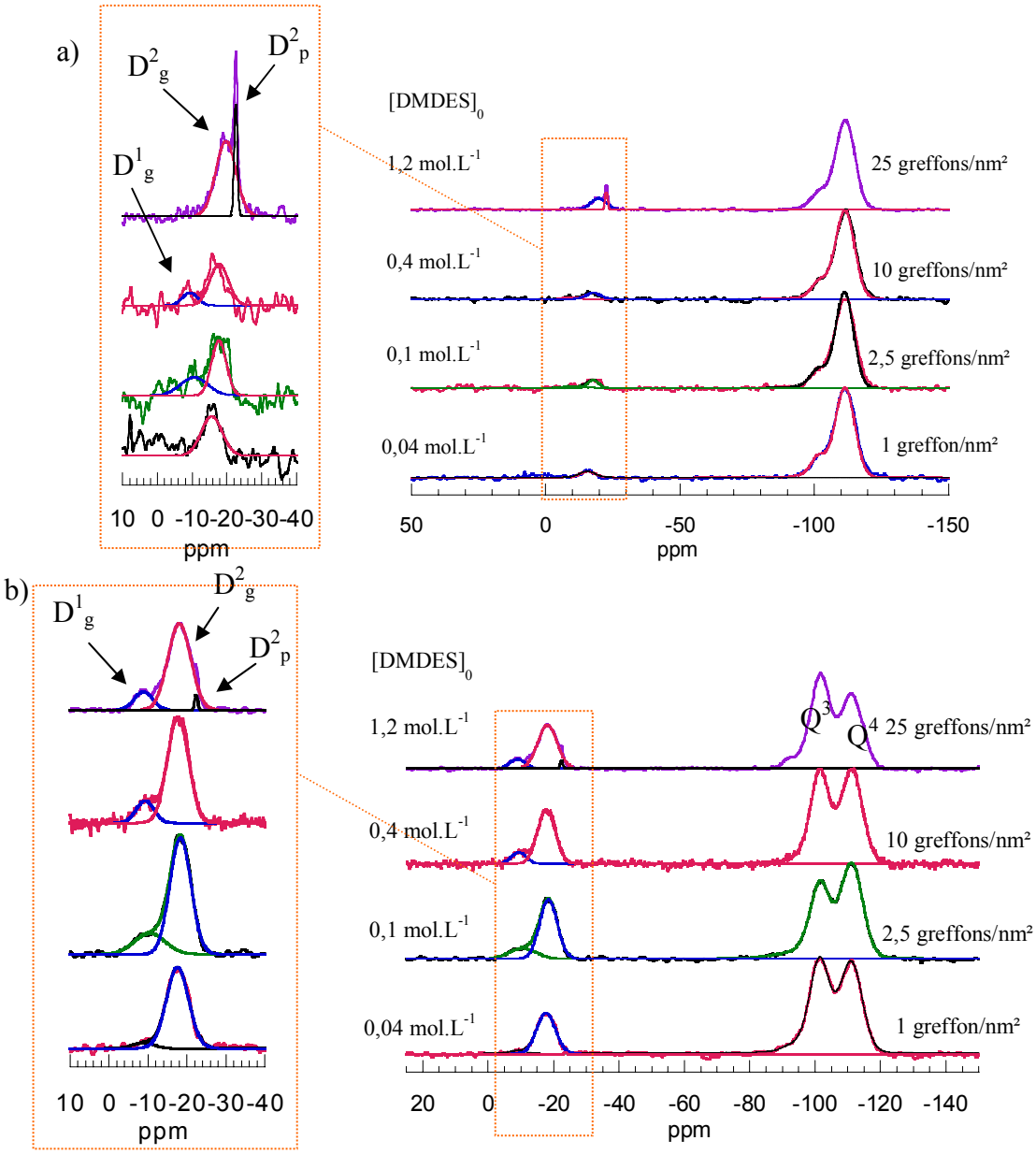


Figure 28 : Spectres RMN ^{29}Si a) MAS et b) CP MAS des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH= 25/75 à pH 1

$[DMDES]_0$ mol.L^{-1}	Q^4		Q^3		D^2_p		D^2_g		D^1_g	
	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %
1,2	-111,4	73,8	-102,0	16,9	-22,3	1,8	-18,1	7,5	-8,8	-
0,4	-111,2	78,4	-101,8	16,3	-	-	-17,7	4,2	-9,2	1,1
0,1	-111,8	75,0	-101,4	17,7	-	-	-17,6	4,1	-10,4	2,5
0,04	-111,2	77,3	-101,3	18,2	-	-	-15,5	4,2	-	-

Tableau 9 : Déplacements chimiques, et intensités des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH = 25/75 à pH 1 (les δ sont issus de la simulation des spectres ^{29}Si CP MAS et les I des spectres MAS)

En milieu acide, l'hydrolyse étant instantanée, la quantité de silane hydrolysé est suffisante, même avec 0,04 mol.L^{-1} pour obtenir un bon recouvrement de surface composé uniquement d'espèces D^2_g directement liées par deux liaisons sur la particules selon la valeur du déplacement chimique (-15,5 ppm, Tableau 9). Lorsque la concentration initiale de DMDES augmente, la proportion d'espèces sur la surface augmente faiblement. Ce sont tout d'abord des unités D^1_g qui apparaissent, puis, pour 1,2 mol.L^{-1} les chaînes D^2_p interagissent avec la surface. Dans le même temps, le déplacement chimique des unités D^2_g varie de -15,5 à -18,1 ppm, ce qui traduit un allongement des greffons "courts" lorsque la concentration en silane augmente. Cet effet est probablement dû à l'augmentation de la probabilité de "rencontre" des molécules, non seulement entre elles, mais aussi avec les particules lorsque la concentration augmente.

greffons/nm² introduit	$[DMDES]_0$ mol.L^{-1}	D_g/Q %	Q^3/Q^4 %	n_g greffons/nm²
25	1,2	8	23	3,9
10	0,4	6	21	2,5
2,5	0,1	7	24	2,1
1	0,04	4	23	2,3

Tableau 10 : Influence de la concentration initiale de DMDES sur le recouvrement de surface en milieu H_2O/EtOH=25/75 à pH 1 à partir des spectres de RMN ^{29}Si MAS et de l'analyse élémentaire

De plus, la diminution du signal des unités Q^3 est sensiblement la même à faible concentration ($\leq$ 0,4 mol.L^{-1}). Il est donc inutile d'être en excès de DMDES pour obtenir un recouvrement significatif et fortement condensé (D_g/Q Tableau 10). $D_g/Q=D/Q$ quelle que soit la concentration initiale introduite, sauf pour 1,2 mol.L^{-1} où la présence de chaînes polymérisées représente 2% supplémentaires. Ceci signifie que même en milieu acide, l'excès de silane n'est pas nécessaire et qu'il est possible d'éviter le greffage des chaînes polycondensées.

e- Influence du lavage

Selon certains travaux de la littérature, le silane en excès et non greffé sur les particules est parfois éliminé par une simple filtration. Cette méthode paraît peu efficace et dans le but de valider la nécessité d'un lavage au soxhlet, nous avons vérifié l'influence de cette étape dans le protocole expérimental. Les spectres des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH=25/75 à température ambiante et n'ayant pas été lavées au soxhlet, sont représentés en annexe. Les déplacements chimiques des différentes composantes des unités D et Q sont rassemblés dans le Tableau 11.

	Q^4		Q^3		D^2_p		D^2_g		D^1_g	
pH 1	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %
Avant soxhlet	-111,6	70,0	-101,9	17,4	-22,7	3,9	-18,6	7,8	-10,0	0,7
Après soxhlet	-111,4	73,8	-102,0	16,9	-22,4	1,8	-18,8	7,5	-8,8	-

Tableau 11 : Déplacements chimiques des signaux D et Q des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH=25/75 à pH 1 (les δ sont issus de la simulation des spectres ^{29}Si CP MAS et les I des spectres MAS)

Les espèces D présentes sur la silice avant passage au soxhlet sont sensiblement les mêmes que celles après lavage (Tableau 5). A pH 1, le pic à –22,7 ppm est plus intense qu'après lavage (1,8 % Tableau 5), sans doute en raison de l'adsorption des chaînes de PDMS sur la surface dont la plus grande partie sera éliminée lors du lavage au soxhlet. Par ailleurs, la proportions d'unités greffées D^2_g est sensiblement la même (7,8 % et 7,5 % après soxhlet). L'étape de lavage au soxhlet permet donc bien d'éliminer les espèces simplement adsorbées sur la surface.

f- Influence du taux d'eau

Dans la littérature, le taux d'eau dans le milieu est un paramètre souvent fixé (en faible quantité) et peu étudié lors des réactions de greffage. En effet, comme nous l'avons constaté dans le deuxième chapitre (§ II-4-c), l'augmentation du taux d'eau dans le milieu accélère les cinétiques d'hydrolyse-condensation du silane. Il est alors difficile de contrôler les réactions de greffage sur les particules. Pour notre part, dans l'optique de réaliser, par la suite, un greffage en milieu purement aqueux, il nous a semblé important d'estimer son impact sur le greffage. Les spectres RMN des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH variable sont rassemblés en annexe 3.

H_2O/EtOH		Q^4		Q^3		D^2_p		D^2_g		D^1_g	
		δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %
pH 9	10/90	-111,1	80,0	-101,1	16,7	-	-	-16,4	0,6	-9,4	1,3
	25/75	-110,8	80,2	-101,1	10,7	-	-	-17,2	6,3	-9,5	1,9
	40/60	-110,9	82,2	-101,2	14,4	-20,0	-	-15,8	-	-9,1	2,8
	60/40	-111,1		- 101,4		-		-15,0		-8,9	
pH 1	10/90	-111,0		-101,3		-		-17,3		-7,6	
	25/75	-111,4	73,8	-102,0	16,9	-22,4	1,8	-18,8	7,5	-8,8	-
	40/60	-111,1	80,3	-101,4	13,7	-	-	-17,8	4,3	-8,0	1,1
	60/40	-101,5	78,6	-101,3	15,6	-	-	-17,4	2,7	-7,4	1,5

Tableau 12 : Déplacements chimiques et intensité des signaux D et Q des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH variable (les δ sont issus de la simulation des spectres ^{29}Si CP MAS et les I des spectres MAS)

Lors de l'étude en solution de la réactivité du DMDES, nous avons observé que l'augmentation du taux d'eau de 10 à 25 % permet d'accélérer les vitesses d'hydrolyse-condensation du DMDES (chapitre II § II-4-c). Cela augmente la concentration des espèces hydrolysées dans le milieu et, par conséquent, favorise la condensation d'unités D^2_g sur les particules que ce soit à pH 9 ou à pH 1 (Tableau 12). En milieu basique, pour une proportion d'eau de 40 %, ce sont les siliciums de type D^1_g qui sont majoritaires. Lorsque l'on atteint 60 % d'eau, le recouvrement de surface est médiocre. Au-delà de 25 % d'eau dans le milieu, la concentration des espèces hydrolysées augmente de façon telle, que la probabilité qu'elles condensent entre elles est plus grande qu'avec la silice.

De même en milieu acide, au-delà de 25 % d'eau dans le milieu la proportion d'unités D^2_g diminue lorsque le taux d'eau augmente. Comme en milieu basique, il semble que les réactions d'homo-condensation soient prépondérantes. C'est l'influence du pH qui permet de condenser une partie des greffons sur les particules par rapport au milieu basique.

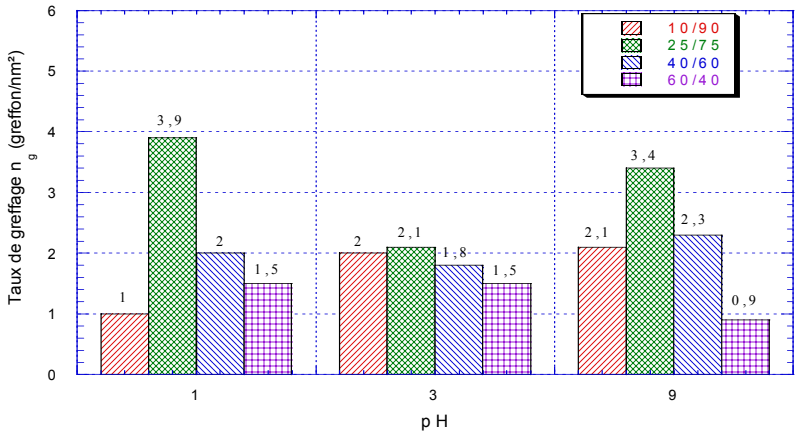


Figure 29 : Influence du taux d'eau sur le taux de recouvrement en milieu mixte H_2O/EtOH [DMDES]=1,2 mol.L^{-1} à partir de l'analyse chimique

Le taux de recouvrement (Figure 29) déterminé pour les poudres modifiées à pH 3 est faible et ne présente aucune différence significative selon la proportion d'eau dans le milieu (comme pour les autres paramètres).

En milieu acide (Figure 29 et Tableau 13), l'évolution du taux de recouvrement montre un maximum pour 25 % d'eau de 3,9 greffons/nm². A pH 1, nous avons vu lors de l'étude en solution que l'hydrolyse est instantanée. La quantité d'eau va donc influencer l'étape de condensation. A faible teneur en eau, le recouvrement est très peu efficace, car la vitesse de condensation est assez lente (chapitre II § II-4-c). Le taux de greffage est très nettement amélioré pour 25 % d'eau. Au-delà il diminue : la vitesse de condensation augmente avec la concentration en eau (chapitre II § II-4-c), ce qui favorise probablement la condensation d'espèces cycliques, mais pas sur la surface.

H_2O/EtOH	pH	D_g/Q %	Q^3/Q^4 %
10/90	9	2	21
25/75	9	9	13
	1	8	23
40/60	9	3	18
	1	6	17
60/40	1	4	20

Tableau 13 : Influence du taux d'eau sur le recouvrement de surface à partir des spectres RMN ^{29}Si MAS

En milieu basique, l'étape limitante est l'hydrolyse ce qui défavorise le greffage et explique que le recouvrement soit plus faible qu'à pH 1. En effet, ce sont plutôt de petites espèces (D^0 et D^1) qui sont présentes dans le milieu et qui interagissent avec les particules. Ce sont donc des chaînons plus courts qui se greffent à pH 9, ce qui est en accord avec les valeurs des déplacements chimiques des unités D^2_g (Tableau 12).

La proportion d'eau dans le milieu semble donc présenter un maximum pour 25 %. En dessous, la concentration des espèces hydrolysées dans le milieu paraît trop faible et au-delà de 25 % les réactions d'homo-condensation sont prépondérantes.

g- Bilan de l'influence des paramètres étudiés

De nombreux paramètres influencent les réactions de greffage. L'effet de ceux que nous avons étudiés se résume comme suit :

- Le pH : à pH 3, le greffage est inefficace quels que soient les autres paramètres. La diminution du pH de 9 à 1 augmente la longueur des chaînons D^2_g et favorise le greffage de chaîne de PDMS.
- L'augmentation de la température permet de greffer des chaînons plus courts qu'à température ambiante, mais diminue le taux de recouvrement des particules.
- L'excès de silane dans le milieu n'est pas nécessaire en milieu acide car le silane est totalement hydrolysé instantanément, ce qui lui permet de se greffer sur les particules. En revanche, en milieu basique, l'excès est nécessaire afin de déplacer les équilibres d'hydrolyse-condensation du silane.
- La proportion du taux d'eau dans le milieu est optimale à 25 %
- L'étape de lavage au soxhlet élimine efficacement les espèces non greffées sur les particules.

3 Greffage en milieu aqueux

L'objectif premier de ce travail était de réaliser le greffage d'organosilane sur silice en milieu purement aqueux malgré les difficultés liées aux problèmes d'interface silane/eau en raison de leur insolubilité. Ainsi, l'influence du pH et de la température ont été étudiés.

a- Méthode de synthèse en milieu aqueux

Le protocole de synthèse est identique à celui décrit § III-2-a. Toutefois le DMDES n'est pas miscible avec l'eau à cette concentration : le milieu réactionnel est donc biphasé.

b- Influence du pH

Lors de l'étude en solution (chapitre II § II-5), comme sur les silices modifiées en milieu mixte, nous avons vu que l'influence du pH est importante sur la nature des espèces formées. Les spectres RMN ^{29}Si, présentés Figure 30, montrent tout d'abord qu'il y a bien eu greffage sur les particules même en milieu purement aqueux.

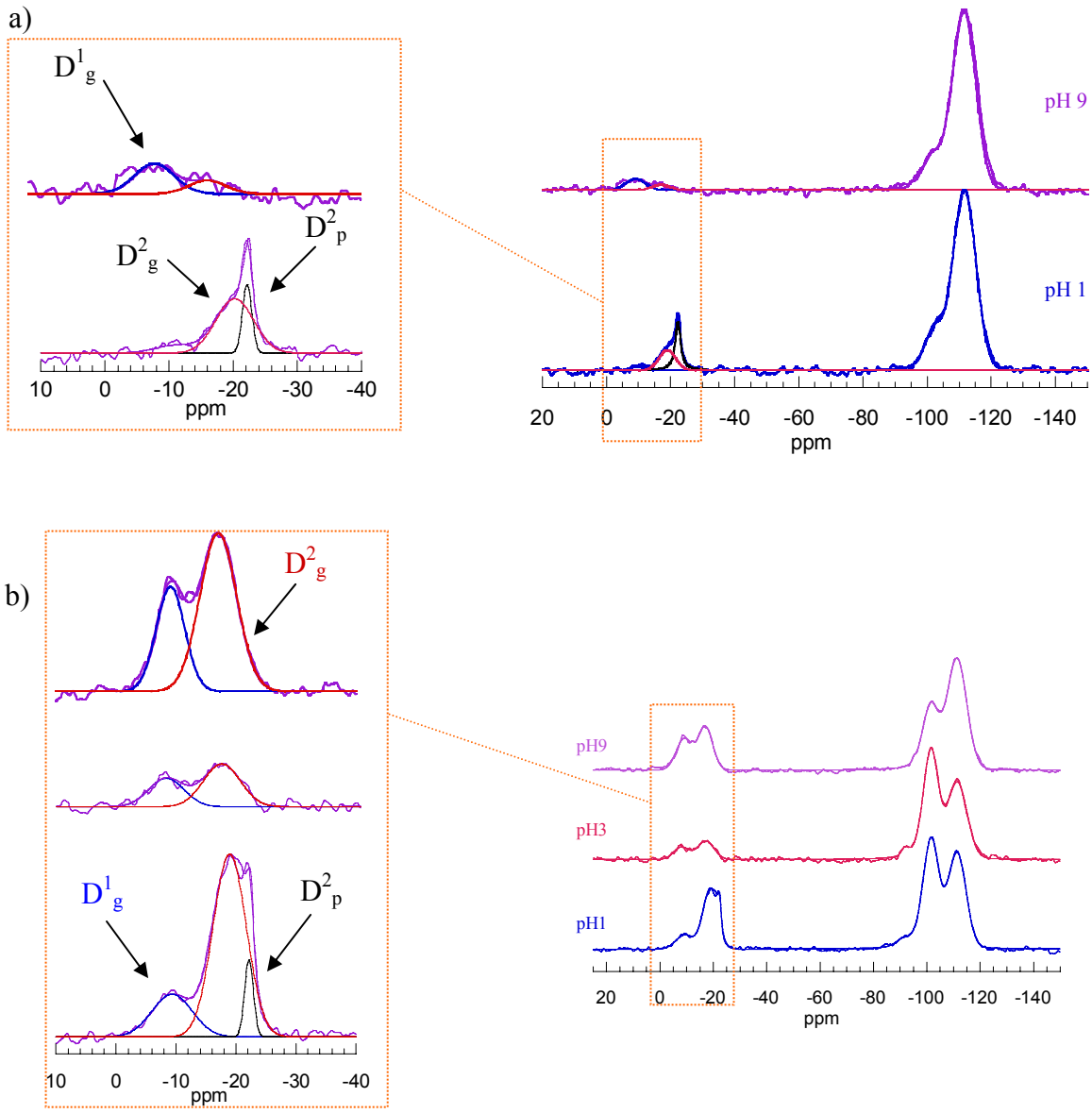


Figure 30 : Spectres RMN ^{29}Si a) MAS et b) CP MAS des silices modifiées en milieu 100% H_2O

	Q^4		Q^3		D^2_p		D^2_g		D^1_g	
	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %
pH 9	-111,3	79,1	-101,4	15,2	-	-	-17,0	1,6	-9,0	3,9
pH 3	-111,5		-101,5		-		-17,2		-8,0	
pH 1	-111,6	70,8	-102,0	15,9	-22,2	6,8	-18,9	5,7	-9,3	0,9

Tableau 14 : Déplacements chimiques et intensités des signaux D et Q de la silice modifiée en milieu 100% H_2O (les δ sont issus de la simulation des spectres ^{29}Si CP MAS et les I des spectres MAS)

Les espèces présentes sur la surface (Tableau 14) sont très similaires à celles sur les silices modifiées en milieu mixte H_2O/EtOH=25/75 (Figure 26 et Tableau 5). En effet, la variation du déplacement chimique des unités D^2_g de -17 à -18,9 ppm respectivement à pH 9 et 1, implique ici aussi, un allongement des chaînons "courts" en milieu acide. Comme en milieu mixte, les chaînes polymérisées D^2_p ne sont présentent qu'en milieu acide. Ceci est tout à fait en accord avec les

espèces observées lors de l'étude en solution (chapitre II § II-5). Les espèces D^2 (pentamères ou cycliques) étaient largement majoritaires en milieu acide (>90 % de la concentration totale) et encore plus concentrée qu'en milieu mixte (78 % en 210 min, chapitre II, tableau 8). C'est pourquoi la proportion des chaînes D^2_p augmente fortement (de 1,8 % à 6,8 %) lorsque l'on passe du milieu mixte au milieu aqueux.

Milieu	T °C	pH	D/Q %	D_g/Q %	Q^3/Q^4 %	n_g greffons/nm²
100 % H_2O	25	9	6	6	19	2,8
		1	15	12	22	5
	60	9	16	12	15	4,4
		1	17	6	20	5,4

Tableau 15 : Estimation du recouvrement de surface à partir des spectres RMN ^{29}Si MAS et de l'analyse élémentaire

Cette tendance est confirmée par l'augmentation du taux de greffage à 5 greffons/nm² (Tableau 15) et du rapport de D/Q à 15 % par rapport au milieu mixte (n_g = 3,9 greffons/nm² D/Q = 10 % Tableau 7) alors que la rapport Q^3/Q^4 est le même.

De même qu'en milieu mixte, le pH du milieu influence la nature des espèces greffées.

c- *Influence de la température*

En milieu aqueux, c'est en milieu basique que l'augmentation de la température a une forte influence. La Figure 31 montre la présence de deux pics fins situés à -22,3 et -13,2 ppm. Ceux-ci, beaucoup plus intenses sur les spectres simple impulsion par rapport à ceux en polarisation croisée, correspondent aux espèces mobiles D^2_p et D^1_p (Figure 25) des chaînes de PDMS. La présence de nombreuses chaînes, même en milieu basique, est donc dû à l'accélération des réactions d'hydrolyse-condensation par l'augmentation de la température.

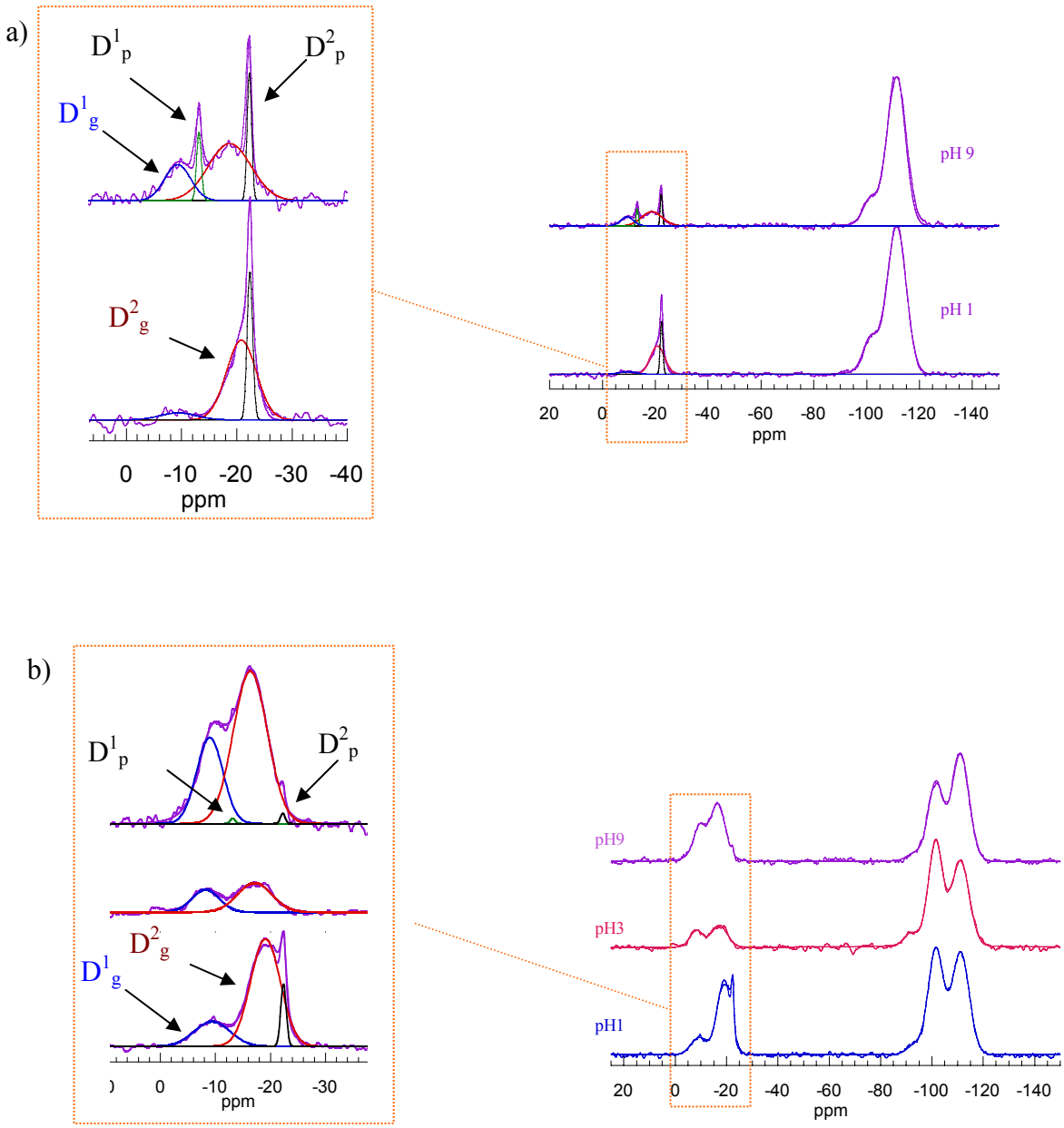


Figure 31 : Spectres RMN ^{29}Si a) MAS et b) CP MAS des silices modifiées en milieu 100% H_2O à 60°C

	Q^4		Q^3		D^2_p		D^2_g		D^1_p		D^1_g	
	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %
pH 9	-111,1	75,0	-101,5	11,1	- 22,3	1,8	- 16,4	7,8	- 13,2	1,0	- 9,3	3
pH 3	-111,2		-101,4		-		- 17,1		-		- 8,2	
pH 1	-111,1	70,5	-101,5	13,9	- 22,4	3,6	-19,1	10,2	-		- 9,4	1,1

Tableau 16 : Déplacements chimiques et intensités des silices modifiées en milieu 100% H_2O à 60°C (les δ sont issus de la simulation des spectres ^{29}Si CP MAS et les I des spectres MAS)

D'autre part, comme précédemment, on observe les deux composantes larges situées vers -17 et -9 ppm, correspondant respectivement aux unités D^2_g et D^1_g. La variation importante de la largeur de la raie D^1_g (440 Hz à pH 9 et 610 Hz à pH 1) semble indiquer une forte distribution des espèces.

On observe aussi une forte variation du déplacement chimique des espèces D^2_g de -16,4 à -19,1 ppm qui traduit l'allongement des petits greffons D^2_g sur la surface. La gamme de déplacement chimique est supérieure d'un ppm par rapport au milieu mixte (-15,3 à -18,2 ppm, Tableau 6), ce qui s'explique certainement par le greffage d'unités légèrement plus longues à cause de l'augmentation de la température qui favorise les réactions de condensation.

Il est donc tout à fait possible de greffer le DMDES sur la silice en milieu purement aqueux. De plus, le contrôle du pH et de la température permet d'influencer non seulement la nature des espèces en surface (D^2_p, D^2_g), mais aussi la longueur des greffons "courts" D^2_g ainsi que leur proportion.

4 Hydrophobicité des silices modifiées par le DMDES

L'un des objectifs du greffage d'organosilanes méthylés sur la silice est d'obtenir des particules hydrophobes. Comme nous l'avons précisé dans la partie expérimentale, il est possible d'avoir une indication du recouvrement de surface par le calcul du paramètre C_{BET} à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77K. La silice avant greffage présente un paramètre C_{BET} de 167. Une diminution jusqu'à une valeur de l'ordre de 20 indique un bon recouvrement de la surface, mais ne permet pas de savoir s'il existe des silanols résiduels ni de connaître leur accessibilité. Ces informations sont données *via* les mesures de reprise en eau et le test du "methanol number" (décrits aux § I-4-b et c).

a- Influence du pH

Comme nous l'avons déjà évoqué lors de l'étude RMN, les particules modifiées à pH 3 présentent un greffage très médiocre quelles que soient les conditions de pH , de solvant et de température de synthèse. En effet, le taux de recouvrement est de l'ordre de 2 greffons/nm² (Figure 32), ce qui est insuffisant pour être détecté par RMN ^{29}Si MAS. De plus, le paramètre C_{BET}, compris entre 35 et 63, indique un faible recouvrement. Les greffons laissent alors de nombreux silanols de surface (Q^2 ou Q^3) ou du silane hydrolysé, accessibles par les molécules d'eau. Les particules n'ont donc aucun caractère hydrophobe : leur "methanol number" est de 0 (Figure 33) et leur reprise en eau n'est que faiblement diminuée par rapport à la silice de référence (Figure 34).

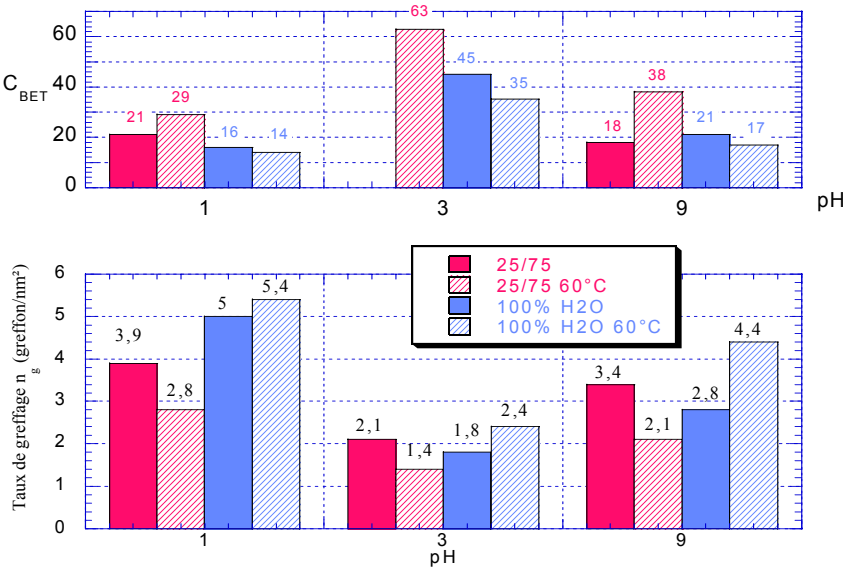


Figure 32 : Paramètre C_{BET} et taux de recouvrement à partir de l'analyse élémentaire [DMDES]=1,2 mol.L^{-1}

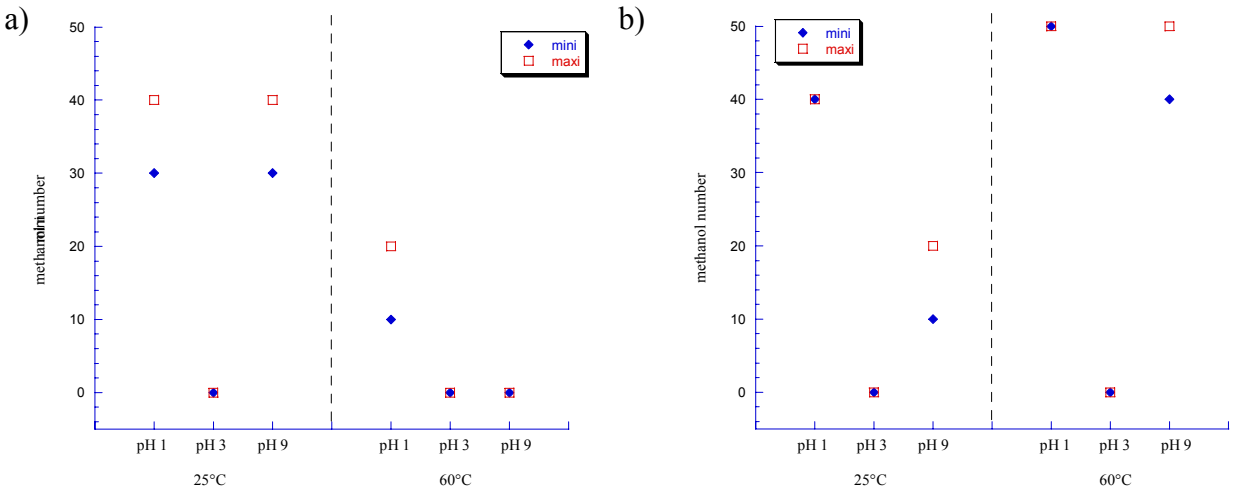


Figure 33 : Méthanol number des silices modifiées par le DMDES en milieu a) H_2O/EtOH=25/75 et b) 100% H_2O

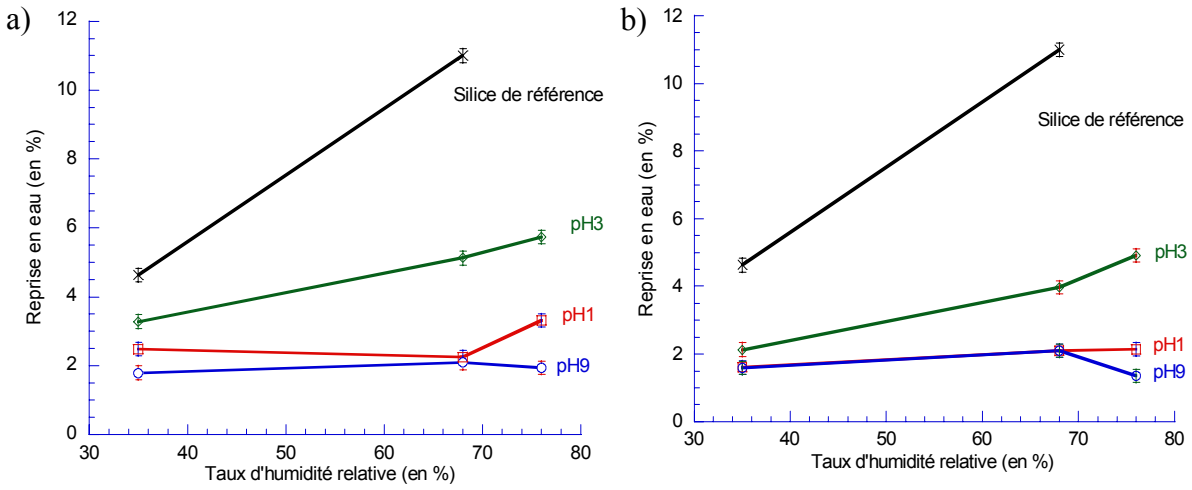


Figure 34 : Reprise en eau des silices modifiées par le DMDES en milieu a) H_2O/EtOH=25/75 et b) 100% H_2O

En revanche, il est moins aisé de comparer les greffages réalisés en milieu acide et basique. Dans les deux cas, le paramètre C_{BET} se situe autour de 20 (Figure 32) ce qui indique un bon recouvrement de la surface. De même, les mesures de reprises en eau (Figure 34) sont similaires pour les deux pH, nettement diminuées par rapport à la silice de référence et quasi-constante quelle que soit l'humidité relative de l'atmosphère (< 3 %).

A 60°C en milieu mixte, le "méthanol number" est inférieur à celui des silices modifiées à 25°C. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par RMN (Tableau 6) qui indiquaient une diminution de la longueur des greffons. De plus, le taux de greffage est plus faible en milieu basique, le nombre de silanols résiduels est donc plus important, ce qui explique que la valeur du "méthanol number" soit nulle.

En milieu purement aqueux à 60°C, l'hydrophobie des silices est très bonne ("méthanol number" 40-50). Cependant, c'est la présence de chaînes PDMS qui confère cette propriété aux particules. Par ailleurs, le taux de greffage déterminé par l'analyse chimique (Figure 32) est toujours supérieur à pH 1 par rapport au milieu basique, ce qui est dû, ici aussi, à la présence des chaînes polymérisées détectées sur les spectres RMN (Figure 26 et Figure 30).

b- *Influence de la température*

En milieu mixte, l'augmentation de température diminue la quantité d'agent de couplage présent sur les particules quel que soit le pH : n_g (Figure 32) et D/Q (Tableau 15) diminuent. L'élévation de la température accélère les réactions d'hydrolyse et de condensation du silane. Cette diminution provient, sans doute, du fait que la polymérisation du silane est tellement rapide qu'elle a lieu dans le milieu réactionnel et non pas sur les particules Ceci est confirmé par l'absence d'unités D^2_p sur les spectres RMN ^{29}Si (en annexe 3). Comme le taux de recouvrement diminue, on a alors une augmentation du paramètre C_{BET} au-delà de 29 (Figure 32) qui indique un recouvrement de surface de moins bonne qualité. Il existe alors des silanols résiduels accessibles par l'eau : les mesures de reprise en eau sont plus importantes (Figure 35 a) et le caractère hydrophobe des particules est médiocre (10-20) voire nul (Figure 33 a).

En milieu aqueux, le taux de recouvrement de surface augmente avec la température quel que soit le pH : n_g (Figure 32) et D/Q (Tableau 15) augmentent. En milieu acide (pH 1), la différence est peu significative. En revanche, à pH 9, la température favorise la formation de chaînes polymérisées (D^1_p et D^2_p présents sur la Figure 31 a) qui vont s'adsorber sur les particules et augmenter le recouvrement de la surface, mais pas le greffage.

La concentration des espèces polymères est beaucoup plus importante dans l'eau qu'en milieu mixte (voir chapitre II), ce qui augmente donc la probabilité qu'elles interagissent avec les particules et explique l'effet opposé de l'augmentation de température selon le milieu. L'évolution du paramètre C_{BET} et de la reprise en eau (Figure 35) avec la température suit celle du taux de greffage n_g puisque lorsque les chaînes sont plus longues, la silice présente plus de silanols résiduels.

A 60°C, les valeurs du "methanol number" (Figure 33) sont largement supérieures en milieu aqueux (40-50) par rapport au milieu mixte (10-20). C'est dans ces conditions que le caractère hydrophobe est le meilleur. A pH 1, en milieu aqueux à 60°C, le "methanol number" est de 50, ce qui est une valeur relativement importante pour ce test puisque la valeur maximale obtenue par la société Degussa est de 60 d'après un brevet publié en juillet 2003[42]. Cependant, dans ce cas, l'hydrophobie des particules ne vient pas d'un important recouvrement de la surface mais de la présence d'entités polymérisées autour des particules. Il en est de même en milieu basique.

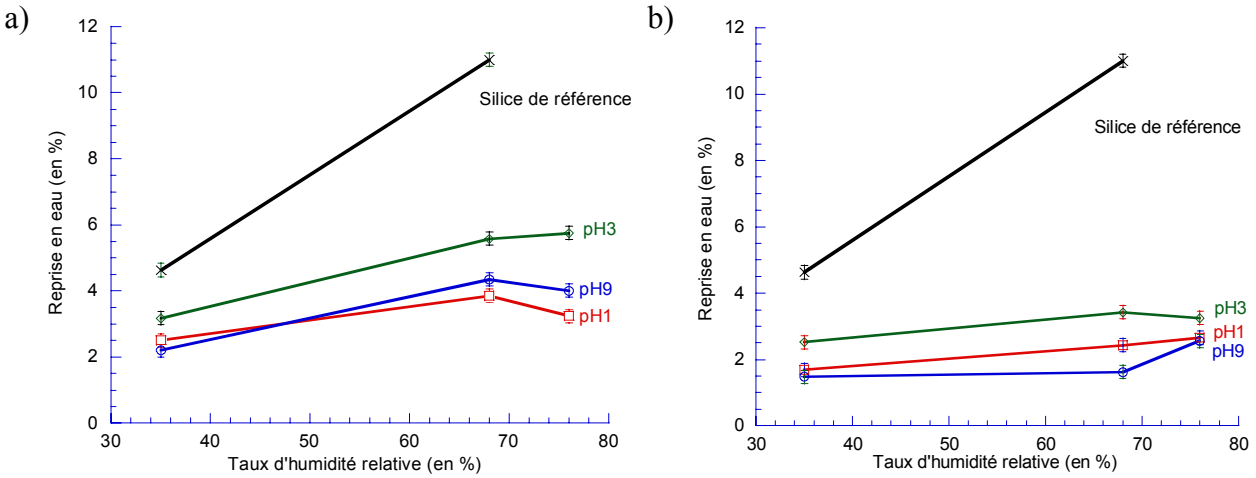


Figure 35 : Reprise en eau des silices modifiées par le DMDES à 60°C en milieu a) H_2O/EtOH=25/75 et b) 100% H_2O

c- *Influence du milieu aqueux ou mixte*

Le taux de recouvrement de surface (Figure 32) est légèrement favorisé par les synthèses réalisées en milieu aqueux. Le paramètre C_{BET} évolue de façon cohérente avec l'évolution de n_g. Le recouvrement de surface est donc plus important en milieu aqueux qu'en milieu mixte ce qui implique que la reprise en eau soit plus faible (Figure 34 et Figure 35) et le "methanol number" plus grand (sauf en milieu basique à 25°C) (Figure 33). Cependant, l'hydrophobie des particules est due ici aussi plutôt à un recouvrement anarchique de chaînes de PDMS qu'à un greffage d'entités moléculaires sur la surface.

5 Conclusion

Les résultats obtenus lors des cinétiques, au chapitre II, ont été corrélés avec l'étude réalisée sur les poudres de silice après réaction. Les espèces observées en solution semblent correspondre aux types d'unités qui se trouvent à la surface des particules. L'étude détaillée du déplacement chimique nous a permis de différencier les unités D^2 greffées sur la surface, des unités polymérisées qui composent les chaînes de PDMS.

L'influence des différents paramètres de synthèse sur le type d'espèces qui interagit avec les particules a aussi été étudiée. Le pH du milieu est le paramètre le plus important puisque c'est celui qui oriente les réactions d'hydrolyse-condensation du silane. En effet, nous avons montré qu'à pH 3, le greffage est mauvais quelles que soient les autres conditions de synthèse. En revanche, le milieu réactionnel, basique ou acide, favorise les interactions entre l'organosilane et les particules. Toutefois, à pH 9 on favorise la formation de liaisons D^2–Q tout en évitant la polymérisation de chaînes PDMS (pH 1). De même, les réactions de greffage réalisées en milieu purement aqueux montrent une plus grande diversité du type d'espèces sur les particules et un contrôle plus difficile de l'homo-condensation de l'organosilane.

Nous avons vu aussi que l'influence de la température du milieu n'était pas "uniforme" : une élévation de température diminue le taux de recouvrement en milieu mixte et l'augmente en milieu aqueux. Par ailleurs, la concentration initiale de silane ne doit pas nécessairement être en excès si les autres paramètres de la réaction sont favorables à la condensation (milieu acide par exemple).

Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude précise du déplacement chimique des espèces de surface et notamment le décalage notable par rapport aux espèces homo-condensées du silane nous a permis de mettre en évidence la nature covalente de la liaison formée lors de la réaction de greffage des quatre agents de couplage étudiés. L'amplitude de ce décalage est dépendante de la fonctionnalité du silane. Celui-ci est respectivement de l'ordre de 5 et 3 ppm pour les silanes mono- et difonctionnels. Dans le cas des silanes trifonctionnels, la variation n'est significative que pour les unités T^1 et T^2. Cette méthode de caractérisation du greffage n'est donc valable sans ambiguïté que pour les unités M et D. La nature covalente de la liaison a aussi pu être clairement mise en évidence même en milieu aqueux, ce qui n'avait pas été fait à ce jour.

Dans la dernière partie de ce chapitre, l'étude des nombreux paramètres influents sur le greffage du DMDES nous a permis, non seulement d'en mesurer l'impact sur le recouvrement et le caractère hydrophobe des particules, mais aussi de préciser l'attribution RMN ^{29}Si des espèces présentes sur la surface. En effet, la valeur du déplacement chimique permet d'être corrélée à la longueur des greffons.

La diminution du pH, ainsi que l'augmentation de la proportion d'eau, favorisent la réactivité du silane et par conséquent le greffage d'entités plus longues. En outre, le pH 3 n'est pas adapté pour obtenir un recouvrement suffisant pour obtenir une propriété voulue. En effet, cette valeur doit correspondre au PIE des particules fonctionnalisées et selon la littérature, il serait nécessaire de travailler à un pH éloigné de celui-ci. D'autre part, l'effet de la température varie selon la composition du milieu : le taux de recouvrement diminue en milieu mixte par une élévation de température et, au contraire, est amélioré en milieu aqueux. De plus, une température plus élevée permet de greffer des chaînons plus courts qu'à température ambiante. Enfin, l'excès de silane n'est pas nécessaire si les autres paramètres de la réaction sont favorables à la condensation. L'efficacité du greffage résulte donc de la combinaison de tous ces paramètres : cependant, le pH reste prépondérant.

L'hydrophobie des particules est directement liée à leur taux de recouvrement. Mis à part l'analyse chimique, la valeur du paramètre C_{BET} donne une bonne estimation de celui-ci. Un bon recouvrement de la surface (*ie* : peu de silanols résiduels) se caractérise par un paramètre C_{BET} de l'ordre de 20. Cependant, ceci est *nécessaire* mais pas *suffisant* pour caractériser les particules d'hydrophobes. Pour cela, le rapport D/Q en RMN MAS ^{29}Si doit être d'environ 10 %, la reprise en

eau inférieure à 2 % et le "méthanol number" de l'ordre de 30-40. Ce travail a montré que pour obtenir des particules hydrophobes en milieu hydro-alcoolique, deux voies sont possibles :

- en milieu très acide (pH 1), on obtient un recouvrement constitué de chaînes polymérisées de PDMS greffées par les extrémités.
- en milieu basique, ce sont de nombreux greffons de faible longueur qui rendent les particules hydrophobes.

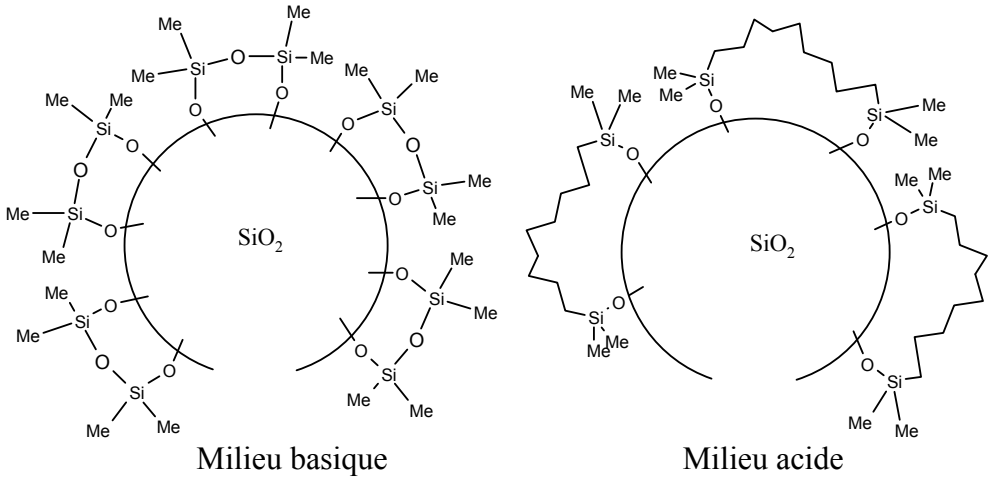


Figure 36 : Recouvrement en milieu hydro-alcoolique

La stabilité dans le temps des propriétés d'hydrophobie des particules n'a pas été étudiée ici. Cependant, le recouvrement par les chaînes longues, plutôt que par un grand nombre de chaînons courts, pourrait permettre, à long terme, aux molécules d'eau de diffuser sous la couche de silanes, modifiant alors les propriétés de la silice fonctionnalisée. Le recouvrement obtenu en milieu basique consomme beaucoup de groupements silanols, ce qui assure, *a priori*, une plus grande stabilité du greffage dans le temps.

Bibliographie

1. S. Prabakar, R.A. Assink, N.K. Raman, S.A. Myers, C.J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, 202, 53-60, Identification of self- and cross-condensation products in organically modified silica sols by ^{29}Si and ^{17}O NMR spectroscopy.
2. S. Prabakar, R.A. Assink, N.K. Raman, C.J. Brinker, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1994**, 979-984, Cross-condensation reactions in an organically modified silica sol-gel.
3. Y. Sugahara, Y. Tanaka, S. Sato, K. Kuroda, C. Kato, *Mat. Res.Soc. Symp. Proc.*, **1992**, 271, 231-236, Silicon-29 NMR study on the initial stage of the co-hydrolysis of tetraethoxysilane and methyltriethoxysilane.
4. C.A. Fyfe, Y. Zhang, P. Aroca, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3252-3255, An alternative preparation of organofunctionalized silica gels and their characterization by two-dimensional high-resolution solid-state heteronuclear NMR correlation spectroscopy.
5. V. Gualandris, J. Maquet, F. Babonneau, P. Florian, D. Massiot, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1999**, 576, 21-26, Characterization of organically modified silicates by ^{17}O solid state MAS and MQ-MAS NMR.
6. M. Mehring, *Principles of high resolution NMR in solids*, Springer Verlag, Berlin, **1983,**
7. A. Pines, M.G. Gibby, J.S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 59, 569-590, Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids.
8. Thèse de L. Camus, Université de Paris VI, **2003**, Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide de silices hybrides.
9. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319, Adsorption of gases in multimolecular layers.
10. L. Jelinek, E.S. Kovats, *Langmuir*, **1994**, 10, 4225-4231, True surface areas from nitrogen adsorption experiments.
11. Thèse de T. Martin, Université de Montpellier II, **2002**, Maîtrise de la morphologie et des propriétés de surface de silice mésoporeuse ordonnée.
12. D. Brunel, A. Cauvel, F.D. Renzo, F. Fajula, B. Fubini, B. Onida, E. Garrone, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 807-813, Preferential grafting of alkoxysilane coupling agents on the hydrophobic portion of the surface of micell-templated silica.
13. T. Martin, A. Galarneau, D. Brunel, V. Izard, V. Hulea, A.C. Blanc, S. Abramson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 135, 4621-4628, Towards total hydrophobisation of MCM-41 type silica surface.
14. B.L. Newalkar, S. Komarneni, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2000**, 18, 191-198, Synthesis and

characterization of microporous silica prepared with sodium silicate and organosilane compounds.

15. Rhodia CRA/GRM, *Rapport de synthèse interne n° 4201*, **2001**, Annexe 4. Mesure de la reprise en eau d'une silice en atmosphère contrôlée.
16. F. Parmentier, J. Persello, Europeen patent n° EP 0 287 418 A1, **1988,** Silice de précipitation hydrophobe, son procédé de précipitation et son application au renforcement des élastomères silicones.
17. Hydranal, 97, Manuel réactifs à l'eau selon Eugène Scholtz pour titrage de Karl Fischer.
18. F.F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 4317-4324, The Polycondensation of Phenylsilanetriol.
19. H. Gilman, L.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 2367-2368, The determination of silanols with the Karl Fischer reagent.
20. R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 5705-5712, Hydrolysis of ethyl silicate.
21. A. Pottier, *Rapport de Stage Post Doctoral, CNRS - Rhodia*, **2000,** Etude de l'interaction organosilane/silice de précipitation en milieu modèle.
22. J. Jansen, G. Kraus, *Rubber Chemistry and Technology*, **1971**, 44, 1287-1296, Specific surface area measurements on carbon black.
23. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Res. Chem.*, **2002**, 40, 70-76, Modelling one and two-dimensional Solid State NMR spectra.
24. B. Arkles, *Chemtech*, **1977**, 7, 766-768, Tailoring surfaces with silanes.
25. R. Rosset, *Analysis*, **1987**, 15, 1-21, Chemical nature, structure and dynamics of bonded silica gels: correlation with the liquid chromatography approach.
26. I. Hasegawa, M. Ishida, S. Motojima, S. Satokawa, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1994**, 346, 163-168, Organic-silica hybrid materials consisting of the double four-ring silicate structure as a building block.
27. M. Brand, A. Frings, P. Jenkner, R. Lehnert, H.J. Metternich, J. Monkiewicz, J. Schram, *Z. Naturforsch*, **1999**, 54b, 155-164, NMR-spektroskopische untersuchungen zur hydrolyse von funktionellen trialkoxysilanen.
28. D.A. Loy, B.M. Baugher, C.R. Baugher, D.A. Schneider, K. Rahimiam, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3624-3632, Substituent effects on the sol-gel chemistry of organotrialkoxysilanes.
29. X.S. Zhao, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 1556 - 1561, Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study.
30. A.C. Zettlemoyer, H.H. Hsing, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1977**, 58, 263-274, Water on organosilane-

treated silica surfaces.

31. M.P.J. Peeters, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2000**, 19, 131-135, An NMR study of MeTMS based coatings filled with colloidal silica.
32. Thèse de L. Bois, Université de Paris VI, **1993**, Matériaux hybrides siloxanes-oxyde élaborés par voie sol-gel.
33. K. Beshah, J.E. Mark, J.L. Ackerman, *J. Polym. Sci.*, **1986**, B24, 1207-1225, Characterization of PDMS model junctions and networks by solution and solid-state silicon-29 NMR spectroscopy.
34. R.K. Harris, B.J. Kimber, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 70, 43-49, ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance studies of some oligo- and polymeric siloxanes.
35. R.K. Harris, M.L. Robbins, *Polymer*, **1978**, 19, 1123-1132, ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance studies of oligomeric and polymeric siloxanes: 4. Chemical shift effects of end-groups.
36. F. Babonneau, *Polyhedron*, **1994**, 13, 1123-1130, Hybrid siloxane-oxide materials *via* sol-gel processing : structural characterization.
37. H. Engelhardt, *High resolution solid state NMR of silicates & zeolithes*, John Wiley & Sons, **1987.**
38. L. Bois, J. Maquet, F. Babonneau, H. Mutin, D. Bahloul, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 796-802, Structural characterization of sol-gel derived oxycarbide glasses. 1. Study of the pyrolysis process.
39. Y. Sugahara, S. Okada, K. Kuroda, C. Kato, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 139, 25-34, ^{29}Si NMR study of hydrolysis and initial polycondensation processes of organoalkoxysilanes. I. Dimethyldiethoxysilane.
40. M.W. Colby, A. Osaka, J.D. Mackenzie, *J. Non-Crist. Solids*, **1988**, 99, 129-139, Temperature dependence of the gelation of silicon alkoxides.
41. A.Y. Fadeev, Y.V. Kazakevich, *Langmuir*, **2002**, 18, 2665-2672, Covalently attached monolayers of oligo(dimethylsiloxane)s on silica : a siloxane chemistry approach for surface modification.
42. U. Schachtely, C. Panz, R. Schmoll, United States patent n° US20030144404, **2003,** High-whiteness hydrophobic precitated silica with ultralow moisture absorption.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à la fonctionnalisation de la surface de particules de silice. Comme nous l'avons constaté, les réactions qui accompagnent ce phénomène sont très complexes. En effet, le nombre des paramètres qui influencent la réactivité des organosilanes est important. Contrairement à la plupart des travaux de la littérature, nous nous sommes attachés à décrire précisément la nature de l'interface entre le greffon et la particule. Pour cela, nous avons tenté de différencier le *greffage* de l'*adsorption* du silane, c'est-à-dire de préciser le caractère covalent ou non de la liaison. Le contrôle de la nature de ce lien est un point important pour obtenir des particules modifiées dont les propriétés sont stables, non seulement chimiquement au sein d'une matrice, mais également dans le temps.

Le principal objectif de notre étude était de comprendre la fonctionnalisation des particules de silice par des organosilanes en milieu aqueux. La majorité des travaux antérieurs ont été réalisés en milieu organique (ou contenant très peu d'eau), du fait des difficultés liées à la non-miscibilité des silanes dans l'eau. Nous avons donc choisi, dans un premier temps, de travailler en milieu mixte (eau – alcool) afin de bien comprendre la réactivité des silanes et l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux (pH, température …) sur leur interaction avec la silice. Dans un second temps, nous avons abordé le greffage en milieu purement aqueux.

Les particules de silice ont été modifiées par des organosilanes méthylés dans le but de les rendre *hydrophobes*. Le triméthyléthoxysilane (TMES), le diméthyldiéthoxysilane (DMDES) et le méthyltriéthoxysilane (MTES) ont permis d'étudier le rôle de la fonctionnalité sur les réactions de greffage. Un autre précurseur, le mercaptopropyltriéthoxysilane (SHPTES) a, quant à lui, démontré l'influence de la fonction thiol.

Afin de comprendre pour de maîtriser les réactions de greffage, la RMN ^{29}Si s'est avérée être une technique pertinente, non seulement en solution, pour étudier la réactivité des agents de couplage, mais également en phase solide pour caractériser l'interface entre les greffons et les particules.

Le chapitre II a été consacré à l'étude de la réactivité des organosilanes par RMN ^{29}Si en solution. Les conditions expérimentales des travaux publiés jusqu'alors (faible taux d'hydrolyse, milieu acide …) permettent d'étudier principalement les réactions d'hydrolyse, la condensation étant assez limitée. Notre travail a permis d'élargir la gamme des paramètres expérimentaux : $1 \leq pH \leq 9$ et forte proportion d'eau dans le milieu ($4 \leq H_2O/Si \leq 22$), allant même jusqu'au milieu aqueux dans le cas du DMDES. Chaque système a été étudié en présence de particules afin de nous placer dans des conditions identiques à celles impliquées lors des réactions de greffage, et de vérifier que la réactivité des précurseurs était bien modifiée par la présence de la silice.

Pour les quatre silanes étudiés, il est apparu qu'une diminution du pH du milieu favorise très nettement les réactions d'hydrolyse et de condensation. Le DMDES est le seul à s'hydrolyser en milieu basique. En présence de silice dans le milieu, la concentration totale d'espèces libres en solution détectables par RMN ^{29}Si diminue. Cette variation a été attribuée à l'adsorption ou au greffage des espèces sur les particules.

De plus, un aspect méthodologique a été abordé. Faisant suite aux travaux de Brunet *et coll*, qui ont adapté la séquence RMN DEPT au cas du silicium-29 (principalement dans le but de réaliser de l'édition spectrale), nous avons utilisé cette méthode pour approfondir l'étude de la réactivité du DMDES.

Dans les conditions expérimentales que nous avons choisies (taux d'eau important), les cinétiques de réaction sont beaucoup plus rapides, par rapport aux travaux de la littérature. L'intérêt de la séquence DEPT a été mis en évidence pour une étude détaillée et *quantitative* des produits d'hydrolyse des organosilanes et des produits de condensation. En effet, cette séquence permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit. Les espèces intermédiaires très réactives ou en faible concentration peuvent tout de même être détectées.

L'évolution des différentes espèces D^1, mais aussi des unités D^2, a pu être suivie. Il semble que, même une fois condensée, l'hydrolyse du second groupement éthoxy soit nécessaire pour que la condensation ait lieu à nouveau.

Par ailleurs, le pH et la proportion d'eau présente dans le milieu influencent fortement la nature et la proportion des espèces formées. Un milieu acide ou riche en eau accélère les réactions d'hydrolyse - condensation. Le DMDES ne commence à se condenser que lorsque le

pH diminue. En revanche, en milieu très acide, l'hydrolyse est instantanée, ce qui favorise sa condensation complète (*ie* D^2).

A pH 3, le contrôle de la proportion d'eau permet de réguler, de la même façon qu'avec le pH, la nature des espèces en solution. La condensation est inhibée en dessous de 10 % d'eau. Lorsque le milieu est majoritairement aqueux, les cinétiques d'hydrolyse sont accélérées. Pourtant le système ne se condense pas totalement, même en milieu aqueux.

Les résultats recueillis sur la réactivité des organosilanes en solution ont pu être corrélés avec les résultats de greffage obtenus directement sur les poudres. En particulier, les cinétiques en présence de silice représentent le milieu réactionnel d'une synthèse de particules fonctionnalisées. Ces mesures "*in situ"* ont guidé notre interprétation pour expliquer la nature des espèces qui constituent le recouvrement de la surface.

Au cours du chapitre III, nous avons abordé le problème essentiel du lien greffon – silice selon deux aspects distincts.

Tout d'abord, c'est l'influence de la nature de l'agent de couplage qui a retenu notre attention. Les conclusions de cette partie sont encourageantes : il est apparu que, pour les quatre silanes étudiés, le lien avec les particules est bien de nature *covalente*. Lorsqu'un atome de silicium de type Q se trouve à proximité d'un silicium de type M, D ou T *via* une liaison covalente, celui-ci provoque systématiquement un *décalage de la valeur du déplacement chimique* ^{29}Si par rapport à celle des espèces homo-condensées. L'amplitude de ce décalage est fortement influencée par la fonctionnalité du silane. Celui-ci est très prononcé pour les silanes mono- et difonctionnels, respectivement de l'ordre de 5 et 3 ppm.

De plus, l'influence du pH du milieu sur le taux de condensation des espèces greffées a été mise en évidence pour les organosilanes méthylés (TMES, DMDES et MTES). Comme nous l'avions observé lors de l'étude en solution, l'hydrolyse des précurseurs est favorisée par la diminution du pH, ce qui autorise alors la formation d'espèces plus condensées. Ceci va bien dans le sens où ce sont plutôt des chaînes longues que l'on retrouve à la surface en milieu acide.

Dans un second temps, nous avons focalisé nos efforts sur une description plus précise de l'interface DMDES – silice. Ici aussi, la pertinence du déplacement chimique ^{29}Si nous a

permis de différencier les espèces greffées, directement liées par une liaison covalente avec la surface, des espèces en interaction faible avec celle-ci, plus éloignées, mais greffées par au moins l'une des extrémités de la chaîne.

L'influence de différents paramètres de synthèse sur le type d'espèces qui interagit avec les particules a été étudiée, puis mise en relation avec leurs propriétés d'hydrophobie. Ces dernières caractérisations ont été réalisées par des méthodes simples, telles que les mesures de reprise en eau et de "méthanol number".

Le *pH* du milieu est le *facteur le plus important*, puisque c'est celui qui oriente les réactions d'hydrolyse-condensation du silane. Lorsque le milieu réactionnel est basique ou très acide, cela favorise les interactions entre l'organosilane et les particules. Toutefois, le milieu basique permet de contrôler la formation de liaisons silane-silice complètement condensée, et la diminution du pH augmente la longueur des chaînons de petites tailles, allant jusqu'à la polymérisation de chaînes de PDMS prépondérantes à pH 1. Dans les deux cas, l'hydrophobie de la silice est alors augmentée par l'écrantage des silanols de surface.

Lors de la fonctionnalisation en milieu *purement aqueux*, il est apparu que le lien entre le silane et les particules est bien de nature *covalente*, ce qui n'avait, à notre connaissance, jamais été démontré clairement dans ces conditions. Cependant, une grande diversité du type d'espèces sur les particules est observée et le contrôle de l'homo-condensation de l'organosilane reste difficile, de par la grande rapidité des cinétiques de réaction. Ici encore, même si le recouvrement de la surface se fait de façon plus "anarchique" qu'en milieu mixte, les particules deviennent fortement hydrophobes.

L'effet de la température du milieu n'est pas linéaire : le taux de recouvrement diminue en milieu mixte par une élévation de température et, au contraire, est amélioré en milieu aqueux. L'hydrophobie des particules est directement reliée à leur taux de couverture, celle-ci est donc favorisée en milieu aqueux et pas en milieu mixte. De plus, une température plus élevée permet de greffer des chaînons plus courts qu'à température ambiante. Par ailleurs, l'excès de silane n'est pas nécessaire si les autres paramètres de la réaction sont favorables à la condensation.

Tous ces paramètres interviennent sur l'efficacité du greffage et l'optimisation de ceux-ci permet donc de contrôler le taux et la taille des greffons, ainsi que l'hydrophobie des particules modifiées.

Plusieurs perspectives à ce travail sont envisageables :

- Les résultats obtenus *via* la séquence DEPT appliquée au silicium-29 ont montré que cette méthode est bien appropriée pour étudier la réactivité des composés siliciés de façon précise et quantitative. Elle peut donc facilement être utiliser pour l'étude d'autres organosilanes couramment utilisés pour fonctionnaliser la silice.

- Les résultats obtenus lors du greffage en milieu aqueux nous apparaissent comme extrêmement prometteurs et laissent envisager des ouvertures sur le greffage contrôlé d'autres organosilanes fonctionnels afin d'obtenir de nouvelles propriétés spécifiques des particules. Compte tenu des contraintes des industriels, ce milieu "écologique et économique" sera sans doute, à l'avenir, la voie de synthèse privilégiée pour réaliser des particules fonctionnalisées.

Annexes

Annexe 1 : Calcul du taux de greffage en nombre de greffons / nm² p 177

Annexe 2 : Calcul du taux maximum théorique d'unités greffées p 179

Annexe 3 : Spectres RMN ^{29}Si de la silice modifiée par le DMDES p 180

1 Influence de la température p 180

2 Influence de la concentration initiale p 181

3 Influence du lavage p 182

4 Influence du taux d'eau p 183

Annexe 4 : Résumé des espèces issues de l'hydrolyse-condensation du DMDES : déplacement chimique ^{29}Si et facteur de transfert DEPT p 186

Annexe 5 : Expériences complémentaires p 187

I RMN ^{29}Si en solution

1 Aspect quantitatif de la partie inverse gate

2 Influence du pH entre 7,6 et 9 en présence de silice

3 Espèces pré-existantes en solution

4 Ajout du silane en 3 fois

5 Espèces inconnues en solution

II RMN ^{29}Si sur poudre

1 Où se fait le greffage ?

2 Réactivité des 2 silices utilisées

Annexe 1

Calcul du taux de greffage en nombre de greffons / nm²

- **à partir du dosage élémentaire du C**

$$n_g = \frac{\frac{C_g}{n_C}}{\frac{Si_p}{N} * M_{silice} * S_{BET}}$$

$$n_g = \frac{C_g}{n_c Si_p} * \frac{N}{S_{BET} * M_{Silice}}$$

avec :
- S_{BET} la surface BET en m²/g de la silice initiale
- Si_p, le nombre d'atome de Si de la particule de SiO_2 initiale par gramme.
- n_C, le nombre d'atome de carbone de la chaîne greffée.
- C_g, le nombre d'atome de C greffés par gramme.
- N, le nombre d'Avogadro (6,02 10^{23} molécule/mol)
- M_{Silice} = 28/0.41 = 68,3 g/mol

- %C= $\%C_g$ + %OR

$\%C_g$ = %C - %OR avec %OR, le pourcentage massique de C provenant des groupements alcoxy non hydrolysés ou condensés à la surface.

$$\%C_g = \frac{\%C_{g(RMN)} * \%C_{analy\,sec\,himiques}}{100}$$ avec $\%C_{g(RMN)}$ déterminé par l'intégration du spectre RMN CP MAS ^{13}C, dans l'approximation que le transfert d'aimantation des protons vers le carbone est sensiblement le même pour les CH_2 et les CH_3.

$$C_g = \frac{\%C_g * N}{12 * 100}$$ [molécule.g^{-1}]

- %Si = $\%Si_p$ + $\%Si_g$ avec $\%Si_g$, la teneur massique en Si apportée par les chaînes greffées.

Remarque : Ces formules tiennent compte des atomes de silicium rajoutés par le greffage et font le décompte total du silicium pour ramener la quantité greffée à la surface initiale du support.

$\%Si_p$ = %Si - $\%Si_g$

$$Si_p = \frac{\%Si * N}{28 * 100} - Si_g$$

$$Si_p = \frac{\%Si * N}{28 * 100} - \frac{C_g}{n_C}$$

$$Si_p = \left(\frac{\%Si}{28*100} - \frac{\%C_g}{12*n_C*100} \right) * N \qquad [\text{molécule.g}^{-1}]$$

d'où $n_g = \frac{\%C_g * 28N}{S_{BET}\left[12n_C\%Si - \%C_g * 28\right] * M_{Silice}}$

$$n_g = \frac{\%C_g * 28 * 6{,}02 * 10^{23}}{S_{BET} * 10^{18}\left[12n_C\%Si - \%C_g * 28\right] * 68{,}3}$$

$$n_g = \frac{\%C_g * 2{,}47 * 10^5}{S_{BET}\left[12 * n_c\%Si - 28 * \%C_g\right]} \text{ [molécule/nm²]}$$

- **à partir du dosage élémentaire du S**

$$n_g = \frac{S_g}{n_S Si_p} * \frac{N}{S_{BET} * M_{Silice}}$$

avec :
n_S, le nombre d'atome de soufre de la chaîne greffée.
S_g, le nombre d'atomes de soufre greffés.
%S = direct par analyses chimiques

$$S_g = \frac{\%S * N}{32 * 100} \text{ [molécule.g}^{-1}\text{]}$$

$\%Si = \%Si_p + \%Si_g$

$\%Si_p = \%Si - \%Si_g$

$$Si_p = \frac{\%Si * N}{28 * 100} - Si_g$$

$$Si_p = \frac{\%Si * N}{28 * 100} - S_g$$

$$Si_p = \left(\frac{\%Si}{28*100} - \frac{\%S}{32*n_S*100} \right) * N \qquad [\text{molécule.g}^{-1}]$$

d'où $n_g = \frac{\%S * 28N}{S_{BET}\left[32n_S\%Si - 28 * \%S\right] * M_{Silice}}$

$$n_g = \frac{\%S * 2{,}47 * 10^5}{S_{BET}\left[32 * n_S\%Si - 28 * \%S\right]} \text{ [molécule/nm²]}$$

Annexe 2

Calcul du taux maximum théorique d'unités greffées

SiO_2 : 2 OH/nm² et 300 m²/g
Soit : $2*300.10^{18} = 6.10^{20}$ OH/g de SiO_2

Pour réaliser un recouvrement monocouche de la surface, on considère le greffage d'une molécule de silane par un SiOH sur un silanol de la silice → soit 6.10^{20} greffons/g de SiO_2 .

Pour 1g de SiO_2, on a $\frac{N}{M_{SiO2}} \approx \frac{6.10^{23}}{60} \approx 10^{22}$ atomes de Si ou 10^{22} unités Q

Soit % unités greffées = $\frac{X}{Q} \approx \frac{6.10^{20}}{10^{22}} \approx$ **6 %** avec X=M, D, ou T.

Remarque : Pour le DMDES et le MTES, les 6 % représentent respectivement, d'une part, les unités D^1 et D^2, d'autre part les unités T^1, T^2 et T^3.

Annexe 3
Spectres RMN ^{29}Si de la silice modifiée par le DMDES

1 Influence de la température

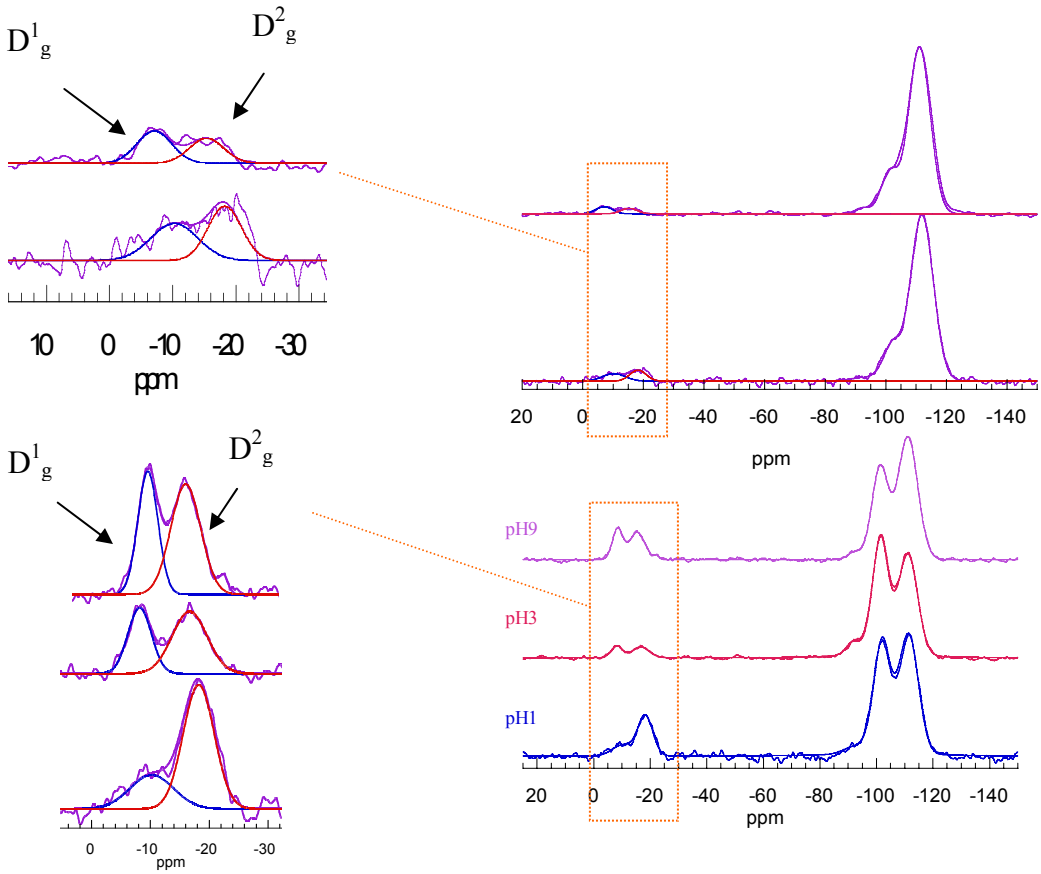


Figure 1 : Spectres RMN ^{29}Si Mas et CP MAS des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH= 25/75 à 60°C.

	Q^4			Q^3			Q^2		
	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %
pH 9	-111,1		77,6	-101,3		15,9			
pH 3	-111,2		-	-101,2		-			
pH 1	-111,9		76,0	-102,0		16,2			

	D^2_g			D^1_g		
	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %
pH 9	- 15,3	510	2	- 8,4	340	2,6
pH 3	- 16,7	420	-	- 8,2	280	-
pH 1	-18,2	370	3,6	-10,2	520	3,4

Tableau 1 : Sites Q et D des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH = 25/75 à 60°C (les δ et largeurs sont issus des spectres ^{29}Si CP MAS et les % des spectres ^{29}Si MAS)

D^1_g : unités D^1 greffées sur la silice, D^2_g : unités D^2 greffées sur la silice

2 Influence de la concentration initiale de silane

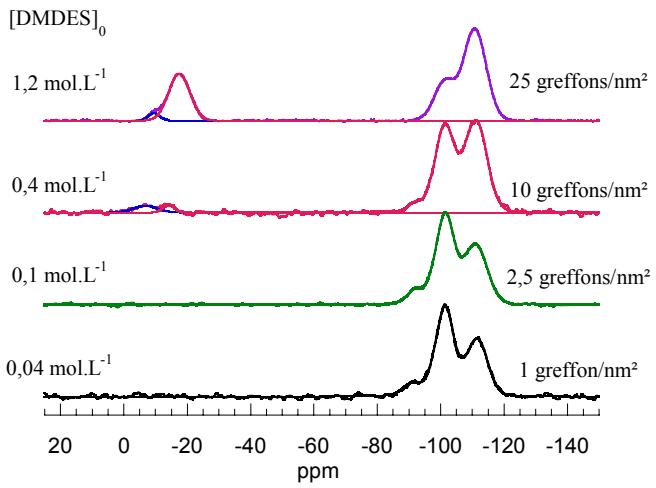


Figure 2 : Spectres RMN ^{29}Si CP MAS des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH= 25/75 à pH 9 et $[DMDES]_0$ variable

	Q^4		Q^3		Q^2		D^2_g		D^1_g	
$[DMDES]_0$ mol.L^{-1}	δ ppm	Largeur (Hz)	δ ppm	Largeur (Hz)	δ ppm	Largeur (Hz)	□ ppm	Largeur (Hz)	δ ppm	Largeur (Hz)
1,2	- 110,8		-101,1				- 17,5	620	- 9,5	325
0,4	- 111,2		-101,3				- 14,2	250	- 6,8	525
0,1	- 111,2		-101,3				-	-	-	-
0,04	- 111,6		-101,3				-	-	-	-

Tableau 2 : Sites Q et D des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH = 25/75 à pH 9 et $[DMDES]_0$ variable (les δ et largeurs sont issus des spectres ^{29}Si CP MAS). D^1_g : unités D^1 greffées sur la silice, D^2_g : unités D^2 greffées sur la silice.

3 Influence du lavage

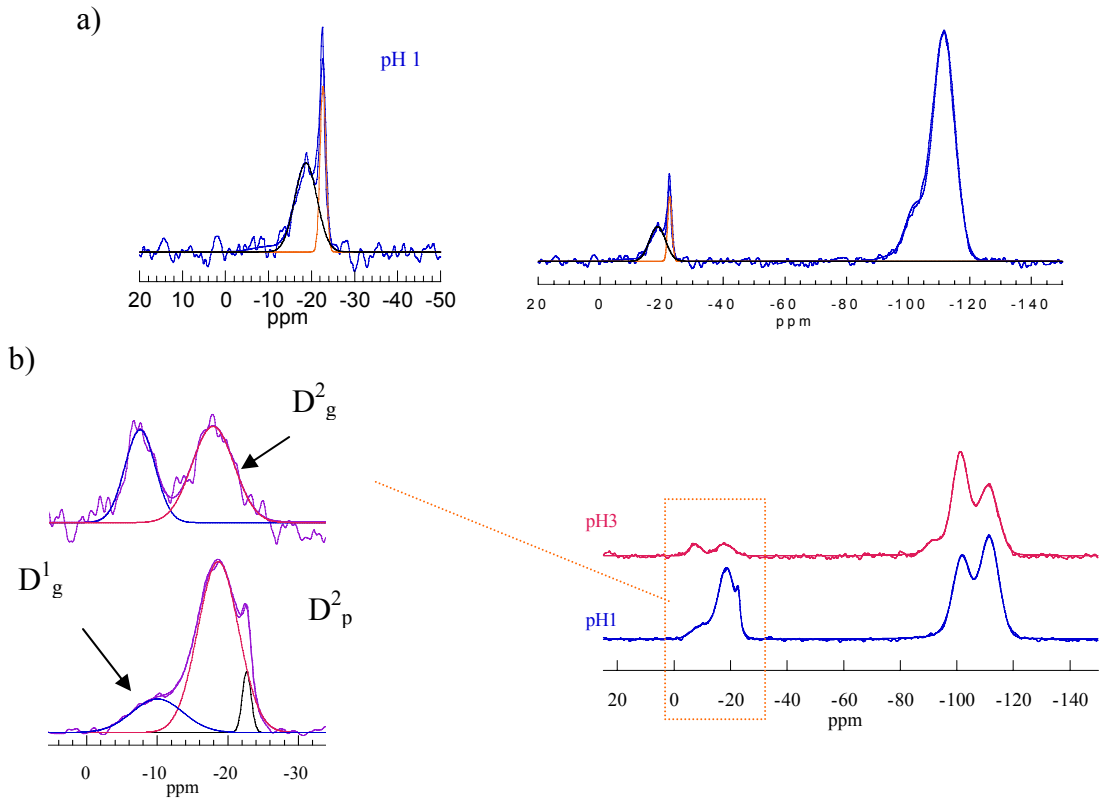


Figure 3 : Spectres RMN ^{29}Si a) MAS et b) CP MAS des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH= 25/75 sans lavage

	Q^4			Q^3			Q^2		
	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %
pH 3	-111,3			-101,3					
pH 1	-111,6		70,0	-101,9		17,4			

	D^2_p			D^2_g			D^1_g		
	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %
pH 3	-	-		-17,8	420		-7,5	300	
pH 1	-22,7	90	3,9	-18,6	405	7,8	-10,0	510	0,7

Tableau 3 : Sites Q et D des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH sans lavage (les δ et largeurs sont issus des spectres ^{29}Si CP MAS et les % des spectres ^{29}Si MAS)

4 Influence du taux d'eau

- pH 9

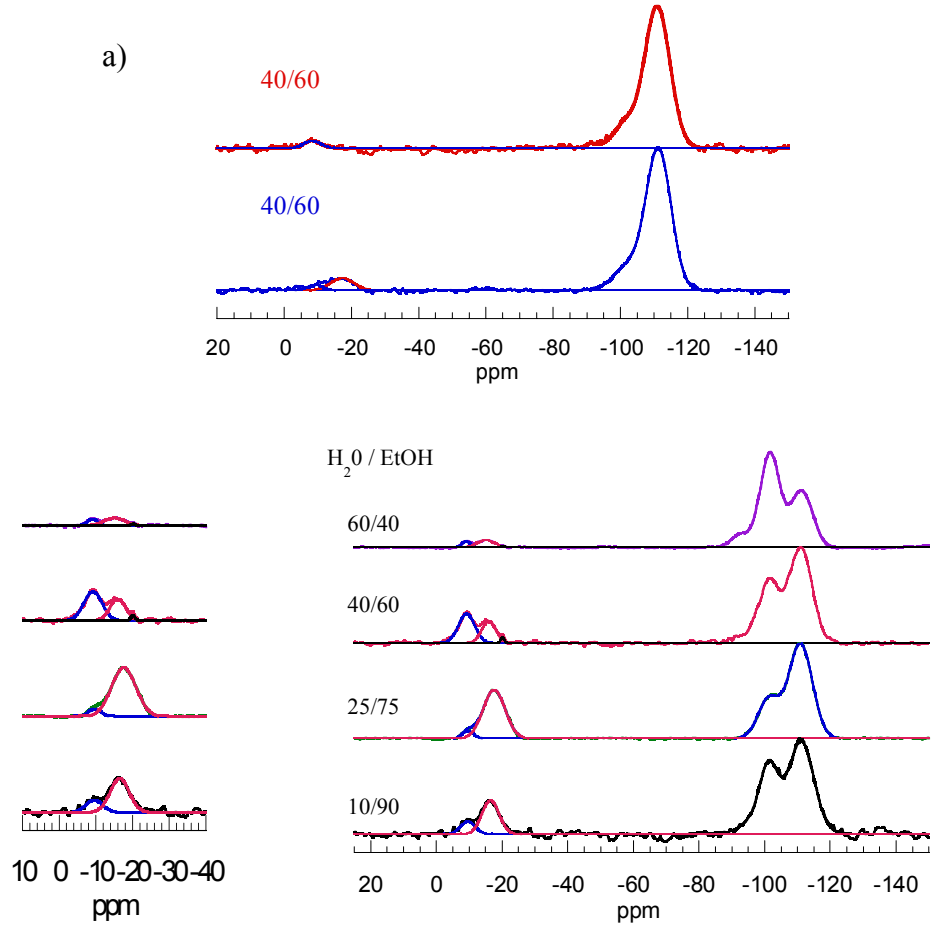


Figure 4 : Spectres RMN ^{29}Si a) MAS et b) CP MAS des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH variable (pH 9)

H_2O/EtOH	Q^4			Q^3			Q^2		
	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %
10/90	-111,1		80,0	-101,1		16,7			
25/75	-110,8		80,2	-101,1		10,7			
40/60	-110,9		82,2	-101,2		14,4			
60/40	-111,1			- 101,4					

H_2O/EtOH	D^2_p			D^2_g			D^1_g		
	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %
60/40	-	80	-	-16,4	480	0,6	-9,4	230	1,3
40/60	-	80	-	-17,2	300	6,3	-9,5	350	1,9
25/75	-20,0	-	-	-15,8	620	-	-9,1	325	2,8
10/90	-	-		-15,0	360		-8,9	310	

Tableau 4 : Sites Q et D des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH variable (pH 9) (les δ et largeurs sont issus des spectres ^{29}Si CP MAS et les % des spectres ^{29}Si MAS)

- pH 3

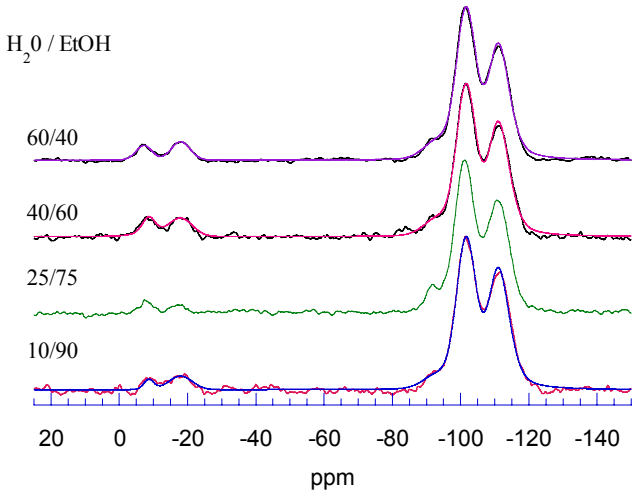


Figure 5 : Spectres RMN ^{29}Si CP MAS des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH variable (pH 3)

- pH 1

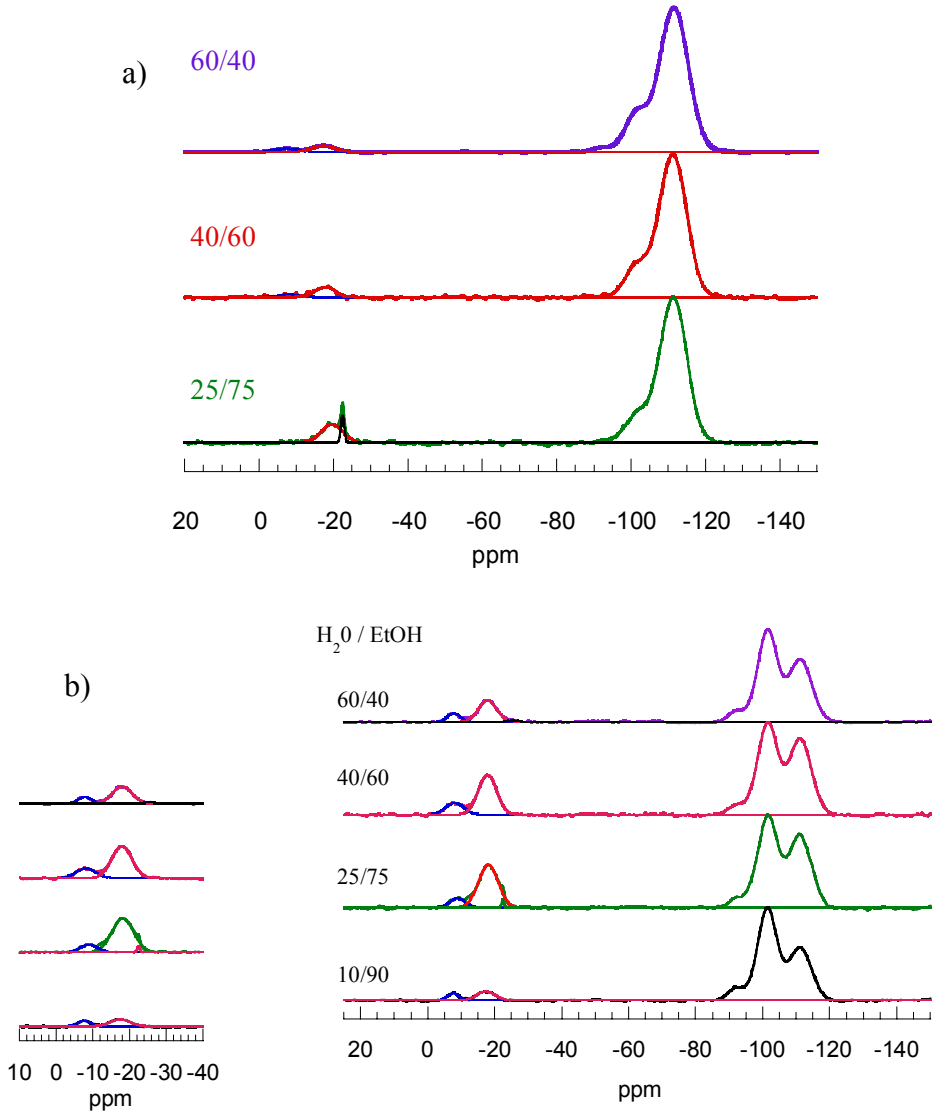


Figure 6 : Spectres RMN ^{29}Si a) MAS et b) CP MAS des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH variable (pH 1)

H_2O/EtOH	Q^4			Q^3			Q^2		
	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %
10/90	-111,0			-101,3					
25/75	-111,4		73,8	-102,0		16,9			
40/60	-111,1		80,3	-101,4		13,7			
60/40	-101,5		78,6	-101,3		15,6			

H_2O/EtOH	D^2_p			D^2_g			D^1_g		
	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %	δ ppm	Largeur (Hz)	I %
60/40	-	270		-17,3	505		-7,6	355	
40/60	-22,4	-	1,8	-18,8	510	7,5	-8,8	505	-
25/75	-	70	-	-17,8	545	4,3	-8,0	435	1,1
10/90	-	270	-	-17,4	500	2,7	-7,4	350	1,5

Tableau 5 : Sites Q et D des silices modifiées en milieu H_2O/EtOH variable (pH 1) (les δ et largeurs sont issus des spectres ^{29}Si CP MAS et les % des spectres ^{29}Si MAS)

Annexe 4

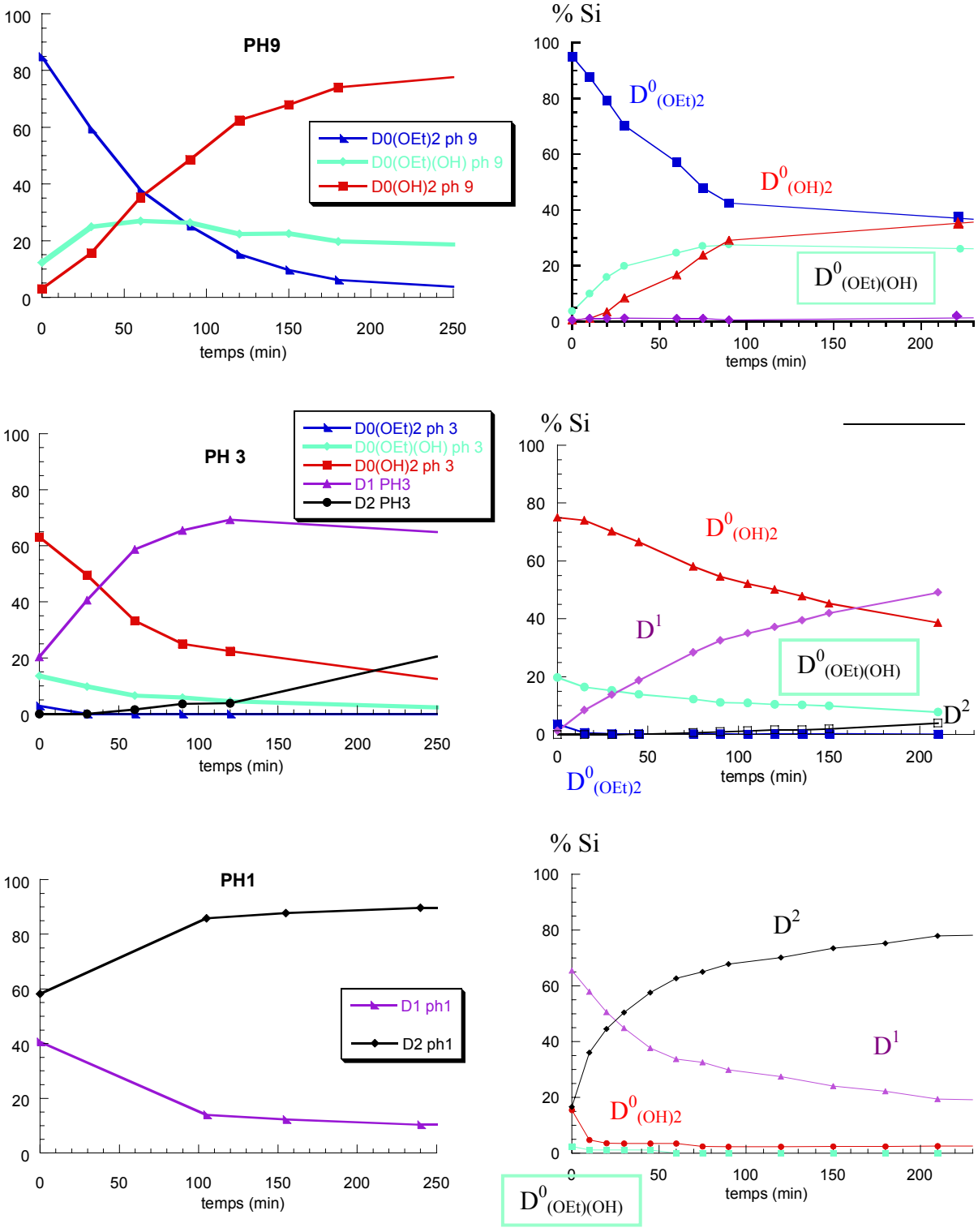
Résumé des espèces issues de l'hydrolyse-condensation du DMDES : déplacement chimique ^{29}Si et facteur de transfert DEPT

Espèce	Signal	δ ppm	Facteur de transfert
D^0_{OEt2}	a	- 2,5	1,0448
$D^0_{(OEt)(OH)}$	b	- 2,9	1,0757
D^0_{OH2}	c	- 3,7	1,1075
D^2_{3c}	d	- 8	1,1075
$\mathbf{D}^1_{OEt}D^1_{OH}$	e	- 11,5	1,0757
$\mathbf{D}^1_{OEt}D^2D^1_{OH}$	f	- 11,6	
$D^1_{OH}D^1_{OH}$	g	- 12,2	1,1075
$\mathbf{D}^1_{OH}D^2\mathbf{D}^1_{OH}$	h	- 12,4	
$D^1_{OEt}\mathbf{D}^1_{OH}$	i	- 12,45	
$\mathbf{D}^1_{OH}(D^2)_2\mathbf{D}^1_{OH}$	j	- 12,7	
$D^1_{OEt}\,D^2\mathbf{D}^1_{OH}$	k	- 12,9	
D^2_{4c}	l	- 18,7	
$D^1_{OH}\mathbf{D}^2D^1_{OH}$	m	~ - 20,8	
$D^1_{OH}\mathbf{D}^2D^1_{OH}$	n	~ - 20,8	
$D^1_{OH}(\mathbf{D}^2)_2D^1_{OH}$	o	- 21,1	
D^2_{5c}	r	- 19,6	

Annexe 5
Expériences complémentaires

I - RMN ^{29}Si en solution

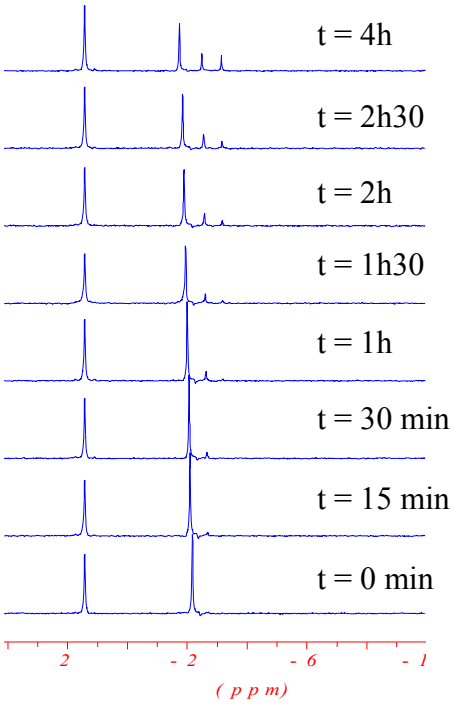
1. Vérifier **l'aspect quantitatif** de la partie faite en **inverse gate**
   → Proposition : comparer les intensités des spectres du DMDES fait en DEPT et inverse gate



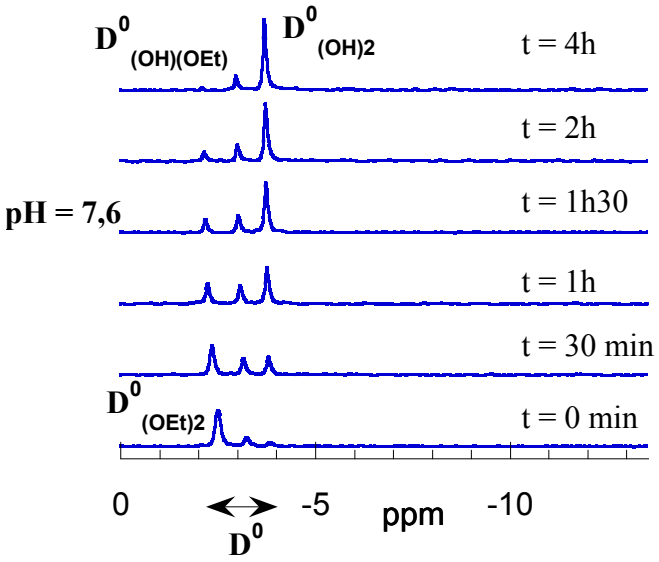
INVERSEGATED DEPT

Dans les deux cas, on observe le même profil d'évolution des espèces. A pH 3 et 1, la vitesse de réaction semble être plus rapide en inverse gate ; probablement du fait que la durée d'acquisition d'un spectre est beaucoup plus longue par rapport au DEPT (25 min contre 6 min). L'intensité mesurée correspond donc a une moyenne sur cette durée. Ceci pourrait expliquer les différences observées. **Les expériences réalisées par inverse gate ne peuvent donc pas être considérées comme quantitatives au même titre que celles réalisées par DEPT. Cependant, les évolutions restent valables.**

2. Vérifier **l'influence du pH entre 7,6 et 9 en présence de silice**.
   → Proposition : réajuster le pH à 7,6 pour les cinétiques du DMDES (en DEPT ^{29}Si) afin de les comparer avec les expériences inverse gate.



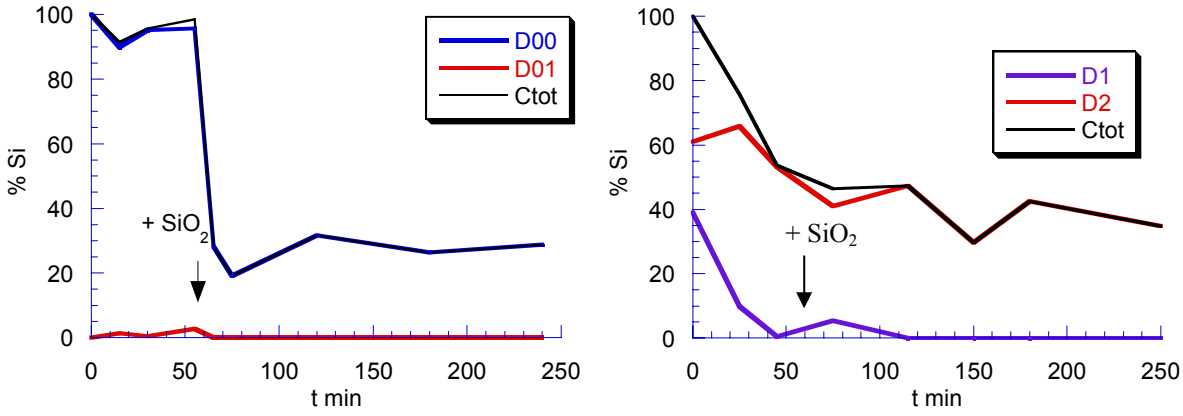
DEPT
SiO_2 02JHZ118



INVERSE GATED
SiO_2 01CCD599

Les deux cinétiques précédentes ont été réalisées à un pH = 7,6. Il semble que la cinétique suivie par DEPT est beaucoup plus lente que celle suivie par inverse gate. Ces deux cinétiques ont été faites avec des silices différentes (02JHZ118 et 01CC599). La **différence de réactivité entre ces deux silices** sera confirmée plus loin, bien qu'elle reste inexpliquée car leurs caractéristiques, *a priori*, pertinentes vis-à-vis des réactions de greffage sont similaires.

3. Les **espèces pré-existantes en solution** correspondent elles aux espèces greffées ou bien la chimie de surface de la silice influence t'elle la nature des espèces greffées ?
   → Proposition : (1) Evolution des espèces en solution à un pH donné, (2) Addition de la silice à 60 min, (3) suivit du greffage par DEPT ^{29}Si-^{1}H pour le DMDES 1M avec H_2O/EtOH=25/75 à pH 1 et 9.

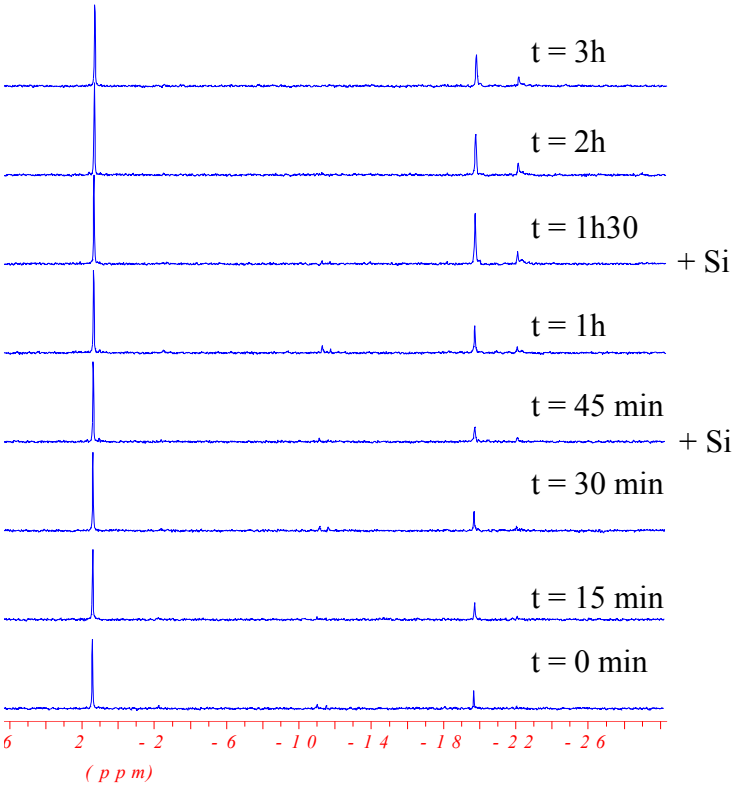


En milieu basique, on observe une très forte diminution de la concentration du précurseur en solution lors de l'ajout de la silice dans le milieu. Celle correspond à son adsorption sur les particules. Puis une légère augmentation correspondant à la désorption d'une partie du silane sans avoir été modifié est observée. Cette évolution correspond à celle que nous avions observé de façon distincte, au cours des cinétiques du silane seul et en présence de silice.

En milieu acide, la diminution du signal correspondant à l'adsorption des espèces sur la silice est présente, mais beaucoup moins importante qu'en milieu basique. Ceci provient, sans doute, du fait que ce sont des espèces D^2 qui sont majoritaires ; celle-ci sont plutôt hydrophobes et possèdent donc moins d'affinité pour la surface hydrophile de silice. Cependant, elle est dans les mêmes proportions que pour les cinétiques réalisées de façon distincte.

Il semble donc que les **espèces pré-existantes en solution correspondent bien aux espèces greffées**.

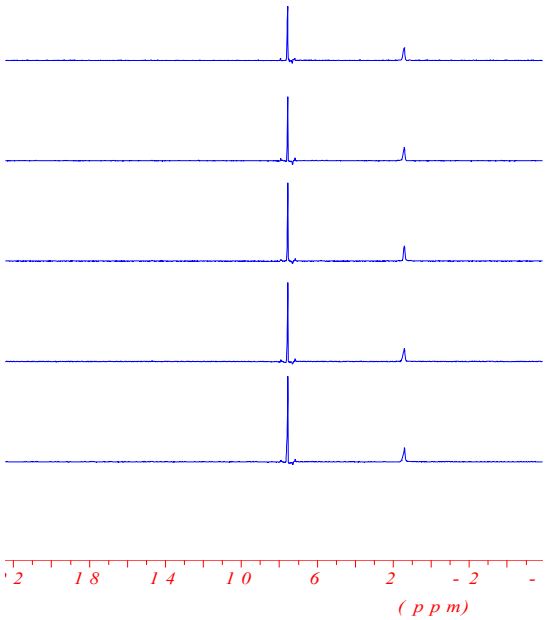
4. Peut on influencer la nature des espèces greffée même en milieu acide et limiter les D^2.
   → Proposition : cinétique à pH 1 en présence de silice avec ajout du silane en 3 fois à 30 min d'intervalle.



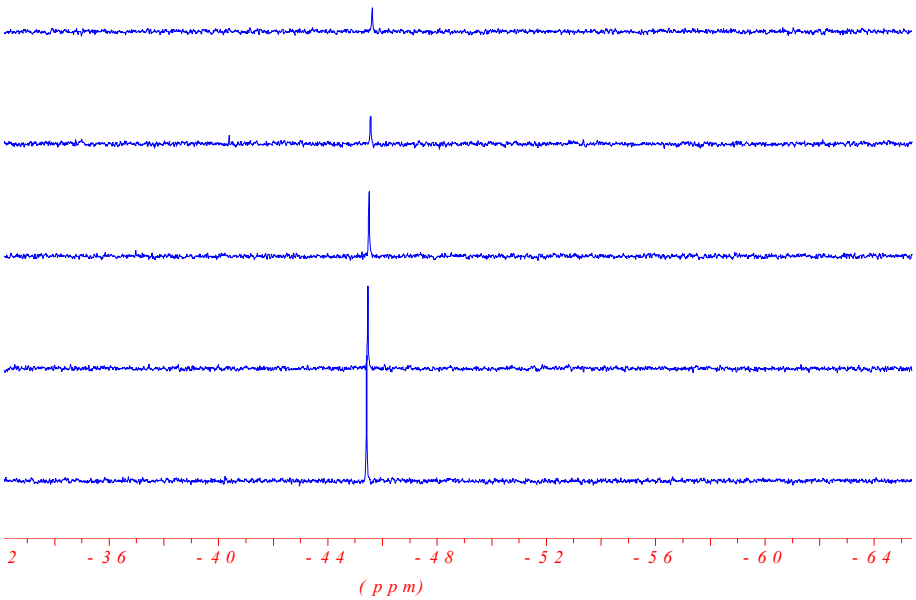
On constate sur la figure, que seules les espèces D^2 sont présentes. Les espèces cycliques sont toujours majoritaires. **L'introduction du silane en plusieurs fois ne permet donc pas de limiter sa condensation**. Les espèces totalement condensées (D^2_{4c}) se forment les premières.

5 Pour le TMES et le SHPTES, les **espèces inconnues** sont elles dues à la forte **proportion d'eau dans le milieu ?** → Proposition : Refaire des cinétiques en diminuant le taux d'eau.

Des cinétiques ont été réalisé avec un rapport **H_2O/EtOH = 10/90**.



TMES 1M pH 1 H_2O/EtOH = 10/90

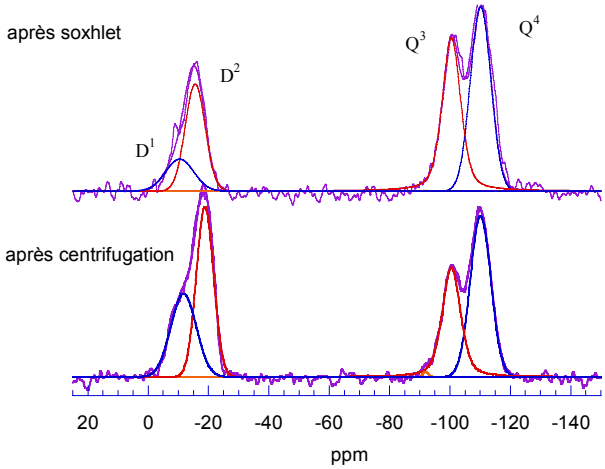


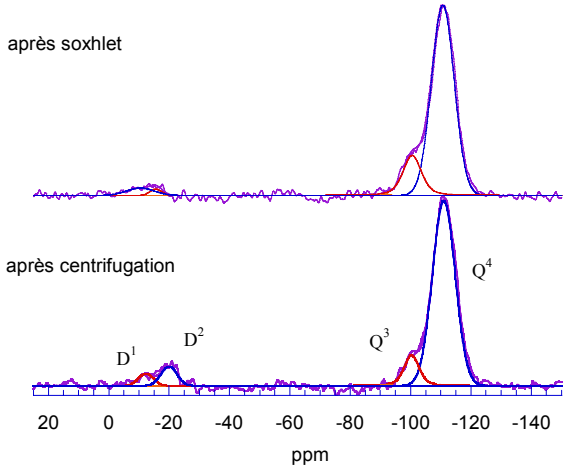
SHPTES 1M pH 9 + SiO_2 H_2O/EtOH = 10/90

Dans les deux cas, l'espèce non déterminée (6,5 ppm pour le TMES et -45,8 ppm pour le SHPTES) n'apparaît pas. L'hypothèse que les **espèces inconnues proviennent de l'interaction entre l'eau et le silane**, lorsque l'eau est en forte proportion reste donc probable.

II - Caractérisation sur poudre

1. **Ou se fait le greffage** ? : en solution, à la filtration / centrifugation / lavage, au séchage ?
   → Proposition : Etablir le spectre RMN ^{29}Si solide sur le 1er culot de centrifugation de la poudre.





	Q^4		Q^3		D^2_g		D^1_g	
	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %	δ ppm	I %
Après centrifugation	-110,2	30,7	-100,6	22,2	- 18,8	27,2	- 11,7	19,7
Après soxhlet	-110,2	78,9	-100,6	15,8	- 15,6	1,4	- 10,4	3,8

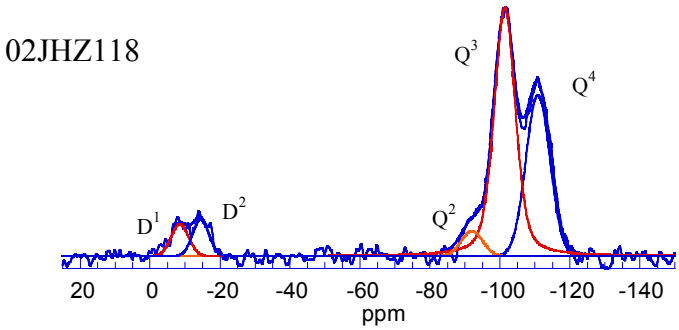
SiO_2 avant modification $Q^3/Q^4 = 33$ %

Après centrifugation $Q^3/Q^4 = 72$ % et D/Q = 88,6 %

Après soxhlet $Q^3/Q^4 = 20$ % et D/Q = 5,5 %

2. Vérifier la différence de **réactivité des deux silices utilisées** au cours de l'étude.

   → Proposition : (1) Réaliser le greffage à pH 7,6 du DMDES sur la 01JHZ118 et comparer avec la 01CCD 599.



	Q^4	Q^3	Q^2	D^2_g	D^1_g
	δ ppm	δ ppm	δ ppm	δ ppm	δ ppm
02JHZ118	-110,8	-101,4	-92,0	- 14,5	- 8,5

La comparaison du spectre ci-dessus avec celui présenté p 131 figure 13, montre une différence significative sur le massif des unités D. Il apparaît donc une différence de réactivité des deux silices vis-à-vis des réactions de greffage.

(2) Etablir leurs **caractéristiques IR** afin de vérifier leur proportion de silanols isolés (mesures réalisées au CRA).

Nous avons comparé par IR de surface deux silices haute surface.

Après broyage au mortier, le produit pur (15 à 20 mg) est pastillé (2 T/cm^2 pendant 10 secondes). La pastille obtenue est analysée sur un spectromètre FTIR Bruker Equinox 55 à température ambiante sous pression atmosphérique, puis après un vide secondaire (10^{-7} mbar) pendant une heure toujours à température ambiante.

réf. Echantillon	masse échantillon	spectre IR à Patm	spectre IR après vide secondaire à 10-7 torrs pdt 1H	Désignation
01CCD599	17,2 mg	O2SE2203	O2SE2204	silice haute surface (thèse Sophie de Monredon)
02JHZ118	19,2 mg	O2SE2205	O2SE2206	silice haute surface

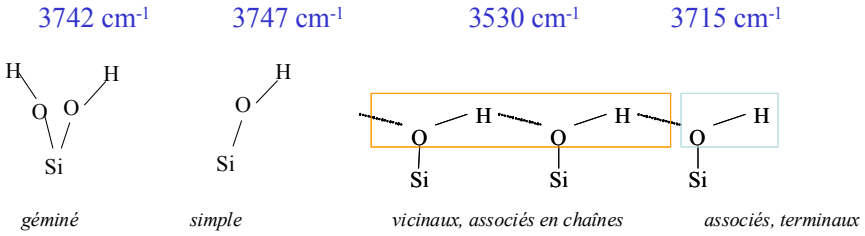
Dans les silices, des associations entres hydroxyles voisins peuvent avoir lieu par des liaisons hydrogène. Les structures obtenues sont de type linéaire et peuvent inclure des silanols simples et géminés. Nous distinguons :

- Les silanols isolés ou libres. Ils n'interagissent avec aucun groupement hydroxyle.
- Les silanols associées par liaisons H interparticulaires. Ils sont assez faiblement perturbés par l'interaction avec d'autres groupements silanols.
- Les silanols associés en chaîne par liaisons H et parmi eux, les silanols terminaux.

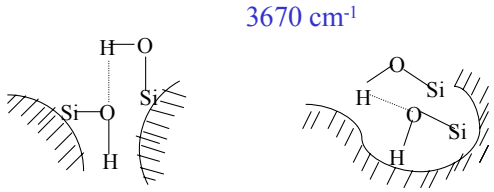
L'infrarouge permet de caractériser les 4 types d'OH observés sur les silices :

Nombre d'onde	Type de silanols
3740-3750 cm^{-1}	Silanols simples isolés et/ou géminés isolés
3715 cm^{-1}	Silanols terminaux
3650-3670 cm^{-1}	Silanols interparticulaires
3500-3520 cm^{-1}	Silanols associés en chaîne

Silanols externes



Silanols internes ou semi internes

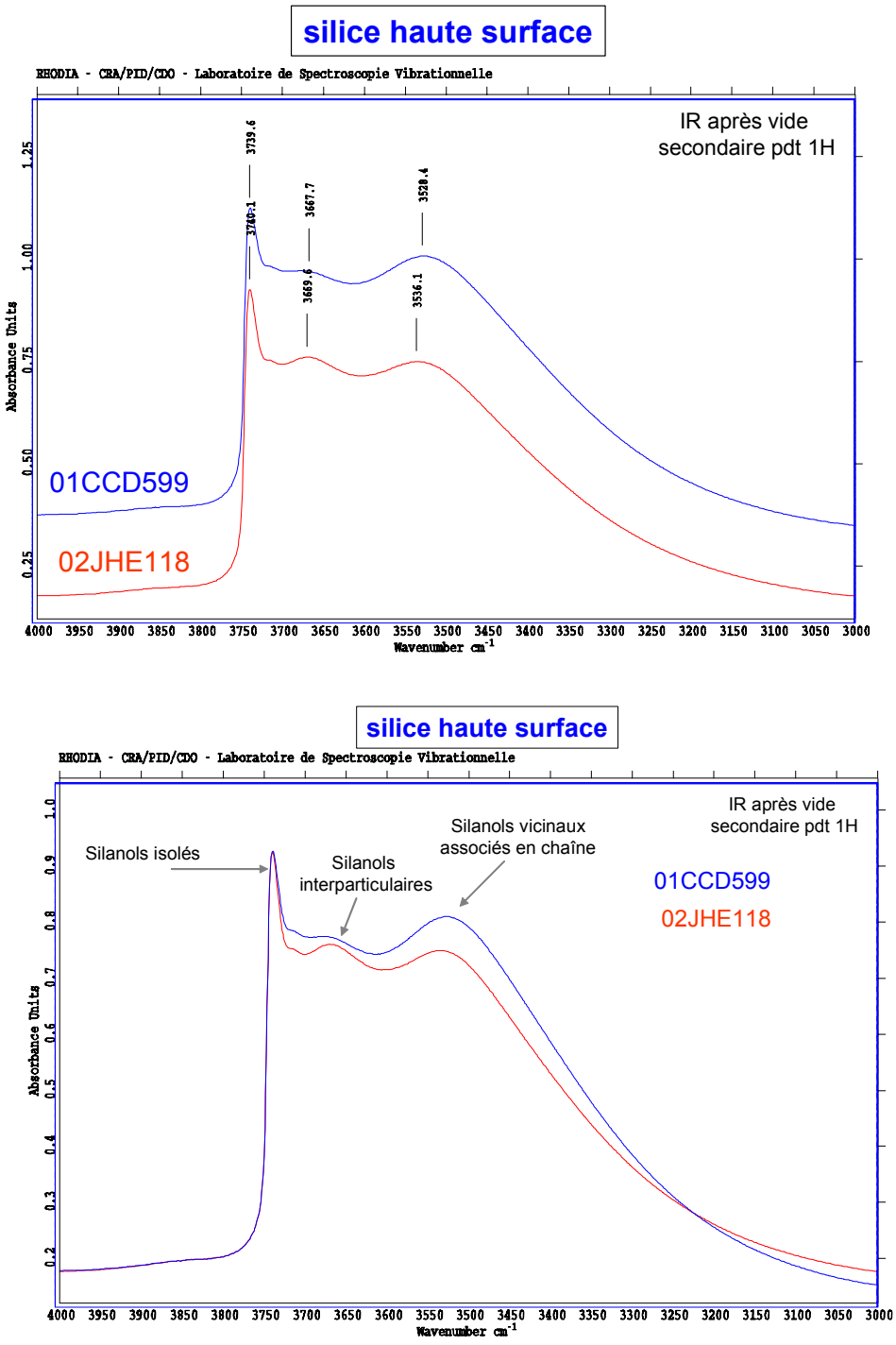


Résultats :

Le tableau suivant regroupe la répartition des différents types d'OH dans les deux silices. Les silanols sont normalisés par rapport aux OH isolés.

	01CCD599		02JHZ118	
ref échantillon	position	intensité	position	intensité
silanols isolés 3745-3735 cm^{-1}	3740 cm^{-1}	1	3740 cm^{-1}	1
silanols terminaux + interparticulaires 3721-3660 cm^{-1}	3668 cm^{-1}	0,8	3670 cm^{-1}	0,82
silanols vicinaux 3532-3510 cm^{-1}	3528 cm^{-1}	0,85	3536 cm^{-1}	0,81

- La répartition des silanols est assez comparable pour les deux silices : les silanols isolés sont nettement mis en évidence.
- La silice 02JHZ118 possède un peu plus d'OH isolés que la silice 01CCD599.



spectres IR, normalisés par rapport aux OH isolés

RESUME

Ce travail s'intéresse à la fonctionnalisation de nanoparticules de silice par des organosilanes, en milieu hydroalcoolique et en milieu aqueux, ainsi qu'à la nature des liens formés avec la surface.

Une étude bibliographique est consacrée à la nature chimique de la surface de la silice et la réactivité des organosilanes.

Le chapitre II est consacré à l'étude par RMN ^{29}Si en solution de la réactivité des précurseurs triméthylétoxysilane (TMES), diméthyldiéthoxysilane (DMDES), méthyltriéthoxysilane (MTES) et mercaptopropyltriéthoxysilane (SHPTES). Une séquence performante, le ^{29}Si-^{1}H DEPT, a été adaptée à ces systèmes.

Le chapitre III traite du cœur de la problématique; à savoir, la modification chimique de la surface des silices par les organoalcoxysilanes. Après avoir mis en évidence le caractère covalent de la liaison formée, l'influence de nombreux paramètres expérimentaux sur le greffage ainsi que les propriétés hydrophobes des particules a été étudiée.

ABSTRACT

This work deals with the functionalisation in hydroalcoolic and aqueous medium of silica nanoparticules by organosilanes. The nature of the bonds formed with the surface is also studied.

Chapter I reports the bibliographical study devoted to the chemical nature of the surface of silica and the reactivity of the organosilanes.

Chapter II deals with the study by solution ^{29}Si NMR in solution of the reactivity of the precursors : trimethyletoxysilane (TMES), dimethyldiethoxysilane (DMDES), methyltriethoxysilane (MTES) and mercaptopropyltriethoxysilane (SHPTES). A pertinent sequence, ^{29}Si-^{1}H DEPT, has been adapted to these systems.

Chapter III points to the heart of the problems : the chemical modification of surface of silicas by the organoalcoxysilanes. After having highlighted the covalent character of the formed connection, the influence of many experimental parameters on the grafting as well as the hydrophobic properties of the particles is studied.