HAL
open science

Structuration par voie colloïdale de nanopoudres de boehmite à partir de systèmes mixtes organique/inorganique

Fahouzi Belounis

▶ To cite this version:

Fahouzi Belounis. Structuration par voie colloïdale de nanopoudres de boehmite à partir de systèmes mixtes organique/inorganique. Matériaux. Université de Limoges, 2015. Français. NNT : 2015LIMO0052 . tel-01216575

HAL Id: tel-01216575
https://theses.hal.science/tel-01216575v1

Submitted on 16 Oct 2015

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.

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA)

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS)

Thèse de Doctorat

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

Fahouzi BELOUNIS

le 02-07-2015 au Centre Européen de la Céramique

Structuration par voie colloïdale de nanopoudres de boehmite à partir de systèmes mixtes organique/inorganique

Thèse dirigée par **Cécile PAGNOUX**

JURY :

Présidente de jury

Mme Sylvie FOUCAUD	Professeure, Université de Limoges, SPCTS, Limoges

Rapporteurs

M. Jean-Marc HEINTZ	Professeur, ICMCB, ENSCBP, INP, Bordeaux
Mme Nadine MILLOT	Professeure, Université de Bourgogne, ICB, MaNaPI, Dijon

Examinateur

Mme Cécile PAGNOUX	Professeure, ENSCI, SPCTS, Limoges

En mémoire à mes proches décédés lors de ma thèse, ma cousine, ma sœur Habiba, ma tante Atiqa…

Remerciements

Ce travail de doctorat a été effectué dans le laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS) et à l'école Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) à Limoges. Pour son accueil au sein du laboratoire et sa générosité, je remercie Monsieur Thierry Chartier.

Je remercie avec toute ma gratitude Madame Cécile Pagnoux pour m'avoir dirigé lors de ces travaux de doctorat, pour m'avoir éclairé de ses conseils et de son expérience et pour sa grande patience. Merci.

J'adresse mes remerciements également à Monsieur Jean-Marc Heintz et Madame Nadine Millot pour avoir accepté de juger cette thèse en qualité de rapporteur. Je les remercie pour leurs remarques qui ont permis de rendre ce travail meilleur. Je remercie aussi Madame Cécile Pagnoux et Madame Sylvie Foucault d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie également Monsieur Alexandre Maitre, Monsieur Jean-Claude Vareille et Madame Armelle Vardelle pour leur disponibilité, leur présence et leur aide au sein de l'école doctorale de Limoges.

Je remercie particulièrement Antoine Pringuet, Ali Rachini et Anne Aimable pour leur aide précieuse à des moments clé pendant le déroulement de la thèse. Ces travaux n'auraient pas été possibles sans l'aide et les compétences des membres des équipes de laboratoire du SPCTS et de l'ENSCI. Ainsi, je remercie Etienne Laborde pour son aide sur l'XPS, Pierre Carles pour son aide sur le MEB et le MET, Miguel Viana, à la famille duquel j'adresse mon amitié, pour son aide en DRX, Marguerite Bienia pour son aide en rhéologie, Solange Degot pour son aide en ATG, Sandra Blanchet, Stéphane Garcia, Mickael Lacroix.

Je tiens à adresser une pensée toute particulière à mes collègues Yan Andruszco, le Professeur émérite Mourad Bourezzou, Younes Belhriti, Gosia, Ismael Khai, Fateh Tehrani, Charles Aharonian, Cyril Danglade, Joseph Henon, Zahi Hjezi, Ahmed Fakih et Andrei Tomilov.

Enfin, je remercie toute ma famille pour son soutien : Soraya Benabderrahmane, Farida Kornobis, Kheira Benabderrahmane, Akim Benabderrahmane, Karim Benabderrahmane, Samir Kornobis, Saïd Benabderrahmane, Smaïn Benabderrahmane, Kader Benabderrahmane, toute la famille Benabderrahmane, la famille Ounissi, Agnès Malarme,

Jacqueline Malarme et la famille Ossola : Edith, Gilles, Marie, Mathilde et Nicolas. J'adresse toute ma gratitude pour leur soutien indéfectible dans mes décisions passées, présentes et futures, et leur patience à mes cinq sœurs Lalia, Sabbah, Safya, Samia et Eve ainsi qu'à mes parents Mohamed Belounis et Souad Benabderrahmane. Je remercie ma femme Lucie, je n'aurais pas assez de mots pour exprimer toute la gratitude pour son soutien, son aide, ses sacrifices, sa patience et son amour. Pour finir, j'embrasse mon petit bébé Camil.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction Générale **14**

CHAPITRE I: Les suspensions colloïdales - Mise en suspension de la boehmite **18**

Introduction 18

I.1 Charge de surface 21

I.2 Interface colloïde-solution 22

I.2.1 Modèle de Helmholtz 22

I.2.2 Modèle de Gouy et Chapman 24

I.2.3 Modèle de Stern 26

I.2.4 Modèle de la triple couche 28

I.3 Théorie DLVO 29

I.3.1. Le potentiel de van der Waals 29

I.3.2. Le potentiel électrostatique 30

I.3.3 Le potentiel D.L.V.O. 31

I.4 Stabilisation par utilisation des polymères : effet stérique 32

I.6 Comportement de la boehmite en milieu aqueux 33

I.6.1 Présentation de la poudre de boehmite 34

I.6.2. Propriétés électrocinétiques 40

I.6.3. Propriétés rhéologiques 42

1.6.3.1. Etude des propriétés en fonction du pH 43

1.6.3.2. Etude des propriétés en fonction de la concentration et détermination de la concentration maximale 44

1.6.3.3. Etude des propriétés en fonction du temps 44

1.6.3.4. Formation du gel 45

I.7 Essais de dispersion 46

I.7.1 Ajout de nano-filaments d'Alumine 46

I.7.2 Ajout d'un polymère organique : le chitosan 49

I.7.3 Ajout d'ions Al^{3+} 50

I.8. Précédentes utilisations de la boehmite 51
I.8.1. La boehmite comme revêtement 52
I.8.2 La boehmite en tant que dispersant 53
I.8.3 Membrane super-hydrophobique de boehmite 53
1.8.4 Modification de surface 54
Conclusion 55
Références 56
CHAPITRE II: Modification de surface par un silane 62
Introduction 62
II.1. L'APS 63
II.1.1. Présentation 63
II.1.2 Différentes études sur le greffage de l'APS 65
II.2. Hydrolyse de l'APS 73
II.2.1 Hydrolyse 1 73
II.2.2 Hydrolyse 2 74
II.3. Greffage 76
II.4. Méthodes de caractérisation 78
II.5. Résultats expérimentaux 79
II.5.1. Evolution générale 79
II.5.2 Influence de la concentration de silane 81
II.5.3. Influence du temps de greffage 83
II.5.4. Influence de la température de greffage 86
II.5.5 Influence du pH de greffage 89
II.5.6. Influence des paramètres d'hydrolyse 93
II.5.6.1 Température d'hydrolyse 93
II.5.6.2. Type d'hydrolyse 94
II.6. Liaisons de surface: analyses XPS 96
II.7 Interprétation 100
II.7.1. Le mécanisme de greffage 100
II.7.2. Hypothèse du greffage inverse 101
II.7.3 Schéma récapitulant toutes les hypothèses de liaisons 103
II.7.4 Interprétation des propriétés électrocinétiques 103
Conclusion 106
Références 108

CHAPITRE III: Synthèse de particules hybrides et granulation 114
Introduction 114
III.1. Synthèse de la particule hydride Boehmite-MPS-Latex 115
III.1.1. Fonctionnalisation: greffage de MPS 115
III.1.1.1. Hydrolyse du MPS 116
III.1.1.2. Greffage du MPS à la surface des nanoparticules de boehmite 117
III.1.1.3 Etude du greffage par le MPS 119
III.1.1.4 Exemples de travaux avec le MPS 120
III.1.2. Enrobage de latex 126
III.2. Méthodes de caractérisation 128
III.2.1. Analyse ThermoGravimétrique 128
III.2.2. Potentiel zêta 128
III.2.3. Test de sédimentation 128
III.2.4. Microscopie électronique à transmission 129
III.3. Analyse ThermoGravimétrique 129
III.4 Potentiel Zêta 132
III.5 Tests de sédimentation et mesures granulométriques 134
III.6. Observations MET 136
III.7 Interprétation 139
III.8. La Granulation 143
III.8.1. Mise en évidence des propriétés de coagulation de l'hybride boehmite-MPS-Latex 146
III.8.2. Granulation par coagulation 148
III.8.2.1. Influence de la concentration en Styrène 148
III.8.2.2. Influence du pH 150
III.8.2.3. Influence de la vitesse de rotation 150
III.8.3 Schématisation de la granulation 151
III.8.4. Granules 152
III.8.5. Séchage 153
Conclusion 154
Références 155
CONCLUSION GENERALE 160
Annexes 163
ANNEXE DIFFRACTION AUX RAYONS X 164

ANNEXE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 166
ANNEXE BET 171
ANNEXE XPS 175
ANNEXE ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE 178
ANNEXE ACOUSTOPHOROMETRE 180
ANNEXE GRANULOMETRIE LASER 182
ANNEXE RHEOLOGIE 186

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Dans un contexte de crise économique mondiale, la recherche dans le domaine des nanotechnologies est un moteur de renaissance économique incontestable. Elles permettent d'envisager des applications innovantes dans de larges domaines divers et variés tels que l'énergie, le médical, l'environnement, la chimie, l'électronique ou encore les transports. A tel point qu'une très grande partie de la recherche scientifique est actuellement dédiée aux nanosciences.

Tous les matériaux sont concernés : métaux, non-métaux, organiques, inorganiques, céramiques etc… L'intérêt principal résidant en la modification des propriétés physiques du matériau par le passage de son état massif à un état nanométrique. Ce changement de dimension confère aux matériaux de nouvelles caractéristiques.

En effet, plus la taille diminue, plus la surface augmente et prend une place plus grande dans le comportement global du matériau. La proportion des atomes placés aux joints des grains et proches des couches surfaciques devient majoritaire. Ainsi, l'énergie de surface moins importante dans un matériau macroscopique devient l'énergie la plus importante pour un nanomatériau. Les interactions et la réactivité s'en trouvent bouleversés. Ce qui octroie aux nanomatériaux des propriétés potentiellement distinctives de celles des matériaux classiques.

Les évolutions récentes concernent les matériaux hybrides et bio-inspirés ; les problèmes de mise en forme et de structuration multi-échelles de ces derniers incitent au développement de nouveaux procédés tels que l'approche nouvelle dite ascendante (bottom-up) consistant à fabriquer un matériau à échelle microscopique, voire macroscopique, à partir de ses particules nanométriques.

Dans ce contexte, les travaux présentés dans cette thèse ont pour objectif de faciliter, par l'intermédiaire d'une modification de surface, la mise au point d'une technique de mise en forme originale pour l'élaboration de céramiques issues d'un matériau nanométrique de type oxyde: la granulation par coagulation. Nous nous sommes intéressés au cas d'une nanopoudre de boehmite (AlO(OH)). Cependant, cette poudre nanométrique de boehmite présente de multiples instabilités en suspension. En effet, cette poudre fournie par SASOL Germany, est soumise à une forte gélification en fonction du pH et à basse concentration. Il est nécessaire dans ce cas, pour obtenir une suspension stable, de modifier ses propriétés de surface. En

conséquence, une partie de ces travaux est consacrée à la fonctionnalisation de surface par des organosilanes. Cette modification de surface n'est cependant qu'une étape dans l'obtention d'une particule hybride constituée d'un cœur de boehmite et d'une couche polymérique. En réalité, le greffage d'organosilane à la surface permet de créer un pont entre la partie centrale inorganique et la partie externe organique constituée de latex pouvant se lier à l'organosilane utilisé (le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane MPS). Le MPS est choisi pour sa facilité à permettre une liaison grâce à sa double liaison insaturée.

Le matériau hybride boehmite-MPS-latex ainsi obtenu peut être utilisé dans une nouvelle technique de mise en forme colloïdale inspirée de la granulation par hétérocoagulation. En milieu aqueux, la polarité opposée des charges de surfaces de deux entités différentes conduit à l'hétérocoagulation en suspension. La coagulation observée dans cette thèse, met en relation deux particules identiques possédant chacune, les deux charges opposées à leur surface. Le principe de la granulation consiste à induire, sous l'effet d'un mouvement de rotation des échantillons, la coalescence des agglomérats en forçant leurs surfaces à interagir par contacts réciproques. En sélectionnant la formulation, la coalescence conduit à l'élaboration d'objets sphériques homogènes en taille et en forme.

Ce travail, organisé en plusieurs chapitres, a donc pour objectif de suivre les différentes modifications de surface de la boehmite et leurs effets sur la stabilité des suspensions, et enfin, la mise en forme par granulation.

Dans ce but, le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique, dans laquelle sont d'abord rappelées les bases de la chimie à l'interface solide/liquide, les propriétés et applications de la boehmite, puis ensuite, les risques et les difficultés de l'utilisation de cette nanopoudre.

Ensuite, le deuxième chapitre a été consacré à une étude des caractéristiques principales de la poudre modifiée par greffage d'un organosilane de référence (APS) et à son comportement en dispersion. Avant cela, une étude bibliographique sur les travaux utilisant l'APS est présentée. La synthèse de greffage est décrite et étudiée étape par étape (mise en suspension, hydrolyse, greffage…) ainsi que tous les paramètres (température, pH, durée, concentration…). Les caractérisations sont orientées vers l'état d'agglomération des agrégats et la stabilité des suspensions via les propriétés électrocinétiques et granulométriques. L'état des liaisons de surface est caractérisé par XPS.

Dans le troisième chapitre, la seconde partie une nouvelle approche de modification de surface a été effectuée : l'enrobage de latex par l'intermédiaire du greffage du MPS avec la description de la synthèse et une étude de la stabilité en suspension en fonction de la concentration en styrène. La deuxième partie de ce chapitre, a été consacrée à la granulation par coagulation de l'hybride organique/inorganique, à la croissance des agglomérats lorsque l'échantillon est soumis à un mouvement de rotation. La concentration de la couche de latex est étudiée dans le but de déterminer les formulations adaptées au procédé de granulation par voie colloïdale.

CHAPITRE I

CHAPITRE I

Les suspensions colloïdales

Mise en suspension de la boehmite

Introduction

La recherche présentée dans cette thèse traite de divers aspects du comportement de particules en phase colloïdale. L'étymologie du mot colloïde provient du mot grec "κολλα" (colle). Cette terminologie a été utilisée pour la première fois par Thomas Graham (1805-1869) dans ses expériences sur les phénomènes de diffusion de différentes substances à travers des membranes. Il distingue les colloïdes des autres entités par l'observation de leur diffusion relativement lente et de leur incapacité à imprégner les membranes de parchemin, ils aboutissent à une couche collante de particules attachées à un côté de la membrane [1].

Aujourd'hui, selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) le terme colloïdal se réfère à:

"..a state of subdivision, implying that the molecules or polymolecular particles dispersed in a medium have at least in one direction a dimension roughly between 1 nm and 1 µm, or that in a system discontinuities are found at distances of that order."

Conformément à la définition ci-dessus, les colloïdes sont généralement définis comme des objets ayant des dimensions d'une taille de l'ordre de 1 nm à 1 µm. Toutefois, ces limites de taille sont quelque peu arbitraires et parfois, les colloïdes sont plus généralement définis par tout objet suffisamment petit pour être exposé à des mouvements thermiques importants.

Les systèmes colloïdaux sont habituellement des systèmes à deux phases. Ces deux phases non miscibles peuvent être de toute nature: liquide-liquide, solide-liquide, gaz-liquide, liquide-gaz etc… (Tableau 1.1) Lorsque des particules solides sont dispersées dans un liquide, elles sont désignées sous le nom de suspension (ce terme sera alternativement utilisé avec le terme dispersion dans cette thèse), tandis que les gouttelettes liquides dispersées dans un solvant sont désignées par le terme émulsion [2].

Phase Continue / Phase dispersée	Solide	Liquide	Gaz
Solide	**Sol solide** **Exemple : verre groseille**	**Sol** **Exemples : peinture, encre**	**Aérosol solide** **Exemples : fumée, particules aériennes**
Liquide	**Émulsion solide** **Exemple : beurre**	**Émulsion** **Exemples : lait, pastis, mayonnaise, savon liquide**	**Aérosol liquide** **Exemples : brouillard, brume, nuage**
Gaz	**Mousse solide** **Exemples : aérogel, polystyrène expansé, pierre ponce**	**Mousse** **Exemples : crème fouettée, mousse au chocolat**	

Tableau 1.1 Les différentes catégories de systèmes colloïdaux.

Bien qu'une grande partie de la population mondiale l'ignore, les colloïdes nous entourent dans notre vie quotidienne et ils peuvent être trouvés partout dans la nature. Les protéines en suspension dans notre lait, les érythrocytes de notre sang, les bulles d'air dans les mousses et la crème fouettée, l'encre de nos toners, les gouttelettes de brouillard sont, entre autres, tous des colloïdes. Ils ne sont pas seulement importants en raison de leur abondance. Ils peuvent aussi être utilisés comme modèles pour l'étude des systèmes atomiques et moléculaires. Leur taille est cruciale à ce stade: les colloïdes doivent être, en effet, assez petits pour avoir une exposition significative au mouvement brownien, qui est le mouvement thermique aléatoire des particules en raison de fluctuations de la pression dans le solvant [3].

Le botaniste écossais Robert Brown (1773-1858) fut le premier à remarquer le mouvement aléatoire de matériaux inorganiques en utilisant uniquement un microscope à lentille simple [4], un mouvement qui a été nommé plus tard « le mouvement brownien ». Le mouvement brownien se réfère essentiellement au mouvement thermique qui est également typique des atomes et des molécules.

L'avantage des particules colloïdales est qu'elles sont plus grosses que les molécules. Par conséquent, leur mouvement est considérablement plus lent et peut être facilement visualisé avec, par exemple, un microscope optique. En raison de leur mouvement brownien caractéristique, les particules colloïdales sont souvent désignées comme des particules browniennes. Les analogies sont telles que, sous certaines conditions, des particules colloïdales peuvent avoir les mêmes comportements et interactions que les systèmes atomiques et moléculaires formant un cristal. Les colloïdes sont, cependant, avantageux car ils montrent souvent ces transitions de phase à des échelles de temps plus accessibles [5]. Un exemple naturel est la pierre précieuse d'opale. Elle se compose de réseaux réguliers de petites particules sphériques de silice qui diffractent la lumière incidente, générant les couleurs typiques de ces belles pierres. Des structures synthétiques similaires peuvent être préparées en laboratoire [6] et utilisées pour la fabrication de matériaux tels que des capteurs [7] et des dispositifs optiques tels que des cristaux photoniques [8].

En réalité, les ordres de grandeurs ci-dessus ne sont pas aussi clairement caractérisés. Malgré l'importance de ce paramètre, il n'est pas suffisant à lui seul pour comprendre et définir le comportement propre aux particules formant une suspension colloïdales. La spécificité de ces entités est représentée plus fidèlement en prenant en compte le rapport surface/volume [9]. Dans le cas d'une particule colloïdale, le résultat de ce calcul est grand, ainsi les forces associées au poids (force de gravitation) sont moins marquées que les interactions associées à la surface (force électrostatique et force de Van der Waals). Les forces de Van der Waals sont constamment attractives tandis que les forces électrostatiques sont attractives ou répulsives [10].

Les travaux présentés dans cette étude présentent des particules solides en suspension dans un liquide. Elles portent à leur surface des charges électriques (charge de surface σ_0) qui produisent un champ électrique. L'état des particules colloïdales est lié à l'interaction des forces de Van der Waals et/ou électrostatiques : elles peuvent s'agglomérer (sédimentation) ou rester en suspension (stabilisation). La stabilisation d'un système colloïdal est associée au potentiel zêta (ζ). Quand deux colloïdes possèdent un potentiel zêta de même signe, ils se

repoussent (répulsion électrostatique), la stabilisation est constatée ; dans le cas où ils ont un potentiel zêta de signe contraire, une attraction se produit, il y a alors une déstabilisation [11,12,13]. A proximité du pH où le potentiel zêta est égal à zéro, les forces électrostatiques sont absentes et les forces de Van der Waals perturbent donc la suspension colloïdale. Le potentiel zêta est lié à σ_0.

I.1 Charge de surface

La sphère de coordination des atomes présents à la surface d'un solide est incomplète car ils sont entourés de moins d'atomes que ceux situés à l'intérieur. Ils disposent donc d'une réactivité particulière. La surface des solides, dans les solvants aqueux, s'hydrate réduisant l'énergie de surface. Cette mise en suspension engendre des groupements fonctionnels à la surface [14-16] (fig.1.1.1).

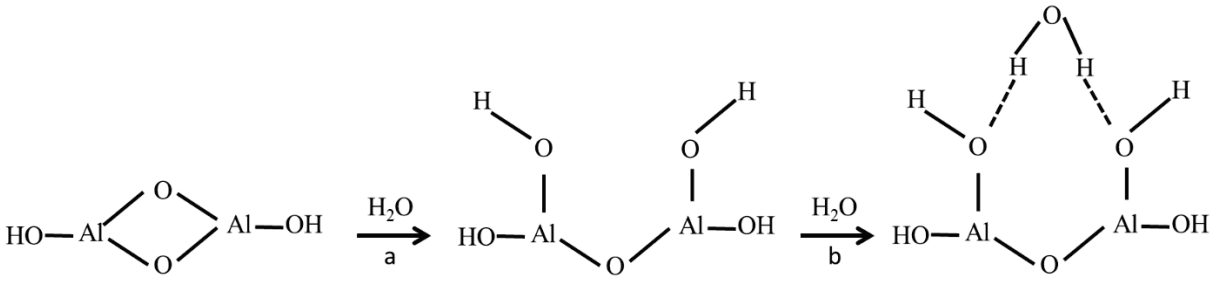


Figure 1.1.1. Mécanisme d'hydratation de la surface de la boehmite.

Cette hydratation est courante pour l'ensemble des oxydes. La phase a se rapporte à l'hydratation de la surface : formation de groupements fonctionnels de type hydroxyle (-OH). La phase b montre la physisorption de l'eau sur ces groupements. Ces hydroxyles peuvent se protoner ou alors se déprotoner, conduisant à une charge de surface. La charge de surface σ_0 provient du bilan des charges positives et négatives à la surface et elle résulte de la concentration en protons, par extension du pH. σ_0 est nulle au pH du «point de charge nulle (PCN)» [17]. A ce pH, la distribution des ions en solution dans l'environnement du solide est déstabilisée. Cette zone permanente mais instable à ce moment est appelée double couche.

I.2 Interface colloïde-solution

Des explications sur l'organisation des ions de la solution près d`une surface chargée sont rendues possibles par un certain nombre de théories. La moins complexe est celle définie par Helmholtz [15,16,18].

I.2.1 Modèle de Helmholtz

Helmholtz propose d'assimiler l'interface liquide-solide à un condensateur plan : la charge de surface est équilibrée par des ions de charge opposée, situés sur un plan à une distance d de la surface (Figure 1.2.1.1).

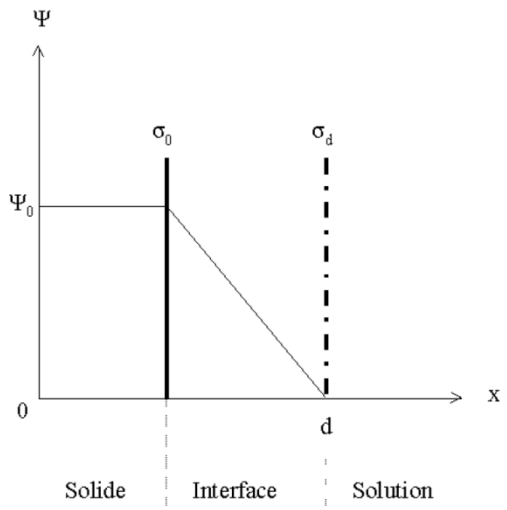


Figure 1.2.1.1. Représentation d'Helmholtz. Ψ_0 (V) représente le potentiel de surface, σ_0 ($C.m^{-2}$) la charge de surface et σ_d ($C.m^{-2}$) la charge sur le plan d [18].

Les côtés du condensateur plan sont alors assimilés à la surface du solide σ_0 et au plan d qui est constitué par les contre-ions σ_d. Pour suivre l'électroneutralité, l'équation 1.1 est établie :

$$\sigma_0+\sigma_d=0 \qquad \text{(Equation 1.1)}$$

L'équation de Poisson décrit le potentiel dans l'interface :

$$\nabla^2\Psi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \qquad \text{(Equation 1.2)}$$

où ∇^2 est un opérateur Laplacien, Ψ le potentiel, ρ la densité de charge volumique, ε_0 la permittivité du vide et ε_r la permittivité relative du milieu. ε_r est invariante dans le milieu. La densité de charge par unité de volume est donnée par:

$$\rho = \sum_i n_i z_i e \qquad \text{(Equation 1.3)}$$

où n_i est le nombre d'ions i, z_i la charge ionique de l'ion i et e la charge élémentaire. L'expression suivante est possible si et seulement si les côtés du condensateur plan sont infinis [18] :

$$\frac{\partial\Psi}{\partial y} = \frac{\partial\Psi}{\partial z} = 0 \qquad \text{(Equation 1.4)}$$

Ce qui simplifie l'équation de Poisson:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{-\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \qquad \text{(Equation 1.5)}$$

où x est la distance surface-plan d. L'espace est considéré comme exempt de charge, entre x = 0 et x = d, ce qui exige que la densité de charge soit nulle ($\rho = 0$). La variation de potentiel résultant de l'intégration de la relation (Equation 1.5), devient linéaire entre les deux côtés du condensateur. C la capacité ($F.m^{-2}$), provenant de l'équation de Poisson (Equation 1.5), est ainsi seulement dépendante de la distance d des ions par rapport à la surface:

$$C = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{d} \qquad \text{(Equation 1.6)}$$

Si d est fixée, C est constante. Cependant, il y a peu de chance que les ions restent immobiles sur un plan d et équilibrent l'intégralité de la charge de surface. Les travaux de Gouy [19] et Chapman [20] démontrent l'inconstance de la capacité de l'interface. Ces observations les ont amenés à modifier le modèle de Helmholtz en y ajoutant l'agitation thermique.

I.2.2 Modèle de Gouy et Chapman

La dispersion des ions qui équilibrent la charge de surface est due à l'agitation thermique. Ces ions, possédant une charge opposée à la charge de surface et nommés contre-ions, sont situés dans une couche appelée couche diffuse. Par opposition, les co-ions sont ceux possédant la même charge que la surface. La concentration en co-ions diminue aux abords de la surface et réciproquement pour les contre-ions. L'expression suivante est alors nécessaire pour respecter l'électroneutralité :

$$\sigma_0+\sigma_d=0 \qquad \text{(Equation 1.7)}$$

où σ_d est la charge de la couche diffuse.

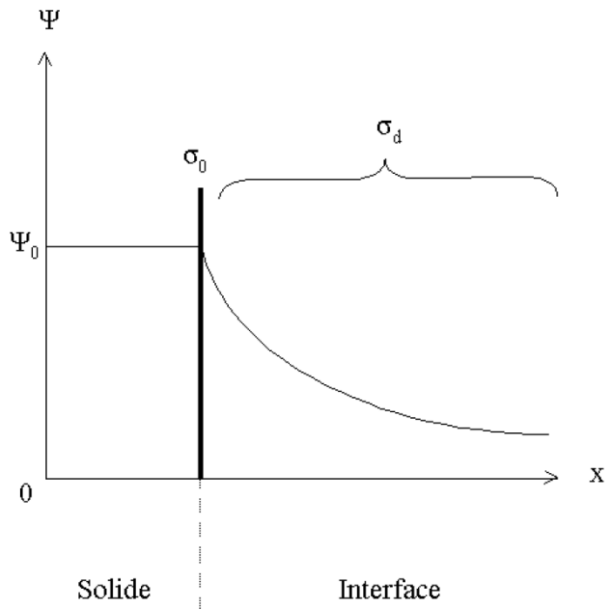


Figure 1.2.2.1 Représentation de Gouy et Chapman. Ψ_0 (V) le potentiel de surface, σ_0 ($C.m^{-2}$) la charge de surface du solide et σ_d ($C.m^{-2}$) la charge dans la couche diffuse [18].

Pour un ion i, le rapport entre le nombre d'ions n_i dans la couche par unité de volume et celui des ions n_i^0 en solution, est donné par la relation de Boltzmann. Menant à l'expression :

$$n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e\Psi}{kT}\right) \qquad \frac{n_i}{n_i^0} = \exp\left(\frac{-z_i e\Psi}{kT}\right) \qquad \text{(Equation 1.8)}$$

avec e la charge élémentaire, z_i la charge de l'ion i, Ψ le potentiel électrique, k la constante de Boltzmann et T la température.

La surface des solides est considérée comme plane, l'association de (Equation 1.3), (Equation 1.5) et (Equation 1.8) mène à l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r}\sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(\frac{z_i e\Psi}{kT}\right) \qquad \text{(Equation 1.9)}$$

Considérant que le cation et l'anion ont la même charge, l'équation (Equation 1.9) devient :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2n^0 ze}{\varepsilon_0\varepsilon_r}\sinh\left(\frac{ze\Psi}{kT}\right) \qquad \text{(Equation 1.10)}$$

La solution de l'intégration de cette équation entre un point appartenant à la solution (où Ψ = 0) et un point de la double couche, est :

$$\frac{d\Psi}{dx} = -\left[\frac{8n^0 kT}{\varepsilon_0\varepsilon_r}\right]^{1/2}\sinh\left(\frac{ze\Psi}{2kT}\right) \qquad \text{(Equation 1.11)}$$

La solution de l'intégration de (Equation 1.11) pour x allant de zéro à l'infini et pour Ψ allant de Ψ_0 à zéro est de la forme suivante :

$$\tanh\left(\frac{ze\Psi}{4kT}\right) = \tanh\left(\frac{ze\Psi_0}{4kT}\right)\exp(-\kappa x) \qquad \text{(Equation 1.12)}$$

avec κ le paramètre de Debye-Hückel défini ci-dessous.

A faible potentiel (<kT, soit 25 mV à 25°C), tanh(x) = x, la relation simplifiée donne une exponentielle:

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \qquad \text{(Equation 1.13)}$$

où κ représente le paramètre de Debye-Hückel.

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i n_i^0 z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT} \right)^{1/2} = \left(\frac{2000F^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT} \right)^{1/2} I^{1/2} \text{ (en m}^{-1}\text{)} \qquad \text{(Equation 1.14)}$$

avec F la constante de Faraday, I la force ionique du milieu et R la constante des gaz parfaits.

κ^{-1} est nommé longueur de Debye-Hückel et a la dimension d'une longueur. κ^{-1} est souvent associé à la longueur de la couche diffuse ; ce qui est faux car, en substance, κ^{-1} représente la distance à partir de laquelle le potentiel est inférieur à Ψ_0/e dans la couche diffuse. Le potentiel électrostatique a donc encore de l'influence sur les ions au-delà de κ^{-1}. Cependant, cette influence est quasi-nulle à partir d'une distance de 3 à 4 κ^{-1}.

Ce modèle permet de mieux comprendre les interactions électrostatiques à l'interface. Cependant, certaines failles restent présentes. Particulièrement lorsque le potentiel et/ou les concentrations en sel de fond sont élevés. La capacitance issue de la couche diffuse est alors infinie. En outre, cette théorie considère les ions comme infiniment petits et pouvant donc approcher et s'éloigner de la surface sans limitation.

I.2.3 Modèle de Stern

Les modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman sont fusionnés dans le modèle de Stern [21-23]. L'hypothèse de Stern est de proposer que les ions aient une dimension finie. Le plan β est alors introduit et nommé plan de Stern. Il restreint la mobilité des ions à ce plan.

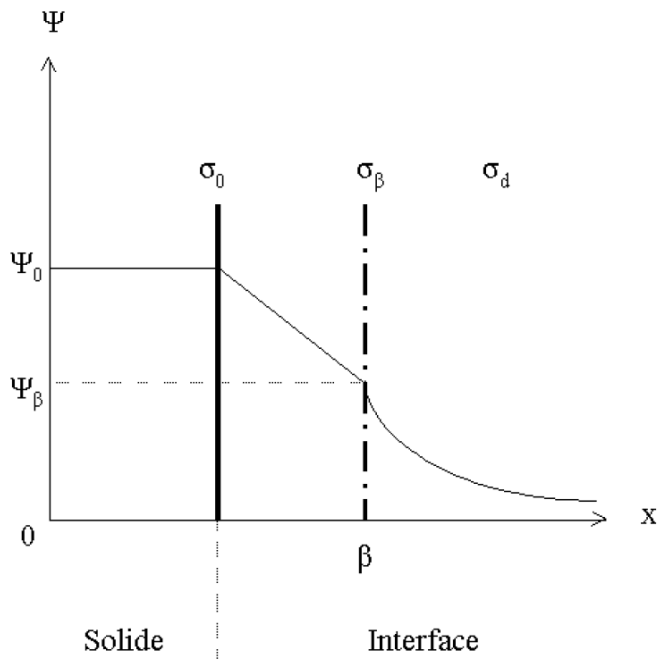


Figure 1.2.3.1. Représentation de Stern. Ψ_0 (V) est le potentiel de surface, σ_0 ($C.m^{-2}$) la charge de surface du solide et σ_d ($C.m^{-2}$) la charge dans la couche diffuse σ_β, ($C.m^{-2}$) la charge présente au plan β, Ψ_β (V) le potentiel au plan β [18].

Les contre-ions ont ici une importance capitale car ils seront placés sur le plan de Stern, ils neutralisent une partie de la charge de surface. La charge restant à neutraliser est compensée par les ions situés dans la couche diffuse. On obtient alors l'expression suivante :

$$\sigma_0+(\sigma_\beta+\sigma_d)=0 \qquad \text{(Equation 1.15)}$$

avec σ_β la charge au plan de Stern. En réalité, le plan de Stern reste un lieu de divergence car il implique que les ions présents soient d'une mobilité très faible, or le plan de Stern est aussi le commencement de la couche diffuse qui est assujettie à l'agitation thermique. Ainsi, l'immobilité et la stabilité des contre-ions sur le plan de Stern n'est pas crédible dans un modèle réel.

I.2.4 Modèle de la triple couche

Graham [23,24] essaie de trouver une solution en déplaçant le début de la couche diffuse par rapport au plan de Stern. L'adsorption spécifique des ions ayant une affinité particulière avec la surface se fera dans la couche délimitée par le Plan Interne de Helmholtz (PIH) (plan de Stern) et le Plan Externe de Helmholtz (PEH) indiquera le début de la couche diffuse (Figure 1.2.4.1).

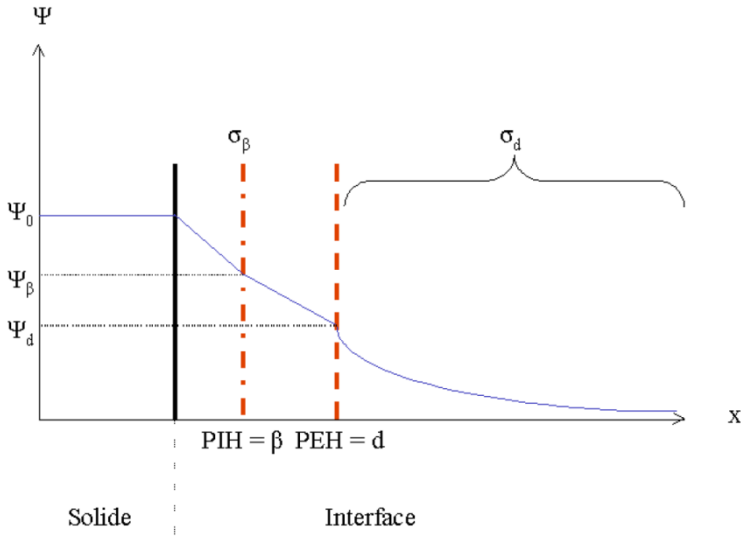


Figure 1.2.4.1 Représentation de Graham. PIH est le Plan Interne de Helmholtz, PEH Plan Externe de Helmholtz, Ψ_0 (V) le potentiel de surface, σ_0 (C.m^{-2}) la charge de surface du solide, σ_d (C.m^{-2}) la charge dans la couche diffuse, σ_β (C.m^{-2}) la charge présente au plan β, Ψ_β (V) le potentiel au plan β, Ψ_d (V) le potentiel au plan d et σ_d (C.m^{-2}) la charge dans la couche diffuse [18].

L'espace entre le plan externe de Helmholtz et la surface est au maximum de quelques nanomètres et équivalent à quelques couches de solvant. Ainsi, les ions peu hydratés ont la possibilité de passer plus facilement au travers de l'interface et de se placer au PIH. Les ions très hydratés se situeront au PEH. En règle générale, les cations, plus fortement hydratés, se placent au niveau du PEH alors que les anions sont placés au PIH car ils sont peu hydratés.

I.3 Théorie DLVO

Derjaguin et Landau qui proposent une théorie sur les interactions entre particules en 1941 et Verwey et Overbeek sont arrivés indépendamment aux mêmes conclusions en 1948 [25-29]. Cette théorie est appelée la théorie DLVO du nom de leur auteurs. Dans cette théorie, la coagulation, la sédimentation et la dispersion des particules sont expliquées par l'interaction entre deux forces: la force de Van der Waals attractive V_A et la force double couche électrostatique répulsive V_R. Ces forces sont parfois appelées forces DLVO. Van der Waals favorise l'agglomération alors que la force double couche stabilise la suspension et favorise la dispersion. Le potentiel d'interaction (V_{DLVO}) issu de ce modèle est un potentiel de paires qui résulte de l'addition de deux potentiels : $V_{DLVO} = V_R + V_A$

I.3.1. Le potentiel de van der Waals

Lorsque deux particules se rapprochent suffisamment, des forces attractives apparaissent. En suspension où les particules réalisent de multiples rencontres entre elles, ces forces sont omniprésentes. Ces forces attractives d'origine coulombiennes proviennent du moment dipolaire engendré par les déformations du nuage électronique menant à des fluctuations quantiques de densité électronique. Ces forces sont les forces de Van der Waals [30-31].

Le comportement de cette force est décrite, dans le cas de deux sphères de rayon a et dont les centres sont séparés par une distance D, par l'expression :

$$V_A = -\frac{A}{6}\left[\frac{2a^2}{D^2-4a^2}+\frac{2a^2}{D^2}+\ln\left(\frac{D^2-4a^2}{D^2}\right)\right] \qquad \text{(Equation 1.16)}$$

avec A est la constante de Hamaker, ce paramètre dépendant de la nature des particules et du liquide.

I.3.2. Le potentiel électrostatique

Précédemment, nous avons vu que, dans l'eau, la plupart des surfaces porte une charge électrique. Si deux de ces surfaces se rapprochent les unes des autres, les doubles couches électriques se chevauchent et une force électrostatique entre les doubles couches apparaît. Cette force d'interaction des doubles couches électrostatiques est importante dans de nombreux phénomènes naturels et les applications techniques telles que la stabilisation des suspensions par exemple [32].

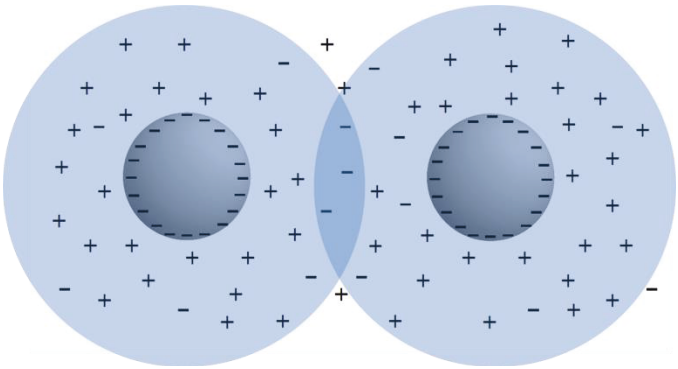


Figure 1.3.2.1 : Répulsion électrostatique entre deux particules chargées

L'interaction entre deux surfaces chargées dans un liquide dépend de la charge de surface. Ici, on ne considère que le cas linéaire de deux particules représentées en deux dimensions spatiales et on suppose que les potentiels de surface sont faibles. Si nous devions utiliser la théorie de Poisson-Boltzmann non linéaire, les calculs deviendraient beaucoup plus complexes. En outre, seuls des sels monovalents sont considérés. Une extension à d'autres sels peut facilement être faite. Cette approximation permet d'obtenir une expression simplifiée :

$$V_R = 2\pi\varepsilon_0 a \psi_d^2 \exp[-\kappa(D-2a)] \qquad \text{Equation 1.17}$$

Termes définis ci-dessus.

I.3.3 Le potentiel D.L.V.O.

La figure 1.3.3.1 représente l'énergie d'interaction entre deux particules sphériques identiques calculées avec la théorie DLVO. En général, il peut être décrit par une attraction très faible à grandes distances (minimum d'énergie secondaire B), une répulsion électrostatique à des distances intermédiaires C, et une forte attraction sur de courtes distances D (minimum d'énergie primaire). Un quatrième régime à très longue distance A décrit une attraction nulle.

Pour les petites distances, la théorie DLVO prédit que l'attraction de van der Waals domine toujours. La force de van der Waals étant constante dans le temps, le temps de la sédimentation des particules à ce régime dépend seulement de paramètres thermodynamiques.

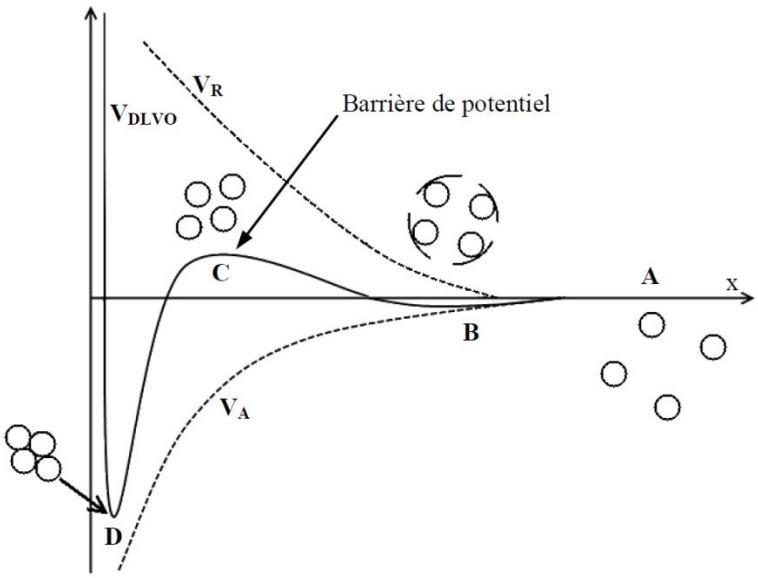


Figure 1.3.3.1 : Evolution du potentiel D.L.V.O. en fonction de la distance entre les particules (x) [33]

L'interaction à de grandes distances montre une faible force d'attraction. Ce minimum d'énergie secondaire peut conduire à une faible coagulation réversible sans conduire à un contact direct moléculaire entre les particules. Pour de nombreux systèmes, cet effet est souvent observé.

Selon la concentration en sel, ces trois régimes sont plus ou moins prononcés et même parfois totalement absents. A une concentration faible et moyenne en sel, la barrière répulsive électrostatique empêche les particules de s'agréger. Avec l'augmentation de la concentration en sel, la barrière d'énergie de répulsion diminue. A faible concentration en sel, la barrière d'énergie est si élevée que les particules dans une dispersion n'ont pratiquement aucune chance d'obtenir suffisamment d'énergie thermique pour la surmonter. À forte concentration en sel, cette barrière d'énergie est considérablement réduite et l'attraction de van der Waals domine ; cela conduit à la floculation. En outre, le potentiel de surface diminue aussi avec l'augmentation de la concentration en sel.

I.4 Stabilisation par utilisation des polymères : effet stérique

De nombreuses dispersions sont stabilisées par l'utilisation de polymères. Dans l'Egypte antique, pour maintenir les particules de suie dispersées dans l'eau, de la gomme arabique ou du blanc d'œuf étaient introduits dans le milieu. Ainsi, l'encre fut inventée. La raison de cet effet de stabilisation vient de la force de répulsion provoquée par l'interaction des polymères adsorbés. L'interaction sous-jacente est souvent appelée l'effet stérique. Pour la compréhension des interactions stériques, il est nécessaire de connaître certains principes fondamentaux de la physique des polymères. Il est possible de considérer la nature moléculaire du polymère selon plusieurs caractéristiques telles que les effets de longueurs de liaison, de l'angle de liaison, de l'énergie de rotation, etc. Mais nous pouvons utiliser des modèles plus simples pour décrire le polymère [35]. Dans la suite de cette étude, nous serons surtout intéressés par des polymères linéaires. La stabilisation stérique des dispersions est très importante dans de nombreuses applications industrielles. Des mesures quantitatives directes ont été faites avec un microscope à force atomique [36-38].

La force entre deux surfaces qui sont entourées de polymères est principalement déterminée par deux facteurs. Le premier est l'affinité du solvant avec le polymère (organique-inorganique). Le deuxième facteur est la façon dont le polymère est lié à la surface et sa quantité dans le milieu. Si le polymère est seulement adsorbé, chaque molécule de polymère peut avoir plusieurs sites d'adsorption et peut même former des boucles. Le temps d'adsorption joue aussi un rôle crucial, ce processus peut prendre des heures, même pour les polymères liquides.

Lorsque le polymère est chimiquement lié, on parle de greffage. Dans ce cas le nombre de molécules peut être beaucoup plus élevé. Chaque chaîne de polymères a la même longueur et l'effet stérique dépend énormément de celle-ci [39]. Chaque molécule de polymères est attachée à la surface en un point par des liaisons chimiques (greffage) ou par synthèse du polymère directement sur la surface (croissance). Il n'y a pas de théorie décrivant les effets stériques, ces phénomènes sont souvent difficiles à visualiser à cause des mouvements aléatoires des chaînes de polymères. Différents composants contribuent à la force, et en fonction de la situation, dominent la force totale. L'interaction la plus importante est la répulsion d'origine entropique. Elle est causée par la configuration de la chaîne de polymère favorisant la réduction de l'entropie, qui se traduit par une compression des chaînes de polymère. A l'approche d'une autre surface possédant des chaînes de polymères (ou pas), le mouvement thermique des chaînes de polymères est modifié pendant quelques instants. Cependant, les chaînes tendent toujours à retrouver leur position d'entropie minimum. Cette suite de mouvements conduit à l'augmentation ponctuelle de la concentration en monomères et à une augmentation de la pression osmotique et donc à la répulsion. On pourrait comparer les particules greffées à des sphères ayant à leur surface des ressorts qui se contracteraient à l'approche d'une autre sphère et se relâcheraient quand elles seraient trop proches, se repoussant ainsi les unes des autres. Le greffage reste une solution de stabilisation plus performante que l'adsorption. Néanmoins, elle dénature la chimie de surface du matériau.

I.6 Comportement de la boehmite en milieu aqueux

Cette présentation succincte de la théorie de la mise en suspension d'une poudre d'oxyde en milieu aqueux va être illustrée au travers d'une étude de cas menée sur la matière première de ces travaux de thèse : la Boehmite.

Les principales caractéristiques de la poudre seront présentées ainsi que son comportement électrocinétique et rhéologique en milieu aqueux.

I.6.1 Présentation de la poudre de boehmite

La boehmite est un minéral présentant une forme de type oxyhydroxyde d'aluminium dont la formule chimique est AlO(OH). Il est une composante majeure de la bauxite qui est le principal minéral pour obtenir l'aluminium au cours du procédé de Bayer [42]. En outre, il est un précurseur important dans l'industrie puisque le traitement thermique de boehmite conduit à de nombreuses alumines de transition telles que γ-Al_2O_3, η-Al_2O_3, θ-Al_2O_3 or δ-Al_2O_3 [43].

La structure de boehmite est constituée d'octaèdres AlO_6 formant des molécules doubles. Les doubles chaînes sont reliées par des liaisons hydrogène qui forment une des couches parallèles (fig. 1.6.1.1) [44].

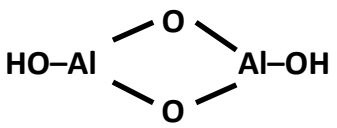


Figure 1.6.1.1. Double molécule de boehmite

Deux formes de boehmite coexistent, une boehmite bien cristallisée et une pseudo-boehmite. Des différences sont observées dans la morphologie, la surface spécifique et la porosité. Les études cristallographiques récentes ont démontré que cette distinction provient seulement de la différence de taille. La pseudo-boehmite est tout simplement un nano-cristallisé [45].

La bœhmite est très présente dans les bauxites de karst associée avec un autre hydroxyde, le diaspore : α-AlO(OH). Elle est la molécule principale du groupe de minéraux isostructuraux : le groupe de la boehmite. Elle est connue dans les bauxites latéritiques, où il semble qu'elle soit un minéral secondaire. Dans la bœhmite ferrifère, le fer pourrait se substituer à l'aluminium dans le rapport 1/1 [46-50].

Groupe cristallographique de la boehmite :

- boehmite AlO(OH) Amam 2/m 2/m 2/m
- lépidocrocite FeO(OH) Amam 2/m 2/m 2/m

- guyanaite CrO(OH) Pnnm 2/m 2/m 2/m

La poudre de boehmite est donc constituée de particules dont les atomes sont organisés dans un réseau cristallin orthorhombique. Ce système dont la maille élémentaire est un prisme droit à base rectangle est un prisme orthorhombique. Les trois axes sont de longueurs différentes mais les trois angles sont égaux à 90 degrés. L'élément caractéristique du système est un axe de symétrie d'ordre 2 : A2.

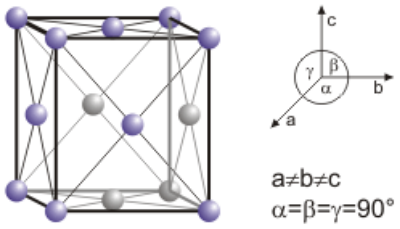


Figure 1.6.1.2 : Maille orthorhombique de la boehmite

La boehmite a été pour la première fois décrite par J. de Lapparent en 1927 après avoir été découverte dans la bauxite du Mas Rouge aux Baux de Provence. En 1930, un chimiste allemand d'origine bohème, Johann Böhm, lui donne son nom après l'avoir étudiée en DRX [51].

La boehmite obtenue par la méthode Yoldas a été utilisée dans cette étude (fig. 1.6.1.3) [52]. Typiquement, 1 mol.L^{-1} de boehmite stable est obtenue par dissolution de 260 ml d'aluminium tri-sec butoxyde (ASB) dans 1 litre d'eau à 70-90°C.

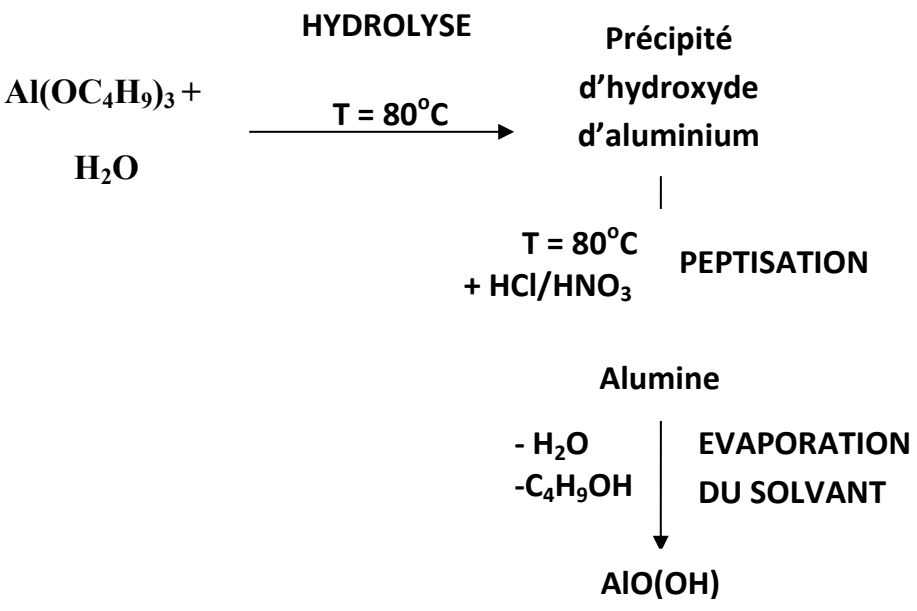


Figure 1.6.1.3. Méthode Yoldas

La boehmite forme initialement une suspension non dispersée. Par conséquent, un procédé de traitement avec HCl par peptisation est effectué. L'acide nitrique peut être aussi utilisé [53]. L'acide doit satisfaire à deux exigences. Il doit avoir un anion non complexé avec de l'aluminium pour produire l'effet de charge requis à faibles concentrations ; au moins 0,03 mole d'acide par mole d'hydroxyde est nécessaire [54].

L'effet de dispersion est obtenu par deux facteurs. Le premier est l'adsorption des protons H^+ de l'acide à la surface. En outre, au pH naturel de 3, le traitement de peptisation avec de l'acide conduit à une dissolution partielle des particules de boehmite. En conséquence, de grandes quantités de cations polymériques Al_{13} sont adsorbées à la surface des particules offrant une force de répulsion plus élevée [55]. Les deux effets changent la charge de surface des particules et créent des forces de répulsion qui sont responsables des phénomènes de dispersion. Après séchage et désagglomération, la poudre est prête pour une utilisation commerciale. Elle est dispersable dans l'eau à température ambiante.

Disperal 20 est le nom commercial de cette poudre de boehmite fournie par SASOL Germany GmbH. La composition chimique donnée par le fournisseur est la suivante (tab.1.6.1.1.) [56]:

DISPERAL 20			
	AlO(OH)	[% masse]	77
Impuretés	Na_2O	[% masse]	0,002
	C	[% masse]	0,25
	SiO_2	[% masse]	0,01-0,015
	Fe_2O_3	[% masse]	0,005-0,015
	TiO_2	[% masse]	0,01-0,15

Tableau 1.6.1.1. Disperal 20 composition chimique selon SASOL

Cette poudre de boehmite, qui est de taille nanométrique dans sa phase dispersée, présente

une combinaison unique de pureté, d'uniformité et de dispersion ce qui en fait un excellent matériau pour des applications colloïdales. Traditionnellement, cette gamme de boehmites Disperal est utilisée dans des applications telles que la synthèse sol-gel céramique, la catalyse en tant que liant, les matériaux réfractaires, le contrôle de la rhéologie et dénaturation de la peinture. D'autres utilisations, plus récemment mises au point pour ces poudres de boehmite, comprennent le revêtement de surface ainsi que des additifs polymères.

Les mesures BET (Annexe 2) sont effectuées sous azote après un dégazage de la poudre à 50°C pendant 24h. La surface spécifique mesurée est de l'ordre de 140 m^2/g, confirmant la valeur donnée par le fournisseur. Une autre mesure, effectuée avec une température de dégazage de 200°C, donne une surface spécifique de $110m^2/g$. La différence entre les deux résultats précédents est expliquée par le fait que la poudre de boehmite subit un changement physique à 200°C (conversion de la boehmite en alumine γ) diminuant ainsi la surface spécifique. Sa masse volumique, égale à 2,9 ± 0,1 $g.cm^{-3}$, mesurée à l'aide du pycnomètre à hélium AccuPyc 1300, est proche de la valeur théorique de la boehmite qui est de 3,07 $g.cm^{-3}$. La figure 1.6.1.4, obtenue par microscopie électronique à transmission, montre la forme en plaquette des cristallites élémentaires dont la taille moyenne est d'environ 20 nm.

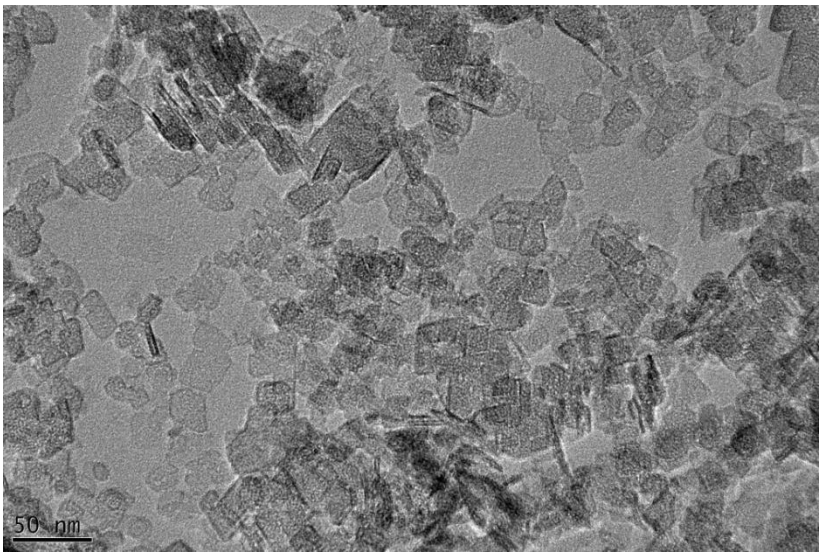
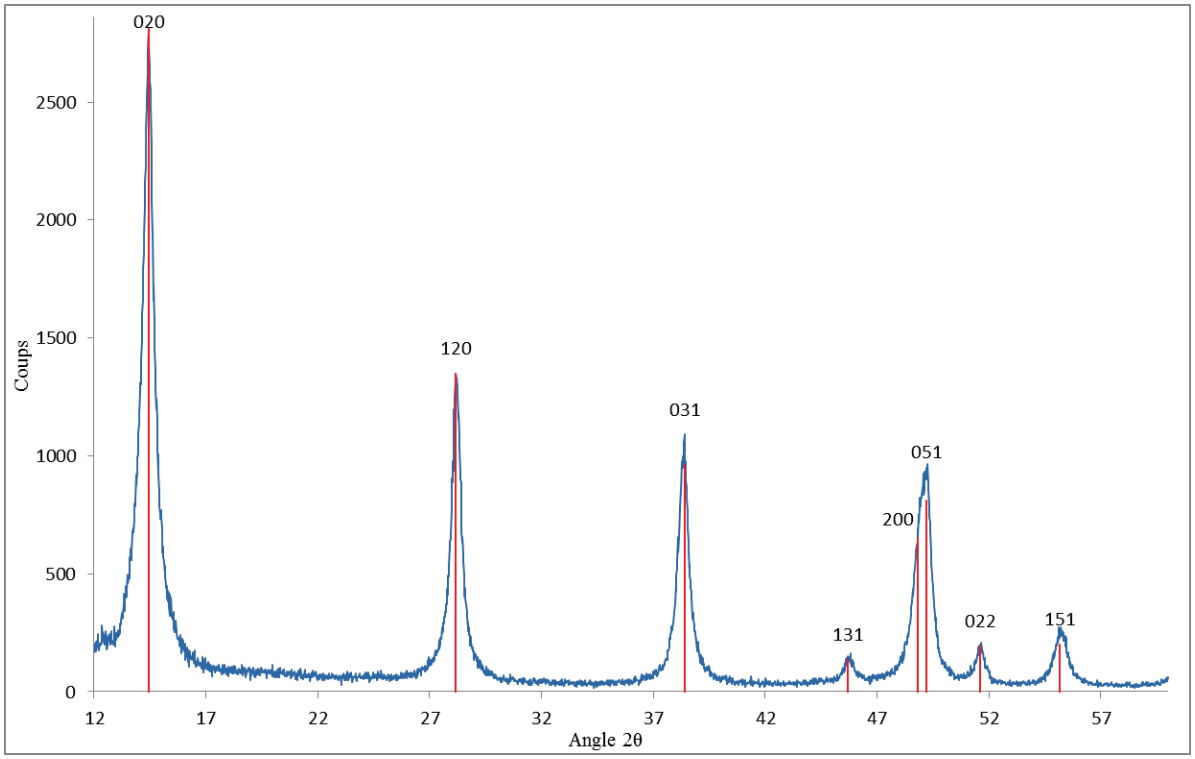


Figure 1.6.1.4 : Micrographie MET de la poudre de boehmite.

Une population d'agrégats de taille proche de 150 nm est observée par granulométrie laser (Nanosizer Malvern).

Le diagramme de diffraction des rayons X (figure 1.6.1.5) correspond à celui de l'hydroxyde d'aluminium.



04-010-5683 (I) - Bohmite - AlO(OH) - Y: 27.91 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 2.87350 - b 12.23440 - c 3.70070 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000

Figure 1.6.1.5. Diffractogramme de la poudre de boehmite ($K_{\alpha}Cu$=0.154 nm)

La méthode de Williamson et Hall est utilisée pour déterminer la taille de cristallite de la boehmite. Cette méthode convient aux profils de raies lorentziens. L'élargissement des profils de raies dû au matériau est calculé de la façon suivante :

$$\beta_{vrai}^{*} = 1/\varepsilon + \eta d^{*} \qquad \text{Equation 1.18}$$

avec $\beta^{*} = \beta\cos\theta / \lambda$
$d^{*} = 2\sin\theta / \lambda$
$\beta_{vrai} = \beta_{exp} - \beta_{inst}$
et β : largeur intégrale
ε : paramètre lié à la taille
η : paramètre lié aux contraintes

La taille de cristallite est alors déduite en traçant un diagramme de Williamson et Hall et en calculant l'ordonnée à l'origine. La taille de cristallite est de 4/3 ε.

β_{exp}	β_{inst}	β_{vrai}	d^*	β_{vrai}^*
0,094	0,004	0,089	0,486	0,087
0,103	0,005	0,098	0,656	0,093
0,104	0,005	0,099	0,776	0,091
0,130	0,006	0,124	0,826	0,113
0,129	0,006	0,123	0,926	0,109
0,124	0,006	0,118	1,006	0,102
0,095	0,005	0,091	1,060	0,077
0,133	0,006	0,127	1,101	0,106
0,133	0,006	0,127	1,113	0,106
0,135	0,006	0,128	1,175	0,104
0,098	0,005	0,093	1,259	0,073
0,124	0,006	0,119	1,307	0,090
0,164	0,008	0,156	1,326	0,117
0,110	0,005	0,104	1,381	0,076
0,183	0,009	0,174	1,474	0,118
0,178	0,008	0,170	1,499	0,113
0,141	0,007	0,135	1,512	0,088

Tableau 1.6.1.2. Calcul de la taille de cristallite

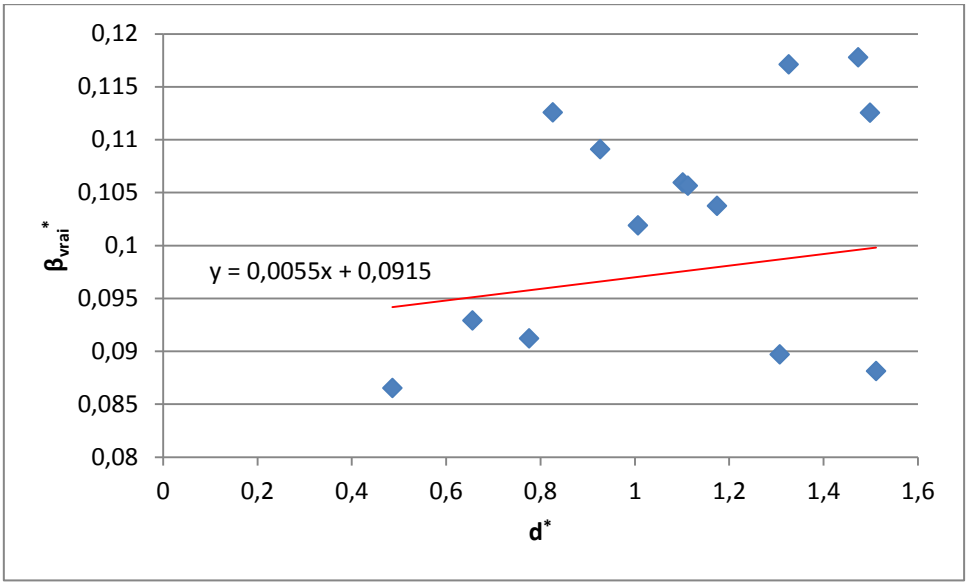


Figure 1.6.1.6. Diagramme de Willamson et Hall

Le paramètre lié à la taille ε est donc : 1/0.0915 =10.92. La taille des cristallites est de 4/3 de ε soit 14,5 ± 1 nm.

I.6.2. Propriétés électrocinétiques

Pour l'élaboration des céramiques, qui nécessite l'utilisation de taux de matière sèche élevés, les résultats donnés par la méthode d'acoustophorèse sont plus précis qu'une méthode d'analyses optiques. En effet plus une suspension est concentré et plus elle est opaque. Cette opacité est très mal gérer par les appareils de mesures basées sur des méthodes d'analyses optiques. Pour des suspensions concentrées à plus de 0.5%, les mesures utilisant ces appareils sont souvent faussés. Pour cette raison, les mesures suivantes sont effectuées à l'aide d'un Acoustosizer (Annexe Acoustophoromètre)

Pour réaliser les mesures, l'acide nitrique HNO_3 et la soude NaOH à 1 $mol.L^{-1}$ ont été utilisés pour faire varier le pH et la force ionique est fixée avec du nitrate de sodium à 10^{-2} $mol.L^{-1}$. Une suspension aqueuse de boehmite de teneur égale à 3% en volume présente un pH naturel acide de 3,5 et une faible conductivité ionique de l'ordre de 150 $\mu S.cm^{-1}$.

La figure 1.6.2.1 présente la variation de potentiel zêta en fonction du pH ; le point isoélectrique IEP est mesuré vers un pH de 8.7.

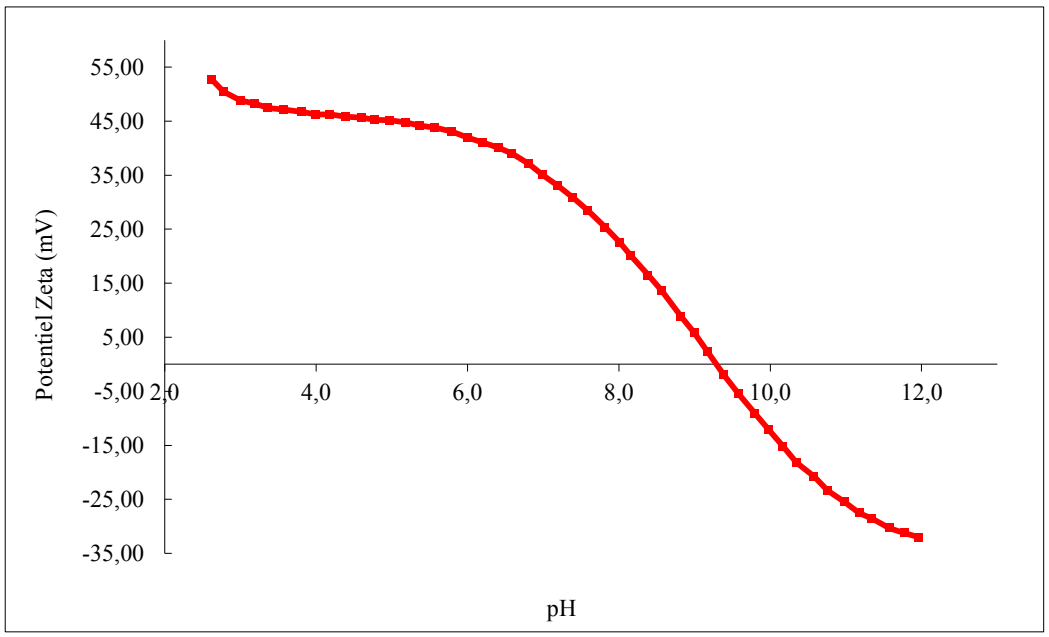


Figure 1.6.2.1 : Potentiel zêta en fonction du pH d'une suspension de boehmite à 3% vol.

D'autre part, une étude faite par Kosmulski [57] regroupant les différentes valeurs de point isoélectrique pour différents matériaux, montre que l'IEP de la boehmite se trouve, en général, dans l'intervalle de pH (8-9,5).

La valeur du potentiel zêta mesurée indique l'intensité des forces répulsives qui opère entre les grains et permet la stabilité à long terme du produit. Un potentiel zêta supérieur à 20 mV doit conduire à la dispersion de la suspension. La poudre commerciale présente un potentiel zêta de 52 mV à pH naturel (2.6). En ajoutant de la base NaOH, le potentiel diminue progressivement pour atteindre une valeur négative de -20 mV à pH 10 en passant par un point isoéléctrique à pH 8,7.

En milieu acide, les groupements (OH) sur la surface des particules se protonent en adsorbant des protons H^+ de la solution selon la réaction suivante :

$$AlO(OH) + H^+ \rightarrow AlO(OH_2)^+$$

A l'issue de cette protonation, les particules colloïdales acquièrent une charge superficielle positive, ce qui explique les potentiels zêta positifs mesurés au pH naturel. De plus, si le milieu est acidifié, les particules peuvent davantage se dissoudre en générant des ions Al^{3+} selon la réaction : $H_2O + AlO(OH) \rightarrow Al^{3+} + 3(OH)^-$

Il y a ainsi possibilité d'augmenter la charge positive à la surface des grains. Les particules de boehmite se dissolvent totalement si le pH du sol est inférieur à 2,7.

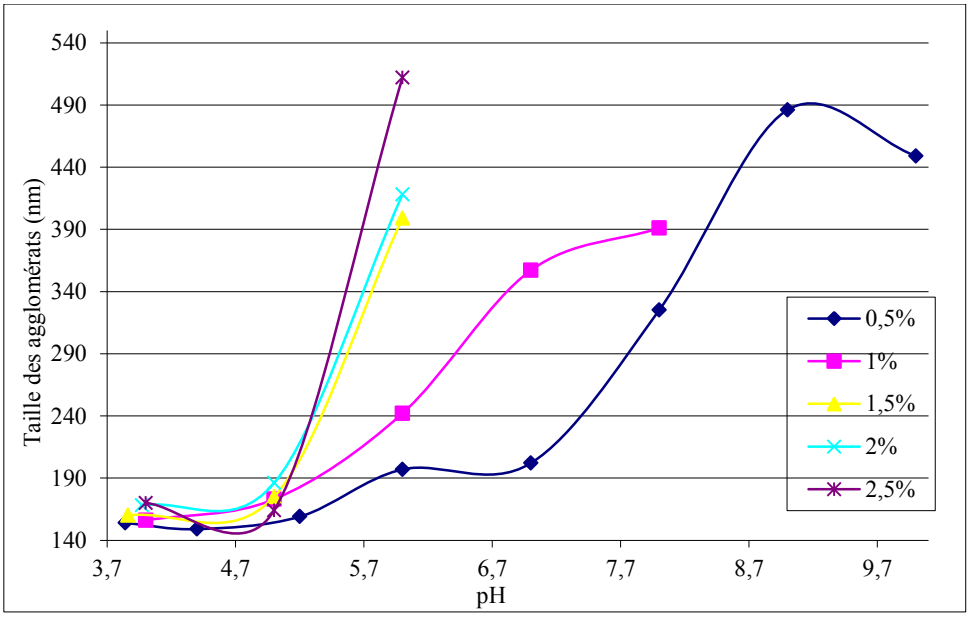


Figure 1.6.2.2 : Evolution de la taille en fonction du pH selon différentes concentrations de boehmite.

La figure 1.6.2.2 montre l'évolution en fonction du pH de la taille (Annexe granulométrie) des agglomérats d'une suspension de boehmite selon différentes concentrations.

Pour des faibles concentrations (<1%), lorsque le pH est compris entre 3,5 et 6, la suspension se trouve dans un état dispersé et présente un diamètre des grains allant de 150 nm à 190 nm. Au-delà de pH 6, les tailles moyennes des agglomérats peuvent quadrupler. Plus le système est aggloméré, plus il sédimente rapidement. Dans ces conditions, les particules n'ont pas la possibilité de s'arranger correctement pour former un empilement compact, les hauteurs de sédiments obtenues sont alors élevées. A l'inverse, lorsque la densité de charges électriques augmente, la sédimentation devient plus lente et le sédiment plus compact. A pH 3, la population de particules de taille égale à 140 nm sédimente très lentement ; même après plusieurs mois, aucune sédimentation n'est observée. La comparaison avec l'étude du comportement électrocinétique montre que le système est désaggloméré lorsque le potentiel zêta est supérieur à 30mV en valeur absolue.

Pour des concentrations élevées (> 1,5%), les courbes de tailles s'interrompent brutalement à pH 6 en raison d'une gélification de la suspension rendant impossible les mesures.

I.6.3. Propriétés rhéologiques

Les suspensions ont été caractérisées à partir de tests de fluage lesquels permettent d'observer la réponse d'un fluide sous l'action d'une contrainte imposée et constante. L'un des avantages de cette méthode est de pouvoir évaluer le temps de mise en équilibre du système et ainsi de vérifier que chaque mesure correspond à un état stationnaire. La géométrie utilisée est de type cône-plan. Le cône présente un diamètre de 60 mm et un angle de 2 degrés. Pour cette géométrie, une mesure de fluage consiste à imposer un couple de torsion connu et à mesurer la vitesse de rotation du cône correspondante. Le couple et la vitesse de rotation peuvent alors être reliés à la contrainte appliquée et au taux de cisaillement du fluide par les relations suivantes :

$$\sigma = \frac{3}{2\pi R^3}\Gamma \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} = \frac{\dot{\theta}}{\phi}$$

où σ (Pa) et γ (s^{-1}) représentent respectivement la contrainte appliquée et le taux de cisaillement du fluide, Γ (µN.m) et θ (Rad.s^{-1}) le couple imposé et la vitesse de rotation du cône. R (mm) et ϕ (degrés) correspondent au rayon et à l'angle du cône.

Le rhéomètre (TA Instrument ARG2) et le protocole de mesure sont détaillés dans l'annexe Rhéologie.

1.6.3.1. Etude des propriétés en fonction du pH

Les suspensions de boehmite de faible concentration ont un comportement newtonien en-deçà de pH 4 (figure 1.6.3.1.1). L'augmentation de la viscosité correspond aux observations précédentes lors des études de tailles et des études électrocinétiques, elle correspond à la formation de gel dans la suspension. Au-delà de pH 6, les mesures deviennent aberrantes.

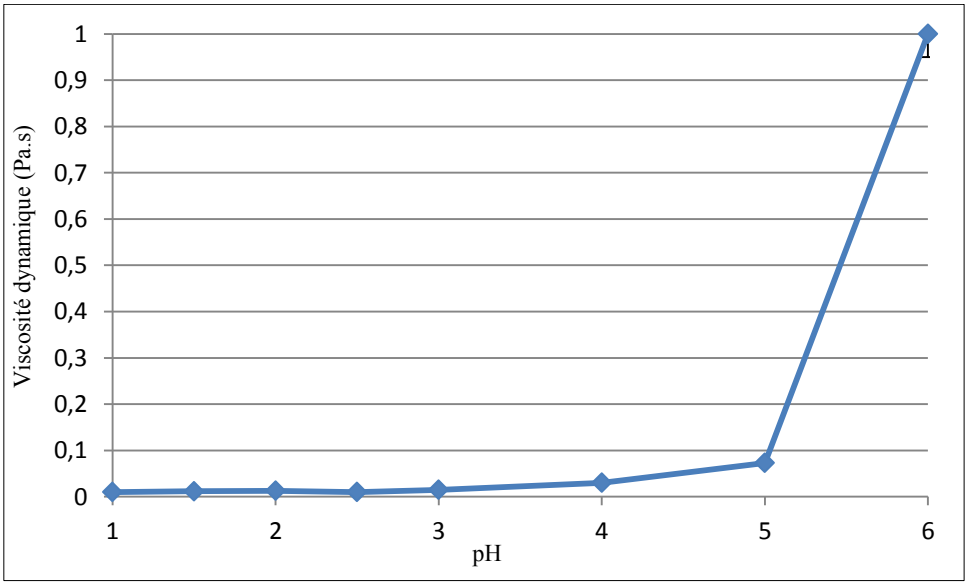


Fig.1.6.3.1.1 Viscosité d'une suspension concentrée à 1%vol en fonction du pH.

1.6.3.2. Etude des propriétés en fonction de la concentration et détermination de la concentration maximale

La quantité maximale de poudre pouvant être incorporée en milieu aqueux sans aucun ajout de dispersant ou modification de surface est de 18 % vol. Pour cette concentration, il y a formation d'un gel de boehmite en quelques minutes (figure 1.6.3.2.1).

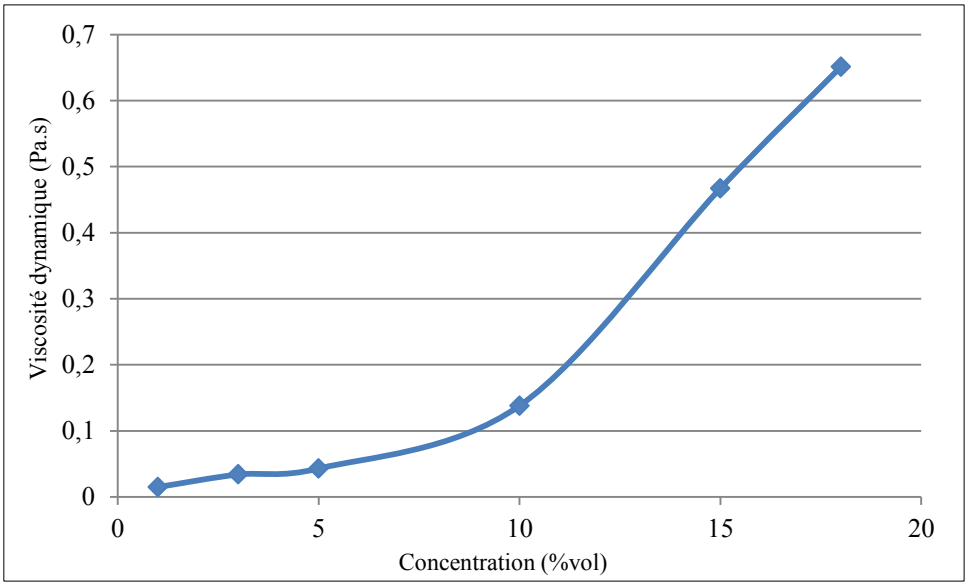


Fig.1.6.3.2.1 Viscosité en fonction de la concentration à pH 3.

1.6.3.3. Etude des propriétés en fonction du temps

Dans un procédé de mise en forme et dans les processus de modification de surface, l'objectif est de pouvoir manipuler la suspension avant qu'elle ne commence à se structurer. Les propriétés rhéologiques de suspensions contenant 5 %vol, 10 %vol et 15 %vol de boehmite ont été étudiées en fonction du temps (Figure 1.3.3.3.1). La viscosité augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur seuil au-delà de laquelle la suspension ne coule plus. Il y a alors formation d'un gel.

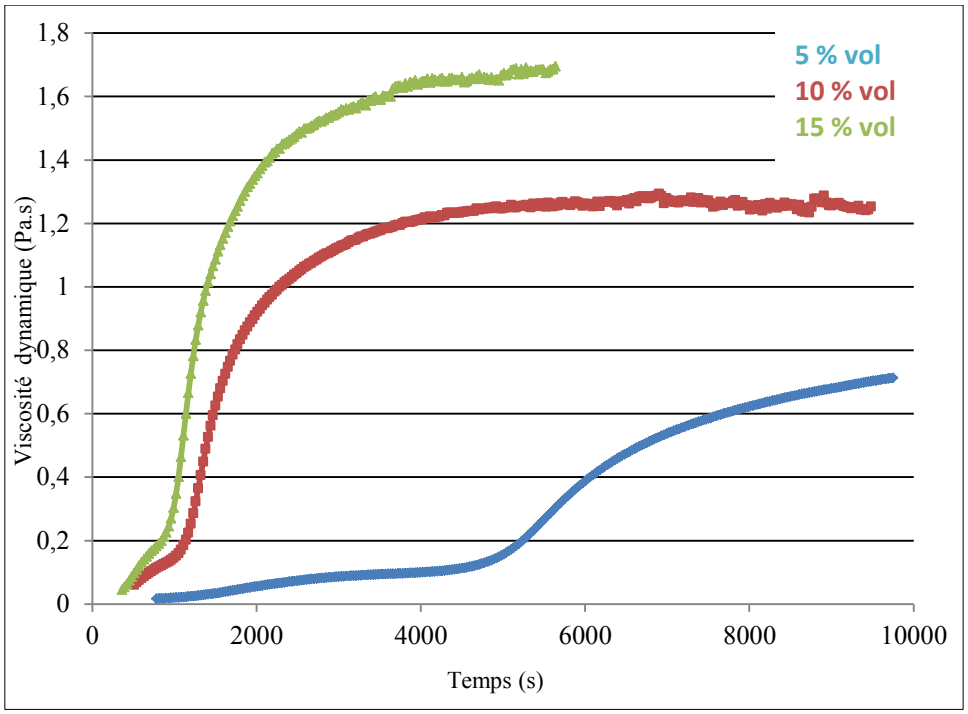


Fig.1.6.3.3.1 Viscosité en fonction du temps à pH 3.

La formation du gel, pour les faibles concentrations, n'est visible qu'après plusieurs heures. Cependant entre 10% et 15%, un réseau tridimensionnel commence à être visible après seulement une vingtaine de minutes. Pour ces concentrations, l'écoulement devient très difficile après 40 minutes et, au-delà de 15 %, après 25 minutes.

1.6.3.4. Formation du gel

Pour former un gel de boehmite, trois opérations peuvent être effectuées :

- Augmenter le pH d'une suspension faiblement concentrée (>1%).
- Augmenter la concentration d'une suspension (>18%).
- Laisser la suspension d'une concentration > 5 % au repos pendant une longue durée. Plus la concentration des suspensions est élevée, plus les particules entrent en contact les unes avec les autres diminuant ainsi les temps de gélification.

I.7 Essais de dispersion

Différents tests ont été entrepris pour favoriser la dispersion et augmenter la teneur maximale en solide en vue de mettre en forme la nanopoudre par des techniques classiques.

I.7.1 Ajout de nano-filaments d'Alumine

Des nano-filaments sont utilisés comme additifs, ces filaments peuvent être considérés comme des polymères inorganiques (Fig.1.7.1.1). La suspension est fournie par la société Nissan Chemical [70].

Figure 1.7.1.1 Cliché MEB des nanofilaments d'Alumine[70]

Les filaments sont ajoutés progressivement et dispersés par l'effet d'ultra-sons dans la suspension de boehmite de concentrations variables. Le potentiel zêta à pH 3 est alors mesuré et présenté sur la figure 1.7.1.2. Le potentiel zêta diminue faiblement jusqu'à atteindre un palier à 2% massique de filaments par rapport à la boehmite. Bien que la diminution ne soit observée qu'avec de faibles quantités de nanofilaments, les potentiels zêtas ne sont pas réellement influencés par ceux-ci.

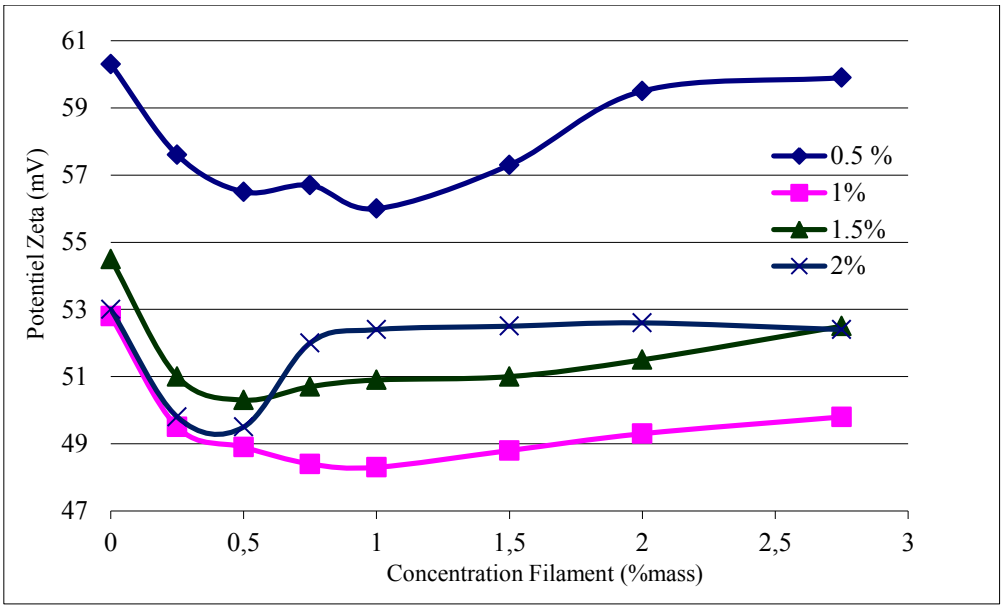


Figure 1.7.1.2 Potentiels zêtas de suspension de boehmite à différentes concentrations en fonction de l'ajout de filaments à pH 3.

Malgré une très faible influence sur le potentiel zêta, l'impact sur la taille des agglomérats à pH 3 est évidente (Figure 1.7.1.3). Selon la concentration, on observe une perte de 30 à 50 nm. Ce qui permet d'affirmer que les nanofilaments jouent bien leur rôle d'encombrants stériques.

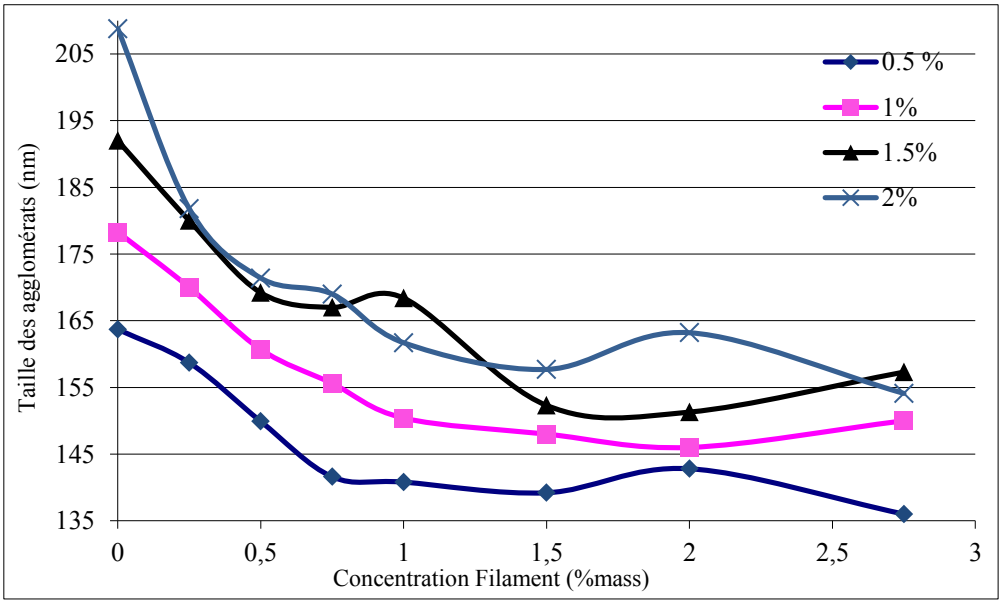


Figure 1.7.1.3 Tailles des agglomérats de suspension de boehmite à différentes concentrations en fonction de la concentration en filaments à pH 3.

La figure 1.7.1.4 montre la viscosité d'une suspension de boehmite fortement concentrée (16%) en fonction de l'ajout de filaments. Comme observé précédemment, la quantité maximale de poudre pouvant être incorporée en milieu aqueux sans aucun ajout de dispersant est de 18% vol. Pour cette concentration, il y a formation d'un gel de boehmite en quelques minutes. L'ajout de filament d'alumine AS-200 doit permettre d'augmenter cette concentration en volume de façon à obtenir un solide structuré avec une microstructure homogène. L'intérêt de cette étude a été de déterminer les propriétés d'écoulement de suspensions mixtes de boehmite et de sol d'alumine AS-200. En effet, dans un procédé de mise en forme, l'objectif est de pouvoir manipuler la suspension avant qu'elle ne commence à se structurer. Un palier de viscosité minimale est observé à environ 2% de filament. Ce palier se maintient jusqu'à 4 % puis au-delà la suspension est fortement déstabilisée avec la formation de gel.

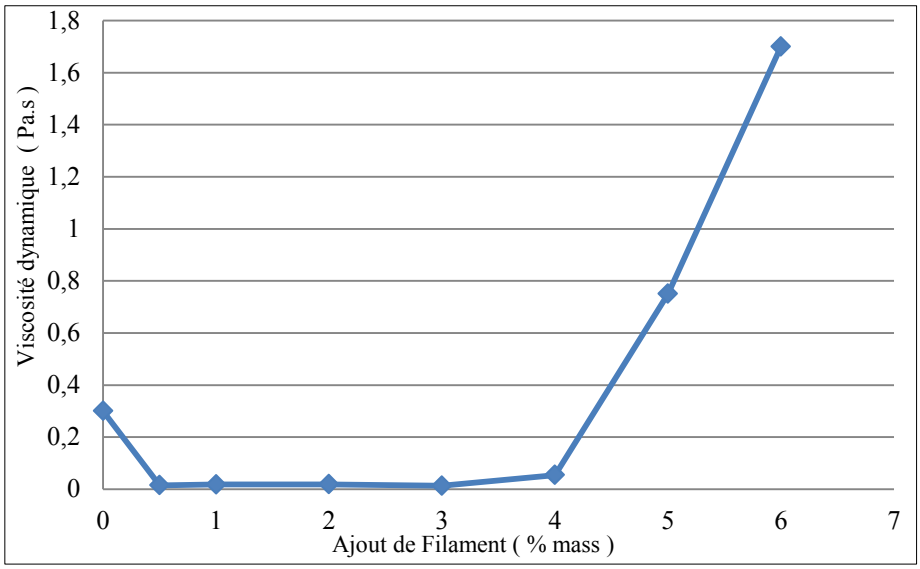


Figure 1.7.1.4 Viscosité dynamique d'une suspension de boehmite à 16% vol en fonction de l'ajout de filament

Le teneur maximum ne dépasse pas 20% en volume avec l'ajout de 2% de nanofilaments et 19% avec un l'ajout de 4%. De plus, une gélification très rapide (de l'ordre de quelques secondes) est observée après l'ajout des filaments.

Les nanofilaments ont bien un effet certain sur la taille des agrégats et augmentent sensiblement la teneur en solide maximum mais pas suffisamment pour envisager une utilisation des techniques de mise en forme classique.

I.7.2 Ajout d'un polymère organique : le chitosan

Le chitosan utilisé est fourni par l'entreprise France Chitine, c'est un polysaccharide linéaire cationique d'où sont première intérêt pour stabiliser la charge de surface de la boehmite à des valeurs positive. Il présente une distribution aléatoire de D-glucosamines et de N-acétyl-D-glucosamines. La chitine, provenant de l'exosquelette des arthropodes (crustacés) ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamars...), permet par sa désacétylation d'obtenir le chitosan. Sa masse molaire est de 5.106 $g.mol^{-1}$. Le chitosan est soluble en milieu acide, son pKa est égal à 6,3.

Le chitosan est ajouté progressivement et dispersé par l'effet d'ultra-sons dans la suspension à différentes concentrations. Le potentiel zêta est alors mesuré et présenté sur la figure 1.7.2.1. Le potentiel zêta diminue clairement jusqu'à atteindre un palier avant 2% massique de chitosan. A l'opposé des nanofilaments, le chitosan a un impact sur le potentiel zêta avec une perte de plus de 10mV après 2% de filaments ajoutés sur toutes les concentrations. On peut donc supposer que le chitosan est bien adsorbé à la surface et permet d'écranter la charge de surface de la boehmite.

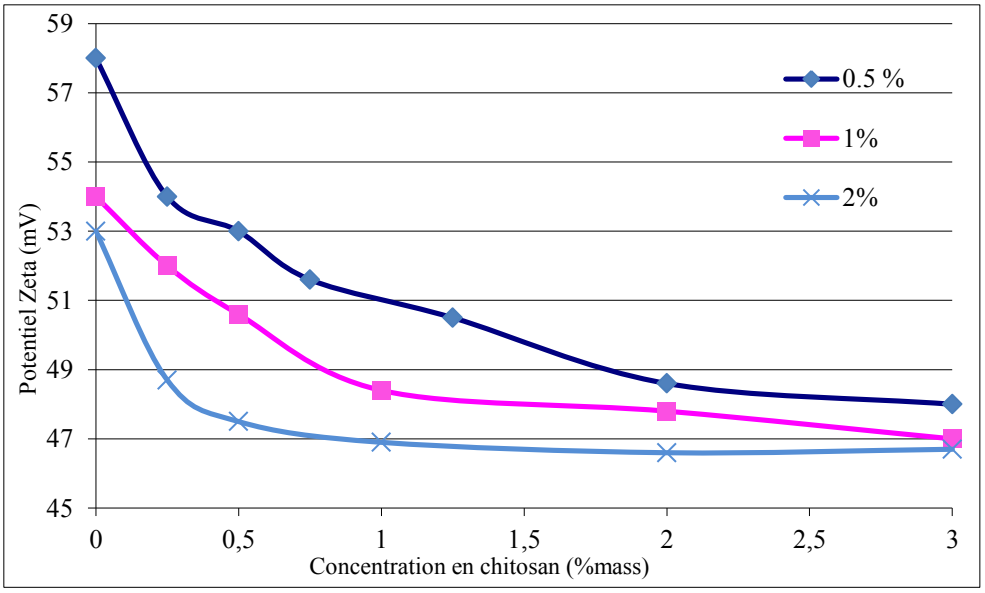


Figure 1.7.2.1 : Potentiel zêta de suspension de boehmite avec différentes concentrations après ajout de chitosan

Pour la taille des agrégats, on obtient encore une fois des résultats inverses à ceux obtenus avec l'utilisation des nanofilaments (Fig.1.7.2.2). En effet, contrairement aux nanofilaments,

qui diminuaient la taille des agrégats, le chitosan fait grandement croitre les agrégats. Cette croissance est significative, un gain de plus de 150% pour les plus fortes concentrations.

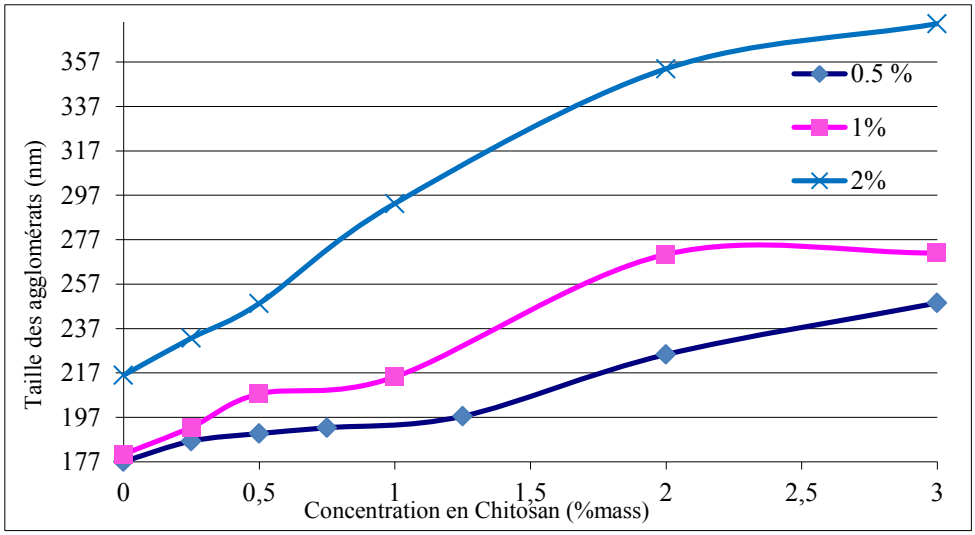


Figure 1.7.2.2 Tailles des agglomérats de différentes suspensions de boehmite en fonction de la concentration en chitosan

Contrairement à l'ajout de filaments, l'ajout de chitosan agglomère la suspension. Une gélification est observée à pH 5 et avec une teneur en solide de 12% seulement, insuffisante pour permettre une mise en forme classique.

I.7.3 Ajout d'ions Al^{3+}

Pour tenter d'augmenté la densité de charge positive à la surface de la boehmite, et en accord avec la théorie de la triple couche, des cations Al^{3+} sont ajoutés dans une suspension de boehmite (2% vol). La Figure 1.7.3.1 montre l'évolution du potentiel zêta et du pH en fonction de l'ajout de Al^{3+}. La diminution attendue est observée (voir partie bibliographique). Une diminution du pH est, elle aussi, logique à cause de l'ajout de cations dans le milieu.

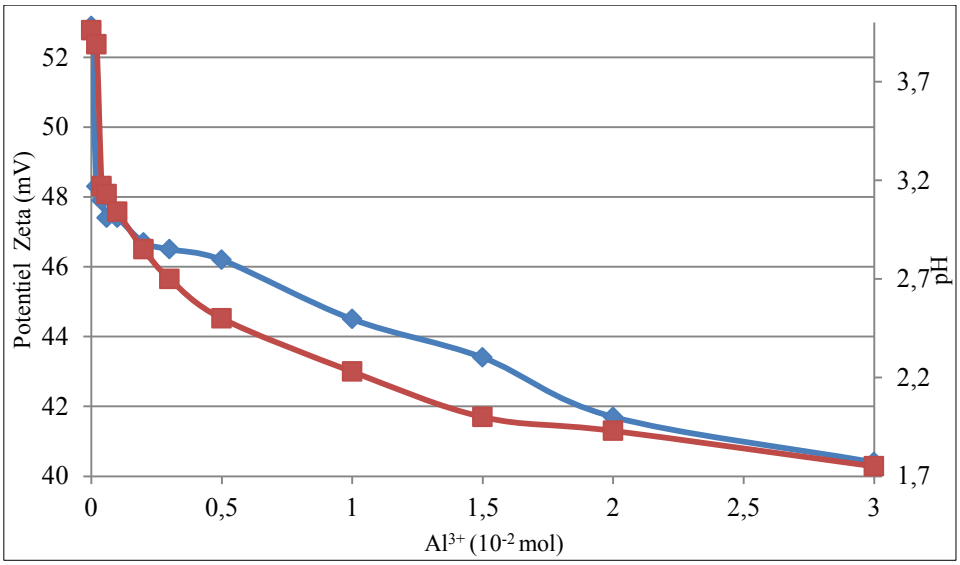


Figure 1.7.3.1 Evolution du potentiel zêta et du pH d'une suspension de boehmite à 2% vol en fonction de la concentration en ion Al^{3+}

L'acidification par l'ajout d'acide ou d'ions Al^{3+} permet l'augmentation de cette concentration jusqu'à 25%. Cependant, cette augmentation peut être accompagnée de la dissolution de la poudre de la boehmite et donc d'une dénaturation de celle-ci.

I.8. Précédentes utilisations de la boehmite

L'utilisation de la boehmite nécessite de surmonter de multiples problématiques, la gélification, la faible teneur en solide… Les techniques classiques de mise en forme ne sont donc pas applicables. Toutes ces difficultés engendrent une sous-utilisation de la boehmite. Cependant, d'autres techniques utilisant des gels telles que les techniques de synthèse sol-gel, sont très présentes pour l'usage de la boehmite [58-62]. Il existe aussi plusieurs synthèses de boehmite par voie classique conduisant à la formation de particules de différentes formes [63-64]. Malgré tout, il existe quelques études sur différentes utilisations de la boehmite et des techniques de mise en forme innovantes de la boehmite, en voici quelques exemples.

I.8.1. La boehmite comme revêtement

Un brevet britannique décrit un support chromatographique réalisé par revêtement d'un solide réfractaire particulaire de boehmite sur une base imperméable. L'enrobage est réalisé par dispersion de la matière de revêtement dans un liquide approprié à une suspension. Les noyaux sont ensuite revêtus de la suspension qui est séchée en évaporant le liquide. Le résultat est un revêtement de particules de boehmite désorientés non uniformes. Ces noyaux revêtus peuvent être utilisés comme supports chromatographiques. Kirkland et al. [65] ont décrit la préparation d'un support chromatographique par collage de couches successives de microparticules de silice à des billes de verre par moyen de films très minces de boehmite fibrillaire. Ces noyaux revêtus peuvent être utilisés comme catalyseurs chromatographiques ou supports de catalyseurs.

Ils décrivent un procédé pour préparer des particules de 5 à 200 mm recouvertes par des particules de boehmite. Une atomisation de la suspension est utilisée pour former un brouillard fin à des conditions appropriées pour produire la pulvérisation de gouttelettes d'une taille supérieure à la taille des particules de noyau. Cette étape est suivie d'un séchage, à une température allant d'environ 130 à 400°C pour évaporer le liquide. Un autre séchage est possible en utilisant une pulvérisation à froid et un séchage par lyophilisation. Une consolidation par chauffage est ensuite exécutée pendant une durée suffisante pour provoquer un frittage engendrant une diminution de 30% de la surface spécifique.

La figure 1.8.1.1 est une représentation en coupe transversale d'une particule recouverte fabriquée par le procédé précédemment cité.

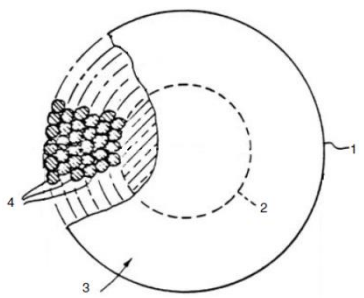


Figure 1.8.1.1 Représentation en coupe transversale d'une particule recouverte fabriquée par Kirkland [65]

La macroparticule 1 comporte un coeur 2 qui fonctionne comme un substrat. Le revêtement poreux 3 est composé de plusieurs couches de microparticules 4 qui sont dans une configuration presque régulière et très tassée.

I.8.2 La boehmite en tant que dispersant

Les travaux de Ananthakumar et al. [66] rapportent l'utilisation d'un sol de boehmite, en tant que milieu de dispersion pour le compactage de la suspension des poudres d'alumine de taille inférieure au micron. Le sol de boehmite, dans des conditions de pH contrôlées, entraîne la dispersion de manière homogène de la suspension d'alumine qui peut être alors compressée en une forme définie par l'application d'une simple pression. Le sol de boehmite sédimente à pH 6.2, agit comme dispersant et donne lieu à des teneurs en solides d'alumine-boehmite > 80 % mass. L'alumine dispersée dans le sol contenant 17,24 % vol de boehmite donne des résultats de frittage maximum. La densité maximale théorique est de 63% et le retrait de séchage maximal linéaire est < 3 %. La densité de frittage maximale obtenue dans ces travaux est d'environ 97 % à 1450 ° C. Le compactage de suspensions à haute densité, à grains fins, donne lieu à une alumine frittée ayant une taille moyenne de grains d'environ 2 µm. Le sol de boehmite nanoparticulaire se révèle être dans ces travaux un excellent dispersant compatible avec la matrice de la céramique d'alumine permettant des rendements plus élevés de teneur en solide.

I.8.3 Membrane super-hydrophobique de boehmite

Kangjian Tang et al. [67] démontrent une méthode thermale en deux phases simples pour préparer des membranes de boehmite orientée directement à partir de l'oxyde d'alumine anodique (AAO) à l'aide d'un catalyseur de cuivre (figure 1.8.3.1). Le réacteur est conçu sur la base d'un autoclave conventionnel en acier inoxydable avec intérieur en téflon. Une membrane d'AAO est accrochée au-dessus du solvant organique dans le récipient interne par l'intermédiaire d'un fil de cuivre, qui agit comme un catalyseur.

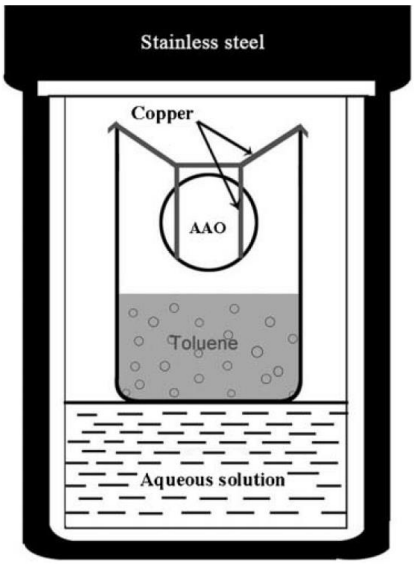


Figure 1.8.3.1. Réacteur pour la préparation des membranes de boehmite [67]

L'acidité de la phase aqueuse et le temps de réaction jouent un rôle important dans la formation des membranes de boehmite. Une couche de boehmite se forme alors à la surface de la membrane d'AAO. Une fine membrane de boehmite est obtenue avec des cristaux très denses alignés parallèlement et orientés verticalement sur le substrat. Les propriétés de mouillage de ces membranes de boehmite sont étudiées en mesurant les angles de contact à la surface de l'eau et de l'huile. Ces membranes de boehmite montrent à la fois des propriétés super-hydrophobes, avec un angle de contact de l'eau de 152.8°, et super-oléophiles avec un angle de contact atteignant 0° avec de l'heptane en moins de 0,25 s.

1.8.4 Modification de surface

Les travaux de recherche de Jinzhen Shi et al. [68] visent à améliorer la résistance à l'eau de l'encre imprimée sur du papier en incorporant de la boehmite cationiquement modifiée avec un silane dans les formulations du papier pour qu'il interagisse plus fortement avec les colorants anioniques dans les encres. La surface de la boehmite est modifiée en utilisant des sels de silane disponibles dans le commerce dans une réaction non aqueuse. Du papier, à forte concentration de pigments, est formulé à partir de la boehmite et appliqué à des substrats de papier pour évaluer la capacité relative des revêtements à conserver les couleurs imprimées.

Conclusion

La poudre de boehmite utilisée présente des cristallites de 20 nm de diamètre et développe une surface spécifique de 110 $m^2.g^{-1}$ pour une masse volumique de 3,8 $g.cm^{-3}$. Une population d'agrégats est observable, le diamètre moyen associé est 150 nm. Le pH naturel d'une suspension concentrée à 3% volumique est de 3,5 pour une conductivité de 150 $\mu S.cm^{-1}$. Le point isoélectrique de cette suspension est situé à pH 8,7.

L'étude de la formation des gels de boehmite a permis de mettre en évidence les paramètres qui gouvernent la stabilité de cette suspension colloïdale. Le pH des sols de boehmite est un paramètre à contrôler en vue de la préparation d'une suspension dispersée. La poudre commerciale de boehmite Disperal 20 est directement dispersée. La suspension ainsi obtenu est acide grâce au traitement de peptisation au cours de la synthèse de la boehmite. Les sols les mieux dispersés présentent un pH de 3 et ils se transforment en gels au-delà de pH 5 par vieillissement à température ambiante et volume constant selon la concentration.

Le temps de prise en gel dépend de la concentration en boehmite, du mode de conservation, de la surface d'étalement et de la température des suspensions. La microstructure des gels de boehmite et leur évolution dépendent étroitement des caractéristiques des particules colloïdales contenues dans les suspensions de départ.

L'organisation des particules colloïdales au sein de la suspension gélifiée dépend de leur dispersion, de leur concentration ainsi que de la cinétique de la prise en gel.

Les caractéristiques de la boehmite ne permettent pas l'utilisation de mise en forme classique. De plus tous les moyens mis en œuvre pour obtenir une suspension utilisable pour les techniques de mise en forme classique n'ont pas fonctionné. Les recherches dans la littérature montrent que son utilisation implique une innovation dans les procédés ou un détournement des techniques classiques. Les travaux présentés dans le chapitre suivant sont inspirés des études sur les modifications de surface par les silanes.

Références

[1] T. Graham, Liquid diffusion applied to analysis, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 151, 1961.

[2] D. H. Everett, Basic principles of colloid science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1988.

[3] A. P. Philipse, Brownian Motion, Utrecht University Lecture Notes, Utrecht, 2005.

[4] P. C. Hiemenz, R. Rajagopaian, Principles of colloid and surface chemistry, Taylor & Francis, Boca Raton, 1997.

[5] W. C. K. Poon, Colloids as big atoms, Science 304, 830, 2004.

[6] A. P. Philipse, Solid opaline packings of colloidal silica spheres, Material Science Letter 8, 1371, 1989.

[7] J. H. Hoitz, S. A. Asher, Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials, Nature 389, 829, 1997.

[8] Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris, On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals, Nature 414, 289, 2001.

[9] R.J. Hunter, Foundations of colloid science, Oxford University Press, New York, 2001.

[10] C.J. Van Oss, Forces interfaciales en milieux aqueux, Masson Paris, 1996.

[11] Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants, Journal of Colloid Interface Science, 133,91, 1989.

[12] R.J. Kuo, E. Matijevic, Particle adhesion and removal in model systems: III. Monodispersed ferric oxide on steel, Journal of Colloid Interface Science, 78, 407, 1980.

[13] N. Kallay, J.D. Nelligan, E. Matijevic, Particle adhesion in model systems. Part 13.—Theory of multilayer deposition Journal Chemical Society, Faraday Trans. I, 79, 65, 1983.

[14] R.O. James. Characterisation of colloids in aqueous systems. Advances in Ceramics, 21, 349–410, 1987

[15] J .P. Jolivet, De la solution à l 'oxyde, CNRS Edition 2 EDP Science, Paris, 1994.

[16] B.E. Conway, The state of water and hydrated ions at interfaces, Advanced Colloid Interface Science, 8, 91, 1977.

[17] D. Kovacevic, A. Cop, N. Kallay, A.V. Delgado, Interfacial electrokinetics and electrophoresis, Evaluation and usage of electrostatic potentials in the interfacial layer, Marcel Dekker, New York Basel, chap.4, 2002.

[18] R.J. Hunter, Zeta potential in colloid science 1 Principles and applications, Academic Press, Londres, 1981.

[19] G. Gouy, Sur la Constitution de la Charge Électrique à la Surface d'un Électrolyte, Annuel Physics, 7, 129, 1917.

[20] D.L. Chapman, Reviews and Notices of Books, Phyloscopia Mag, 25, 475, 1913.

[21] P. Gareil, G. Peltre. Electrophorèse, Sciences et Techniques de l'Ingénieur, 1815, 1995.

[22] O. Stern, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Electrochemical, 30, 508, 1924.

[23] J. Westall, H. Hohl, Physical Methods of Chemistry, Advanced Colloid Interface Science, 12, 265, 1980.

[24] D.C. Graham, The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, Chemical Review, 41, 441, 1947.

[25] L. Belloni. Colloidal interaction. Journal Physics, Condensation Matter, 12 :549–587, 2000.

[26] I. Langmuir, Macromolecules, Journal of Chemical Physics 6,873, 1938.

[27] R.K. Schoefield, Ionic forces in thick films of liquid between charged surfaces, Transcription Faraday Society, 42, 219, 1946.

[28] B.V. Derjaguin and L. Landau, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes Acta Physicochimie Russie, 14 :633–662, 1941.

[29] E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier, Amsterdam, 1948.

[30] Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces (Second Edition). Academic Press, London, 1992.

[31] E. Bertrand, Transitions de mouillage des alcanes sur l'eau : rôle des interactions entre interfaces. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie -Paris VI Spécialité : Physique des liquides, 2000.

[32] H. Ohshima, Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena. Elsevier, Interface Nanocrystalline Aggregates. Journal Physics Chemical, 104 : 3481-3487, 2000.

[33] A.Pringuet, Granulation d'une poudre d'anatase par voie colloïdale. Etude de formulations pour l'élaboration de sphères poreuses millimétriques, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2010.

[34] A.M. Islam, Heteroaggregation in colloidal dispersions, Advances in Colloid and Interface Science, 62 : 109-136, 1995.

[35] Palache Charles, Harry Berman, Clifford Frondel, The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana Yale University 1837-1892, Volume I: Elements, Sulfides, Sulfosalts, Oxides. John Wiley and Sons, Inc., New York. 7th edition, 1944.

[36] S.J. O'Shea, M.E. Welland, T. Rayment, An atomic force microscope study of grafted polymers on mica, Langmuir, 9, 1826, 1993.

[37] A.S. Lea, J .D. Andrade, V. Hlady, Colloids & Surfaces 1994, 93, 349.

[38] X. Chatellier, T.J. Senden, J.F. Joanny, J.M. di Meglio, Europhysics Letter 1998, 41, 303.

[39] S. Alexander, Journal Physics Paris, 1977, 38, 983.

[40] C.J. Brinker, G.W.Scherer, Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, 1990, p.303-356.

[41] B.Cabane, S.Henon, Liquides: solutions, dispersions, emulsions, gels, Belin, 2007, p.424-461.

[42] P. Pascal. Nouveau traité de chimie minérale, tome VI, p.575-588, 1961.

[43] P. Alphonse, M. Courty. Thermochimica Acta 425, p.75-89, 2005,

[44] B.C. Lippens, J.H. De Boer. Acta Crystallography, p.1312, 1964.

[45] A.E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen. Material Science Forum. 2001. p.378-381

[46] Habashi, Fathi, Bayer's process for aluminium production, a historical perspective, Cahiers d'histoire de l'aluminium, n°13, hiver 1993-1994.

[46] Burragato F, Analisi mineralogica e confronto tra alcune bauxiti dell'Italia centrale e meridionale. Periodico di Mineralogia – Roma, 1964.

[48] Palache, Charles, Harry Berman & Clifford Frondel, The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana Yale University 1837-1892, Volume I: Elements, Sulfides, Sulfosalts, Oxides. John Wiley and Sons, Inc., New York. 7th edition, 1944.

[49] Régnier, jacques ; La bauxite : de la Méditerranée à l'Afrique et au-delà, Cahiers d'histoire de l'aluminium, n°24, page 15, 1999.

[50] Steven Dutch, Lepidocrocite and Boehmite Structure, University of Wisconsin - Green Bay, 2002.

[51] L. Laby, L.C. Klein, A. Turniansky, D. Avnir. Synthesis of alumina and silica-containing alumina xerogel hosts. Journal of Sol-Gel Science and Technology 10, p.238-245, 1997.

[52] C Jeffrey Brinker, George W. Scherer. Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, p. 68, 1990.

[53] J.M. Drouin, T. Chopin, P. Nortier, H. Van Damme. Rheology and Structure of Peptized Boehmite Pastes. 1987.p.314-326

[54] B. E. Yoldas. Alumina Sol Preparation from Alkoxides. Ceramics Bulletin vol. 53, No. 3, p.289-290, 1975.

[55] J.D.F. Ramsay, S.R. Daish, C.J. Wright. Structures and Stability of Concentrated Boehmite Sols, p.65-75, 1977

[56] SASOL Germany GmbH. Disperal, Dispal product description. www.sasol.com.

[57] Emanuela Guido, Jenny Alongi, Claudio Colleoni, Alessandro Di Blasio, Federico Carosio, Marc Verelst, Giulio Malucelli, Giuseppe Rosace, Thermal stability and flame retardancy of polyester fabrics sol-gel treated in the presence of boehmite nanoparticles Polymer Degradation and Stability, Volume 98, Issue 9, P.1609-1616, 2013.

[58] Seung-Moon Kim, Yun-Jo Lee, Ki-Won Jun, Jo-Yong Park, H.S. Potdar Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol–gel derived boehmite Original Research Article Materials Chemistry and Physics, Volume 104, Issue 1, 2007, Pages 56-61, 2007.

[59] Zhong Qing Yu, Chong Xia Wang, Xiao Tian Gu, Cun Li Photoluminescent properties of boehmite whisker prepared by sol-gel process Journal of Luminescence, Volume 106, Issue 2, Pages 153-157, 2004.

[60] Lung-Teng Cheng, Mong-Yen Tsai, Wenjea J. Tseng, Hsing-I. Hsiang, Fu-Su Yen Boehmite coating on θ-Al_2O_3 particles via a sol–gel route Ceramics International, Volume 34, Issue 2, Pages 337-343, 2008.

[61] Aurelian Florin Popa, Sylvie Rossignol, Charles Kappenstein Ordered structure and preferred orientation of boehmite films prepared by the sol–gel method Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 306, Issue 2, Pages 169-174, 2002.

[62] Xiuyong Wu, Baoquan Zhang, Zhengshui Hu Large-scale and additive-free hydrothermal synthesis of lamellar morphology boehmite, Powder Technology, Volume 239, Pages 155-161, 2013.

[63] Xiuyong Wu, Baoquan Zhang, Zhengshui Hu Morphology-controlled hydrothermal synthesis of boehmite via an anions competition method Powder Technology, Volume 239, Pages 272-276, 2013.

[64] Yanyan Zhao, Ray L. Frost Synthesis and surface characterization of yttrium doped boehmite nanofibers Journal of Colloid and Interface Science, Volume 326, Issue 1, Pages 289-299, 2008.

[65] Kirkland, J.J., Gas Chromatography 1964, A. Goldup, editor, The Institute of Petroleum, London, pp. 285–300, 1965.

[66] S Ananthakumar, Vijay Raja, K.G.K Warrier Materials Letters, Volume 43, Issue 4, Pages 174-179, 2000,

[67] Kangjian Tang, Jihong Yu, Yuanyuan Zhao, Yang Liu, Fabrication of super-hydrophobic and super-oleophilic boehmite membranes from anodic alumina oxide film via a two-phase thermal approach Journal of materials chemistry, 16, 1741-1745, 2006.

[68] Jinzhen Shi, Thomas P.Schuman, James O. Stoffer, Ink-Jet printing paper with improved waterfastness, JCT Research, Vol 1, No.3,p.225-234, 2004.

[69] Nissan Chemical America Corporation, Aluminasol Product description http://www.nissanchem-usa.com/aluminasol.php

CHAPITRE II

CHAPITRE II

Modification de surface par un silane

Introduction

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

. Amélioration de la stabilité dimensionnelle

. Caractéristiques de surface modifiée (hydrofuge ou hydrophobie)

. Amélioration des adhérences entre les résines et le substrat

. Diminution de la transmission de vapeur d'eau

. Propriétés rhéologiques contrôlées (charges plus élevées sans augmentation de la viscosité)

. Amélioration de la dispersion de substrat (pas d'agglomérats de substrat)

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

. Amélioration des propriétés électriques

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

II.1. L'APS

II.1.1. Présentation

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

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

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

$$HCl + SiH_4 \xrightarrow{AlCl_3} SiH_3Cl + H_2 \qquad \text{(Equation 2.1)}$$

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

$$4CHCl_3 + Si_3H_8 \rightarrow Si_3H_4Cl_4 + 4CH_2Cl_2 \qquad \text{(Equation 2.2)}$$

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

L'APS est un aminosilane, liquide incolore ou jaune pâle avec une masse molaire de 221,4 g/mol. L'APS a deux groupes fonctionnels différents, dont un qui peut réagir avec une substance inorganique. Il se compose de silicium comme atome central, lié à trois groupements éthyles par les ponts d'oxygène. La quatrième liaison du silicium attachée à un groupe NH_2 peut fournir une réactivité avec un composé organique (fig. 2.1.1.). Par conséquent, l'APS est souvent utilisé comme un agent de couplage de matières organiques à une inorganique [80].

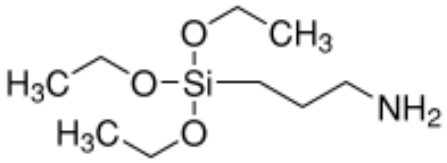


Figure 2.1.1. 3-aminopropyltriethoxysilane

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

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

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

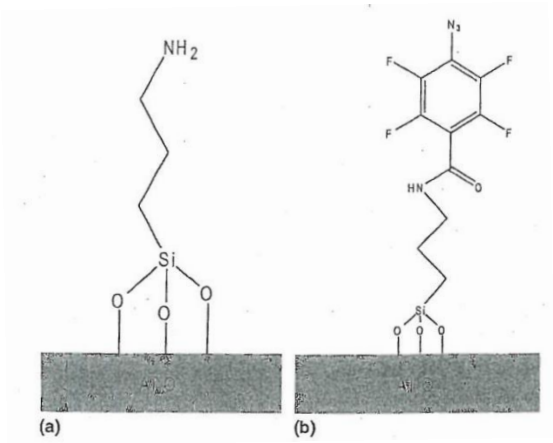


Figure 2.1.2.1 Schéma de greffage [81].

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

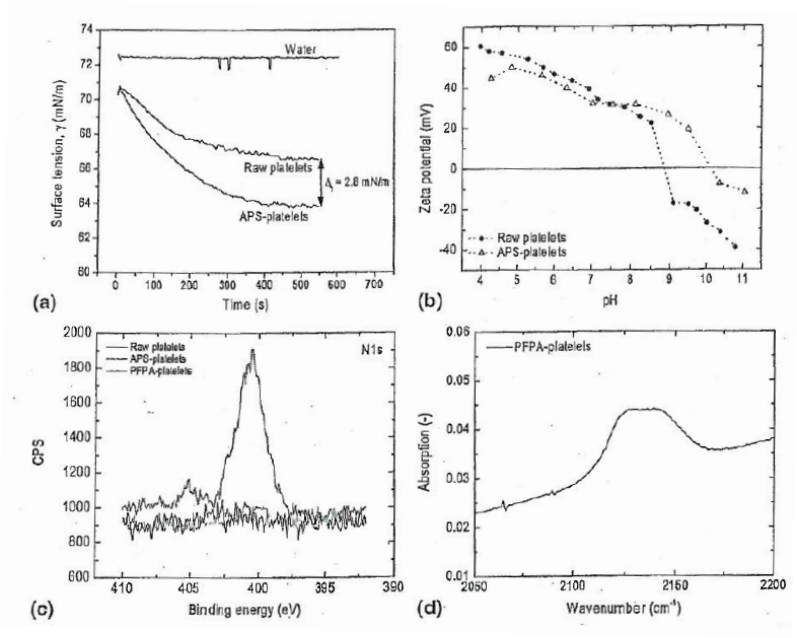


Figure 2.1.2.2 Mesure de tension de surface (a) de potentiel zêta (b) de XPS (c) et Infra-rouge (d) des plaquettes d'alumines nues et des plaquettes greffées [81].

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

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

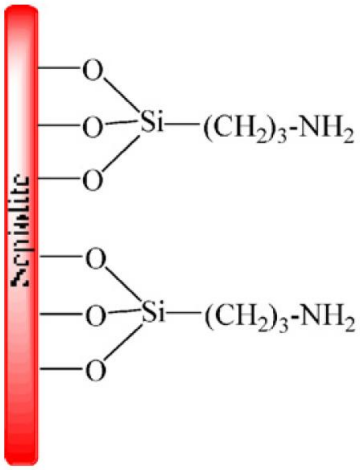


Figure 2.1.2.3 Schéma représentant la modification des sépiolites.[82]

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

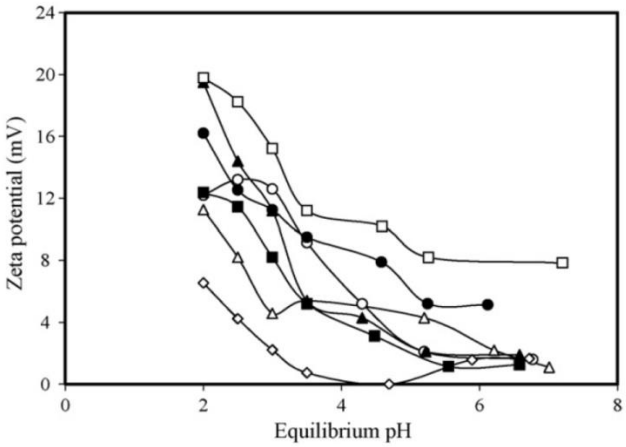


Figure 2.1.2.4 Potentiel zêta en fonction du pH des différentes sépiolites modifiées par l'APS avec différentes concentrations.[82]

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

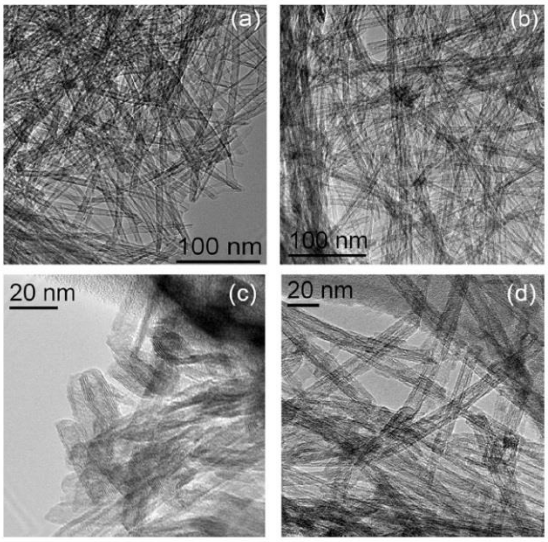


Figure 2.1.2.5 Cliché TEM des nanotubes de titanate (a), (b) et des nanotubes de titanate greffés (c) et (d).[83]

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

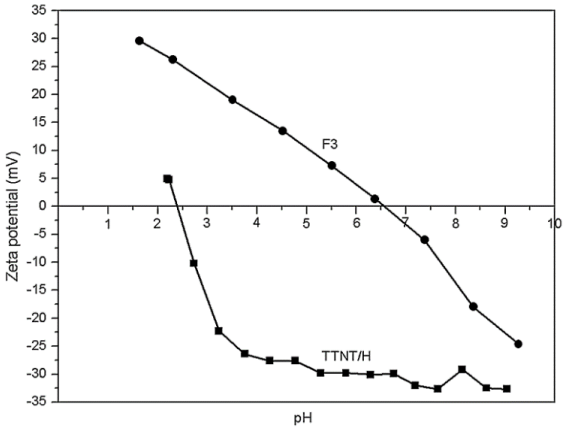


Figure 2.1.2.6 Potentiel zêta en fonction du pH des nanotubes de titanate (TTNT/H) et des nanotubes greffés (F3).[83]

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

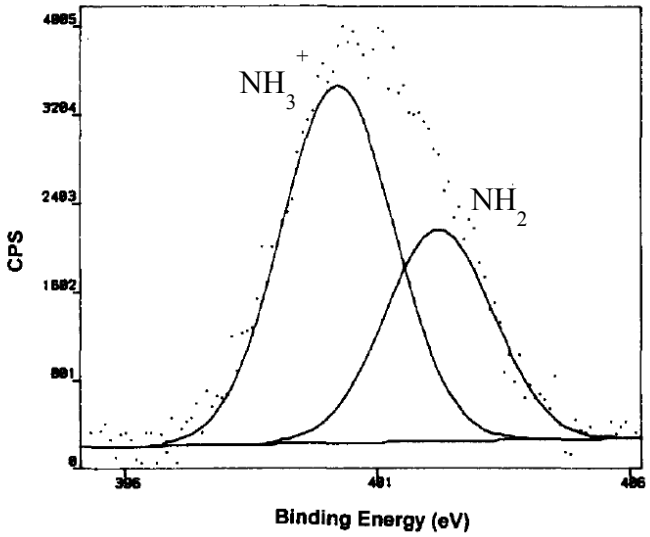


Figure 2.1.2.7 Spectre du niveau N 1s des surfaces de quartz greffées. [84]

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

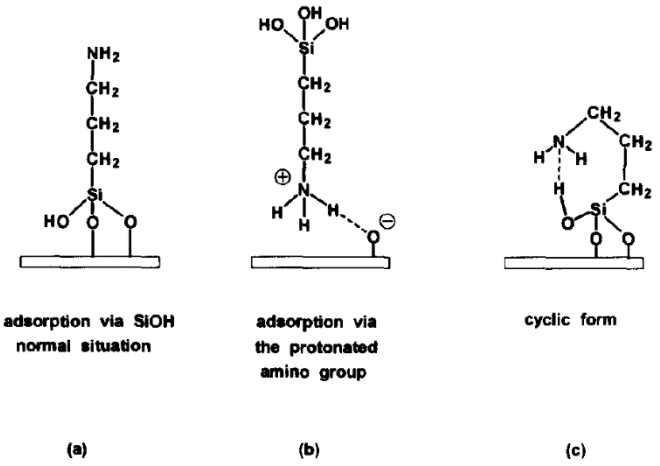


Figure 2.1.2.8 Schéma des différents types de greffage de l'APS potentiellement possibles. [84]

a) Le greffage attendu est le plus constaté.

b) Attachement moins solide par les groupes hydroxyles de surface et les groupements amines protonés.

c) Ce greffage mélange les deux précédents. Les groupements amines protonés forment des liaisons hydrogènes avec les silanols n'ayant pas réagi avec la surface.

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

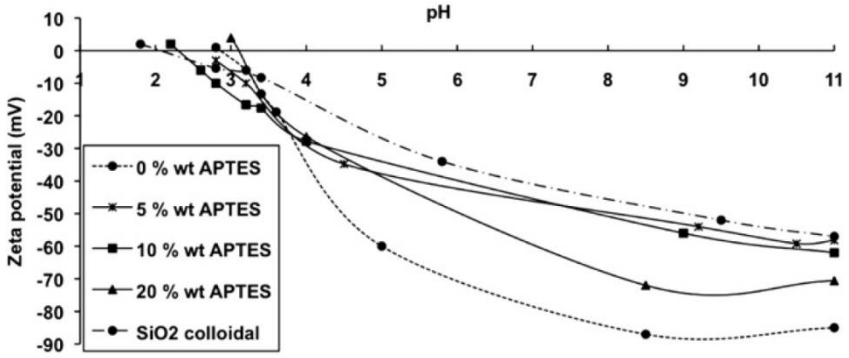


Figure 2.1.2.9 Potentiel zêta en fonction du pH des surfaces de polyuréthanes greffées avec différentes concentrations d'APS (nommé APTES).[85]

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

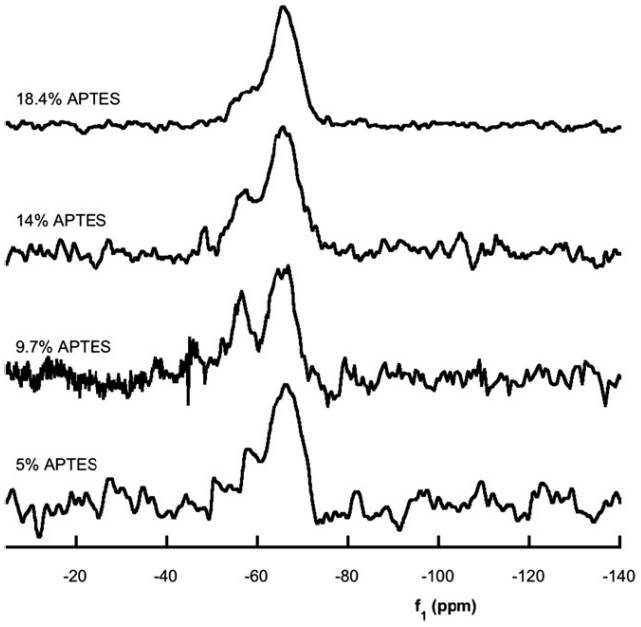


Figure 2.1.2.10 Spectre RMN des surfaces de polyuréthanes greffées par l'APS selon différentes concentrations.[85]

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

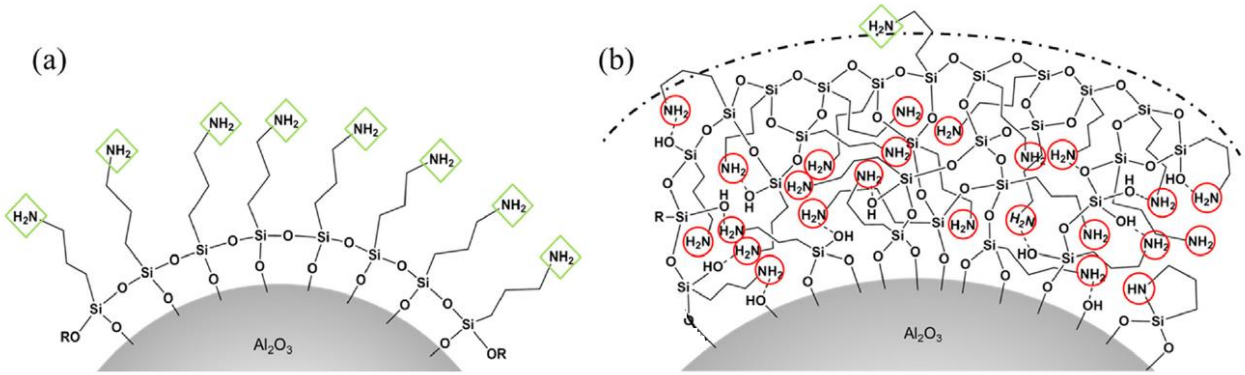


Figure 2.1.2.11 Schéma illustrant différentes structures de greffage : monocouche et multicouche de silane. Les amines primaires accessibles sont encadrées en vert et les amines inaccessibles sont encerclées en rouge. (a) montre une monocouche hypothétique d'APS sur une nanoparticule et (b) représente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

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

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

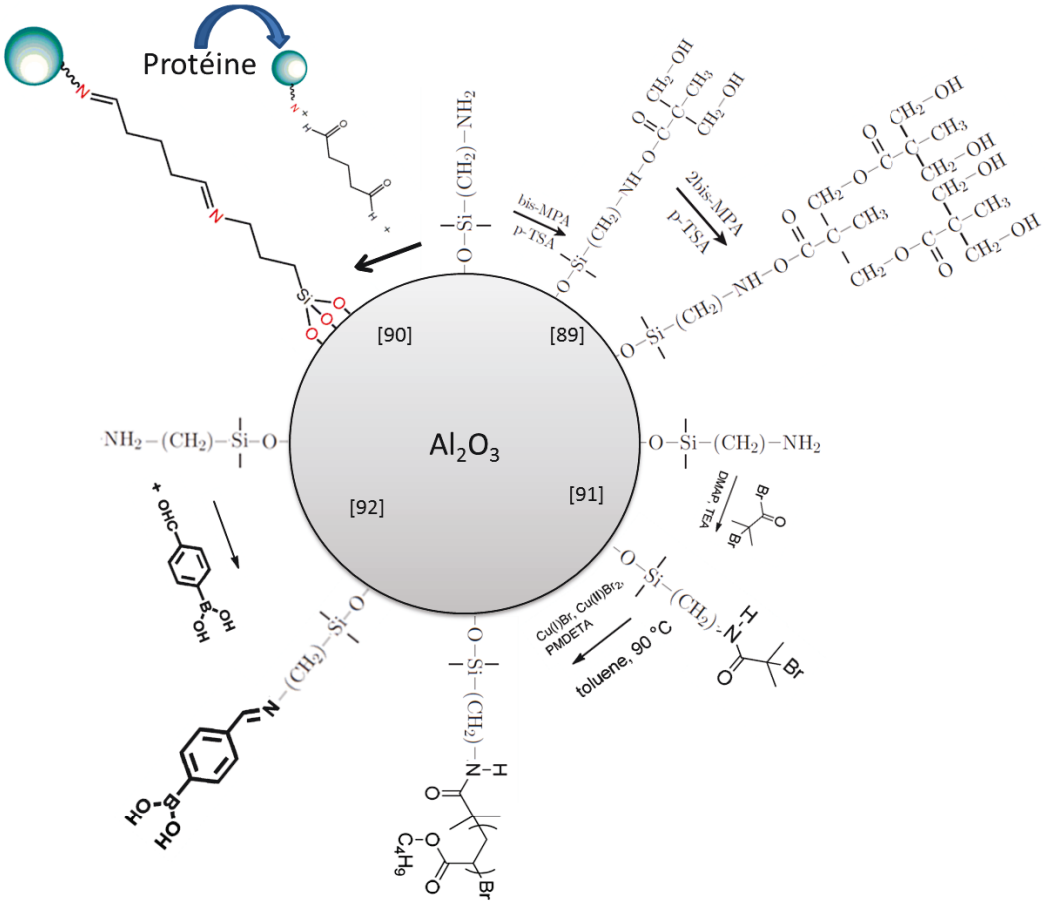


Figure 2.1.2.12 Différents types de greffage utilisant l'alumine fonctionnalisée par l'APS [88-91].

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

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

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

II.2. Hydrolyse de l'APS

II.2.1 Hydrolyse 1

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

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

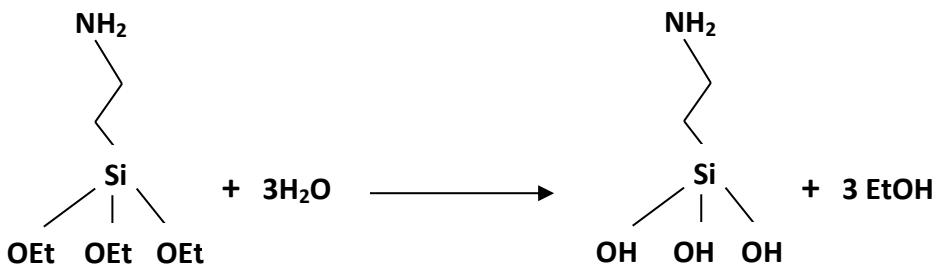


Figure 2.2.1.1 Mécanisme de l'hydrolyse de l'APS

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

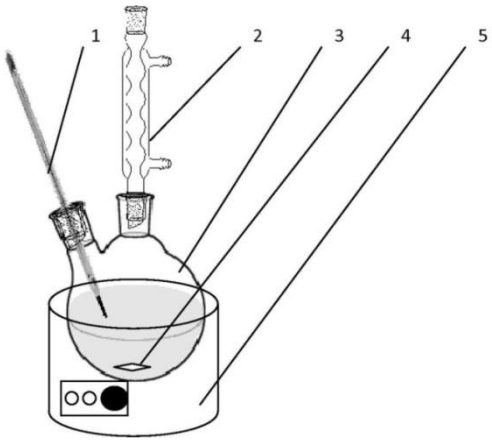


Figure 2.2.1.2. Montage réactionnel

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

II.2.2 Hydrolyse 2

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

[Rapport volumique (Ethanol: APS) = 4,5; Rapport volumique (H_2O: APS) = 3]

La seconde innovation est le choix du milieu acide lors de l'hydrolyse en utilisant du HCl à 37%. Les réactifs sont mélangés en deux parties. La quantité appropriée de l'APS et la moitié de l'éthanol sont versées dans le ballon et agitées. Dans un second récipient, la solution d'hydrolyse est préparée, contenant H_2O, l'autre moitié de l'éthanol et l'acide chlorhydrique. La seconde solution est ajoutée dans le ballon et le mélange est agité pendant une heure. 200 ml d'éthanol pur sont introduits dans le milieu réactionnel avant d'effectuer finalement l'adjonction de la suspension de boehmite. Le schéma suivant présente l'idée générale de l'hydrolyse modifiée et révèle les quantités calculées utilisées lors de ce greffage (fig. 2.2.2.1):

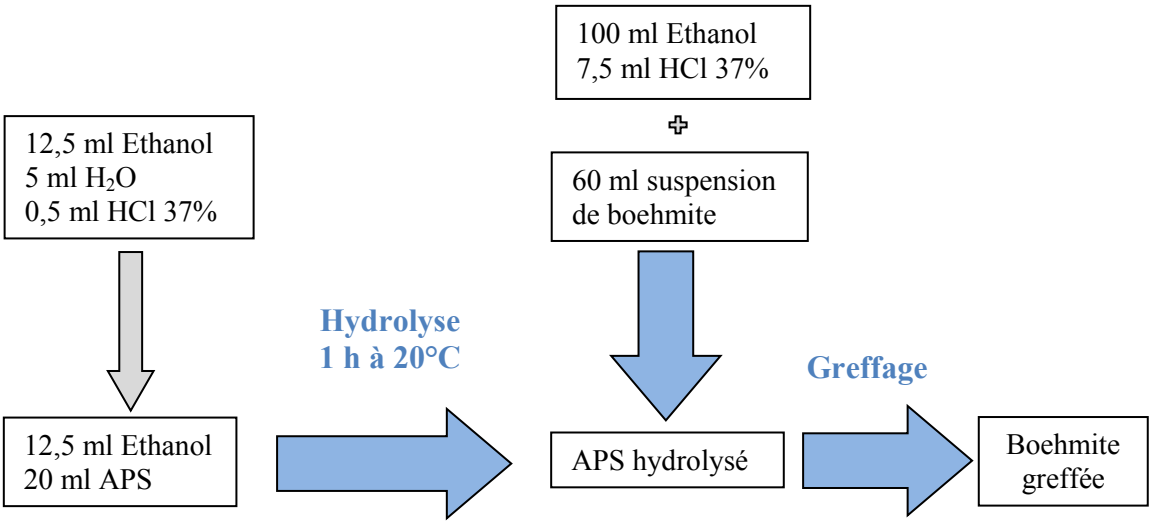


Figure 2.2.2.1. Schéma représentant les modifications apportées à l'hydrolyse.

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

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

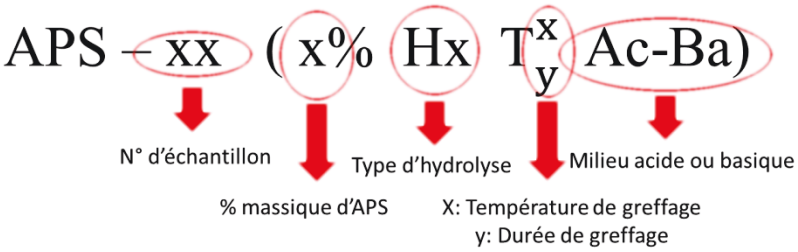
La recherche d'un meilleur milieu de dispersion a été poursuivie avec ces nouvelles conditions d'hydrolyse. Pour ralentir la formation du gel dans ces conditions, il est nécessaire de choisir un milieu acide [112]. Une quantité supplémentaire de 7,5 ml de HCl est utilisée pour diminuer le pH du milieu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

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

Dans la suite de ce chapitre, l'hydrolyse utilisée initialement sera nommée hydrolyse 1 H_1 et celle énoncée ci-dessus sera nommée hydrolyse 2 H_2.

II.3. Greffage

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



Echantillons	Volume d'APS (%m)	Condition de l'hydrolyse	Température de greffage (°C)	Temps (min)	Milieu	Code
APS-00	**Suspension de boehmite sans modification, échantillon de référence**					
APS-01	**7**	**1**	**40**	**30**	**basique**	**7% H_1 $T^{40°C}_{30\ min}$ Ba**
APS-02	**13**	**1**	**40**	**30**	**basique**	**13% H_1 $T^{40°C}_{30\ min}$ Ba**
APS-03	**18**	**1**	**40**	**30**	**basique**	**18% H_1 $T^{40°C}_{30\ min}$ Ba**
APS-04	**3.5**	**1**	**40**	**30**	**basique**	**3.5% H_1 $T^{40°C}_{30\ min}$ Ba**
APS-05	**7**	**1**	**40**	**60**	**basique**	**7% H_1 $T^{40°C}_{60\ min}$ Ba**
APS-06	**7**	**1**	**40**	**120**	**basique**	**7% H_1 $T^{40°C}_{120\ min}$ Ba**

APS-07	**7**	**1**	**40**	**30**	**acide (pH 3)**	**7% H_1 $T^{40°C}_{30\ min}$ Ac**
APS-08	**7**	**1**	**40**	**180**	**basique**	**7% H_1 $T^{40°C}_{180\ min}$ Ba**
APS-09	**7**	**1**	**40**	**60**	**basique**	**7% H_1 $T^{40°C}_{60\ min}$ Ba**
APS-10	**7**	**1**	**40**	**30**	**acide (pH 3)**	**7% H_1 $T^{40°C}_{30\ min}$ Ac**
APS-11	**7**	**2**	**40**	**30**	**basique**	**7% H_2 $T^{40°C}_{30\ min}$ Ba**
APS-12	**7**	**2**	**40**	**60**	**acide (pH 3)**	**7% H_2 $T^{40°C}_{60\ min}$ Ac**
APS-13	**7**	**2**	**50**	**60**	**acide (pH 3)**	**7% H_2 $T^{50°C}_{60\ min}$ Ac**
APS-14	**7**	**2**	**60**	**60**	**acide (pH 3)**	**7% H_2 $T^{60°C}_{60\ min}$ Ba**

Tableau 2.3.1 Récapitulatif des paramètres de greffage

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

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

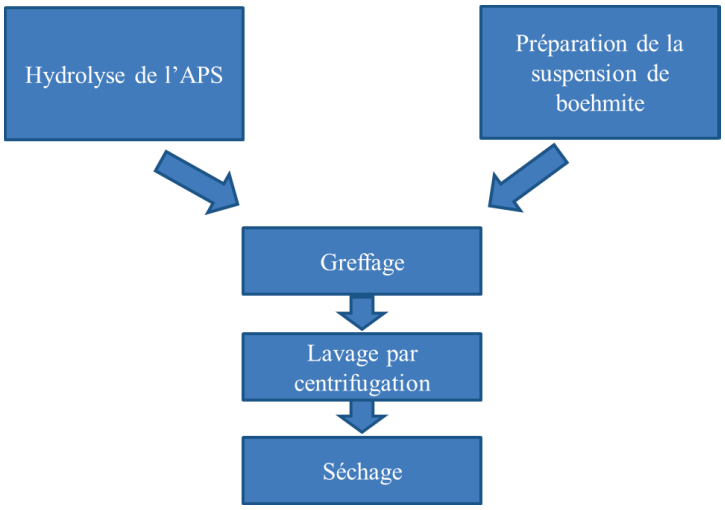


Figure 2.3.1. Schéma représentant le procédé de modification de surface de la boehmite

II.4. Méthodes de caractérisation

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

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

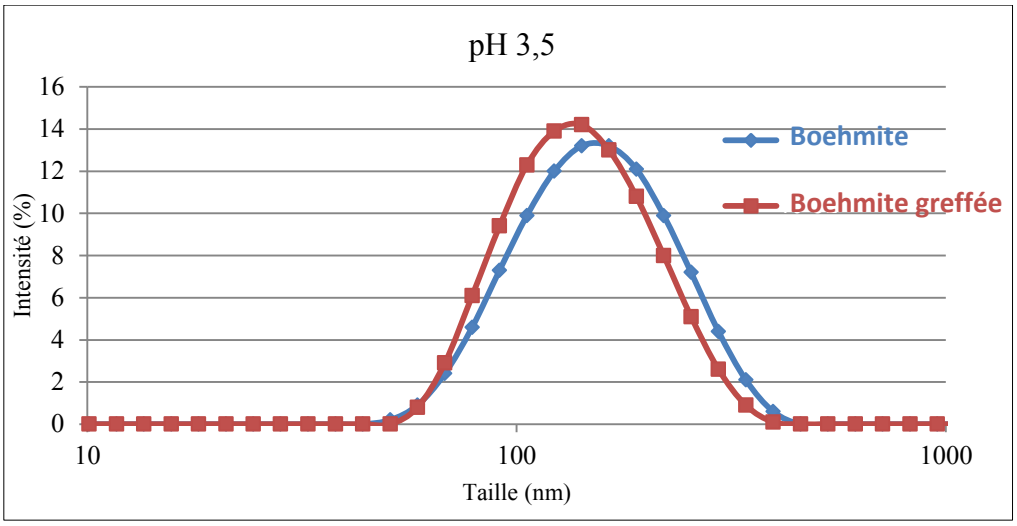
La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la morphologie des poudres. Il a été possible d'observer les agglomérats ainsi que de déterminer approximativement la taille des grains élémentaires. Les photos ont été prises avec un Jeol MEB FEG 7400F (Annexe)

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

II.5. Résultats expérimentaux

II.5.1. Evolution générale

Après un greffage de polymère, on pourrait s'attendre à une augmentation de la taille des grains. Néanmoins, on remarque que la poudre greffée APS-01 (7% H_1 $T_{30\,\mathrm{min}}^{40°C}$ Ba) possède une distribution de taille de valeurs plus faibles mais tout de même très similaires voire dans l'ordre de l'erreur de mesure (fig. 2.5.1.1). Cette tendance est particulièrement importante dans un environnement basique. A pH 3,5 le boehmite pure forme des agglomérats d'une taille moyenne de 164 nm. Le procédé de greffage a diminué cette taille à 152 nm. Cependant à pH 9,4, la différence dans la distribution de taille a augmenté sensiblement. La poudre greffée forme des agglomérats plus grands avec une taille moyenne de 177 nm. La boehmite a commencé à coaguler et gélifier (voir chapitre I). Comme précisé dans le chapitre I, la taille des grains augmente jusqu'à 454 nm ce qui souligne le caractère instable de cette poudre de boehmite en milieu basique.



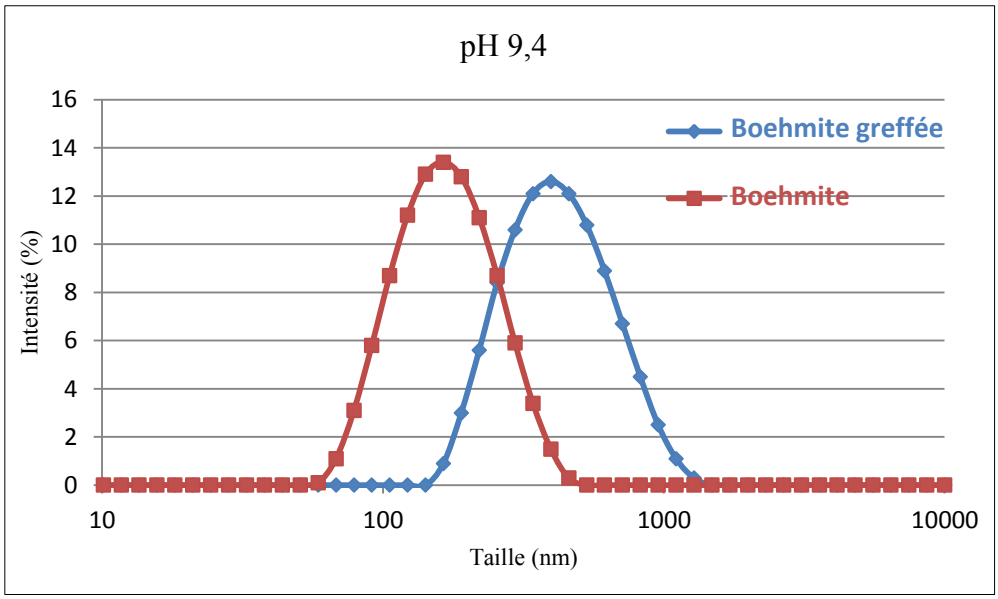


Figure 2.5.1.1. Distribution de taille de la suspension de boehmite pure et greffée 7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba à pH=3,5 et pH=9,4

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

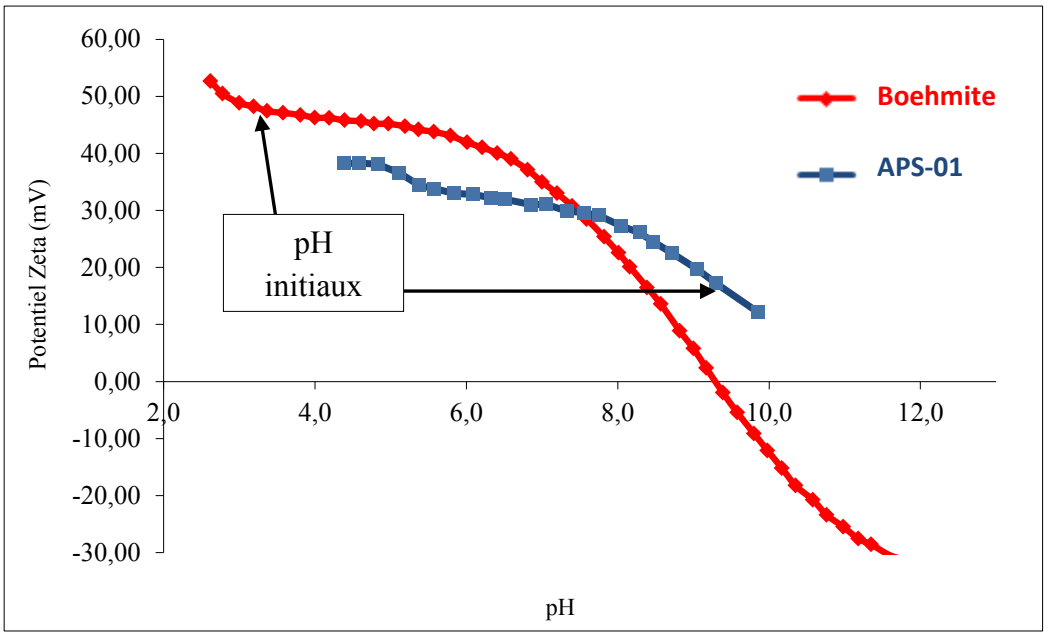


Figure 2.5.1.2. Potentiel zêta de la boehmite pure et de la boehmite greffée (APS-01 7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) en fonction du pH.

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

II.5.2 Influence de la concentration de silane

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

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

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

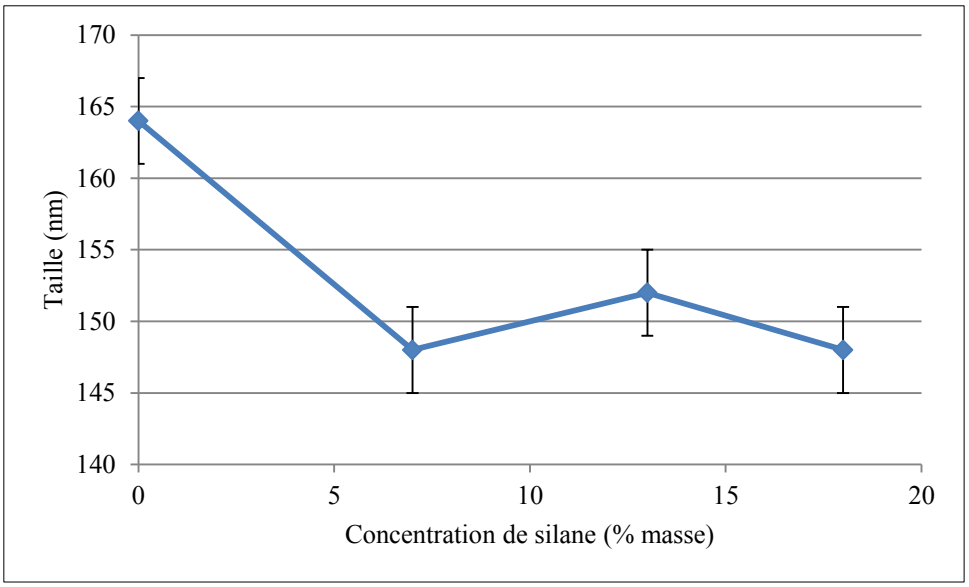


Figure 2.5.2.1. Taille moyenne en fonction du volume d'APS ajouté à pH 3.

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

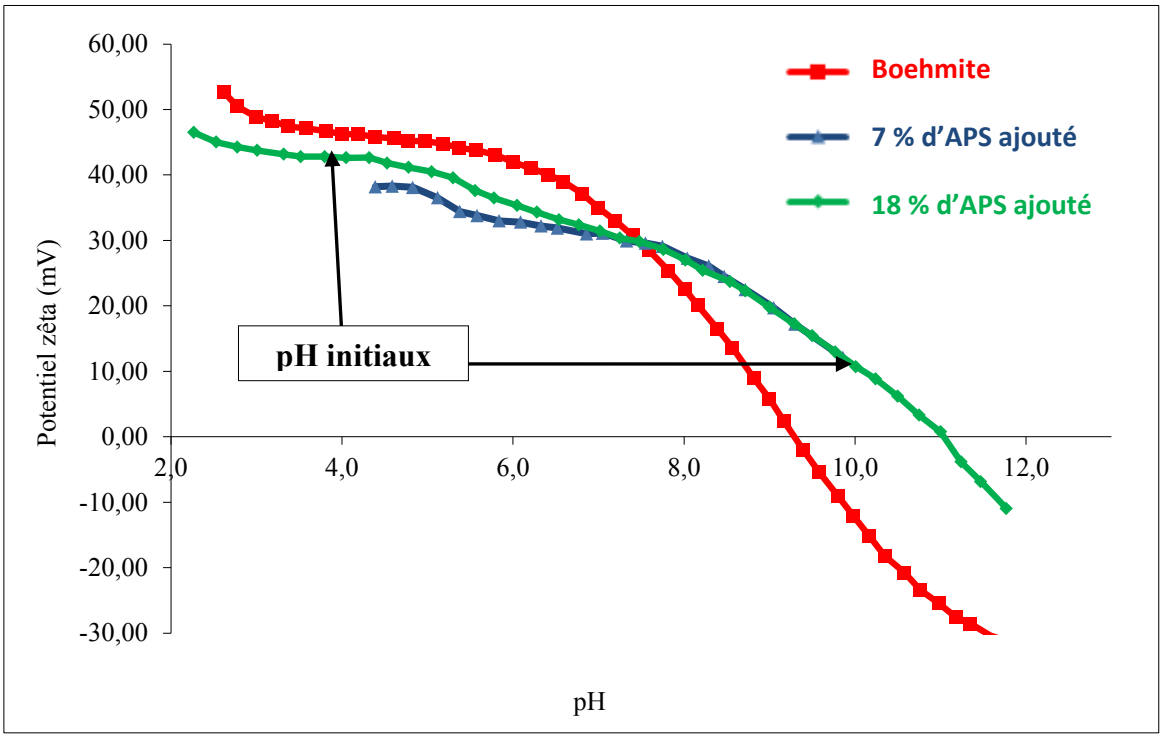


Figure 2.5.2.2. Potentiel zêta de la boehmite des nanopoudres modifiée APS-01 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) et APS-03 (18% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) en fonction du pH

II.5.3. Influence du temps de greffage

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

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

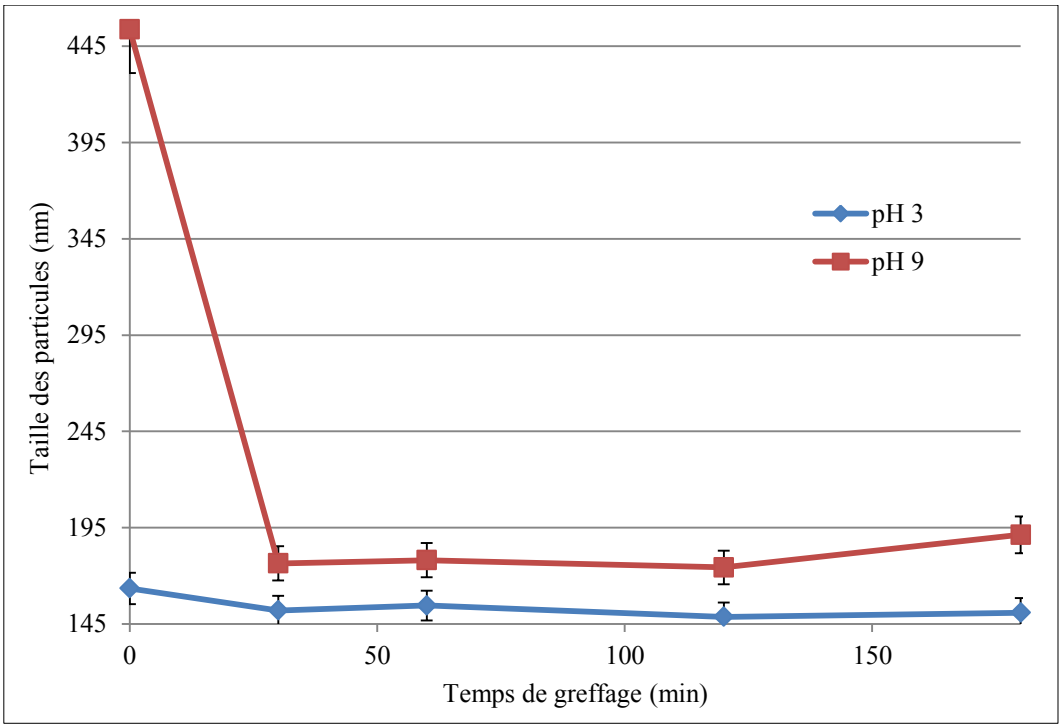


Figure 2.5.3.1. Taille moyenne des particules en fonction du temps de greffage.

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

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

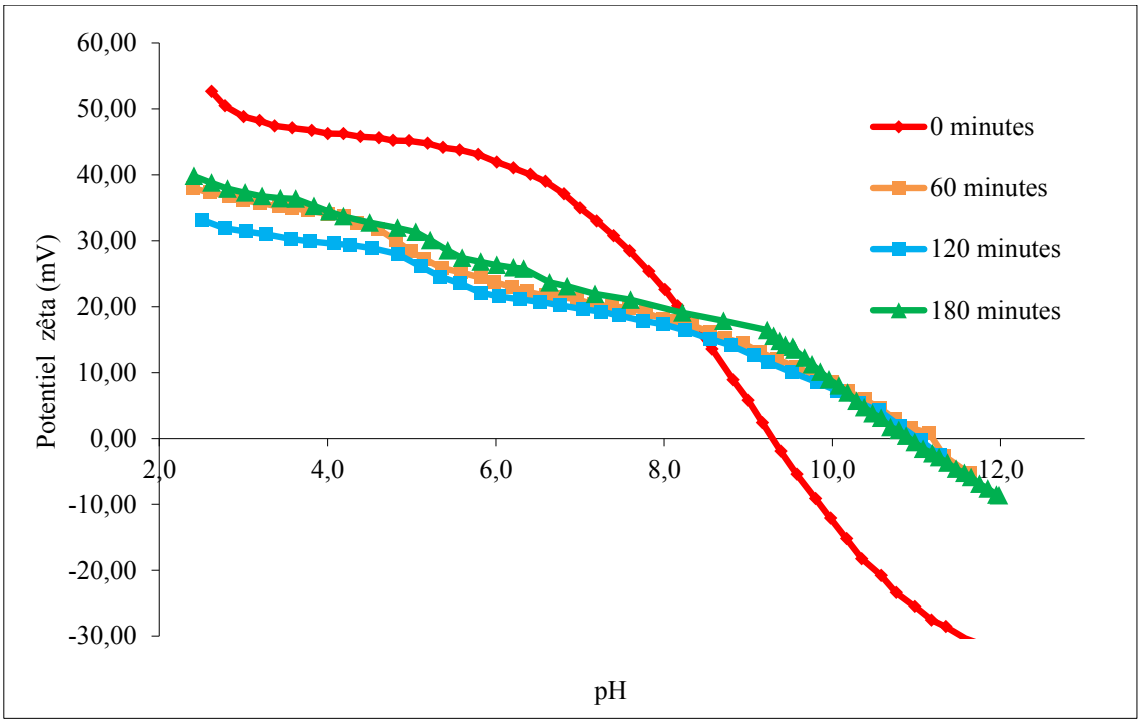


Figure 2.5.3.2. Potentiel zêta en fonction du pH pour différents temps de greffage.

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

Echantillons	**Temps de greffage (min)**	**Point Isoelectrique**
APS-05 7% H_1 $T^{40°C}_{60\ min}$ Ba	60	pH=10,8
APS-06 7% H_1 $T^{40°C}_{120\ min}$ Ba	120	pH=11,0
APS-08 7% H_1 $T^{40°C}_{180\ min}$ Ba	180	pH=10,9

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

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

II.5.4. Influence de la température de greffage

Les échantillons APS-12 (7% H_2 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ac), APS-13 (7% H_2 $T_{60\,min}^{50°C}$ Ac) et APS-14 (7% H_2 $T_{60\,min}^{60°C}$ Ac), greffés à 40°C, 50°C et 60°C respectivement, ont été préparés selon les conditions de l'hydrolyse 2 en milieu acide. L'hydrolyse 2 est choisie pour cette étude pour éviter la formation d'un gel épais à forte température.

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

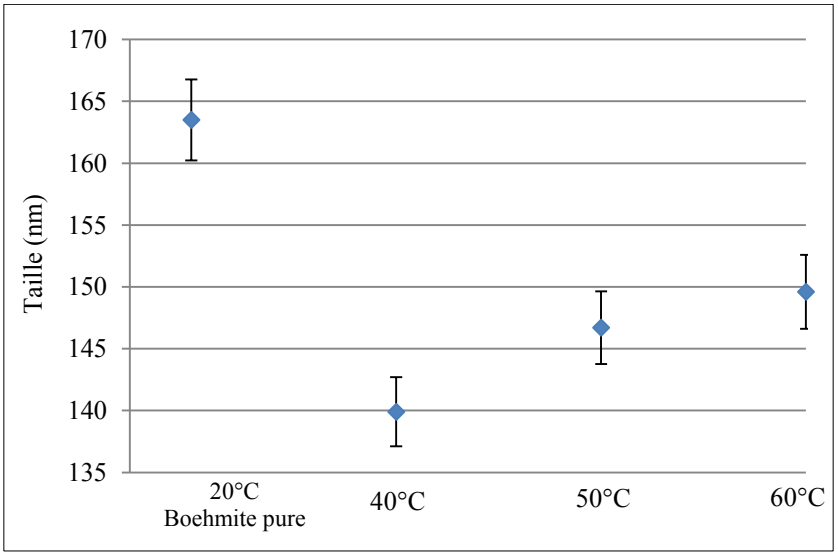


Figure 2.5.4.1. Taille des agrégats des échantillons greffés avec différentes températures APS-12 (7% H_2 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ac), APS-13 (7% H_2 $T_{60\,min}^{50°C}$ Ac) et APS-14 (7% H_2 $T_{60\,min}^{60°C}$ Ac).

Des mesures granulométriques sont effectuées sur une large gamme de pH allant de 3 à 9 (fig.2.5.4.2). Les deux suspensions APS-13 (7% H_2 $T_{60\,min}^{50°C}$ Ac) et APS-14 (7% H_2 $T_{60\,min}^{60°C}$ Ac) ont les mêmes tailles moyennes sur toute la gamme de pH, elles sont donc regroupées dans la même courbe. Les poudres greffées en milieu acide ont tendance à former de plus gros agglomérats proportionnellement à l'augmentation du pH. Ce qui pourrait être expliqué par un greffage des molécules plus espacées à la surface des nanoparticules traitées à plus haute température. En effet, dans le cas de l'APS-01, les conditions d'hydrolyse et les températures sont différentes, ces deux paramètres suffisent pour obtenir un comportement différent à pH basique. Ce changement peut être expliqué par une plus grande agitation thermique lors du greffage et donc une présence à la surface plus espacé diminuant la possibilité d'encombrement stérique entre les particules.

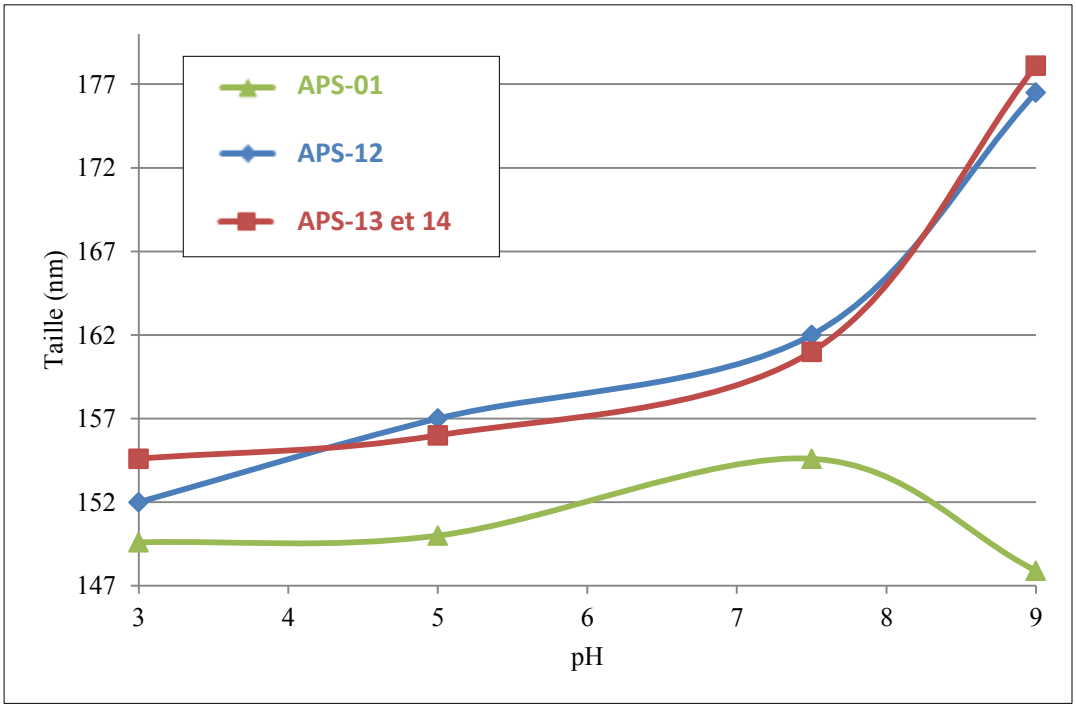


Figure 2.5.4.2 Tailles moyennes en fonction du pH de APS-01 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) APS-12 (7% H_2 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ac), APS-13 (7% H_2 $T_{60\,min}^{50°C}$ Ac) et APS-14 (7% H_2 $T_{60\,min}^{60°C}$ Ac).

La courbe de potentiel zêta de l'APS-14 (7% H_2 $T_{60\,min}^{60°C}$ Ac) (fig.2.5.4.3) montre un maintien de la stabilisation à des potentiels zêtas élevés jusqu'au pH 8. En comparaison, les autres échantillons greffés décrochent à des pH inférieurs. De plus, le déplacement du PIE

s'accentue de plus en plus en augmentant la température et passe de pH 9.4 pour la boehmite nue à 11.2 après greffage à 40 °C, 11.3 à 50°C et 11.7 à 60°C ; ce qui confirme un meilleur greffage et une meilleur stabilité dans ces conditions de greffage (H_2).

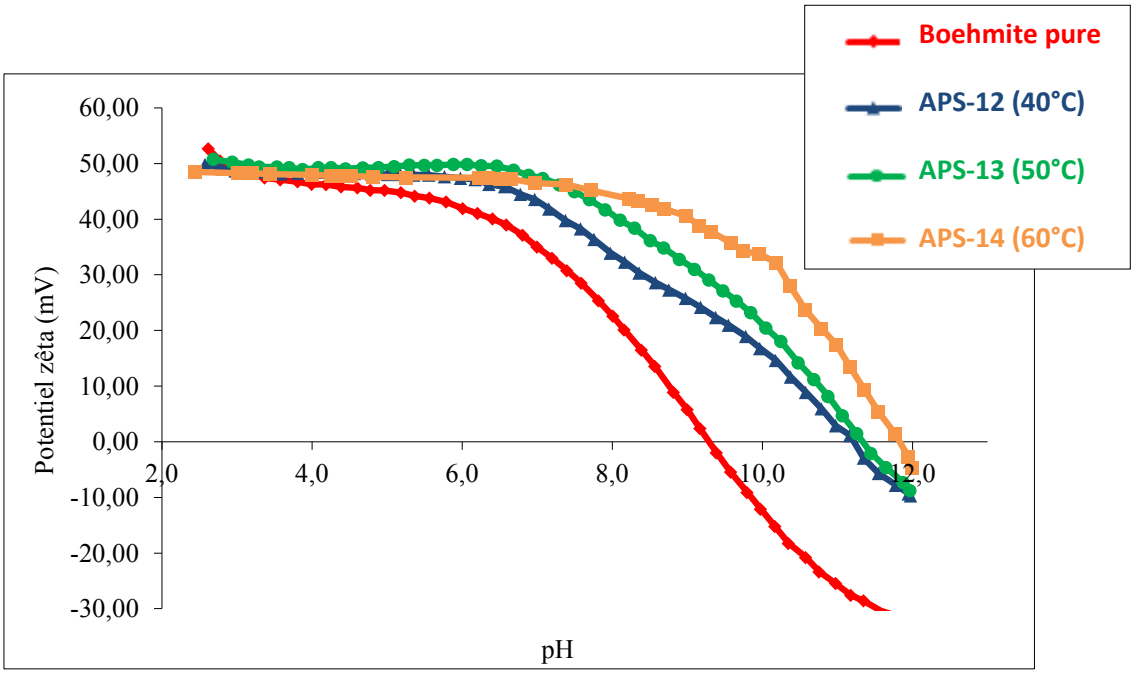


Figure 2.5.4.3. Potentiel zêta de la boehmite pure et des échantillons greffés APS-12 (7% H_2 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ac), APS-13 (7% H_2 $T_{60\,min}^{50°C}$ Ac) et APS-14 (7% H_2 $T_{60\,min}^{60°C}$ Ac) en fonction du pH.

Par conséquent, on peut conclure que l'APS à la surface de l'APS-14 (7% H_2 $T_{60\,min}^{60°C}$ Ac) fournit une stabilisation des charges de surface plus complète. L'augmentation de la température permet donc un meilleur maintien du potentiel zêta et un léger décalage du point isoélectrique.

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

En outre, on peut observer qu'au niveau du point isoélectrique de la boehmite pure à pH 9,3, le potentiel zêta d'APS-14 (7% H_2 $T_{60\,min}^{60°C}$ Ac) est d'environ 40 mV. Il est à

remarquer que l'augmentation de température de greffage est l'un des facteurs les plus efficaces sur la dispersion. Le facteur température de greffage permet d'obtenir de nouvelles propriétés, impossibles à obtenir à 40°C. Les corrélations ci-dessus tendent à indiquer que l'APS greffé à température plus élevée et dans ces conditions de greffage (H_2) permet de stabiliser les nanoparticules de boehmite dans une large gamme de pH.

II.5.5 Influence du pH de greffage

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

Figure 2.5.5.1. Observation de la gélification lors du greffage.

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

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

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

La distribution de taille réalisée confirme une diminution de la taille des agglomérats pour l'échantillon obtenu dans un milieu acide (APS-07 7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ac):

Echantillons	**Tailles moyennes (nm)**
APS-00	164
APS-01 7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba	152
APS-07 7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ac	141

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

L'APS-07 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ac) a été réalisé avec 7% masse d'APS, pour 30 minutes de greffage à 40°C, soit dans les mêmes conditions qu'APS-01 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba). La différence entre ces deux échantillons concerne le pH du mélange qui est donc acide pour APS-07 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ac). Le choix du milieu acide de cet échantillon permet de diminuer la taille des agglomérats de plus de 10 nm. La diminution atteint 20 nm par rapport à la boehmite pure ce qui correspond à une valeur significative à l'échelle nanométrique. Les particules sont bien dispersées pendant tout le greffage ce qui permet d'améliorer les résultats. En outre, aucune sédimentation ou gélification n'est constatée dans le milieu réactionnel, comme précédemment, ce qui devrait augmenter le rendement de greffage.

APS-07 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ac) est la première poudre modifiée avec un potentiel zêta plus élevé que celui de la boehmite dans le domaine acide de pH (fig. 2.5.5.2.).

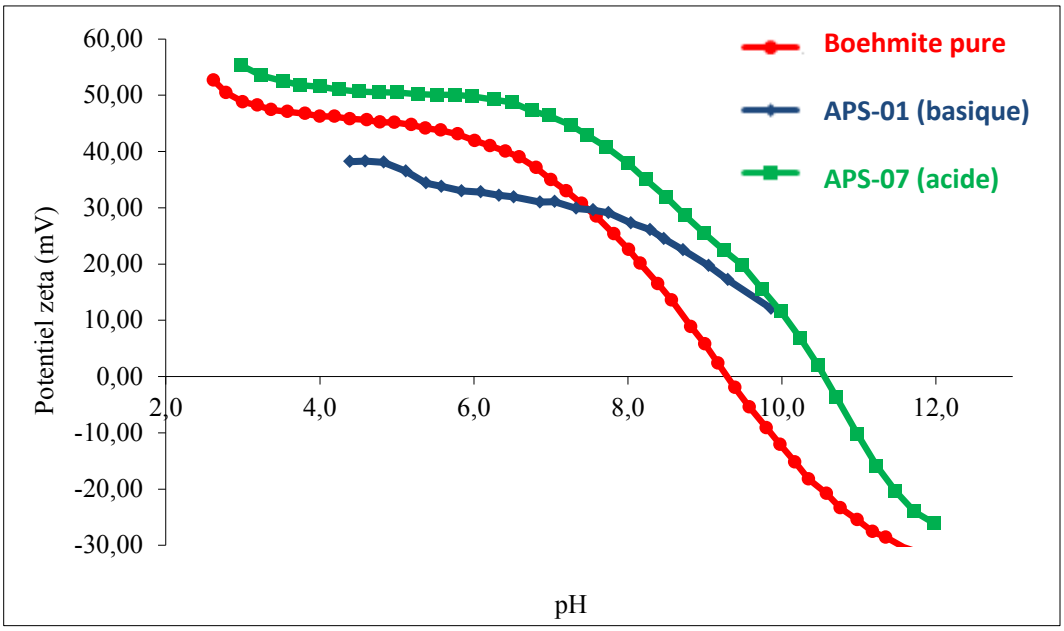


Figure 2.5.5.2. Potentiel zêta des suspensions de boehmite pure et greffée en milieu acide et basique APS-07 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ac) et APS-01 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) en fonction du pH.

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

Echantillon	pH initial	PIE
APS-01 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba)	9,8	pH=11,2
APS-03 (18% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba)	9,8	pH=10,7
APS-05 (7% H_1 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ba)	9,5	pH=10,8
APS-06 (7% H_1 $T_{120\,min}^{40°C}$ Ba)	10,4	pH=11,0
APS-07 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ac)	3,0	pH=10,6
APS-08 (7% H_1 $T_{180\,min}^{40°C}$ Ba)	9,5	pH=10,9

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

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

II.5.6. Influence des paramètres d'hydrolyse

II.5.6.1 Température d'hydrolyse

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

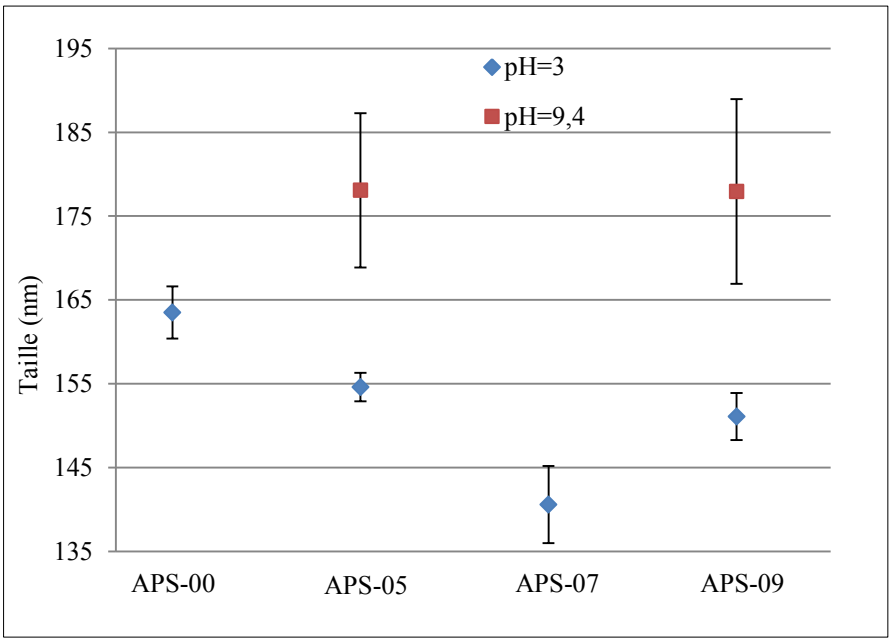


Figure 2.5.6.1.1. Taille moyenne des échantillons provenant d'un milieu basique APS-05 (7% H_1 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ba), d'un milieu acide APS-07 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ac) et de l'échantillon issu d'une hydrolyse à condition modifiée APS-09 (7% H_1 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ba et hydrolyse à 40°C).

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

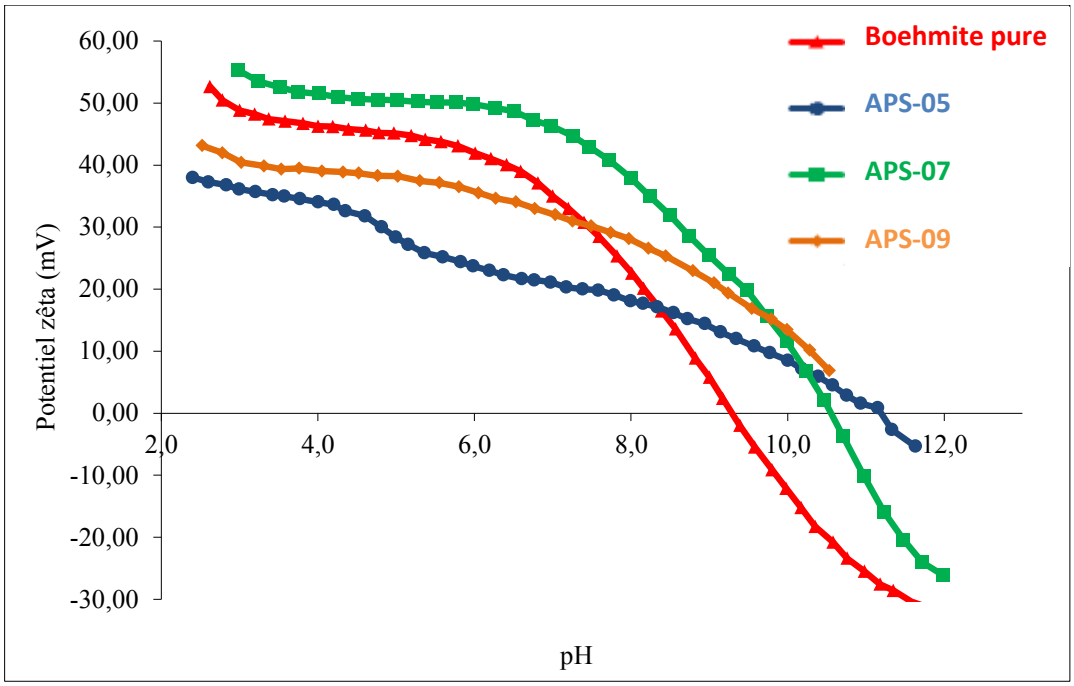


Figure 2.5.6.1.2. Potentiel zêta des échantillons APS-05 (7% H_1 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ba), APS-07 (7% H_1 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ac) et de l'échantillon issu d'une hydrolyse à condition modifiée APS-09(7% H_1 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ba et hydrolyse à 40°C) en fonction du pH.

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

II.5.6.2. Type d'hydrolyse

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

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

de la boehmite pure. Pour des pH supérieurs à 6, le potentiel zêta des poudres greffées est plus élevé que celui de la boehmite pure ce qui conduit à déplacer le PIE vers des valeurs plus élevées que 8.7. Les deux APS-11 (7% H_2 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) et APS-12 (7% H_2 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ac) présentent le même comportement en milieu basique.

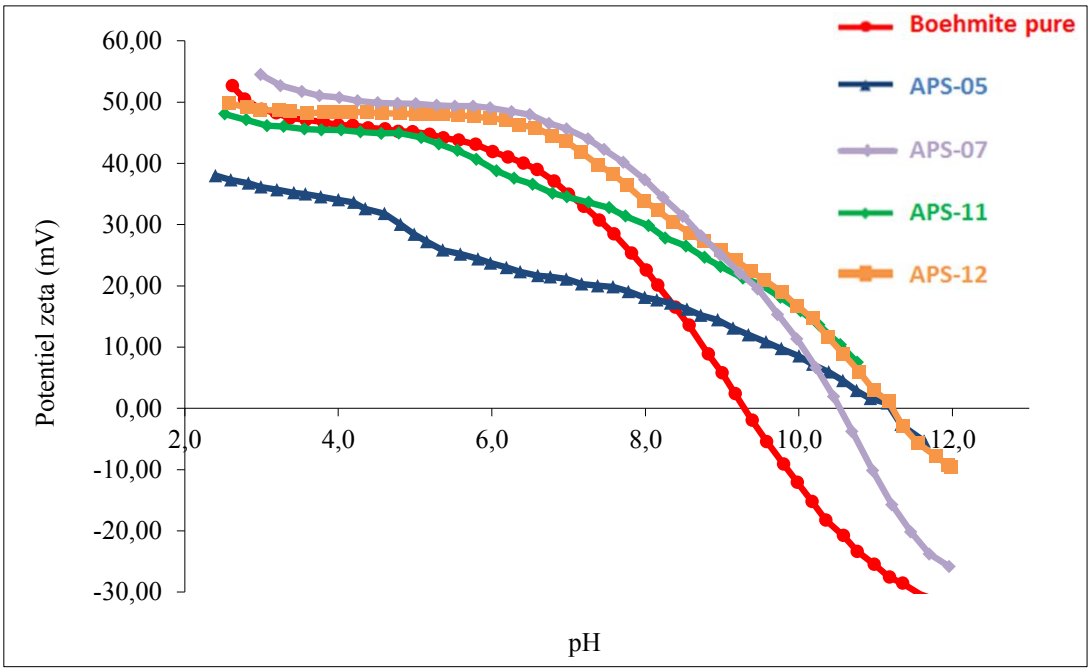


Figure 2.5.6.2.1. Potentiel zêta des échantillons issus de différentes hydrolyses APS-05 (7% H_1 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ba), APS-07 (7% H_1 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ba), APS-11 (7% H_2 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) et APS-12 (7% H_2 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ac).

Les deux poudres greffées en milieu acide sont les seules plus stables que la boehmite pure dans toute la gamme de pH acide. La différence avec la boehmite pure est d'environ quelques mV à pH acide mais augmente avec le pH. Le potentiel zêta d'APS-07 (7% H_1 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ba) chute aussi rapidement que celle de la boehmite pure, tandis que la courbe d'APS-12 (7% H_2 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ac) diminue plus lentement. En conséquence, le point isoélectrique de la poudre greffée en milieu acide avec la nouvelle hydrolyse se situe à pH 11,8, par rapport à 10,6 pour APS-07 (7% H_1 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ba). La différence de potentiel zêta dans les conditions de base peut indiquer que la nouvelle hydrolyse a permis de greffer plus d'APS ou que le silane a été mieux greffé.

II.6. Liaisons de surface: analyses XPS

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

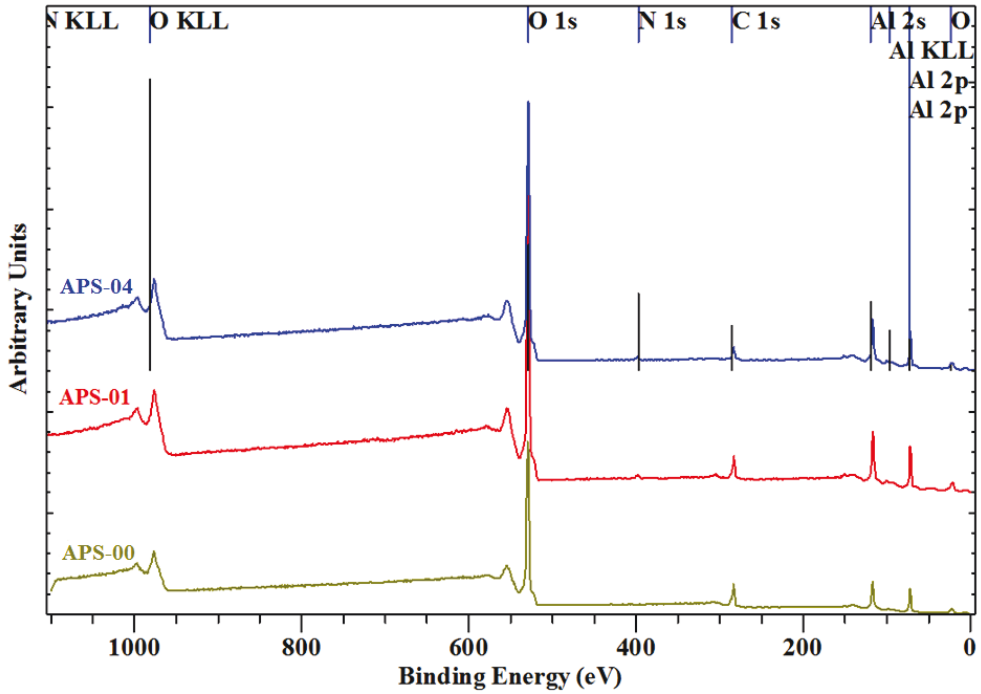
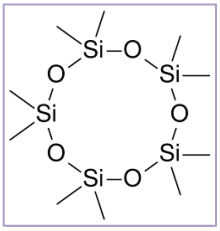
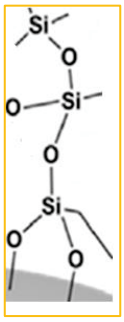


Figure 2.6.1. Spectres XPS de la boehmite, APS-01 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) et APS-04 (3.5% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba).



Polysiloxane

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



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

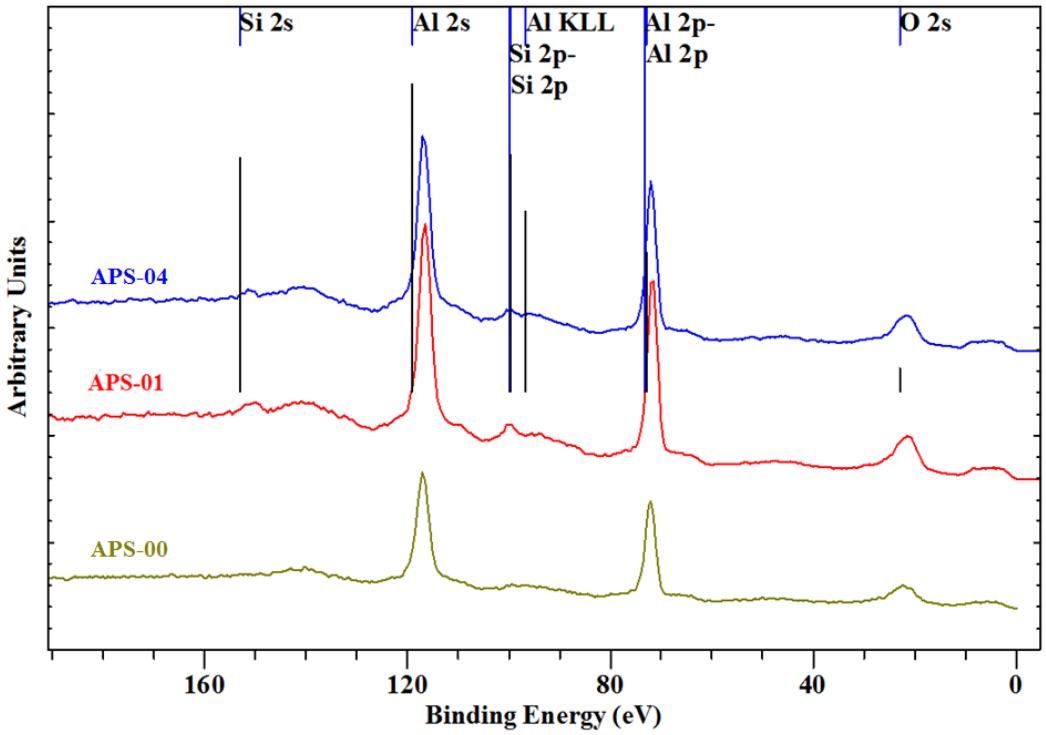


Figure 2.6.2. Spectres XPS de la boehmite, APS-01 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) et APS-04 (3.5% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) de 0 à 200 eV.

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

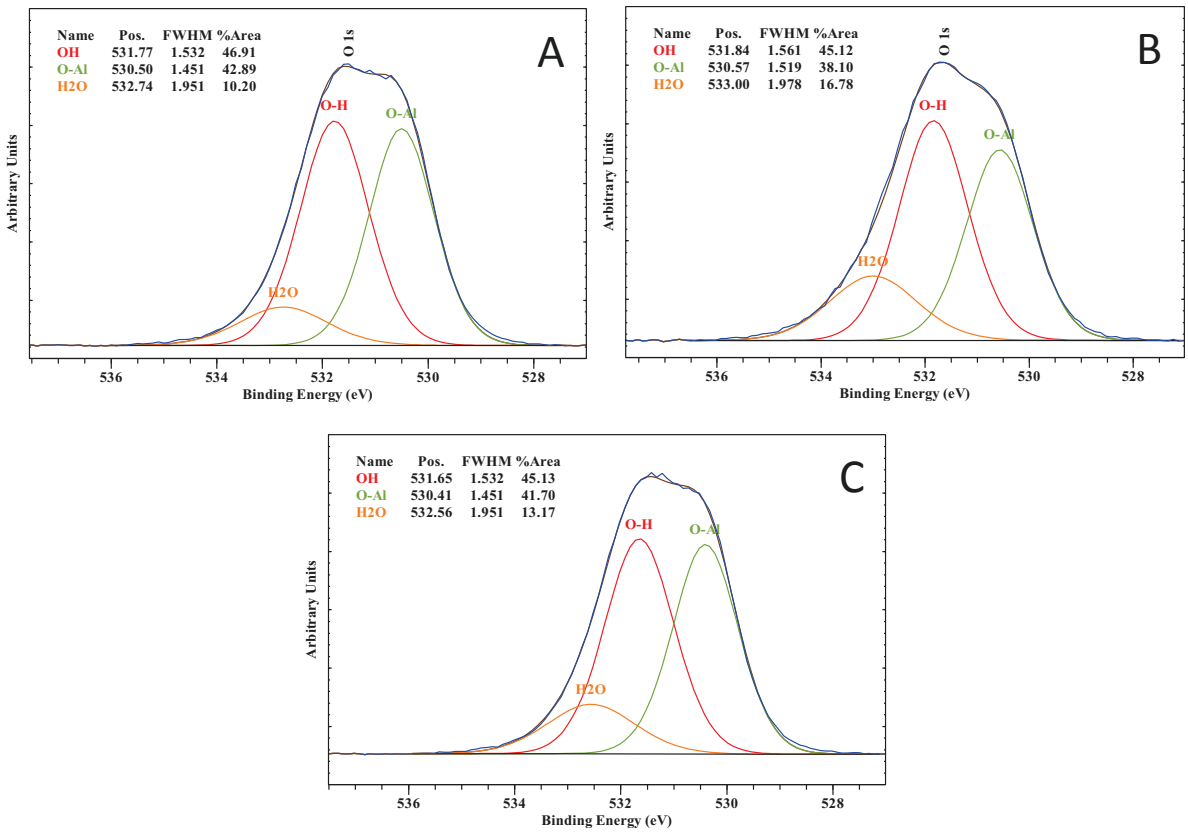


Figure 2.6.3. Spectres du niveau d'energie O 1s pour APS-01 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) (A), APS-04 (3.5% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) (B) et la boehmite pure (C)

La figure 2.6.3 montre les spectres de configuration O 1s. Les deux pics à 530 et 531 eV peuvent être identifiés comme étant les liaisons Al-OH. Cependant, l'intensité de ces pics varie entre les échantillons greffés et la boehmite. Pour la boehmite, les intensités de ces pics sont de 70x102 et 80x102 CPS respectivement et pour les poudres modifiées, de 143x102 et 165x102 CPS, soit plus de deux fois supérieures à l'intensité de la boehmite nue, ce qui peut être expliqué par la présence de l'APS à la surface, greffé aux groupes -OH. En outre, un petit pic apparait à 533 eV, il peut être attribué aux molécules de H_2O physisorbées à la surface.

NH_3^+

Les données détaillées pour le niveau d'énergie N 1s déterminent les liaisons des atomes d'azote présentes à la surface des échantillons (fig. 2.6.4 AB). Le pic net à 399 eV est attribué aux groupes NH_2 libres présents à l'extrémité de la molécule APS qui est adsorbée à la surface par l'intermédiaire de la liaison covalentes Al-O-Si. Il est aussi important de noter que dans la plupart des articles étudiant le spectre N 1s le pic situé à 402 eV est souvent attribué aux NH_3^+ [118]. Cependant, ce second pic à 402 eV peut aussi indiquer une liaison Al-O-N. Cette liaison appelée «reverse attachement» ou « attachement

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

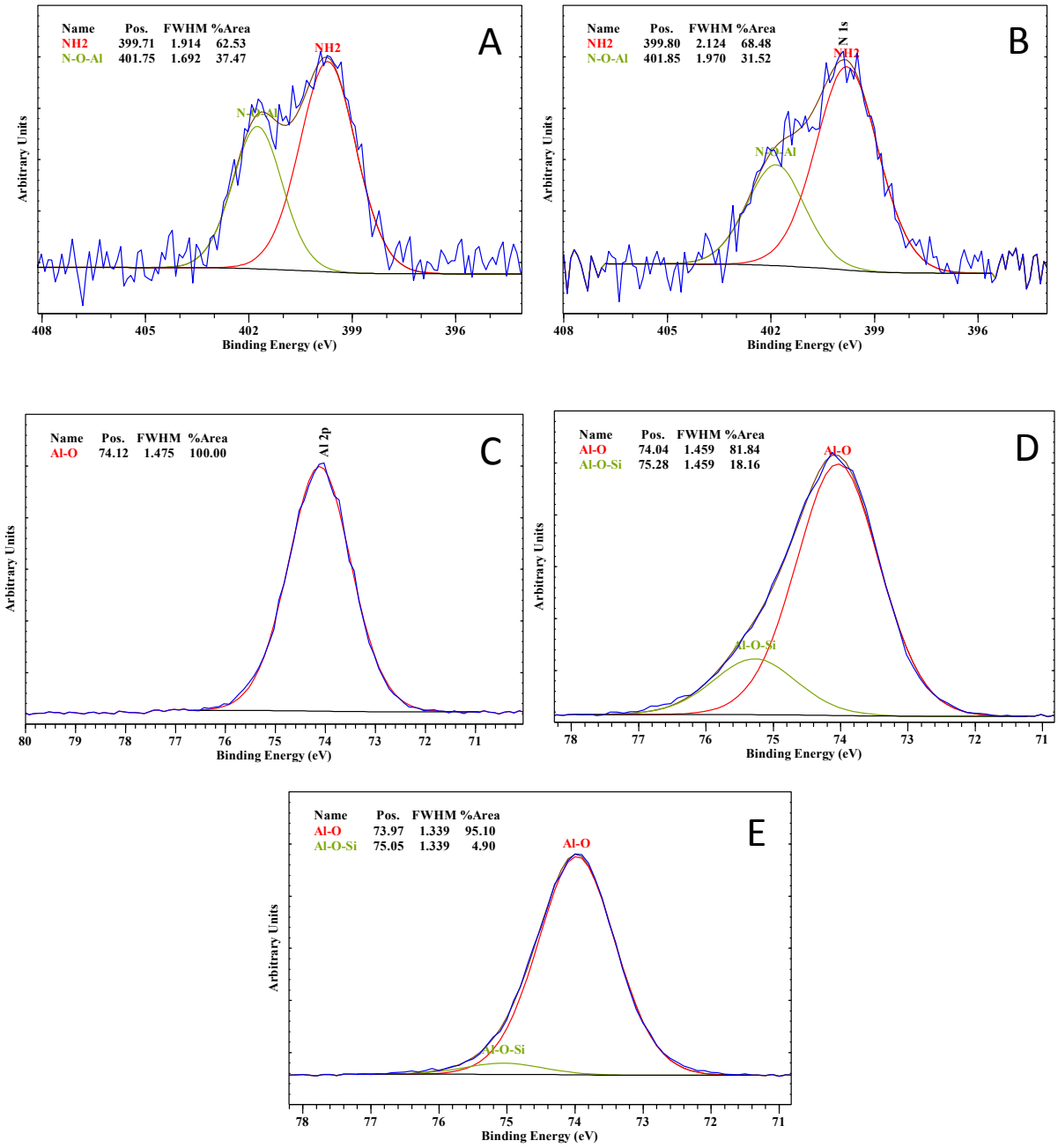


Figure 2.6.4. Spectres du niveau d'énergie N 1s pour APS-01 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) (A), APS-04 (3.5% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) (B) et spectre du niveau Al 2p pour APS-01 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) (C), APS-04 (3.5% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) (D) et de la boehmite pure (E)

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

II.7 Interprétation

II.7.1. Le mécanisme de greffage

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

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

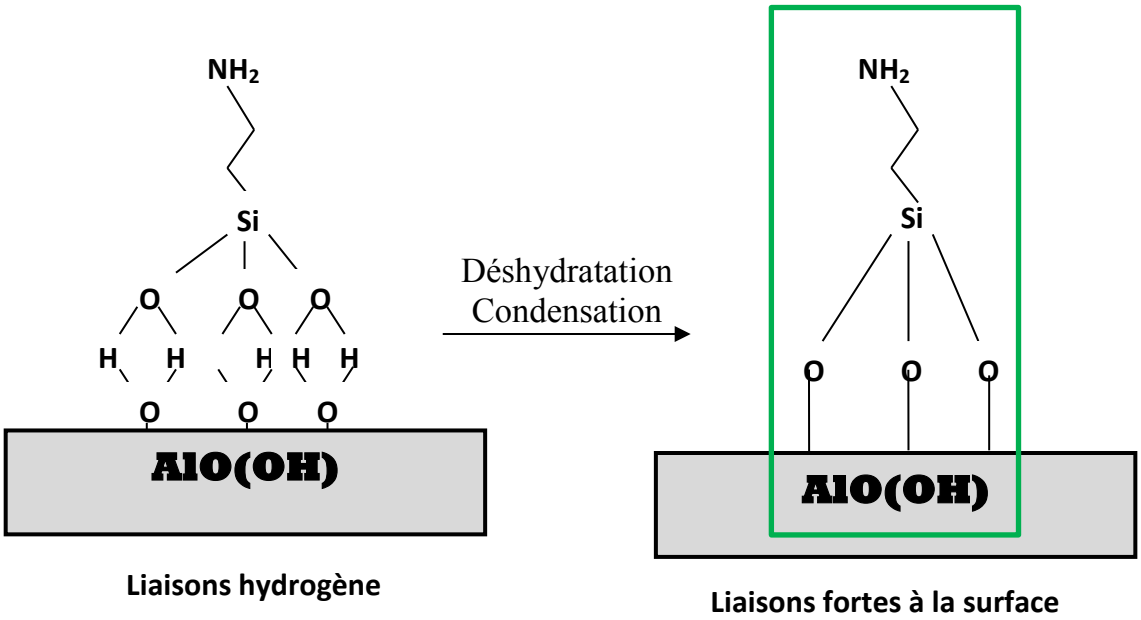
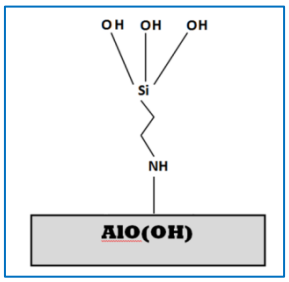


Figure 2.7.1.1.Mécanisme de greffage.

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

II.7.2. Hypothèse du greffage inverse



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

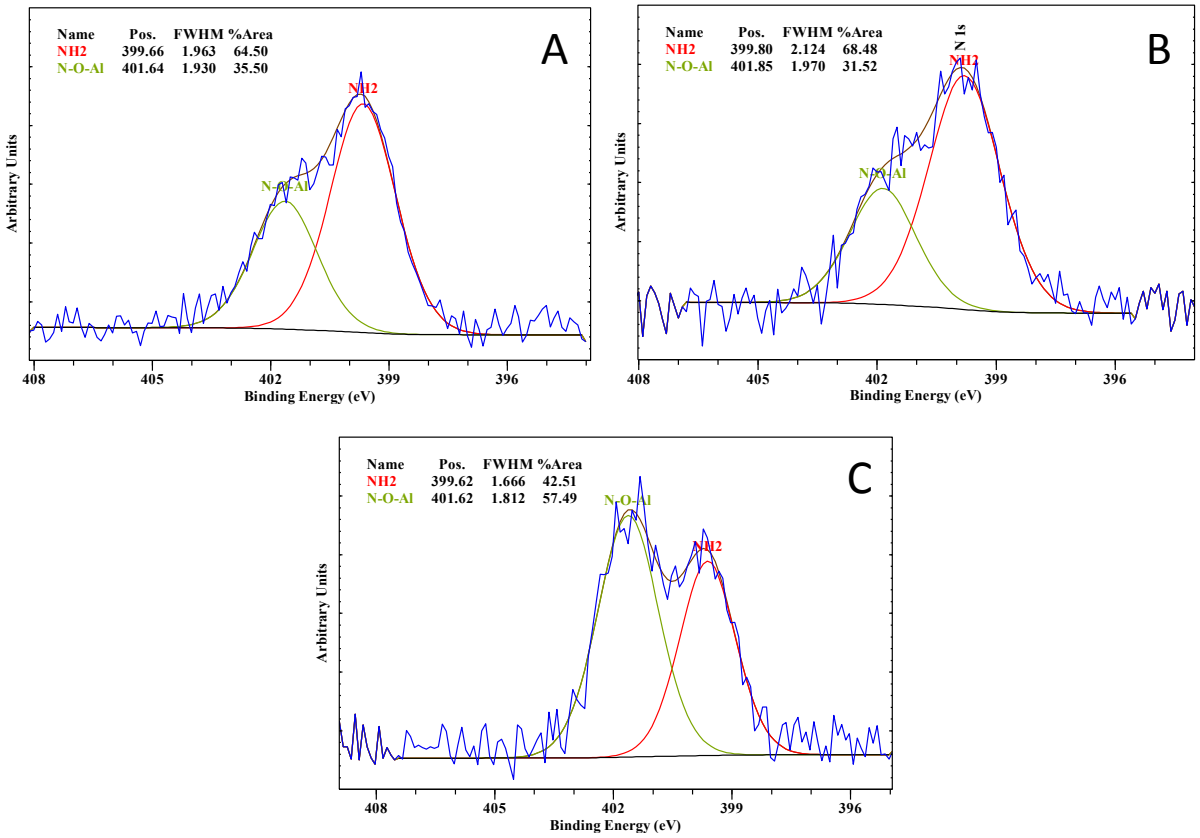


Figure 2.7.2.1. Spectres XPS de niveau N 1s pour APS-01 (7% H_1 $T_{30\,min}^{40°C}$ Ba) (A), APS-05 (7% H_1 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ba) (B) et APS-07 (7% H_1 $T_{60\,min}^{40°C}$ Ac) (C).

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

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

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

II.7.3 Schéma récapitulant toutes les hypothèses de liaisons

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

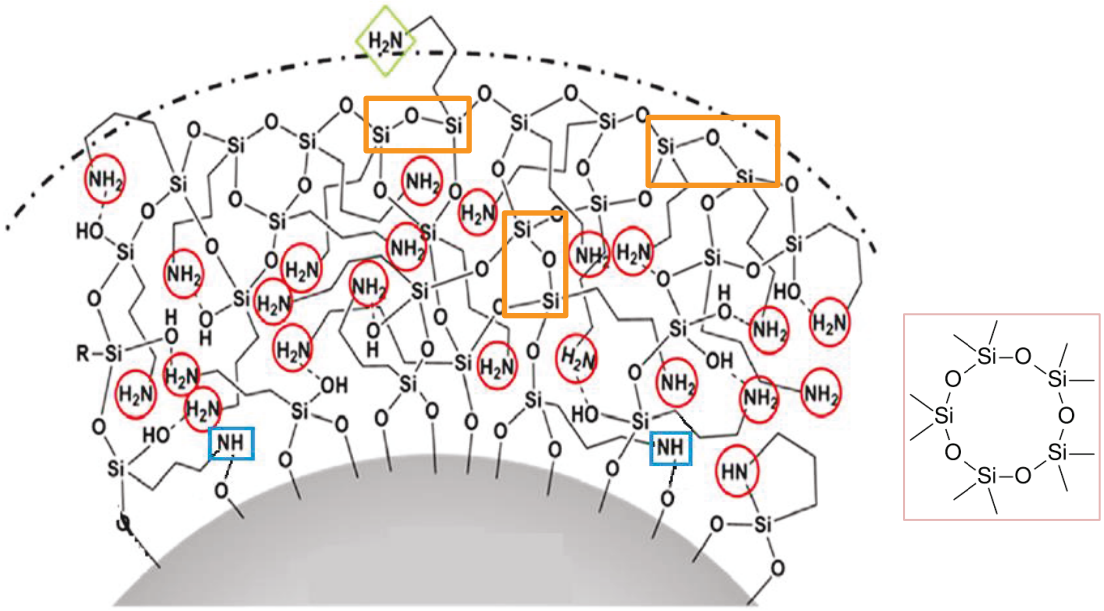


Figure 2.7.3.1 Schéma récapitulant toutes les hypothèses de liaisons rencontrées précédemment.

II.7.4 Interprétation des propriétés électrocinétiques

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

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

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

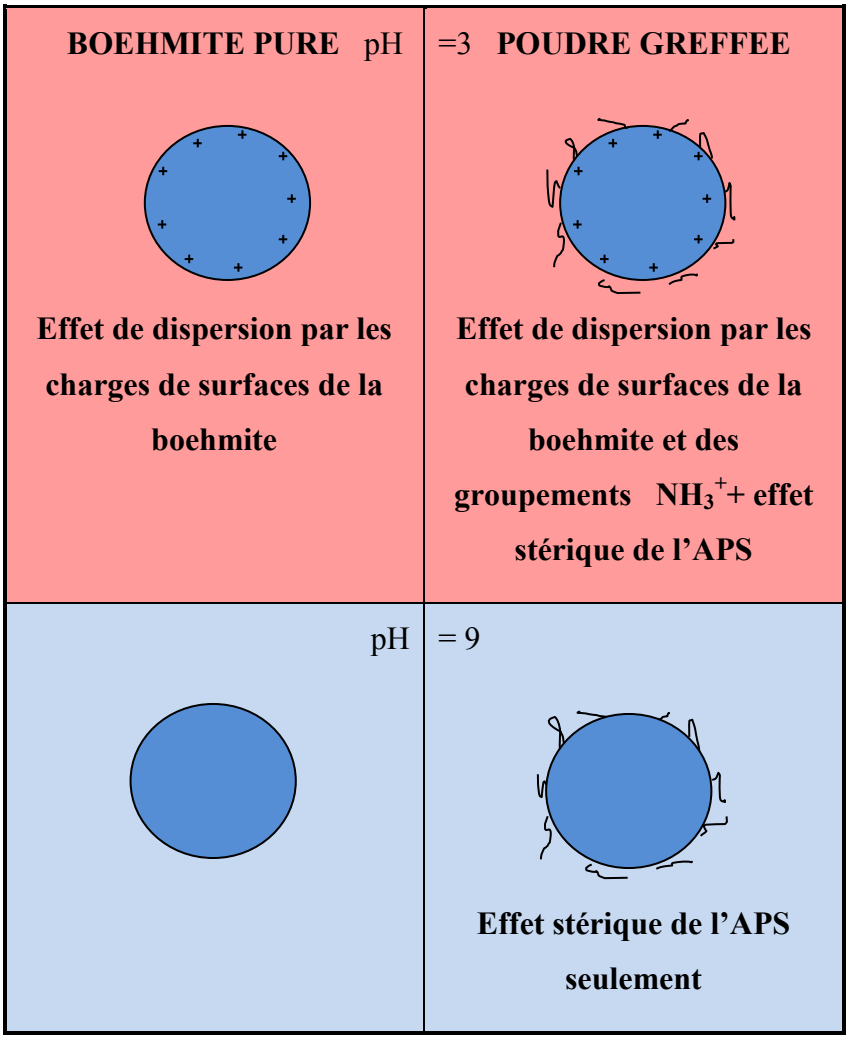


Figure 2.7.4.1. Mécanisme probable de la stabilisation de la poudre de boehmite par l'APS selon le pH.

Du point de vue éléctrocinétique les groupes $-NH_3^+$ ne jouent un rôle prépondérant qu'à partir du pH 7, au moment où les courbes se croisent. A partir de ce moment, la charge de surface de la boehmite a déjà commencé à diminuer, ce qui maintient la boehmite greffée à un potentiel zêta supérieur à celui de la boehmite pure et la présence des groupes NH_3^+. Cependant, plus on s'approche du milieu basique et plus la charge de surface diminue. En effet, la présence de $-NH_3^+$ diminue car le pKa de l'APS est situé à 10.37 [111]. Ainsi les $-NH_3^+$ regagnent une forme neutre $-NH_2$ et ne permettent plus la répulsion électronique. Ce qui conforte la présence d'une force de répulsion stérique à ce pH.

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

Il est également intéressant de prêter attention aux variations de taille pour chaque poudre en milieu acide et basique. A pH 3, les écarts pour chaque mesure sont de l'ordre de 2-4 nm (très peu significatif), tandis qu'à pH 9 les tailles moyennes varient autour de 8-9 nm. Les écarts de tailles en milieu acide sont très satisfaisants. De même, les écarts concernant le milieu basique sont bons mais l'augmentation entre les deux pH montre une tendance à la déstabilisation. La stabilité des particules à pH acide est la conséquence de la charge de surface naturelle des particules de boehmite, alliée aux propriétés de l'APS à ce pH : effet de charge due aux groupements $-NH_3^+$ et effet stérique des chaines de polymères. Or, à pH basique, seul les effets stériques des chaines de polymères greffés sont prépondérants. Ainsi, au vu de l'augmentation des écarts de taille à pH basique, on peut supposer que la stabilité due à l'effet stérique n'est pas uniforme. En effet, les chaines greffées pourraient avoir des tailles différentes à la surface des particules ou même ne pas être présentes à certains endroits de la surface. Les disparités aux surfaces peuvent expliquer ainsi les différences entre certaines mesures.

Conclusion

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

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

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

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

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

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

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

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

Références

[69] Puntes VF, Krishnan KM, Alivisatos AP, Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt, Science, 291, 2115, 2001.

[70] Zhang M, Gao G, Li CQ, Liu FQ, Titania-coated polystyrene hybrid microballs prepared with miniemulsion polymerization, Langmuir, 20(4), 1420, 2004.

[71] Ringwald SC, Pemberton JE. Adsorption interactions of aromatics and heteroaromatics with hydrated and dehydrated silica surfaces by Raman and FTIR spectroscopies, Environ Sci Technol, 34,259, 2000.

[72] Chen LX, Rajh T, Wang ZY, Thurnauer MC. XAFS studies of surface structures of TiO2 nanoparticles and photocatalytic reduction of metal ions, J Phys Chem, 101(50): 10688–97, 1997.

[73] Rajh T, Tiede DM, Thurnauer MC. Surface modification of TiO2 nanoparticles with bidentate ligands studied by EPR spectroscopy. J Non-Cryst Solids, 207, 815, 20, 1996.

[74] Yokoyama R, Suzuki S, Shirai K, Yamauchi T, Tsubokawa N, Tsuchimochi M. Preparation and properties of biocompatible polymer-grafted silica nanoparticle, Eur Polym J, 42, 3221–9, 2006.

[75] Dang ZM, Fan LZ, Zhao SJ, Nan CW. Dielectric properties and morphologies of composites filled with whisker and nanosized zinc oxide. Mater Res Bull, 38, 3, 499–507, 2003.

[76] Rong MZ, Zhang MQ, Wang HB, Zeng HM. Surface modification of magnetic metal nanoparticles through irradiation graft polymerization. Appl Surf Sci,200, 4, 76–93, 2002.

[77] Kim S, Kim E, Kim S, Kim W. Surface modification of silica nanoparticles by UV-induced graft polymerization of methyl methacrylate. J Colloid Interf Sci, 292, 1, 93–98, 2005.

[78] Tsubokawa N, Kogure A. Surface grafting of polymers onto inorganic ultrafine particles: reaction of functional polymers with acid anhydride groups introduced onto inorganic ultrafine particles. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 29, 697–702, 1991.

[79] Pruker O, Ruhe J. Mechanism of radical chain polymerizations initiated by azo compounds covalently bound to the surface of spherical particles. Macromolecules, 31, 3, 602–613, 1998.

[80] E. G. Rochow, An Introduction to the Chemistry of the Silicones.p.26-38, 1946.

[81] Lorenz J. Bonderer, André R. Studart, Jörg Woltersdorf, Eckhard Pippel and Ludwig J. Gauckler, Strong and ductile platelet-reinforced polymer films inspired by nature: Microstructure and mechanical properties, Journal of Materials Research, Volume 24, Issue 09, pp 2741-2754, 2009.

[82] Özkan Demirbaş, Mahir Alkan , Mehmet Doğan, Yasemin Turhan, Hilmi Namli, Pınar Turan, Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane, Journal of Hazardous Materials, Volume 149, Issue 3, Pages 650–656, Pollution Prevention and Restoration of the Environment, 2007.

[83] Patricia I. Pontón, José R.M. d'Almeida, Bojan A. Marinkovic, Slavic M. Savić, Lidija Mancic, The effects of the chemical composition of titanate nanotubes and solvent type on 3-aminopropyltriethoxysilane grafting efficiency, Applied Surface Science, Volume 301, Pages 315–322, 2014.

[84] Mohamed M. Chehimi, Dorota Kowalczyk, Stanislaw Slomkowski, Michel Delamar, Adsorption of aminopropyltriethoxy silane on quartz: an XPS and contact angle measurements study, International Journal of Adhesion and Adhesives, Volume 16, Issue 4, Pages 227–232, 1996.

[85] H. Sardon, L. Irusta, M.J. Fernández-Berridi, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES), Polymer, Volume 51, Issue 22, Pages 5051–5057, 2010.

[86] Martin Wåhlander, Fritjof Nilsson, Emma Larsson, Wen-Chung Tsai, Henrik Hillborg, Anna Carlmark, Ulf W. Gedde, Eva Malmström, Polymer-grafted Al_2O_3-nanoparticles for controlled dispersion in poly(ethylene-co-butyl acrylate) nanocomposites, Polymer, Volume 55, Issue 9, Pages 2125–2138, 2014.

[87] S.-H. Choi, Y. Cai, B.-M. Zhang, stability enhancement of polystyrene thin films on aminopropyltriethoxysilane ultrathin layer modified surfaces, Silanes and Other Coupling Agents, Volume 4, pp 179-198, 2007.

[88] Jifang Fu, Yinglin Xiao, Liyi Shi, Liya Chen, Yi Chen, Qingdong Zhong, Al_2O_3 Nanoparticles Modified by the HyperBranched Polyester Via One-Pot Polycondensation Process, Proceedings of 2011 Shanghai International Nanotechnology Cooperation Symposium.

[89] Eva E. Malmström, Anna Carlmark, Martin Wåhlander, Susanne Hansson, Wen-Chung Tsai, Emma Larsson, Ulf W. Gedde and Henrik Hillborg, ATRP for interfacial tailoring of Al_2O_3 nanoparticles to be used in insulating materials, American Chemical Society, ISSN: 0065-7727, Vol. 242, 2011.

[90] Huang Yiming, Synthesis and modification of Alumina nanofibres and its applications Synthesis and modification of Alumina nanofibres and its applications. Masters by Research thesis, Queensland University of Technology, 2013.

[91] Dandan Hao, Jinna Zhang, Hui Lu, Wenguang Leng, Rile Ge, Xiaonan Daia, Yanan Gaob, Fabrication of a COF-5 membrane on a functionalized α-Al_2O_3 ceramic support using a microwave irradiation method, Chem. Commun, 50, 1462-1464, 2014.

[92] P.M Price, J.H. Clark, D.J Macquarrie, Modifies silicas for clean technology, J.Chem.Soc., Dalton Trans, 101-110, 2000.

[93] Etienne M, Walcarius A., Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium, Talanta. , 59,6, 1173-1188, 2003.

[94] A.Stein, B.J.Melde, R.C Shroden, Adv. Mater., 1403-1419, Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates – nanoscopic reactors coming of age, 2000.

[95] L.Mercier, T.J. Pinnavaia, Adv. Mater, 9, 500-503, Access in Mesoporous Materials: Advantages of a Uniform Pore Stucture in the design of a heavy ion absorbant for environmental remediation, 1997.

[96] Chellappah Pathmamanoharan, Peter Wijkens,David M. Grove, Albert P. Philipse, Langmuir, 1996, 12, 18, pp 4372–4377, Paramagnetic Silica Particles: Synthesis and Grafting of a Silane Coupling Agent Containing Nickel Ions onto Colloidal Silica Particles.

[97] Bossaert WD, De Vos Dirk, Van Rhijn WM, Bullen J, Journal of catalysis, 182, 1, 156-164, Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides.

[98] Jun Liu, Xiangdong Feng, Glen E. Fryxell, Li-Qiong Wang, Anthony Y. Kim, Meiling Gong, Hybrid Mesoporous Materials with Functionalized Monolayers, Advanced Materials, 10, 2,161–165, 1998.

[99] Ch. Merckle, J. Blumel, Bifunctional Phosphines Immobilized on Inorganic Oxides, Chem. Mater., 13, 3617-3623, 2001.

[100] J. Blümel, Reactions of Phosphines with Silica: A Solid-State NMR Study, Inorg. Chem. 33, 5050-5056, 1994.

[101] D.Brunel, Functionalized micelle-templated silicas (MTS) and their use as catalysts for fine chemicals, Microporous and mesoporous materials, 27, 2-3, 247 , pp. 329-344 1999.

[102] S. Abramson, M. Lasperas, A. Galarneau, D. Desplantier-Giscard and D. Brunel, Best design of heterogenized beta-aminoalcohols for improvement of enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde. Chemical Communications,18, 1773–1774, 2000.

[103] S. Abramson, N. Bellocq and M. Lasperas, Heterogeneous enantioselective carbon-carbon bond formation: Role of the inorganic support in the synthesis and activity of supported chiral auxiliaries. Topics in Catalysis, 13, 3, 339–345, 2000.

[104] Derouet D, Forgeard S, Brosse Jc, Emery J, Buzare Jy, application of solid-state ramen spectroscopy to the characterization of alkenyltrialkoxysilane and trialkoxysilyl- terminated polyisoprene grafting onto silica microparticles, journal of polymer science, Part polymer chemistry, 36, 3, 437-453, 1998

[105] Elodie Bourgeat-Lami, Jacques Lang, Journal Of Colloid And Interface Science 197, 293–308, Encapsulation Of Inorganic Particles By Dispersion Polymerization In Polar Media, 1998.

[106] C. Perruchot , M. A. Khan , A. Kamitsi , and S. P. Armes, Langmuir, 17, 15, 4479–4481, Synthesis of Well-Defined, Polymer-Grafted Silica Particles by Aqueous ATRP, 2001.

[107] L.S. Penn, T.F. Hunter, Grafting rates of amine-functionalized polystyrenes onto epoxidized silicasurfaces, Macromolec, 33, 4, 1105-1107, 2000.

[108] Bartzoka, V., Brook, M.A., McDermott, M.R., Protein-silicone interactions: how compatible are the two specie?, Langmuir 14:1887-1891, 1998.

[109] Physical and chemical characterisation of some silicas and silica derivatives. MA Ramos, MH GIL, Etienne Schacht, G Matthys, Willy Mondelaers and MM Figueiredo, Powder Technology, 99, 1, 79-85, 1998.

[110] R. Pena-Alonso, F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo. Study of the hydrolysis and condensation of Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy. Journal of Material Science, 595-603, 2007.

[111] R.O. James, Characterisation of colloids in aqueous systems. Advances in Ceramics. 1987, 21, 349-351, 1987.

[112] J. Goodwin, Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers. 2009. p.129-189.

[113] C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, 303-356, 1990.

[114] H.J. Butt, M. Kappl. Surface and Interfacial Forces, 93-118, 2010.

[115] D. Myers. Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications, 79- 91,1999.

[116] Brett M. Silverman, Kristen A. Wieghaus, and Jeffrey Schwartz, Comparative Properties of Siloxane vs Phosphonate Monolayers on A Key Titanium Alloy Langmuir, 21, 225-228, 2005

[117] Effect of Siloxane Quantity and pH of Silane Coupling Agents and Contact Angle of Resin Bonding Agent on Bond Durability of Resin Cements to Machinable Ceramic.

[118] G. Tayhas R. Palmore, Diane K. Smith, Mark S. Wrighton, pH-Dependent Rectification in Redox Polymers: Characterization of Electrode-Confined Siloxane Polymers Containing Naphthoquinone and Benzylviologen Subunits J. Phys. Chem. B, ,101 ,14, 2437–2450, 1997

[119] Y.Y. Song, H. Hildebrand, P. Schmuki. Optimized monolayer grafting of 3-aminopropyltriethoxysilane onto amorphous, anatase and rutile TiO2, Surface Science ,604, p.346-353, 2010.

[120] G. Iucci, M. Dettin, C. Battocchio, R. Gambaretto, C. Di Bello, G. Polzonetti. Novel immobilizations of an adhesion peptide on the TiO2 surface: An XPS investigation. Material Science and Engineering . C 27, 1201-1206, 2007

[121] K.S. Birdi. Handbook of Surface and Colloid Chemistry,p.195-205, 395-402, 2003.

[122] Renan Perales Oliveira, Motta Macroporous membranes derived from precursors with different aminopropyltriethoxysilane contents, Diploma Thesis Developed at University of Bremen, Institute of Advanced Ceramics, 2011.

CHAPITRE III

CHAPITRE III

Synthèse de particules hybrides et granulation

Introduction

Le greffage de polymères sur des nanoparticules inorganiques est l'une des méthodes les plus efficaces et polyvalentes pour la modification de surface. La stabilité des nanoparticules dispersées par le polymère peut être améliorée en augmentant l'affinité de la surface pour les substances organiques [123]. Il existe deux méthodes de greffage de surface : l'une consiste à ce que les polymères fonctionnalisés soient greffés à la surface des particules inorganiques, l'autre que le polymère soit greffé directement sur la surface des particules inorganiques [124,125]. En ce qui concerne le premier procédé (grafting to), des nanoparticules d'oxyde de métal pourvus de groupes hydroxyles réactifs à leurs surfaces sont greffés par des polymères avec lesquels ils ont des fonctions réactives (isocyanate, silane alcoxy, etc) [126,127]. Quant à la seconde méthode (grafting from), la polymérisation de monomères de vinyle peut être initiée par l'introduction des groupes réactifs tels que des groupes azoïques [128], des groupes peroxyester [129] sur la surface de particules inorganiques. En outre, les doubles liaisons introduites à la surface des particules

inorganiques peuvent aussi copolymériser avec d'autres monomères vinyliques [130-132]. L'introduction des groupes initiateurs sur la surface des particules inorganiques nécessite habituellement une synthèse en plusieurs étapes, tandis que l'introduction des doubles liaisons peut être réalisée en une seule étape de synthèse en utilisant un agent de couplage au silane contenant des liaisons doubles capables de modifier la surface des particules inorganiques.

A cet effet, les agents de couplage de silane sont souvent utilisés car ils peuvent former des liaisons chimiques stables avec des matériaux inorganiques et organiques. Dans ce chapitre, le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS) est utilisé pour la modification de surface des nanoparticules de boehmite (AlOOH). Les études effectuées dans le Chapitre II sur l'APS ont permis de déterminer les paramètres clés pour permettre les meilleures dispersions des particules greffées résultantes. Le choix du MPS pour ce chapitre est essentiellement motivé par son affinité avec les monomères vinyliques et sa capacité à copolymériser facilement avec ceux-ci. Contrairement à l'APS, il n'est pas nécessaire d'ajouter des solvants agressifs et polluants tel que le toluène. La copolymérisation est simple et constitue un enrobage donc plus facile à caractériser qu'un greffage.

En effet, le groupe vinyle à l'extrémité du MPS offre une possibilité de fixation pour le polystyrène (ou latex). Le MPS constitue un «pont moléculaire » pour créer des liaisons stables et résistantes à l'attaque chimique, des liens forts entre deux surfaces faiblement liés au départ: le polystyrène et les nanoparticules de boehmite.

III.1. Synthèse de la particule hydride Boehmite-MPS-Latex

Le processus se décompose en 2 étapes : le greffage de l'organosilane MPS puis l'enrobage par le styrène par copolymérisation.

III.1.1. Fonctionnalisation: greffage de MPS

Le procédé utilisé pour les parties hydrolyse et greffage du MPS (fig.3.1.1.1) découle de toutes les études réalisées dans le Chapitre 2. Ainsi, les paramètres utilisés (quantité d'eau, d'éthanol, de MPS, de boehmite, d'acide, température, pH, condition d'hydrolyse etc…) dans

la partie suivante, proviennent directement des expériences ayant obtenu les meilleurs résultats pour le greffage.

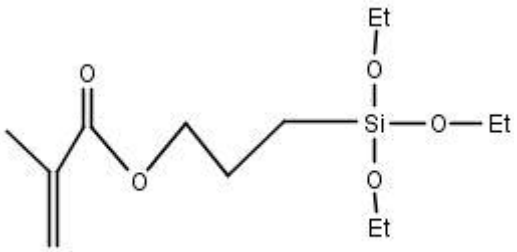


Figure 3.1.1.1 Molécule de 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane

Le MPS utilisé pour le greffage provient d'ABCR GmbH & Co KG et est conservé à 277 K.

III.1.1.1. Hydrolyse du MPS

La première étape du procédé est l'activation du MPS par hydrolyse de type 2 (fig.3.1.1.1.1). L'hydrolyse a pour conséquence la transformation de tous les groupes ethoxy (OEt) sous la forme d'alcool permettant la formation des unités hydroxyles appelées silanols (SiOH).

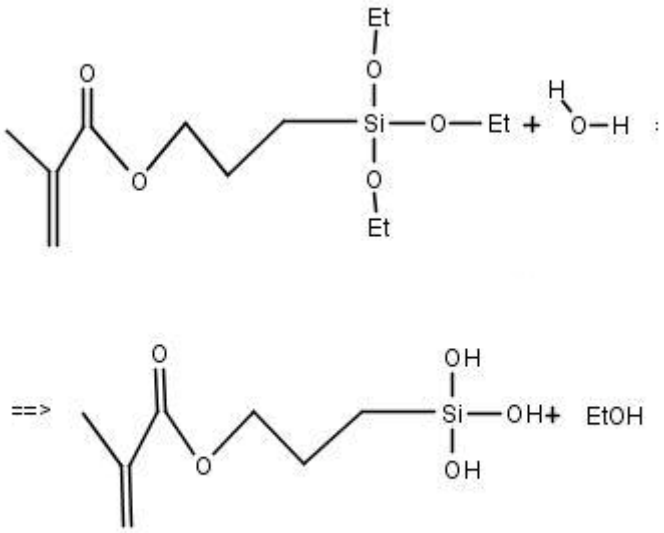


Figure 3.1.1.1.1 Hydrolyse du MPS

Dans les paragraphes suivants, le terme "silanol" est utilisé comme une description simplifiée des silanetriols $–Si(OH)_3$

Les silanols ont été produits par le procédé suivant. Le MPS est hydrolysé dans 30 mL d'un mélange d'éthanol absolu et d'eau 5:1 (vol: vol). La nécessité de ce mélange eau-éthanol est un point crucial. En effet, une trop grande quantité d'eau peut favoriser une condensation du silanol avec lui-même plutôt qu'une hydrolyse seule. Cette réaction est peu stable et les molécules se condensent rapidement conduisant à des réseaux de Si-O-Si non coordonnés. L'autre paramètre important qui influe sur la vitesse de réaction est le pH du milieu d'hydrolyse. A pH très bas, le MPS s'hydrolyse très rapidement. Les silanols formés sont relativement stables et, avec le temps, se forment des réseaux coordonnés en engageant des rapprochements par des liaisons hydrogène. A pH neutre, l'hydrolyse du MPS est très lente et les silanols sont instables et se condensent. Ainsi, dans les deux cas, la transition des silanes vers des réseaux de Si-O-Si est lente. A un pH supérieur à 8, le MPS est très réactif et les silanols sont formés très rapidement. L'accumulation de réseaux de Si-O-Si à ces pH ne peut pas être contrôlée et est très rapide [133,134] (cf. Chapitre 2). Pour éviter la formation de liaisons Si-O-Si au cours de l'hydrolyse, un millilitre d'acide chlorhydrique concentré a été ajouté dans le milieu afin de le fixer à un pH bas (inférieur à 3). L'hydrolyse est maintenue pendant 1 h à 25°C. Les silanols (Si-OH), intermédiaires résultants, vont alors réagir avec les groupes OH actifs de la surface inorganique, par la constitution stable de ($Si-O^-$), formant des liaisons avec la surface du solide [135].

III.1.1.2. Greffage du MPS à la surface des nanoparticules de boehmite

Le processus de greffage d'organosilanes repose sur la réaction avec les groupes hydroxyles de surface pour produire une liaison covalente et une couche stable à la surface du substrat [136-138]. Ils sont, par conséquent, plus efficaces sur des substrats à forte concentration de groupes hydroxyles réactifs avec une quantité suffisante d'eau de surface résiduelle. La silice, les silicates (y compris le verre), les oxydes et les hydroxydes sont les plus réactifs.

La fixation du silanol sur la surface se déroule généralement par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène avec les groupes -OH de surface. Des silanes à liaison hydrogène sont encore mobiles sur la surface du substrat (la liaison hydrogène est considérée comme

réversible) jusqu'à ce qu'une molécule d'eau soit séparée et éliminée pour former une liaison covalente [silane-O-surface] avec la surface du substrat (fig. 3.1.1.2.1). En théorie, le MPS et les oligomères forment une monocouche à la surface du substrat. Certains des silanetriols peuvent former des oligomères avant la fin de la réaction avec la surface du substrat. La formation d'oligomères est généralement bénéfique pour les performances du silane sur la surface du substrat [139].

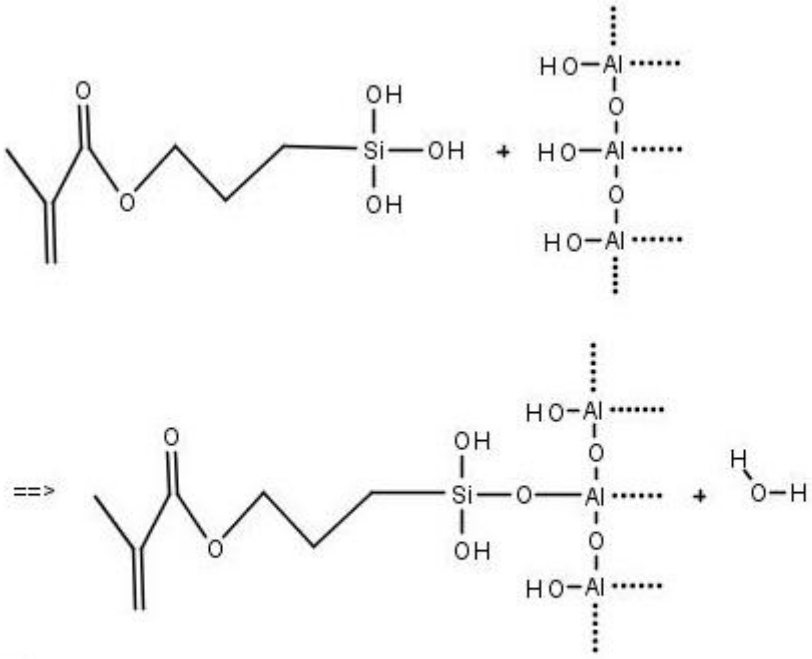


Figure 3.1.1.2.1 Réaction de greffage du MPS hydrolysé à la surface de la boehmite

Après l'hydrolyse, les nanoparticules de boehmite ont été placées dans 50 mL d'eau et désagglomerées par traitement aux ultrasons pendant 40 secondes. 60 mL d'éthanol absolu sont ajoutés à la suspension de nanoparticules puis dans la solution d'hydrolyse de MPS. 4 mL d'acide chlorhydrique sont ajoutés pour maintenir un pH bas (pH 3). La suspension est agitée et maintenue à 60°C pendant 30 minutes. Enfin, les nanoparticules sont lavées par

centrifugation répétée à trois reprises avec de l'éthanol absolu pour éliminer les oligomères, et deux fois avec de l'eau pour éliminer les ions résiduels et récupérées dans 150 ml d'eau.

III.1.1.3 Etude du greffage par le MPS

Pour cette étude, cinq échantillons sont préparés avec des paramètres de température (60°C) de temps de greffage (30 min) de condition d'hydrolyse (H_2) et milieu (acide) fixés (correspondant aux meilleurs paramètres étudiés lors du chapitre précédent). Seule la quantité de MPS varie. Pour simplifier et en reprenant la notation du chapitre précédent, les échantillons seront notés : MPS-XX (Y% H_2 $T_{30\,min}^{60°C}$ Ac). Les quantités utilisées pour les échantillons MPS-01 à -05 respectivement de 5%, 7%, 9%, 12% et 15% masse.

La figure 3.1.1.3.1 montre une stabilisation de la diminution de taille entre 140 et 145 nm à partir de 7% masse. Après 12%, une légère augmentation de la taille est constatée.

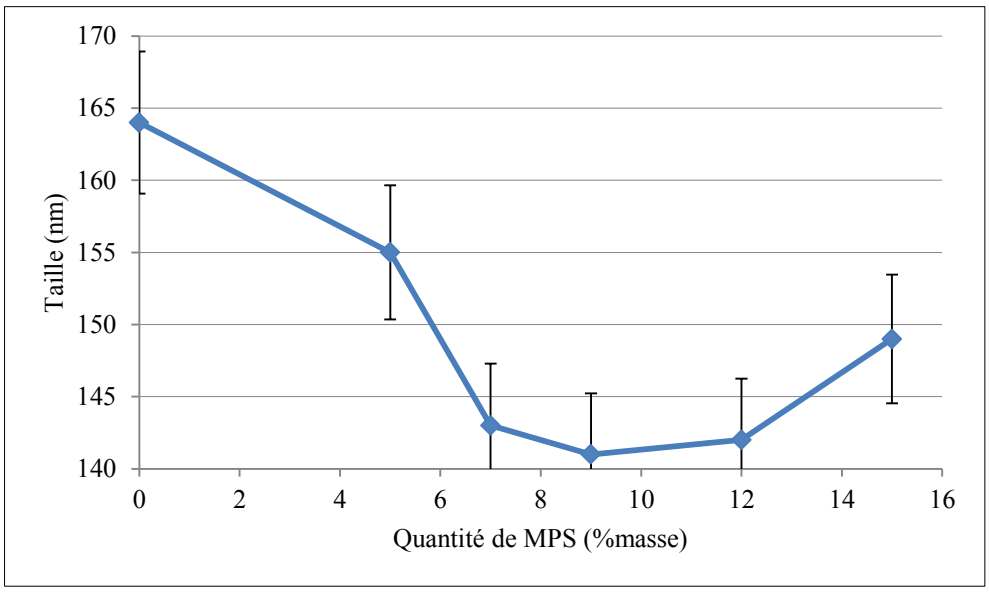


Figure 3.1.1.3.1. Taille moyenne des particules après greffage et à pH 3 en fonction de la quantité de MPS ajoutée.

Les résultats de potentiels zêtas (fig.3.1.1.3.2) montrent des résultats similaires. En effet les potentiels zêtas à pH 3 tendent à augmenter légèrement en fonction de l'ajout de MPS jusqu'à atteindre un maximum pour 9 % masse de MPS.

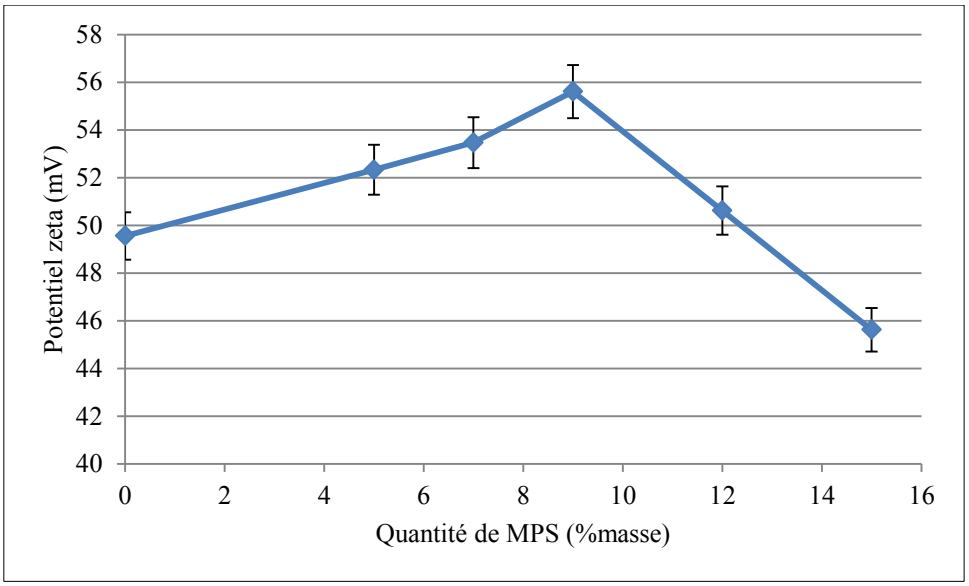


Figure 3.1.1.3.2. Potentiel zêta des particules après greffage et à pH 3 en fonction de la quantité de MPS ajoutée.

En reliant les deux résultats en terme de meilleure dispersion, la taille minimale et le potentiel zêta maximal, la quantité de MPS sera fixée à 9% masse pour toutes les synthèses suivantes.

III.1.1.4 Exemples de travaux avec le MPS

A.P.Philipse et al. [140] étudient dès 1987 le greffage du MPS à la surface de sphères de silice à froid. Le schéma (fig. 3.1.1.4.1) propose une interprétation du greffage du MPS à la surface des particules de silice.

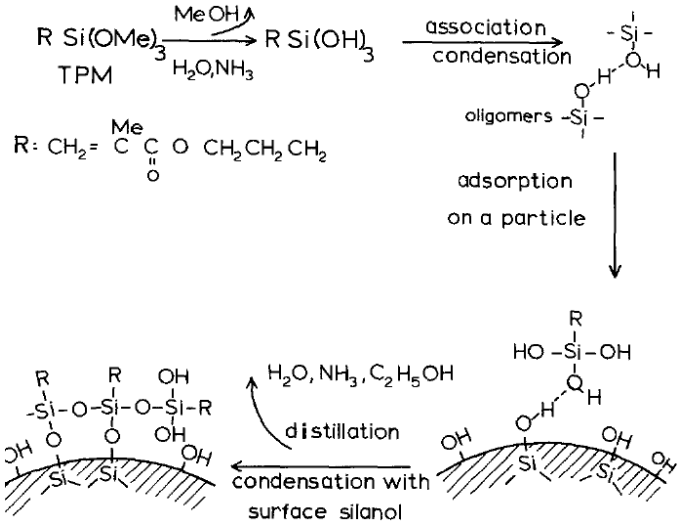


Figure 3.1.1.4.1 Disposition du MPS à la surface des particules de silice [121].

Le greffage en monocouche uniforme est la théorie prépondérante dans cet article. Les analyses et le cliché (fig.3.1.1.4.2.) montrent l'impossibilité de distinguer la couche de MPS à la surface des billes de silice. En effet les sphères de silice étant amorphes, il n'est pas possible de distinguer la couche de MPS elle-même amorphe. Alors que dans cette même étude les tailles de particules étudiées par diffusion dynamique de la lumière montrent des augmentations de moins de 5 nm (de l'ordre de l'erreur de mesure).

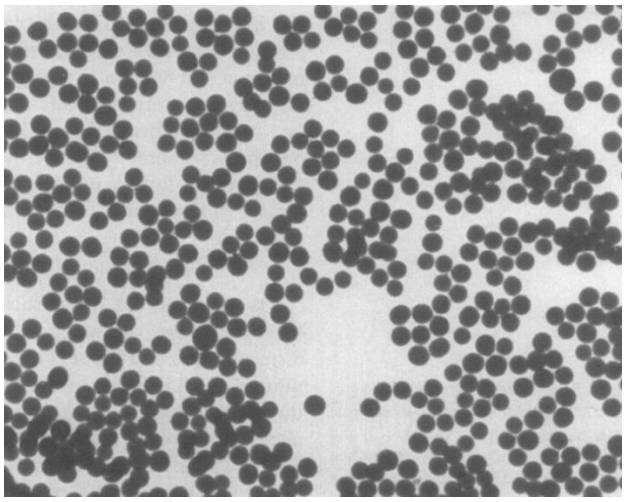


Figure 3.1.1.4.2 Cliché MET des billes de silices greffées par le MPS. Le rayon moyen de ces billes est de 66 nm. [140]

Le greffage de MPS sur ces billes a augmenté leur stabilité et ne diminue que très peu leur homogénéité optique. Cependant, il est à noter une diminution de la charge de surface due à un écrantage provenant de la présence du MPS à la surface. Ces résultats peuvent confirmer le greffage du MPS par monocouche. Les auteurs conseillent de réitérer les analyses en microscopie électronique en transmission avec des particules cristallisées pour distinguer la couche amorphe à la surface.

Solweig Vitry et al. [141] synthétisent des latex hybrides par copolymérisation en émulsion de monomères vinyliques (styrène et acrylate de butyle) et de MPS (fig. 3.1.1.4.3 et fig. 3.1.1.4.4).

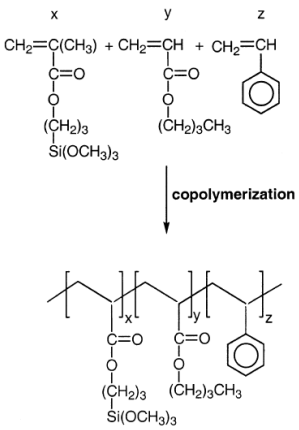


Figure 3.1.1.4.3 Réaction de copolymérisation entre le MPS, le styrène et le n-butylacrylate [141]

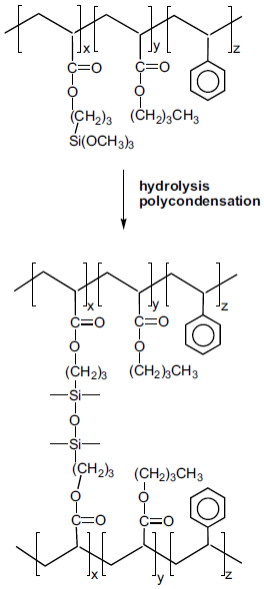


Figure 3.1.1.4.4 Réaction d'hydrolyse et de condensation des copolymères hybrides [141]

La figure 3.1.1.4.5 montre l'évolution de la granulométrie en fonction de la teneur en silane lors de la réaction. Le diamètre des particules diminue d'environ 80 nm à 50 nm avec l'augmentation de la charge de MPS avec des concentrations de 0 à 20%. La diminution de la taille des particules avec une teneur croissante en silane peut être attribuée à l'adsorption de groupements silanol dans les particules hybrides. Cette adsorption contribue à une meilleure dispersion du colloïde par effet stérique et par diminution de la taille.

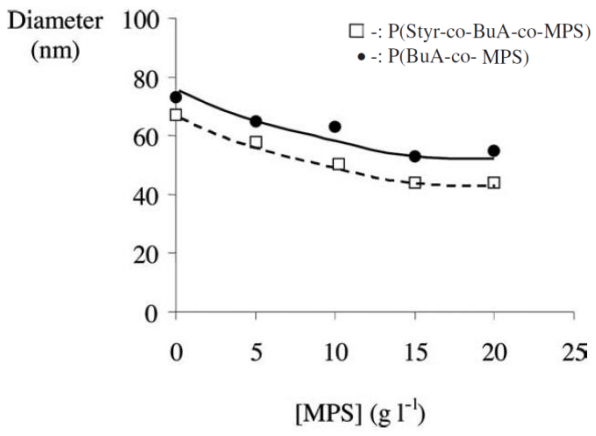


Figure 3.1.1.4.5 Diamètre des particules polymères hybrides en fonction de la concentration en silane [141].

La figure 3.1.1.4.6 montre une micrographie en MET des particules de latex copolymère avec 20% de MPS. Les particules ont une distribution de taille étroite indiquant qu'aucune renucléation étendue n'a eu lieu au cours de la polymérisation. Les particules sont dans l'ensemble homogènes, ce qui indique que la copolymérisation s'est produite.

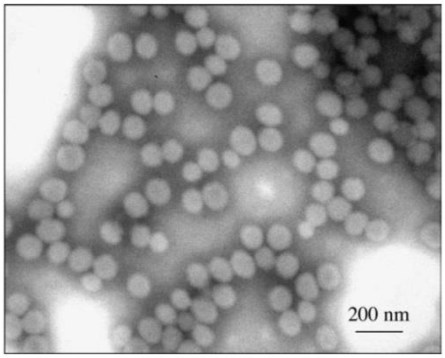


Figure 3.1.1.4.6 Cliché MET des copolymères hybride-latex avec 20% de MPS [141].

Des films, optiquement transparents, ont été préparés à partir des latex hybrides par évaporation de l'eau et coalescence des particules (fig.3.1.1.4.7). Les films révèlent des propriétés mécaniques améliorées au regard des propriétés de la matrice, indiquant la formation d`un réseau inorganique à caractère renforçant.

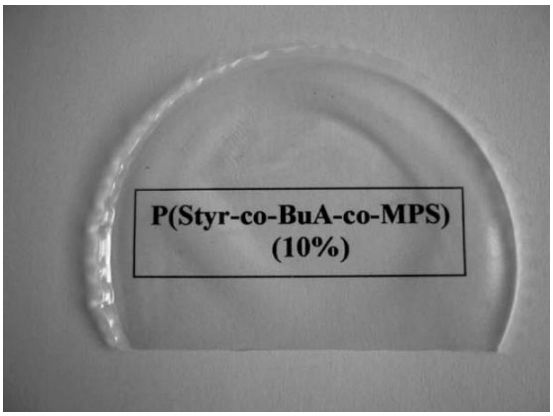


Figure 3.1.1.4.7 Films optiquement transparents préparés à partir des latex hybrides [141].

Une approche originale basée sur la complexation de nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) par un organoalcoxysilane, le MPS, a été utilisée par Sacanna et al. [142, 143]. Les particules composites ainsi obtenues ont été ensuite encapsulées par une écorce de PMMA par ajout continu de MMA selon un procédé de polymérisation en émulsion (Fig. 3.1.1.4.8). Des nanoparticules de ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$) ou de silice commerciale (Ludox) sont aussi employées à la place des nanoparticules de magnétite.

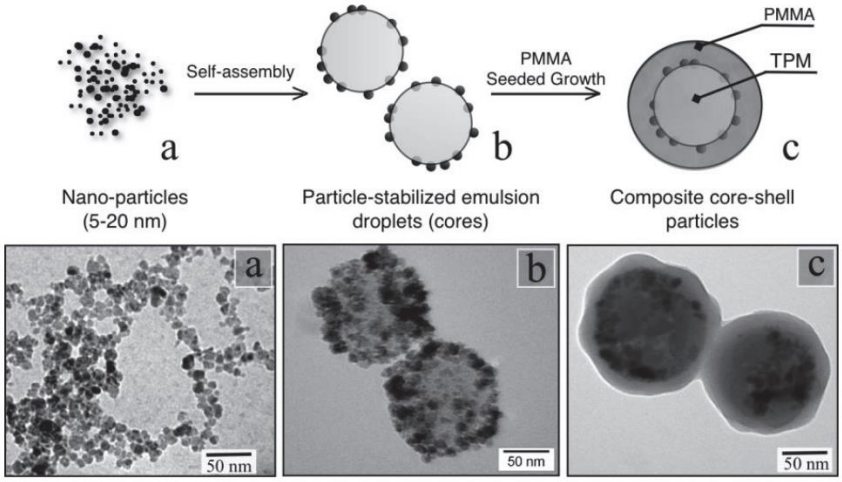


Figure 3.1.1.4.8 Schéma de la synthèse de colloïdes cœur/écorce constitués d'un cœur de MPS stabilisé par des nanoparticules de magnétite et d'une écorce de PMMA [142].

Récemment Zhang et al. [144] ont étudié la polymérisation de gouttelettes de styrène stabilisées par des particules de silice modifiées par du MPS.

L'auteur a souligné l'influence de différents paramètres tels que le mouillage des particules, le pH de la suspension et la concentration des particules de silice sur la

polymérisation et la morphologie finale des particules. Lorsque les particules de silice sont complètement hydrophiles, elles ont davantage tendance à rester dans la phase aqueuse qu'à venir stabiliser l'émulsion. De même, lorsque le pH de la suspension colloïdale est élevé, les répulsions électrostatiques entre les nanoparticules empêchent la formation d'une couverture dense à l'interface. Enfin, lorsque la concentration des particules est faible, les particules de latex sont moins couvertes. Ces trois conditions favorisent la nucléation secondaire de particules de polystyrène dans la phase aqueuse entraînant la formation de particules polymères dépourvues de silice au détriment de la nucléation des gouttelettes stabilisées par les particules de silice et donc de la formation de particules composites de morphologie « framboise ».

Pour expliquer ce phénomène, les auteurs ont proposé le mécanisme de polymérisation suivant (fig. 3.1.1.4.9) :

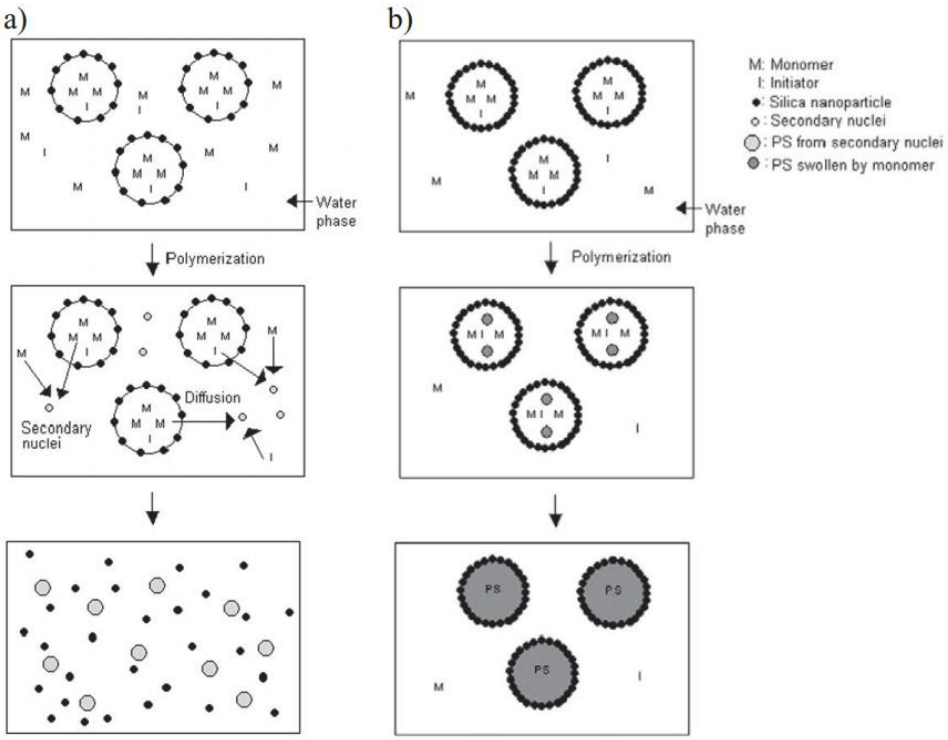


Figure 3.1.1.4.9 Représentation schématique du mécanisme de formation : a) des particules de Polystyrène dépourvues de silice et b) des particules composites Polystyrène/silice de morphologie framboise [144].

Lorsque la surface des gouttelettes est partiellement couverte, le monomère et l'amorceur contenus dans les gouttelettes diffusent à travers la couche de particules de silice vers la phase aqueuse par mûrissement d'Ostwald. Dans la phase aqueuse, les radicaux présents réagissent avec le monomère soluble dans l'eau. Ces oligomères croissent alors en

phase aqueuse et forment des particules primaires stabilisées par les fragments d'amorceurs chargés. Ces particules primaires possédant une surface spécifique plus importante que les gouttelettes vont capturer les radicaux et consommer le monomère de la phase aqueuse plus rapidement que les radicaux qui sont dans les gouttelettes. Il en résulte une diffusion rapide du monomère contenu dans les gouttelettes vers les particules nucléées.

Les gouttelettes de monomère jouent le rôle de réservoir de monomère et vont se vider progressivement. Finalement, seules des particules secondaires de polystyrène ne comportant pas de silice vont se former. En revanche, lorsque la surface des particules est complètement couverte, les phénomènes de diffusion du monomère n'ont pas lieu et les gouttelettes de monomère sont le seul site de polymérisation ce qui permet d'aboutir exclusivement à la formation de particules composites Polystyrène/silice de morphologie framboise.

Citons aussi les travaux de Zhang et al. [145] qui ont synthétisé des capsules bicouches magnétiques composées d'un cœur d'héxadecane de diamètre compris entre 0,8 µm et 2 µm entourée d'une écorce magnétique de 140 nm d'épaisseur et stabilisées par des particules de silice. Les gouttelettes ont été obtenues par agitation ultrasonique d'un mélange composé d'une phase organique contenant des nanoparticules magnétiques (Fe_3O_4) dispersées dans un mélange de styrène, de 4-vinylpyridine et d'hexadécane et d'une phase aqueuse contenant de la silice modifiée par du MPS. La polymérisation a été effectuée en utilisant le 2,2'-azobisisobutyronitrile comme amorceur. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de polymérisation, le polymère contenant les nanoparticules magnétiques, insolubles dans l'hexadécane, se sépare.

III.1.2. Enrobage de latex

La polymérisation en émulsion de styrène est généralement effectuée dans un milieu contenant un monomère, un agent tensio-actif et un initiateur. L'initiateur est $S_2O_8^{2-}$ et provient de la décomposition du persulfate de sodium $Na_2O_8S_2$ se produisant à partir de 50°C et libérant des radicaux libres $SO_4^{\cdot-}$(fig. 3.1.2.1). Ces radicaux libres sont instables et peuvent déclencher la polymérisation du monomère en par l'intermédiaire de la double liaison non saturée.

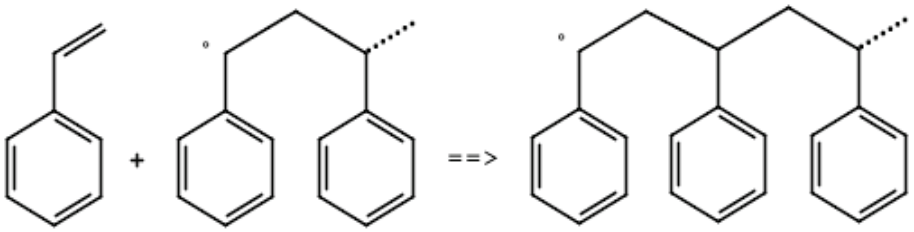


Figure 3.1.2.1 Polymérisation du styrène

Le MPS possède un groupe polymérisable (double liaison insaturée), qui peut se copolymériser avec les groupes insaturés de styrène pour obtenir un greffage covalent. Par conséquent, le MPS, comme un pont, relie les nanoparticules de polymère et de boehmite par des liaisons chimiques (fig. 3.1.2.2), enrobant ainsi la surface de la boehmite.

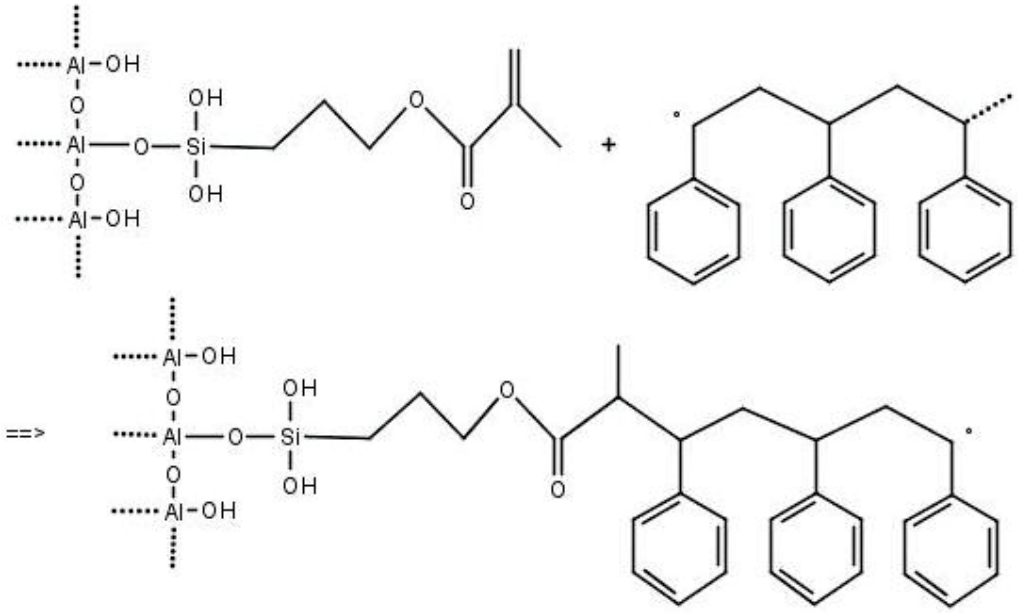


Figure 3.1.2.2 Enrobage de la boehmite par le styrène.

50 mL de la suspension de boehmite greffée avec du MPS sont utilisés pour la copolymérisation correspondant à 4,3 g de boehmite modifiée. Diverses quantités de styrène sont ensuite ajoutées, pour observer l'effet de différents rapports [monomère / poudre]. Le styrène est dispersé au préalable dans 25 ml d'eau avec 0,5 g de SDS (surfactant:

dodécylsulfate de sodium) afin d'assurer une émulsion stable [146]. Ensuite, il est ajouté à la suspension de boehmite dans un ballon à trois cols équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote et d'un condenseur. Après homogénéisation de la température à 80 °C, un flux d'azote est maintenu pour isoler la solution de l'oxygène pendant 15 minutes. Puis 0,05 g d'initiateur $Na_2O_8S_2$ est introduit. Pendant la polymérisation, le mélange réactionnel a été maintenu à 80°C pendant cinq heures.

Les quantités de styrènes étudiées par la suite seront (% masse) : 2, 7, 13, 20 et 33 %.

III.2. Méthodes de caractérisation

III.2.1. Analyse ThermoGravimétrique

Tous les échantillons ont été analysés par ATG sous une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10K/min. La thermogravimétrie (TG) a été utilisée pour déterminer un profil de perte de masse en fonction de la température. Un STA 449 F3 NETZSCH Instrument a été utilisé. Plusieurs milligrammes de chaque échantillon séché ont été placés dans une balance située dans le four et ont été chauffés jusqu'à 1273 K.

III.2.2. Potentiel zêta

Le potentiel zêta a été examiné avec colloïdal Dynamics AcoustoSizer II s/m en utilisant l'amplitude électrocinétique (ESA). Les techniques de l'électroacoustique donnent des données précises et il n'est pas nécessaire de diluer la suspension.

III.2.3. Test de sédimentation

L'influence de l'addition du styrène sur l'agglomération de la boehmite a été examinée en effectuant des essais de sédimentation en fonction de la concentration en styrène. Après la

réaction de polymérisation, 10 ml de suspensions ont été soumis à un traitement aux ultrasons à une puissance très faible et ensuite versés dans des tubes pour une durée totale de plusieurs mois. La hauteur des sédiments a été examinée.

III.2.4. Microscopie électronique à transmission

La morphologie des particules hybrides a été analysée par microscopie électronique à transmission (MET) Jeol JSM-2100F TEM-FEM, avec un faisceau à 200 V. L'échantillon a été préparé sur des grilles de carbone trouées. En effet, les grilles normales ne sont pas aptes à analyser la zone amorphe. En outre, pour pouvoir assurer la détection des phases amorphes, un faisceau de rayon x est utilisé par l'intermédiaire de la technique SAD.

III.3. Analyse ThermoGravimétrique

L'analyse ATG (Fig. 3.3.1) a été réalisée entre 293 et 1273 K pour la boehmite et les échantillons de boehmite fonctionnalisés. La courbe de perte de masse de la boehmite montre trois étapes principales. La première correspond à un pic de perte de masse à 423 K. Elle représente 3-4 % de la perte de masse totale. La seconde étape donne un large pic asymétrique de perte de masse à 773 K. Il représente la majeure partie de la perte de masse (16-17 %). La dernière étape ne correspond pas à un événement thermique spécifique, mais apparaît comme une perte continue. Il correspond à environ 2-3% de la perte totale.

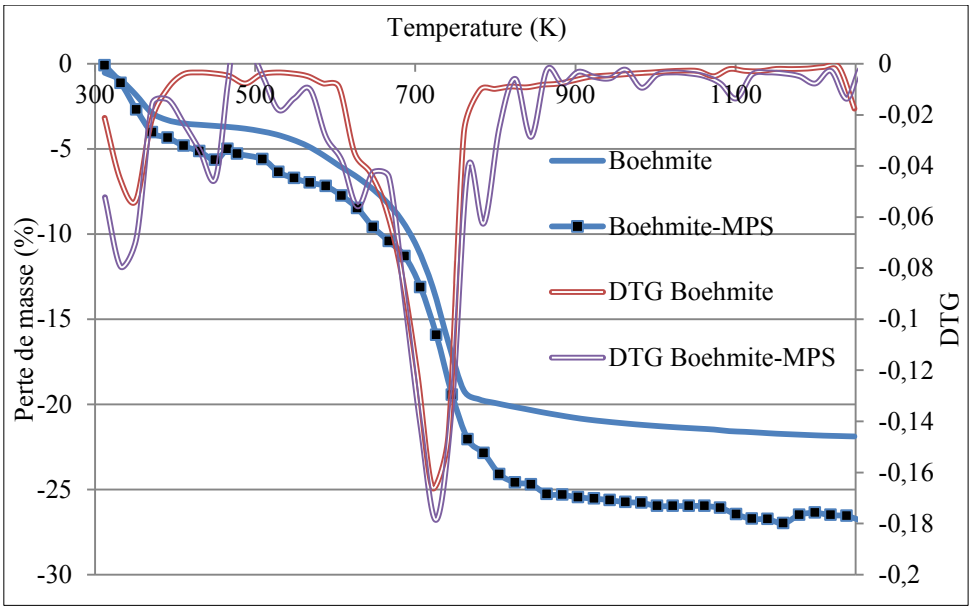


Fig.3.3.1 ATG et DTG de la poudre de boehmite avant et après le greffage MPS-03 (9% H_2 $T_{30\,min}^{60°C}$ Ac).

La première étape a été attribuée à la désorption d'eau adsorbée physiquement, la seconde étape est la conversion de boehmite en alumine γ et la dernière étape, l'élimination des hydroxyles résiduels. Plusieurs auteurs [147-148] expliquent le profil asymétrique du deuxième pic par élimination de l'eau chimisorbée avant la conversion en alumine.

Les données d'ATG révèlent aussi des caractéristiques spécifiques des surfaces de poudres modifiées ; la perte de masse n'est significative qu'au-dessus de 423 K tandis que pour les poudres non modifiées, cette perte se produit en dessous de 423 K, du fait de la désorption de l'eau physisorbée. Les thermogrammes de tous les échantillons modifiés montrent deux régions de perte de masse de 400 à 480 K et de 623 à 683 K. Ceci peut être expliqué par une décomposition des constituants organiques du MPS greffé.

Les pertes de masse totales de la boehmite pure et de la boehmite greffée sont respectivement de 22 et 27 %. Il est possible d'en déduire une perte de masse de 5% due aux MPS greffés.

Par conséquent, la perte de masse due aux styrènes peut être calculée (tableau 3.3.1.) en analysant les pertes de masse de chaque échantillon :

Quantité de Styrène ajouté	Perte de masse	Perte de masse due au Styrène	Styrène accroché / Styrène utilisé [%]
% massique			
0	27	0	0
2	27,8	0,8	40
7	31	4	57
13	35	8	61
20	42	15	75
33	54	27	81

Tableau 3.3.1: Perte de masse des hybrides boehmite-MPS-Styrène avec différentes quantités de styrène ajoutées et taux d'attachement effectif à la surface.

Dans le Tableau 3.3.1, la perte de masse due au styrène est calculée en soustrayant la perte de masse de la boehmite pure et du MPS à la perte de masse totale de l'hybride.

Il est possible aussi de calculer le rendement effectif du styrène à la surface de l'hybride boehmite-MPS:

$$\frac{\text{Masse de Styrène accroché}}{\text{Masse de Styrène utilisé lors de la synthèse}}$$

En traçant le rendement effectif en fonction de la quantité de styrène ajoutée, on observe que le styrène trouve rapidement ses accroches sur la double liaison du MPS. Ainsi, plus de 50% de styrène sont attachés à partir de 5% massique de styrène utilisé. Et plus la quantité de styrène augmente, plus le rendement effectif augmente. En effet, plus le styrène s'attache, plus la polymérisation sur lui-même favorise l'augmentation de la quantité de styrène attaché.

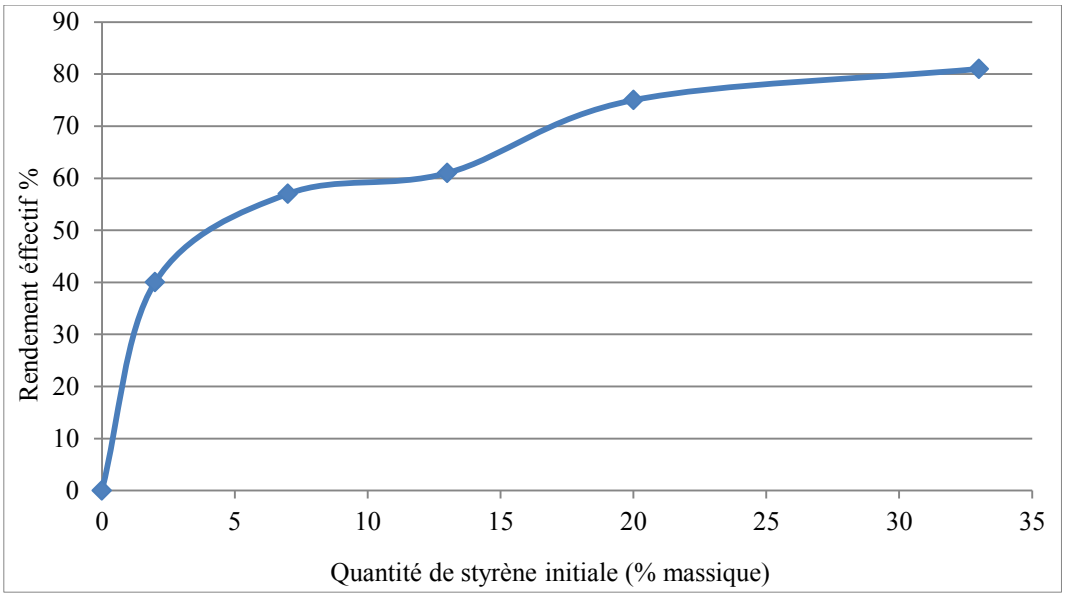


Fig.3.3.2 Rendement effectif en fonction de la quantité de styrène ajoutée.

III.4 Potentiel Zêta

Sur la figure 3.4.1, la variation du potentiel zêta est tracée en fonction du pH pour les nanoparticules de boehmite pure, de la boehmite greffée et de plusieurs suspensions de styrène-MPS-boehmite.

A un pH naturel de 3, la boehmite présente un potentiel zêta positif de 45 mV et son point isoélectrique (PIE) à pH 8,7. Après greffage de MPS, à pH 3, le potentiel zêta diminue à 40 mV et le PIE est déplacé à pH 9,3. Les courbes des particules hybrides ont un comportement totalement différent de la poudre de départ. Pour 2% de styrène, le potentiel zêta est proche de 0 mV sur toute la gamme de pH. A partir de 7% de styrène, le potentiel zêta devient négatif pour tous les pH et le phénomène est accentué pour 33%.

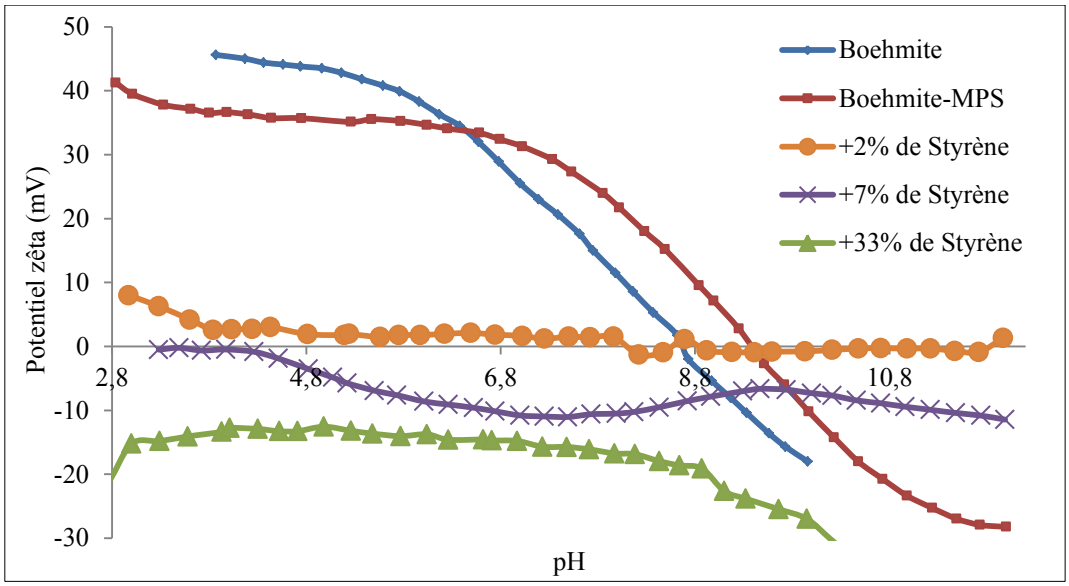


Fig.3.4.1 Potentiel zêta en fonction du pH.

La Figure 3.4.2 montre la variation du potentiel à pH 3 pour des quantités croissantes de styrène.

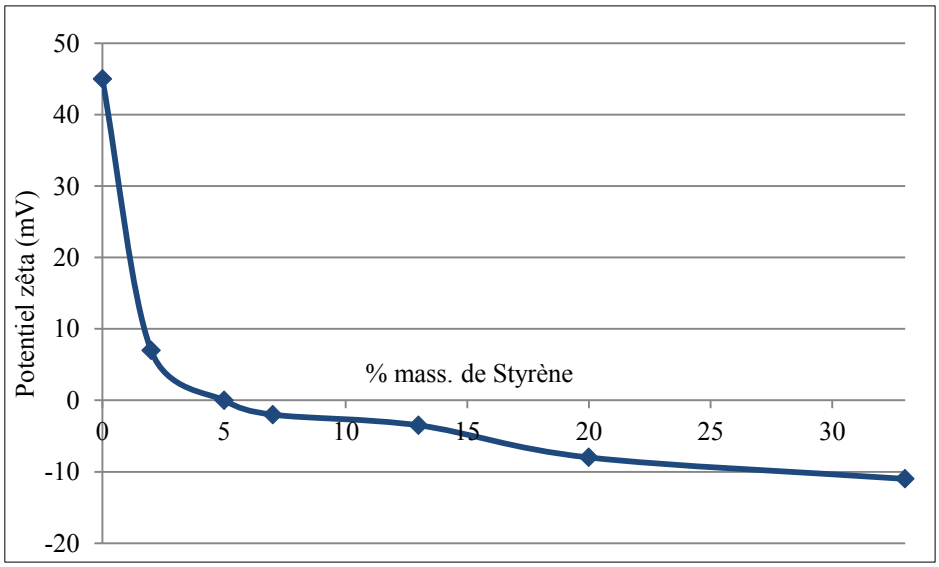


Fig.3.4.2. Potentiel zêta à pH 3 en fonction de la quantité de styrène ajoutée.

Entre 2 et 13% de styrène, le potentiel zêta est voisin de zéro. L'addition de 20% de styrène n'influence pas fortement le potentiel zêta qui atteint un plateau à environ -10 mV.

III.5 Tests de sédimentation et mesures granulométriques

Les mesures de taille des particules hybrides (fig.3.5.1) montrent une augmentation de 165 à 220 nm avec des quantités croissantes de styrène. A partir de 7% de styrène, l'augmentation devient moins rapide. Cette croissance des agglomérats atteint un pseudo plateau après 13%. Ces résultats sont en accord avec les résultats de potentiel zêta (fig.3.5.1). La diminution des charges de surfaces favorise l'agglomération.

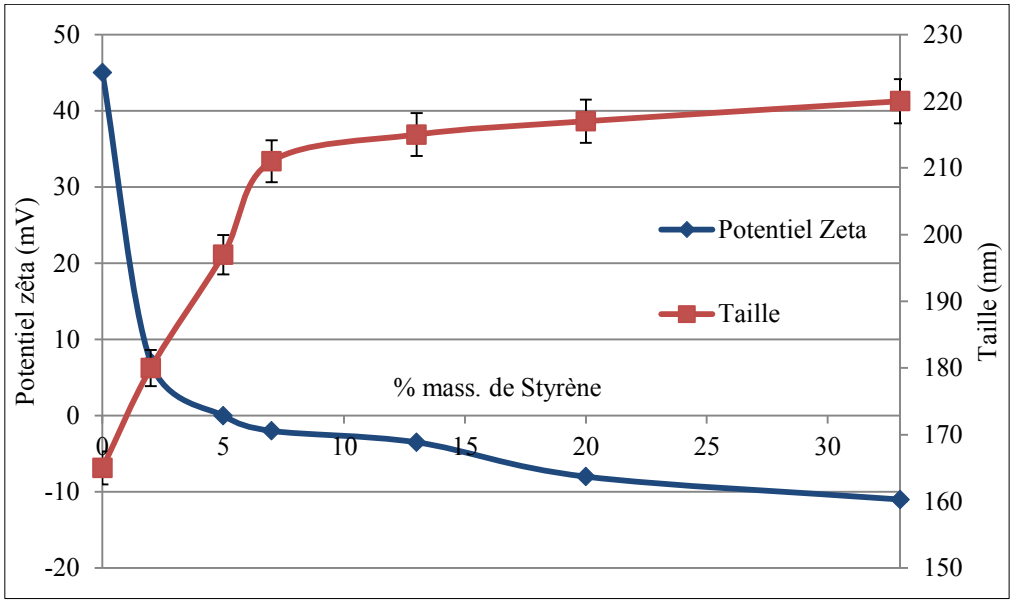


Fig.3.5.1 Tailles moyennes des agglomérats et potentiel zêta de boehmite en fonction de la quantité de styrène, le pH de toutes les suspensions est fixé à 3.

Les tests de sédimentation permettent de déterminer l'état d'agglomération et la stabilité d'une suspension.

Le protocole expérimental utilisé pour les tests de sédimentation est le suivant :

- Préparation des suspensions : ajout des différents additifs.
- Dispersion mécanique des suspensions par voie ultrasonore. Cette étape est indispensable pour permettre aux additifs de se répartir de façon homogène à la surface des grains d'oxyde.

- Remplissage des tubes avec les suspensions

- Sédimentation.

La photo (Fig.3.5.2) a été prise après trois semaines de sédimentation. Il est à noter que les suspensions sédimentées sont restées dans le même état après plus de 12 mois et que d'autres n'ont pas sédimenté.

Pour les suspensions fortement agglomérées, l'état cinétiquement stable est rapidement atteint : après 2 ou 3 jours au repos, l'état des tubes à essai n'évolue plus.

Le test de sédimentation donne des informations sur l'agglomération de la suspension, par conséquent sur la fixation de styrène. Cette sédimentation est maximale à 7 %. Toutefois, les suspensions reviennent à un état de forte dispersion après 20% et ne sédimentent plus. Ce résultat est en concordance avec les mesures granulométriques mais n'est pas conforme avec le résultat de potentiel zêta. En effet, les revêtements de styrène ajoutent un effet stérique à l'effet répulsif. Même avec un potentiel zêta faible (à -11 mV), l'effet stérique du styrène sur la surface peut repousser les agrégats les uns avec les autres. En effet, les couches polymériques peuvent engendrer une répulsion des chaines polymériques entre elles [150].

Fig.3.5.2. Test de sédimentation des suspensions contenant des agrégats de boehmite enrobés par différentes quantités de styrène, le pH de toutes les suspensions est fixé à 3.

III.6. Observations MET

Comme le montre la Fig 3.6.2 a, la boehmite est composée de plaquettes bien cristallisées avec des tailles comprises entre 20 et 40 nm.

Après polymérisation du styrène à la surface de la boehmite, des phases amorphes sont observées. Ces zones amorphes sont distribuées de façon non homogène entre les particules inorganiques et comme elles sont difficilement discernables, un faisceau d'électrons a été utilisé pour caractériser leur surface. En effet, l'utilisation du faisceau d'électrons en mode diffraction permet l'analyse du profil cristallin de la surface. Ainsi, si l'échantillon possède une surface cristalline, ce qui est le cas de la boehmite pure, les électrons seront diffractés (figure 3.6.1 a). Si la surface est non cristalline ou amorphe, correspondant à la surface attendue après modification, les électrons ne seront pas diffractés (figure 3.6.1 b). Cette technique est appelée SAD (Selected-area diffraction) et est utilisée dans de nombreuses études sur la reconnaissance de différentes phases cristallines, amorphes et non-uniformes [151-162].

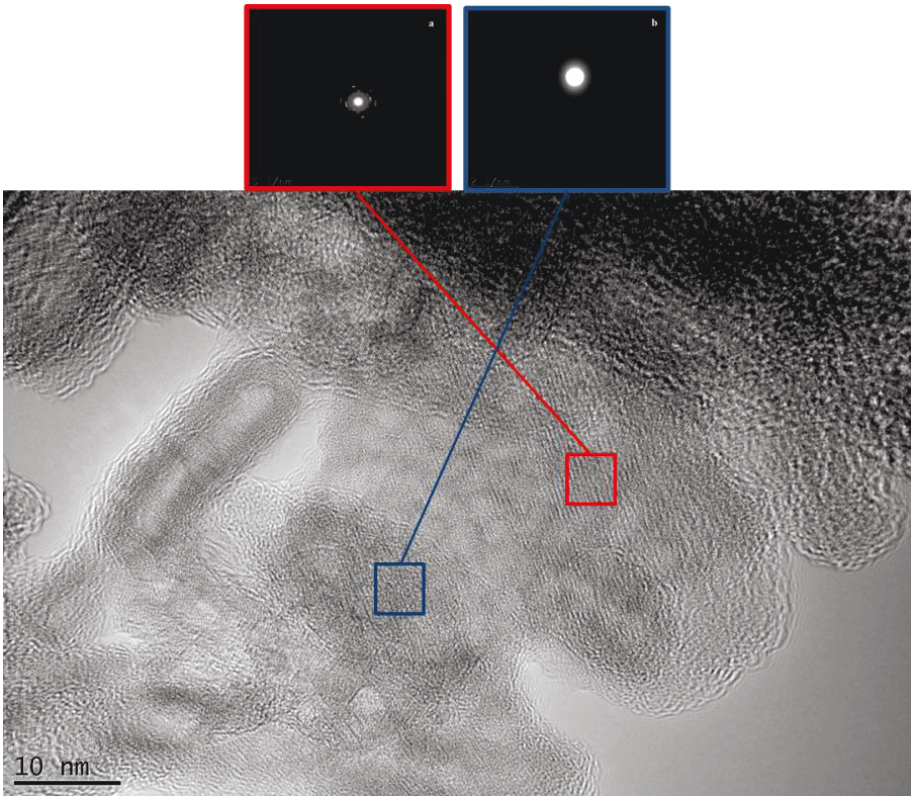


Figure 3.6.1 Profil de diffraction de la surface cristalline des zones non-recouvertes (a), et de la surface modifiée par le styrène amorphe (b).

Chaque échantillon est soumis au faisceau d'électrons. Ce faisceau doit être utilisé plusieurs fois sur chaque échantillon pour pouvoir couvrir une zone d'étude complète délimitée par le cliché TEM. Pour ce faire, il faut donc quadriller chaque zone et activer le faisceau sur chaque partie. Le signal obtenu est soit diffracté (zone cristalline) soit non-diffracté (zone amorphe). Le nombre de zone non-diffractée est alors divisé par le nombre total de zones pour obtenir le pourcentage de recouvrement.

Il est ainsi possible d'évaluer approximativement la proportion du recouvrement de la surface par les phases amorphes. Cependant, il est nécessaire de remarquer aussi que l'utilisation du faisceau d'électrons en mode diffraction rend les échantillons instables. En effet, l'application des rayons d'électrons sur une zone fait augmenter sa température, ainsi les phases amorphes ont tendance à disparaître sous l'effet de la fusion puis de l'évaporation [163].

La Fig.3.6.2 b montre l'évolution de la structure après la polymérisation de 2 % de styrène. L'agglomération est beaucoup plus élevée que pour la structure initiale. L'analyse de la cristallisation révèle plusieurs zones amorphes. Ces zones non cristallisées sont attribuées au styrène. La distribution de styrène à la surface des grains de nanoparticules est inhomogène. Le styrène peut coller les agrégats de nanoparticules ensemble. Le dédoublement de certains endroits sur les bords des agrégats permet de distinguer les couches irrégulières de latex. Pour 2 % de styrène, la surface occupée par la phase amorphe est estimée inférieure à 10 %.

La quantité croissante de styrène augmente le nombre et la taille des zones amorphes comme le montre la Fig.3.6.1 c et d. Cependant, pour ces échantillons, la phase cristallisée est toujours majoritaire. La surface de la phase amorphe pour 7 et 13 % de styrène ajouté, est respectivement d'environ 25 et 50 % de la surface totale. Il convient de noter qu'une couche régulière de polystyrène commence à se former après 20 % masse de styrène (Fig. 3.6.1 d).

La surface des agrégats est totalement recouverte après 33 % de styrène (fig. 3.6.1 e). Les tailles des agrégats sont les plus grandes. Il n'y a plus de zones cristallisées non recouvertes.

Avec un excès de styrène ajouté à 71 %, les nanoparticules de boehmite sont enrobées dans des sphères en polystyrène. Les tailles de ces billes sont autour de 300 nm.

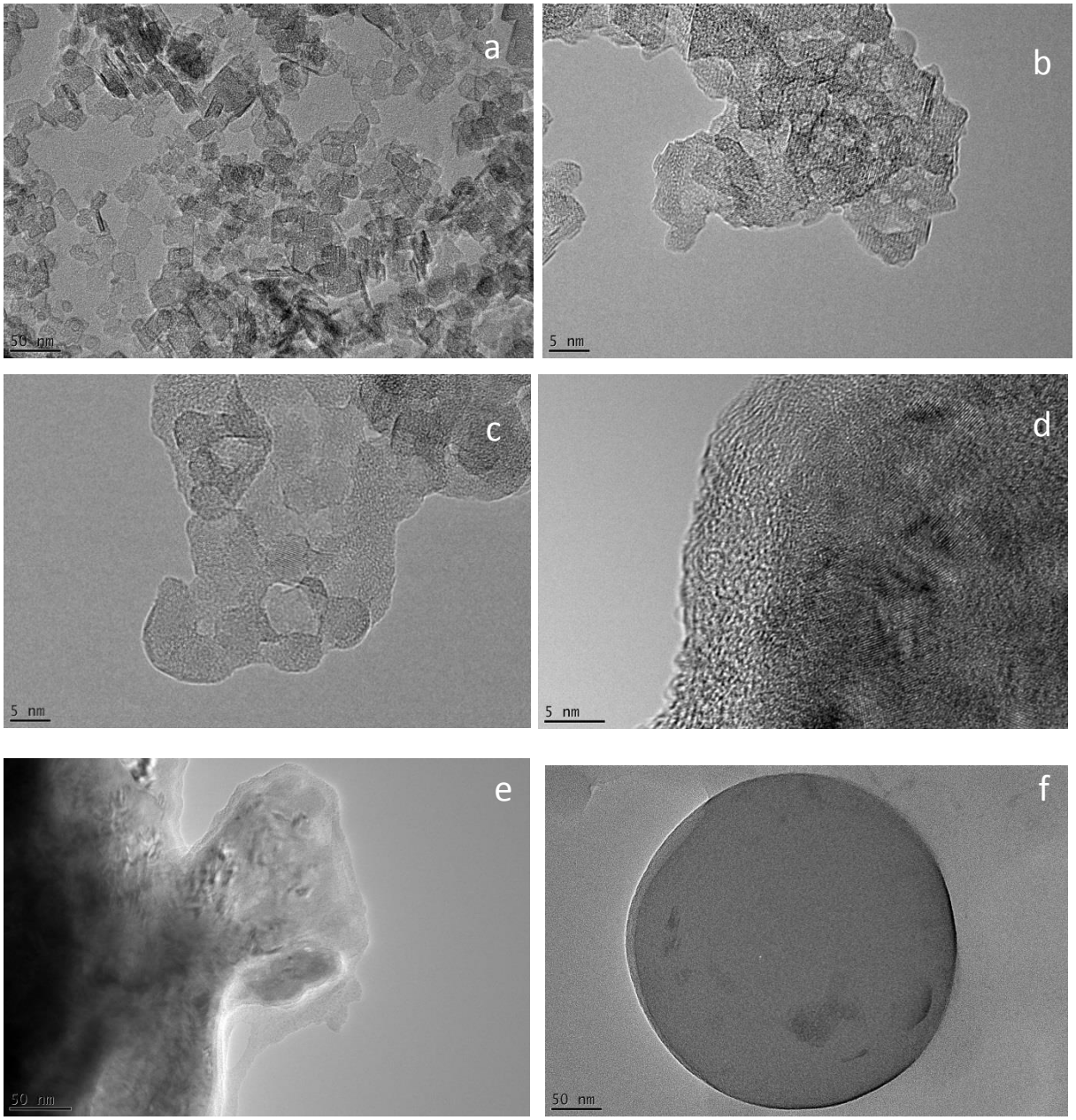


Fig.3.6.1 Cliché MET de la boehmite pure (a) et des boehmites enrobées de (b) 2 %masse, (c) 7 %masse, (d) 13 %masse (e) 20 %masse and (f) un excès de 71 %masse de styrène

III.7 Interprétation

Les mesures granulométriques montrent une augmentation de la taille proportionnelle à l'augmentation du rendement effectif de styrène à la surface. Ce qui est relativement raisonnable compte tenu de l'augmentation de la couche de polymère à la surface (figure 3.7.1).

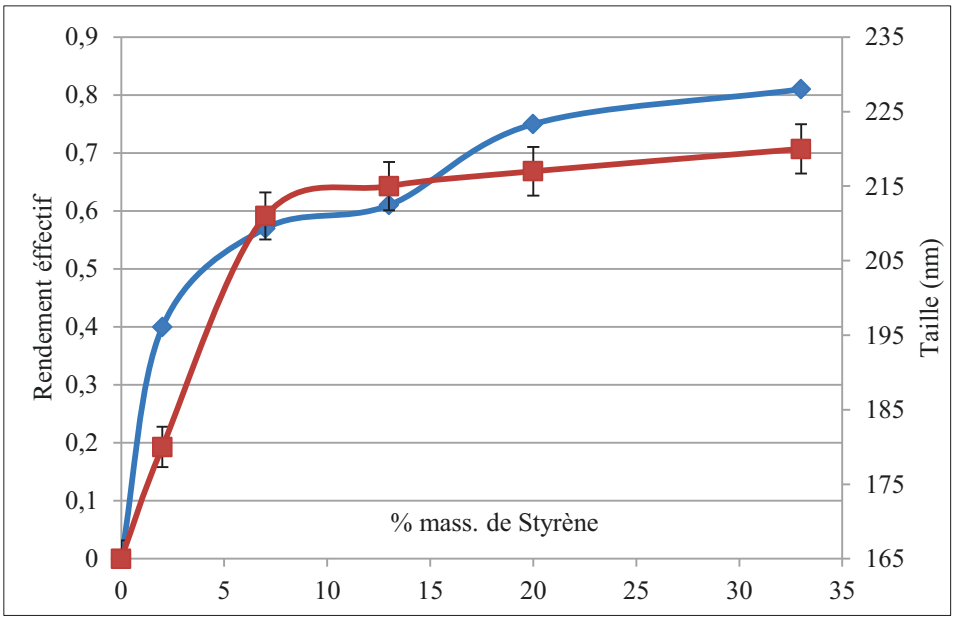


Figure 3.7.1. Rendement effectif et taille des hybrides en fonction de la quantité de styrène

La décomposition des étapes de l'évolution de la croissance de latex à la surface de l'hybride est nécessaire pour permettre de comprendre le phénomène du point de vue électrocinétique (fig.3.7.2).

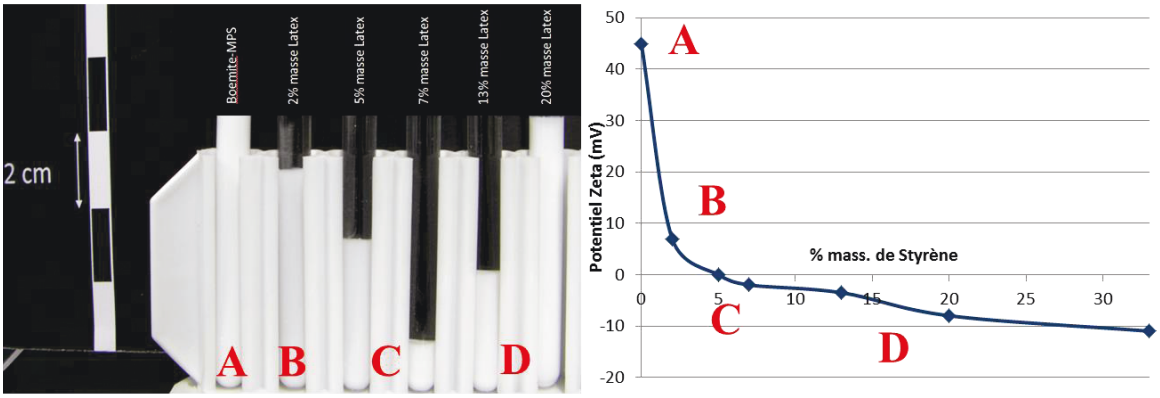
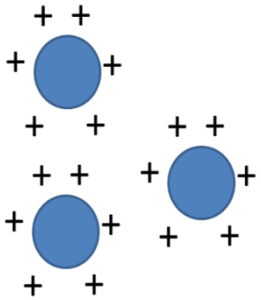
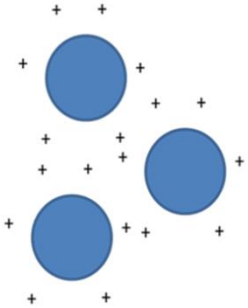


Figure 3.7.2 Décomposition des étapes d'enrobage.



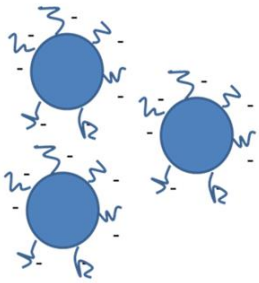
A – Cette étape représente la particule de boehmite greffée par le MPS. Le potentiel zêta est élevé, la répulsion entre les particules permet à la suspension d'être suffisament dispersée.



B – La quantité de styrène est de 2 % massique. Le potentiel zêta chute et se rapproche de 0. La répulsion électrocinétique n'est pas suffisante pour éviter le rapprochement des particules, l'agglomération est en cours. La sédimentation débute et la suspension est déstabilisée.

C – Le potentiel zêta est très proche de 0. La répulsion due au charge de surface est inexistante : la sédimentation est maximale à 7 % masse de styrène.

D – Le potentiel zêta devient négatif mais avec une faible amplitude, ce qui est insuffisant pour éviter l'agglomération. Néanmoins, la suspension tend à se redisperser. En effet, la contribution des couches de polymère à la répulsion par effet stérique, permet une redispersion de la suspension. A partir de 20 %, l'association des forces de répulsion des charges de surfaces et de la répulsion stérique induite par les polymères à la surface, permet à la suspension d'être dans un état de dispersion comparable à celui de la suspension de boehmite pure.



Le latex ayant des charges de surface négatives, la diminution du potentiel zêta est très prévisible. Il existe cependant 2 hypothèses sur l'organisation du latex à la surface :

- **Une augmentation graduelle de la couche de styrène uniforme** (fig.3.7.3). La couche de styrène est uniforme à la surface de la boehmite et augmente petit à petit

avec l'ajout du styrène. Dans un premier temps et jusqu'à atteindre le PIE, la couche de styrène joue un rôle d'écran jusqu'à ce qu'elle soit assez épaisse pour exprimer seulement sa propre charge après 5% de styrène ajouté.

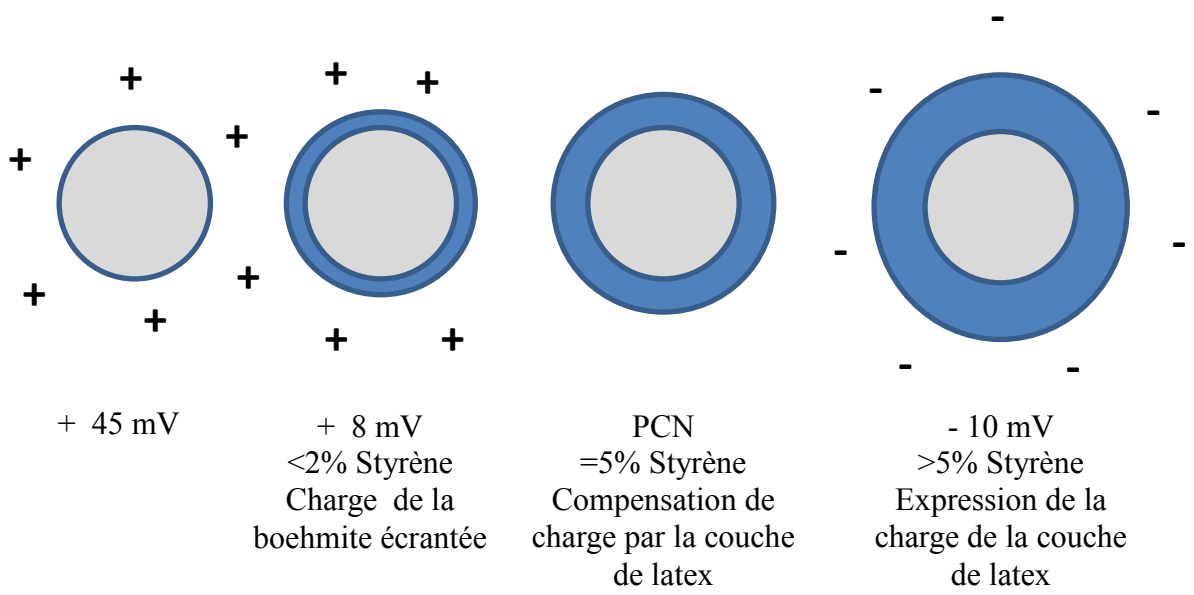


Figure 3.7.3. Schéma représentant la première hypothèse sur l'organisation du latex à la surface.

- **Un recouvrement non-uniforme** (fig.3.7.4) : la couche de latex recouvre la surface de façon non-homogène laissant apparaitre une succession de zones recouvertes par le polystyrène de charge de surface négative et des zones non-recouvertes de charge positive. La charge positive s'exprime jusqu'à ce que la surface soit suffisamment recouverte.

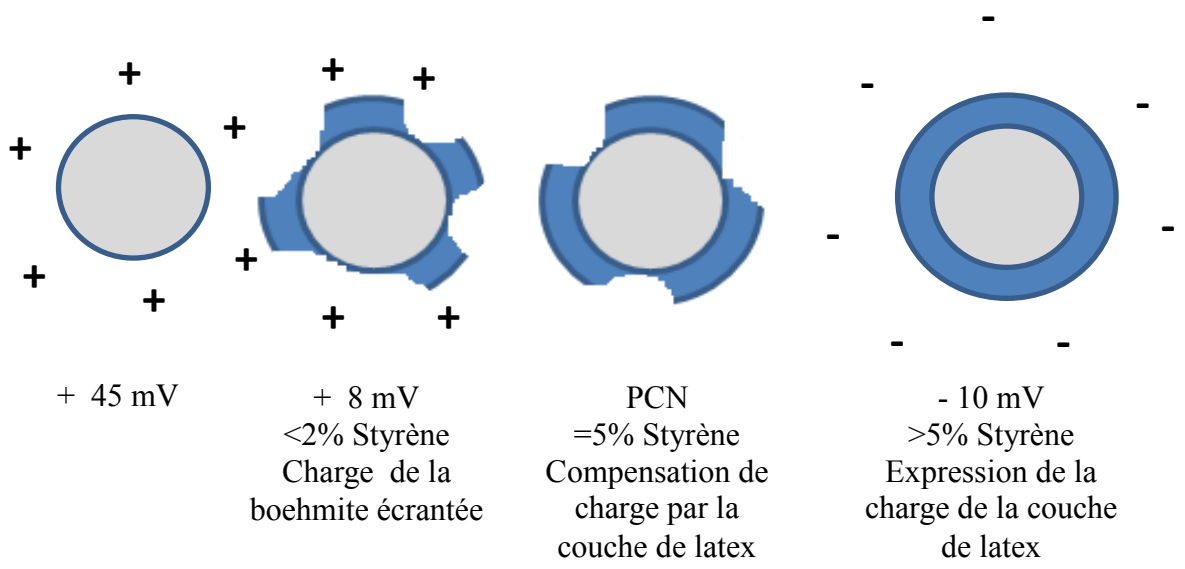


Figure 3.7.4. Schéma représentant la seconde hypothèse sur l'organisation du latex à la surface.

Les résultats obtenus en microscopie électronique en transmission confirment l'hypothèse d'un recouvrement non-uniforme et contredit le recouvrement en monocouches successives. En réalité, dès le départ, la capacité des silanetriols à se condenser avec eux-mêmes pour produire différents réseaux tridimensionnels, rend le concept de couverture monocouche, sur la base de la simple réaction de surface, invalide lors de la formation de ce type de molécules [139].

L'obtention d'une particule hybride composée d'un cœur de boehmite, d'une interface organique-inorganique, du MPS et d'une couche de latex est réussie. Cette particule possède à la fois des propriétés minérales cristallines provenant de la boehmite et des propriétés inorganiques amorphes résultant de la couche de latex. L'hypothèse d'un recouvrement non-uniforme apporte une nouvelle propriété à cette particule car elle possède des charges opposées à sa surface. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse SAD et peut laisser entrevoir une possibilité de mise en forme: la granulation par coagulation.

III.8. La Granulation

La granulation est une technique d'agglomération d'agrégats menant à la mise en forme de granules. Les agrégats primaires sont le plus souvent dénombrables au sein du granule. Cette méthode permet d'optimiser les capacités d'écoulement et c'est en grande partie pour cela qu'elle est très employée en industrie. Elle permet aussi dans une optique de sécurité face aux poudres volatiles dangereuses, d'éviter les possibilités d'inhalation ou d'explosion. Ces poudres granulées ont des applications dans les domaines pharmaceutique et biologique. En effet, elles peuvent jouer le rôle d'encapsuleur de principe actif pouvant être protégé et acheminé au sein des granules.

Ce procédé de mise en forme a été étudié avec une poudre d'alumine lors des travaux de thèse de Pascual Garcia-Perez [164]. En effet, à la surface d'alumine micrométrique sont adsorbées des nano-particules de silice qui mènent, par hétérocoagulation, à la formation d'agglomérats possèdant à leur surface des charges négatives (SiO^-) et des charges positives ($Al\text{-}OH_2^+$). Les forces attractives en résultant, entrainent la coalescence des grains après application d'un mouvement rotatif permanent.

Les figures 3.8.1, par l'utilisation d'un microscope électronique à balayage équipé d'une cellule cryogénique, montrent les agglomérats formés. La répartition de la silice à la surface de l'alumine est inhomogène et laisse des zones à nue. Les particules de SiO_2 sont négativement chargées tandis que la surface de l'alumine est positive.

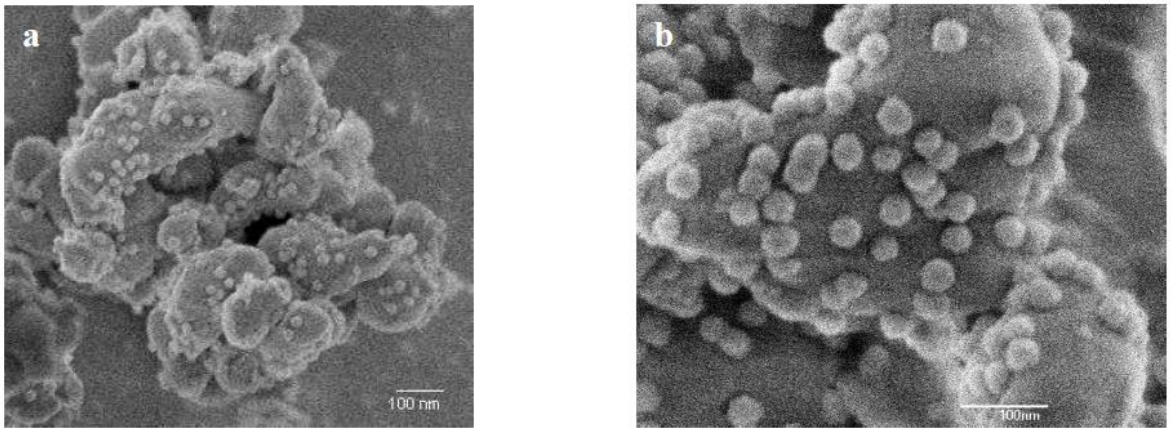


Figure 3.8.1. Clichés MEB-cryo d'une suspension Alumine-Silice [164].

A la suite de l'application d'une rotation constante pendant une durée assez longue, la suspension placée dans un flacon en verre est agglomérée en objet sphérique. Ces billes ont un diamètre pouvant aller jusqu'à 3 mm (figure 8.1.2).

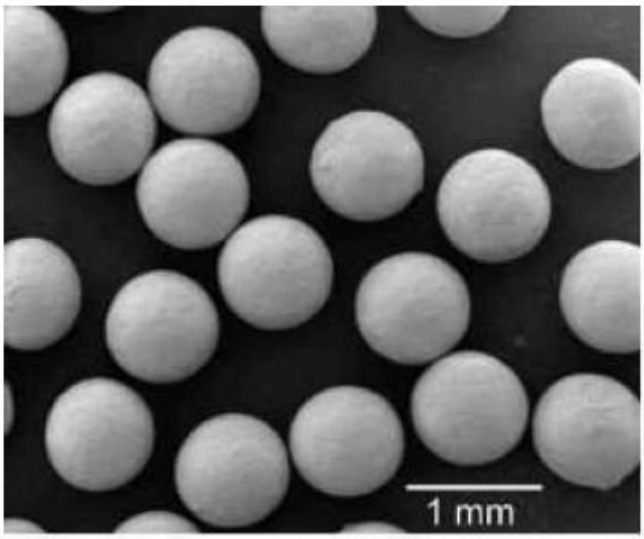


Figure 8.1.2 : Photo des billes après application de rotation [164]

Un schéma du procédé est présenté par la figure 8.1.3 [164]. L'étape 1 montre l'organisation des agglomérats primaires. Les particules nanométriques de silice se placent sur la surface de l'alumine par hétérocoagulation. Pendant l'étape 2, des mécanismes de chimie de surface entrainent la création d'entités uniques qui coalescent. En effet, ces mécanismes sont uniquement liés aux forces électrostatiques induites par l'organisation alternative des zones à charge positive et négative de la surface des agglomérats primaires. Elles donnent aux surfaces la capacité de « s'attacher » entre elles lors des collisions engendrées par l'action de la rotation. Au fur et à mesure de la rotation, les agglomérats grossissent et la dimension définitive des billes est obtenue. La forme sphérique est le résultat du frottement de celles-ci, entre elles et contre les parois du flacon en verre. L'application assez longue du frottement sur la surface lisse du flacon en verre leur confère une surface de même nature.

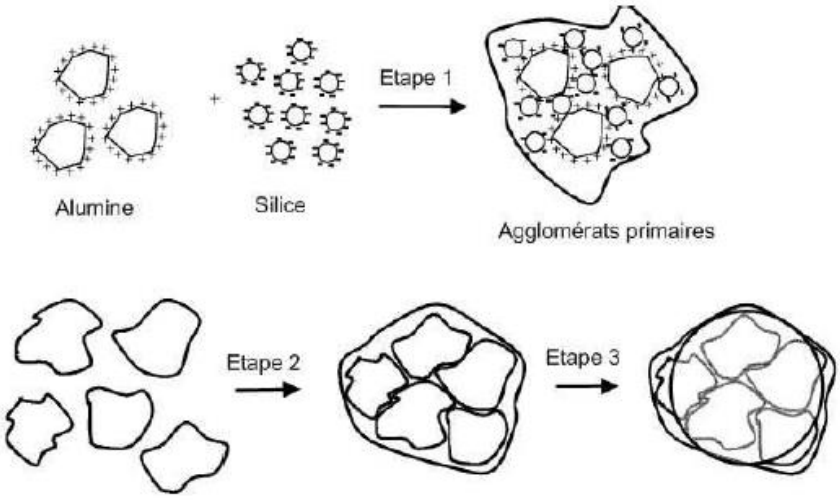


Figure 8.1.3. Schéma explicatif du procédé de granulation [164]

Par analogie, les travaux d'Antoine Pringuet [33] aboutissent aux mêmes résultats à la seule différence qu'il utilise une molécule organique qui s'adsorbe à la surface des particules d'oxyde de titane (fig.8.1.4).

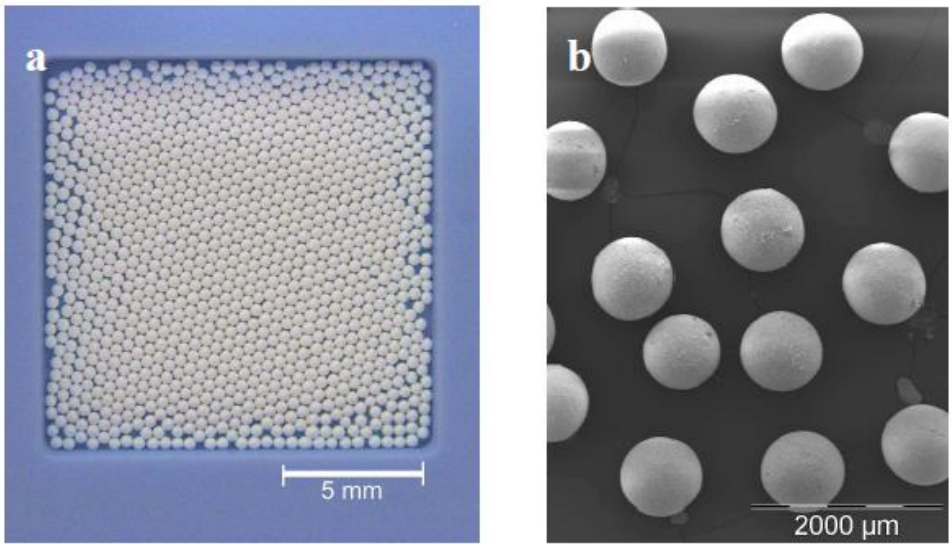


Figure 8.1.4. Photos des billes obtenues par granulation [33]

Dans les deux cas, la sédimentation forcée induite par l'adsorption des molécules à la surface permet l'apparition du phénomène d'hétérocoagulation. La granulation par hétérocoagulation est alors possible et envisageable. Par une méthode simple d'application d'une rotation, le mélange sous l'effet de la sédimentation subit la force de la gravité et le roulement dû à la rotation des agrégats sur la paroi du flacon. Les forces d'attraction s'appliquent toujours et

sont exacerbées par la sédimentation et le roulement permettant la mise en forme de billes homogènes et lisses par effet boule de neige.

L'hybride Boehmite-MPS-Latex permet de concevoir une nouvelle voie de granulation. En effet, contrairement à la granulation par hétérocoagulation qui utilise dans ce cas deux entités différentes possédant des charges différentes, la granulation de l'hybride se fait avec une seule et même entité.

III.8.1. Mise en évidence des propriétés de coagulation de l'hybride boehmite-MPS-Latex

L'hybride boehmite-MPS-Latex possède de nombreuses similitudes de propriétés de surface avec les travaux précédents. A la seule différence que l'entité hybride obtenue est seule et unique dans la suspension et est obtenue par une synthèse en deux étapes : greffage du MPS et enrobage de latex par copolymérisation. En effet, elle ne provient pas d'un simple mélange et d'une adsorption mais d'une synthèse conduisant à des liaisons chimiques fortes (mises en évidence par XPS).

Le résultat de potentiel zêta montre la diminution des charges de surface des particules après l'enrobage du latex. Au vu de ces résultats, la zone de coagulation est reconnaissable par le rapprochement de la courbe de potentiel zêta vers la neutralité, soit une quantité de styrène comprise entre 5 et 13 % massique. De plus, l'hybride boehmite-MPS-Latex montre des propriétés de sédimentation et donc d'agglomération dans cette zone d'étude.

Les clichés de microscopie électronique en transmission ont montré que les surfaces des hybrides, après ajout de 7% et 13% de styrène, étaient recouvertes de façon non-homogène respectivement à environ 25% et 50% de latex. Le latex ayant une charge de surface négative et la boehmite greffée positive, la surface peut se schématiser comme sur la figure 3.8.1.1.

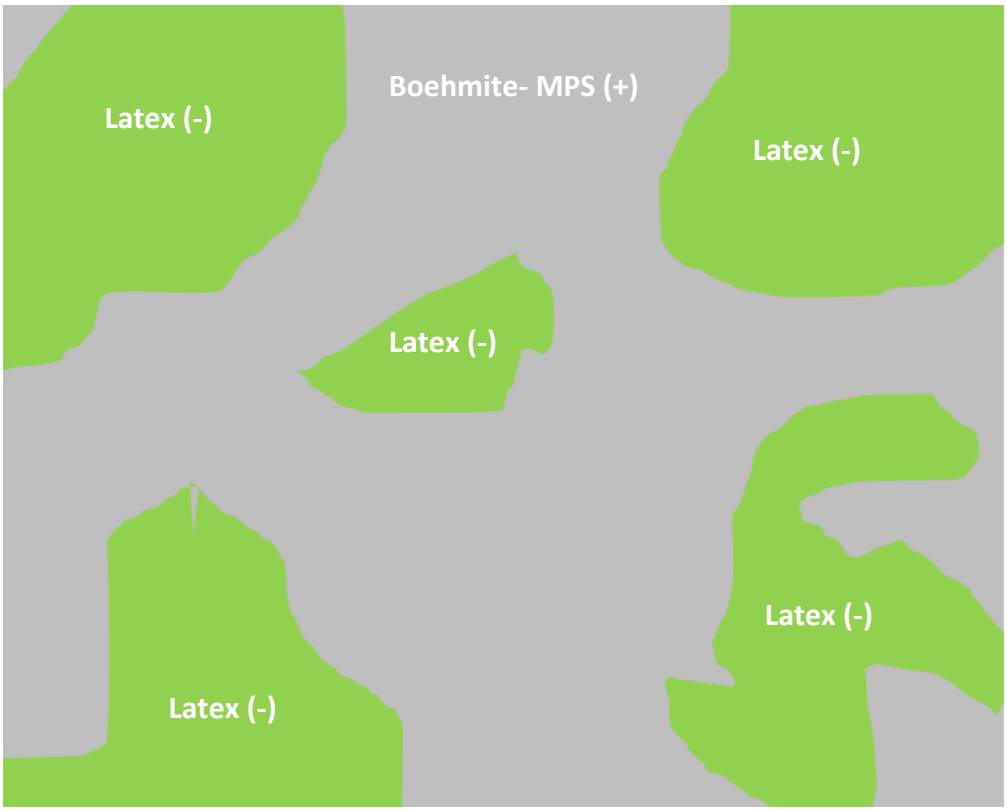


Figure 3.8.1.1 Schéma représentant la surface de l'hybride boehmite-MPS-Latex.

Quand les surfaces de deux hybrides entre en contact, **les surfaces recouvertes par le latex de charge négative** (-) sont alors attirées par **les surfaces de la boehmite greffée par le MPS de charge positive** (+). Cette interaction peut être schématisée sur la figure 3.8.1.2.

Figure 3.8.1.2 Schéma représentant l'interaction entre deux surfaces de l'hybride boehmite-MPS-Latex

Les hybrides produisant une attraction de surface sur eux-mêmes, un phénomène de coagulation peut alors se produire.

III.8.2. Granulation par coagulation

Les suspensions de l'hybride boehmite-MPS-latex ont été soumises à un mouvement de rotation grâce à l'utilisation d'un agitateur basculant de type Rock'n Roll (figure 3.8.2.1). Le taux de charge solide des formulations est égal à 3 %vol, le volume total des échantillons est de 10 ml. Les flacons, de 30 mm de diamètre pour une hauteur de 40 mm, sont placés en rotation durant cinq jours à la vitesse de 1 $cm.s^{-1}$.

Figure 3.8.2.1. Agitateur basculant de type Rock'n Roll (Stuart Roller Mixer SRT9D) utilisé pour la granulation aqueuse

III.8.2.1. Influence de la concentration en Styrène

Le tableau 3.8.2.1.1 présente les caractéristiques et l'état d'agglomération après 5 jours de rotation des suspensions.

Quantité de Styrène (% masse)	Potentiel Zeta (mV)	Taille (nm)	% recouvrement	Résultats de la granulation
0	45	165		Poudre en suspension
2	7	180	7	Poudre en suspension
5	0	197	15	Poudre sédimentée sur la paroi du flacon

7	-2	211	25	Granulation
13	-3,5	215	50	Granulation
20	-8	217	75	Poudre en suspension
33	-11	220	100	Poudre en suspension

Tableau 3.8.2.1.1. Synthèse des différents résultats de granulation

Lorsque le pourcentage de styrène est égal à 2, le potentiel zêta est faible et la poudre est agglomérée. Au cours de la rotation, les grains sont donc en contact. Cependant, ces contacts n'aboutissement pas à la création de liens, les grains ne coalescent pas mais sédimentent sur les parois du flacon. Une quantité de styrène minimum de 7 %masse est nécessaire à la granulation de la poudre. Entre 7 et 13 %masse de styrène, le potentiel de répulsion électrostatique augmente mais reste insuffisant pour disperser la suspension. En conséquence, les grains sont en contact durant la rotation des échantillons. Les chaînes de polystyrène sont présentes sur 25 et 50 % de la surface des grains de boehmite fonctionnalisée. Cette gamme de valeur apparaît bénéfique pour que les molécules de polymère lient les grains de façon suffisamment forte par rapport à la contrainte de cisaillement imposée par la rotation. Lorsque la concentration en styrène est supérieure à 13 %masse, le potentiel électrostatique disperse les grains en suspension, le contact durable est alors empêché et l'agglomération ne peut pas avoir lieu. De plus, l'effet stérique mis en évidence au paragraphe précédent est présent.

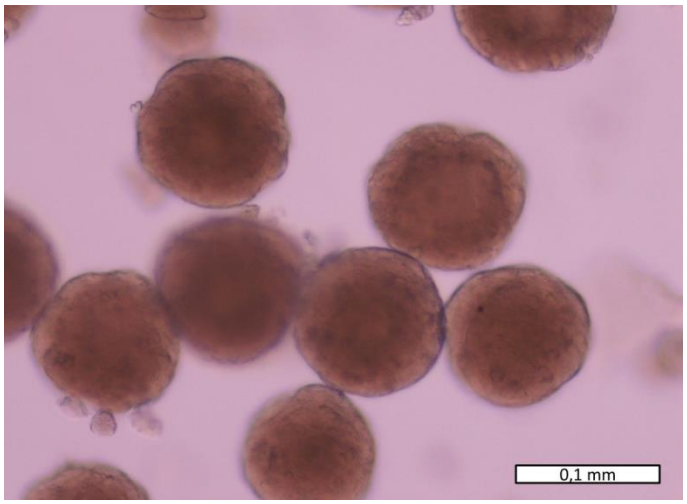


Figure 3.8.2.1.1. Granules obtenues après mise en rotation à une vitesse de 1 cm.s^{-1} d'un échantillon contenant 13% masse de styrène.

III.8.2.2. Influence du pH

Tous les tests de granulation effectués en dehors des pH acides se sont conclus par des échecs. En corrélant les résultats de potentiel zêta au pH neutre et en milieu basique, on peut constater que dans ces gammes de pH, les conditions requises ne sont pas atteintes. En effet, après la copolymérisation, les potentiels zêtas, en dehors des pH acides, sont trop bas. Les agrégats se repoussent et ne sédimentent pas. Ainsi, la poudre reste soit en suspension soit sédimente sur la paroi du flacon.

III.8.2.3. Influence de la vitesse de rotation

Les granulations sur les suspensions contenant 7 et 13 %masse de styrène, selon différentes vitesses de rotation, sont étudiées dans le tableau 3.8.2.3.1. La vitesse la plus basse est de 1 $cm.s^{-1}$. Pour 1 et 2 $cm.s^{-1}$, les suspensions possédant 7 %masse de styrène forment des granules. Pour une concentration en styrène de 13 %masse, la granulation n'a lieu que pour une vitesse de 1 $cm.s^{-1}$. Au-delà, la poudre reste partiellement granulée (figure 3.8.2.3.1.). Seules quelques billes difformes sont obtenues et ne sont pas de même taille.

Une vitesse de rotation trop forte modifie la compacité du lit de poudre et rétablit une pseudo-dispersion due à l'agitation. Ainsi, à partir d'une certaine vitesse, les grains n'ont plus la possibilité d'être suffisamment en contact pour granuler.

	Résultats de la granulation selon la vitesse de rotation		
Quantité de Styrène	1 $cm.s^{-1}$	2 $cm.s^{-1}$	3 $cm.s^{-1}$
7	Granulation	Granulation	Suspension
13	Granulation	Semi-granulation	Suspension

Tableau 3.8.2.3.1 : Synthèse des différents résultats de granulation

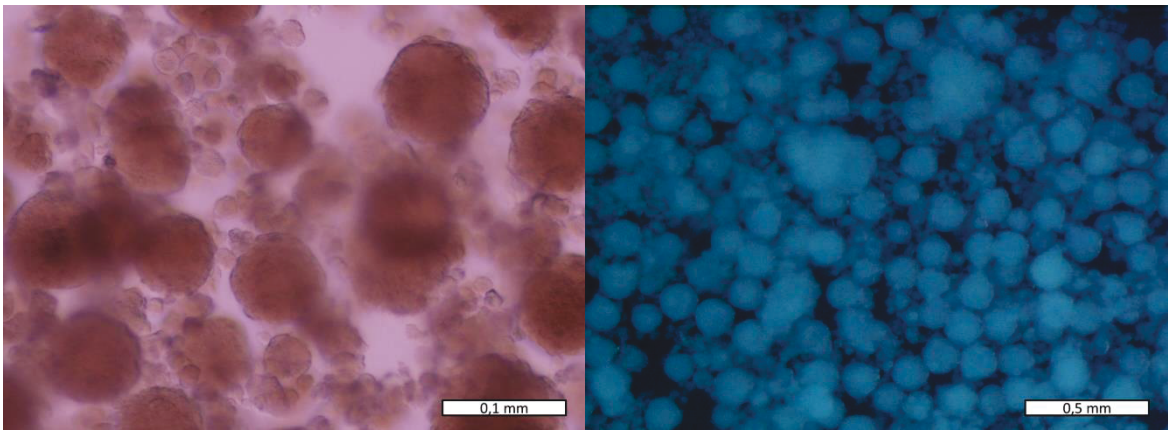


Figure 3.8.2.3.1. Semi-granulation après mise en rotation à une vitesse de 2 cm.s^{-1} d'un échantillon contenant 13% masse de styrène.

III.8.3 Schématisation de la granulation

A t=0 (figure 3.8.3.1), les suspensions sont dispersées manuellement et par ultra-sons. Après le lancement de la rotation, un lit de poudre se forme au fond du flacon (a). A ce moment, la compacité entre les agglomérats augmente. Les grains en rotation se rapprochent, se collent et s'agglomèrent.

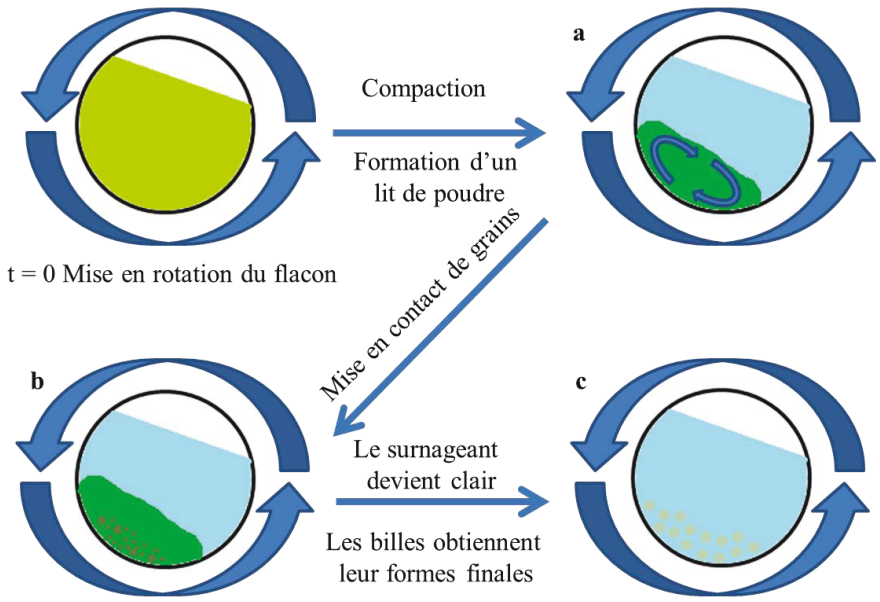


Figure 3.8.3.1. Schématisation du procédé de granulation

Le surnageant s'éclaircit de plus en plus, une forte agglomération devient visible et des objets de différentes tailles sont discernables (b). A la fin de la granulation, le surnageant est totalement clair, la totalité de la poudre est transformée en granules sphériques de même taille par effet boule de neige (c).

III.8.4. Granules

Les photos (figure 3.8.4.1) obtenues par microscopie optique montrent les granules aussi appelées billes. Ces billes, bien qu'étant visiblement poreuses, possèdent une surface assez lisse. La distribution globale est assez homogène, la taille moyenne du diamètre est de 100 µm avec un écart type de 10 µm. L'étape b, présentée précédemment, marque le début de la formation des billes. Cette étape est certes mal comprise et difficile à maitriser mais très facilement reproductible. Les agglomérats sont formés à cette étape et leur nombre semble fixe à partir de ce moment. Ils roulent contre les parois du flacon et par effet boule de neige entraînent les grains de petite taille à leur surface. Le frottement réciproque des granules participe également à leur sphéricité.

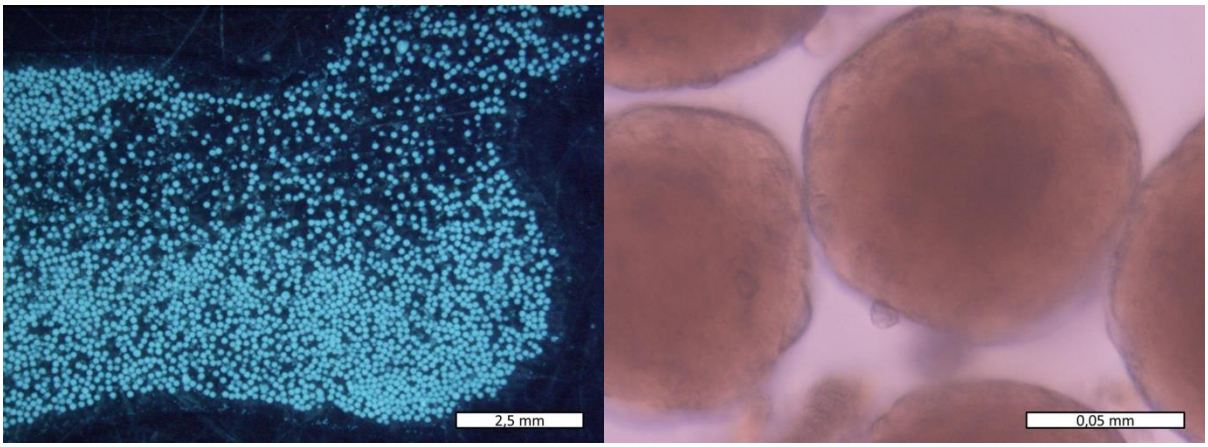


Figure 3.8.4.1. Photos des billes obtenues par granulation aqueuse après mise en rotation à une vitesse de 1 cm.s-1 d'un échantillon contenant 7% masse de styrène.

III.8.5. Séchage

Plusieurs séchages sont essayés : à 25°C sous atmosphère ambiante, à 60°C et par lyophylisation. Malheureusement, aucune technique n'a fonctionné. Le séchage à l'air conduit à la déformation des billes (fig.3.8.5.1.). Le passage à 60°C produit un écrasement des billes. Le séchage par lyophilisation fait éclater les billes.

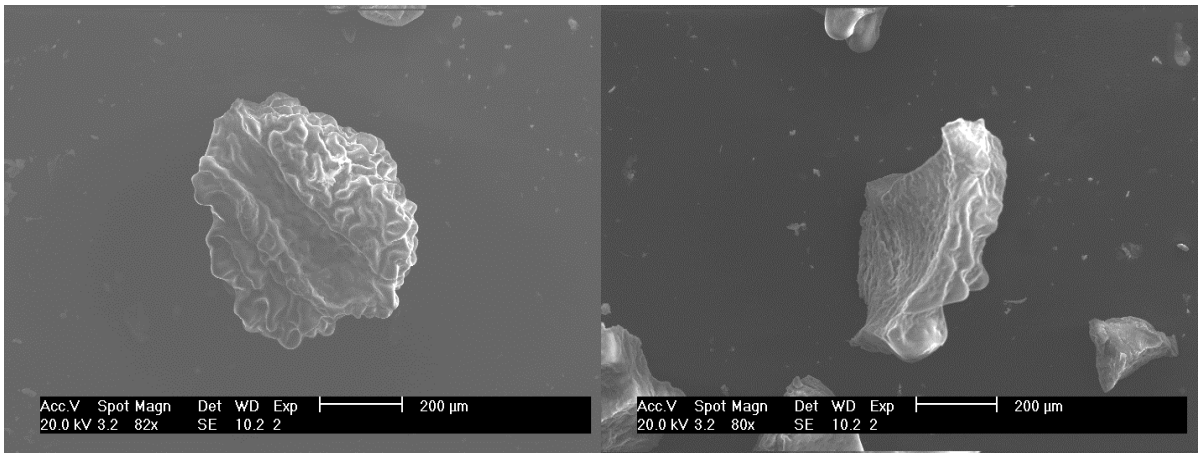


Figure 3.8.5.1 : Clichés MEB d'une bille dilatée après séchage à l'air (à gauche) et d'un éclat de bille après lyophilisation (à droite)

Conclusion

La conjugaison d'une charge totale de surface proche de zéro et d'un recouvrement non-uniforme permet aux hybrides de se rapprocher suffisamment pour interagir et coaguler. En effet, les particules de boehmite nue même à un pH permettant une proximité du point isoélectrique ne possèdent pas une attraction assez forte. De même, une quantité trop faible de latex à la surface n'est pas suffisante pour écranter les charges de surface de la boehmite. Une quantité trop élevée de latex à la surface, conduit à la prépondérance de l'effet stérique permettant la redispersion et donc à la répulsion des particules. Le recouvrement non-homogène de la surface par le latex, entrainant la présence de deux charges différentes à la surface, permet d'envisager une forte agglomération. De plus, à l'approche du point isoélectrique, grâce à la charge de surface totale proche de zéro, l'attraction des particules est suffisante. Dans cette configuration les particules sédimentent et forment un lit de poudre très compact. En appliquant une rotation, les grains restent suffisamment longtemps au sein du lit de poudre pour que le nombre de collisions nécessaires à l'obtention d'objets macroscopiques soit atteint.

Il est ainsi possible de mettre en forme une poudre de boehmite à haute surface spécifique par le procédé de granulation en voie colloïdale. La vitesse de rotation est un point crucial pour l'obtention des billes. En effet, une vitesse trop élevée ne conduit qu'à mélanger la suspension. Une vitesse suffisamment faible permet d'avoir une bonne mise en contact des grains menant à la formation des granulés.

Toutes les techniques de séchage se sont conclues par des échecs de la plus douce à la plus violente. La cohésion des particules au sein des billes est alors à mettre en doute, elle n'est pas suffisante pour permettre l'évacuation des molécules d'eau à l'intérieur des billes. Des tests de réticulation en amont au moment de l'enrobage se sont aussi avérés inutiles pour l'obtention de billes sèches.

Références

[123] Kim S, Kim E, Kim S, Kim W, Surface modification of silica nanoparticles by UV-induced graft polymerization of methyl methacrylate, J Colloid Interf Sci, 292, 1, 93–8, 2005.

[124] Tsubokawa N, Kogure A., Surface grafting of polymers onto inorganic ultrafine particles: reaction of functional polymers with acid anhydride groups introduced onto inorganic ultrafine particles, J Polym Sci Part A: Polym Chem, 29 5, 697–702, 1991.

[125] Pruker O., Ruhe J., Mechanism of radical chain polymerizations initiated by azo compounds covalently bound to the surface of spherical particles, Macromolecule, 31, 3, 602–613, 1998.

[126] Shirai Y, Kawatsura K, Tsubokawa, Graft polymerization of vinyl monomers from initiating groups introduced onto polymethylsiloxane-coated titanium dioxide modified with alcoholic hydroxyl groups. Prog, Org. Coat, 36, 4, 217–24, 1999.

[127] Chujo Y, Ihara E, Ihara H, Saegusa T, A novel silane coupling agent. 1. Synthesis of trimethoxysilyl-terminated poly(N-acetylethylenimine), Macromolecules, 22, 5, 2040–2043, 1989.

[128] Tsubokawa N, Shirai Y, Tsuchida H, Handa ,. Photografting of vinyl polymers onto ultrafine inorganic particles: photopolymerization of vinyl monomers initiated by AZO groups introduced onto these surfaces, J Polym Sci Part A: Polym Chem, 32, 12, 2327–2332, 1994.

[129] Hayashi S, Fujiki K, Tsubokawa N, Grafting of hyperbranched polymers onto ultrafine silica: postgraft polymerization of vinyl monomers initiated by pendant initiating groups of polymer chains grafted onto the surface, React Funct Polym, 46, 2, 193–201, 2000.

[130] Espiard Ph, Guyot A, Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 2, Grafting process onto silica, Polymer, 36, 23, 4391–4395, 1995.

[131] Li HY, Zhao HC, Zhang XF, Lu YY, Hu YL, A novel route to the synthesis of PP-g-PMMA copolymer via ATRP reaction initiated by Si–Cl bond, Eur Polym J, 2007, 43, 1, 109–118, 2007.

[132] Plueddemann, E.P Chemistry of silane coupling agents, Midland Macromol. Monogr., 7, 31–53, 1980.

[133] Beari, F., Brand, M., Jenkner, M., Lehnert, R., Metternich, H.J., Monkiewicz, J., and Siesler, H.W. Organofunctional alkoxysilanes in dilute aqueous solution: new accounts on the dynamic structure mutability, J. Organomet. Chem.,625, 208–216, 2001.

[134] Brand, M., Frings, A., Jenkner, P.K., Lehnert, R.,Metternich, H.J., Monkiewicz, J., and Schramm, J. NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Hydrolyse von funktionellen Trialkoxysilane, Z. Naturforsch., 54b, 155–164, 1999.

[135] Rong MZ, Zhang MQ, Wang HB, Zeng HM. Surface modification of magnetic metal nanoparticles through irradiation graft polymerization, Appl Surf Sci, 200, 1– 4, 76–93, 2002.

[136] Plueddemann, E.P. Silane coupling agents. Addit. Plast., 1, 123–167, 1978.

[137] 13 Rosen, M.R. From treating solution to substrate surface and beyond: the life history of a silane coupling agent. J. Coat. Tech., 50, 644, 70–82, 1978.

[138] Giessler, S. and Jenkner, P.K. Silanes for easy-to-clean surfaces and glass fiber reinforced plastics. Proceedings of the Glass Processing Days, Tambpere, Finland, July 2003, pp. 1–3.

[139] Giessler, S. and Jenkner, P.K. Silanes for easy-to-clean surfaces and glass fiber reinforced plastics, Proceedings of the Glass Processing Days, Tambpere, Finland, 1–3, 2003

[140] A.P Philipse, A Vrij, Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres, Journal of Colloid and Interface Science, , 128, 1, 121–136. 1989.

[141] Solweig Vitry, Audrey Mezzinoa, Catherine Gauthier, Jean-Yves Cavaillé, Frédéric Lefebvre, Élodie Bourgeat-Lami, Hybrid copolymer latexes cross-linked with methacryloxy propyl trimethoxy silane. Film formation and mechanical properties Comptes Rendus Chimie, 6, 11–12, 1285–1293, 2003.

[142] Sacanna, S., Philipse, A.P., Langmuir, 22, 209-216, 2006.

[143] Sacanna, S., Philipse, A.P., Adv. Mater, 19, 3824-3826, 2007.

[144] K. Zhang, W. Wu, H. Meng, K. Guo, J.-F. Chen, Pickering emulsion polymerization: Preparation of polystyrene/nano-SiO2 composite microspheres with core-shell structure, Powder Technology, 190, 3, 25, 393–400, 2009.

[145] K. Zhang, W. Wu, K. Guo, J.-F. Chen, P.-Y. Zhang, Magnetic polymer enhanced hybrid capsules prepared from a novel Pickering emulsion polymerization and their application in controlled drug release, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 349, 1–3, 110–116, 2009.

[146] Daniel, J.-C, Les latex synthétiques: élaboration, propriétés, applications, Tec&Doc Lavoisier, 2006.

[147] LippensB . andd e Boer J.: Acta Crystallogr.,1, 7,1964.

[148] AlphonseP . and Courty M.: ThermochimA. cta, , 42s,'75, 2005.

[149] Tsukada T., Segawa H., Yasumori A. and Oakada K.: J.Mater.Chem-,9, 549, 1999.

[150] Dang ZM, Fan LZ, Zhao SJ, Nan CW. Dielectric properties and morphologies of composites filled with whisker and nanosized zinc oxide. Mater Res Bull, 38, 3, 499–507, 2003.

[151] Czigány, Lars Hultmanb, Interpretation of electron diffraction patterns from amorphous and fullerene-like carbon allotropes, Ultramicroscopy, 110, 7, 815–819, 2010.

[152] David B., Williams C., Barry Carter, Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science Springer Science Business Media, LLC 1996, 2009

[153] Srivastava A. K., Kishore Ram, Swati, Agnihotry S. A., Electron microscopy and diffraction analysis of nano-structured prussian blue thin films, Indian journal of engineering & materials sciences ISSN 0971-4588, 11, 4, 315-318, 2004.

[154] Prokofiev, E.A., et al., Suppression of Ni(4)Ti(3) Precipitation by Grain Size Refinement in Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys. Advanced Engineering Materials, 12, 8, 747-753, 2010.

[155] Z. W. Xu & A. H. W. Ngan, TEM study of electron beam-induced crystallization of amorphous GeSi films, Philosophical Magazine Letters 2004, 84:11, 719-728

[156] José Reyes-Gasga, David Romeu and Alfredo Gómez-Rodríguez, Electron Diffraction and HRTEM Structure Analysis of Nanowires Departamento de Materia Condensada, Instituto de Física, Universidad Nacional

[157] Yong Ding and Zhong Lin Wang, Structure Analysis of Nanowires and Nanobelts by Transmission Electron Microscopy, J. Phys. Chem. B, 108, 33, 12280–12291, 2004.

[158] Mogilevsky, P., et al., Evolution of Texture in Rhabdophane-Derived Monazite Coatings. Journal of the American Ceramic Society, 86, 10, 1767-1772, 2003.

[159] P. Moine , Ar. Pelton, R. Sinclair, Structural determination of small amorphous volumes by electron diffraction , Journal of Non-Crystalline Solids, 101, 213-222, 1988.

[160] R.A.A Al-Mausawe, T.F.J Quinn, The effect of amorphous material on the contrast of electron diffraction patterns, J. Phys. D: Appl. Phys., 15, 267-274, 1982.

[161] Wendy L. Sarney, Sensors and Electron Devices Directorate, Understanding Transmission Electron Microscopy Diffraction Patterns Obtained From Infrared Semiconductor Materials, ARL, Army Research Laboratory Adelphi, MD 20783-1197 ARL-TR-3128 December 2003.

[162] W. McBride, D.J.H. Cockayne, K. Tsuda, Deconvolution of electron diffraction patterns of amorphous materials formed with convergent beam, Ultramicroscopy, 94, 3–4, 305–308, 2003.

[163] R.F. Egerton, P. Li, M. Malac, Radiation damage in the TEM and SEM, Micron 35, 399–409, 2004.

[164] P. Garcia-Perez, Hétérocoagulation de poudres d'oxydes en milieu aqueux. Etude d'un processus d'agglomération pour l'élaboration de sphères en suspension, Thèse de doctorat de l'université, Limoges, Université de Limoges, 2001.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail de recherche réalisé au cours de ce doctorat s'est focalisé sur l'étude et la maîtrise d'une nanopoudre de boehmite en suspension en vue d'une utilisation pour une mise en forme par voie colloïdale. L'objectif était d'améliorer et de maîtriser l'état de dispersion en modifiant la surface des nanoparticules et de consolider la technique de granulation. Ce procédé nécessite la modification de la chimie de surface des particules ; des molécules de nature organique et plus particulièrement des polymères ont été utilisés, menant ainsi à la création d'une particule hybride organique et inorganique en deux grandes étapes.

Dans un premier temps, le silane 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS), a été greffé à la surface des nanoparticules de boehmite. Celui-ci se lie à la surface des grains de boehmite, après une hydrolyse préliminaire, par l'intermédiaire des sites de surface hydroxyle –OH à la surface des particules de boehmite. Les différentes analyses des paramètres (concentration, température de réaction, pH du milieu, temps de réaction…) ont permis d'isoler les meilleures conditions de dispersion des nanoparticules après modification de surface. Cette première étape de modification de surface a apporté une amorce organique à la surface des particules inorganiques de boehmite.

La modification a, ensuite, été suivie d'un recouvrement de latex par l'intermédiaire d'un autre silane le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS). Les paramètres optimaux préalablement étudiés ont permis le greffage du MPS à la surface de nanoparticules de boehmite. Le MPS possède un groupe polymérisable (double liaison insaturée), qui peut se copolymériser avec les groupes insaturés de styrène pour obtenir un greffage covalent. Par conséquent, le MPS, comme un pont, relie les nanoparticules de polymère et de boehmite par des liaisons chimiques enrobant ainsi la surface de la boehmite. Les particules ainsi obtenues montrent, après analyses, que la copolymérisation fonctionne avec succès et peut être qualifiée de particule hybride. Cette particule possède à la fois des propriétés minérales cristallines provenant de la boehmite et des propriétés inorganiques amorphes résultant de la couche de latex. L'analyse Selected-Area Diffraction (SAD) montre cependant un recouvrement de la surface non-uniforme. Une partie de la surface des particules hybrides est composée d'une zone amorphe engendrée par le latex, et l'autre est nue donc cristalline.

La technique de mise en forme utilisée pour les poudres de boehmite modifiées est celle de la granulation par coagulation. Elle a été inspirée par la technique développée par P.Garcia-Perez et approfondie par A. Pringuet.

L'idée originale issue de ce travail de doctorat découle de la possibilité d'obtenir une particule hybride recouverte de latex par des liaisons chimiques fortes d'une manière non-uniforme. En effet, la surface de ces particules possède des zones recouvertes par le latex exprimant une charge négative et exhibe une surface nue exposant la charge de la boehmite positive. Ces observations permettent de penser à la possibilité d'exécuter une granulation non pas par hétérocoagulation mais par coagulation simple. C'est-à-dire non pas avec deux particules de différentes natures mais avec une seule et même particule hybride possédant deux charges de surface opposées. La réalisation de la granulation s'est conclue par un succès confirmant ainsi la présence des charges négatives et positives à la surface et la possibilité d'effectuer une coagulation de la particule hybride.

La granulation ainsi effectuée mérite une étude approfondie. En effet, toutes les tentatives en vue de l'obtention des billes sèches se sont conclues par des échecs contrairement aux travaux précédents.

Les possibilités ouvertes par cette nouvelle technique de mise en forme sont grandes. Il serait tentant de vérifier si les modifications de surface successives peuvent être appliquées à d'autres nanoparticules riches en sites de surface compatibles avec le greffage de MPS. Ces études pourraient ouvrir des perspectives dans divers domaines intéressés dans les nanoparticules possédant des propriétés organiques et inorganiques : les matériaux biocompatibles, la vectorisation de médicaments, la lutte contre le cancer …

ANNEXES

ANNEXE DIFFRACTION AUX RAYONS X

La diffraction aux rayons X est une technique d'analyse permettant la reconnaissance des phases cristallines des échantillons. Des rayons X monochromatiques, Cu Kα, sont diffusés puis diffractés par des plans atomiques selon la loi de Bragg. Cette diffraction fournit des pics sur un diffractogramme. La position des pics est donnée en degré (2θ) et elle est liée aux distances entre les plans cristallins. Ces paramètres cristallographiques sont caractéristiques d'une phase minéralogique particulière. L'intensité des pics peut aussi donner des indications sur l'importance de la phase. L'acquisition des données est facile. Cependant, l'interprétation des résidus multiphases ou des phases amorphes peut être difficile.

L'analyse par diffraction des rayons X est la technique de référence pour les phases cristallines et elle permet d'obtenir trois types d'information :

- La position des raies permettant de connaitre la nature de la phase cristalline et son paramètre de maille.
- La forme des raies pour la taille des domaines cohérents et les défauts de structure.
- L'intensité relative des raies qui donne des informations structurales.

La loi de Bragg (fig. A.DRX.1) décrit les positions des plans cristallins concernés par la diffraction.

Loi de Bragg : $2d \sin\theta = n \cdot \lambda$

Avec *d* la distance inter réticulaire, θ l'angle de réflexion, *n* l'ordre de réflexion (nombre entier) et λ la longueur d'onde du rayonnement X (Cu Kα).

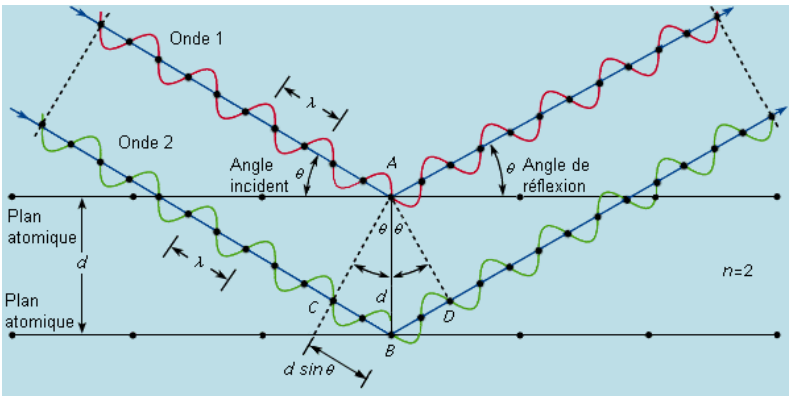


Figure A.DRX.1 Principe de la loi de Bragg

Le diffractomètre utilisé est le Siemens D5000 (fig. A.DRX.2), la longueur d'onde utilisée est la radiation Kα du cuivre de 1.5418 Å, générée à 20 mA et 40 mA entre 5 et 60° par pas de 0.05°. Les échantillons ont été déposés sous forme de poudre sèche, tassée sur une plaquette.

Figure A.DRX.2 Diffractomètre automatique Siemens D5000

ANNEXE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Plusieurs types d'instruments permettent d'observer la microstructure des matériaux avec des grossissements et des échelles d'observation différentes. Chaque technique est caractérisée par son pouvoir ou limite de résolution. C'est la plus petite distance entre deux points de l'échantillon observé pour laquelle ils ne sont pas confondus.

Interactions électrons-matière

Elle est très forte et très complexe. Différentes formes d'interactions :

- Elastiques : microscopie conventionnelle et haute résolution, diffraction électronique….
- Inélastiques : pertes d'énergie des électrons, analyse chimique, énergie filtrée…
- Transfert d'énergie : électrons secondaires, Auger, rétrodiffusés, rayons X…

Description d'un microscope

Un microscope est constitué d'un certain nombre d'éléments :

- Colonne optique comprenant une source d'électrons, des lentilles électromagnétiques.
- Ensemble de pompage pour le vide.
- Des systèmes d'observation : écran luminescent, caméra photo ou digitale CCD.
- Porte-échantillon et goniomètre pour orienter et déplacer l'échantillon.
- Systèmes d'analyse chimique.
- Environnement électrique, électronique et digital.

Microscope électronique à balayage

Le MEB consiste à appliquer un faisceau électronique d'énergie cinétique pouvant varier de 1 à 40 keV sur un échantillon dont la surface est rendue conductrice par métallisation (ici, au carbone). Les interactions faisceau/surface de l'échantillon produisent des électrons secondaires, rétrodiffusés et des rayons X notamment. Le Microscope utilisé est un PHILIPS XL30 (fig.A.ME.1).

Figure A.ME.1 Microscope électronique à balayage Philips XL30

Microscope électronique en transmission

En MET, on s'intéresse principalement aux électrons transmis qui ont traversé l'échantillon (fig.A.ME.2).

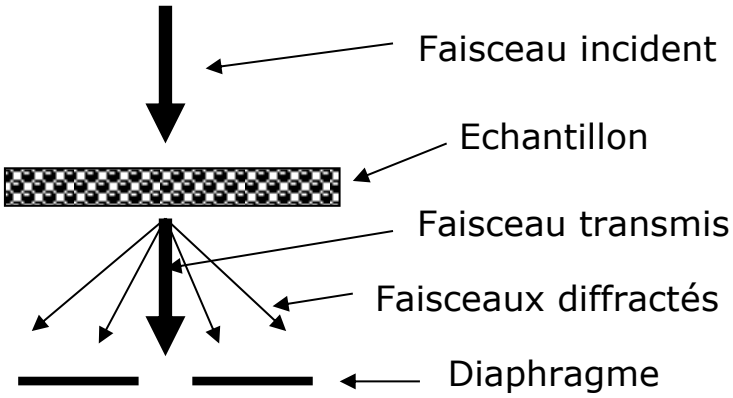


Figure A.ME.2 Représentation de l'interaction électrons-matière produit au sein du MET.

Les lentilles

- Lentilles condenseurs : permettent la diffusion du faisceau d'électrons entre la source et l'échantillon.
- Lentilles objectif : au niveau de l'échantillon, elle fournit une première image agrandie dans le plan focal.
- Lentilles intermédiaires et projectives : agrandissent plusieurs fois l'image.

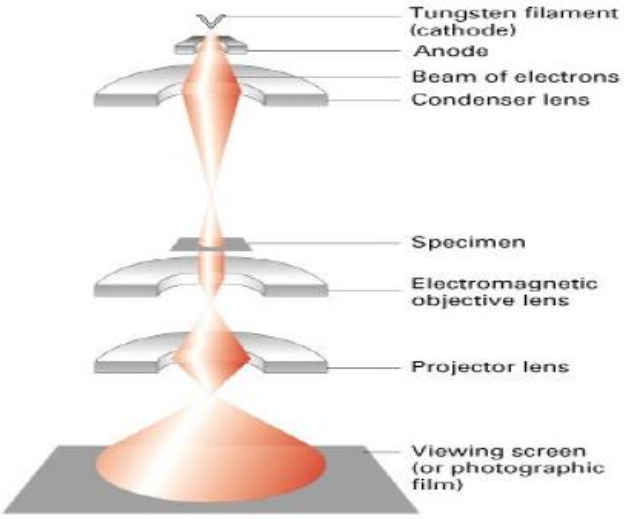


Figure A.ME.3 Disposition des lentilles dans le MET

Applications de la microscopie électronique

La microscopie électronique en transmission et ses techniques associées constituent une méthode d'investigation directe de la microstructure jusqu'à l'échelle atomique. Elles permettent d'obtenir des informations :

Morphologiques : taille et forme de poudres nanométriques, présence d'hétérogénéités ou d'inclusions, existence de domaines, épaisseur de dépôts, détermination de la structure atomique…

Cristallographiques : identification de la structure cristalline (réseau de Bravais, paramètre de maille, groupe d'espace), détermination de la composition chimique par comparaison avec des fichiers JCPDS, observation et identification de défauts cristallins (dislocations, fautes d'empilement…), détermination de relations d'orientation…

Chimiques : analyse élémentaire quantitative par spectrométrie dispersive en énergie des rayons X (EDS : Energive Dispersive Spectrometry) et par spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis (EELS : Electron Energy Loss Spectrometry)…

Electroniques : énergie des plasmons par EELS

Electriques : holographie électronique

Magnétiques : microscopie de Lorentz

Préparation des échantillons

Les solutions étudiées sont très souvent diluées (100 voire 1000 fois), les particules sont alors piégées dans une grille de 3 millimètres de diamètre comportant 400 petits trous de forme carrée (fig A.ME.4). La grille est plongée dans la solution diluée et remontée hors de la solution par un mouvement d'épuisette.

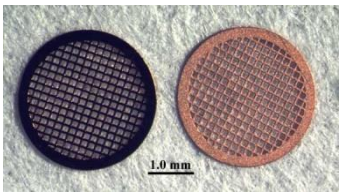


Figure A.ME.4 Grilles MET

Figure A.ME.5 Microscopie électronique à transmission Jeol JSM-2100F TEM-FEM

ANNEXE BET

Principe

La surface spécifique est la surface totale divisée par la masse du produit. C'est toute la surface d'échange potentiel incluant les pores. La technique est basée sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- une mesure sans déformation de la texture géométrique de l'échantillon ;

- d'obtenir l'aire totale des particules de poudre incluant la porosité accessible par le gaz.

L'adsorption est obtenue par le biais des forces de Van der Waals. A la surface, ces forces agissent vers l'extérieur sur le gaz qui entoure l'échantillon. Elles sont prédominantes à très basse température.

Calcul de surface spécifique

Brunauer, Emmett et Teller ont permis par leurs travaux, le développement de techniques utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température empruntant leurs initiales B.E.T.

Le calcul de surface spécifique est fondé sur l'analyse de l'isotherme d'adsorption obtenu par les techniques BET. La quantité de gaz adsorbée en une couche complète permet de déterminer l'aire de cette couche, et ainsi de remonter à la surface spécifique de la poudre.

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : Vm. Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation : S = n.Sm

Où : S = Surface totale de l'échantillon, n = nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche et Sm = surface d'une molécule de gaz.

S = [(6.1023 .Vm / 22214)Sm] / masse de l'échantillon = Surface spécifique en m^2/g

Les valeurs de surface d'une molécule de gaz sont connues, même si ces valeurs sont parfois remises en cause. La molécule d'azote est caractérisée par une surface de 16,2 A^2, celle du Krypton de 20,2 A^2 et celle de l'argon de 16,6 A^2... pour ne citer que les plus courantes. Ces valeurs sont données pour une température de 77 K.

L'appareil utilisé est ASAP 2000 de Micromeritics (USA) (fig.A.BET.1)

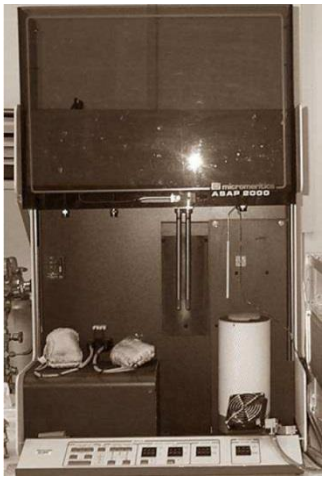


Figure A.BET.1 ASAP 2000 de Micromeritics (USA)

micromeritics®

Micromeritics Instrument Corporation

TriStar II 3020 V1.03 (V1.03) Unit 1 Port 2 Serial #: 265 Page 1

Sample: 000-251-D20-degazage-200
Operator: Fawzy
Submitter:
File: C:\WIN3020\DATA\000-251.SMP

Started: 04/02/2010 9:03:31
Completed: 04/02/2010 10:44:08
Report Time: 04/02/2010 11:20:25
Warm Free Space: 19.3989 cm³ Measured
Equilibration Interval: 5 s
Sample Density: 1.000 g/cm³

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: -195.850 °C
Sample Mass: 0.2512 g
Cold Free Space: 56.0103 cm³ Measured
Low Pressure Dose: None
Automatic Degas: No

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 108.7176 ± 0.1359 m²/g
Slope: 0.039839 ± 0.000050 g/cm³ STP
Y-Intercept: 0.000203 ± 0.000007 g/cm³ STP
C: 197.534713
Qm: 24.9742 cm³/g STP
Correlation Coefficient: 0.9999977
Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm²

Relative Pressure (p/p°)	Quantity Adsorbed (cm³/g STP)	1/[Q(p°/p - 1)]
0.048447356	23.8503	0.002135
0.092586629	26.2063	0.003893
0.123462017	27.5241	0.005117
0.161842913	29.0633	0.006644
0.199370456	30.5489	0.008151

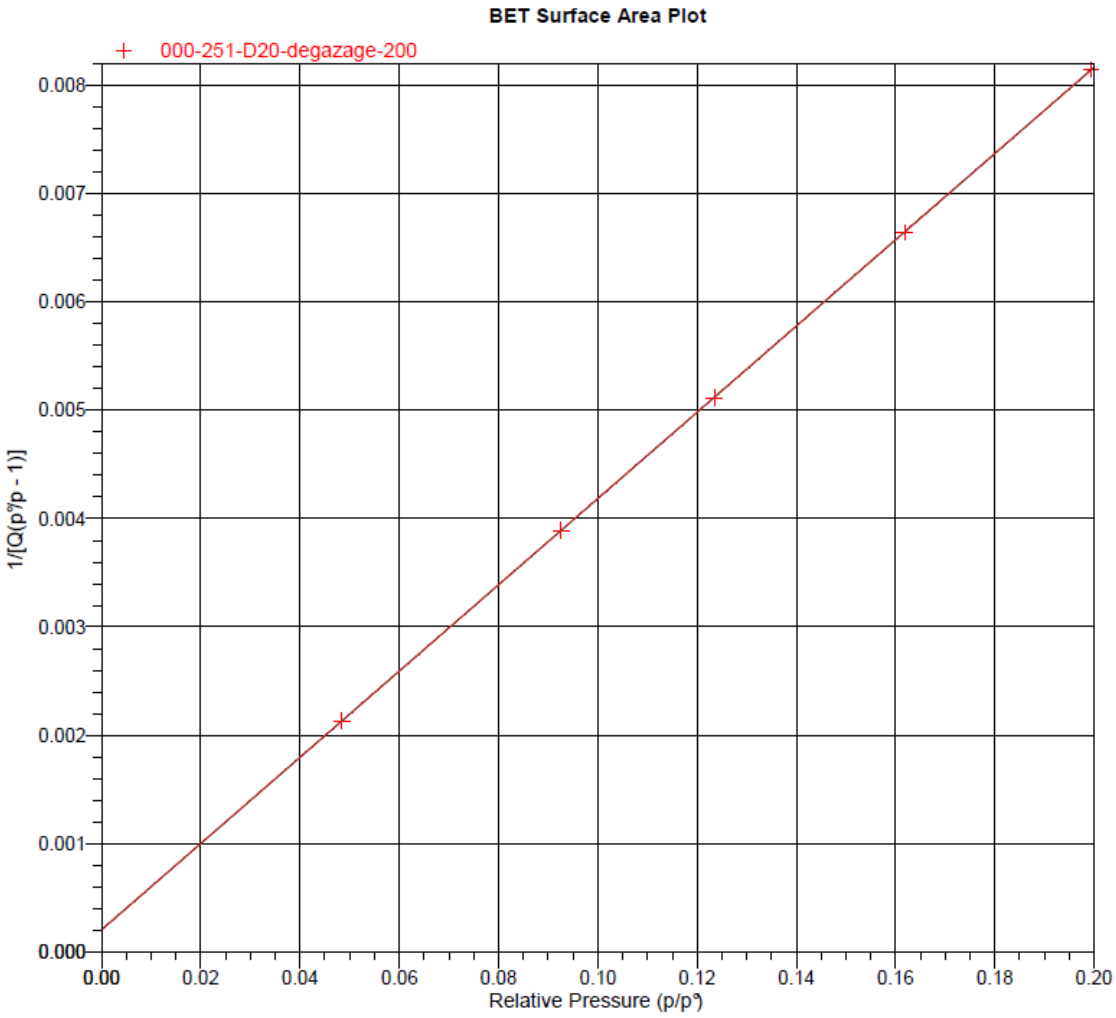


Figure A.BET.2 Résultats BET

ANNEXE XPS

La spectrométrie de photoélectrons est une technique d'analyse de surface non destructive qui rend possible la détermination de l'énergie de liaison des électrons dans un matériau. Cette technique s'appuie sur la variation de l'énergie de liaison des électrons photoionisés. Dans un solide, le processus de photoémission peut être décrit par un modèle en trois étapes :

• la photoémission proprement dite

• le transport dans le solide

• l'extraction et la détection

Principe

Après l'irradiation d'un atome dans un échantillon par des photons X, celui-ci, par effet photoélectrique, émet des électrons appelés photoélectrons. L'énergie cinétique des électrons émis est mesurée. Cette technique est basée sur la mesure de l'énergie cinétique (E_{Cin}) des photoélectrons éjectés par les photons X (hν). Le calcul est donné par la relation d'Einstein :

$$h\nu = E_{cin} + E_L \quad (1)$$

E_{cin} est l'énergie finale du photoélectron émis.

E_L est l'énergie initiale du photoélectron (énergie de liaison).

Cette relation est schématisée par le diagramme d'énergie de la figure A.XPS.1.

Lors de l'absorption d'un photon d'énergie hν par un système comportant p électrons, un électron est éjecté vers un niveau libre du continuum en laissant un trou. La conservation de l'énergie entre l'état initial (p électrons d'énergie totale E(p) + un photon hν) et l'état final

((p-1) électrons d'énergie totale E^k (p-1, Q) + un électron libre d'énergie cinétique E_{cin}) conduit à la relation suivante :

$$h\nu + E(p) = E_{cin} + E^k (p-1, Q) \quad (2) \text{ avec}$$

- E_{cin} est l'énergie cinétique de l'électron éjecté.

- L'indice K indique le type du trou créé (caractérisé par la fonction d'onde φ^k).

- Q est un paramètre qui représente tous les nombres quantiques caractérisant l'état final. On définit l'énergie de liaison E_k de l'électron k, comme étant la différence entre les énergies totales du système dans les états final et initial :

$$E_k = E^k (p-1, Q) - E(p) \quad (3)$$

En remplaçant l'énergie de liaison E_k dans l'équation (2), on obtient la relation d'Einstein.

$$h\nu = E_c + E_k \quad (4)$$

Cette relation permet de démontrer que pour une énergie constante hν, tout électron avec une énergie E_L inférieure à hν peut être arraché. En connaissant l'énergie cinétique du photoélectron, on peut donc remonter à son énergie de liaison.

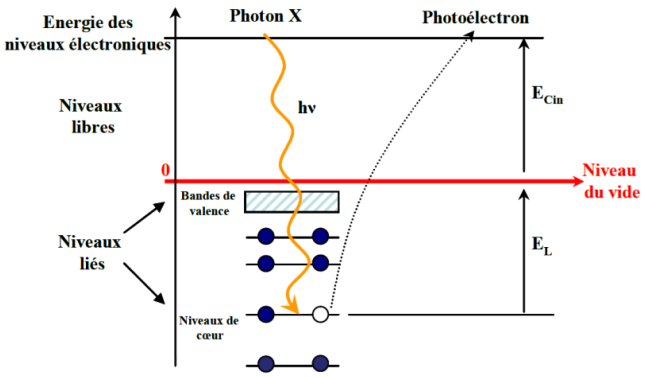


Figure A.XPS.1 Diagramme d'énergie de l'effet photoélectrique

L'appareil utilisé est un KRATOS Axis Ultra DLD (fig.A.XPS.2)

Figure A.XPS.2 KRATOS Axis Ultra DLD

ANNEXE ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température, ce qui permet ainsi, en connaissant les températures d'ébullition des constituants de l'échantillon, de déduire la proportion de chacun des composés.

Un appareil d'analyse est constitué d'un espace imperméable et hermétique pour contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four, d'une balance, d'un thermocouple et d'un ordinateur pour l'acquisition des données.

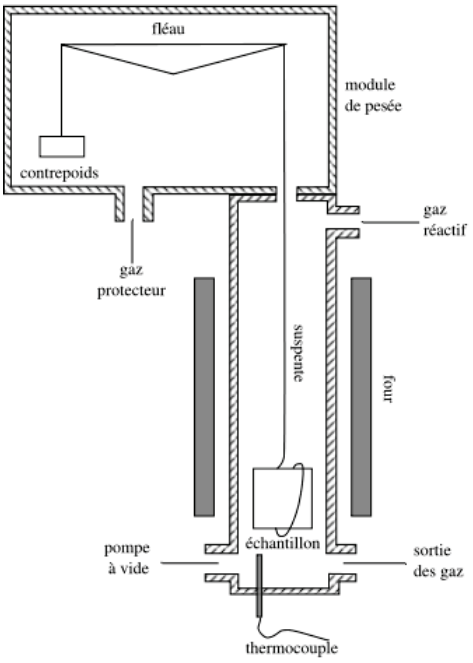


Figure A.ATG.1 Représentation schématique de l'ATG

L'échantillon est placé dans un creuset en platine (plus inerte à haute température), la nacelle étant accrochée à la suspente. L'appareil utilisé est un STA 449 F3 NETZSCH (four SiC) (fig.A.ATG.2)

Figure A.ATG.2 STA 449 F3 NETZSCH

ANNEXE ACOUSTOPHOROMETRE

L'effet électroacoustique présenté dans cet annexe est appelé l'effet de l'ESA (electrokinetic sonic amplitude, amplitude sonore électrocinétique, nom donné par ses découvreurs en 1980). Elle se réfère à l'onde sonore générée lorsqu'un champ électrique alternatif et appliqué à une suspension colloïdale.

Pour mesurer l'effet de l'ESA, l'échantillon est placé dans une cellule contenant deux électrodes, comme le montre la Figure A.Zeta.1. Le champ électrique (de l'ordre de 100 volts/cm) est appliqué sur les deux électrodes à une fréquence très élevée (de l'ordre de 0,2 à 20 MHz). Les particules colloïdales sont chargées électriquement et réagissent donc à la stimulation.

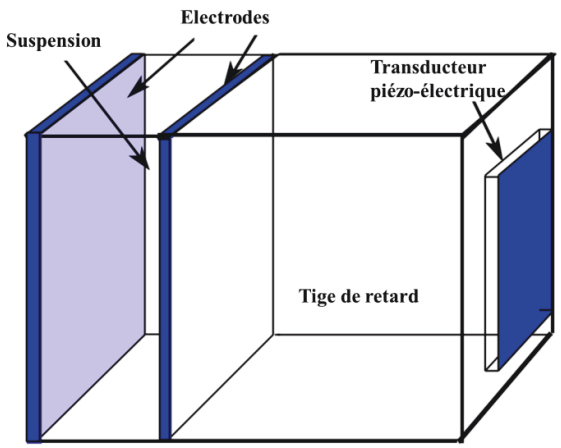


Figure A.Zeta.1 Schéma de fonctionnement de la cellule ESA

Lors du déplacement des particules par le champ électrique alternatif, s'il existe une différence de densité suffisante entre le solide et le liquide, le mouvement oscillatoire des particules va produire une onde acoustique de même fréquence que le champ appliqué.

L'onde sonore se déplace hors de la suspension et le long de la tige de retard (une plaque en verre, en plastique ou en métal), jusqu'à ce qu'elle touche le capteur, qui est une pièce spéciale en cristal. L'onde sonore provoque la vibration du transducteur piézo-électrique, générant une

tension de part et d'autre de celui-ci. C'est cette tension qui permet de déterminer les caractéristiques de l'onde sonore. Ces caractéristiques peuvent être reliées à la relation de Smoluchowski pour en déduire le potentiel zêta de la suspension.

L'appareil utilisé est un Acoustosizer IIs (Colloidal Dynamics_USA) (fig. A.Zeta.2).

Figure A.Zeta.2 Acoustosizer IIs

ANNEXE GRANULOMETRIE LASER

Principe de la granulométrie laser par DLS

La matière a deux types de comportement vis à vis de la lumière : elle l'absorbe ou la diffuse. Les mesures reposant sur la diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering) concernent les effets résultants de la diffusion de la lumière à partir du mouvement brownien de particules en suspension.

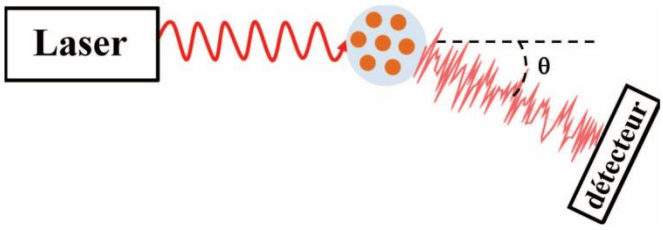


Figure A.GRANULO.1 – Principe du montage de granulométrie en diffusion dynamique de la lumière. La lumière diffusée par des particules en solution est détectée à un certain angle θ.

Diffusion dynamique de la lumière

La lumière incidente est diffusée par les particules dans un fluide. Une fluctuation de l'intensité lumineuse est alors constatée due au mouvement brownien. Cette variation permet, par autocorrélation du signal, d'obtenir la taille moyenne des grains en suspension.

Le mouvement brownien désigne le déplacement aléatoire d'une particule, de taille microscopique, en suspension dans un fluide (liquide ou gaz), ce mouvement étant dû aux collisions avec les molécules - soumises à l'agitation thermique - de celui-ci.

Ce mouvement, stochastique, dépend alors de la taille des particules, de la viscosité du fluide (qui est un liquide dans notre cas) ainsi que de la température.

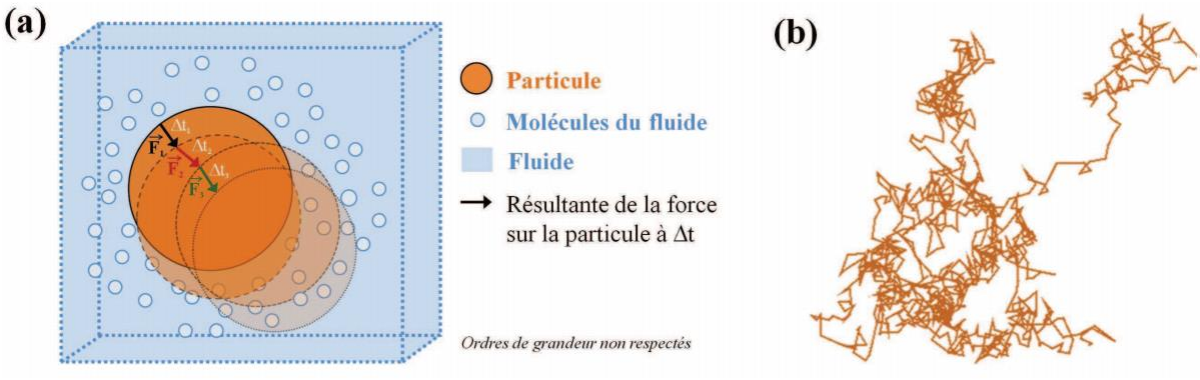


Figure A.GRANULO.2 – (a) Illustration du mouvement brownien d'une particule dans un fluide. La force mettant en mouvement la particule est la résultante de toutes les forces induites par les molécules environnantes. (b) Trajectoire d'une particule dans le temps. Son déplacement est aléatoire et imprédictible.

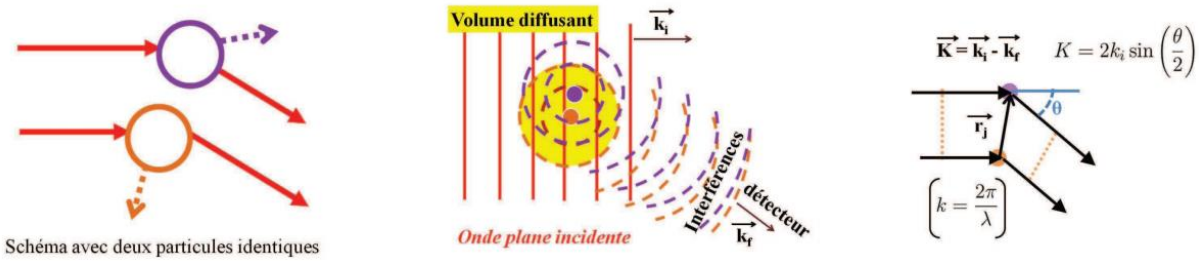


Figure A.GRANULO.3 – La lumière diffusée par deux particules identiques interfère sur un détecteur à l'angle θ constructivement ou destructivement en fonction de la différence de marche entre les deux ondes diffusées.

Traitement du signal : vers le calcul de la taille des particules

La première étape pour arriver à comprendre comment déterminer le diamètre des particules à partir des fluctuations d'intensité consiste à réfléchir sur les caractéristiques de ces fluctuations en fonction de la taille des particules.

De petites particules vont se déplacer plus rapidement dans le liquide, en particulier sur des temps courts, que de grosses particules puisqu'elles seront plus sensibles aux impulsions transférées par les molécules du liquide. La vitesse des fluctuations d'intensité dues aux interférences entre deux particules est donc directement corrélée à la taille des particules (fig. A.GRANULO.4).

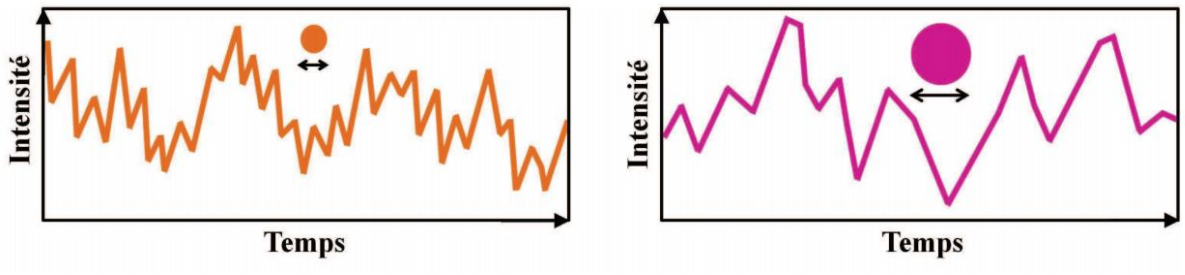


Figure A.GRANULO.4 – Fluctuations typiques d'intensités de diffusion de la lumière par des particules en suspension enregistrées par un détecteur d'intensité lumineuse pendant le même temps. Plus la particule est petite, plus son déplacement et sa vitesse sont grands, les fluctuations d'intensité ont lieu sur des temps courts.

Il existe deux méthodes pour obtenir la taille des particules à partir de l'intensité I(t) : une utilisant la fonction d'autocorrélation (en fonction du temps : Photon Correlation Spectrospcopy) et une passant par le calcul du spectre de puissance (en fonction de la fréquence : Frequency Power Spectrum).

L'appareil utilisé est un Zetasizer nano zs de Malvern Instruments (fig. A.GRANULO.5).

Figure A.GRANULO.5 Zetasizer nano zs de Malvern Instruments

ANNEXE RHEOLOGIE

La rhéologie traite de l'écoulement et de la déformation des fluides sous l'action de contraintes. L'équation d'état détermine les propriétés rhéologiques du fluide et relie la déformation γ à la contrainte de cisaillement σ : $\sigma = f(\gamma)$.

Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été étudiées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée : AR-G2 TA Instruments (UK) (figure A.RHEO.1). Cet appareil offre la possibilité de travailler sous différents modes comme l'oscillation ou le fluage et avec différentes géométries.

Figure A.RHEO.1 AR-G2 TA Instruments

Les mesures présentées au cours de ce manuscrit ont été réalisées avec la géométrie cône/plan. Le choix du cône (diamètre et angle) dépend de la viscosité de l'échantillon. Ce dispositif présente plusieurs avantages :

- la contrainte de cisaillement est uniforme au sein de l'échantillon

- une large gamme des gradients de vitesse de cisaillement (0-1600 s^{-1}) peut être étudiée

- une faible quantité de suspension est nécessaire.

Procédure expérimentale

Le protocole utilisé pour les mesures est le suivant :

- Conditionnement : une précontrainte suffisante pour déstructurer l'échantillon est appliquée pendant 1 minute. L'état initial de la suspension est ainsi identique pour chaque mesure.

- Repos : la vitesse de rotation est maintenue nulle pendant 5 secondes.

- Mesure : une contrainte constante est appliquée à l'échantillon pendant 4 minutes durant lesquelles la vitesse de déformation est enregistrée.

Structuration par voie colloïdale de nanopoudres de boehmite à partir de systèmes mixtes organique/inorganique

La recherche et s'appuie pour une grande part sur le développement de nanomatériaux. Ceux-ci constituent, en effet, les matières premières des nanosciences et ouvrent à l'industrie des perspectives extrêmement larges. Le développement des céramiques nécessite une grande maîtrise des procédés d'élaboration qui permettent d'obtenir des microstructures appropriées à l'élaboration de matériaux denses pour différentes applications par exemple biomédicales. Les évolutions récentes concernent les matériaux hybrides et bio-inspirés ; les problèmes de mise en forme et de structuration multi-échelles de ces derniers incitent au développement de nouveaux procédés telle que l'approche nouvelle dite ascendante (bottom-up) consistant à fabriquer un matériau à échelle microscopique voir macroscopique à partir de ses particules nanométriques.

Dans ce contexte, les travaux de cette thèse ont pour objectif de faciliter, par l'intermédiaire d'une modification de surface, la mise au point d'une technique de mise en forme originale pour l'élaboration de céramiques issues d'un matériau nanométrique de type oxyde: la granulation par coagulation. Nous nous sommes intéressés au cas d'une nanopoudre de boehmite (AlO(OH)). Cependant, cette poudre nanométrique de boehmite présente de multiples instabilités en suspension. En effet, cette poudre est soumise à de fortes gélifications en fonction du pH et à basse concentration. Il est nécessaire dans ce cas pour obtenir une suspension stable de modifier les propriétés de surface. En conséquence, une partie de ces travaux est consacrée à la fonctionnalisation de surface par des organosilanes. Cette modification de surface n'est cependant qu'une étape à l'obtention d'une particule hybride constituée d'un cœur de boehmite et d'une couche polymérique. En réalité, le greffage d'organosilane à la surface permet de créer un pont entre la partie centrale inorganique et la partie externe organique constituée de latex pouvant se lier à l'organosilane utilisé (le MPS).

Le matériau hybride boehmite-MPS-latex ainsi obtenu peut être utilisé dans une nouvelle technique de mise en forme colloïdale inspirée de la granulation par hétérocoagulation. En milieu aqueux, la polarité opposée des charges de surfaces de deux entités différentes conduit à l'hétérocoagulation en suspension. La coagulation observée dans cette thèse, met en relation deux particules identiques possédant chacune, les deux charges opposées à leur surface. Le principe de la granulation consiste à induire, sous l'effet d'un mouvement de rotation des échantillons, la coalescence des agglomérats en forçant leurs surfaces à interagir par contacts réciproques. En sélectionnant la formulation, la coalescence conduit à l'élaboration d'objets sphériques homogènes en taille et en forme.

Mots clés : Boehmite, Granulation, APS, MPS, Latex, Colloïdes, Suspension, Potentiel zeta, Agglomérats, Billes, nanopoudres.

Structuration by colloidal way of nanopowders boehmite from organic / inorganic hybrid systems

Research in this field is multidisciplinary and relies largely on the development of nanomaterials. These are, in fact, the raw materials of nanoscience and open to industry extremely broad prospects. In the field of material sciences, nanostructured materials, among them nanostructured ceramics have grown considerably in recent years. Development of ceramic requires a mastery of production processes that achieve appropriate microstructures in the development of dense materials for various applications such biomédicals. Recent developments include hybrid and bio-inspired materials; the problems of shaping and multi-scale structure of these encourage the development of new processes such as the new so-called bottom-up approach of manufacturing and make macroscopic material from its nanoparticles.

In this context, the work of this PhD aim to facilitate, through surface modification, the development of an original layout technique for the development of ceramics from a material nano-oxide type: granulation coagulation. We were interested in the case of a boehmite nanopowder (AlO(OH)). However, this nanoscale boehmite powder has many instabilities in suspension. Indeed, the powder is subjected to strong gelation as function of pH and at low concentrations. It is necessary in this case to obtain a stable suspension by modifying the surface properties. Accordingly, a part of this work is devoted to surface functionalization by organosilanes. This surface modification, however, is only one stage to obtain a hybrid particle comprised of a heart of boehmite and a polymeric layer. In reality, the grafting organosilane (MPS) at the surface permit to create a bridge between the inorganic core and organic outer part consists of latex.

The boehmite-MPS-latex hybrid material thus obtained can be used in a new colloidal shaping technique inspired by heterocoagulation granulation. In aqueous medium, the opposite polarity of the charges of the surfaces of two different entities leads to heterocoagulation in suspension. Clotting observed in this thesis, connects two identical particles with each, the two charges opposite to the surface. The principle of the granulation is to induce, under the effect the rotational movement, the coalescence of the agglomerates by forcing their surfaces to interact by mutual contact. By selecting the formulation, coalescence leads to the development of homogeneous spherical objects in size and shape.

Keywords: Boehmite, Granulation, APTES, MPS, Latex, Colloids, Suspensions, Zeta potential, Agglomerates, Balls, Nanopowders.